

表 1 尾矿化学成分/%

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	烧失量
29.36	0.13	3.28	61.8	0.17	0.36	0.83	0.13	0.25	0.03	3.14

置于超级恒温器中,快速搅拌,迅速加入 100g 尾矿,恒温反应一段时间,过滤并洗涤滤渣得到铁盐溶液。尾矿与硫酸反应属于多相反应,搅拌速度、反应时间、反应温度、硫酸浓度以及硫酸用量均影响反应速度和全铁浸出率。

2.2.2 还原结晶实验

在盛有上述酸浸液的三颈瓶中,加入废铁屑(某加工厂的废料),慢速搅拌,恒温器控制反应温度,过滤得硫酸亚铁溶液。将过滤后的 FeSO₄ 溶液置于大烧杯中,放置在带棉套的水槽中冷却结晶,或用冰水冷却结晶,过滤得到绿矾。

3 实验结果及分析

3.1 酸浸实验

3.1.1 温度对浸出率的影响

在浸出时间为 1.5h、硫酸溶液浓度为 40%、硫酸过量系数为 1.3、搅拌速度为 300r/min 时,考察温度对全铁浸出率的影响。实验结果如图 1 所示。

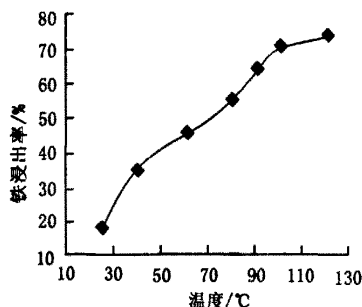


图 1 温度对浸出率的影响

在化学反应中,温度的变化直接影响反应常数 K 的大小。温度增加, K 值也增加,且在高温区,增加的幅度小;在低温区,增加的幅度大。

从图 1 可知,全铁浸出率随反应温度的增加而增加,温度对反应影响很大。在 20~100℃ 之间,全铁浸出率几乎成一条直线上升。在 100℃ 以后,全铁浸出率增长的幅度变缓。故实验温度取 100℃。

3.1.2 搅拌速度对浸出率的影响

反应中,反应物和产物在尾矿颗粒表面和溶液中存在浓度差,搅拌能够促进其扩散,加快反应进

行。在浸出时间为 1.5h、硫酸溶液浓度为 40%、硫酸过量系数为 1.3、反应温度为 100℃ 时,考察不同搅拌速度对浸出率的影响。实验结果如图 2 所示。

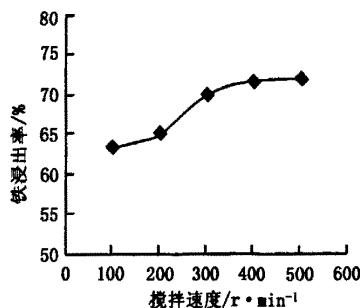


图 2 搅拌速度对浸出率的影响

从图 2 可知,铁浸出率随搅拌速度增加而增加。在 100~300r/min 时,铁浸出率从 63.41% 增加到 70.1%。到 400r/min 时,相对于 300r/min 全铁浸出率增加 1.8%,而到了 500r/min 时,增加甚微。可知在搅拌速度为 400r/min 时,尾矿在溶液中已处于均匀分布状态,并处于强烈对流之中,反应物和产物扩散迅速,因此反应速度快。当大于 400r/min 时,由于体系已处于较好的分布状态,增加转速对铁浸出率影响不大。综上所述,反应搅拌取 400r/min。

3.1.3 硫酸投加量对浸出率的影响

在浸出时间为 1.5h、硫酸溶液浓度为 40%、搅拌转速为 400r/min、反应温度为 100℃ 时,考察不同硫酸过量系数对浸出率的影响,其结果见图 3。

由图 3 可知,增加硫酸的用量,铁浸出率也随之

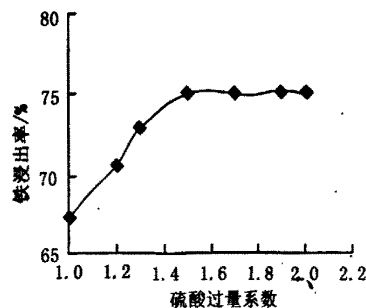


图 3 硫酸投加量对浸出率的影响

增加,在过量系数为 1.5 时指标较好,为 75%。再增加硫酸用量,对铁浸出率贡献不大,且增加了反应成本。故硫酸过量系数取 1.5。

3.1.4 硫酸浓度对浸出率的影响

化学反应中,反应物的浓度是影响反应的重要参数,虽不能影响反应系数 k ,但可以影响反应速度。在浸出时间为 1.5h、搅拌转速为 400r/min、反应温度为 100℃、硫酸过量系数为 1.5 时,考查不同硫酸浓度对浸出率的影响。实验结果如图 4 所示。

