

从石煤钒矿酸浸液中制取白炭黑的工艺研究

邢学永, 李斯加, 宁顺明

(长沙矿冶研究院有限责任公司、矿产资源开发技术研究所, 湖南 长沙 410012)

摘要:针对石煤钒矿酸浸液中硅含量高的特点,采用非离子型絮凝剂将溶液中的 SiO_2 进行絮凝沉淀,同时对溶液进行净化,得到除硅后的含钒酸性溶液,过程中钒损失率 $<1\%$ 。然后将得到的 SiO_2 沉淀进行洗涤、干燥、煅烧,可制备出 SiO_2 含量为94.32%、比表面积为 $265\text{m}^2/\text{g}$ 、吸油值为 2.62mL/g 的白炭黑产品,产品主要性能指标符合HG/T 3061-2009 沉淀水合二氧化硅的技术要求。

关键词:石煤钒矿;酸浸液;白炭黑;二氧化硅

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2014.01.016

中图分类号:TD989;TQ127.2;TF841.3 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2014)01-0065-04

石煤矿是我国一种重要的低品位含钒资源,全国探明的含钒石煤量为618.8亿t,广泛分布于南秦岭区的川北、陕南、鄂西北、豫西南和江南隆起周围的浙江、江西、湖北、湖南、广西、贵州等省^[1],近些年来,受国际钒价和我国经济快速发展的影响,石煤提钒工业在我国发展迅速。

白炭黑($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)又称水合硅酸或轻质二氧化硅,是高度分散的白色粉末或絮状粉末,具有独特的物理化学性能,其补强性和表面活性优异,广泛用于橡胶、造纸、染料、涂料、塑料、油墨等行业,是一种重要的工业原料。石煤钒矿作为一种碳硅质钒矿,含有大量的硅质物,在采用常规酸法浸出过程中,会有大量的硅化物进入到溶液中,对后续工艺操作造成严重影响,如浸出液存放周期短、使萃取过程发生乳化、堵塞离子交换柱等,所以,在提钒工艺过程中,必须先将浸出液中的硅进行净化。

本研究利用非离子型絮凝剂对石煤矿酸浸液中的硅进行絮凝沉淀,并将得到的沉淀进行洗涤、干燥、煅烧制取白炭黑,不仅使含硅石煤矿酸浸液得到

了净化,还使过程中的沉淀渣得到重新利用,提升了产品附加值。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

试验所用酸性含钒浸出液为湖北通城某石煤矿钙化焙烧料的稀硫酸浸出液, $\text{pH}=1.2$,主要化学成分见表1;非离子型絮凝剂为烷基酚聚氧乙烯(聚氧丙烯)醚,由江苏省海安石油化工厂提供。

表1 稀酸浸出液主要化学成分/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

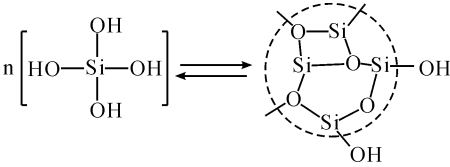
Table 1 The analysis results of the main chemical components of dilute acid leaching solution

V_2O_5	SiO_2	P	Al_2O_3	SO_4^{2-}
3.18	10.61	1.48	7.04	31.60
TFe	MgO	ZnO	K_2O	Na_2O
2.13	1.21	0.12	1.37	0.62

表1可以看出,浸出液中主要杂质为 SiO_2 、P、 Al_2O_3 、Fe等,其中 SiO_2 含量高达 10.61g/L ,为 V_2O_5 含量的3.34倍,在进入后续提钒工艺之前必须进行净化。

1.2 试验原理

硅酸在酸性条件和有盐存在的情况下,溶液中的硅酸会逐渐聚合成二聚体、三聚体、四聚体等多硅酸,多硅酸会自聚成链状,继而形成胶状二氧化硅,成为包含 $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ 基团的球状胶质颗粒,如式 1。胶态二氧化硅质点是由无序排列的硅氧四面体组成,粒子内部无空隙,表面被 $-\text{OH}$ 所覆盖,这种胶态二氧化硅质点就是沉淀的白炭黑原生粒子,顶点的大小就是沉淀白炭黑的一次粒径,是决定沉淀白炭黑物化性能的重要指标^[3-5]。



