



关于微波辐照云南煤系高岭岩铁质存在形式的探讨

赵志曼¹, 程赫明¹, 袁波², 宋万明¹, 唐琼¹, 龙英¹

(1. 昆明理工大学建筑工程学院, 云南 昆明 650224; 2. 云南大学测试中心, 云南 昆明 650092)

摘要:与传统煅烧法相比,微波辐照后的煤系高岭土白度有大幅度提高。研究表明:这主要是由于微波辐照和常规煅烧对煤系高岭岩的作用机理不同,导致微波法和常规法煅烧后的煤系高岭土中铁质的存在形式大不相同,煤系高岭岩经微波辐照后其铁质主要以金属 Fe 的形式存在,而通过传统烧结的煤系高岭岩其铁质主要是以 Fe₂O₃、Fe₃O₄ 和 FeO 的形式存在,这意味着对微波辐照煤系高岭土的除铁增白工艺将不同于现有各种传统工艺。

关键词:微波辐照; 煅烧; 铁质存在形式; 传统工艺

中图分类号:TD984 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2009)01-0045-04

1 引言

煅烧高岭土具有纯度高、白度高、堆积密度小、比表面积大、油吸收性良好、光学性能特殊、绝缘性和热稳定性较高的优良物化性能,所以被广泛用于建筑材料、日用陶瓷、塑料、橡胶、搪瓷、造纸、电子、高频陶瓷、石油化工、油墨、光学玻璃、玻璃纤维、化纤、化肥、农药杀虫剂载体以及耐火材料等行业^[1]。美、日、英等发达国家早在上世纪七十年代就已经大量的生产和应用,而我国只是在近几年才开始研究、开发和生产煅烧高岭土,但是无论从性能方面还是从产量方面来讲,与发达国家相比我国在研究和开发煅烧高岭土方面还存在着相当的距离。

目前国内外对煅烧高岭土的需求量也越来越大,已经形成了较严重的供需矛盾。有资料表明:到2010年国内市场对煅烧高岭土的需求量将达到67万t左右;向日本、韩国、东南亚国家和香港地区、台湾地区等周边国家和地区出口优质煅烧高岭土将达到25万t左右。我国煅烧高岭土的原料以煤系高岭岩为主^[2]。结合我国国情,利用煤系高岭岩研制煅烧高岭土已被国内同行所关注。与此同时,探索利用煤系高岭岩研制优质煅烧高岭土新工艺和新方法已迫在眉睫。

煤系高岭岩是一种与煤共伴生的高岭岩,但在实际生产中一般作为煤工业生产的固体废弃物,在我国煤系高岭岩利用率只占当年总排放量的15%。

煤系高岭岩除含有一定量的碳之外,主要是由多水高岭石、蒙脱石、伊利石等粘土类矿物和 SiO₂、Al₂O₃ 以及少量的 TiO₂、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、SO₃、铁质和碳酸盐等物质组成,云南某典型煤系高岭岩主要化学成分如表1所示。据调查和测算,到目前为止,全国的煤系高岭岩累计堆积量在25亿t以上。

表1 云南煤系高岭岩主要化学成分/%

产地	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ti ₂ O
塔甸	55.19	27.58	2.79	0.58
来宾	65.05	24.93	6.49	0.63

云南省煤系高岭岩排放量每年为500~600万t,大量煤系高岭岩的堆放,不仅占用大量的耕地,而且由于风吹雨淋,严重污染环境和水源^[3]。

从云南煤炭工业可持续发展和环境保护考虑,课题组通过对云南省煤系高岭岩的化学成分确定和对煤系高岭岩粉料在传统烧结过程中的行为分析,提出了利用微波辐照技术烧结云南煤系高岭岩。研究表明:通过微波辐照可减少煤系高岭岩原料的细粉碎时间和降低磨细煤系高岭岩的强度,从而减少

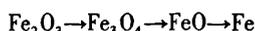
收稿日期:2008-08-04

基金项目:云南省自然科学基金项目(2005E0021M);昆明理工大学人才培养基金项目(2008-715)

