

高硅硫酸锌溶液脱硅的方法^①

莫鼎成 唐志红

(中南工业大学化学系, 长沙 410083)

关影莲

(湖南大学环工系, 长沙 410082)

夏毅萍

(广州钢铁厂研究所, 广州 510381)

摘要

用铁粉、铁粉+炭粉、铁粉+炭粉+絮凝剂的方法研究了从高硅硫酸锌溶液中脱硅的效果; 讨论了脱硅的机理; 考察了溶液的酸度、温度、陈化时间和添加剂加入量的影响。结果表明: 采用铁粉+炭粉+3号絮凝剂, 控制pH值为5、温度为55~65℃、陈化时间为6h, 能去除溶液中99%以上的硅, 并获得良好的过滤速率。

关键词: 高硅硫酸锌 铁炭粉法 脱硅

在处理高硅氧化锌矿或高硅硫化锌矿的焙烧产品时, 常得到含SiO₂高的硫酸锌溶液, 它在酸度较高时以溶液的形式存在, 而当pH值增大到4~5时就形成硅凝胶, 使固-液分离成为不可能。很多从含SiO₂高的硫酸锌溶液中除SiO₂的方法, 包括高压法、高温结晶法、分段浸出法和加絮凝剂法, 均未达到深度脱硅、便于过滤分离和经济方便的效果^[1-4]。

1987年日本公布的一处理半导体厂含SiO₂废水的专利指出^[5], 可用加入铁粉的方法使SiO₂含量由1000mg/L降到2mg/L, 但该废水中SiO₂含量远低于处理高硅锌矿的溶液。本文根据铁粉(屑)法处理低浓度SiO₂废水的经验, 探索了用该法处理高硅溶液的可能性。

1 实验原理

用铁炭粉处理高硅硫酸锌溶液的原理是利用该体系的电学性质。当铁和炭的混合颗粒浸没在水溶液中时, 铁与炭之间形成小原电池, 在其周围产生电场。利用铁-炭粒可产生1.2V左右的电位差^[6], 有利于胶体硅的沉积。

在酸性条件下, 金属铁与酸反应生成Fe²⁺和Fe³⁺; 当pH值提高时, 则会形成Fe(OH)₂与Fe(OH)₃, 它们既可发挥专属吸附而起凝聚脱稳的作用, 又可发挥粘结构架桥以及卷扫絮凝的作用, 把生成的硅胶凝聚下来。此外, 新生成的Fe²⁺具有较强的吸附絮凝活性, 能吸附溶液中的硅胶及其它杂质。

2 实验方法

用化学纯试剂制备高硅硫酸锌溶液, 溶液中含SiO₂ 23g/L、Zn²⁺ 43.43g/L, 制备后溶液的pH值保持1.5~2.0。铁粉采用含铁不低于98%的分析试剂级还原铁粉; 炭粉粒度约150目左右, 由石墨块磨细制成。实验在501型精密恒温水浴中进行, 所得的溶液用EDTA容量法分析锌含量, 用硅钼蓝比色法分析硅。

3 结果与讨论

实验研究了絮凝剂的选择、铁粉与炭粉的

① 收稿日期: 1993年9月28日; 修回日期: 1993年12月3日

加入量、溶液的 pH 值、溶液温度和陈化时间等五个因素的影响,结果以溶液的脱硅率、锌的回收率及过滤速率等表示。本文中的过滤速率是在 8.0 kPa 压差、渣液混合物体积为 300 mL 左右的条件下测得的;计算中的过滤时间是指从开始过滤到滤饼开裂所用的时间。计算中忽略了温度、滤纸厚度、滤饼层厚度及滤液系数等的影响。

实验结果见表 1~5。表 1 比较了单独使用铁粉、铁粉+炭粉的混合物以及铁粉+炭粉+絮凝剂的效果。添加的絮凝剂采用聚合硫酸铁或 3[#]絮凝剂。结果表明所有四个试验的脱硅率均在 99% 以上,并有良好的锌回收率。过滤速率以铁粉+炭粉+3[#]絮凝剂(PAM)为最好,其次为铁粉+炭粉和铁粉+炭粉+聚合硫酸铁(PFS),单独使用铁粉的效果最差,其原因可能与二氧化硅的聚集情况有关。3[#]絮凝剂有良好的助凝效果,使已絮凝的二氧化硅长得结实,从而提高了过滤速率。