1.3 试验流程

先用氢氧化钠将石煤矿酸浸液 pH 值为 2.0 ~ 2.5,轻微搅动,加入絮凝剂进行净化,直至溶液中不再产生沉淀,静置后进行离心分离,得到钒净化液和除硅渣,将除硅渣进行洗涤、过滤、干燥、煅烧,最终得到白炭黑产品,制备工艺流程见图 1。

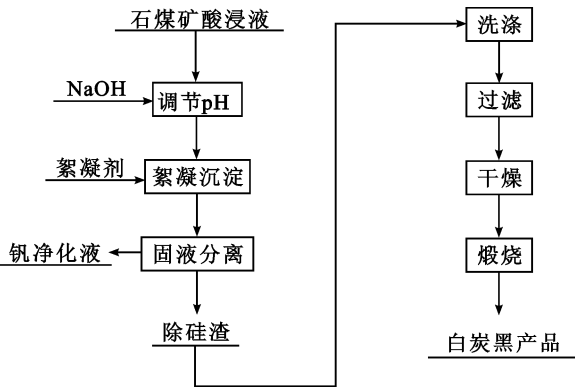


图 1 白炭黑制备工艺流程

Fig. 1 The preparation process of white carbon black

2 试验结果与讨论

2.1 非离子型絮凝剂聚醚的选择

聚氧乙烯(氧丙烯)醚是由环氧乙烷或环氧丙烷开环聚合而成的具有螺旋形结构的大分子化合物,是一种非离子型高分子絮凝剂。其主要是通过桥联作用,把溶液中的胶体和悬浮物微粒联结成一

种松散的、网络状的聚集体而沉降下来。本试验研究中絮凝剂絮凝效果的好坏,主要从两个方面进行衡量,一是对 SiO_2 胶体的絮凝效果明显,要使浸出液中的硅尽可能地进行絮凝沉淀,二是对溶液中的钒影响不大,即沉淀硅的同时使钒尽可能留在净化液中。基于这两个影响因素,试验对平均分子量分别为 1 900、2 500、5 000 的三种聚醚 PA-1、PA-2、PA-3 进行了试验,结果见表 2,表中聚醚添加量均为浸出液中 SiO_2 质量的百分数。

表 2 可以看出,三种絮凝剂中平均分子量为 2 500 的聚醚 PA-2 对酸性含钒溶液中 SiO_2 的絮凝效果最好,在添加量为 0.23% 的情况下,浸出液中 SiO_2 的絮凝沉淀率为 94.1%,净化液中钒损失很少,只有 0.76%,故下面试验均以聚醚 PA-2 进行试验。

表 2 不同种类聚醚对 SiO_2 的絮凝效果

Table 2 The flocculation effects of different kinds of polyether on SiO_2

聚醚	平均分子量	添加量 /%	SiO_2 脱除率/%	V_2O_5 损失率/%
PA-1	1 900	0.41	90.5	11.30
PA-2	2 500	0.23	94.1	0.76
PA-3	5 000	0.19	94.1	12.80

2.2 聚醚添加量对 SiO_2 沉淀及白炭黑质量的影响

表 3 絮凝剂 PA-2 加入量试验

Table 3 The test of the dosage of the flocculant PA-2

加入量/%	SiO_2 沉淀率/%	V_2O_5 损失率/%	沉淀性质
0.10	59.6	0.00	絮状
0.20	94.0	0.82	絮状松散
0.25	95.8	0.84	松散
0.30	96.0	0.92	饼状

絮凝剂添加量的多少要根据浸出液中 SiO_2 的沉淀率、净化液的过滤性能、对白炭黑产品质量的影响等多个方面进行考虑。如果絮凝剂添加量小,聚醚分子吸附 SiO_2 胶体颗粒所形成的絮凝团数量少、直径小,这些微小絮凝团在溶液中发生碰撞的几率较小,很难变成大的絮凝团沉淀,这虽然能得到絮状疏松的 SiO_2 沉淀,却使浸出液的净化除硅效果和过滤性能大受影响;另一方面,絮凝剂添加量较大时,沉淀由絮状变得厚实紧密,虽然有利于溶液过滤和