作者简介:赵志曼(1962-),女,博士,教授,主要从事环保建材研究。

高。如磁铁矿(Fe_3O_4)是很好的微波吸收材料,在微波加热时对碳热还原反应速率的促进作用就更为明显。另一方面,如赤铁矿(Fe_2O_3)和氧化铁等不是很好的微波吸收材料,则碳在微波加热过程中可以起到掺杂剂的作用,改善铁质的吸波性能。

碳热还原过程中发生的相变可使非损耗性的物料变成损耗性的物料,从而使微波加热过程更为有效。如当温度大于 451°C 时,赤铁矿的还原是分步进行的^[5]:



从表3可以看出, Fe_2O_3 不是很好的微波吸收物质,但在还原过程中产生的 Fe_3O_4 则是一种非常优良的微波吸收物质。由于 Fe_3O_4 的局部高温同时提高了 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ 反应界面温度,因此既促进了 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 ,又促进了 Fe_3O_4 进一步还原成 FeO 。在铁质的还原过程中,从 FeO 还原成 Fe 是最困难的一步,如果 FeO 像 Fe_3O_4 一样是很好的微波吸收物质,对反应将会十分有利。遗憾的是 FeO 不是良好的微波吸收物质。但研究表明:在微波辐照场中,还原出来的金属 Fe 为海绵状,能够吸收一定的微波,而且还可以通过局部电弧使物料加热。因此, $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 反应界面温度

表3 煤系高岭岩中各种矿物的微波辐照升温速度

矿物名称	化学组成	温度/K	时间/s	$\Delta T/\Delta t$
无定形碳 ($1.00\mu\text{m}$)	C	1556	60	21.00
硫化亚铁	FeS	800	100	5.02
磁铁矿	Fe_3O_4	1026	150	4.85
赤铁矿	Fe_2O_3	455	420	0.37
氧化铁	Fe_2O_3	407	270	0.40
黄铁矿	FeS_2	1292	405	2.45

仍然很高,可以保证 FeO 还原成 Fe 。

综上所述,煤系高岭岩经微波辐照后其铁质主要以 Fe 的形式存在,而通过传统烧结的煤系高岭岩其铁质主要是以 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 FeO 的形式存在。故煤系高岭岩经微波辐照后其白度比常规烧结有大幅度提高。经测试,传统烧结的煤系高岭土其白度为73%,而微波辐照的煤系高岭土其白度为84%。

4 结 语

本文对云南煤系高岭岩中的铁质在传统烧结过程中的行为和微波辐照过程中的行为进行了对比分析,结果表明:对于煤系高岭土,与传统煅烧法相比,微波辐照后的煤系高岭土白度大幅度提高。这主要是由于微波辐照和常规煅烧对矿物的作用机理不同,导致微波法和常规法煅烧后的煤系高岭土中铁质的存在形式大不相同,这对进一步采用何种工艺去除高岭土中的铁质提高其白度有着重要的意义。

参 考 文 献:

- [1]吴铁轮.我国高岭土行业现状及发展前景[J].非金属矿,2000(2):5~7.
- [2]毕仲平,罗训樵.我国煅烧高岭土行业现状及发展前景[J].非金属矿,2001(5):5~7.
- [3]云南省经贸厅等.云南省建材工业“十五”期间主要产品结构调整和发展方向研究[R].昆明:云南省经贸厅,2000.
- [4]袁树来.中国煤系高岭岩(土)及加工利用[M].北京:中国建筑工业出版社,2001.
- [5]金钦汉,等.微波化学[M].北京:科学出版社,1999.
- [6]钟声亮,等.微波热法煅烧高岭土的机理研究[J].中山大学学报(自然科学版),2005(3):71~74.