表 2 为使用不同铁、炭粉添加量的影响。在试验中保持 Fe/C 重量比约为 15,从过滤速率、脱硅率和锌的回收率等综合考虑,加入铁粉量为 9 g/L、炭粉量为 0.6 g/L 时,实验效果最好。这是因为铁、炭粉的加入除了有助于溶液中的凝聚作用外,还能改善滤渣的渗透性,机械地改善了过滤条件;但当铁粉和炭粉超过一定数量后,对过滤速率就没有影响了。

表 3 为溶液的 pH 值对脱硅率、锌回收率及过滤速率的影响。在 pH 值小于 5 时,脱硅率有明显的降低;而当 pH 值达 5.5 时,虽然脱硅率仍达 99.10%,但由于溶液中锌盐的析出而使锌的回收率有所下降。pH 值的大小对

过滤速率几乎没有影响。

温度的影响见表 4。在所研究的温度范围内,温度对脱硅率和锌回收率的影响都不大,主要是对过滤速率的影响。在一定的温度范围内,升高温度使溶液粘度下降、过滤速率增大;继续提高温度,影响就很小了。

沉淀经放置一段时间后,过滤性能将有所改善。我们观察了经处理后的高硅硫酸锌溶液陈化时间的效果(见表 5),发现:当陈化时间达 6 h 后,过滤速率增大到最大值,然后保持稳定不变;陈化时间对脱硅率和锌回收率没有影响。这里讨论的陈化时间影响是对 55℃ 而言,升高温度可能使陈化时间大为缩短。我们在 70℃ 和 80℃ 用 10 g/L 铁粉对高硅硫酸锌溶液进行脱硅处理,所得的沉渣极易过滤。

目前,对铁粉或铁粉+炭粉脱硅机理的研究还很少。用铁粉加炭粉处理工业废水的机理,一般有三种:

(1) 铁粉与酸作用生成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 有可能进一步氧化为 Fe^{3+} , 在酸度减小时成 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 析出,同时吸附胶体颗粒或金属离子。

(2) 铁粉本身具有吸附能力,在与炭粉共存时,形成铁-炭原电池,胶粒被电力吸附在铁粒表面。

(3) 新生成的 Fe^{2+} 具有很强的吸附能力和絮凝作用,从而沉降胶粒。

根据实验观察到的下列现象,可确定脱硅作用是由于(2)和(3)的结果:

铁粉溶于酸中有氢气放出,阻碍了 Fe^{2+} 进一步氧化为 Fe^{3+} 。 Fe^{3+} 的不存在,可由脱硅后溶液无色、且隔一天后被空气中的氧所氧化变

表 1 添加剂种类对脱硅过程的影响

编号	实 验 条 件									实 验 结 果		
	铁粉量 /g·L ⁻¹	炭粉量 /g·L ⁻¹	PFS 量 /mg·L ⁻¹	PAM 量 /mg·L ⁻¹	SiO ₂ 含量 /g·L ⁻¹	锌含量 /g·L ⁻¹	温度 /℃	pH	陈化时间 /h	过滤速率 /m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹	脱硅率 %	锌回收率 %
1	9	—	—	—	23.00	43.43	55	5	5	0.19	99.38	81.09
2	9	0.6	—	—	23.00	43.43	55	5	5	0.44	99.39	93.50
3	9	0.6	143	—	23.00	43.43	65	5	6	0.48	99.47	88.64
4	9	0.6	—	1.9	23.00	43.43	65	5	6	0.74	99.35	97.21

表2 铁粉和炭粉添加量对脱硅过程的影响

编号	实验条件*		实验结果		
	铁粉量 /g · L ⁻¹	炭粉量 /g · L ⁻¹	过滤速率 /m ³ · m ⁻² h ⁻¹	脱硅率 %	锌回收率 %
5	6	0.4	0.01	99.40	84.8
6	7.5	0.5	0.21	99.47	94.33
7	9	0.6	0.73	99.62	97.61
8	10	0.7	0.74	99.62	98.10
9	12.5	0.8	0.74	99.45	98.00

* PAM用量 1.9mg/L; SiO₂含量 23.00g/L; 锌含量 43.43g/L; pH值 5.2; 温度 55℃; 陈化时间 4h.

