

酸浸取法回收硫酸烧渣中三氧化二铁的应用研究

崔艳宏, 陈纪文, 王伟*

(银川能源学院, 宁夏银川 750105)

摘要: 利用浓酸和助溶剂直接溶解硫酸烧渣, 然后通过控制温度、酸浓度浸取硫酸烧渣中的 Fe_2O_3 , 并通过 XRD 表征 Fe_2O_3 的晶型变化。结果表明, 用浓硝酸浸取硫酸烧渣的效果要好些, 浓硝酸的浓度变化对 Fe_2O_3 的晶型变化影响不明显, 但是温度的变化对 Fe_2O_3 的晶型影响较大。

关键词: 硫酸烧渣; 酸浸; Fe_2O_3

中图分类号: TQ111.19

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)12-0060-02

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.12.015

Application research on acid leaching of Fe_2O_3 in pyrite cinder

CUI Yan-hong, CHEN Ji-wen, WANG Wei*

(Yinchuan Energy Institute, Yinchuan 750105, China)

Abstract: Fe_2O_3 is directly dissolved from pyrite slag by mixing concentrated nitric acid and acid leaching agent. The effects of the leaching temperature and the acid concentration on the crystal structures of Fe_2O_3 are studied by XRD. The results show that nitric acid can achieve better leaching effect and has slight influence on the change of crystal structure. By contrast, the leaching temperature has a much greater influence.

Key words: pyrite cinder; leaching agent; Fe_2O_3

硫酸烧渣作为一种工业尾渣含有多种可回收利用的资源, 然而长期以来却得不到有效的利用。大量硫酸烧渣不恰当的堆放、填埋等处置, 不仅造成资源浪费, 更带来了严重的环境污染问题。根据烧渣的生产原料、工艺过程、产出条件不同, 烧渣的组成成分及含量会有所差异; 同为烧渣, 炉渣与炉灰的成分也不尽相同。但总体来说, 烧渣的主要成分是氧化铁、二氧化硅和金属硅酸盐, 其中氧化铁的主要存在形式是 Fe_2O_3 ^[1], 此外, 还含有微量的 Cu、Zn、Pb、As、Cd、Cr、Au、Ag 等重金属和贵金属^[2-7]。如对其中有用组分进行高效的回收和利用, 不仅可产生可观的经济效益, 更能解决硫酸烧渣引起的环境污染问题, 具有重大的环境保护意义。笔者从硫酸烧渣中提取铁, 进一步处理 Fe_2O_3 的晶型为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 作为制备煤直接液化用铁系催化剂的原料。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: DF101S 集热式恒温加热磁力搅拌器; 恒压漏斗; 100 mL 三口烧瓶; 具塞集气瓶及导管若干。

试剂: 硫酸烧渣(宁夏吴忠市化工厂生产); 硫酸(AR, 99%); 硫化钠(AR, 99%); 硝酸(AR, 69.2%)。

1.2 表征

利用 Rigaku D/Max 2400 型 X 射线衍射(XRD) 仪对烧渣及浸取后铁的晶相进行表征, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射源, Ni 滤波, 管电压为 40 kV, 电流为 100 mA。

1.3 实验原理与方法

称取 10.0 g 硫酸烧渣和 6.9 g 硫化钠加入到三口烧瓶中, 实验开始前, 将一定量的硝酸(或硫酸)加入到恒压漏斗中, 装上回流装置, 待温度升高到指定温度时, 转动活塞将硝酸加入三口烧瓶中, 反应开始计时, 在恒温条件下以一定的搅拌速度反应一段时间, 反应完成后趁热抽滤。滤渣在 40℃ 下恒温干燥 8 h 后, 放置于马弗炉中, 以 13℃/min 的升温速度从室温升到 150℃, 恒温 60 min, 再以 5℃/min 的速度升到 550℃, 加热 5 h 后降温。焙烧后的样品进行 XRD 表征, 得到不同条件下的谱图。

2 实验结果与讨论

2.1 硫酸烧渣的组成分析

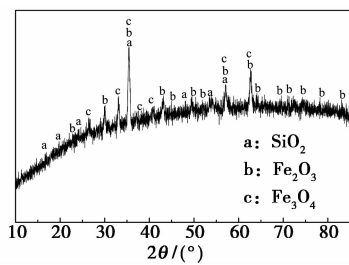
取少量的硫酸烧渣原料进行 XRD 分析, 结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 硫酸烧渣中含有 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 , 分析表明硫酸烧渣所含金属矿物主要是赤铁矿, 脉石矿物主要是石英, 所以可用

收稿日期: 2015-05-27; 修回日期: 2015-10-12

基金项目: 宁夏自然科学基金(NZ15284); 宁夏高校科研专项基金资助项目(2013230); 银川能源学院科研基金资助项目(2012-KY-Z-05)

作者简介: 崔艳宏(1973-), 女, 硕士, 高工, 主要进行化工生产过程及装备的研究, cyh.yao@163.com; 王伟(1974-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为工业催化剂制备的研究, 通讯联系人, wangwei0928153@163.com。

