

硫酸铵焙烧法提钛渣碱浸提硅反应动力学

隋丽丽¹, 马明阳², 翟玉春³, 张俊¹, 张大军¹

(1. 沈阳医学院 药学院, 辽宁 沈阳 110034; 2. 沈阳市第120中学, 辽宁 沈阳 110031; 3. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 硫酸铵焙烧钛渣提钛后的滤渣中含有大量的硅, 本文分析了碱浸提钛渣提硅的动力学反应过程, 结果表明: 该碱浸过程受克-金-布产物层固膜扩散控制, 根据阿罗尼乌斯方程得到反应的表观活化能为 28.91 kJ/mol, 确定动力学方程式为: $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}=4.8554\exp[-28910/(RT)] \cdot t$ 。

关键词: 硫酸铵; 钛渣; 二氧化硅; 碱浸动力学

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.01.018

中图分类号: TD989;TF823 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 01-0142-04

钛渣的堆积问题日益严重, 如何实现钛渣的资源再利用具有重要的战略意义^[1-3]。钛渣的主要成分是 TiO_2 和 SiO_2 , 同时还含有少量的 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 等。钛渣提钛后的滤渣中含有大量 SiO_2 , 从滤渣中提硅可实现硅资源有效回收利用, 同时还可以富集提钛渣中其他的有价金属元素, 促进钛渣的资源综合利用^[4-5]。

目前从各种矿渣中提硅的工艺很多, 但是针对提钛渣提取硅的反应动力学研究报道较少^[6-7]。贺实月等^[8]研究了 $NaOH$ 溶液脱除粉煤灰非晶态 SiO_2 的动力学, 通过实验数据与液固多相反应缩芯模型拟合的方法确定动力学规律及动力学方程, 结果表明: SiO_2 的浸出过程分为 2 个阶段, 反应前期为表面反应控制, 反应后期为固膜扩散控制。本文采用四川某地钛渣, 通过硫酸铵焙烧法^[9]提钛后的滤渣为实验原料, 在碱浸实验基础上, 通过实验数据与收缩未反应核模型拟合的方法确定动力学规律及动力学方程, 计算反应活化能, 为提高硅的碱浸率打下坚实的理论基础。

1 实验部分

1.1 实验原料

硫酸铵焙烧钛渣提钛后的滤渣为实验原料, 其化学组成见表 1, 实验试剂为氢氧化钠、去离子水。

表 1 滤渣的主要化学组成 /%

Table 1 Chemical compositions of the residue

TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	CaO
11.24	10.15	1.76	54.60	3.76	12.47

1.2 实验仪器

电阻丝加热炉, FP93 控温仪, DK-S24 型电热恒温水浴锅, S312-90 电动搅拌器, SHE-IIIA 型循环水式真空泵。

1.3 实验过程

将碱渣混合均匀, 碱浸实验在恒温水浴槽中进行, 用 500 mL 三口烧瓶为浸出容器, 打开搅拌及冷凝回流装置, 水浴加热, 温度波动范围为 $\pm 1^{\circ}C$ 。当加热到反应温度, 开始计时并搅拌, 待达到指定时间时, 迅速移取少量料液进行固液分离, 采用化学滴定法进行检测分析。由下式计算 SiO_2 的碱浸率:

$$x(SiO_2) = m(SiO_2, \text{leached})/m(SiO_2, \text{initial}) \quad (1)$$

式中, $m(SiO_2, \text{leached})$ 为碱溶二氧化硅的质量, $m(SiO_2, \text{initial})$ 为提钛渣中二氧化硅的质量。

2 结果和讨论

滤渣与碱液的反应是液-固反应过程, 因此

收稿日期: 2020-03-25; 改回日期: 2021-03-07

基金项目: 2019 辽宁省教育厅科学研究一般项目; 沈阳医学院科技发展基金 (20191026); 沈阳医学院科技发展基金 (20186055); 辽宁省科学技术计划项目 (2017225058)

作者简介: 隋丽丽 (1980-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向资源综合利用、纳米材料。

选择收缩未反应核模型来进行分析，其控制步骤主要有液膜扩散控制、固膜扩散控制和化学反应控制^[10]。动力学方程表示反应温度、反应物浓度、反应速率是影响动力学方程的重要参数，因此，选择反应温度、碱渣比、液固比和搅拌速度4个因素来研究碱浸提钛渣提硅的反应动力学。

