

## 摘 要

硫铁矿烧渣是硫酸工业的废弃物，既能作为二次资源利用，又可以减少烧渣对环境所造成的污染。利用硫铁矿烧渣所得到的高质量的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  来制备氧化铁系颜料，开辟了综合利用硫铁矿烧渣的新途径。

本课题是结合重点企业委托的实际科研项目，以武钢金山店铁矿硫酸厂的硫铁矿渣为主要原料，在对目前硫铁矿烧渣回收及利用现状进行综合考察，并同时研究比较了国内外氧化铁红生产工艺的基础上，结合实际的研究条件，采用了铁盐煅烧工艺制取氧化铁红。

本工艺分四个阶段进行：首先是硫铁矿烧渣的还原焙烧，探讨了焙烧温度、焙烧时间和还原剂用量对铁的还原浸出率的影响，得到的最佳工艺条件为烧渣：褐煤=1：0.8(wt)，焙烧温度 800℃，焙烧时间 20min。其次是硫酸浸取，研究了硫酸过量系数、酸浸温度和酸浸时间对铁的浸出率的影响。研究表明，当硫酸过量系数为 1.2、酸浸温度 70℃、酸浸时间 20min 时，烧渣中铁的浸出率可达 99%。碳酸亚铁的合成实验研究了配料摩尔比、 $\text{FeSO}_4$  浓度、反应温度及时间等因素对亚铁转化率的影响。得出配料摩尔比为  $\frac{\text{NH}_4\text{HCO}_3}{\text{FeSO}_4} = 3.5$ ， $\text{FeSO}_4$  浓度为 0.8~1.0 mol/L，反应温度 40℃，反应时间 30min，亚铁的转化率可达到 99%。碳酸亚铁在 70~80℃干燥 3 小时，然后在 800℃下煅烧 1 小时，即可得到纯度为 94.5%，色相鲜艳的氧化铁红颜料。产品的质量检测表明各项指标均达到或超过了 GB1863-89 一级品标准。

本文采用 X 射线衍射方法研究了煅烧过程中温度和时间对产品物相的影响并做出了理论解释，确定了产品的最终物相为  $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。对煅烧前后产物则进行了 SEM 检测，结果表明煅烧前产物结构较松散，煅烧后产物变得致密，有大量均匀细小的孔隙，颗粒均为球形，平均粒径为 1.0  $\mu\text{m}$ 。

利用硫铁矿烧渣生产氧化铁红，既解决了烧渣的污染问题，同时也为氧化铁红的生产提供了新原料和新工艺，具有较好的社会、经济及环境效益。

**关键词：**硫铁矿烧渣，还原焙烧，硫酸酸浸，合成，煅烧，氧化铁红

## ABSTRACT

The pyrite cinder is the industrial solid waste. The comprehensive utilization can not only recover the source but also control the cinders pollution. The iron oxide red have been made from sulfate, which is prepare from the cinders. The new process of the cinders comprehensive utilization has been developed.

Based on a detailed investigation of present utilization and recovery of pyrite cinder, compared with the producing methods of iron oxide red, according to the real experiment condition, the iron oxide red have been made by calcined the iron salt.

The whole experiment process was divided into four parts: the first is reduction roasting of pyrite cinder. The effect of roasting temperature, roasting time and the reducer dosage on the leaching ratio has been studied. The best process condition is cinder/ lignite is 1/0.8(wt), the roasting temperature is 800°C, the roasting time is 20min. The second is vitriol lixiviate. The effect of vitriol excess coefficient, reaction temperature and reaction time on the leaching ratio has been studied. When the vitriol excess coefficient is 1.2, reaction temperature is 70°C, reaction time is 20min, the leaching rate is 99% under the above reaction factors. The third is the compounding of  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . The effect of  $\text{NH}_4^+/\text{Fe}^{2+}$  mol ratio,  $\text{FeSO}_4$  concentration, reaction temperature and reaction time on the conversion ratio of  $\text{Fe}^{2+}$  has been discussed. When the  $\text{NH}_4^+/\text{Fe}^{2+}$  mol ratio is 3.5,  $\text{FeSO}_4$  concentration is 0.8~1.0mol/l, reaction temperature is 40°C, reaction time is 30min, the conversion ratio of  $\text{Fe}^{2+}$  to  $\text{Fe}^{3+}$  is 99%. The  $\text{FeCO}_3$  is desiccated three hours on the temperature of 70~80°C, then to be calcined one hour on the temperature of 800°C, the iron oxide red can be obtained which the purity is 94.5%. The quality examination showed that the quality indexes achieved the standard of GB1863-89.

The XRD was applied in the study to explore the effect of calcinations temperature and time on the product crystal. XRD discovered the product crystal is  $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . SEM proved that the product is incompact before calcinations, but it become compact after being calcined, and it has plenty of symmetrical, exiguous holes. The granule is global, and the average size is 1.0  $\mu\text{m}$ .

The utilization of preparing iron oxide red by pyrite cinder, which can not only control the cinders pollution but also can supply the new technology and new material. It has preferable social, economic and environmental benefits.

**Key Words:** Pyrite cinder, reduction roasting, vitriol lixiviate, compound, desiccation, calcinations, iron oxide red

# 第一章 前 言

## 1. 1 硫铁矿烧渣及其综合利用现状

硫铁矿烧渣是生产硫酸时焙烧硫铁矿产生的废渣，一般为棕红色。烧渣中除含有  $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $SiO_2$  等主要成分外，还含有 S, Pb, Hg, Zn, Cu, Au, Ag 等元素。从不同角度可以将烧渣进行不同的分类：根据产出地不同，分为尘和渣；按颜色分为红渣、棕渣、黑渣；按有用组分含量可分为贫渣、铁渣、有色铁渣。

我国是硫酸生产大国，自然硫和其他形态硫储量不多，硫酸生产原料以硫铁矿为主，多数大中型硫酸厂使用含硫 30~35% 的硫精矿。我国每年产硫酸近千万吨，而每生产 1t 硫酸要排出 0.8~1.5t 烧渣，因此每年生产的烧渣可达数百万乃至千万吨。来自硫酸厂的硫铁矿烧渣多为粉末状，烧渣含铁量为 40~50%，若能回收其中 80% 的铁，可达 400 多万吨铁料，产值达 18 亿元，效益十分可观。

### 1. 1. 1 硫铁矿烧渣的危害

长期以来硫铁矿烧渣一般采用堆填处置，不仅浪费资源，同时挤占土地，工厂还得支付土地征用费、运费和填埋费等，增加了硫酸的生产成本。而且由于风化雨淋，烧渣中有害成分进入大气、土壤、水体，严重污染了环境。其不利影响主要表现在以下几个方面：

(1) 烧渣的堆存占用了大量耕地：一个年产 5 万吨的硫酸厂，每年要排放 4 万吨左右的烧渣，烧渣的堆积挤占了大片土地。

(2) 烧渣的堆存造成了资源的浪费：固体废物是潜在的资源，由于资金技术的限制，烧渣中含有的大量有用组分没有得到进一步回收利用，浪费了资源。

(3) 污染土壤：硫铁矿烧渣长期露天堆放，致使其中的有害成分经风化、雨淋、地表径流的腐蚀后极容易渗入土壤，经过长期过量积累，不仅会杀死土壤中的微生物，而且会使土壤盐碱化、中毒，危害农作物的生长。

(4) 污染水体：硫铁矿烧渣经细菌作用氧化成为水溶性硫酸盐而污染水体，使水质酸化、富营养化，影响水系中生态平衡。

(5) 污染大气：由于矿渣中废物本身的蒸发、升华及发生化学变化而释

放有害气体，以及废物中细粒、粉末随风扬散，导致大气污染。

### 1.1.2 硫铁矿烧渣的综合利用现状

世界各主要生产或使用硫铁矿的国家，其硫铁矿资源的综合利用程度较高。据文献报道，日本的烧渣利用率约为 75%—80%，美国约 80%—85%，德国几乎 100%，由于发达国家均使用硫磺或含硫 45%以上、杂质少的硫铁矿制酸，烧渣可直接用于炼铁，基本上没有烧渣污染问题。

我国硫铁矿烧渣产量很大，硫铁矿烧渣中有很大一部分是未反应的原料及反应后的副产物，是可以进行回收利用的资源，其中铁的质量分数高达 40~60%。如果利用硫铁矿烧渣回收有价金属，其所需的投资仅为建设生产等量矿石和有色金属矿所需投资的 1/3~1/2，生产费用也只相当于（甚至低于）一般钢铁和有色冶金工业。以前烧渣多被用做铺路和水泥的掺和料，此后又开发了回收贵重金属（金、银、铂、钴、硒……）、制作铁系产品等多方面的用途，拓展了烧渣的回收利用前景。到目前为止，人们对硫铁矿烧渣的处理及利用已经做了不少研究，其中，是利用硫铁矿烧渣制备氧化铁红，更是具有成本低、能耗小、周期短、原料易得等优点。

#### 1.1.2.1 作建筑材料的原料

硫铁矿烧渣因其主要成分为  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , 是制水泥和制砖的有益成分，这也是能大量利用废渣的重要途径。我国硫铁矿烧渣的综合利用，主要是供水泥厂用作助熔剂。烧渣用作水泥助熔剂，可有效地防止环境污染，但还存在以下问题，首先是用量有限；其次是烧渣中的有价金属没有回收利用；第三是只有邻近有水泥厂时硫铁矿烧渣才有销路。

#### 1.1.2.2 综合回收矿物资源

国内一部分硫铁矿中含有少量的金、银等贵金属，制硫酸过程中这些贵金属常与烧渣一起当作废渣丢弃，山东某化工厂研制成功用氯化法从硫铁矿烧渣中提取金，银，铁的生产工艺，并建成生产装置。提炼后得到的成品含金 96%，银 99%。烧渣再经磁选后得到含铁 56%的精矿；硫铁矿渣中含有丰富的铁，脉石和其他的杂质，用烧渣磁选铁精矿是综合利用硫铁矿烧渣的较好方法之一；硫铁矿烧渣经氯化焙烧后用于提炼有色金属及炼铁，品位较高的硫铁矿制酸后，所得烧渣含铁量高，可用于球团炼铁；品位低的烧渣经磁选和重力精选，可以将铁品位提高，直到符合炼铁要求后，用于球团炼铁。

#### 1.1.2.3 制作铁系颜料

铁系颜料主要有铁黄、铁红、铁黑、铁棕等。其中铁棕是由铁黄、铁红、铁黑混合而成。由于铁系颜料具有颜色多、色谱广、无毒、价廉等优点，用途极其广泛，用量极大。铁系颜料的广阔市场为硫铁矿烧渣的利用提供了一个良好的机遇。将烧渣与硫酸反应，制得硫酸铁溶液，然后加入氨水调 pH 为 9-10，得到黄褐色沉淀，将沉淀物洗净烘干，即得氧化铁黄。将烧渣与硫酸反应制成硫酸铁盐，再经高温煅烧分解、除杂、烘干、粉碎、研磨，可制得氧化铁红颜料。通过烧渣得到的还原酸浸液制备铁黑则可采用中和法、氧化法及还原法。中和法所得铁黑成本低，但着色力差。氧化法工艺复杂，成本较高，但着色力较好。还原法制备的铁黑质量好，一般用于作磁性油墨原料、磁粉等。

#### 1.1.2.4 在环境保护中的应用

(1) 用做脱硫剂。硫铁矿灰脱硫剂具有价廉易得、活性好、适用范围广的优点。硫铁矿灰的脱硫能力强，易再生，可用于工业气体脱硫。

(2) 硫铁矿烧渣处理含  $H_2S$  的废水。用硫铁矿烧渣强力鼓动含有 50-500g  $H_2S/m^3$  的废水，用倾析法分离后经空气鼓风再生矿渣。经 40 次操作后，在 300℃ 温度下将矿渣着火处理 5-10 分钟可恢复原吸收硫化氢的能力。

(3) 硫铁矿烧渣处理有机废水。用硫酸车间高温炉渣焚烧、吸附、汽化处理 DSD 酸氧化废水和邻氨基对甲苯酚废水，每吨废渣可处理有机废水 0.9 吨，浸出液  $COD_{cr} < 1200mg/l$ ，比处理前降低 70%。

(4) 回收石油产物。用硫铁矿烧渣可回收有机工业废水中悬浮的乳化油，但可能引起二次污染。在用传统方法处理后的含有工业石油产物的废水中，加入硫铁矿烧渣可有效除去悬浮的不溶性乳化石油产物，添加聚丙烯酰胺能提高脱除污染物的能力，并提高矿渣沉降效果。

(5) 制作共凝剂。用制造钛白粉的废硫酸和含有氧化铁的硫铁矿烧渣得到含有  $Fe_2(SO_4)_3$  428kg/ $m^3$ 、 $FeSO_4$  15kg/ $m^3$ 、 $H_2SO_4$  50kg/ $m^3$  和不溶固体 5kg/ $m^3$  的废水共凝剂。

(6) 制造絮凝剂  $FeCl_3$ 。在反应釜中加入 30% 左右的盐酸，并加热至 40~50℃ 后加入烧渣，控制一定的物料比，搅拌反应一定时间，反应结束后，静置分离，将上部黄色透明液体蒸发浓缩、冷却结晶出棕黄色粒状  $FeCl_3$  晶体。

(7) 制造净水剂  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 。硫铁矿烧渣在高温炉中与廉价还原剂反应，使  $Fe^{3+}$  全部转化成  $Fe^{2+}$ ，在适宜的条件下，用硫酸一次浸取，经过滤、结晶、干燥后，得到  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  产品。

(8) 制取聚合硫酸铁。硫酸法钛白生产中产生大量的废硫酸,如果用废酸去浸取硫铁矿烧渣,控制适当的工艺条件,即可生产出净水效果优良、满足市场需要的聚合硫酸铁(PFS),不仅使硫铁矿烧渣得到综合利用,还能给企业带来经济效益。

(9) 制取聚硅酸铝铁。可以利用硅酸废渣和高岭土制备聚硅酸铝铁(PSAF),该法具有生产成本低的优点。

(10) 制取铁、铝复合絮凝剂:对于含氧化铝较高的硫铁矿烧渣可用于制备铁铝复合无机絮凝剂。

#### 1.1.2.5 其他

硫铁矿烧渣可以作为综合性微量元素肥料:在硫铁矿烧渣中配以熟石膏、水玻璃等制成磁性粉笔,并在板擦中装上活动磁铁,这可以大大减少课堂教学中粉笔灰飞扬的现状,磁性粉笔略带红色,也可制成茶色或黑色。在白色板上书写,字迹清楚,不受光线照射影响。也有学者进行了用烧渣制造大理石和制备还原铁粉的研究,还原铁粉可代替锌粉作为还原剂,制成保险粉。

## 1.2 氧化铁颜料的研究及应用现状

氧化铁作为一种颜料,已广泛被人们所利用。氧化铁颜料因无毒、不渗色、色谱范围较广、化学稳定性好、能吸收紫外线以及价格低廉等,而成为涂料工业用的仅次于  $TiO_2$  的第二大无机颜料。涂料工业所说的氧化铁颜料,主要指铁红、铁黄、铁黑、铁棕、云母氧化铁等。但是,广义的氧化铁颜料还包括用作磁性记录材料的磁性氧化铁、用作动物饲料添加剂的氧化铁、医药用氧化铁、工业催化剂(工业化学品)氧化铁等功能性氧化铁,甚至用作耐热和防锈的铁酸盐等,也被列为氧化铁颜料,尽管其中不少的品种不是做颜料用的。

