

白泥硫酸法制取白炭黑的工艺研究

杜艳霞

(神华准能资源综合开发有限公司, 内蒙古 鄂尔多斯 010300)

摘要: 白泥是粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝后产生的高硅尾渣, 由于其具有颗粒小、活性高、二氧化硅含量高和其它杂质含量少的优点, 是制备硅基材料的优质原料。文章研究了硫酸法去除白泥中的氧化铝时, 焙烧工艺及溶出工艺条件对其影响。结果表明, 焙烧温度 320℃, 焙烧时间 120 min, 焙烧酸泥质量比为 0.9, 溶出温度 150℃, 溶出时间 120 min, 溶出酸泥质量比为 3, 酸浓度 5% 时, 白泥中铝元素去除率达 95.6%, 二氧化硅提取率达到 90%, 且获得的样品白炭黑中硅含量达到 90%。

关键词: 白泥; 硫酸法; 除氧化铝; 白炭黑

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.02.028

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 02-0156-05

由于粉煤灰酸法提取氧化铝工艺可以实现粉煤灰的资源化、减量化和再利用, 因此成为近年来国内外研究粉煤灰综合利用的热点^[1-2]。神华准能资源综合开发有限公司自主研发了循环流化床粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺技术^[3], 该技术在循环流化床中用盐酸溶解粉煤灰, 再固液分离、深度除杂、蒸发结晶、焙烧获得氧化铝, 而白泥是该工艺产生的唯一固体废弃物, 它主要由二氧化硅及氧化铝组成, 其中二氧化硅含量达到 70%, 并且具有颗粒小、活性高等特点^[4], 是制备白炭黑的理想原料。本文研究了硫酸法焙烧和溶出工艺对去除白泥中氧化铝的影响, 为制备白炭黑提供依据。

1 试验原料与方法

1.1 原料

1.1.1 原料组成

白泥采集自神华准能资源综合开发有限公司氧化铝中试厂, 其化学成分见表 1。

表 1 白泥化学成分 /%
Table 1 The chemical composition of White mud

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	烧失量	TC
45.40	24.14	2.1	1.08	1.45	0.719	0.243	0.127	25.14	9.71

由表 1 可知, 白泥的主要成分为二氧化硅和氧化铝, 白泥与酸反应可去除氧化铝和铁等杂质, 并煅烧除去碳后, 剩余成分主要为非晶态二氧化硅, 因此白泥可以作为生产白炭黑的原料。

1.1.2 白泥物相组成

用 X 射线衍射法测定白泥的物相组成, 见图 1。从 XRD 谱图中可以看出, 白泥在 18 ~ 25° 衍射角范围内有明显的丘状峰, 定量分析表明白泥以非晶态物质为主, 非晶相约占 80%, 晶相矿物锐钛矿、氯铝石和莫来石等含量较少, 在 18% 左右, 具体数值见表 2。

收稿日期: 2019-01-18; 改回日期: 2019-02-28

基金项目: 国家科技部“十二五”科技支撑计划项目 (2011BAA04B05)

作者简介: 杜艳霞 (1984-), 女, 工程师, 硕士, 主要从事粉煤灰废弃物资源化综合利用。

表2 白泥物相组成
Table 2 The phase composition of White mud

矿物名称	锐钛矿	氯铝石	莫来石	非晶相	未检出
含量/%	4	8	6	80	2

1.1.3 白泥活性及粒度分布

采用维卡法测试白泥活性为 142.63 mg-CaO/g 白泥, 说明白泥活性较高, 主要原因是白泥经过酸蚀, 表面出现细小的深孔结构、大孔结构和絮状的多孔结构。