2.1 搅拌速度的影响

在浸出温度210℃，碱渣质量比3.5:1，液固比5:1的条件下，反应时间为80 min的条件下，考察了不同搅拌速度二氧化硅的浸出率随时间的变化，结果见图1。在固-液多相浸出反应过程中，如果搅拌速度对浸出率x影响较大则表明反应受液膜扩散控制，通常可提高反应率40%~65%^[11-12]。但从图2可以看出，不同搅拌速度对SiO₂浸出率影响不大，为了减小外扩散影响，本研究选择搅拌速度为400 r/min。

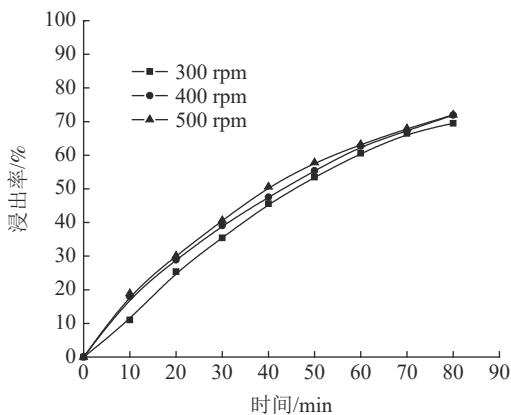


图1 不同搅拌速度SiO₂浸出率与时间t的关系
Fig.1 Relationship between SiO₂ recovery rate and t at different stirring speed

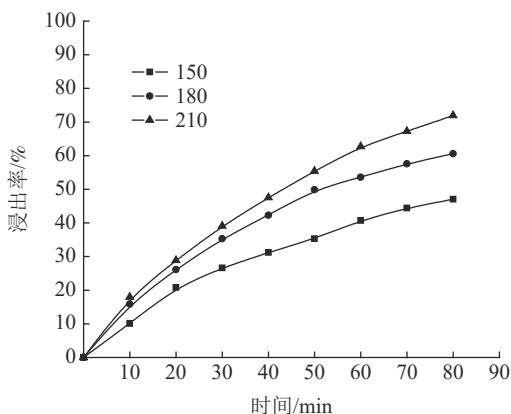


图2 不同温度时SiO₂浸出率与时间t的关系
Fig.2 Relationship between SiO₂ recovery rate and t at different temperatures

2.2 反应温度的影响

在液固比5:1，碱渣质量比3.5:1，搅拌速度400 r/min，反应时间为80 min的条件下，考察了不同温度443, 463, 483 K下的二氧化硅的浸出率x随时间t的变化，结果见图2。在不同反应温度下，收缩未反应核模型 $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$ 与时间t呈现良好的直线关系，结果见如图3，表明该浸出过程受固膜扩散控制。

$$1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3} = kt \quad (2)$$

式中：x为二氧化硅的浸出率，t为反应时间，k为反应速率常数。

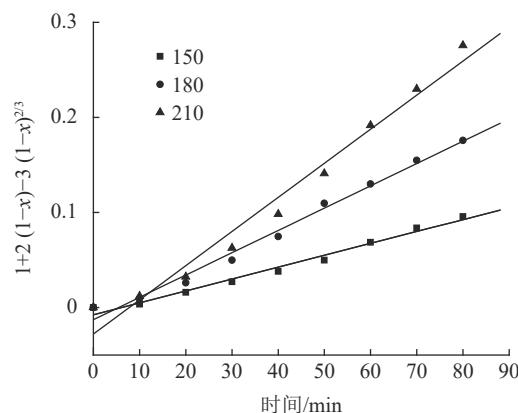


图3 不同温度时 $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$ 与时间t的关系
Fig.3 Relationship between $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$ and t at different temperatures

由图3可得线性相关系数r，并求出不同温度下的反应速率常数k，结果见表2。

表2 不同温度下的浸出速率常数

Table 2 Rate constant values at different temperatures

T/K	k/min ⁻¹	r
443	0.0013	0.9852
463	0.0023	0.9888
483	0.0036	0.975

根据Arrhenius方程得 $\ln k = \ln AE/(RT)$ ，将 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图，为一条直线，结果见图4。其线性相关系数为0.9992，计算表观活化能 $E=28.91\text{ kJ/mol}$ ，进一步表明反应符合固膜扩散控制。

2.3 液固比的影响

在溶出温度为210℃，碱渣质量比3.5:1，搅拌速度为400 r/min，反应时间为80 min的条件下，考察了不同液固比4:1, 4.5:1, 5:1下二氧化硅的浸出率x随时间t的变化，结果见图5。在不同液固比下，收缩未反应核模型 $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$

