



化学法处理黄铁矿烧渣的新工艺

吴德礼¹, 朱申红², 马鲁铭¹

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092;

2. 青岛建筑工程学院环境与市政工程学院, 山东 青岛 266033)

摘要:实验证明化学法处理黄铁矿烧渣非常有效,能够明显降低烧渣中硫的含量并且提高烧渣铁品位,较好地解决了多年来困扰着人们的烧渣脱硫难的问题,可以将黄铁矿烧渣开发为合格的铁精粉。本文重点探讨了化学法处理黄铁矿烧渣的机理问题,指出黄铁矿烧渣经过化学法处理后,铁品位明显提高的主要原因是由于含铁矿物的不溶解和其他不含铁矿物的溶解所致,而硫含量显著降低主要是水洗和药剂的作用。

关键词:黄铁矿烧渣;工业废弃物;综合利用

中图分类号:TQ111.19 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2005)01-0034-05

黄铁矿烧渣又称为硫酸渣,是化工厂利用黄铁矿(FeS_2)生产硫酸时排出的所谓“废渣”。黄铁矿精矿在制酸过程中经沸腾炉焙烧后,绝大部分S已转变成 SO_2 ,并生成 H_2SO_4 ,而少量S和几乎全部Fe及原来存在于精矿中的其他杂质元素均残存于烧渣中。所以烧渣中主要成分为Fe,一般含量在30%~50%,另外还含有硅、钙、镁、硫等其他元素,主要矿物为磁铁矿、赤铁矿、石英等^[1]。烧渣成份复杂,能通过各种途径造成对大气、土壤、水体的污染,直接或间接危及生态平衡和人体健康^[2],但同时它又是一种宝贵的二次资源,所以大量的尾渣如不及时处理利用,不仅造成环境污染,还会造成资源的浪费。

1 烧渣特性和利用现状

1.1 烧渣特性

由于黄铁矿烧渣是黄铁矿在900℃左右焙烧后的产物,已不再是天然矿物,其物化性质有了很大改变。烧渣中磁铁矿和赤铁矿与脉石之间多以连生体形式存在。磁铁矿、赤铁矿呈浸染状、蜂窝状被细小的脉石充填以及磁铁矿、赤铁矿呈皮壳状包裹着脉石,烧渣中矿物这种复杂的连生结构严重影响选别精矿品位的提高^[3]。采用弱磁选工艺提取磁铁矿时,由于烧渣中磁铁矿的疏松结构使之形成强烈的磁团聚,使脉石夹杂现象严重,大量脉石进入磁选精矿中。由于烧渣中铁矿物密度较天然铁矿物密度低,铁矿物多呈蜂窝状结构,其与脉石矿物的密度差较小,使重选工艺分选效果很差。如应用反浮选工艺虽可以取得一定的分选效果,但脉石很难上浮,仍

收稿日期:2004-01-19

基金项目:山东省青岛市自然科学基金资助项目(03-2-JZ-10)

作者简介:吴德礼(1977-),男,同济大学在读博士生,主要研究方向:环境污染防治与废物资源化再利用。

不能获得理想的分选指标^[3]。

1.2 烧渣利用现状

我国从上世纪 60 年代起就开始了黄铁矿烧渣利用的研究,但由于烧渣品位较低,成分复杂,故迄今为止仍未找到在技术、经济上均可行的利用方法。据资料统计,国内黄铁矿烧渣利用工作开展缓慢,仅利用了三分之一左右^[4]。目前,除部分低硫烧渣用于炼铁,做助熔剂用于水泥生产,做掺和料用于建筑工程外,大部分未得到合理利用。而国外对黄铁矿烧渣的利用很重视,日本黄铁矿烧渣的利用率为 70%~80%,美国为 80%~85%,西班牙、西德接近 100%^[1]。在国外,对于黄铁矿烧渣的利用大部分是将其进行焙烧后再结合其他分选工艺将其开发为铁精粉作为炼铁原料,而我国黄铁矿烧渣由于大部分铁含量较低、硫含量较高,难以分选而未能得到很好的应用,焙烧工艺复杂,成本较高也不太适合我国国情。