世界所消费的氧化铁颜料,80%以上是用化学方法合成的,称为合成氧化铁。只有20%以下用天然矿物加工的,称为天然氧化铁。由于纯度高、粒子均匀整齐并且大小可以控制以及色相好、应用性能优良等特点,合成氧化铁比天然氧化铁应用更广泛。但是天然氧化铁由于价格便宜,在美国和西欧也广泛应用,主要用于档次较低的场合,如建材和底漆等。

世界合成氧化铁的主要生产国是德国,其次是美国、英国、日本、中国、加拿大、意大利,前苏联、前捷克斯洛伐克、瑞典、澳大利亚、西班牙、墨

西哥、巴西等国也有少量生产。多年以来，世界三大巨头德国拜耳公司、美国菲泽颜料公司（Pfizer Pigment Inc.）和英国迪安香格氧化物公司（Deanshanger Oxides Ltd.）拥有世界大部分氧化铁的生产能力。但是进入90年代，这一格局发生了很大的变化。其特点是菲泽公司的退出和英国拉波特公司（Laporte Industries Ltd.）的涉足。世界第一大合成氧化铁颜料生产商仍是德国拜耳公司，生产能力在30万吨/年以上。

我国是合成氧化铁的生产和出口大国，近几年我国氧化铁颜料工业发展很快，生产厂家约有130多家，生产能力约有32万吨/年，产量约占世界总产量的1/3，出口量已超过年总产量的50%，使我国成为仅次于德国的第二大氧化铁颜料出口国，经济效益显著，1992年出口创汇达2070万美元。我国氧化铁颜料对国际市场产生了不可低估的影响。

但是，我国合成氧化铁工业与发达国家相比还有较大差距。工艺落后，生产规模小，自动化程度低，生产原料来源单一，品种少，档次低，质量差。由于档次低，我国出口的大量氧化铁，几乎进不了国外的涂料工业和塑料工业，但在较低档的建筑材料工业却几乎处于垄断地位，这主要是我国氧化铁价格低廉。还有一部分供国外氧化铁生产商进行深加工（微细化和混配）之用。因此，开发原料，改进新工艺，增加品种，提高产品质量和档次已是我国氧化铁工业的重要任务。

### 1.2.1 氧化铁颜料的性质

氧化铁颜料具有优越的化学稳定性和物理特性。

(1) 耐化学性 不溶于碱和稀酸中，氧化铁颜料在任何浓度的碱类及碱性物质中都是非常稳定的，对一般弱酸和稀酸具有一定的抗耐性能，只有在加热的情况下才能溶于浓酸。

(2) 耐光牢度 颜料仅仅能给涂料以良好的原始色泽是不够的，许多颜料在光的作用下会褪色、发暗或色相变坏。氧化铁颜料的涂膜色泽耐久，能保持到涂膜本身被破坏为止。

(3) 耐热性 氧化铁颜料在一定的温度极限内是稳定的，超过它的温度极限色泽就开始变化，随着温度的递增，变化的程度也就愈益显著。

(4) 耐候性 不受大气的寒暑、干湿等气候条件的影响。

(5) 耐污浊空气 在任何污浊的空气中都是非常稳定的，如  $H_2S$ 、 $CO$ 、 $SO_2$ 、 $HCl$ 、 $NO$  等气体。

(6) 耐溶剂性 氧化铁颜料不溶于水、有机溶剂、各种矿物油及植物油中。

(7) 着色力高 氧化铁颜料的着色力是以其本身的色彩来影响整个混合物颜色的能力，着色力愈大，颜料用量愈少，成本可降低。着色力与颜料本身特性相关，与其粒径大小也有关系，一般来说粒径愈小，着色力也愈大。

(8) 遮盖力高 氧化铁颜料的遮盖力指颜料遮盖住被涂物的表面，使它不能透过漆膜而显露的能力。

## 1.2.2 氧化铁颜料的种类及用途

氧化铁颜料分为天然氧化铁和合成氧化铁。

### 1.2.2.1 天然氧化铁

按颜色分，天然氧化铁可分为天然铁红、天然铁黄、天然铁棕、天然铁黑等四大类。

天然铁红俗称红土，在国外，它又称赤铁矿颜料、赤铁矿红、波斯湾氧化铁红、波斯氧化铁红等。国际上代表性的产品是西班牙以及美国纽约州西部生产的  $Fe_2O_3$  含量 85% 的明亮的赤铁矿型天然铁红。国外另一类天然铁红为煅褐铁矿型，以意大利含  $Fe_2O_3$  72% 的产品为代表，它是用煅烧法使褐铁矿变成赤铁矿红。

天然铁黄又称褐铁矿颜料，更多的称为赭石。一般地说， $Fe_2O_3$  含量高，颜色较深的为黄土，而  $Fe_2O_3$  含量低、颜色较浅的为赭石。但是在美国，有些  $Fe_2O_3$  含量高、颜色深的天然铁黄，传统上都称赭石。

天然铁棕在《Colour Index》上有两种：一种是颜料棕 6(77499)，又称火星棕、矿物棕；另一种颜料棕 7(77491)，又称生黄土、煅黄土、钖耶纳土（最早在意大利钖耶纳省开采）、生棕土、煅棕土、土耳其棕土等。

生棕土含有褐铁矿、碳和  $MnO_2$ ，是一种绿相棕土，以塞浦路斯生产的  $Fe_2O_3$  含量为 50% 的为代表，其  $MnO_2$  含量为 6%~16%。煅棕土是深棕色，以塞浦路斯生产的  $Fe_2O_3$  含量为 54% 的为代表。文献上经常提到的、应用很广的金属棕，是煅菱铁矿或煅褐铁矿，带浅红相的棕色到带深紫红相的棕色，以美国宾夕法尼亚州（ $Fe_2O_3$  为 54%）、加拿大和南非的产品为代表，是档次较高的天然铁棕。

天然铁黑又称磁铁矿型颜料、天然磁石颜料、磁性氧化铁等，是亚铁—高铁氧化物( $FeO \cdot Fe_2O_3$ )，系将磁铁矿研磨形成的带灰相的黑色颜料，以印度、加拿大、瑞典、俄国、美国产品为著名， $Fe_2O_3 > 95\%$ ，其余为  $SiO_2$

和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

这些天然矿物经采矿、选矿、研磨、煅烧而成颜料产品。为了与合成氧化铁竞争，制造商们在天然氧化铁的粒度、色相、着色力和分散性诸方面进行了改进，产品批次间的一致性也大有提高。经过气流粉碎，使金属棕、棕土、天然铁红的粒径都通过 625 目筛(在  $20 \mu\text{m}$  以下)，甚至通过 1250 目筛(在  $10 \mu\text{m}$  以下)，因而具有合成氧化铁的许多优良性能，涂料生产商们利用这种微细化的天然氧化铁，可以生产光泽良好的磁漆。某些金属棕经过处理后，可溶性盐含量下降，甚至比合成铁棕还低，非常适用于不处于腐蚀环境下的钢铁制品的涂装。

为了改进性能，国外多年来一直生产天然氧化铁与合成氧化铁的混配颜料。这类颜料颜色牢固，有适当的颜色强度，以满足档次较高涂料的需要。

天然氧化铁颜料具有许多良好的颜料性能，为涂料工业所利用。天然氧化铁黑具有优异的耐光性，耐热性可达  $150^\circ\text{C}$ ，不渗色，并具有一定的惰性，主要应用于金属底材底漆、乳胶漆等。一般来说，天然氧化铁主要应用于中低档涂料。据研究发现，天然铁红本身对涂料的抗腐蚀性能没有太多的贡献。许多红色、黄色和棕色面漆，仍可用天然氧化铁着色。

金属棕可用于钢结构保护涂料，以防止漆料被阳光、风、酸、碱所降解。有时，这种金属棕能形成封闭涂膜，可防止湿气通过涂膜进入钢铁底材。它的可溶性盐含量颇低，有助于防止涂膜因浸入水中或在湿气下产生气泡。

涂料工业更喜欢采用微细化天然氧化铁，因为它可以用高速分散机分散，而不用成本更高的球磨机和砂磨机分散。

由于天然氧化铁在涂料中不渗色、不褪色，再加上好看的天然色调，在国外(特别是欧美)现代涂料中很受欢迎。用天然氧化铁制成的浅亮色的门窗涂料，在美国几乎到处可见。

### 1. 2. 2. 2 合成氧化铁

合成氧化铁包括合成铁红、合成铁黄、合成铁棕、合成铁黑和透明氧化铁。

#### (1) 合成铁红

合成铁红的生产方法，国外主要有绿矾煅烧法、液相沉淀法、铁黑煅烧法、铁黄煅烧法。国内基本上为铁皮法(因所用酸的不同，又有硫酸法、硝酸法和混酸法)，个别工厂采用绿矾煅烧法。

合成铁红耐酸碱、纯度高、热稳定性强、与涂料配方中的其他成分相容性好，能吸收紫外线，再加上成本低廉，在涂料中应用广泛。主要用于生产底漆、地板漆、走(门)廊漆、车库漆、停车场漆、房屋漆、装修漆、玩具漆、家具漆、乳胶漆、汽车漆等。据认为，在底漆应用中，铁红粒径必须微细，尤其在涂膜厚度小于  $30 \mu\text{m}$  的底漆中应用时。合成氧化铁红的特征和其粉末特征分别见表 1-1 和表 1-2

表 1-1 合成氧化铁红的特征

Table 1-1 Characteristic of iron oxide red

项 目	硫酸亚铁焙烧法	铁黄脱水法	湿法氧化沉淀法	铁黑氧化法
密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	5.18	4.5-5.0	4.8	5.15
视比容 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.3-0.6	0.3-0.8	0.8-1.2	0.9-1.1
吸油量 (%)	25-30	25-35	15-20	15-20
折射率	2.94-3.22	2.94-3.22	2.94-3.22	2.94-3.22
遮盖力 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	8-10	8-10	5-8	5-8
纯度 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ )	99	97-98	95	94-99.5
粒度 ( $\mu\text{m}$ )	0.3-3.0	0.4-4.0	0.3-2.0	0.3-4.0
结晶形态	球形	针状	菱形	立方晶形

表 1-2 氧化铁红的粉末特征

Table 1-2 Powder characteristic of iron oxide red

项目	偏黄相	红相	紫相
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.2	0.25	0.31
比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	8.32	5.76	4.38
吸油量 (%)	19.8	16.6	14.8

## (2) 合成铁黄

国外合成铁黄采用铁皮法、直接沉淀法、苯胺法等工艺生产。

铁皮法又称彭尼曼一佐夫法 (Penniman-Zoph Process)，生成的铁黄粒子为针状结构。此法虽古老 (20 年代初工业化)，但迄今拜耳等公司仍在采用。我国生产铁黄的工艺基本上也是这种方法，多称铁皮法，又称湿法硫酸盐氧化法。

直接沉淀法又称氨法 (用  $\text{NH}_3$  中和硫酸亚铁) 和碱法 (用  $\text{NaOH}$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  中和硫酸亚铁)。产品粒子形状为针形。

苯胺法是德国拜耳公司和它的美国子公司 Miles 公司独家采用的工艺，

是用铁屑还原硝基苯，在生成苯胺的同时，生成了铁黄。其粒子为针形结构。

合成铁黄在国外的涂料配方中应用也很广，其用量仅次于合成铁红，这主要是因为合成铁黄具有良好的耐久性，有令人喜爱的淡色调，能吸收紫外线，以及价格低廉。

合成铁黄可用于制造类似于用合成铁红制造的各种涂料。水溶性盐特别低的铁黄，可用于配制乳胶漆。浅色合成铁黄是生产浅色漆，特别是乳白色和奶油色漆的主要着色颜料之一，而深色合成铁黄则是配制栎棕色、深栎棕色和浅橘黄色涂料的主要着色颜料之一。合成铁黄的特性如表 1-3 所示。

表 1-3 合成铁黄的特性

Table 1-3 Characteristic of iron oxide yellow

项目	性能
外观	黄色粉末
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	4.07
视比容 (cm <sup>3</sup> /g)	0.3-0.6
吸油量 (%)	25-30
折射率	2.3-2.4
遮盖力 (g/m <sup>2</sup> )	10-15
纯度 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %)	86-88
粒度 (μm)	0.1-0.8
结晶形态	针状

### (3) 合成铁黑

国外合成铁黑制造工艺包括沉淀法(原料为绿矾和碱)、苯胺法、铁黄还原法。苯胺法为拜耳公司所采用。铁黄还原法可制造针状磁性铁黑粒子，特别适用于磁性油墨。国内生产合成铁黑的工艺有直接合成法(又称加成法)和氢氧化亚铁氧化法。

合成铁黑由于易分散、吸油量低，与炭黑相比因密度大可防止在应用系统中浮色，以及同时具有良好的耐酸性、耐碱性、防渗色性和耐光性，也在涂料中广泛应用。它的一个重要应用，是制造各种黑色金属保护漆，特别是铁路系统的维护漆，因为在这种涂料中，铁黑能产生有韧性的无孔隙的耐候性高的弹性涂膜，又因具有碱性而产生防锈效果。用铁黄还原法生产的合成

铁黑，具有针状粒子结构，再加上铁黑所具有的磁性，可用于制造磁性油墨。

因为铁黑中的  $FeO$  在  $177^{\circ}C$  会发生氧化(变成  $Fe_2O_3$ )而变红，故其应用温度不应超过这一极限温度。

#### (4) 合成铁棕

生产合成铁棕的工业生产方法有沉淀法、控制还原法和机械混配法。著名的 Mapico 牌(现为 Laporte 公司所有)合成铁棕，就是用沉淀法生产的，其粒子为立方体形。以合成铁黑或合成铁棕为原料进行控制还原，可生产针状粒子结构的浅铁棕。

广为采用的生产工艺，是用铁红、铁黄、铁黑进行机械混配工艺，拜耳公司、Laporte 公司的意大利 Silo 子公司以及 Harcros 公司便采用此法。此法可生产从浅棕色到深巧克力色的各种合成铁棕。

合成铁棕因耐候性良好、耐化学品、着色力高、无毒等特点，也是涂料中常用的氧化铁颜料。但是与铁红和铁黄相比，其用量低得多。在一项统计中，美国合成铁红用量为 43%，合成铁黄为 38%，而合成铁棕与合成铁黑一起为 19%。

合成铁棕用于制造与合成铁红类似的涂料。在国外，对于地板着色剂、房屋涂料、家具漆，皮革涂饰剂而言，铁棕是一种理想的颜料。

#### (5) 透明氧化铁

粒径大大低于普通氧化铁颜料、为产生最大不透明度和最高散射力的最佳粒径( $0.20 \mu m$ )的合成氧化铁颜料，称为透明氧化铁。其显著特点是粒径超细( $0.01 \sim 0.09 \mu m$ ，属纳米级)，没有遮盖力，呈透明或半透明状。这种颜料在颜色上有红(透铁红)、黄(透铁黄)、黑(透铁黑)和棕(透铁棕)等四种，以透铁红和透铁黄用量最大。

这种高级氧化铁颜料的生产工艺原理，与一般液相沉淀法合成氧化铁基本相似，即用碱沉淀二价铁盐溶液，然后进行氧化。工业上多采用空气氧化法、氯酸钠氧化法和羰基铁氧化法等。工艺的核心是控制粒径。

透明氧化铁透明度高，显色性鲜艳，有较强的吸收紫外线的能力，耐热性和耐候性较高，尽管其价格比普通氧化铁贵 5—10 倍，但与对应的有机颜料来说还算便宜许多，因此，在涂料工业中还是有吸引力的，主要用途是用于木材着色、汽车面漆、罐头内壁涂料等。