Discussion on the Form of Occurrence of Iron in Yunnan Coal-series Kaolinite after Microwave Radiation

ZHAO Zhi-man¹, CHENG He-ming¹, YUAN Bo², SONG Wan-ming, TANG Qiong¹; LONG Ying¹

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China;

2. Yunnan University, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Compared with conventional sintering process, the white grade of coal-series kaolinite is significantly increased after microwave radiation. The results of this experimental research showed that there are different action mechanisms between microwave radiation and conventional sintering treatment, and thus, resulted in different form of occurrence of iron in the coal-series kaolinite after microwave radiation and conventional sintering treatment. After microwave radiation, the iron occurred in coal-series kaolinite mainly in the form of metallic iron, but, after sintering

treatment, the iron occurred in coal - series kaolinite mainly in the form of Fe_2O_3 , Fe_3O_4 and FeO . This means there is another action mechanism about iron - removal and increasing white grade of kaolinite differing from conventional sintering process.

Key words: Microwave radiation; Sintering; Form of occurrence of iron constituents; Conventional technology

(上接 44 页)

银的浸取率略有下降。因此,合适的搅拌浸出时间为 5h。

3.6 硫酸预浸试验

据文献^[6]介绍,采用硫氰酸盐法浸金时,废渣中的伴生组分 Cu、Zn 可能对金的浸出产生不利影响,因此在用硫氰酸铵浸出前用稀硫酸预浸试样。

在硫氰酸铵浓度为 6%、软锰矿用量为矿粉量的 7.5%、pH 为 1、液固比为 2、搅拌时间为 5h 条件下进行了硫酸预浸与未预浸对比试验。结果表明,经过硫酸预浸和未预浸,金的浸出率分别为 82.5% 和 81%,银的浸出率分别为 41.8% 和 40%。表明该工业废渣中铜、锌的存在对金银的浸出影响不大。

3.7 综合条件试验

由以上条件试验可看出,浸出过程的适宜条件为:硫氰酸铵浓度 6%,软锰矿用量为矿粉量的 7.5%,保持 pH 为 1,液固比为 2,搅拌浸出 5h。按此条件重复进行了 3 次浸出试验,结果见表 3。

表 3 综合条件试验结果

试验号	1	2	3	平均
金浸出率/%	81.3	82.5	81.5	81.77
银浸出率/%	40.6	39.8	41.2	40.53

4 结 论

硫氰酸盐法提金是在酸性溶液中以软锰矿做为氧化剂,硫氰酸铵做为络合剂浸取金银。它具有金的浸取率较高,浸取速度快,毒性低,对环境污染小等优点。试验结果表明,某工业废渣在硫氰酸铵浓度为 6%、软锰矿用量为矿粉量的 7.5%、pH 为 1、液固比为 2、搅拌浸出 5h 的条件下,金银的浸出率可分别达到 81% 和 40%。

参考文献:

- [1] 王学娟,刘全军,王奉刚. 金矿尾矿资源化的现状和进展 [J]. 矿冶,2007,16(2):64~67.
- [2] 于大勇,宫红,姜恒,等. 难浸金矿废渣中金的分析与提取 [J]. 石油化工高等学校学报,1997,10(4):31~33.
- [3] 刘秉涛,庞锡涛. 硫氰酸盐法浸取金银的热力学分析 [J]. 黄金,1995,16(3):40~42.
- [4] 鲁岳,赵建军. 泡沫塑料吸附原子吸收光谱法、氢醌滴定法及吸光度法测定金 [J]. 黄金,1995,16(1):50~53.
- [5] 庞锡涛,张淑媛,徐琰. 硫氰酸盐法浸取金银的研究 [J]. 黄金,1992,13(9):33~37.
- [6] 李进善,朱屯,张福鑫. 硫脲浸取硫化金精矿及其焙砂的比较研究 [J]. 化工冶金,1993,14(4):311~318.

Experimental Research on Leaching of Gold and Silver from Industrial Residues by Thiocyanate Process

Ji Shao-hua, AN Lian-ying, TANG Ming-lin

(Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: An experimental research on leaching efficiency of gold and silver from industrial residues by thiocyanate process has been performed. The results of this study showed that under the conditions of the concentration of ammonium thiocyanate is 6%, the pH value of leaching solution is kept at 1, the dosage of pyrolusite (MnO_2) accounts for 7.5% of industrial residue, the liquid - to - solid ratio is 2, and the leaching time is 5h, the leaching rate of gold and silver can reach 81% and 40%, respectively.

Key words: Industrial residue; Ammonium thiocyanate; Leaching of gold and silver