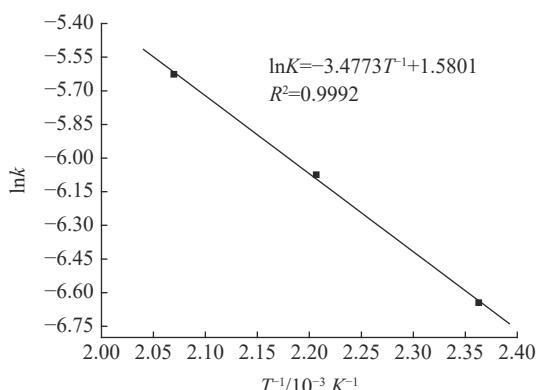


图 4 $\ln K$ 与 T^{-1} 的关系
Fig.4 Relationship between $\ln K$ and T^{-1}

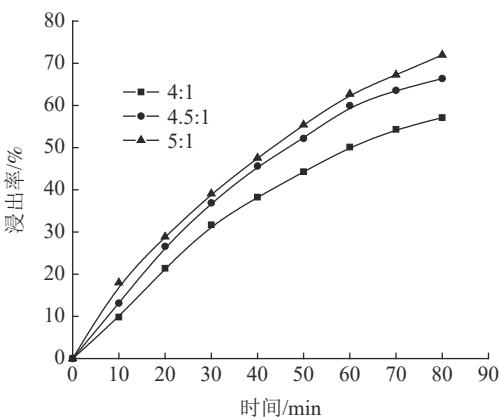


图 5 不同液固比时的 SiO_2 浸出与时间 t 的关系
Fig.5 Relationship between SiO_2 recovery rate and t under different mass ratios of water-to-ore

与时间 t 同样呈良好的线性关系, 表明其浸出过程受固膜扩散控制, 结果见图 6。

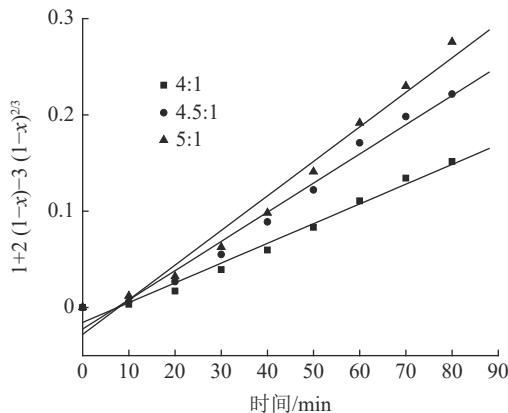


图 6 不同液固比时 $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$ 与时间 t 的关系
Fig.6 Relationship between $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$ and t under different mass ratios of water-to-ore

2.4 碱渣比的影响

在溶出温度为 210℃, 液固比 5:1, 搅拌速度

为 400 r/min, 反应时间为 80 min 的条件下, 考察了不同碱渣比 2.5:1, 3:1, 3.5:1 下的二氧化硅的浸出率 x 随时间 t 的变化, 结果见图 7。在不同碱渣比下, 收缩未反应核模型 $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$ 与时间 t 呈良好的线性关系见图 8, 表明其浸出过程受固膜扩散控制。

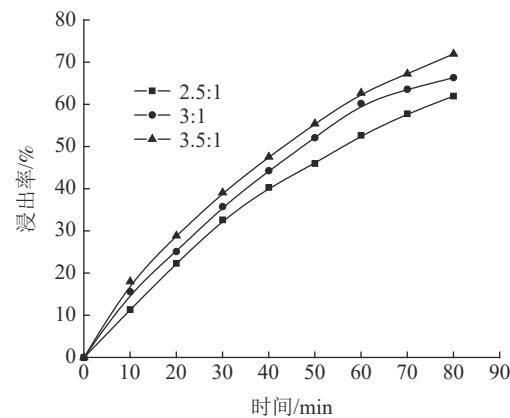


图 7 不同碱渣比时的 SiO_2 浸出与时间 t 的关系
Fig.7 Relationship between SiO_2 recovery rate and t under different the mass ratio of NaOH to the residue

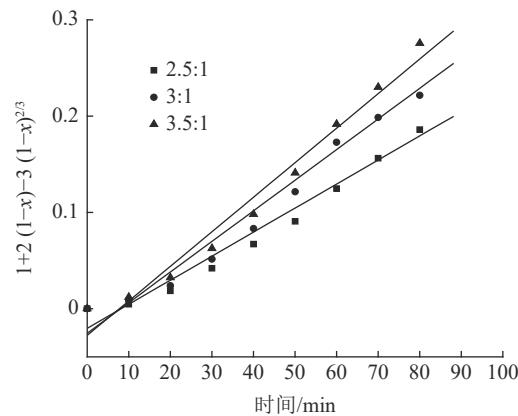


图 8 不同碱渣比时 $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$ 与时间 t 的关系
Fig.8 Relationship between $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$ and t under different the mass ratio of NaOH to the residue