世界氧化铁工业早已进入成熟期，随着技术的进步，相继开发了不少新

产品。如微细化氧化铁、易分散氧化铁、耐热级氧化铁、抗絮凝氧化铁、防锈型氧化铁、特种氧化铁、复合混配氧化铁等。多年来的走势显示，国外氧化铁颜料的发展趋势是浅色化、微细化、易分散化、颗粒化和浆状化。

### 1.3 氧化铁红颜料研究及应用现状

氧化铁红是氧化铁系颜料中产量和用量最大的产品，目前世界每年大约消耗 700-800kt 的氧化铁系颜料，消耗额高达 10 多亿美元。以美国为例，在每年消耗的 70kt 铁系颜料中，铁红占 42.9%，铁黄占 38.1%，铁棕和铁黑占 19%。近年来我国铁红的出口量迅速增加，从 1986 年到 1992 年，每年递增 46.2%；1992 年，氧化铁系颜料出口创汇额达 2070 万美元。随着世界市场对氧化铁颜料需求的日益增长，世界各国的生产厂家不断的扩大其生产规模。同时，也积极开展其产品的工艺路线、品种的开发研制和应用性能的改进。

国外氧化铁红的生产已有 70 年的历史，目前国外氧化铁红的生产方法主要有绿矾煅烧法、液相沉淀法、铁黄煅烧法、铁黑煅烧法和有机还原物煅烧法等。国际上大型氧化铁生产厂主要有德国 Bayer 公司、英国 Harcros 公司和 Laporte 公司等，其中 Bayer 公司氧化铁的生产能力已达到 30 万 t/a 以上。

我国氧化铁红的生产始于 50 年代初，经过 40 多年的发展，氧化铁红生产厂已有 100 余家，但大多生产规模小，生产工艺落后，产品质量不高。目前，我国氧化铁红生产能力约 10 万吨 / 年，生产的铁红品种主要有 H 系列深色铁红和 110、120、130 等浅色、高着色力、高透明度铁红，产品品种较少，不能满足国际、国内市场的需求。我国氧化铁红生产厂中外合资的已有 20 多家，其产品多数由外方直接出口，从而大大提高了我国氧化铁红产品在国际市场占有率。相当一部分产品出口到美国、加拿大、澳大利亚、南非、西欧、日本、韩国、台湾、香港等国家和地区，预计出口量约 7~8 万吨 / 年。我国氧化铁红目前主要用于涂料、塑料、建材和磁性材料等行业。近年来，由于我国电子、电讯工业的快速发展，磁性材料用氧化铁红需求量不断增大。目前我国磁性材料用 YHT1 牌号和 YHT3 牌号氧化铁红总产量约 2 万吨 / 年，而需求量约在 6 万吨 / 年。氧化铁红开发生产及应用前景良好。

近年来，我国氧化铁红生产能力虽在不断扩大，但基本上是在低水平上重复，与发达国家相比，我国氧化铁红生产工艺比较落后，大多数厂家规模偏小，原料来源单一，紧张。因此改变原料路线，开发新工艺，增加品种，

提高产品质量和档次，已成为我国氧化铁红工业面临的一项重要任务。

### 1.3.1 氧化铁红性质和用途

氧化铁红(Iron Oxide Red)又称铁红、铁氧红。其化学式为 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。氧化铁红为红色或深红色无定型粉末，粒径 $0.5\text{--}2\mu\text{m}$ ，密度为 $5.24\text{g/cm}^3$ ，熔点为 $1565^\circ\text{C}$ 。无毒，不溶于水，溶于盐酸、硫酸，微溶于硝酸。灼烧时放出氧，能被氢和一氧化碳还原为铁。具有很高的遮盖力和着色力，仅次于炭黑，无油渗性和水渗性，在大气和日光中较稳定。缺点是不能耐强酸，颜色红中带黑，不够鲜艳。

铁红在涂料工业中用作防锈颜料及铁红色、紫棕色的着色颜料；在橡胶工业和建筑工业中用作人造大理石、地面水磨石、墙壁的涂饰粉刷着色剂；在电子电讯工业中是制造铁氧体元件的重要原料；在化学工业中是触媒和生产其它含铁的化工产品原料。此外，在塑料、石棉、漆布、人造革、皮革涂饰剂等用作着色剂和填充剂。还可用于五金器材的抛光及眼镜玻璃、光学仪器和玉石的磨光材料。

### 1.3.2 氧化铁红制备工艺现状

氧化铁红合成工艺路线很多，但从经济和质量上考虑，仅就形成工艺化的工艺而言，国际上产量最大的生产工艺是苯胺法，德国拜尔公司及其在国外的子公司都用此法生产。此外还可用硫酸厂生产硫酸过程中排出的硫铁矿烧渣、钛白粉厂副产的硫酸亚铁、钢厂酸洗废液以及铁泥铁皮等废、副资源为原料，采用干法或湿法进行生产。这些废、副资源不仅扩大了原料来源，降低了生产成本，而且减少了环境污染，所以从这些原料开发生产铁系颜料是一条很有价值的途径。

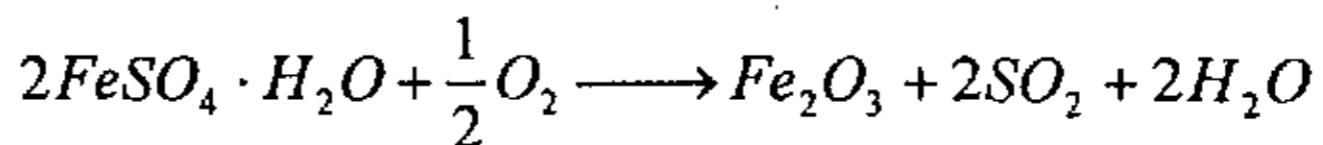
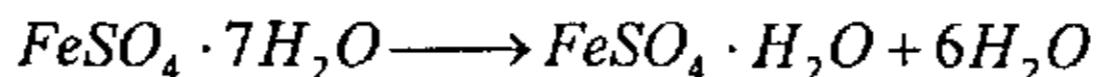
氧化铁红颜料常见的生产工艺一般可分为干法和湿法两种。干法制品结晶大，颗粒坚硬，适宜作磁性材料，抛光研磨材料。湿法制品结晶细小，颗粒柔软，易研磨，适宜作颜料。

#### 1.3.2.1 干法工艺

##### (1) 绿矾煅烧法

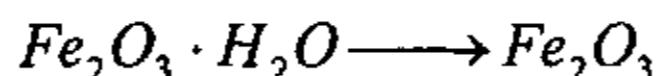
以纯净绿矾为原料，在 $250\text{--}300^\circ\text{C}$ 下将提纯的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 变成一水合绿矾 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，经研磨粉碎后在 $700\text{--}800^\circ\text{C}$ 下进行煅烧而得铁红，然后进行颜料的后处理，经过洗涤除去水溶盐，再干燥粉碎即为成品。

化学反应:



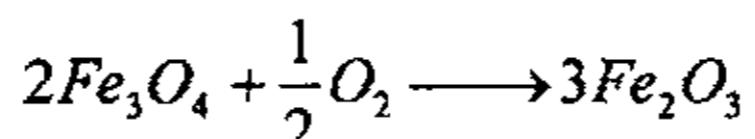
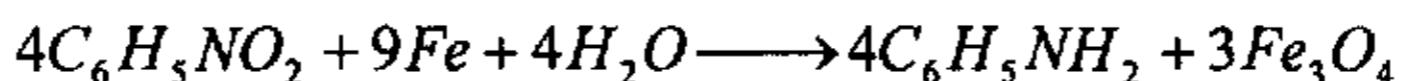
(2) 铁黄煅烧法

利用沉淀法制得的铁黄经过水洗除去水溶盐, 过滤并干燥后放入炉中进行煅烧, 在 600-700℃ 煅烧成铁红再经粉碎包装为成品。化学反应为:



(3) 铁黑煅烧法

铁黑煅烧法是由苯胺法制取的铁黑经过煅烧而成, 它是在酸性溶液中把硝基苯还原成苯胺。用很细的铸铁粉作为还原剂, 铁粉被氧化成氧化铁黄或铁黑, 再经水洗、过滤, 煅烧成铁红, 但这样做通常得到的是带灰黑色的产品, 不能做颜料, 因此通常通过特殊的控制, 使用适当的添加剂, 例如加入铁、锰、锌和碱土金属的盐组成的电解质生成黑色的  $Fe_3O_4$ 。



煅烧温度达到 371℃ 时铁黑即可转变成铁红, 但为得到品质高的铁红往往煅烧温度要高达 600-700℃, 情况和铁黄煅烧法相似。

(4) 硫酸亚铁-纯碱煅烧法

将纯碱( $Na_2CO_3$ )和绿矾( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ )按摩尔比 1: 1.25 混和, 磨细后放进焙烧炉, 在温度 700℃(过高时  $Na_2CO_3$  分解)下焙烧。烧料在室温下用水浸取, 使  $Na_2SO_4$  溶解。然后过滤, 用稀硫酸洗涤除去残留  $Na_2CO_3$ , 再水洗后于 150~200℃下干燥, 即为成品。滤液经蒸发浓缩后结晶得十水芒硝副产品。

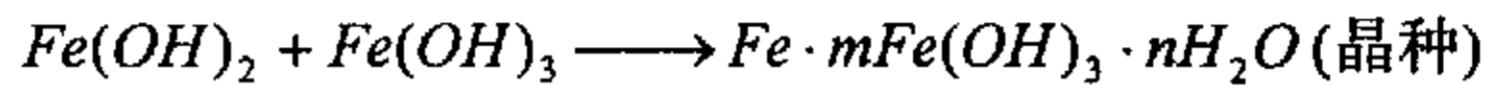
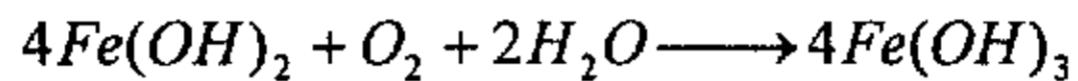
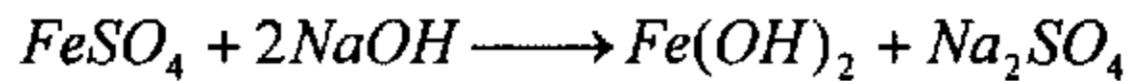
干法的主要缺点是能耗较高。

### 1.3.2.2 湿法工艺

以亚铁盐和铁皮为原料, 经成核、沉淀、水洗、干燥得产品。产品粒子软, 呈菱形, 色谱广, 易分散。我国铁红大部分是采用此法生产。周宏民等探讨了湿法合成氧化铁红的规律, 认为影响合成铁红的主要因素有硫酸亚铁浓度、pH 值、反应温度、通气量、气体分散程度等。这些因素对晶种制备和

二步氧化过程都起着非常重要的作用。根据晶种制备和采用亚铁盐不同，可分为硫酸盐法、硝酸盐法、混酸盐法。由于三种方法的工艺过程相似，现主要介绍硫酸盐湿法铁红。

首先制造晶种：用浓度 5-7% 的  $FeSO_4$  溶液，在搅拌下加入适量氢氧化钠溶液，保持母液中烧碱量为 0.4~0.7g/l，控制 pH 值 9-10，鼓入空气激烈氧化，在 20-30℃ 下大约 1h 成为红棕色胶状悬浮体，最终母液若仍有碱性应调至微酸性，此时晶种制备完毕。晶种制备反应式为：



然后将制备好的晶种放入二步氧化桶中进行氧化，加入一定比例（晶种/母液）的硫酸亚铁溶液，通入蒸汽加热至 80~85℃，鼓入空气。氧化桶中溶液的 pH 值用氨水调节至 2~6 之间，不断补充硫酸亚铁溶液。随着反应的进展，氧化铁红颜料的粒子逐渐长大，随着粒子的成长，颜色由浅变深， $\alpha$ - $FeOOH$  转化为  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ，最后生成氧化铁红。当根据颜色判断达到标准颜色时，说明二步氧化已达到终点，一个氧化周期就结束了。然后过滤沉淀物，在 300~400℃ 下进行烘干即得产品。在此法中，氧化反应一般需要 50h 以上。该法可得到各种色调的铁红，产品的粒子软、易分散。

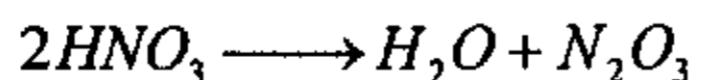
这三种方法中的硝酸盐法的产品性能比较好，但成本较高且硝酸腐蚀性强，硫酸盐法成本低，腐蚀比硝酸小，但产品性能稍差，混酸盐法则是一种折中的方法，其成本可接近硫酸盐法，而性能又接近硝酸盐法。

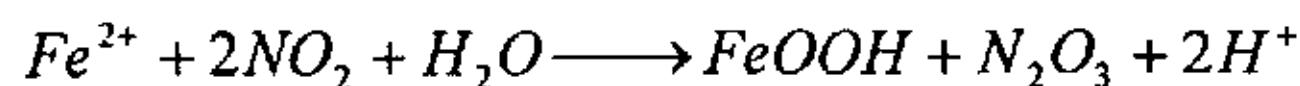
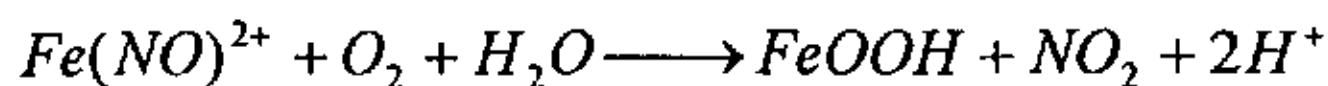
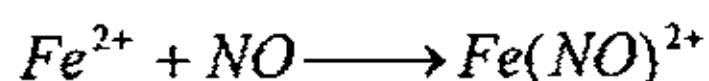
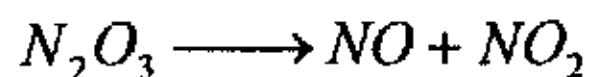
湿法的主要缺点是生产周期长。

### 1.3.2.3 工艺的改进

#### (1) 催化氧化法

现有的湿法铁红合成工艺，需要制备晶种，氧化时间长，生产效率低。马娴贤等采用  $NaNO_2$  作催化剂，在弱酸性介质中，于常温下通空气氧化且不加晶种直接合成铁黄，再经过滤、漂洗、烘干、煅烧制备铁红。这一工艺的改进，大大地缩短了氧化时间，即由原来的 50h 以上缩短为 8h，提高了生产效率和经济效益。其基本的化学反应方程式为：





工艺条件为 pH 为 3~6,  $Fe^{2+}$  和  $NaNO_2$  的质量比为 2.45~3.90: 1,  $Fe^{2+}$  的浓度为 0.10~0.13mol/l, 室温、空气流速适中, 氧化时间约 8h, 煅烧温度 800℃, 氧化率达 80% 以上。尾气采用碱液两次吸收, 回收率达 85% 以上。

该法的缺点是酸在常温下不及原工艺温度较高条件下反应完全, 故采用在分离  $FeOOH$  后的母液中, 加入铁屑浸泡使其 pH 值由 2 左右升高到 4 左右, 再加入适量的  $FeSO_4$  溶液反复循环使用作为补救措施。