白泥粒度呈正态分布趋势, 粒径 10 ~ 15 μm 10%, 5 ~ 10 μm 30%, 5 μm 以下 60%, 平均粒径为 9.68 μm。

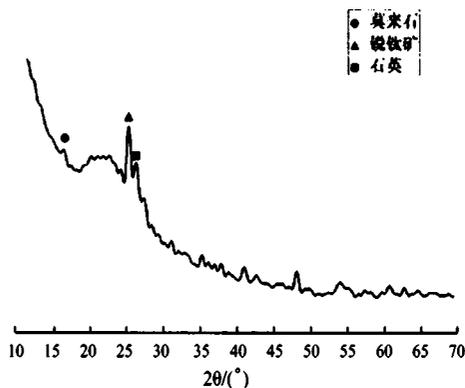


图1 白泥 XRD
Fig. 1 The XRD pattern of White mud

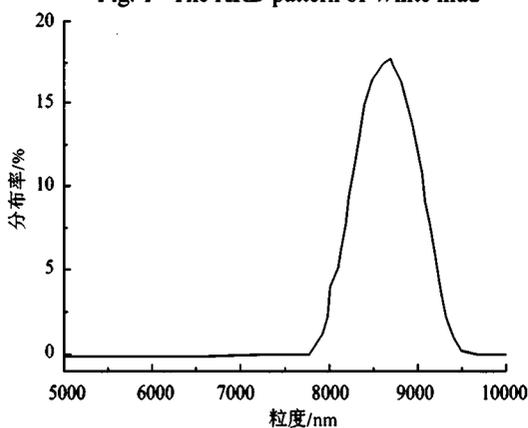


图2 白泥粒度分布

Fig. 2 The grain size distribution of White mud

1.2 试验仪器及操作步骤

将白泥与分散助磨剂按照一定比例混合后放入磨砂机进行研磨, 取研磨后的白泥与 98% 硫酸按比例混合均匀, 置于管式炉中焙烧, 焙烧后物料用稀硫酸在反应釜中溶出, 溶出浆料经过滤、洗涤和除碳得到最终样品, 具体工艺流程见图 3。

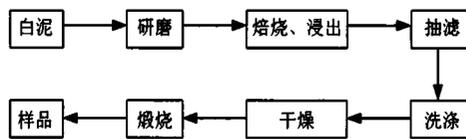


图3 工艺流程
Fig. 3 The technical flowsheet

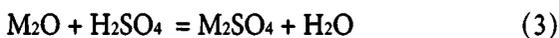
2 结果与讨论

2.1 焙烧条件对氧化铝去除率的影响

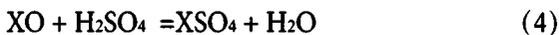
2.1.1 焙烧温度的影响

由白泥的化学组成可见, 其主要杂质为氧化铝、氧化铁和游离碳等, 其中氧化铝的含量较高。用浓硫酸焙烧时, 硫酸首先与暴露在表层的氧化铝的复合物、铁、钛和钙等氧化物反应, 而后经过高温扩散与包覆在白泥内部的铝、铁、钛和钙的氧化物反应。因此, 焙烧过程是影响白泥中氧化铝和氧化铁等杂质的去除率的关键步骤。

化学反应如下:



(M: Na、K 等)



(X: Ca、Mg 等)

本文主要研究了焙烧温度对氧化铝溶出率的影响。试验条件为: 酸浓度为 98%, 酸泥质量比为 0.9, 焙烧时间为 120 min, 焙烧温度对氧化铝去除率的影响见图 4。

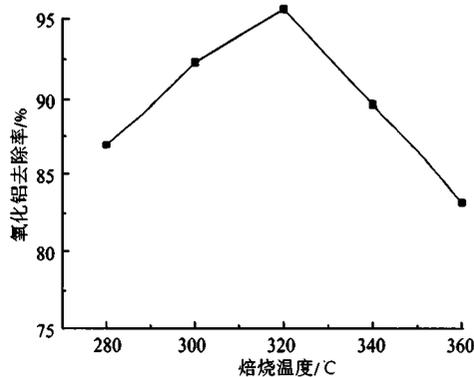


图4 不同焙烧温度下氧化铝的去除率

Fig. 4 The effect of calcination temperature on removal of aluminum oxide

由图 4 可见，随着焙烧温度的升高，氧化铝的去除率先增大后降低，且当焙烧温度为 320℃ 时，氧化铝去除率达到最大值。其原因可能为，当焙烧温度较低时，白泥中的氧化物与硫酸不断的反应生成硫酸盐，且随着温度的升高反应速度增快，在其他反应条件相同时，硫酸盐的生成量增大，且在溶出过程中硫酸盐易溶于体系中。但当焙烧温度大于 320℃ 时，体系中的硫酸开始发生分解，不再与白泥中的氧化物发生反应，使得硫酸盐的生成量减少，进而降低了其在稀硫酸中溶出率。因此，该条件下较佳焙烧温度确定为 320℃。

