

钛渣硫酸铵焙烧法提钛渣提硅试验研究

张晗¹, 隋丽丽¹, 葛欣¹, 翟玉春²

(1. 沈阳医学院 基础医学院, 辽宁 沈阳 110034;

2. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 采用硫酸铵焙烧法从钛渣中提钛后得到大量的滤渣, 主要含有二氧化硅和氧化钙。将滤渣和氢氧化钠溶液混合均匀加热搅拌, 抽滤后得到硅酸钠溶液, 最佳工艺条件: NaOH 与滤渣质量比 3.5 : 1、反应温度 210 ℃、液固比 5 : 1、反应时间 80 min ; 将硅酸钠溶液加入氧化钙加热搅拌, 在 110 ℃时反应 60 min 过滤分离, 得到硅酸钙沉淀, 同时得到氢氧化钠溶液。

关键词: 硫酸铵; 钛渣; 滤渣; 硅酸钙

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.01.024

中图分类号: TD989;X 758

文献标志码: A

文章编号: 1000-6532 (2018) 01-0111-04

硅酸钙作为保温材料具有耐热性、强度高、保温隔热、阻燃和抗菌防霉等特点, 主要应用于钢铁、石化、陶瓷、玻璃、水泥, 外墙保温及各种炉窑的保温^[1-3]。硅酸钙粒度细致、无毒无味, 还具有良好的吸附性能, 可用于废水处理, 还可作为橡胶、塑料制品的补强剂等^[4-5]。

钛渣采用硫酸铵焙烧法提钛后剩余大量的滤渣, 主要含有二氧化硅、氧化钙和焙烧没完全反应剩余的氧化物, 滤渣堆积会造成严重的环境污染。本试验主要利用氢氧化钠溶液浸出滤渣得到硅酸钠溶液, 将滤渣中的硅提取出来; 硅酸钠溶液苛化制备硅酸钙和氢氧化钠, 得到的氢氧化钠还可蒸浓结晶返回提硅^[6-7]。此工艺操作简单、能耗低、成本低, 对实现钛渣的绿色综合利用具有重要的战略意义和现实价值。

1 试验部分

1.1 试验原料与仪器

硫酸铵焙烧法从钛渣提钛后得到的滤渣为试验原料, 其化学组成见表 1, SiO₂ 的含量约为

54.60%。通过 XRD 和 SEM 图谱分析钛渣的主要物相为固溶镁和铁的黑钛石 (Mg_{0.5}Fe_{0.5})Ti₂O₅ 和复杂的硅酸盐相 Al₂Ca(SiO₄)₂^[8]。

表 1 滤渣的主要化学组成 /%
Table 1 Main chemical composition of the residue

TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO
11.24	10.15	1.76	54.60	3.76	12.47

试剂: 硫酸铵、氧化钙、氢氧化钠、去离子水。

仪器: W - 02 型搅拌器、DK - S24 型水浴锅、真空抽滤机、电阻丝加热炉、FP93 控温仪。

1.2 试验过程

试验每次取滤渣 50 g, 按比例加入将苛性碱 (NaOH), 溶剂采用去离子水, 恒温水浴加热搅拌, 反应完毕后抽滤, 得到硅酸钠溶液, 浓度约为 20 g/L。硅酸钠溶液利用氧化钙进行苛化, 过滤分离, 滤渣为硅酸钙, 滤液为氢氧化钠溶液, 氢氧化钠蒸浓结晶返回提硅工艺。溶液中 Si 的含量采用化学滴定法分析法测定。

收稿日期: 2016-10-16; 改回日期: 2016-11-30

基金项目: 2016 辽宁省大学生创新创业训练计划 (201610164024); 辽宁省教育厅科学研究一般项目 (L2015539)

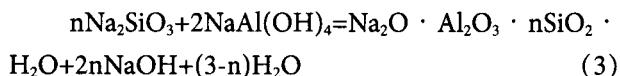
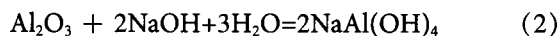
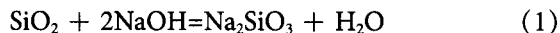
作者简介: 张晗 (1995-), 女, 学生, 研究方向为资源综合利用。