### (2) 包核法

以硫酸亚铁为原料, 采用高岭土等廉价惰性材料为颜料核, 加热并通入空气氧化, 颜料核表面经多磷酸钠活化后,  $\alpha$  -  $FeOOH$  型氢氧化铁微晶体使沉淀裹上, 过滤后经洗涤、干燥、煅烧、粉碎, 得到包核型氧化铁红。该法的优点是: 取消晶种制备阶段; 反应罐的生产能力由 20t/a 提高到 35t/a (每立方米有效容积); 生产周期大大缩短且不产生废渣。因此, 该法是一种很有发展前途的方法。

### (3) 水热法

钟长庚、樊耀亭等人先用水热法生产透明铁黄, 然后再煅烧成透明铁红。即以硫酸亚铁为原料, 以氢氧化钠为沉淀剂, 先制取  $Fe(OH)_2$ , 再用  $NH_4HCO_3$  将该沉淀转化为  $FeCO_3$  沉淀, 然后通空气并加入复合添加剂, 使  $FeCO_3$  氧化为  $\alpha$  -  $Fe_2O_3 \cdot 7H_2O$ , 即透明铁黄。最后将透明铁黄煅烧成透明铁红。

该法确定的透明铁黄合成的最优条件是:  $FeSO_4$ 、 $NH_4HCO_3$  和  $NaOH$  三者的当量比为 1: 0.58: 1; 反应温度 35℃; 溶液 pH 值 8.5~9.0; 气流速度为每摩尔  $Fe^{2+}$  560l/h; 通气时间 1h; 透明铁黄煅烧成透明铁红的煅烧温度为 275~300℃, 煅烧时间为 45~60min。产品呈米粒状或近似纺锤形的透明颜料粒子, 平均粒径 0.02  $\mu m$ , 具有强的紫外线吸收能力。

该法具有原料易得、反应时间短、温度低以及产量高等优点, 同时添加剂的加入, 可使粒子细化, 并在合成同时对颜料进行表面处理。

## 1.4 本研究的内容、目的及意义

本文以硫铁矿烧渣为原料制取氧化铁红颜料,研究的主要内容包括酸浸和合成等过程的热力学计算及分析讨论,硫铁矿烧渣中铁的浸出和用铁盐煅烧法制取氧化铁红,通过大量的实验确定了最佳工艺路线。

根据化学热力学原理对硫酸浸出、碳酸亚铁的合成、干燥以及铁红煅烧等过程的相关化学反应进行了计算,分析和讨论了反应的可能性及反应限度。

硫铁矿烧渣中铁的浸出分烧渣的还原焙烧和硫酸浸取两个步骤,烧渣的还原焙烧研究了还原剂用量、焙烧温度、焙烧时间对还原浸出率的影响;硫酸浸取阶段研究了硫酸过量系数、酸浸温度、酸浸时间对铁的浸出率的影响。

铁盐煅烧法制取氧化铁红则是用酸浸得到的硫酸亚铁与碳酸氢铵合成碳酸亚铁,干燥后在高温下煅烧得氧化铁红。合成阶段研究了配料摩尔比、 $\text{FeSO}_4$ 浓度、反应温度及反应时间等因素对亚铁转化率的影响;干燥阶段研究了干燥温度对铁红质量的影响;煅烧阶段研究了煅烧温度和煅烧时间对铁红纯度、色相、吸油量以及铁红物相的影响。

用硫铁矿烧渣制取氧化铁红,所得产品各项技术指标均符合 GB1863-89 一级品标准。

研究的目的意义在于:

(1) 目前我国每年生产数百万乃至千万吨硫铁矿烧渣,长期以来采用堆填处置,不仅占用了大量耕地,而且由于风化雨淋致使烧渣中有害成分进入大气、土壤、水体,严重污染了环境;同时烧渣中有用组分也白白浪费,用烧渣生产氧化铁颜料,有利于硫铁矿烧渣的再次利用,拓展了硫铁矿烧渣的回收利用前景,减少硫铁矿烧渣对环境的污染。

(2) 我国氧化铁生产厂家,基本上都是采用废铁皮作为主要原料,此法生产周期长,生产过程中会产生大量的酸性废水和废气,污染较为严重,原料又局限于低碳钢的废铁皮,生产规模难以扩大,并且生产消耗和能耗占目前成本的 60%以上,许多企业处于无利可图的地步。相对于传统的氧化铁系颜料来说,以硫铁矿烧渣为原料制取氧化铁颜料既可以减少铁皮的用量,降低生产成本,提高产品的附加值,同时又能减少污染。

(3) 本工艺切实可行,工艺条件容易控制,原材料来源方便,成本低,周期短,具有较好的社会、经济及环境效益。

## 第二章 实验原料及方法

### 2.1 实验原料与试剂

#### (1) 硫铁矿烧渣

硫铁矿烧渣取自武钢金山店铁矿硫酸厂。经干燥后混匀，装袋备用。对烧渣进行的多元素化学分析结果见表 2-1。进一步的 X-射线衍射分析结果则见图 2-1。

表 2-1 烧渣化学多元素分析结果

Table 2-1 The chemical composition of pyrite cinder

化学成分	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu	S	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	FeO
含量 (%)	71.9	0.26	0.81	3.37	2.47	2.3	11.1	2.05

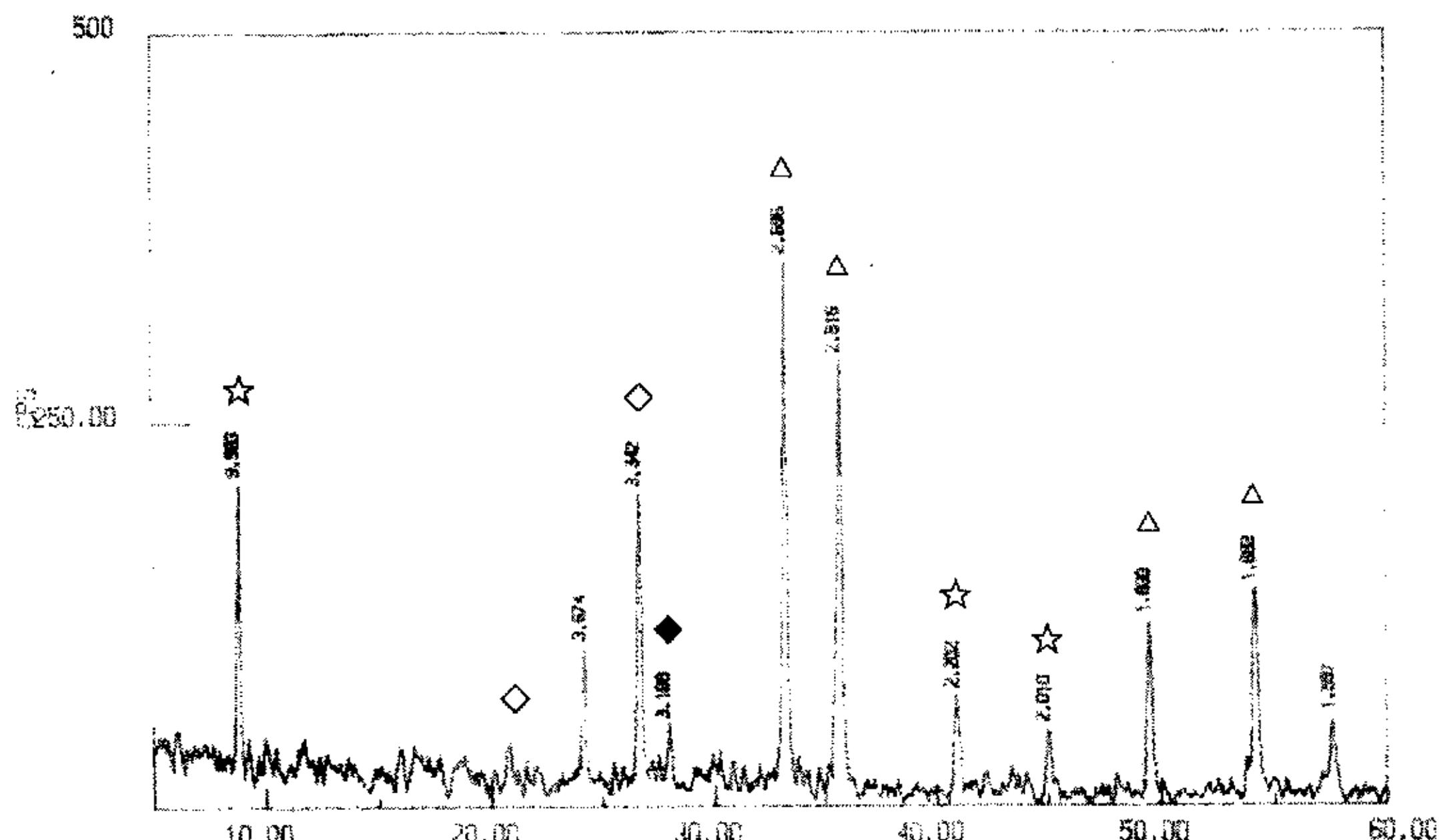
△ 赤铁矿 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ◇ 石英 SiO<sub>2</sub> ☆云母 ◆ 长石

图 2-1 硫铁矿烧渣的 XRD 衍射图

Fig.2-1 XRD pattern of the pyrite cinder

由表 2-1 及图 2-1，该烧渣的含铁量较高，且绝大部分以赤铁矿存在，铁的含量高达 71.9% (以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表示)，其次是 SiO<sub>2</sub>，含量为 11.1%。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO 的含量都很低，烧渣中还含有残余硫和少量的铜。由于该烧渣富含铁，有利于开发铁系化工产品。

(2) 还原剂: 褐煤、木炭, 均经研磨, 细度为 80 目无筛余。

### (3) 试 剂

实验采用的试剂均为市售的分析纯试剂, 主要有: 碳酸氢氨( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ )、硫酸(98% $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、盐酸(37% $\text{HCl}$ )、氨水(25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、5-碘基水杨酸(99%)、EDTA(乙二胺四乙酸二钠)、重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )、二苯胺碘酸钠、磷酸(85% $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、氯化汞( $\text{HgCl}_2$ )、氯化亚锡( $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )、硝酸(66% $\text{HNO}_3$ )等。

## 2. 2 实验仪器和设备

本实验所采用的仪器及设备见表 2-2。

表 2-2 实验仪器和设备

Table 2-2 Experimental instruments and equipments

序号	名 称	产 地
1	TDL-5 型低速大容量离心机	上海安亭科学仪器厂
2	HH-5 型数显恒温水浴锅	江苏金坛市富华仪器有限公司
3	马弗炉	上海电炉厂
4	ZK-82A 型真空干燥箱	上海市实验仪器厂
5	YQO2-60 型直联旋片式真空泵	上海长江医疗器械厂
6	JB90-D 强力电动搅拌机	上海精科实业有限公司
7	光学分析天平	湘仪天平仪器厂
8	电热蒸馏水器	北京长源实验设备厂
9	101-2 型干燥箱	上海市实验仪器总厂
10	XPM-Φ120×3 三头研磨机	湖北省探矿机械厂
11	CSF-1B 超声波发生器	上海超声波仪器厂
12	四口烧瓶	天波仪器

## 2. 3 实验方法及测试手段

### 2. 3. 1 实验方法

本实验采用的实验流程见图 2-2。主要的工艺过程如下:

- (1) 烧渣与还原剂按一定配比置于瓷坩埚中, 经马弗炉进行高温还原焙烧;
- (2) 将还原后的烧渣迅速放入真空干燥箱中, 在真空条件下自然冷却;
- (3) 在一定温度下用一定浓度的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浸取烧渣中的还原铁;

- (4) 将溶液过滤, 测定滤液中  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的含量;
- (5) 控制流量, 将一定量的硫酸亚铁溶液加入碳酸氢铵溶液体系中进行合成反应;
- (6) 将反应生成的沉淀离心分离, 测定滤液中  $\text{Fe}^{2+}$  含量, 并充分洗涤滤渣;
- (7) 将滤渣在干燥箱中干燥, 粉碎后再经马弗炉煅烧得到产品铁红。

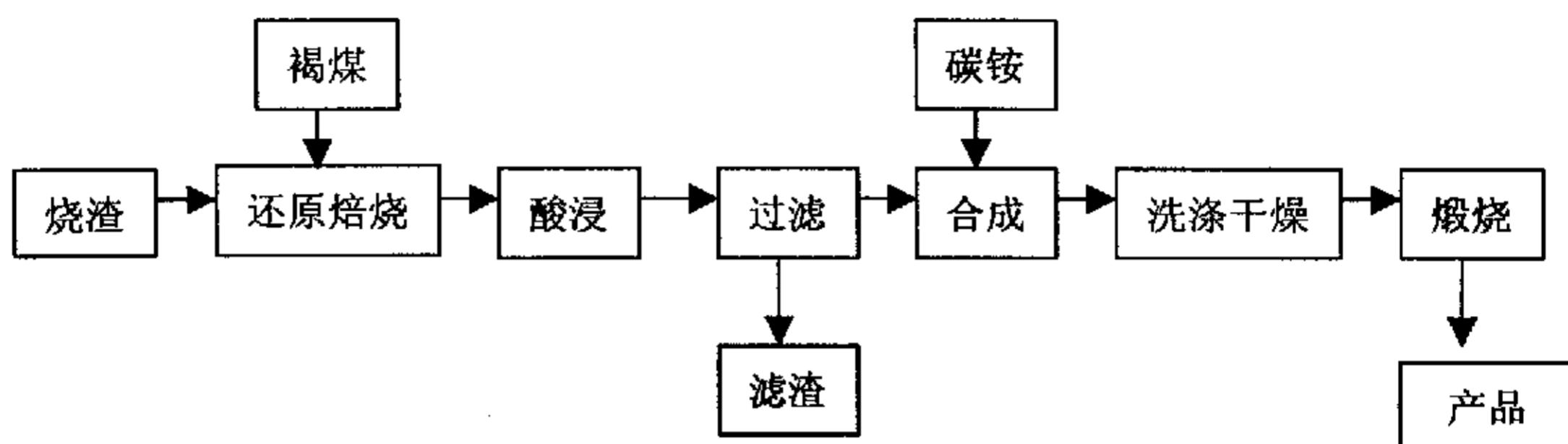


图 2-2 硫铁矿烧渣制取氧化铁红流程图

Fig.2-2 Flowsheet of preparation of iron oxide red from pyrite cinder

### 2.3.2 颜料性能的测试

(1) 颜料的物相组成: X-射线衍射分析 (XRD—X-Ray Diffractometer) 所用的仪器为日本理学公司 (RIGAKU) 生产的 D/MAX-III A 型 X-射线衍射仪。

## (2) 颜料的形貌: 扫描电镜分析 (SEM)

(3) 颜料中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量的测定: 采用国标 GB1863-89 进行检测。称取干燥好的试样 0.2g 置于 500ml 锥形瓶中, 加 1: 1 盐酸 30ml, 加热使其完全溶解, 并继续加热到微沸, 然后滴加氯化亚锡 (25%) 溶液至液体颜色刚变为无色, 再多加 1 滴, 将锥形瓶在流水中冷却至室温, 加入 200ml 冷水稀释, 随即加 15ml 氯化汞 (5%) 强烈搅拌出现微白色, 静置 2-3min, 加 50ml 硫磷混酸 (15%) 及 5-7 滴二苯胺硫酸溶液, 用重铬酸钾标准溶液滴至紫色, 保持 30s 不变色即为终点; 并按下式计算  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\% = \frac{0.07984C \times V}{M} \times 100$$

式中, C—重铬酸钾标准溶液浓度, mol/l; V—耗用重铬酸钾标准溶液体积, ml;

