

提纯石棉尾矿酸浸渣制备无定型二氧化硅粉体

杜高翔¹, 刘月², 丁浩¹, 郑水林²

(1. 中国地质大学(北京) 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 对提纯石棉尾矿酸浸渣制备无定型二氧化硅的最优工艺条件进行研究。采用对石棉尾矿酸浸渣的超细粉碎、酸浸和煅烧等方法进行提纯实验, 并通过扫描电子显微镜、X 射线衍射等手段对样品进行表征。结果表明, 最佳提纯工艺条件为: 将酸浸渣超细粉碎至 $d_{50}=2.50\ \mu\text{m}$, $d_{97}=11.35\ \mu\text{m}$, 用 10% 盐酸酸浸 1 h, 最后在 700 °C 下煅烧 0.5 h。得到的二氧化硅比表面积为 247 m²/g, SiO₂>90%, 符合 GB10507—89 中 A 类标准要求。石棉尾矿酸浸渣的颗粒形状与石棉尾矿的颗粒形状基本一致, 包含块状、针状等颗粒, 而经过提纯处理后的酸浸渣则为块状超细颗粒。提纯前酸浸渣的矿物组成为蛇纹石 20%, 石英 8%, 滑石 6%, 非晶质 SiO₂ 66%; 提纯后矿物组成为石英 6%, 非晶质 SiO₂ 90%, 滑石 4%。

关键词: 石棉尾矿; 石棉尾矿酸浸渣; 无定型二氧化硅

中图分类号: TD 926.4

文献标识码: A

Preparation of amorphous silica powder by purification of acid leaching residue of asbestos tailing

DU Gao-xiang¹, LIU Yue², DING Hao¹, ZHENG Shui-lin²

(1. School of Materials Science and Engineering, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China;

2. Department of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The optimal technical condition of the preparation of amorphous silica by purifying acid leaching residues of asbestos tailings was reported. Purification experiment was accomplished by the methods such as superfine grinding, acid leaching, and calcination. The characterization of the samples was completed via Scanning Electron Microscopy and X-ray diffractometry. The research result indicates that the optimal purification conditions are as follows: super-fine grinding the acid leaching residues to $d_{50}=2.50\ \mu\text{m}$, $d_{97}=11.35\ \mu\text{m}$, followed by hydrochloric (the mass concentration is 10%) acid leaching for 1 h, then calcining for 0.5 h at 700 °C. The specific surface area of the amorphous silica is 247 m²/g, and the total content is above 90%, which can meet the quality index of criterion A in GB10507—89. The grain shape of acid leaching residues of asbestos tailings is basically identical with those of asbestos tailings, including massive needle-shape particles, while the purified acid leaching residues are superfine ones. The unpurified mineral composition is serpentine 20%, quartz 8 %, talc 6 %, and amorphous silica 66%(mass fraction); however, that of the purified sample is quartz 6%, amorphous silica 90 %, and talc 4 %.

Key words: asbestos tailings; acid leaching residues of asbestos tailings; amorphous silica

石棉尾矿是在石棉选矿过程中废弃的部分, 是以蛇纹石为主要矿物成分的危险固体废弃物^[1]。我国西

部石棉矿区平均生产 1 t 石棉产品需要排放约 27 t 尾矿。由于石棉尾矿中含有大量蛇纹石纤维, 其大量堆

积对于矿区周围的生物造成威胁, 因此, 对石棉尾矿的回收利用具有重要的意义。目前, 研究者对石棉尾矿的回收利用研究主要是从石棉尾矿中提取镁和硅的化合物^[2-4]、利用石棉尾矿制备各种建筑材料^[5-9]以及通过提高选矿效率和选矿工艺回收石棉纤维。

在利用石棉尾矿提取镁盐的过程中, 首先使用酸将可与酸反应的部分浸出。石棉尾矿与盐酸在最优工艺条件下浸出后, 反应残渣中主要是无定型二氧化硅、未反应完全的石棉尾矿颗粒以及微量的有机物^[10]。通过一定的提纯方式制备可以应用的普通白炭黑是利用石棉尾矿的一个有效途径^[11-12]。本文作者就在最优酸浸反应工艺条件下的酸浸渣的提纯进行了实验研究。