通讯作者: 隋丽丽 (1980-), 女, 博士, 讲师, 主要从事资源综合利用、药物合成、检测等研究, E-mail: sllsqy@126.com

2 结果与讨论

2.1 氢氧化钠碱溶

滤渣与苛性碱进行的主要反应如下^[9]:



2.1.1 碱渣质量比的影响

在碱溶温度 220 ℃、碱溶时间 60 min、固液比为 1:6 的条件下,考察碱渣质量比对 SiO₂ 提取率的影响,结果见图 1。由图 1 可知, SiO₂ 的提取率随着碱渣质量比的增大而增大,当碱渣质量比在 3.5:1 时,二氧化硅提取率达到 67.5%,考虑试验成本,碱渣质量比控制在 3.5:1 为宜。

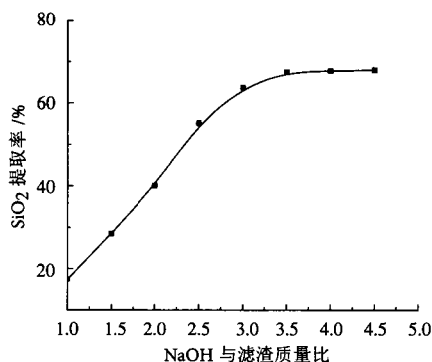


图 1 碱渣质量比试验结果
Fig.1 Results of the mass ratio of NaOH

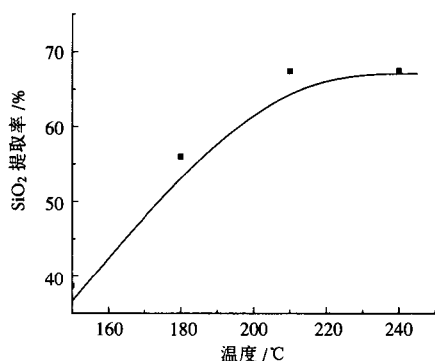


图 2 反应温度试验结果
Fig.2 Results of reaction temperature

2.1.2 温度的影响

在碱渣质量比 3.5:1、碱溶时间 60 min、固液比为 1:6 的条件下,考察温度对 SiO₂ 提取率的影响,结果见图 2。由图 2 可知, SiO₂ 提取率随着温度的升高显著增大,较佳反应温度为 210 ℃。

2.1.3 固液比的影响

在碱渣质量比 3.5:1、碱溶时间 60 min、碱溶温度 210 ℃的条件下,考察固液比对 SiO₂ 提取率的影响,结果见图 3。由图 3 可知, SiO₂ 提取率随着固液比的增加逐渐增大,当固液比达到 1:5 时, SiO₂ 提取率曲线趋于平缓。考虑到能耗,固液比控制在 1:5 为宜。

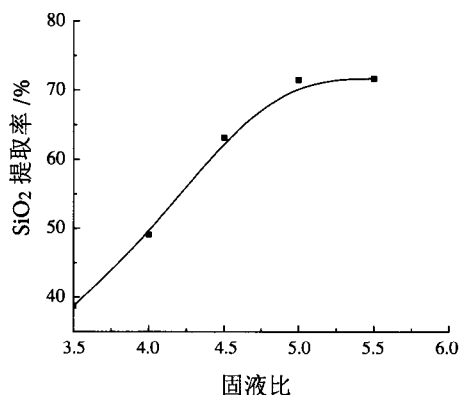


图 3 固液质量比试验结果
Fig.3 Results of solid-liquid mass ratio

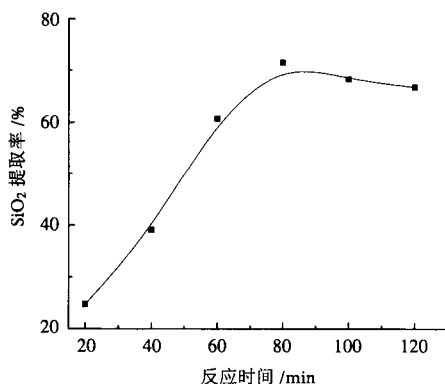


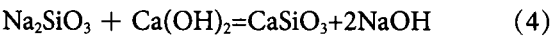
图 4 反应时间试验结果
Fig.4 Results of reaction time