2.1.2 焙烧时间的影响

焙烧温度 320℃，酸泥质量比为 0.9，酸浓度为 98%，焙烧时间对氧化铝的去除率影响见图 5。

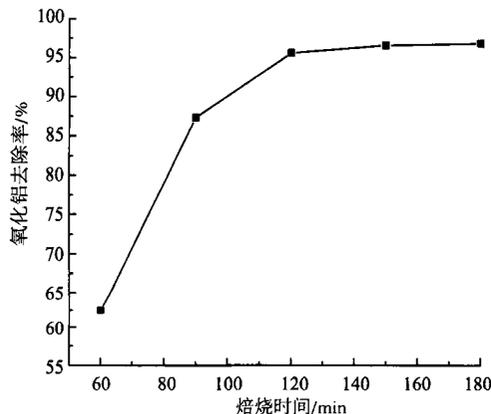


图 5 不同焙烧时间下氧化铝的去除率

Fig.5 The effect of calcination time on removal of aluminum oxide

由图 5 可见，随着焙烧时间的延长，氧化铝的去除率增大。其原因因为，焙烧时间越长，白泥中的氧化物与硫酸的接触越充分，反应越彻底，生成的硫酸盐产物越多，进而提高了其在稀硫酸中的溶出率。但从氧化铝去除率变化曲线分析，当焙烧时间达到 120 min 时，继续延长则氧化铝的去除率增加不大，因此从经济性考虑较佳焙烧时间为 120 min。

2.1.3 酸泥质量比的影响

焙烧温度 320℃，酸浓度为 98%，焙烧时间为 120 min，酸泥质量比对氧化铝去除率的影响见图 6。

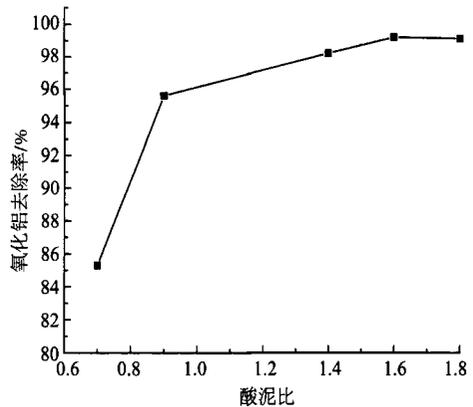


图 6 不同酸泥比下氧化铝的去除率

Fig.6 The effect of acid/mud ratio on removal of aluminum oxide

由图 6 可见，随着酸泥质量比的增加，氧化铝的去除率增大。其原因因为，酸泥质量比增大即酸的用量增加，使得反应过程中的传质加快，加快了硫酸与白泥中氧化物的反应，促使硫酸盐的生成量增大，进一步提高了氧化物在稀硫酸中的溶出率。但由于硫酸具有强烈的腐蚀作用，其用量增大对设备的要求较苛刻，综合考虑将酸泥质量比控制在 0.9。

2.2 溶出条件对氧化铝去除率的影响

2.2.1 硫酸用量的影响

焙烧温度 320℃，酸泥质量比为 0.9，酸浓度为 98%，焙烧时间 120 min；溶出条件为 30 g 焙烧后的物料，温度 150℃，硫酸浓度 5%，时间 120 min。硫酸用量对氧化铝去除率的影响见图 7。

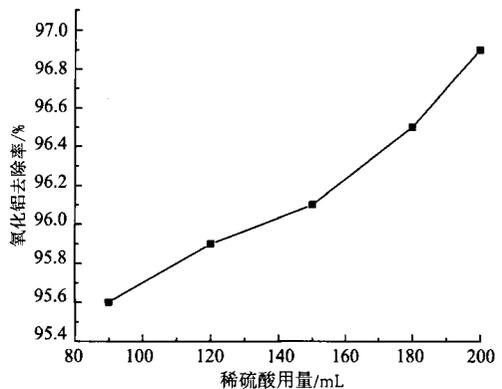


图 7 不同稀硫酸用量下氧化铝的去除率

Fig.7 The effect of acid dosage on removal of aluminum oxide

由图 7 可见，随着稀硫酸用量的增加，氧化铝的去除率增大。其原因因为，增大硫酸的用量，

使得反应过程中的传质加快，增大了硫酸盐的溶解量，从而提高了氧化铝的溶出率。但从氧化铝去除率曲线变化可以看出，硫酸用量从90 mL增大到200 mL氧化铝去除率增大幅度较小，因此，从对设备的腐蚀，以及经济性考虑，最终选择稀硫酸用量为90 mL。