无定形二氧化硅俗称白炭黑, 在塑料、橡胶、涂料等材料中有着广泛的应用。通过提纯石棉尾矿酸浸渣制备白炭黑, 根据反应动力学优化反应工艺, 具有一定的学术意义; 同时, 也是一种综合利用固体废弃物制备化工通用原料的途径, 对于减少尾渣排放和满足工业需求具有重要的意义。

1 实验

实验用原料为石棉尾矿与盐酸反应后残渣, 实验室自制。酸浸 100 g 石棉尾矿可以得到酸浸渣 43.92 g, 白度 67.8, 堆积密度 0.209 g/mL, DBP 吸收值为 1.04 mL/g。化学成分(质量分数, %)为: SiO₂ 79.45; Al₂O₃ 1.53; Fe₂O₃ 0.30; FeO 0.26; MgO 3.87; CaO 0.32; Na₂O 0.44; K₂O 0.68; 烧失量 12.70; 合计 99.55。实验用试剂为: 盐酸, 分析纯, 37%, 北京化工厂产; 邻苯二甲酸二丁酯, 分析纯, 购自北京益利精细化学制品有限公司。

实验用仪器设备有: 恒温水浴锅, DZKW-4, 北京中兴伟业仪器有限公司; 介质搅拌磨, 20 L, 实验室自制; 马弗炉, SX-5-12, 北京中兴伟业仪器有限公司; 电子分析天平, AL204, METTLER TOLEDO 公司; 扫描电子显微镜, S-3500N, 日本日立公司; X 射线衍射仪, D/MAX 2500-PC, 日本理学电机公司。

将酸浸渣在设定的工艺条件下进行煅烧、超细研磨和二次酸浸以及以上方法的组合处理, 检测各种处理对酸浸渣的白度、吸油率等性质的影响以及化学成分的变化。通过研究各种处理对酸浸渣的物理化学性质的影响确定处理工艺。

2 结果与讨论

2.1 石棉尾矿酸浸渣的形貌

为了分析石棉尾矿酸浸渣粉体的形貌, 以便于对酸浸渣的提纯作出指导, 对其进行了扫描电镜分析。照片见图 1。

由图 1 可知, 石棉尾矿经过酸浸反应将氧化镁等组分浸出后, 酸浸渣在形貌上与原来的石棉尾矿的形貌接近, 为纤维状、块状等颗粒的集合体。从图 1(a) 可知, 颗粒的大小差距很大。在高倍放大的情况下(图 1(b)), 可以看到酸浸渣颗粒之间分散性较好, 同样存在 2 μm 左右的颗粒。对于块状、粒度较大的颗粒, 酸浸反应不完全, 其表面被一层反应生成的无定型二氧化硅所包覆。酸浸渣的形貌与颗粒大小接近于实验所用的石棉尾矿。这可以通过蛇纹石颗粒的微观形貌来分析。在纤维蛇纹石中蛇纹石层的卷曲可以导致同心圆状的圆柱结构, 也可以导致卷状的圆柱结构。卷曲的圆柱结构可以由一个蛇纹石层卷曲而构成, 也可以由 2 个、3 个或更多的蛇纹石层卷曲而成。酸浸反应时, 蛇纹石晶体中的氧化镁等可与酸进行反应的组分被浸出, 晶体结构被破坏, 但是残留的二氧化硅仍

