

[文章编号] 1004-0609(2001)01-0144-04

硫铁矿烧渣的熟化及机理^①

郑雅杰, 陈白珍, 龚竹青, 陈文汨

(中南大学 冶金物理化学研究所, 长沙 410083)

[摘要] 研究了熟化法回收硫铁矿烧渣中的铁及其反应机理。将硫铁矿烧渣与硫酸混合后, 经过熟化处理可使烧渣中铁的回收率达到 90% 以上。熟化温度为 100~300 °C、熟化时间 1~2 h、硫酸用量为理论用量的 1.0~1.2 倍以及硫酸浓度为 65%~85% 时, 铁回收率较高。表面电镜(SEM)实验表明熟化后烧渣变成晶状颗粒, X 射线衍射证实熟化烧渣中有 $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 生成。

[关键词] 硫铁矿; 烧渣; 熟化; 机理

[中图分类号] X 705

[文献标识码] A

硫铁矿烧渣是硫酸制备过程中产生的一种红棕色废渣, 除少量可用于制砖^[1, 2], 作水泥添加剂^[1], 极少量的烧渣可用于提取贵金属^[1, 3, 4], 磁化焙烧后作铁精矿粉^[5]以及可作制备磁粉原料^[6]外, 大量的烧渣均堆填处理。堆填时, 会对环境产生污染。烧渣含铁 30%~60%, 因此还可采用湿法大量制备铁系产品, 如硫酸亚铁^[7]、铁红^[8]、铁黑^[9]、脱硫剂^[10]等。利用烧渣制备铁系产品不仅能消除烧渣对环境产生的污染, 而且能使烧渣成为一种具有开发价值的二次资源。

利用硫铁矿烧渣湿法制备铁系产品最重要的工作就是要将烧渣中的铁转变到液相中去。虽然高温还原法^[6]和第二步酸浸法^[8]均能使烧渣中 90% 以上的铁转移到溶液中去, 但均有一定不足之处: 高温还原法需在 700~800 °C 下用煤或木炭将烧渣还原, 所需温度高, 能耗大, 需要有高温反应炉; 第二步酸浸法虽然反应温度低, 但过程复杂, 同时也给提纯造成一定的困难。针对上述不足之处, 我们采用熟化法回收硫铁矿中的铁, 其工艺流程见图 1。

熟化法具有工艺简单、反应温度不高、能耗低、烧渣中铁回收率高等优点。熟化处理后所剩少量主要含脉石的滤渣, 可填埋或深度开发。因处理过程中水洗液循环使用, 因而无废水排放。