M—试样的质量, g; 取二次测定的平均值, 结果保留一位小数。

(4) 颜料水悬浮液 pH 值的测定: 采用国标 GB1717-86 进行检测。取试

样 5g, 用蒸馏水制备 10% (m/m) 颜料悬浮液, 用塞子塞住容器, 激烈振荡 1min, 然后静置 5min, 移去塞子, 测定悬浮液的 PH 值, 准确到 0.1 单位。

(5) 颜料吸油量的测定: 采用国标 GB5211.15-88 进行检测。主要测定颜料样品在规定条件下所吸收的精制亚麻仁油量。在定量的粉状颜料中, 逐步将亚麻油滴入其中, 使其均匀调入颜料, 直至滴加的亚麻仁油恰能使全部颜料浸润并粘在一起的最低用油量就是吸油量, 可用体积/质量或质量/质量表示。

(6) 颜料色光测定: 采用国标 GB1864-80 进行检测。在一定的受试样品及标准样品中, 加入同体积的亚麻仁油, 经混合研磨后所呈现的色泽, 以目测法评定, 其色泽与标样的差异, 采用近似、微、稍、较四级表示。

(7) 颜料在 105℃挥发物的测定: 采用国标 GB5211.3-85 检测。颜料样品在 105℃恒温 2h 后, 挥发物重量与试样重量之比, 以百分数表示。

(8) 颜料筛余物测定: 采用国标 GB1715-79 进行检测。将颜料通过一定孔径 (45  $\mu\text{m}$ ) 的筛子后, 剩余物重量与试样重量之比, 以百分数表示。

## 2.4 实验原理

论文所采用的工艺分两个阶段: 一是硫铁矿烧渣中铁的提取, 二是铁盐煅烧法制取氧化铁红。将硫铁矿烧渣还原焙烧, 然后用硫酸浸出烧渣中的铁得精制的硫酸亚铁溶液, 向硫酸亚铁溶液中加入碳酸氢铵溶液, 使终点 pH 值为 7.0 左右。控制反应温度, 得到  $\text{FeCO}_3$  沉淀。去掉经典的湿法氧化过程, 直接将  $\text{FeCO}_3$  离心分离, 然后干燥, 煅烧获得氧化铁红产品。

整个工艺过程中所涉及的化学反应是较复杂的, 因此弄清主要反应进行的可能性或者说反应可能进行的最大程度是十分必要的。根据化学热力学原理对相关化学反应进行计算、分析与讨论。首先必须考虑的问题是要通过热力学计算其推动力, 只有那些净推动力大于零的化学反应在理论上才能够进行, 其次还必须考虑该反应的速率等问题。恒温恒压下, 化学反应的净推动力或趋势可用吉布斯函数变化来量度,  $-\Delta_r G_m^\theta$  为化学反应的净推动力, 常称为化学亲和势。

根据化学热力学原理, 对任何一个化学反应:  $\sum v_i A_i = 0$  有

$$\Delta G_T^\theta = \sum v_i G_{f,T,i}^\theta$$

$$\ln K_T^0 = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$$

上式中：

$A_i$ —反应物或生成物；

$V_i$ —计量系数，反应物取“-”号，生成物取“+”号；

$R$ —摩尔气体常数；

$T$ —绝对温度；

$G_{f,T,i}^0$ —反应物或生成物在温度  $T$  时的标准摩尔吉布斯自由能；

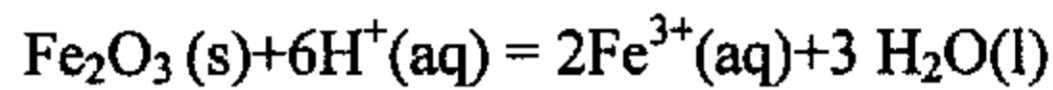
$\Delta G_T^0$ —化学反应在温度  $T$  时的标准摩尔吉布斯自由能；

$K_T^0$ —化学反应在温度  $T$  时的标准平衡常数。

## 2.4.1 还原焙烧

### (1) 烧渣直接酸浸的可能性

对烧渣进行化学分析可知，烧渣中的铁 80% 以高价铁的形式存在，若直接用酸浸取，则发生如下化学反应：



对其进行热力学计算，查得上述反应中各物质的标准 Gibbs 自由能并进行相关计算，计算结果见表 2-3。

由表可知， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与稀酸反应的  $\Delta G_T^0$  很大，则反应净推动力很小，同时反应限度 ( $K_T^0$ ) 也很小，说明  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  不易与稀酸发生化学反应。故烧渣直接用硫酸浸取是不可取的，因此，为了尽可能提高硫铁矿烧渣中铁的利用率，烧渣在用酸浸取之前，需用还原剂将烧渣中的高价铁转化为亚铁，以利硫酸的浸取。

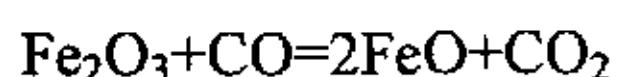
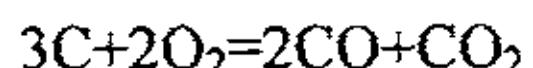
表 2-3  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与稀酸反应热力学计算

Table 2-3 Thermodynamic calculation about the reaction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with acid

温度 K	$G_T^0$ (kCal/mol)				$\Delta G_T^0$ (kJ/mol)	$K_T^0$
	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$		
298.15	-203.231	1.491	15.383	-73.299	21.56434	$1.7 \times 10^{-4}$
323.15	-203.78	1.587	17.557	-73.732	34.20838	$2.9 \times 10^{-6}$
348.15	-204.379	1.624	19.555	-74.193	46.71854	$9.8 \times 10^{-8}$
373.15	-205.026	1.603	21.377	-74.681	59.0739	$5.4 \times 10^{-9}$

## (2) 硫铁矿烧渣还原焙烧的基本原理

还原剂采用碳类物质，其反应过程为：



下面讨论硫铁矿烧渣在还原焙烧过程中的反应机理。弱磁性铁矿石的还原焙烧是在高温下进行的，因此，温度的变化对还原焙烧过程的进行和焙烧矿的质量影响是极为重要的。图 2-3 是赤铁矿还原焙烧过程的 Fe-O 系平衡图。

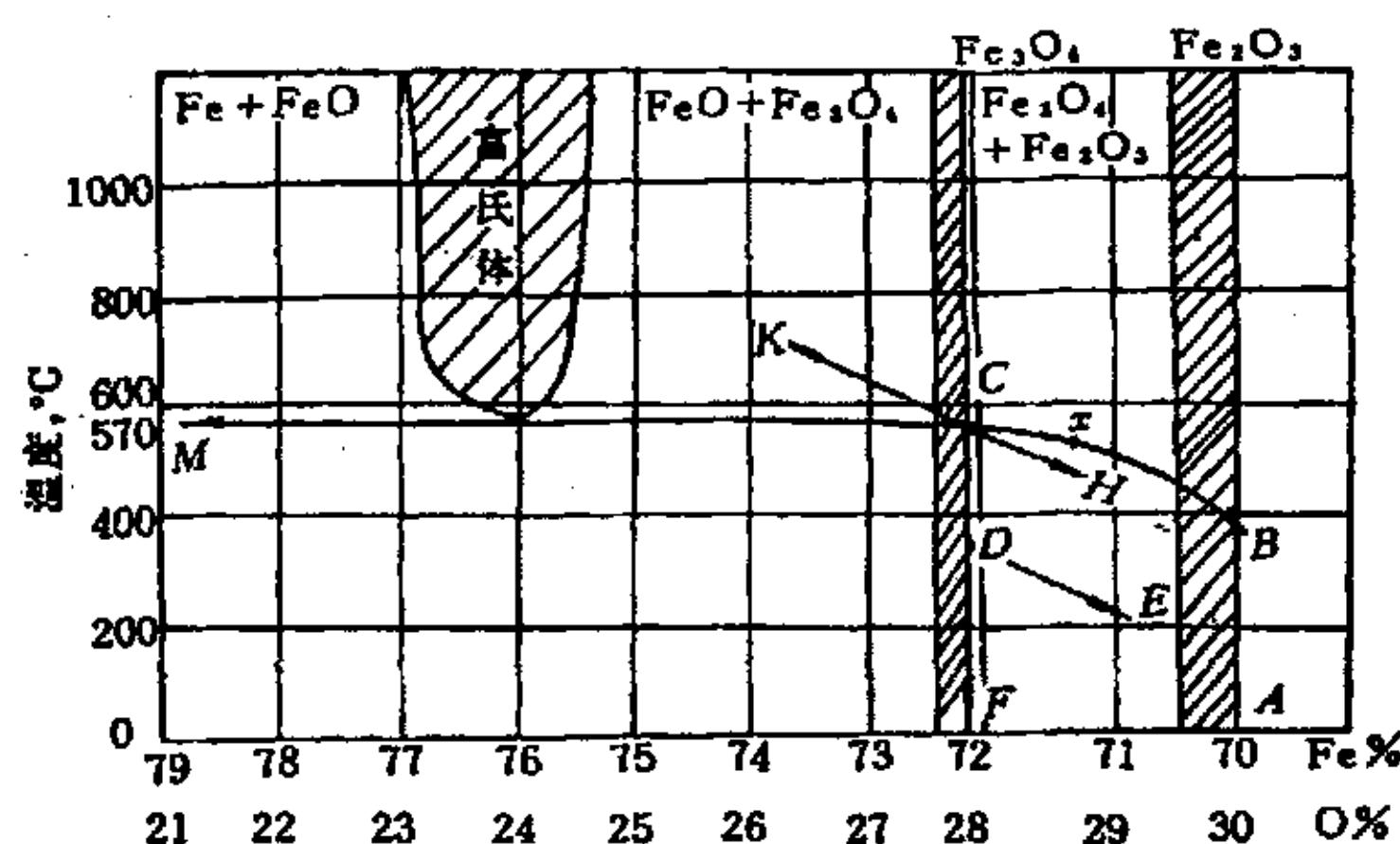


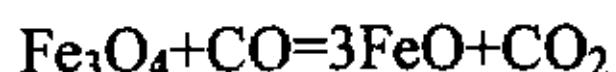
图 2-3 赤铁矿还原焙烧过程的 Fe-O 系平衡图

Fig.2-3 The chart of Fe-O equilibrium in hematite reduction roasting

(AB 线—赤铁矿加热过程；BC 线—赤铁矿还原过程；CF 线—磁铁矿在中性气氛中冷却；CH 线—磁铁矿氧化冷却生成  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ；DE 线—磁铁矿在 400℃ 以下氧化冷却生成  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ；CK 线—过还原生成  $FeO$  (富氏体) 失去磁性；CM 线—过还原生成  $Fe$  保持磁性；x 点—还原不足)

图 2-3 表示温度对铁的各种氧化物相互转变的影响。横坐标是铁的氧化物中氧与铁的含量，纵坐标表示矿石的加热温度。赤铁矿的还原过程为：

随着温度的升高，赤铁矿在还原气氛中从 400℃ 开始分解出氧（从 B 点开始），分解出来的氧被还原气体吸收。在温度为 570℃ 左右时，赤铁矿在较短的时间内即可完全被还原成磁铁矿  $Fe_3O_4$  (C 点)。反应到 C 点后，如果温度继续升高，反应将沿着 CK 线进行，当温度超过 570℃ 时，将产生过还原现象，生成弱磁性的  $FeO$ 。其反应是：



如果在 C 点焙烧温度保持在 550~570℃时, 反应将沿着 CM 线进行, 这时一部分  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  被还原成金属铁, 这也是过还原现象。从上述分析可以看出: 在还原气氛中的赤铁矿的焙烧温度是应该严加控制的, 一般说来, 在生产上赤铁矿石的有效还原温度下限是 450℃, 适宜的还原温度不应超过 700~800℃, 对于气孔率小的, 粒度大的难还原矿石, 或者是采用固体作还原剂时, 需要的还原温度是 850~950℃。具体矿石的适宜还原温度, 随着矿石性质, 焙烧加热方式和还原剂种类的不同, 变化很大, 应当通过实验确定。随着温度的升高, 还原速度显著加快。本工艺中对硫铁矿烧渣进行还原焙烧的主要目的是为了获得  $\text{FeO}$ , 所以应控制还原焙烧条件使之沿 CK 线进行, 即焙烧温度不应低于 570℃。

在还原焙烧过程中起还原作用的成分主要是  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ 。工业上用的还原剂主要是气体还原剂和固体还原剂。气体还原剂主要是各种煤气和天然气。固体还原剂如焦炭和煤粉等。目前我国铁矿石还原焙烧主要是使用各种煤气作还原剂。还原过程是一个多相反应过程。固相同气相发生反应, 还原气体中还原剂和矿石的反应作用分为三个阶段进行, 即

A、扩散、吸附 由于气体对流或分子扩散作用, 还原气体分子被矿石表面吸附。

B、化学反应 被吸附的还原气体分子同矿石中的氧原子相互作用进行化学反应。

C、化学产物的脱附 反应生成的气体产物脱离矿石表面, 沿着相反方向扩散到气相中去。

在焙烧过程中, 新生成的还原物先形成一个外壳, 包围着尚未被还原的部分, 反应逐步向内进行, 反应过程的速度由还原物和还原产物的界面所控制。根据有关研究认为, 在还原过程中存在着很大的扩散阻力, 这种扩散阻力影响还原剂到达矿粒反应面的速度。可以采用减小矿块粒度和增加还原煤气流速的办法来降低还原时的扩散阻碍作用。

还原煤气中的  $\text{CO}$  的浓度增加时, 矿石的还原速度也不断增加。但是在反应过程中生成的  $\text{CO}_2$  对还原是不利的, 因为  $\text{CO}_2$  被矿石表面吸附的能力较  $\text{CO}$  强,  $\text{CO}_2$  在矿石表面的吸附将阻碍  $\text{CO}$  的吸附, 使还原速度降低, 同时  $\text{CO}_2$  浓度的增加将导致还原反应新生成的  $\text{CO}_2$  向外扩散发生困难。因此,  $\text{CO}_2$  的浓度愈大还原的速度也愈慢。这种影响随着温度的升高而减弱, 同时在还原温度高于 570℃时, 如果  $\text{CO}$  含量又较高, 将能发生  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$

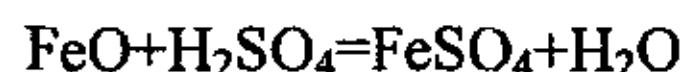
的过还原反应，生成 FeO。

所以无论是从赤铁矿在不同还原温度下转化情况，还是从还原气体在不同温度下被矿物吸附的情况考虑，均应该提高还原焙烧的温度，这样有利于得到 FeO。

为了保证焙烧矿的质量，防止还原后的烧渣再度被氧化，应当使焙烧矿出炉后在隔绝空气的条件下冷却到 400℃以下，然后才可以和空气接触。本文受实验条件所限，焙烧矿的冷却采用在真空条件下自然冷却的方法。

## 2.4.2 硫酸浸取

还原后的烧渣用硫酸浸取，发生如下反应：



查得上述反应中各物质的标准 Gibbs 自由能并进行相关计算，计算结果见表 2-4。从表中可以看出，FeO 与稀酸反应的  $\Delta G_T^0$  很小，反应限度很大， $K_T^0$  随温度的升高而减小，但即使在 100℃时  $K_T^0$  也在  $10^6$  数量级以上，说明 FeO 很容易与稀酸反应，进一步证实了烧渣先还原焙烧再酸浸是十分必要的。