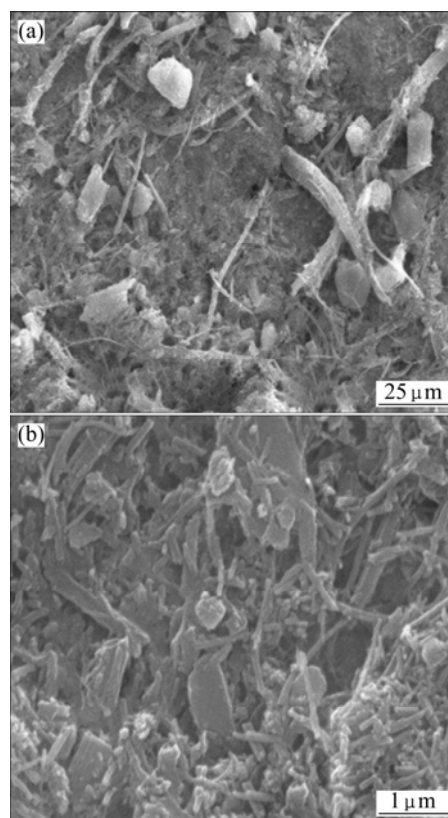


图 1 石棉尾矿酸浸渣的 SEM 图

Fig.1 SEM images of acid leaching residue

然按照原来的方式排列，形成了疏松的无定型纤维状颗粒。

石棉尾矿酸浸渣的酸浸效果直接影响到酸浸渣的各种性质。由酸浸渣的物理性质与化学成分可知，如果将酸浸渣作为产品来应用，需要将酸浸渣中的蛇纹石结构破坏并对酸浸渣进行进一步的提纯，以提高其物理性能和化学纯度。

2.2 酸浸渣的提纯

2.2.1 酸浸渣的二次酸浸及酸浸后煅烧

有研究表明，硫酸中的硫酸镁的初始浓度≤4%时，对硫酸浸出蛇纹石降镁反应没有太大的影响^[6]。因此，将酸浸渣进行二次酸浸，酸浸滤液可用于调节一次酸浸时盐酸的浓度。另外，由于酸浸渣中可能含有微量有机物，会降低酸浸渣的白度，因此，对二次酸浸后的酸浸渣进行煅烧处理。

实验条件：酸浸渣 50 g，150 g 质量浓度为 18% 的盐酸，混合均匀后置于单口瓶中，在 80 ℃下分别搅拌反应 1.0 和 2.0 h 后取出，过滤、洗涤至滤液中没有 Cl⁻检出。将滤饼烘干至质量恒定后取出，测定样品的白度。将二次酸浸后的样品在 700 ℃下煅烧 0.5 h，取出后测定样品的白度。实验结果如表 1 所列。

由表 1 可知，石棉尾矿酸浸渣直接进行煅烧或者酸浸处理后，样品的白度都有所提高；酸浸后再进行煅烧，样品的白度有进一步的提高。但是最大的白度仅为 73.6%，这是因为经过一次酸浸反应后，未反应的蛇纹石颗粒被无定型二氧化硅所包覆，增大了传质阻力，使得传质速度成为控制反应速率的步骤。

表 1 二次酸浸和煅烧处理对酸浸渣白度的影响
Table 1 Effect of acid leaching and sintering on whiteness of acid leaching residue

Treatment	Acid leaching time/h		
	0	1.0	2.0
Without sintering	67.8	68.9	70.2
700 ℃ sintering	68.2	72.6	73.6

2.2.2 酸浸渣超细研磨后酸浸与煅烧

如果通过超细研磨的办法将未反应颗粒从产物层中研磨出来，则会大幅度减少反应中内扩散阻力对反应速率的影响。为此，对酸浸渣超细研磨后进行了二次酸浸处理。

研磨后酸浸渣的粒度分布为： $d_{50}=2.50\text{ }\mu\text{m}$ ， $d_{97}=11.35\text{ }\mu\text{m}$ 。超细研磨后二次酸浸实验条件为：超细酸浸渣 50 g，不同浓度的盐酸 125 g，在 95 ℃反应 1 h。

反应后将浆料过滤、洗涤至无 Cl⁻检出后，将滤饼烘干至质量恒定，然后进行白度的检测。将酸浸渣在 700 ℃下煅烧 0.5 h 后进行样品的白度、吸油率的检测。超细酸浸渣进行各种处理后物理性质的检测结果如表 2 所列。

表 2 超细酸浸渣的二次酸浸对样品物理性质的影响
Table 2 Effect of acid leaching on physical properties of superfine asbestos acid leaching residue

Physical property	Without acid leaching	HCl content/%		
		10	15	20
Whiteness before sintering	64.2	70.1	69.8	67.7
Whiteness after sintering	67.5	76.7	75.3	74.2
Oil-adsorbtion after sintering/(mL·g ⁻¹)	1.13	2.34	1.24	1.10