1 实验

1.1 实验步骤

1) 称取 100 g 烧渣。烧渣中含铁为 63.7%, < 165 μm 以下的颗粒占 98.6%, 其中含 FeO ,

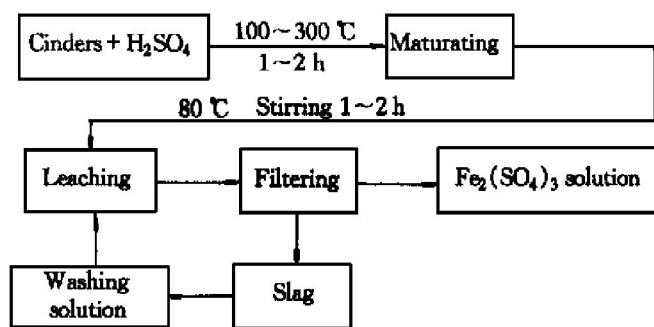


图 1 熟化法回收硫铁矿烧渣中铁工艺流程

Fig. 1 Flowsheet of recovering iron from pyrite cinders by maturation treatment

Fe_2O_3 , Fe_3O_4 别为 0.50%, 74.10%, 15.96%。

2) 将一定量的硫酸加入盛有上述烧渣的瓷钵中, 迅速搅拌, 待固化后于马福炉中熟化。

3) 将熟化料转入三颈瓶, 加 240 mL 水, 于 80 °C 下反应 2 h, 然后过滤。

4) 测定滤液体积, 并采用重铬酸钾法测定滤液中总铁, 计算铁回收率。

1.2 实验仪器

马福炉, 三颈瓶, 滴定管, 真空泵, 表面电镜, X 射线衍射仪。

2 结果与讨论

2.1 熟化温度对铁回收率的影响

将 143.6 mL 75% 硫酸加入 100 g 烧渣中搅拌均匀, 在不同温度下熟化 1 h, 用水溶解过滤后, 测

① [基金项目] 广东云浮硫铁矿企业集团公司资助

[收稿日期] 2000-03-27; [修订日期] 2000-06-30

[作者简介] 郑雅杰(1959-), 男, 高级工程师, 博士。

定铁的回收率与熟化温度的关系(如图 2)。

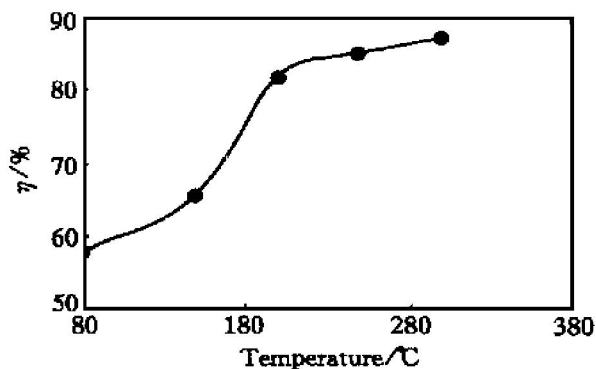


图 2 熟化温度对铁回收率(η)的影响

Fig. 2 Influence of maturing temperature on recovery of iron

由图 2 可知,随着熟化温度的提高,铁的回收率不断增加,当熟化温度达到 200 °C 后,铁的回收率随熟化温度的增加而缓慢增加。

2.2 熟化时间对铁回收率的影响

按照上述反应物的量和硫酸浓度,在 200 °C 下熟化,水溶,过滤后测定铁回收率。熟化时间与铁回收率的关系如图 3 所示。可见,铁回收率随着熟化时间的延长而缓慢增加。

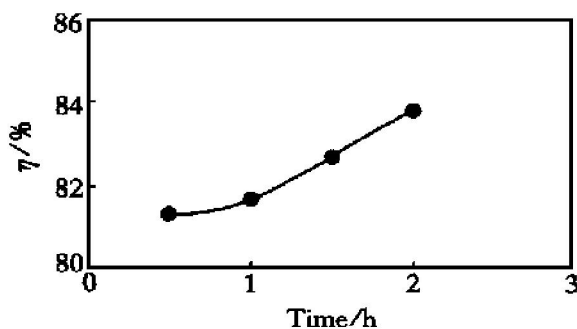


图 3 熟化时间对铁回收率(η)的影响

Fig. 3 Influence of maturing time on recovery of iron

2.3 硫酸浓度对铁回收率的影响

烧渣和硫酸的用量保持不变,将烧渣与硫酸混合后,于 200 °C 下熟化 1 h,铁回收率与硫酸浓度的关系如图 4 所示。

可见,硫酸浓度对铁回收率影响很大,当 H_2SO_4 浓度为 37.5% 时,酸和渣混合后为悬浊状态,未固化而不能熟化,铁回收率仅为 43.24%;使用 98% 的浓硫酸时,铁回收率较低,仅为 70%;当硫酸浓度为 65%~85% 时,铁回收率高于 80%,此浓度范围内铁回收率随硫酸浓度的变化较小。

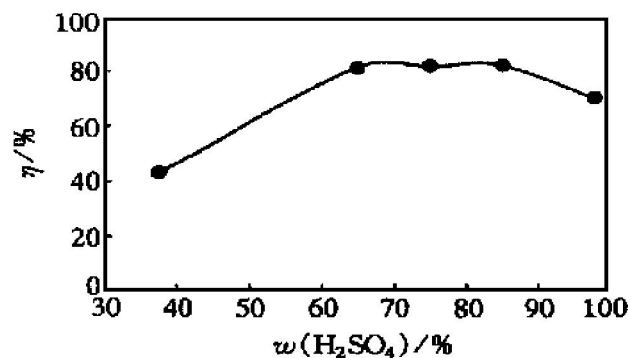


图 4 硫酸浓度对铁回收率(η)的影响

Fig. 4 Influence of H_2SO_4 concentration on recovery of iron

2.4 硫酸用量对铁回收率的影响

将 129.4 mL 75% 的 H_2SO_4 溶液的量(R)取定为 1。当 R 增加 0.1 时,表示 75% H_2SO_4 的用量增加 10%。当硫酸浓度为 75%、熟化温度为 200 °C、熟化时间为 1 h 时,硫酸用量与铁回收率的关系如图 5 所示。