2 化学法处理黄铁矿烧渣新工艺

化学法处理黄铁矿烧渣是根据化学选矿的原理开发出来的处理黄铁矿烧渣的新工艺^[5]。通过化学法处理,可以将黄铁矿烧渣开发为合格的铁精粉,其具体处理工艺如图 1 所示。

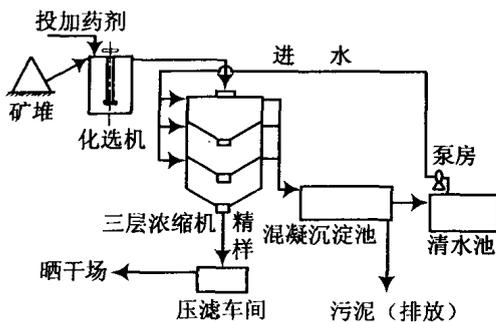


图 1 化学法处理黄铁矿烧渣工艺流程

黄铁矿烧渣首先在化选槽中进行化学药剂浸洗,然后进入三层深缩机中用清水清洗,处理后的精样经压滤后送往晒干场进行晒

万方数据

干,清洗液可经混凝沉淀后循环使用。通过药剂选择、矿浆浓度、浸洗时间、清洗时间、清洗浓度等一系列的条件实验和正交实验,得出了该工艺的最佳条件为:药剂:王水,药剂浓度:1.6% (体积比),矿浆浓度:50%,浸洗时间:90min,清洗浓度:20%,清洗次数:4次。按照图 1 所示的工艺流程和所确定的最佳实验条件进行实验,可得到表 1 所示的结果,烧渣经过处理后完全能达到铁精粉的要求($S < 0.5\%$, $TFe > 60\%$)。该工艺较好地解决了多年来一直困扰着人们的硫酸渣脱硫难的问题,并且工艺简单、投资省,处理成本低,处理每 t 烧渣成本 90 元左右,并且 1t 硫酸渣可生产 0.9t 铁精粉,铁的回收率更是高达 98%,而每 t 铁精粉市售价 200 元左右,所以有很好的经济效益。

表 1 化学法处理黄铁矿烧渣的实验结果

样品	Fe 品位 /%	S 含量 /%	Fe 回收率 /%	S 去除率 /%
原样	57.76	1.63	100	0
精样	62.04	0.21	98.02	87.12

3 化学法处理烧渣的机理分析

化学法处理黄铁矿烧渣是一种非常有效的方法,它避免了使用焙烧、磁选、浮选、重选等传统选矿方法,工艺过程简单,其作用原理还在积极的研究之中,就目前的研究认为主要是以下几种作用的结果。

3.1 药剂的作用

在该实验中所选用的药剂主要是王水(盐酸和硝酸 3:1 混合物),药剂在化学法处理黄铁矿烧渣中起了很重要的作用,它对于烧渣中铁含量的增加和硫含量的降低都是非常有效的。

3.1.1 促进 CaSO_4 的溶解

由 X 衍射分析和硫的物相分析证明,烧渣中含有一定量的硬石膏(CaSO_4)。而且烧渣中以 CaSO_4 形式存在的硫占烧渣中总硫的比例为 29.57%,所以 CaSO_4 的去除与否