2.1.4 反应时间的影响

在碱渣质量比 3.5:1、碱溶温度 210 ℃、固液比 1:5 的条件下,考察反应时间对 SiO₂ 提取率的影响,结果见图 4。由图 4 可知,当反应时间达到 80 min 时, SiO₂ 提取率达到 71.56%。继续延长时间, SiO₂ 提取率曲线出现下降趋势,并趋于平缓,这是由于溶液中生成了水合铝硅酸钠,导致体系中 SiO₂ 含量降低^[10-11],所以碱溶时间控制在 80 min 为宜。

2.2 苛化

硅酸钠溶液苛化反应的化学方程式为：



2.2.1 反应温度的影响

将氧化钙和硅酸钠溶液按物质的量比 1 : 1 混合，在搅拌条件下反应 90 min，温度对硅酸钠苛化率的影响见图 5。由图 5 可看出，随着反应温度的升高，苛化率不断增大，当反应温度达到 110 ℃ 以上时，苛化率曲线趋于稳定。因此，较佳反应温度控制在 110 ℃ 为宜。

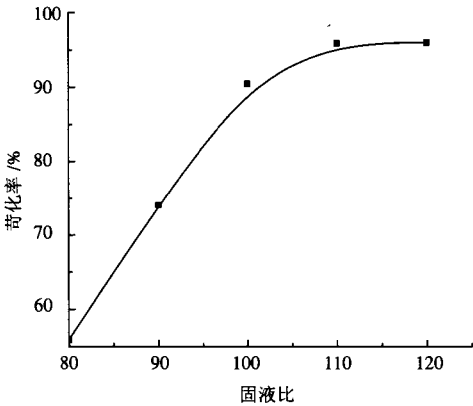


图 5 反应温度对苛化率的影响
Fig.5 Effect of reaction temperature on calcification rate

2.2.2 反应时间的影响

反应温度控制在 110 ℃，氧化钙与硅酸钠物质的量比为 1 : 1，探讨反应时间对硅酸钠苛化率的影响，结果见图 6。当反应时间达到 60 min 时，曲线趋于平稳，反应基本完成，硅酸钠反应率可达到 95.2%，故反应时间控制在 60 min 为宜。

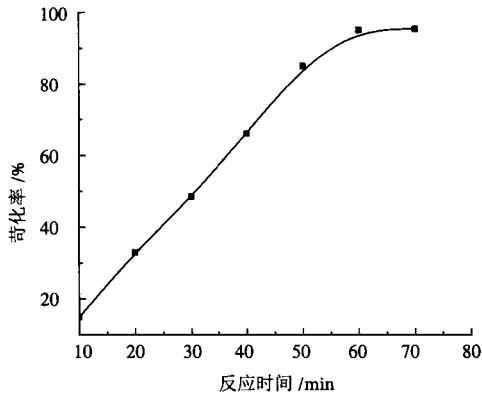


图 6 反应时间对苛化率的影响
Fig.6 Effect of reaction time on calcification rate

2.3 硅酸钙产品成分分析

将硅酸钙产品脱钠后洗涤、干燥，进行成分分析，结果见表 2，硅酸钙产品的 XRD 谱图和 SEM 像，结果表明产品的主要物相为 CaSiO₃，并且表观规则疏松。

表 2 硅酸钙产品的主要化学成分 /%
Table 2 Main chemical composition of calcium silicate product

SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
47.96	45.27	0.41	0.45	0.05

3 结 论

(1) 硫酸铵焙烧法从钛渣提钛后得到的滤渣中主要含有二氧化硅和氧化钙，利用氢氧化钠溶解滤渣提硅可得到硅酸钠溶液，利用氧化钙苛化硅酸钠溶液可制备硅酸钙产品。

(2) 滤渣与氢氧化钠溶液反应的最佳工艺条件：NaOH 与滤渣质量比 3.5 : 1、碱溶温度 210 ℃，液固比 5 : 1，碱溶时间 80 min，SiO₂ 提取率 71.56%；硅酸钠溶液苛化的最佳工艺条件：反应温度 110 ℃ 时反应 60 min，硅酸钠的苛化率可达 95.2%。

参考文献：

[1] 林青,李延报,兰祥辉,等.水硬性硅酸钙生物材料的研究[J].硅酸盐通报,2008,27(6):556-561.