由图 5 可知,铁回收率随着硫酸用量的增加而逐渐增加。但并不是硫酸用量越多越好,当硫酸用量过多时,溶液中未反应的硫酸越多,这增加了生产成本,并给后续铁系产品的制备带来困难。

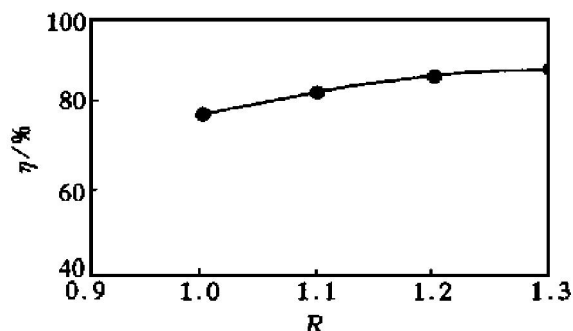


图 5 硫酸用量(R)对铁回收率(η)的影响

Fig. 5 Influence of H_2SO_4 amount R on recovery of iron

3 反应机理

在硫酸制备过程中,硫铁矿在沸腾炉中燃烧,生成的 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 与硫铁矿中的脉石及其它杂质组成烧渣。由于烧渣中铁氧化物经过 800 °C 以上的高温煅烧,使其铁氧化物结构致密而活性降低,与硫酸反应的速度很慢。

经过熟化处理后,大量的铁氧化物参加了反应,熟化后烧渣颜色也发生明显改变,由红色或棕色变成灰白色或浅红色。表面电镜(SEM)观察烧

渣、熟化料的表面形貌如图 6 和 7 所示。

由图 6 可见烧渣为细小的球形颗粒，聚集为蜂窝状。由图 7 可知熟化料为规则晶状体。

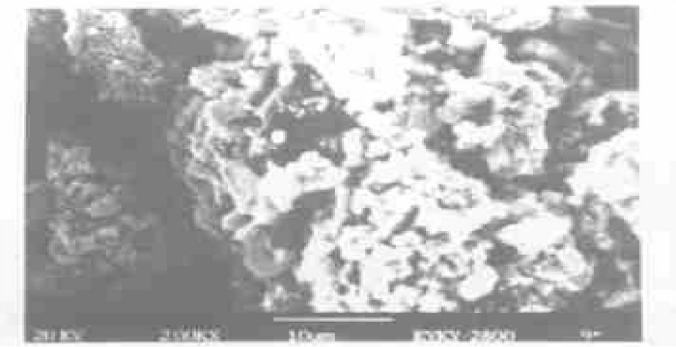


图 6 硫铁矿烧渣表面电镜(SEM)照片

Fig. 6 SEM micrograph of pyrite cinder

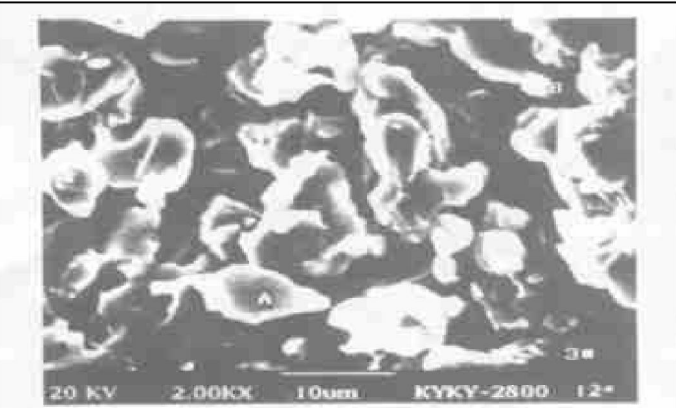


图 7 300 °C下熟化 2 h 后熟化料的 SEM 照片

Fig. 7 SEM micrograph of pyrite cinder matured at 300 °C for 2 h

熟化料和滤渣的 X 射线衍射分析见图 8。结果表明熟化料中存在有 $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 Fe_2O_3 ，滤渣主要晶相为 Fe_2O_3 和 SiO_2 。说明熟化料中有新物质 $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 生成。