会严重影响烧渣中最后总硫的含量。而 CaSO_4 是一种微溶性硫酸盐, 常温下其溶解度很小。所以单纯用水清洗难以有效的溶解 CaSO_4 , 不能使硫含量降到很低。而实验和理论分析证明, 王水、盐酸等药剂能积极地促进 CaSO_4 的溶解。西南石油学院的尹忠等同志^[6]曾做过硫酸钙在盐酸和氯化钠水溶液中的溶解度实验, 证明 CaSO_4 的溶解度会随着盐酸和氯化钠浓度的升高先增大后减小。图 2 为 CaSO_4 在王水溶液中的溶解度曲线。由图 2 可以看出, 王水也能明显增大 CaSO_4 的溶解度, 而且效果要比单独加入盐酸时好。当加入王水处理黄铁矿烧渣时, 可溶解的 CaSO_4 就会大大增加, 因此也就会显著降低烧渣中总硫的含量。

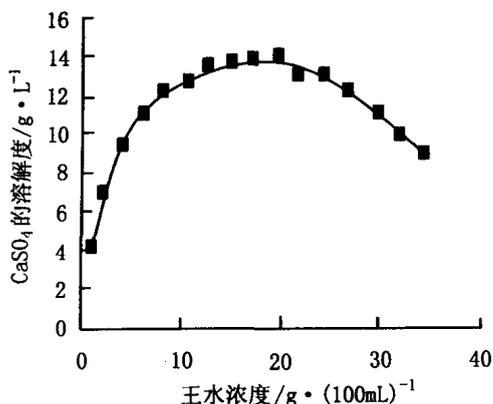


图 2 CaSO_4 在王水溶液中的溶解度变化

3.1.2 王水与金属硫化物的反应

金属硫化物是黄铁矿烧渣中硫的另一种主要赋存状态, 而大部分的金属硫化物是不溶于水和非氧化性稀酸的。但它们中的大部分却能溶于稀硝酸^[7], 如黄铁矿 (FeS_2)、方铅矿 (PbS)、闪锌矿 (ZnS)、辉铜矿 (Cu_2S)、磁黄铁矿 (Fe_{1-x}S)、铜蓝 (CuS)、辉锑矿 (Sb_2S_3)、针硫镍矿 (NiS) 等。这是由于硝酸具有强氧化性, 能与它们发生氧化还原反应。而王水是由盐酸和硝酸按 3:1 的比例混合而成, 但两者之间将发生化学变化^[8], 并不是盐酸与硝酸的简单物理混合, 所以王水中

万方数据

还有 Cl_2 、 NO_2 等强氧化剂, 因此具有更强的氧化性, 可以更好地将含硫金属矿物氧化溶解。另有资料报道, NO_3^- 在酸性介质中, 同时有 Cl^- 存在时, 会有更强的氧化能力。如曹顺福等人^[9]运用热力学讨论得出, HgS 既不溶于非氧化性稀酸 (如 HCl 、 H_2SO_4 等) 也不溶于氧化性稀酸 HNO_3 等, 但它却溶于王水。这其中一部分原因是王水中的 NO_3^- 有着更强的氧化性。

通过热力学吉布斯函数计算也可得知, 黄铁矿烧渣中的大部分含硫金属矿物都能溶于王水溶液, 所以可进一步降低烧渣总硫的含量。

3.1.3 与碱性氧化物的反应

黄铁矿烧渣是由天然矿物在高温下焙烧而产生的, 其中含有一定量的碱性氧化物, 如 MgO 、 CaO 等。由于王水的加入会增加浸洗液的酸性, 所以这些碱性物质会与浸洗液中的酸发生反应生成 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 而溶解, 从而使其转移到液相, 这样大大减少了烧渣中的很多杂质, 使烧渣的总质量减少。而烧渣中的含 Fe 矿物主要为赤铁矿和磁铁矿, 其赋存状态如表 2 所示。