2.2.2 溶出时间的影响

焙烧温度 320 °C，酸泥比为 0.9，酸浓度为 98%，焙烧时间 120 min；溶出条件为 30g 焙烧后的物料，温度 150 °C，5% 硫酸浓度 90 mL。溶出时间对氧化铝去除率的影响见图 8。

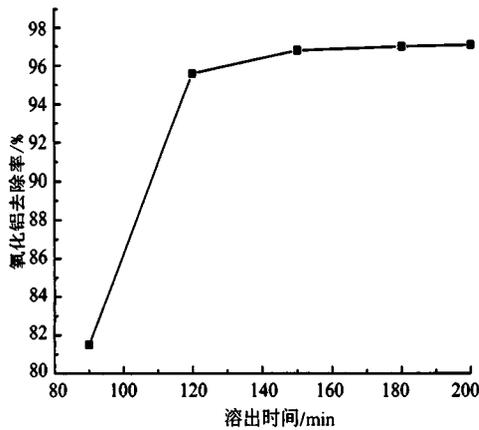


图 8 不同溶出时间下氧化铝的去除率

Fig. 8 The effect of dissolution time on removal of aluminum oxide

由图 8 可见，随着溶出时间的延长，氧化铝的去除率增大。其原因为，延长溶出时间，焙烧后的物料与稀硫酸接触的时间越久，硫酸有充足的时间将其表面及包覆的硫酸盐溶解，进而提高溶出率。但从去除率变化曲线可以看出，当溶出时间达到 120 min 时，继续延长反应时间，去除率变化不大，因此综合考虑选择溶出时间为 120 min。

2.2.3 溶出温度的影响

焙烧温度 320 °C，酸泥比为 0.9，酸浓度为 98%，焙烧时间 120 min；溶出条件为 30 g 焙烧后的物料，5% 硫酸浓度 90 mL，溶出时间 120 min。溶出温度对氧化铝去除率的影响见图 9。

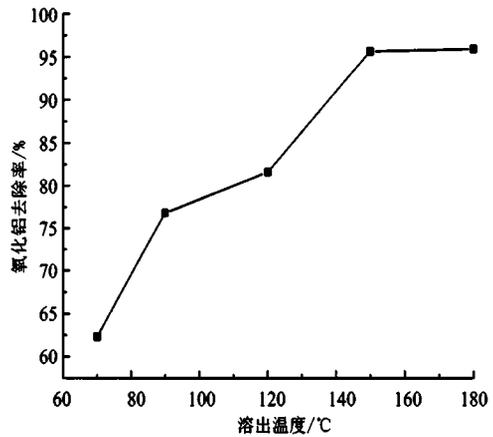


图 9 不同溶出温度下氧化铝去除率

Fig.9 The effect of dissolution temperature on removal of aluminum oxide

由图 9 可见，随着溶出温度的升高，氧化铝的去除率增大。其原因为，溶出温度升高，可以提高硫酸盐在硫酸中的溶解度，进而提高氧化铝的去除率。但当温度 150 °C 时，继续升高温度氧化铝去除率增大幅度不大，而稀硫酸的设备的腐蚀强度增大，因此溶解温度取 150 °C 较佳。

2.2.4 酸浓度的影响

试验焙烧条件为焙烧温度 320 °C，酸泥比为 0.9，酸浓度为 98%，焙烧时间 120 min；溶出条件为 30 g 焙烧后的物料，硫酸用量 90 mL，溶出温度 150 °C，溶出时间 120 min。硫酸浓度对氧化铝去除率的影响见图 10。