碱浸提钛渣提硅的反应是在固体颗粒表面进行, 一旦反应发生, 二氧化硅会溶于碱液, 但提钛渣中还有硫酸钙等固体物质存在, 氢氧化钠分子必须通过这些固体形成的薄膜扩散到未反应的提钛渣颗粒界面上进行反应, 表明碱浸提硅反应受有固体产物层的内扩散控制, 所以选择固模控制的“未反应核收缩模型”来描述碱浸提钛渣提硅的过程。通过以上数据分析可知, 在不同实验条件下所得实验数据均符合固膜扩散控制, 因此碱浸提钛渣提硅的反应动力学方程式为:

$$1 + 2(1 - x) - 3(1 - x)^{2/3} = 4.8554 \exp\{-28910/RT\} \cdot t$$

3 结 论

将硫酸铵焙烧法从钛渣提钛后的滤渣进行了碱浸提硅动力学分析,结果表明:反应过程符合液固反应的收缩未反应核模型,受固膜扩散控制,反应的表观活化能为28.91 kJ/mol,碱浸动力学方程式为:

$$1 + 2(1 - x) - 3(1 - x)^{2/3} = 4.8554 \exp\{-28910/RT\} \cdot t$$

参考文献:

- [1] 郝百川,李子越,贾东方,等.含钛高炉渣的综合利用[J].矿产综合利用,2020(6):1-6.
- HAO B C, LI Z Y, JIA D F, et al. Comprehensive Utilization of Blast Furnace Slag Containing Titanium[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6):1-6.
- [2] 许莹,李单单,杨姗姗,等.含钛高炉渣综合利用研究进展[J].矿产综合利用,2021(1):23-31.
- XU Y, LI D D, YANG S S, et al. Research progress of comprehensive utilization of Ti-bearing blast furnace slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):23-31.
- [3] 高洋.高钛高炉渣综合利用现状及展望[J].矿产综合利用,2019(1):6-10.
- GAO Y. Present situation and prospect of comprehensive utilization of high titanium blast furnace slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1):6-10.
- [4] Yu Yi, ZHANG Youxue, YANG Yuping. Kinetics of Quartz Dissolution in Natural Silicate Melts and Dependence of SiO_2 Diffusivity on Melt Composition. ACS Earth Space Chem. 2019, 3, 599-616.
- [5] 郝建璋,曾冠武.钒钛磁铁矿铁、钒、钛一步分离实验[J].矿产综合利用,2020(6):73-78.
- HAO J Z, ZENG G W. New technique for the separation of iron, vanadium and titanium in vanadium titanium magnetite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6):73-78.
- [6] WANG Ruochao, ZHAI Yuchun, NING Zhiqiang, et al. Kinetics of SiO_2 leaching from Al_2O_3 extracted slag of fly ash with sodium hydroxide solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(6):1928-1936.
- [7] 咸海平,张印民,张永峰,等.微硅粉碱溶脱硅及其反应动力学[J].环境工程学报,2017,11(4):2 475-2 480.
- QI H P, ZHANG Y M, ZHANG Y F, et al. Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(4): 2, 475-2, 480
- [8] 贺实月,李会泉,李少鹏,等.煤粉炉高铝粉煤灰碱溶脱硅反应动力学[J].中国有色金属学报,2014,24(7):1888-1894.
- HE S Y, LI H Q, LI S P, et al. Kinetics of alkali dissolution and desilication of high alumina coal ash in pulverized coal furnace[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(7):1888-1894.
- [9] 张晗,隋丽丽,葛欣,等.钛渣硫酸铵焙烧法提钛渣提硅试验研究[J].矿产综合利用,2018(1):111-114.
- ZHANG H, SUI L L, GE X, et al. Experimental study on silicon extraction from titanium slag by roasting with ammonium sulfate from titanium slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(1):111-114.
- [10] MU W N, LU X Y, CUI F H, et al. Transformation and leaching kinetics of silicon from low-grade nickel laterite ore by pre-roasting and alkaline leaching process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(1):169-176.
- [11] 罗玉长.添加晶种低温脱硅及其动力学[J].轻金属,1999(11): 27-29.
- LUO Y C. Low temperature desilication kinetics of added crystal seed, Light Metals, 1999, 11: 27-29.
- [12] 赵昌明,翟玉春,刘岩,等.红土镍矿在NaOH亚熔盐体系中的预脱硅[J].中国有色金属学报,2009,19(5):949-954.
- ZHAO C M, ZHAI Y C, LIU Y, et al. Predesilication of laterite nickel ore in NaOH submolten salt system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(5):949-954.

(下转第199页)