将不同条件下烧渣与硫酸反应的反应现象、铁

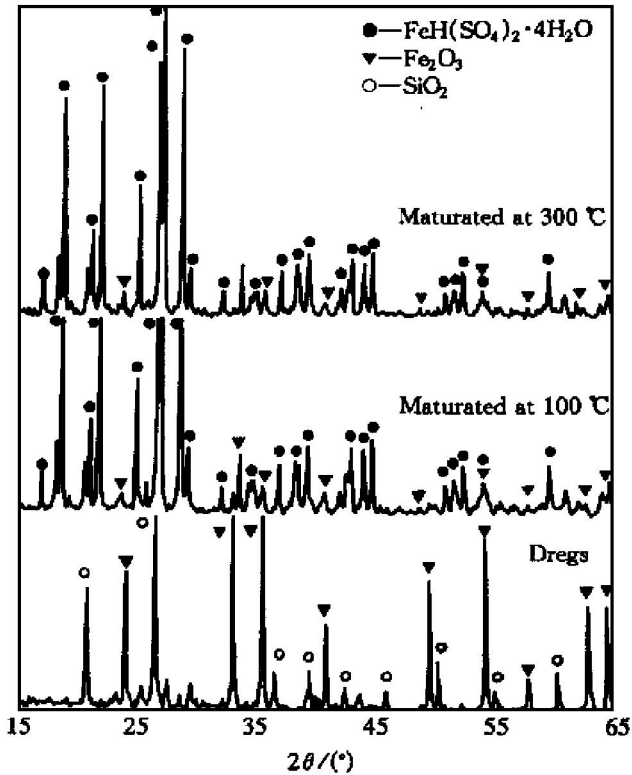


图 8 熟化料和滤渣的 X 射线衍射图

Fig. 8 XRD patterns of matured pyrite cinder and solution dregs

回收率列于表 1。由表 1 可知，将烧渣与硫酸混合经过熟化处理后，铁的回收率大大提高，其回收率达到 90% 以上。由此说明烧渣经过熟化处理提高了烧渣中铁氧化物的反应活性。从反应现象来看，当硫酸浓度为 37.5% 和 98%，反应均比较缓慢；当硫酸浓度为 75% 时，反应迅速并放出大量的热，产生沸腾和固化现象。这说明烧渣与硫酸混合时，其反应速度随溶液中的 H^+ 浓度增加而增加。

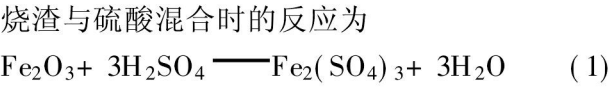
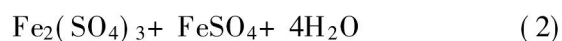


表 1 不同条件下硫铁矿烧渣与硫酸反应现象及铁回收率

Table 1 Reaction phenomenon of mixing pyrite cinder with H_2SO_4 and iron recovery rate at different reaction conditions

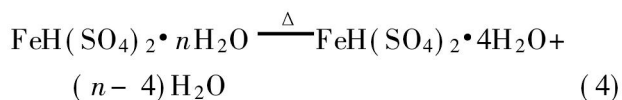
Reaction conditions	Phenomenon while mixing pyrite cinder with H_2SO_4	Iron recovery rate/ %
37.5% H_2SO_4 , $R = 1.1$, 80 °C, 3 h	Reacted very slowly, not solidified	43.24
75% H_2SO_4 , $R = 1.1$, adding 300 mL water and stirring at 80 °C for 3 h after mixing pyrite cinder with H_2SO_4	Boiled up to 140 °C, solidified	57.90
75% H_2SO_4 , $R = 1.1$, maturing at 200 °C for 1 h, adding 300 mL water and stirring at 80 °C for 2 h	Boiled up to 140 °C, solidified	83.32
98% H_2SO_4 , $R = 1.1$, maturing at 200 °C for 1 h, adding 300 mL water and stirring at 80 °C for 2 h	Reacted slowly up to 130 °C, hardly solidified	76.61
75% H_2SO_4 , $R = 1.2$, maturing at 300 °C for 2 h, adding 300 mL water and stirring at 80 °C for 2 h	Boiled up to 145 °C, solidified	91.10