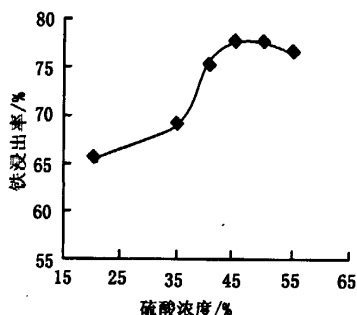


图4 硫酸浓度对浸出率的影响

由图 4 可知,在硫酸浓度为 45% 以内时,铁浸出率随硫酸浓度增加而增大,在硫酸浓度为 45% 时达到最高。当硫酸浓度为 50% 时,相对于 45% 时铁浸出率仅增加 0.4%。从实验现象来看,此时硫酸加入后溶液开始产生糊状,影响了反应物和产物之间的传质,降低了反应速度,故硫酸浓度虽有增加,但铁浸出率几乎没有增加。当硫酸浓度增加到 55% 时,硫酸加入后糊状现象更加明显,严重影响了传质,铁浸出率下降。当硫酸浓度增大到 60% 时,硫酸加入后立即产生固化(结块)现象,反应不能在固液两相间进行。因此,硫酸浓度取 45%。

3.1.5 时间对浸出率的影响

在搅拌转速为 400r/min、反应温度为 100℃、硫酸过量系数为 1.5、硫酸浓度为 45% 时,考察不同反应时间对浸出率的影响,其结果见图 5。

由图 5 可知,随反应时间的延长。铁浸出率不断增加。在反应开始 0.5h 至 1h 之间,铁浸出率增加幅度最大,从 52.05% 增加到 71.59%。1h 至 2.5h 之间铁浸出率增加幅度相对减少,从 71.59% 增加到 82.29%。从 2.5h 延长到 3h,铁浸出率几乎没有增加。从中可以得出,反应在 1h 以内最为剧烈,随时间的延长,反应速度逐渐变缓,到 2h 后,反应基

本结束。实验取反应时间为 2.5h。

3.2 还原实验

3.2.1 时间对还原率及全铁浓度的影响

从上所得酸浸液中的全铁浓度为 48.01g/L, Fe^{2+} 浓度为 2.35g/L, Fe^{3+} 浓度为 45.66g/L。取酸浸液 200mL,铁屑的过量系数为 1.2(考虑残余硫酸),在 50℃ 下反应,考察反应时间对 Fe^{3+} 还原率及全铁浓度的影响。实验结果如图 6 所示。

从图 6 可知,随着反应时间的延长,溶液中全铁浓度、 Fe^{3+} 还原率也随之增加,反应进行到 1h 时, Fe^{3+} 还原率就达到 90%,而全铁浓度继续增加,可知 1h 以后发生的反应主要在残余硫酸和铁屑之间,此时溶液中全铁浓度增加的幅度相对缓慢。到 2h 时,所有反应基本完成,全铁浓度达到较高值,为 125.93g/L。再延长反应时间全铁浓度仅增加 2mg/L, Fe^{3+} 还原率增加也有限,故反应时间选取 2h。

3.2.2 温度对还原率及全铁浓度的影响

取酸浸液体 200mL,反应时间为 2h,铁屑的过量系数为 1.2,考察在不同温度下,全铁浓度和 Fe^{3+} 还原率的变化。实验结果如图 7 所示。

从图 7 可知,在 40 ~ 50℃ 之间,全铁浓度和 Fe^{3+} 还原率基本上呈直线上升趋势。在 50℃ 以后,全铁浓度和 Fe^{3+} 还原率增幅不大。从经济的角度考虑,反应温度选择为 50℃。