溶液除硅,却对白炭黑产品的性能极为不利。在陈化时间为 6.0h 情况下,对絮凝剂 PA-2 的加入量进行了试验,结果见表 3。

表 3 可以看出,在满足 SiO₂ 沉淀率高、V₂O₅ 损失小、沉淀较为松散的情况下,絮凝剂 PA-2 加入量选择 0.20% ~0.25% 较为合适。

2.3 陈化时间对沉淀性能的影响

絮凝剂加入完成后,对溶液进行陈化,随着陈化时间的延长,溶液中的 SiO₂ 胶体颗粒会进一步相互聚集,体积不断增大,最终在溶液中沉淀下来,时间越长,颗粒越大,相应地 SiO₂ 沉淀会由疏松的絮状转变为紧密厚实的饼状。在添加量为 0.25%,每次使用 100mL 酸性含钒溶液的条件下,考察了不同陈化时间对 SiO₂ 沉淀性能的影响,结果见表 4。

从表 4 可以看出,随着陈化时间的延长,溶液中沉淀颗粒越来越大,当陈化时间在 6.0h 时,沉淀较为疏松且过滤性能较好。

表 4 陈化时间对过滤性能的影响

Table 4 The effect of aging time on filtration performance			
序号	陈化时间/h	沉淀形式	过滤时间/min
1	3	絮状	20
2	6	松散	10
3	9	饼状	8

2.4 沉淀的洗涤

絮凝出的沉淀物,除了含 SiO₂ 胶核外,还含有大量的 Na⁺、K⁺、SO₄²⁻ 等杂质离子,这些离子不除去,不仅会影响产品纯度,还会在后面的干燥和煅烧阶段形成坚硬的团聚体,影响最终产品的表面活性和粒度。用纯水多次洗涤能有效将这些杂质离子予以去除,试验结果表明,用 9.0 倍于沉淀含水量的纯水对沉淀进行洗涤,基本可将沉淀中的 Na⁺、K⁺、SO₄²⁻ 等杂质离子全部洗出。

2.5 洗涤物的干燥和煅烧

沉淀洗涤后含有大量水,在干燥过程中促使 SiO₂ 颗粒团聚,所以,纯水洗涤过的沉淀物必须要进行脱水处理。选用乙醇和丙酮对沉淀进行脱水后在常温下真空干燥,为防止 SiO₂ 颗粒的聚集,进行多

次研磨,干燥后可得到分散性和透气性都较好的疏松的白炭黑前驱体。

表 5 白炭黑产品主要性能指标

Table 5 The main performance indexes of white carbon black products					
检测项目	吸油值 / (mL · g ⁻¹)	SiO ₂ 含量/%	比表面积 / (m ² · g ⁻¹)	灼烧失重 /%	pH 值
检测结果	2.62	94.32	265	5.42	6.85

研究表明^[6-7], SiO₂ 表面的吸附水分为物理吸附和化学吸附两大类,与中和沉淀法制备的白炭黑前驱体相比,絮凝沉淀出的白炭黑前驱体在真空干燥阶段只能除去大部分物理吸附水,而不能去除留在硅胶微孔中的化学吸附水和少量残余的物理吸附水,因此,前驱体必须经过高温煅烧才能有效去除残留在表面和微孔中的水分。试验采用 105℃ 真空干燥 2.0h、600℃ 高温煅烧 1.0h 的方法对前驱体进行处理,经干燥煅烧处理后制备的白炭黑产品主要性能指标见表 5。

表 5 可以看出,制备的白炭黑产品 SiO₂ 含量为 94.32%,主要性能指标符合 HG/T 3061-2009《橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅》的技术要求。