[2] 刘飞,王晓丹,曹建新.硬硅钙石晶须外掺增强超轻质硅酸钙材料[J].科学通报,2012(34)3323-3328.

[3] 万明辉,马威,李春杰.以水化硅酸钙为基质的人工湿地系统除磷研究[J].中国给水排水.2009(23)15-18.

[4] 莫继承,于钢,刘焱,等.原位合成硅酸钙制备保温隔热纸[J].中国造纸,2011(6)17-21.

[5] 胡继林,王志强,刘鑫.超细硅酸钙对磷酸钙骨水泥性能的影响[J].硅酸盐通报,2011(2)288-293.

[6] 王佳东,申晓毅,翟玉春.碱溶粉煤灰提硅工艺条件的优化[J].矿产综合利用,2010(4):42-44.

[7] 陈超,韦萍,栗海锋,等.常压碱溶法提取软锰矿酸浸渣中的硅[J].无机盐工业,2012,44(9):36-38.

[8] SUI LL,ZHAI YC. Recovery of titania from high titanium slag by roasting method using concentrated sulfuric acid[J].

Rare Met.2015,34(12):895-900.

[9] 隋丽丽, 翟玉春. 浓硫酸焙烧钛渣提钛后的滤渣提硅试验研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2016, 44, (4): 28-31.

[10] MATIJEVIC E, MANGRAVITE F, CASSELL A. Stability

of colloidal silica (IV): The silica-alumina system[J]. J Colloid Interface Sci, 1971 (4) 560-568.

[11] 伍泽广, 石松林, 刘钦甫. 微乳法制备纳米硅酸钙粉体 [J]. 矿物学报, 2010 (S1) 126-127.

Experimental Research on Extracting Silicon from the Residue of Roasting the Titania Slag by $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Zhang Han¹, Sui Lili¹, Ge Xin¹, Zhai Yuchun²

(College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: A large number of the residue was obtained after extracting titanium by $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ roasting from the titania slag. The residue consisted mainly of silicon dioxide and calcium oxide. The residue and sodium hydroxide solution were mixed uniform and stirred under the constant temperature and then filtrated to obtain the sodium silicate solution. The optimum operating conditions were obtained as mass ratio of sodium hydroxide to the residue of 3.5:1, reaction temperature of 210 °C, liquid-solid ratio of 5:1 and reaction time of 80 min. The sodium silicate solution and calcium oxide were mixed and stirred under the conditions of the temperature of 110 °C and reaction time of 60min. CaSiO_3 and NaOH solutionh were obtained through filtration.

Keywords: Ammonium sulphate; Titania slag; The residue; Calcium silicate

////////////////////////////////////
(上接 129 页)

The Investigation and Diagnosis on Whole Mineral Process Flow of One Low-grade and Refractory Gold Ore

Ming Pingtian^{1,2}, Xing Qingqing^{1,2}, Hong Qiuyang³

(1. Qinghai 6th Institute of Geology and Mineral Exploration, Golmud, Qinghai, China;

2. Qinghai Engineering Research Center for Gold Mineral Resource Development, Dulan, Qinghai, China;

3. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou, Guangdong, China)

Abstract: In order to find out the problem of a low grade refractory gold ore of plant, we have made progress in some aspects such as completing the whole flow process investigation and diagnosis and research of process mineralogy. The ore properties, the process mineralogy characteristics of various products, the technical indexes of each operation and the gold recovery of each particle size were identified. The reasons for the refractory mineral processing, the contradiction in process and the problem were analyzed. The research direction of improvement and optimization in the process were propounded, which provided the scientific basis for further improvement and optimization in the mineral processing index.

Keywords: Refractory gold ore; Mineral process; Flow investigation; Diagnosis