3.2.3 铁屑加入量对还原率及全铁浓度的影响

取酸浸液体 200mL,反应时间为 2h,反应温度为 50℃,考察加入不同量的铁屑对反应的影响。实验结果见图 8。

从图 8 可知,随铁屑加入量的增加,溶液中全铁浓度和 Fe^{3+} 还原率也随之增加。在过量系数 0.8 到 1 之间, Fe^{3+} 还原率急剧上升,可知铁屑加入后,优先发生的是 Fe^{3+} 和铁屑之间的还原反应。随铁屑投加量增加,铁屑和硫酸之间也开始剧烈反应。在过量系数 1.2 以后,全铁浓度增加不大,而 Fe^{3+} 还原率呈继续增大的趋势。考虑未反应铁屑可以重复使用,选择投加铁屑的过量系数为 1.4。

3.3 产品检测

将结晶出来的七水硫酸亚铁在 50℃、真空度 13.332KPa 下干燥 2.0h,然后进行测试,其结果见表 2~3。可知,实验制得绿矾质量达到 GB10531-89 一等品标准。

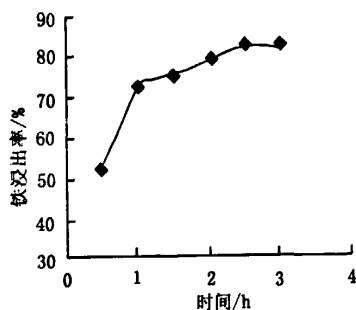


图5 反应时间对浸出率的影响

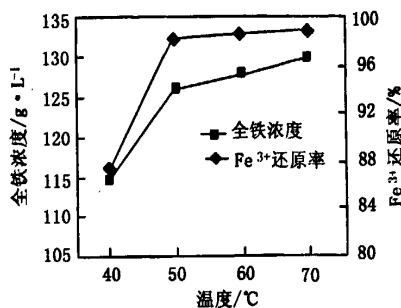


图7 温度对反应的影响

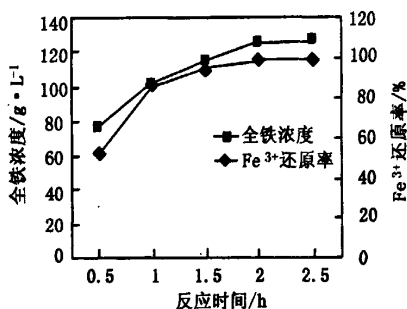


图6 时间对反应的影响

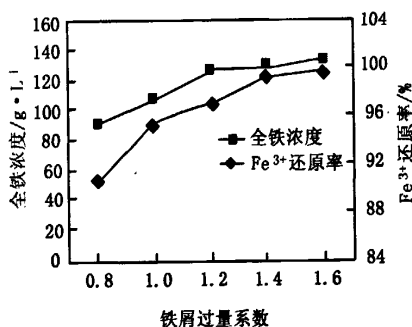


图8 铁屑加入量对反应的影响

表2 产品检测结果/%

项 目	测定值	国标 GB10531-89					
		饮用水处理用			工业用水处理用		
		优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \geq$	94.8	97.0	94.0	90.0	97.0	94.0	90.0
TiO_2 含量 $\leq$	0.009	0.5	0.5	0.75	0.5	0.5	0.75
水不溶物含量 $\leq$	0.005	0.2	0.5	0.75	0.2	0.5	0.75

表3 产品微量元素含量/ 10^{-6}

Pb	PO_4^{3-}	Al	Fe^{3+}	Mn	Si	Ca	Mg
6.1	9.8	18.7	23.2	12.1	6.5	10.1	0.8

4 结 语

酸浸法是一种有效回收赤铁矿尾矿中的铁的方法。当浸出温度为 100°C 、浸出时间为 2.5h、硫酸溶液浓度为 45%、硫酸过量系数为 1.5、搅拌转速为 400r/min 时，赤铁矿尾矿中全铁浸出率达到 82.3%。在反应时间为 2h、反应温度为 50°C 、铁屑过量系数为 1.4 时，还原所得溶液中含全铁浓度为 128.297g/L， Fe^{2+} 浓度为 128.26g/L， Fe^{3+} 还原率为 99.69%。在低于 65°C 、真空度 13.332KPa 下真空干燥