表 2 黄铁矿烧渣中 Fe 的赋存状态

项目	赤铁矿中的铁	磁铁矿中的铁	硫化矿物中的铁	硅酸盐中的铁	合计
含量 / %	55.50	1.16	0.32	0.78	57.76

查化学手册^[10]可知, 赤铁矿和磁铁矿在常温下难溶于稀酸, 溶解非常缓慢, 而且烧渣中的铁矿物是由天然矿物在 900°C 左右的高温下焙烧而产生的, 其活性降低, 并且赤铁矿和磁铁矿的物化性质也已有了很大的改变, 更难溶于稀酸溶液当中。所以在常温下, 烧渣中的含铁矿物基本上不溶于稀王水溶液中, 烧渣中的 Fe 元素也就基本没有损失, 实验结果也证明了这一点。经检测清洗液中铁离子的浓度非常低, 清洗液中 Fe 元素的总量仅为烧渣中 TFe 的 1.031%。所以化学法处

理黄铁矿烧渣时,烧渣中含铁矿物基本没有溶解,铁几乎没有损失,而烧渣中的不含铁矿物却有很多发生了溶解,导致烧渣总质量减少,从而提高了铁的品位,铁品位提高了4.28%,达62.04%。而且铁的回收率也非常高(98.02%)。最关键是该工艺方法能够很好的脱除烧渣中的硫,从而解决了烧渣脱硫难的问题。

3.2 水洗的作用

水洗是化学法处理黄铁矿烧渣工艺的关键,实验中发现酸浸后的烧渣,如果用清水清洗3~4次,烧渣中的硫含量能够从0.912%降低到0.221%,硫去除率从43.46%上升到86.30%,所以水洗的作用是非常明显的。

3.2.1 可溶性物质的溶解

用化学法处理黄铁矿烧渣时,产率为90.94%,而尾矿产率仅为1.67%。所以有7.39%的物质发生了溶解反应,发生溶解反应的物质包括两大类,一类是水溶性盐类,如 Na_2SO_4 、 MgSO_4 、部分 CaSO_4 等。另一类是烧渣中部分物质与浸洗液中的酸发生反应而溶解。如烧渣中含有的 MgO 、 CaO 等碱性物质会与浸洗液中的酸发生反应生成 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 而溶解。经过对烧渣中硫的物相分析可知,烧渣中的硫主要是以硫酸盐形式存在,约占总硫的86.11%。而其中又有一大部分为可溶性硫酸盐,约占总硫的56.54%。一些可溶性硫酸盐如 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 MgSO_4 等在1000℃以下是稳定的^[10],而硫酸渣是由天然矿物在900℃左右的温度下焙烧产生的,所以烧渣中存在的 Na_2SO_4 、 MgSO_4 等仍为水溶性盐类。因此在进行浸洗处理时,烧渣中的可溶性硫酸盐就会溶解于水中,同时硬石膏(CaSO_4)也微溶于水,从而大大降低硫的含量。所以只用清水处理烧渣时,S的含量也有一定程度的降低。物质的溶解不但大大降低了烧渣中硫的含量,同时也提高了烧渣铁的品位。

3.2.2 可溶性物质的去除

万方数据

可溶性物质溶解到水中只是去除了其中的一部分,要完全去除,还必须对烧渣进行多次冲洗,这是因为可溶性含硫物质在矿浆中大量存在,如果不用清水清洗,则湿烧渣经烘干后,水分蒸发掉,可溶性含硫物质如 Na_2SO_4 、 MgSO_4 、 CaSO_4 等又结晶析出,转变成固体存留于烧渣中,并没有得到有效去除。因此添加药剂处理后的湿烧渣必须经过水洗,以把可溶性 SO_4^{2-} 等物质洗掉。而且需要一定的水洗次数,以增大传质动力,使清洗更彻底。经过清洗三四次后,烧渣中的含硫可溶物已基本转移到上清液中,从而达到去除的目的。同样经过清洗后,由于清洗掉的可溶性盐中几乎不含铁,但是烧渣的总质量减少,所以提高了铁的品位。由于烧渣中含铁量高,总质量的减少并不是很多,所以铁品位的提高不是很明显。而硫的含量总共仅1.63%,洗掉的一小部分可溶盐中硫含量又很高,所以对硫的去除影响较为明显。但是无论是富集铁还是去除硫,水洗都起了很重要的作用。