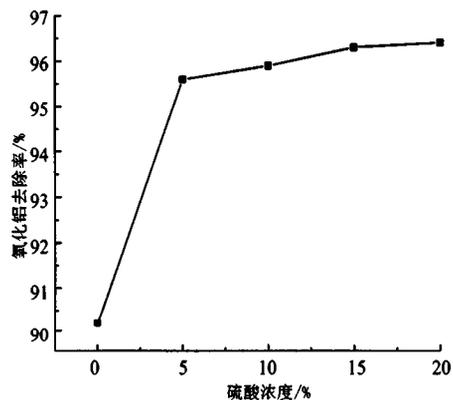


图 10 不同硫酸浓度下氧化铝的去除率

Fig. 10 The effect of acid concentration on removal of aluminum oxide

由图 10 可见，随着硫酸浓度的增大氧化铝的去除率增大，但当硫酸浓度达到 5% 时，继续增大

其浓度则氧化铝的去除率变化不大。其原因为，在一定范围内，硫酸盐在酸性较大的体系中的溶解度较大，当酸度达到一定程度时，由于同离子效应其溶解度变化较缓或者降低，因此在硫酸浓度大于5%后，继续增大其浓度则氧化铝的在稀硫酸中溶出率增加缓慢，故选择硫酸浓度为5%。

2.3 样品白炭黑的成分分析

对在试验条件为焙烧温度 320℃，焙烧时间 120 min，酸泥比为 0.9；焙烧物料 30 g，溶出温度 150℃，溶出时间 120 min 和 5% 硫酸 90 mL 条件下制备的粗白炭黑进行成分分析，结果见表 2。

表 2 粗白炭黑化学组成 /%

Table 2 The chemical composition of rough white carbon black

SiO ₂	Al	Fe	Cu	Mn	烧失量
90	1.4	0.07	0.007	0.002	1.3

由表 2 可见，硫酸法制备的粗白炭黑中氧化硅的含量为 90%，已满足沉淀白炭黑要求的硅含量不低于 90% 的要求。

3 结 论

(1) 白泥主要由非晶相的 SiO₂ 与 Al₂O₃ 组成，其活性较高为 142.63 mg-CaO/g 白泥，粒度呈正态分布，平均粒径为 9.68 μm。

(2) 硫酸去除白泥中的氧化铝较佳条件为：焙烧温度 320℃，焙烧时间 120 min，焙烧时酸泥质量比 0.9，溶出温度 150℃，溶出时间 120 min，溶出时酸泥质量比 3，酸浓度 5%。此时白泥中铝元素去除率达 95.6%，二氧化硅提取率达到 90%，且获得的粗二氧化硅中硅含量达到 90%。

参考文献：

- [1] Bengtson, KB. A Technological Comparison of Six Processes for the Production of Reduction-grade Alumina from Non-Bauxite Raw Materials[J]. Light Met, 1979, 217-282.
- [2] Livingston WR, Rogers DA, Chapman RJ, et al. The Effect of the Calcination Conditions on the Leaching Properties of the Colliery Spoil[J]. Hydrometallurgy, 1982, 10: 97-109.
- [3] 郭昭华. 粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺技术及工业化发展研究[J]. 煤炭工程, 2015, 47(7): 5-8.
- Guo Z H. Research on the Extraction Technology and Industrial Development of Alumina from Fly Ash by "One-step Acid Solution" [J]. Coal engineering, 2015, 47(7): 5-8.
- [4] 王永旺, 房现阁, 等. 粉煤灰提铝残渣资源化应用研究进展[J]. 露天采矿技术, 2013(6): 81-86.
- Wang Y W, Fang X G, et al. Research Progress on the Utilization of Fly Ash Aluminum Residue [J]. Open Pit Mining Technology, 2013(6): 81-86.

Technology Study on Preparation of White Carbon Black from White Mud by Sulfuric Acid

Method

Du Yanxia

(Shenhua Zhunneng Resources Comprehensive Development Company Limited, Erdos, Inner Mongolia Autonomous Region, , China)

Abstract: White mud is the high silicon residue after "one-step acid dissolution" of fly ash. Due to its small particles, high activity, high SiO₂ content and low impurity content, white mud is a better raw material to prepare silica-based materials. The roasting and leaching behavior of Al₂O₃ from white mud in sulphuric acid method was investigated in this paper. The results showed that the removal rate of Al₂O₃ can be more than 95.6% and the extraction rate of SiO₂ can be more than 90% in white mud, when the roasting temperature is 320℃, the roasting time is 120min, the ratio of acid and white mud is 0.9, the leaching-temperature is 150℃, the leaching time is 120 min, the liquid-solid ratio is 3 and the concentration of sulfated acid is 5%. Besides, the silicon content of white carbon black products is 90%.

Keywords: White mud; Sulfuric acid method; Removal of aluminium oxide; White carbon black