随着硫酸浓度的增加, 反应速度加快, 并产生固化现象, 其反应式可表示为



熟化处理增加了烧渣中铁氧化物的反应活性, 提高了烧渣的铁回收率。在熟化过程中球形颗粒的烧渣变成规则晶状体, 并有 $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 生成, 但仍有 Fe_2O_3 存在。此时其反应为



4 结论

1) 通过熟化处理, 烧渣中铁的回收率明显增加并可达到 90% 以上。实验结果说明熟化处理可提高烧渣中铁氧化物的反应活性。

2) 影响烧渣熟化的因素主要有温度、时间、硫酸浓度、硫酸用量等。提高熟化温度、熟化时间以及硫酸用量有利于铁回收率提高。一般熟化温度为 100~300 °C, 熟化时间 1~2 h, 硫酸用量控制在理论用量的 1~1.2 倍, 硫酸浓度过高或过低均不利于铁的回收, 一般控制在 65%~85% 之内。

3) 熟化处理后, 熟化料为规则的晶状体。X 射线衍射证实熟料有新物质 $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 生成, 但仍有 Fe_2O_3 存在。

[REFERENCES]

- [1] PENG Tian-jie (彭天杰), YU Wen-tiao (余文淘), YUAN Qing-lin (袁清林), et al. Technical Manual of

Industry Pollution Control(工业污染治理技术手册)[M]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press, 1985.

- [2] SHANG Zhi-min(商志民), SONG Bao-shan(宋宝山) and LI Liu-ji(李留记). 硫铁矿烧渣制砖的实验[J]. Sulfuric Acid Industry(硫酸工业), 1989(4): 51-56.
- [3] FANG Yu-sheng(房裕生) and ZHANG Hua(张花). 硫铁矿烧渣湿法脱硫及伴生有价金属的提炼方法[P]. CN1074947, 1993-08-04.
- [4] WANG Xing-yin(王兴印) and LI Jian-zhou(李建国). 利用硫酸厂焙烧废渣提取银初步探讨[J]. Shanxi Chemical Engineering(陕西化工), 1992(3): 44-47.
- [5] HU Bi-rsheng(胡宾生) and ZHANG Jing-zhi(张景智). 铜陵地区硫酸渣的综合利用[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1997, 7(Suppl. 1): 382-386.
- [6] ZENG Heng-xing(曾恒兴). 铁资源的综合利用[J]. The Chemistry World(化学世界), 1993(12): 619-623.
- [7] SONG Ping(宋平), SUN Pei-shi(孙佩石) and WU Xiao-min(吴小明). 硫铁矿烧渣制取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 研究[J]. Sulfuric Acid Industry(硫酸工业), 1989(3): 52-53.
- [8] LIU Li-san(刘立三). 化成法硫酸酸解硫铁矿渣[J]. Sulfuric Acid Industry(硫酸工业), 1995(2): 51-52.
- [9] WEN Pu-hong(温普红) and SONG Zhou-zhou(宋周周). 以硫酸渣为原料制备铁黑工艺研究[J]. Inorganic Chemical Industry(无机盐工业), 1994(1): 31-33.
- [10] MIAO Mao-qian(苗茂谦), GUO Han-xian(郭汉贤), LIANG Sheng-zhao(梁生兆), et al. 硫铁矿灰活化途径及在脱硫方面的应用前景[J]. Environmental Protection of Chemical Engineering(化工环保), 1989, 9(3): 157-163.

Maturation of pyrite cinders and its mechanism

ZHENG Ya-jie, CHEN Bai-zhen, GONG Zhu-qing, CHEN Wen-mi
(Metallurgical Physical Chemistry Institute, Central South University,
Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] The maturation of pyrite cinders for recovering iron and its mechanism were studied. The rate of iron recovery of pyrite cinders is up to 90% by maturation treatment after pyrite cinders mixing with sulfur acid. Higher rate of iron recovery can be obtained when maturation temperature is 100~300 °C, maturation time 1~2 h, sulfur acid 1~1.2 times of theoretical quality and concentration of sulfur acid 65%~85%. SEM demonstrated that the globular cinders become crystal grains after maturation. XRD analysis proved that $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is produced after maturation.

[Key words] pyrite; cinder; maturation; mechanism

(编辑 袁赛前)