3 结 论

(1) 采用非离子型絮凝剂对硅质石煤矿常规酸浸液中的 SiO₂ 进行絮凝沉淀,得到除硅后的含钒净化液,通过对絮凝剂分子量、加入量及陈化时间的优化选择,可得到松散、疏松的 SiO₂ 沉淀,且净化过程中钒损失率<1%。

(2) 通过纯水洗涤的方式可将 SiO₂ 沉淀中的 Na⁺、K⁺、SO₄²⁻ 等杂质离子进行去除。

(3) 干燥过程中为防止 SiO₂ 团聚,可用乙醇、丙酮等脱水剂先将洗涤后的 SiO₂ 进行脱水,并在干燥过程中进行研磨。

(4) 絮凝出的白炭黑前驱体表面少量残余的物理吸附水和硅胶微孔中的化学吸附水在真空干燥阶段不易去除、须通过高温煅烧的方法予以去除。

参考文献:

[1] 宁顺明,马荣骏. 我国石煤提钒的技术开发及努力方向

- [J]. 矿冶工程, 2012, 32(5): 57-61, 66.
- [2] 薛彦辉, 郭婷婷, 薛真. 化学法处理油页岩渣制备白炭黑的研究[J]. 矿产综合利用, 2012(2): 40-43.
- [3] 熊剑. 沉淀白炭黑的生成机理[J]. 江西化工, 2004(2): 31-33.
- [4] 郑林义, 王超瑞, 徐初阳, 等. 煤矸石制备白炭黑的试验及机理研究[J]. 非金属矿, 2010, 33(6): 34-36.
- [5] 李歌, 马鸿文, 刘浩, 等. 粉煤灰碱溶脱硅液碳化法制备白炭黑的实验与硅酸聚合机理研究[J]. 化工学报, 2011, 62(12): 3580-3587.
- [6] 魏鸿涛, 陈德芳, 李运康. 水解-絮凝法制备白炭黑的研究[J]. 化学世界, 1997(9): 463-467.
- [7] 郝书峰, 郑治祥, 范卫青, 等. 干燥方式对沉淀白炭黑性能的影响[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2011, 34(11): 1636-1639.

Process Research on Preparation of White Carbon Black from the Acid Leaching Solution of Stone Coal Vanadium Ore

Xing Xueyong, Li Sijia, Ning Shunming

(Mineral Resource Development Institute of technology, Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha, Hunan, China)

Abstract: According to the characteristics of the high content of silicon in the acid leaching solution of the stone coal vanadium ore, the silicon was removed by flocculation and sedimentation by using non-ionic flocculant. In the process, the loss rate of vanadium was less than 1%. Then through the process of washing, drying and calcining, the white carbon black products with the SiO_2 content of 94.32%, the specific surface area of $265\text{m}^2/\text{g}$ and the oil absorption value of 2.62mL/g were prepared. The main performance indexes were accorded with the national standard of HG/T 3061-2009 for the precipitation of hydrated silica.

Keywords: Stone coal vanadium ore; Acid leaching solution; White carbon black; Silicon dioxide

~~~~~  
(上接 60 页)

## Research on Separation of a Copper and Zinc Sulfide Ore in a Tungsten Tin Polymetallic Ore

Li Yingxia, Wang Guosheng

(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou, Guangdong, China)

**Abstract:** In the view of the sample properties of sulfide ore removed from tungsten-tin rough concentrate obtained by gravity concentration, first the ore sample was grinded to take off the medicine, then the process of flotation of copper before zinc was adopted to recover zinc. Lime and  $\text{ZnSO}_4$  were used as the depressant, and Dy+butylamine dithiophosphate as the collector in copper concentrate.  $\text{CuSO}_4$  was used as activator, and lime as the depressant, and butyl xanthate as the collector in zinc concentrate. When the feed grade was 1.42% Cu and 2.78% Zn, a Cu concentrate with the grade of 23.85% and the recovery of 90.02%, and a Zn concentrate with the grade of 45.02% and the recovery of 85.18% were obtained.

**Keywords:** Polymetallic ores; Chalcopyrite; Marmatite; Collector; Depressant; Activator