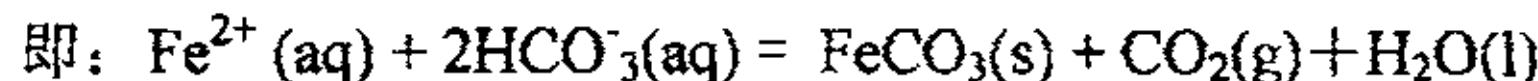
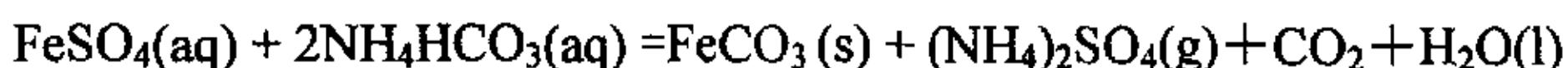
表 2-4 FeO 与稀酸反应热力学计算

Table 2-4 Thermodynamic calculation about the reaction of FeO with acid

温度 K	$G_T^0$ (kCal/mol)				$\Delta G_T^0$ (kJ/mol)	$K_T^0$
	FeO(s)	$\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$		
298.15	-69.349	1.491	-8.509	-73.299	-58.3668	$1.6 \times 10^6$
323.15	-69.724	1.587	-7.501	-73.732	-54.7937	$7.1 \times 10^4$
348.15	-70.123	1.624	-6.619	-74.193	-51.5176	$5.3 \times 10^3$
373.15	-70.543	1.603	-5.866	-74.681	-48.5637	$6.3 \times 10^2$

## 2.4.3 合成反应

碳酸氢铵与硫酸亚铁反应的化学方程式如下：



查得上述反应中各物质的标准 Gibbs 自由能并进行相关计算，计算结果见表 2-5。从计算结果可以看出， $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  与  $\text{FeSO}_4$  反应的  $\Delta G_T^0$  从 25℃到 100℃均小于零，而且随着温度的升高逐渐减小，说明该反应的净推动力均

大于零, 该反应是吸热反应。平衡常数  $K_T^0$  较大, 均在  $10^8$  数量级以上, 该反应能进行得很完全, 同时生成物中有气体和沉淀产生, 更能促进反应的顺利进行。

表 2-5 碳酸氢铵与硫酸亚铁反应热力学计算

Table 2-5 Thermodynamic calculation about the reaction of  $\text{FeSO}_4$  with  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 

温度 K	$G_T^0$ (kCal/mol)					$\Delta G_T^0$ kJ/mol	$K_T^0$
	$\text{Fe}^{2+}$ (aq)	$\text{HCO}_3^-$ (aq)	$\text{FeCO}_3$ (s)	$\text{CO}_2$ (g)	$\text{H}_2\text{O}$ (l)		
298.15	-8.509	-173.38	-183.62	-109.277	-73.299	-45.7144	1.02E+8
323.15	-7.501	-174.02	-184.19	-110.563	-73.732	-54.1828	5.73E+8
348.15	-6.619	-174.59	-184.81	-111.867	-74.193	-63.0027	2.84E+9
373.15	-5.866	-175.11	-185.46	-113.189	-74.681	-72.1531	1.26E+10

## 2. 4. 4 干燥氧化

将合成反应所制得的  $\text{FeCO}_3$  沉淀充分洗涤, 在干燥箱中干燥。此过程主要是脱去沉淀中的吸附水及包裹水。此外, 表面因与空气接触而被氧化成铁黄, 化学反应方程式如下:



查得各物质的标准 Gibbs 自由能并进行相关计算, 计算结果见表 2-6。

由表 2-6 可知, 碳酸亚铁与氧气反应的  $\Delta G_T^0$  很小, 其净推动力很大, 由此计算出的  $K_T^0$  很大, 虽然  $K_T^0$  随温度的升高而减小, 但即使在 100°C 时  $K_T^0$  也在  $10^{29}$  数量级以上, 反应限度很深, 说明该反应较容易发生。但反应在低温下进行, 反应速率很慢。

表 2-6 碳酸亚铁氧化反应热力学计算

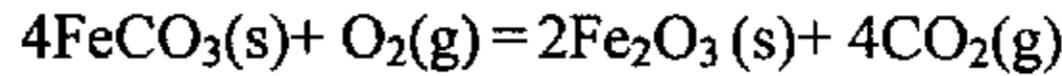
Table 2-6 Thermodynamic calculation about the reaction of  $\text{FeCO}_3$  with  $\text{O}_2$ 

温度 K	$G_T^0$ (kCal/mol)					$\Delta G_T^0$ kJ/mol	$K_T^0$
	$\text{FeCO}_3(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
298.15	-183.619	-14.6	-73.299	-109.27	-275.667	-194.05	9.94E+33
323.15	-184.194	-15.8	-73.732	-110.56	-276.42	-198.76	1.34E+32
348.15	-184.809	-17.0	-74.193	-111.86	-277.254	-203.48	3.38E+30
373.15	-185.461	-18.3	-74.681	-113.18	-278.164	-208.22	1.40E+29

## 2.4.5 煅烧

### (1) 煅烧过程的热力学计算

将干燥后的沉淀在马弗炉中高温煅烧, 发生的化学反应如下:



从文献中我们只能查得低温下的相关热力学数据。已知其标准状态下的热效应, 吉布斯能以及反应平衡常数可表示为:

$$\Delta_r H_m^\theta = \left( \sum v_i \Delta_f H_i^\theta \right)_{\text{product}} - \left( \sum v_i \Delta_f H_i^\theta \right)_{\text{reagent}} \quad (1)$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \left( \sum v_i \Delta_f G_i^\theta \right)_{\text{product}} - \left( \sum v_i \Delta_f G_i^\theta \right)_{\text{reagent}} \quad (2)$$

$$\ln K^\theta = -\Delta_r G_m^\theta / RT \quad (3)$$

通过式 (2)、(3) 可以求得标准状态下反应平衡常数  $K^\theta$  (298k), 但对于煅烧反应, 由于反应温度较高, 反应平衡常数也与标准状态下的  $K^\theta$  相差较大, 根据吉布斯—亥姆霍兹 (Gibbs-Helmholtz) 方程:

$$[\partial(\Delta G/T)/\partial T]_p = -\Delta H/T^2 \quad (4)$$

对式 (3) 在定压下对 T 求导并代入 (4) 式, 得

$$d \ln K^\theta / dT = \Delta_r H_m^\theta / (RT^2) \quad (5)$$

将 (5) 式积分得:

$$\int d \ln K^\theta = \int \frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT^2} dT \quad (6)$$

当温度在较大范围内变化时,  $\Delta_r H_m^\theta$  也随温度有较明显变化, 必须先找出  $\Delta_r H_m^\theta$  与 T 的函数关系, 然后才能积分。

为简化起见, 令  $\Delta H = \Delta_r H_m^\theta$ ,  $\Delta C_p = \Delta_r C_{p,m}$ , 余类推。

$$d\Delta H = \Delta C_p dT \quad (7)$$

已知反应物、产物的定压比热容与温度的经验关联式为:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$$

式中,  $\Delta a = \left(\sum v_i a_i\right)_{product} - \left(\sum v_i a_i\right)_{reagent}$ ,  $\Delta b$ 、 $\Delta c$  同 $\Delta a$  式, 代入 (7) 式积分得:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 \quad (8)$$

$\Delta H_0$  为积分常数, 将某一温度 T 下的  $\Delta H$  代入 (8) 式即可求得  $\Delta H_0$ 。将 (8) 式代入 (6) 式积分得:

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + I \quad (9)$$

$$\text{又 } \ln K^\theta = -\Delta_r G_m^\theta / RT \quad (10)$$

代入已知 T 时的  $\Delta_r G_m^\theta$ , 联立 (9)、(10) 式即可求得积分常数 I。求得  $\Delta H_0$  和 I 后, 即可由 (9)、(10) 式得自由能变化与温度 T 的函数关系。

对碳酸亚铁的煅烧反应有:

$$\Delta_r G_m^\theta = -290485 - 655.39 T \ln T - 0.081 T^2 + 1.127 \times 10^{-6} T^3 - 362.65 T$$

对铁黄的分解反应有:

$$\Delta_r G_m^\theta = 3071 - 242.44 T \ln T - 0.007 T^2 + 0.337 \times 10^{-6} T^3 - 3.66 T$$

图 2-4 是煅烧过程中碳酸亚铁和铁黄的自由能变化与温度的关系。

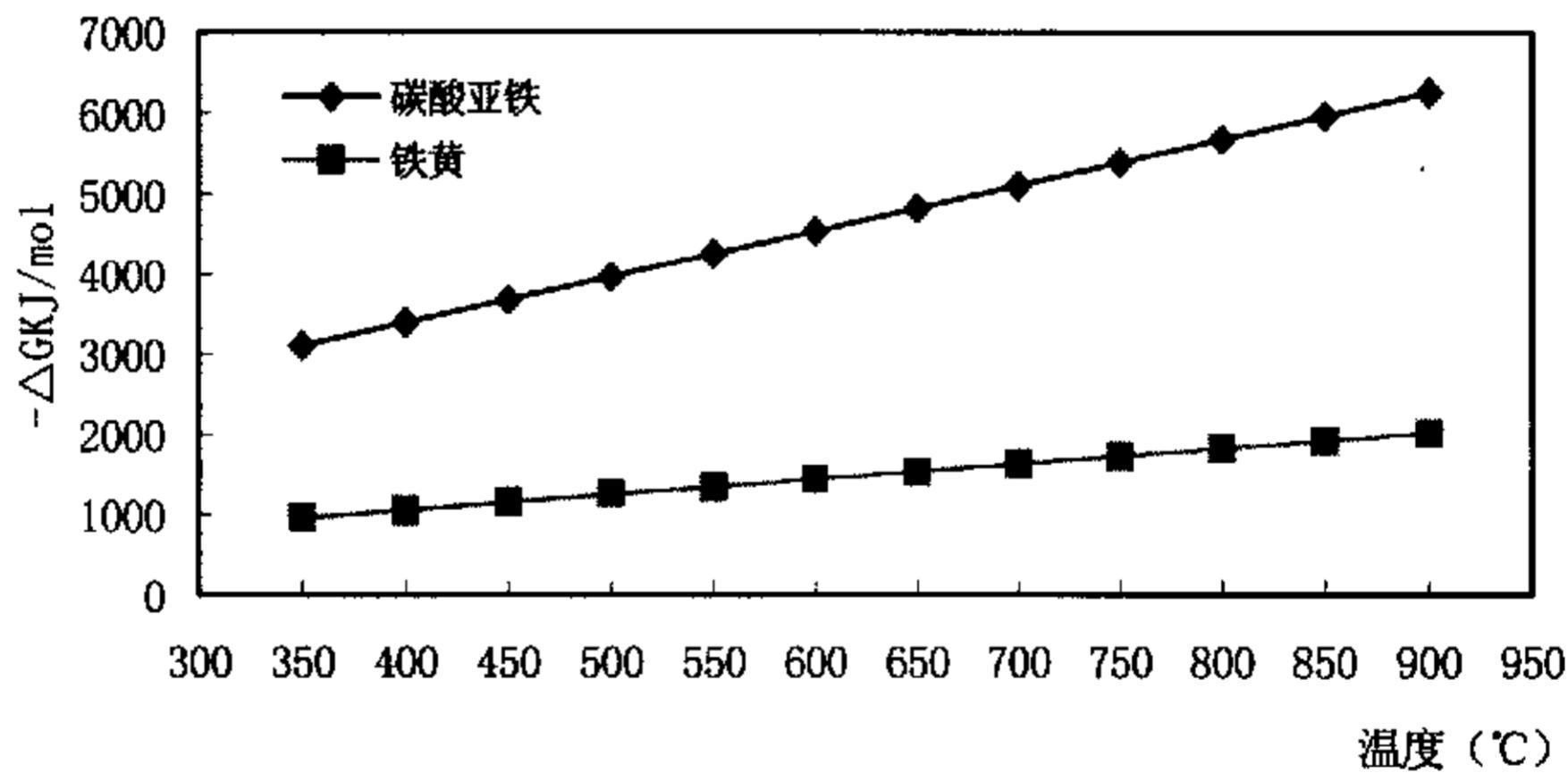


图 2-4 煅烧过程中  $\Delta_r G_m^\theta$  与温度 T 的关系

Fig.2-4 The relation of  $\Delta_r G_m^\theta$  with T in the process of calcinations

由图 2-4 可知, 这两种物质的 Gibbs 函数变都很小, 反应净推动力很大, 而且随着温度的升高而增大, 说明这两种物质都很容易氧化分解, 反应是吸热反应, 而且温度越高反应越容易进行。从图还可看出,  $\text{FeCO}_3$  比  $\text{FeOOH}$

更容易发生反应。

## (2) 煅烧过程机理分析

煅烧是天然化合物或人造化合物的热分解或晶型转变过程, 属于高热固相反应, 由于反应温度很高, 化学反应速度很快, 因此普遍认为反应的决定步骤是扩散和成核生长。扩散分外扩散和内扩散。反应初期, 反应速度主要与外扩散有关, 外扩散速度主要取决于气流的运动特性—层流或紊流。层流运动时, 垂直于反应界面的运动分速度为零, 此时气体分子的扩散速度可以用菲克定律表示:

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

式中:  $J$ —单位时间内通过单位扩散截面的扩散物质的质量, 简称物质流;  $\frac{dc}{dx}$ —沿  $x$  方向的浓度梯度;  $D$ —为扩散系数。

式中的负号表示扩散的方向是朝着减小浓度梯度方向进行的。

气体作紊流运动时, 扩散速度大为加速, 但固体表面仍保持层流的气膜层, 气体分子通过此层流气膜层进行缓慢扩散, 并最终限制外扩散速度。反应进行一定时间后, 固体表面生成了固体反应产物, 反应产生的气体经解吸后也在固相外面形成一层气膜, 此时反应气体分子须通过气膜和固体反应产物层才能到达固体表面, 此扩散称为内扩散。因此, 反应进行一段时间后, 通常起决定作用的是内扩散, 内扩散速度与固体产物层的厚度成反比。

影响煅烧反应速度的主要因素有: 气相中反应气体的浓度, 气流的运动特性(紊流度), 温度以及物料的物理及化学性质(如粒度、空隙度、化学组成及矿物组成等)。矿粒的粒度直接影响反应面积, 反应速度一般随矿粒粒度的减小而增大。

温度对扩散速度的影响也很大, 扩散的表象学实验证明, 扩散系数  $D$  与温度的关系可表示为:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