由表 2 可知，酸浸渣经过超细研磨后，白度从 67.8 下降到 64.2，这是因为经过超细研磨后，颗粒内部的蛇纹石纤维等暴露，降低了白度。在浓度实验中，盐酸浓度为 10%时白度提高最大。对酸浸后样品的煅烧可以大幅提高白度，其中用质量浓度为 10%的盐酸酸浸后煅烧样品的白度达 76.7，吸油率达到 2.34 mL/g。白度达到 GB10507—89 普通白炭黑要求。

2.2.3 提纯后样品的物理化学性质和机理分析

处理后样品的化学成分(质量分数%)为：SiO₂ 90.16；Al₂O₃ 1.64；Fe₂O₃ 0.22；FeO 0.13；MgO 3.04；CaO 0.00；Na₂O 0.27；K₂O 0.34；烧失量 3.70；合计 99.50。处理后的样品比表面积为 247 m²/g，孔体积为 0.37 mL/g，白度为 76.7，DOP 吸收值为 2.34 mL/g。以上结果表明，处理后的酸浸渣达到 GB10507—89 对普通白炭黑的质量要求。

石棉尾矿酸浸渣处理前后的 XRD 谱如图 2 所示。提纯酸浸渣得到的无定型二氧化硅的 SEM 图如图 3 所示。由图 2 可知，一次酸浸渣的矿物组成为蛇纹石 20%，石英 8%，滑石 6%，非晶质 66%；提纯后矿物组成为石英 6%，非晶质 90%，滑石 4%。对酸浸渣进行超细研磨、二次酸浸和煅烧处理后，样品中蛇纹石消失，滑石含量 4%，石英含量 6%，无定型二氧化硅含量为 90%。

对比图 3 与 1 可知：酸浸渣经过处理后，颗粒大小较均匀且为超细粉体，原纤维状颗粒基本消失；颗粒之间存在一定的团聚，小的颗粒大量吸附于大颗粒之上。但是与气相法和沉淀法制备的白炭黑相比，该样品的颗粒形状为块状，而不是球形或近球形。

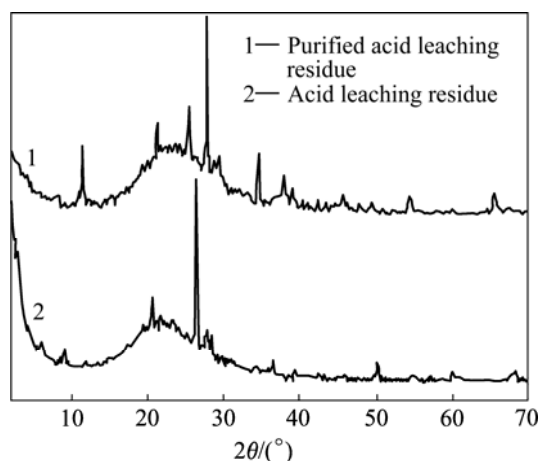


图 2 酸浸渣的 XRD 谱

Fig.2 XRD pattern of acid leaching residue

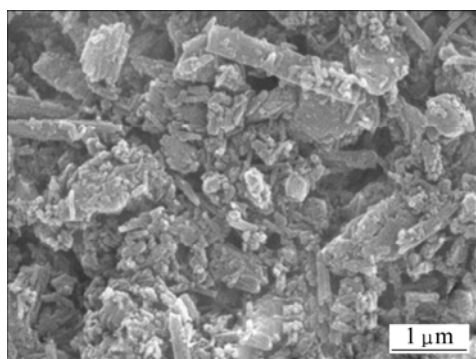


图 3 无定型二氧化硅产品的 SEM 图

Fig.3 SEM image of amorphous silica

3 结论

1) 盐酸酸浸渣的 SiO_2 含量为 79.45%, 主要杂质为氧化镁。矿物组成为蛇纹石、滑石、石英和无定型组分。通过对其进行处理可以制得符合 GB10507—89 要求的普通白炭黑产品。处理工艺为: 将石棉尾矿酸浸渣超细研磨至 $d_{50}=2.50\ \mu\text{m}$, $d_{97}=11.35\ \mu\text{m}$, 用质量浓度为 10% 的盐酸酸浸 1 h, 然后在 $700\ ^\circ\text{C}$ 煅烧 0.5 h。