化学方法对硫酸烧渣中的 Fe_2O_3 进行浸取分离, 达到循环利用的目的。



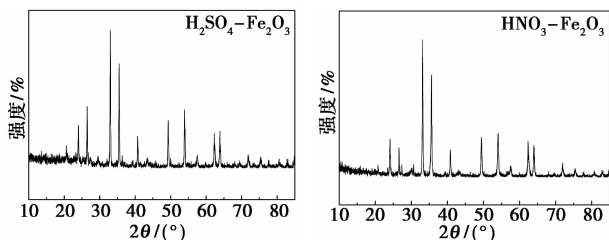
a— SiO_2 ; b— Fe_2O_3 ; c— Fe_3O_4

图 1 硫酸烧渣的 XRD

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体粒子具有较大的比表面, 表面效应显著, 是一种很好的催化剂。由于氧化铁粒子细小, 表面所占的体积分数大, 表面的键态和电子态与颗粒内部不同, 表面原子配位不同等导致表面的活性位增加。用纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子制成的催化剂的活性、选择性都高于普通的催化剂, 且寿命长。由于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的亚稳晶型, 故在焙烧过程中温度控制为 550°C , 使得浸取过程中部分 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 转变成稳定的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。另外纳米级半导体比常规尺寸的半导体的光催化活性高得多, 原因是由于量子尺寸效应, 使其导带和价带能级成分立能级, 能隙逐渐变宽, 导带电位变得更负, 价带电位却变得更正, 导致纳米半导体粒子具有更强的氧化和还原能力。然而实际的纳米半导体 Fe_2O_3 粒子粒径小, 光生载流子比粗颗粒更容易通过扩散从粒子内迁移到表面, 有利于获得或失去电子, 也促进氧化和还原反应, 从而提高了催化性能^[8]。

2.2 HNO_3 和 H_2SO_4 浸取对比

在硫酸烧渣和硫化钠质量不变的情况下, 分别用硝酸和硫酸进行浸取, 将干燥后的滤渣放入马弗炉中焙烧 3 h 后, 进行 XRD 表征, 结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, HNO_3 和 H_2SO_4 浸取烧渣都基本得到了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (标准卡片为 33-0664)。根据 XRD 谱图和 Scherrer 方程, 分别计算了 2 种浸取所得的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体粒子的晶粒尺寸, 结果如表 1 所示。由表 1 可见, 对于 HNO_3 浸取得到的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



(a) $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$

(b) $\text{HNO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

图 2 H_2SO_4 和 HNO_3 浸取烧渣焙烧后的 XRD

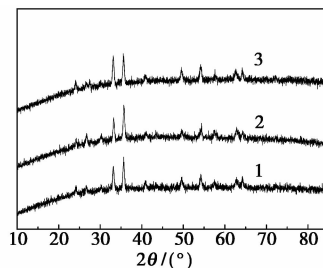
表 1 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{HNO}_3\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体粒子中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒尺寸

样品	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{HNO}_3\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
晶粒尺寸/nm	76	61

晶粒尺寸要比 H_2SO_4 浸取得到的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的粉体颗粒要小些, 而且用 H_2SO_4 浸取的烧渣在 2θ 为 26° 时有杂峰出现, 而用硝酸浸取, 此位置未出现杂峰, 这说明用 HNO_3 浸取得到的晶体完全是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 故后面的选择条件都是用 HNO_3 浸取的条件。

2.3 硝酸浓度的影响

反应温度控制为 85°C , 每次反应时间控制为 2 h, 在其他条件不变的情况下, 不同 HNO_3 浓度下浸取烧渣焙烧后的 XRD 如图 3 所示。由图 3 可以看出, 随着 HNO_3 浓度的增大, 都可以形成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体的结晶度也越来越好, 但是变化不显著。

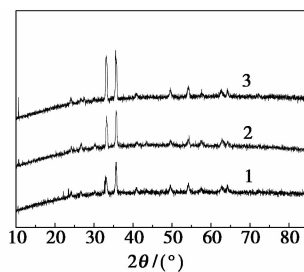


1—2.5 mol/L; 2—5.0 mol/L; 3—10 mol/L

图 3 不同浓度下 HNO_3 浸取烧渣焙烧后的 XRD

2.4 反应温度的影响

在硫酸烧渣和硫化钠质量不变的情况下, 固定硝酸的浓度为 5 mol/L, 在相同的搅拌速度下, 反应温度控制在 $75\sim 95^\circ\text{C}$, 每次反应时间控制为 2 h, 考查温度对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体形状的影响, XRD 表征结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 随着温度的不断升高, 浸取出的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶型越来越好, 但是 85°C 和 95°C 的晶型变化不大。这说明温度对浸取出的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶型形成有很大的影响。



1— 75°C ; 2— 85°C ; 3— 95°C

图 4 不同温度下 HNO_3 浸取烧渣焙烧后的 XRD

(下转第 63 页)