2.0h，实验所得绿矾质量达到了 GB10531-89 一等品标准。采用该方法制取的 FeSO_4 溶液可以作为基本原料，进一步制取其他铁系产品，以实现对赤铁矿尾矿的多用途开发。

参考文献：

- [1]徐宝龙. 赤铁矿的化学合成[J]. 地学前缘, 2000, 3(1): 258.
- [2]王湖坤, 龚文琪, 刘友章. 有色金属矿山固体废物综合回收和利用分析[J]. 金属矿山, 2005, 9(12): 70~72.
- [3]Peter Balaz, Evaboldi Zarova, Marcela Achimovicova. Leaching and dissolution of a pentlandite concentrate pretreated by mechanical activation[J]. Hydrometallurgy, 2000, 57(1): 85~96.
- [4]陈吉春, 陈永亮. 硫铁矿烧渣还原酸浸制取硫酸亚铁

废渣黄石膏配制胶结材和混凝土的研究

刘振东¹, 刘家祥¹, 雷文², 刘军³

(1. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;

2. 北京化工大学机电工程学院, 北京 100029;

3. 河南佰利联化学股份有限公司, 河南 焦作 454191)

摘要:以废渣黄石膏、水泥、石子、砂子、外加剂为原料配制胶结材和混凝土,并对其性能进行了研究。结果表明:加入10%黄石膏的水泥胶砂抗压抗折强度均满足P.042.5水泥的强度指标要求,其凝结时间及安全性合格;采用配比为黄石膏30%、水泥70%、CJ-1高效减水剂1.2%~2.0%可以配制C30混凝土,其抗渗性能达到P12抗渗等级要求。该工艺既可以大量利用废渣黄石膏,又可以解决环境污染问题。

关键词:黄石膏;胶砂;混凝土;抗压强度;抗折强度

中图分类号:TU973 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2007)05-0039-04

1 前言

工业废渣的合理利用是国民经济可持续发展、构建节约型社会的一项重要内容,环保型高效胶结材的开发与利用是当今国际上混凝土技术发展的趋势之一。黄石膏是采用硫酸法生产钛白粉时,为治理酸性废水,加入石灰中和而产生的以二水石膏为主要成分的废渣。文献中常称为钛石膏,本研究中

称为黄石膏。河南佰利联化学股份有限公司每年排放18万t黄石膏,这不但占用大量土地,而且污染环境。黄石膏作为路基材料或与其他工业废渣制备复合胶凝材料的研究较多^[1-9],但利用黄石膏配制混凝土的研究却鲜有报道。本文以水泥、石子、砂子、外加剂、河南佰利联化学股份有限公司的黄石膏等物料为原料配制胶结材和混凝土,并研究了所配制的胶结材和混凝土的性能。

[J]. 矿产综合利用, 2004(3): 42~46.

[5] 龚竹青, 郑雅杰, 陈白珍. 硫铁矿烧渣制备硫酸亚铁及效益估算[J]. 环境保护, 2000(8): 44~46.

[6] 郭秀平, 全文欣, 李朝辉, 等. 某铜矿共生赤铁矿的综合

利用试验研究[J]. 国外金属矿选矿, 2003(11): 42~44.

[7] 张锦瑞. 利用鲕状赤铁矿生产氧化铁红颜料的研究[J]. 金属矿山, 2000(1): 52~57.

Comprehensive Utilization of Hematite Tailings

PENG Hui-qing, AN Xian-wei, YU Sheng-ying

(Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: The hematite tailings were treated by acid leaching-reduction process to reach Recycling, Reducing and Reusing of the solid wastes. The results indicated that when reaction temperature is 100℃, leaching time is 2.5h, agitation intensity is 400r/min, the sulfuric acid concentration of solution is 45% and excess coefficient of sulfuric acid is 1.5, recovery of iron from hematite is 82.3%. In reduction process, when reaction time is 2h, reaction temperature is 50℃ and excess coefficient of iron filings is 1.4, the quality green vitriol can be made.

Key words: Hematite; Acid leaching; Ferrous sulfate

收稿日期: 2007-03-12

作者简介: 刘振东(1977-), 男, 工程师, 硕士研究生, 主要从事建设工程质量检测的技术管理工作。