表3 溶液 pH 值对脱硅过程的影响

编号	实验条件*			实验结果		
	温度 /℃	pH	陈化时间 /h	过滤速率 /m ³ · m ⁻² h ⁻¹	脱硅率 %	锌回收率 %
10	60	4.5	6	0.71	90.11	91.72
11	60	5.2	6	0.73	99.46	93.18
12	60	5.5	6	0.75	99.10	78.90

* 铁粉用量 9g/L; 炭粉用量 0.6g/L; PAM用量、SiO₂及锌含量同表2.

表4 温度对脱硅过程的影响

编号	实验条件*			实验结果		
	pH	温度 /℃	陈化时间 /h	过滤速率 /m ³ · m ⁻² h ⁻¹	脱硅率 %	锌回收率 %
13	5.0	13	6	0.29	99.40	97.03
14	5.0	45	6	0.44	99.37	97.64
15	5.0	55	6	0.71	99.39	97.09
16	5.0	65	6	0.74	99.21	97.21
17	5.0	75	6	0.75	99.54	94.00

* 铁粉、炭粉及 PAM 用量、SiO₂ 及锌含量均同表 3.

表5 陈化时间对脱硅过程的影响

编号	实验条件*			实验结果		
	温度 /℃	pH	陈化时间 /h	过滤速率 /m ³ · m ⁻² h ⁻¹	脱硅率 %	锌回收率 %
18	55	5.0	3	0.43	99.02	96.21
19	55	5.0	4	0.68	99.31	97.13
20	55	5.0	6	0.73	99.45	97.08
21	55	5.0	8	0.74	99.55	96.34
22	55	5.0	10	0.73	99.52	96.53

* 铁粉、炭粉及 PAM 用量、SiO₂ 及锌含量均同表 3.

成浅黄色并有少许 Fe(OH)₃ 的沉淀所证实。

形成 Fe(OH)₂ 沉淀的 pH 值在 6~8 之间, 本实验条件下不可能有 Fe(OH)₂ 形成。

我们曾在两个完全相同的条件下进行脱硅实验, 一个溶液中加入 FeSO₄, 另一个加入铁粉。随着溶液 pH 值的升高, 前者生成凝胶, 后者形成易过滤的沉淀, 表明新生态的 Fe²⁺ 不同于向溶液中加入铁盐而产生的 Fe²⁺, 前者具有良好的絮凝作用。

炭粉的加入除能机械改善过滤性能外, 还有一定电化学作用。实验发现: 溶液中加入铁粉后会生成细小的沉淀, 而加入铁炭粉则生成少量白色长约 2.5mm 宽约 2mm 的块状物, 使过滤速率增加。

用铁炭粉从高硅溶液中脱硅, 可一次脱得彻底, 并可得到满意的过滤速率, 锌的回收率也良好, 金属铁粉(屑)可以回收再用, 是一种简单经济的脱硅方法。该方法用于处理矿山含硅废水亦获得良好的效果, 但其过程机理尚需进一步研究。

脱硅过程可概括为: 调控 pH 值, 使硅胶析出, 加入絮凝剂使其长大分离。添加的絮凝剂不仅限于铁粉、炭粉和 3[#] 絮凝剂, 加入其它合适的絮凝剂也可取得同样效果。

参考文献

- 1 余楚江. 重有色冶炼, 1980, (2): 23-33.
- 2 Марьянс Е. В. 有色冶炼, 1983, (10): 14-17.
- 3 Yin C Q. In: Proceedings of the first international conference of hydrometallurgy. Beijing, 1989, 151-159.
- 4 杜澍芝. 见: 全国第二届湿法冶金第三届有色冶金物理化学学术会议论文集, 上册, 长沙, 1991. 444-461.
- 5 JP 62 91 288.
- 6 全 夔, 杨凤林. 工业水处理, 1989, (6): 7-11.