实验所用试剂包括盐酸、氯化钠、碳酸钠、氯化铝、氯化铁、氯化镁、氯化钙、蒸馏水等均为分析纯。

1.2 工艺流程

采用碱熔-酸浸的方法预处理粉煤灰得到含镓的酸性浸出液,再利用泡塑法富集含镓的浸出液,最终得到高浓度镓的溶液以供后续工业电解使用。设计的主要工艺流程如图1所示。

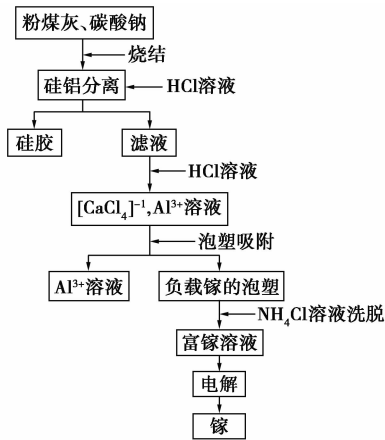


图1 粉煤灰中镓的回收工艺流程

1.3 基本原理

1.3.1 烧结

粉煤灰烧结是通过加入 Na_2CO_3 助剂,使粉煤灰中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键发生断裂,莫来石的链状结构转化成强键在三度空间均匀分布的 NaAlSiO_4 架状结构,非晶相结晶生成架状结构物质。反应体系最终形成以霞石为主的物相,莫来石的共价键转变成霞石的离子键,将难溶的莫来石相

转化为易溶于酸的霞石相^[8]。

1.3.2 酸浸

酸浸过程主要有两方面的作用:一是溶解粉煤灰烧结产物获得含镓的浸出液;二是去除溶液中的硅。二氧化硅颗粒的四面体网状结构附着在泡塑表面^[9],减少了泡塑对镓的络合阴离子的净吸附面积,且泡塑再重复使用时难以被洗净,影响泡塑的使用寿命。采用 HCl 来浸取粉煤灰烧结物料,主要发生霞石的溶解和硅酸水解聚合两步反应^[8]。

1.3.3 泡塑吸附

泡塑基体含有大量氨基基团,经酸预处理后,基体上的大部分氨基被质子化,较容易与酸性溶液中 $[\text{GaCl}_4]^-$ 结合形成离子缔合物;聚氨酯泡塑表面具有功能基团-氨基硫脲,其与 $[\text{GaCl}_4]^-$ 相互作用形成五元环的稳定结构,将溶液中的镓捕集到泡塑体内,从而达到对溶液中的镓进行分离的目的。

1.3.4 泡塑解吸

基于 NH_4^+ 离子对泡塑分子中的氨基具有去质子化作用改变了泡塑活性基团的交换性能,从而将泡塑上吸附的镓解离出来。另外 NH_4Cl 溶液呈弱酸性降低了溶液的酸度,有利于镓在溶液中以离子态的形式存在。通过此方法达到对粉煤灰中的镓进行回收的目的。

2 结果与讨论

2.1 烧结

烧结反应是通过条件实验确定粉煤灰与碳酸钠的质量比、焙烧温度、焙烧时间,以获得粉煤灰最大

(上接第61页)

3 结论

(1)用浓 H_2SO_4 浸取的硫酸烧渣,在 2θ 为 26° 时, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 有杂峰出现,而用浓硝酸浸取时,则未出现杂峰,这说明用浓 HNO_3 浸取效果要好。

(2)用不同浓度的硝酸浸取硫酸烧渣都能得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,但晶型变化不明显。

(3)随着温度的变化, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶型越来越好,但是 85°C 和 95°C 的晶型变化趋势基本一致,这说明温度对浸取出的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶型形成有很大的影响。

参考文献

[1] Zheng Y J, Liu Z H. Preparation of monodispersed micaeous iron

oxide pigment from pyrite cinders [J]. Powder Technology, 2011, 207:335-342.

[2] He B B, Tian X K, Sun Y, et al. Recovery of iron oxide concentrate from high-sulfur and low-grade pyrite cinder [J]. Hydrometallurgy, 2010, 104:241-246.

[3] 纪罗军. 硫铁矿烧渣资源的综合利用 [1]. 硫酸工业, 2009, (1): 1-8.

[4] 高晔. 硫铁矿烧渣资源综合利用的研究与实践 [J]. 硫酸工业, 2008, (5): 23-28.

[5] 蒋伟锋. 硫酸烧渣综合利用及新途径探析 [J]. 中国资源综合利用, 2004, (5): 8-9.

[6] 李登新, 寇文胜, 钟非文, 等. 一种含硫金精矿酸化焙烧渣的强化酸溶方法: 中国. ZL200410067020. 7 [P]. 2005-05-11.

[7] 李登新, 寇文胜, 钟非文, 等. 一种含硫金精矿酸化焙烧渣制备铁红的方法: 中国. ZL200510030016. 8 [P]. 2006-05-17.

[8] Abdrahimov A V, Abdrahimova E S, Abdrahimov V Z. Technical properties of roof tiles made of technogenic material with pyrite cinder [J]. Glass and Ceramics, 2006, 63(3/4): 130-132. ■