2) 对超细研磨后的石棉尾矿酸浸渣进行二次酸浸的工艺条件为: 超细酸浸渣 50 g, 质量浓度为 10% 的盐酸 125 g, 在 $95\ ^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 1 h。反应后将浆料过滤、洗涤至无 Cl^- 检出。

3) 对制备出的无定性二氧化硅粉体, 如果通过物理选矿的方式提纯夹杂的石英, 可进一步提高粉体的综合性能和使用性能。

REFERENCES

[1] 杜高翔. 利用石棉尾矿制备超细氢氧化镁和超细白炭黑[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2005: 1-5.

DU Gao-xiang. Preparation of superfine magnesium hydroxide and superfine amorphous silica from asbestos tailing[D]. Beijing: China University of Mining Industry (Beijing). 2005: 1-5.

[2] MAGRAM P, CHAPMAN C D. Recycle of Material[C]// Engineer Material International Symposium, Sydney: 1995.

[3] WALSH GEORGE R, DELMAS MICHEL P B. Process for silica and magnesium salts production from tailings coming from asbestos mining, CA2240082[P]. 1998.

[4] 吕宪俊, 唐建英. 利用蛇纹石制取氧化镁和白炭黑[J]. 化工矿山技术, 1997, 26(1): 40-42.

LÜ Xian-jun, TANG Jian-ying. The preparation of magnesium oxide and precipitated amorphous silica from serpentine[J]. Chemical Industry and Mining Technology, 1997, 26(1): 40-42.

[5] 卢忠远, 王海滨, 苏光兰, 吕淑珍. 石棉尾矿水热合成建筑材料的研究[J]. 环境科学, 1997(1): 68-70.

LU Zhong-yuan, WANG Hai-bin, SU Guang-lan, LÜ Shu-zhen. The research on using asbestos tailing to prepare the construction materials through hydro-thermal synthesis[J]. Environmental Science, 1997(1): 68-70.

[6] 蒋文玖. 石棉尾矿微晶玻璃装饰板材的研制[J]. 玻璃与搪瓷, 1997, 26(1): 31-34.

JIANG Wen-jiu. The research on the preparation of ceramic glass by asbestos tailing[J]. Glass and Porcelain, 1997, 26(1): 31-34.

[7] GUSLTIERI A F, TARTAGLIA A. Thermal decomposition and recycling in traditional ceramics[J]. Journal of the European Society of Ceramics, 2000, 20: 1409-1418.

[8] 杨赞中, 董凤芝, 刘玉金. 石棉尾矿在陶瓷生产中的应用研究[J]. 矿产保护与利用, 1998, 8(4): 47-48.

YANG Zan-zhong, DONG Feng-zhi, LIU Yu-jin. The application study of asbestos tailing in ceramic[J]. Mining Protection and Utilization, 1998, 8(4): 47-48.

[9] 卢忠远, 谭克锋, 廖其龙, 万朴, 李和玉, 郑昌琼, 冉均国. 利用蛇纹石低温合成耐火材料的研究[J]. 矿产综合利用, 1996(4): 20-23.

LU Zhong-yuan, TAN Ke-feng, LIAO Qi-long, WAN Pu, LI He-yu, ZHENG Chang-qiong, RAN Jun-guo. Research on the preparation of refractory at the low temperature by serpentine[J]. Integrated Utilization of Minerals, 1996(4): 20-23.

[10] JAMES H J, ANDREW J M, THOMAS B, JOHN M. Nano-structured silicas and silicates—new materials and their applications in paper[J]. Current Applied Physics, 2004(4): 411-414.

[11] CHEN S L. Preparation of monosize silica spheres and their crystalline stack[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 142: 59-63.

[12] 胡显智. 高镁矿石酸浸降镁及浸出液综合利用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2001: 48-55, 99.

HU Xian-zhi. Removal of magnesium oxide from high MgO content ores using sulfuric acid leaching method and comprehensive utilization of the leaching solution[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2001: 48-55, 99.

(编辑 杨兵)