4 结 语

1. 黄铁矿烧渣是一种可利用的二次资源,我国对其还缺乏合理的利用技术,与国外相比我国烧渣的利用率还很低,有着较大的差距,应当积极开展研究黄铁矿烧渣的利用技术,采用新工艺新方法将其进行资源综合利用。

2. 实验证明化学法处理黄铁矿烧渣是一种非常有效、成本低廉的综合利用技术,它避免了使用复杂的分选工艺,使用简单的方法就可以将烧渣开发为铁精粉作为炼铁原料,实现废物综合利用。

3. 化学法处理黄铁矿烧渣的机理主要是药剂和水洗的作用,所以应对更合适的药剂、烧渣工艺矿物学、脱硫机理等方面进一步进行研究,便于该方法早日实现工业化生产。

参考文献:

砷化镓废渣生产氧化镓的试验研究

张向京¹, 刘迎祥¹, 田学芳²

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018;

2. 河北威远集团石家庄化工厂, 河北 石家庄 050031)

摘要:通过浸取、除杂、中和沉淀、煅烧等工艺对砷化镓废渣制备氧化镓进行了试验研究,并确定了较佳的工艺条件。试验结果表明,所得氧化镓产品其纯度为99.2%,总收率为73.2%。

关键词:氧化镓; 砷化镓; 废渣; 回收

中图分类号:TF843.105 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2005)01-0038-05

镓是一种稀散元素,自然界中几乎没有单一、具有工业开采价值的矿床,它多伴生在

铜、铝、锌和铁矿中,目前主要依靠在冶炼这些金属的过程中回收镓^[1]。随着信息技术

[1]化工部组编. 化工环境保护设计手册[M]. 北京:化学工业出版社,1998:250~263.

[2]胡宾生,等. 铜陵市硫酸渣的综合利用[J]. 环境工程,1996,14(5):53~57.

[3]张德海. 黄铁矿烧渣工艺矿物学研究[J]. 黄金科学技术,1999,7(4~5):102~105.

[4]胡宾生,等. 铜陵硫酸渣磁化焙烧—磁选的试验研究[J]. 矿冶工程,1996,16(3):44~47.

[5]朱申红,等. 化学选矿用于处理黄铁矿烧渣[J]. 化工矿山技术,1997,26(6):37~39.

[6]尹忠,等. 硫酸钙在盐酸和氯化钠水溶液中的溶

解度[J]. 油田化学,1994,11(4):345~347.

[7]谢偶生编. 常用化学试剂手册[M]. 北京:中国医药科技出版社,1991.

[8]王占国. 用王水分解含金矿物的机理探讨[J]. 铀矿地质,1989,5(5):311~315.

[9]曹顺福,等. 硫化汞只能溶于王水的热力学探讨[J]. 西南工学院学报,1999,14(1):71~73.

[10]吉林省冶金研究所编. 金属与矿物原料分析手册[M]. 吉林:吉林人民出版社,1979,136~192.

Chemical Process-A New Technology for Treating Pyrite Cinder

WU De-li¹, ZHU Sheng-hong², MA Lu-ming¹

(1. Tongji University, Shanghai, China;

2. Qingdao Institute of Architecture & Engineering, Qingdao, Shangdong, China)

Abstract: A new chemical process for treating pyrite cinder was proposed in this paper. Results have shown that this process can reduce S content and increase Fe content in the cinder, and resolve the difficulty of removal sulfur from the cinder. In this process, ferrous mineral were dissolved and non-ferrous minerals were not dissolved resulting in raising the content of iron. While water washing and reagent action play an important part in decreasing the content of sulfur.

Key words: Pyrite cinder; Industrial solid waste; Comprehensive utilization

收稿日期:2004-04-21

作者简介:张向京(1970-),男,硕士,讲师,主要从事化学反应工程与工艺方面的研究工作。

万方数据