式中  $R$  为气体常数,  $Q$  为扩散的活化能, 相当于空位或间隙原子在跃迁时克服晶格中势垒所需要的能量。

大量实验结果表明: 温度越高, 扩散现象越显著; 活化能越小, 扩散系数越大。

下面讨论了菱铁矿热分解情况。菱铁矿(主含量为  $\text{FeCO}_3$ )的热稳定性

较差, 图 2-5 为菱铁矿的差热分析曲线。图 2-6、图 2-7 分别为菱铁矿在不同温度下煅烧的内外层物质的 X 射线衍射图。

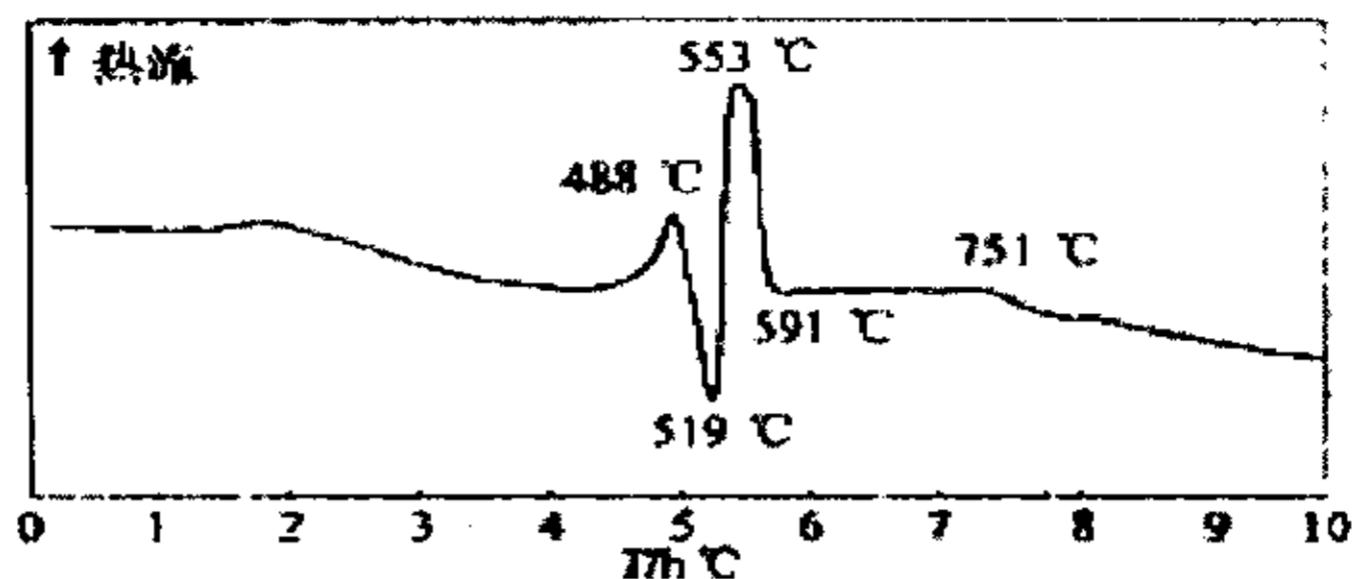


图 2-5 菱铁矿的差热分析曲线

Fig.2-5 DAT curves of siderite

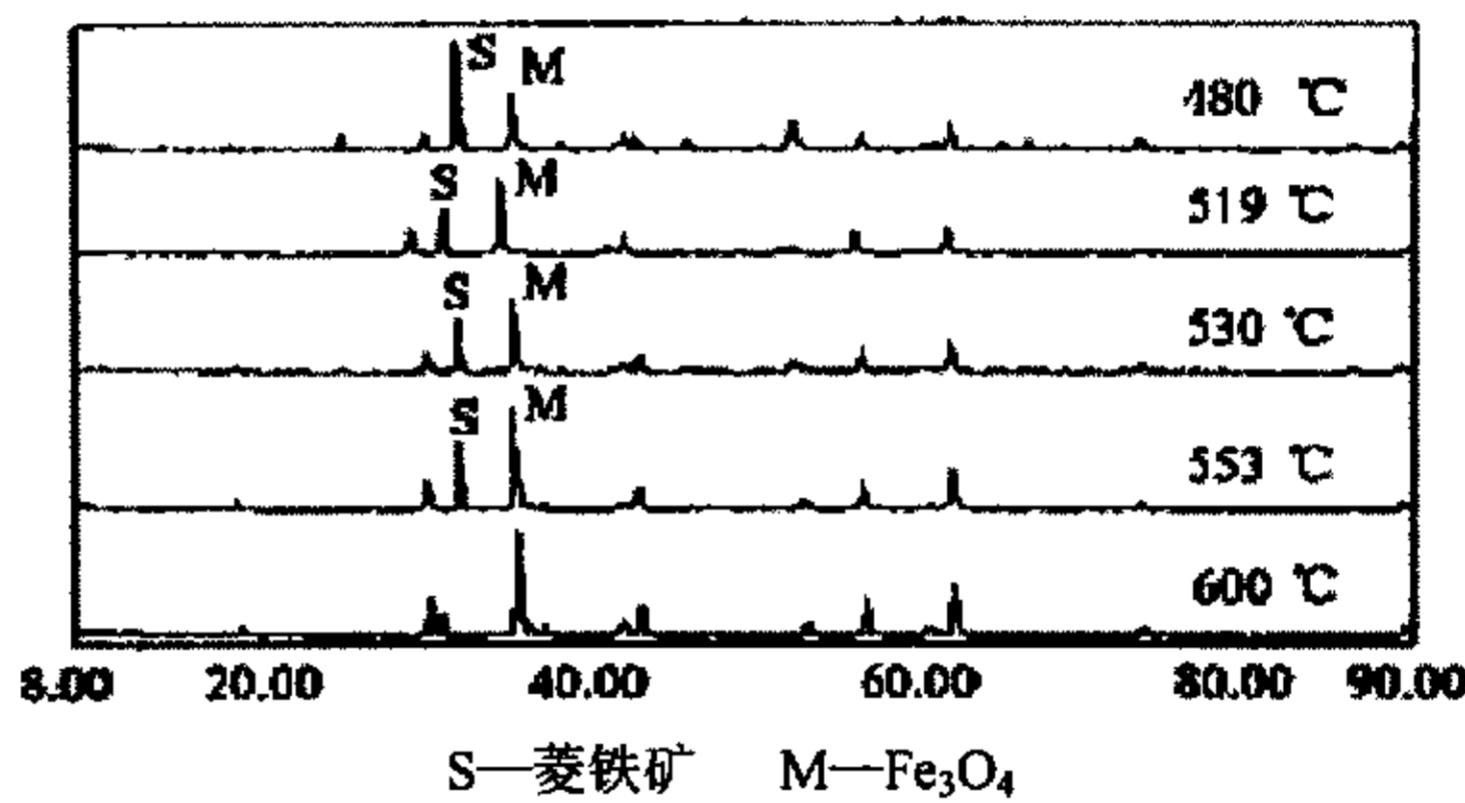


图 2-6 不同温度热处理菱铁矿内层物质的 XRD 曲线

Fig.2-6 Inner-layer XRD patterns of siderite heat-treated at different temperature

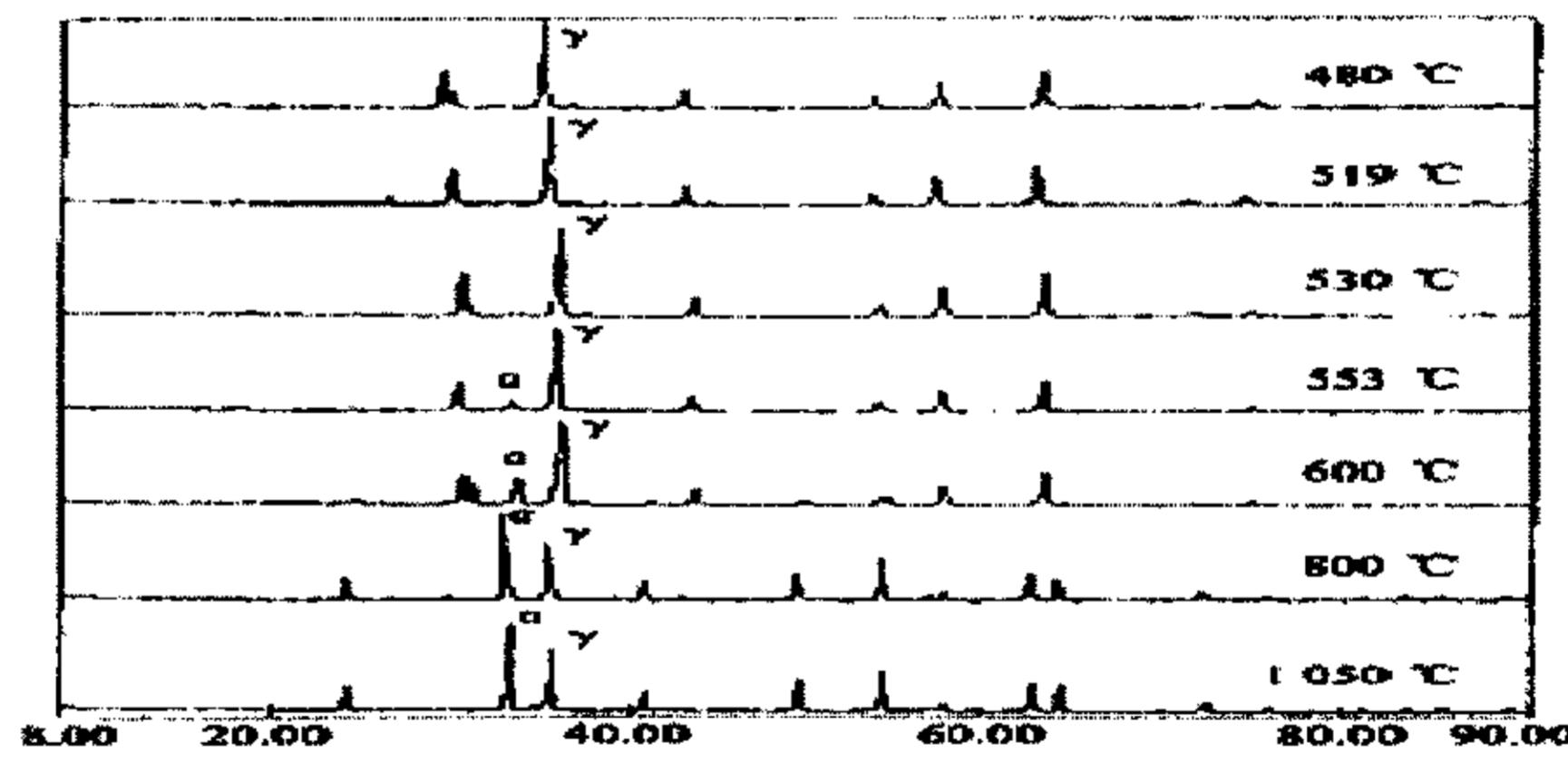


图 2-7 不同温度热处理菱铁矿外层物质的 XRD 曲线

Fig.2-7 out-layer XRD patterns of siderite heat-treated at different temperature

菱铁矿热处理产物的物相变化规律基本上与差热分析的结果及矿物内

部的晶体结构的变化相符合。519℃时，样品外层出现一薄层  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，内层则为大量 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及部分 FeCO<sub>3</sub>，在这一温度，总的分解过程可以认为是 FeCO<sub>3</sub> 分解生成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，只是表面部分直接与空气接触，而迅速氧化成  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，差热分析曲线上，519℃对应一吸热谷，说明此时 FeCO<sub>3</sub> 已分解，生成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>；同时由于受热温度不高，而且是在空气环境下，所以 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 共存，形成一种反尖晶型结构。随着热处理温度的升高，在 530℃时，外表层  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 开始大量生成，而且纯度较高，内层仍以 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 为主，如在此温度增加保温时间，则其氧化分解产物全部都是  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，表明 Fe<sup>2+</sup> 开始氧化成 Fe<sup>3+</sup>，同时伴随结构上的变化，即  $3\text{Fe}^{2+} \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+}$ ，从而在晶体结构内形成  $1/3\text{Fe}^{3+}$  空位，生成  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，仍具有尖晶石型结构。553℃时，样品的外层（ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）已经变得很厚，说明大部分 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 已转变成  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，Fe<sup>2+</sup> 氧化成 Fe<sup>3+</sup> 要放出热量，这与差热曲线上 553℃的放热峰是对应的。 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体结构内部存在 4 个位于八面体空隙中的阳离子空位，是一种亚稳定结构，随着温度的进一步升高， $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 将向稳定的具有刚玉型结构的  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转化，因而在 553℃后样品外层开始出现  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，说明此时  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 已开始向  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转变，发生结构相变。当温度进一步升高，800℃时，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 彻底消失，主物相为  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，残留少量  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，直到 1050℃时，仍未完成  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 完全转化，但可以认为菱铁矿在空气环境中热处理的最终产物是赤铁矿。

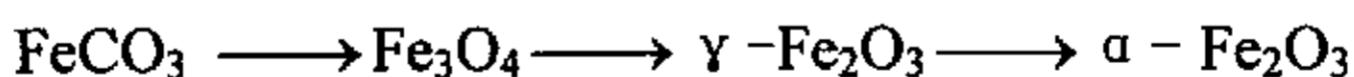
菱铁矿在空气环境中氧化分解可用下列过程表示：



由于外表层直接与空气中的氧气作用，因而表层物质被迅速氧化成  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，即  $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow 6\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，

当温度高于 553℃时， $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\longrightarrow$   $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

其产物随温度的变化规律如下：



菱铁矿热处理的内外层物质不一致的原因是由于在热处理过程中样品内外层所处的物理化学条件不同，外层处于一个开放的氧化环境，而内层则处于缺氧状态，所以在一定温度下，一旦有 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 生成便立即被氧化成  $\gamma$

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，而对于内层物质，由于有外层物质的包围，不可能被迅速氧化，因此 FeCO<sub>3</sub> 分解产生的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 可在一定温度范围内稳定存在，如 600℃。

如果菱铁矿样品粒度小到一个界限，或将菱铁矿样品在一定温度下保温足够长时间，或热处理温度高于 800℃时，分层现象将消失。例如将菱铁矿在 530℃ 保温 4h，则样品内外层物质均为  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，同样在 530℃ 下，若样品粒度小于 17mm，则也无分层现象，此外当温度高于 800℃ 时内外层物质也是相同的。

本文首先用硫铁矿烧渣制得 FeCO<sub>3</sub>，然后煅烧 FeCO<sub>3</sub> 制备氧化铁红，作为颜料其晶型应该是  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，而  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 只能用做磁性材料。由以上分析可知，只要控制 FeCO<sub>3</sub> 的粒度、煅烧温度、煅烧时间以及反应气氛，就可以得到  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

### 第三章 实验结果与讨论

#### 3.1 还原焙烧实验

实验选用工业褐煤作还原剂,为了找出还原焙烧过程中的主要影响因素,首先进行了焙烧温度、焙烧时间、还原剂用量的3因素3水平的正交实验。

正交实验安排及实验结果分别见表3-1和图3-1-1。

表 3-1 褐煤作还原剂还原焙烧正交实验设计

Table 3-1 Factor levels table of orthogonal experimental design

实验号	因 素		
	焙烧温度 A(℃)	还原剂用量 B(%)	还原时间 C(min)
1	A1(600)	B1(20)	C1(15)
2	A1	B2(40)	C2(30)
3	A1	B3(80)	C3(50)
4	A2(650)	B1	C2
5	A2	B2	C3
6	A2	B3	C1
7	A3(750)	B1	C3
8	A3	B2	C1
9	A3	B3	C2

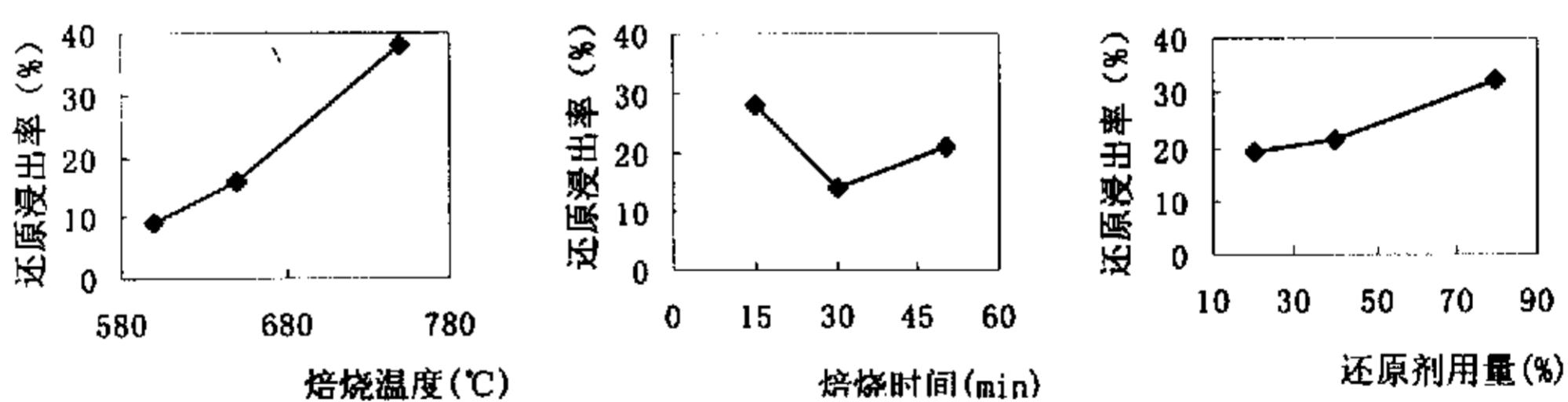


图 3-1-1 褐煤作还原剂的正交实验

Fig.3-1-1 The results of orthogonal experiment with lignite

由实验结果可知,在3个因素中,焙烧温度的影响最大,随着焙烧温度的升高,还原效果显著提高;其次是焙烧时间,但焙烧时间并不是越长越好;还原剂用量因素对还原浸出的影响也较为明显,随着还原剂用量的增加还原

效果也呈现出上升趋势。

### 3.1.1 焙烧温度对还原浸出率的影响

实验选取 550℃、600℃、650℃、700℃、750℃、800℃、850℃、900℃几个点为研究对象，其他实验条件为还原剂用量 80%，焙烧时间 20min，酸浸温度 60℃，酸浸时间 20min，硫酸过量系数 1.2。实验结果见图 3-1-2。

由图 3-1-2 可知，焙烧温度对还原浸出率有显著影响。随着焙烧温度的升高，铁的还原浸出率呈上升趋势，在较低温度范围（550℃~650℃）内，铁的浸出率很低，只有 10% 左右，增加趋势也很缓慢；在较高温度范围（700℃~800℃）内，浸出率增加趋势非常明显，当焙烧温度为 800℃时，还原浸出率达到了 94% 以上。但是，再升高焙烧温度，还原浸出率不但没有提高，反而呈下降趋势。所以合适的焙烧温度确定为 800℃。

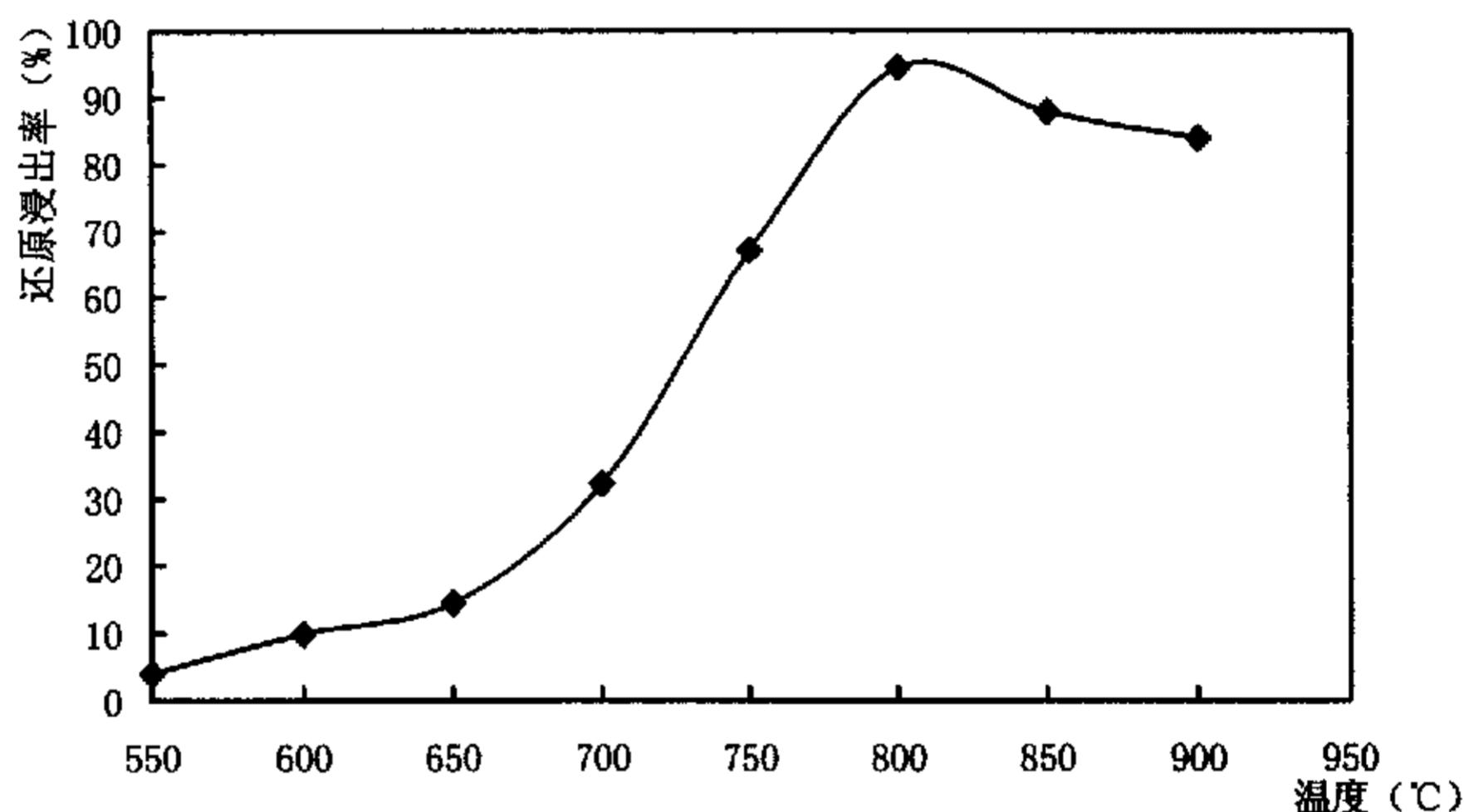


图 3-1-2 焙烧温度对还原浸出率的影响

Fig.3-1-2 Roasting temperature's influence on leaching ratio with lignite

### 3.1.2 还原剂用量对还原浸出率的影响

实验选取 10% (wt 烧渣)、20%、40%、60%、80%、100% 几个点为研究对象，其他实验条件为焙烧温度 800℃，焙烧时间 20min，酸浸温度 60℃，酸浸时间 20min，硫酸过量系数 1.2。实验结果见图 3-1-3。

由图 3-1-3 可知，还原剂用量对铁浸出率的影响也很明显。随着还原剂用量的增多，还原效果也呈现出明显的上升趋势。当还原剂用量为 80% 时，还原浸出率已经达到 92%；再增加还原剂的用量，还原浸出率提高不多，综

合技术经济因素, 还原剂用量以 80% 为佳。

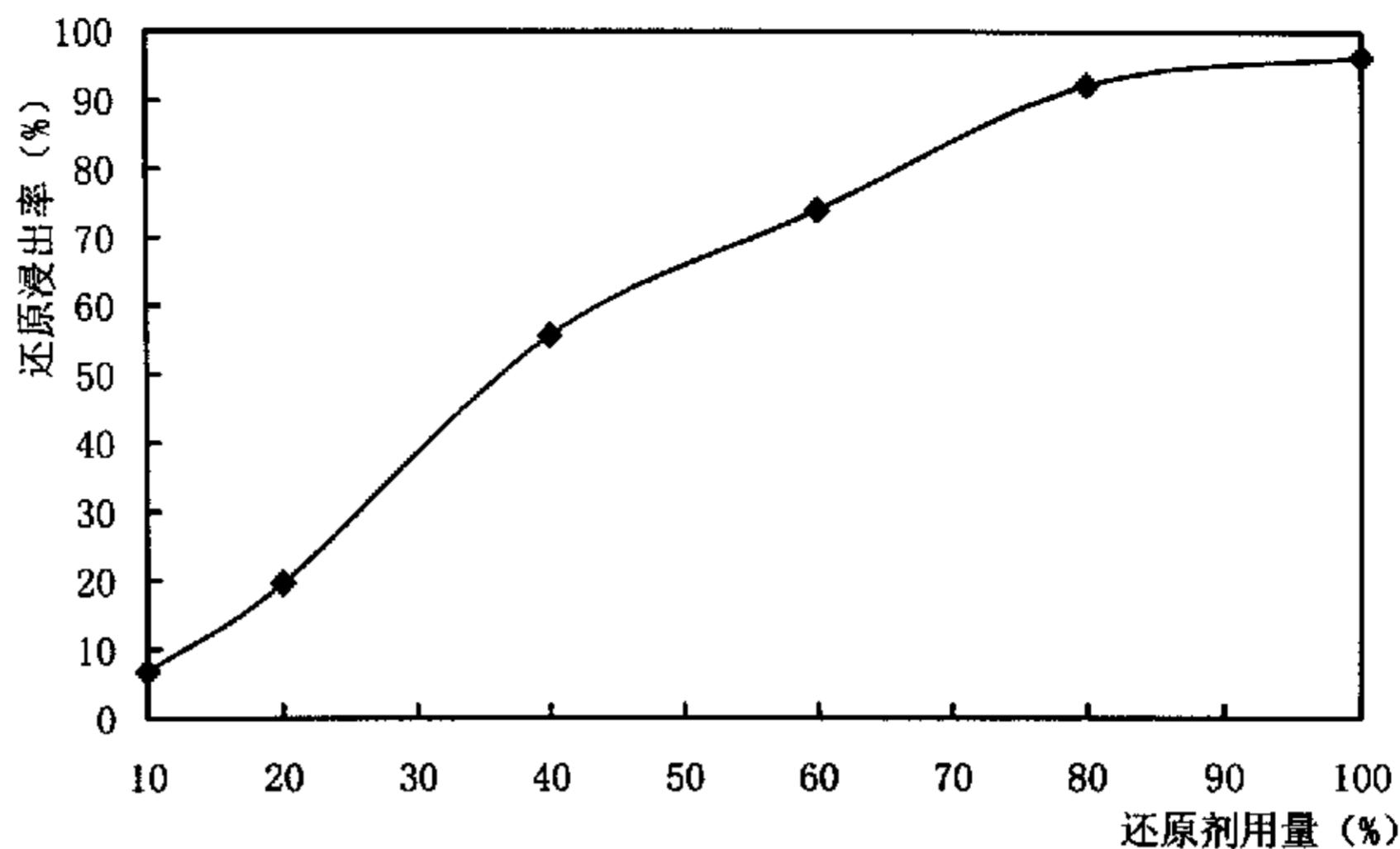


图 3-1-3 还原剂用量对铁浸出率的影响

Fig.3-1-3 The reducer dosage's influence on leaching ratio with lignite

### 3. 1. 3 焙烧时间对还原浸出率的影响

实验选取 10min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min 几个点为研究对象, 其他实验条件为焙烧温度 800℃, 还原剂用量 80%, 酸浸温度 60℃, 酸浸时间 20min, 硫酸过量系数 1.2。实验结果见图 3-1-4。

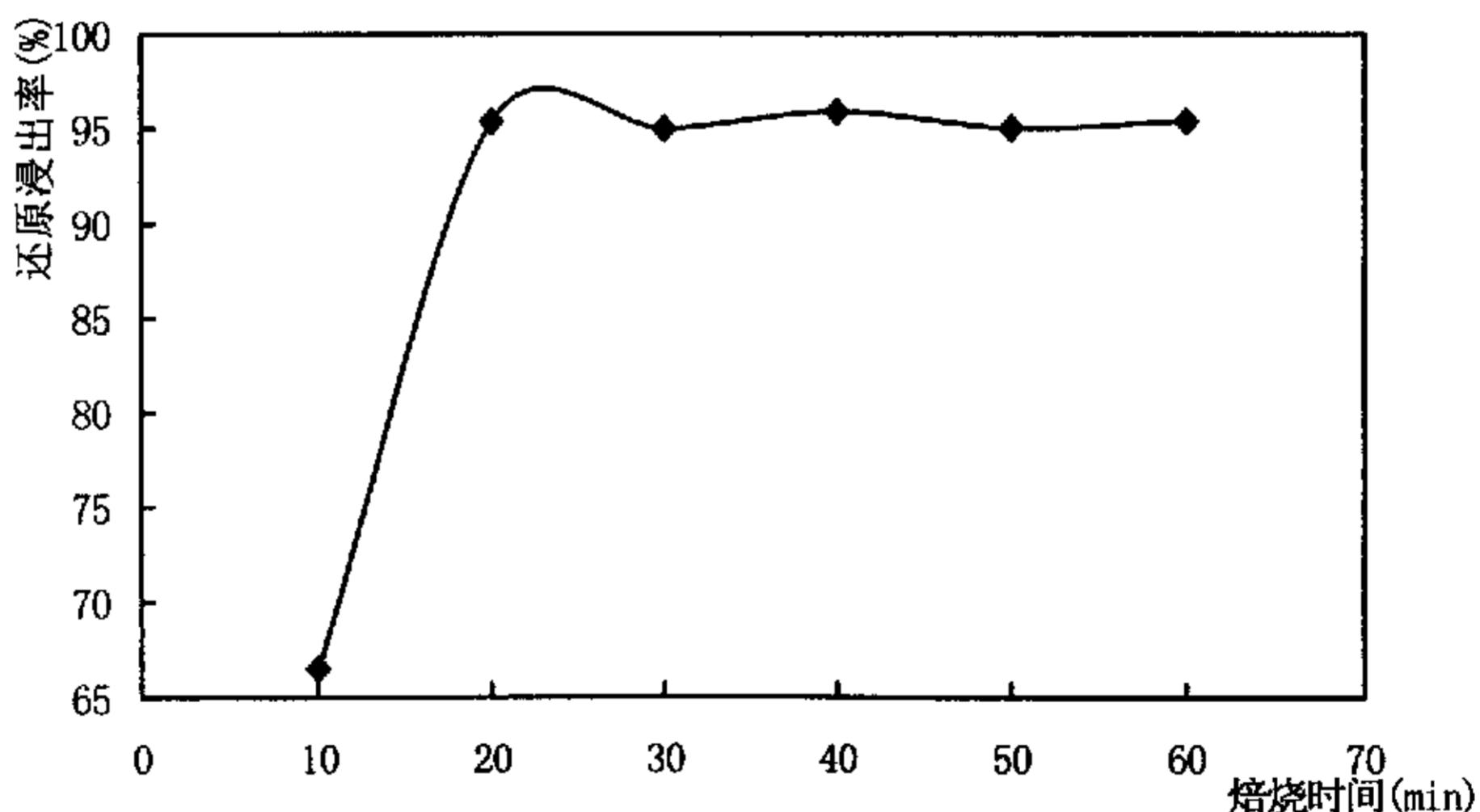


图 3-1-4 焙烧时间对铁浸出率的影响

Fig.3-1-4 The roasting time's influence on leaching ratio with lignite

从图 3-1-4 可以看出, 当焙烧时间从 10min 增加到 20 min 时, 铁的还原浸出率由 66.5% 增加到 95.4%, 增加幅度非常明显, 再继续延长焙烧时间,

浸出率则仍然维持在 95% 左右, 说明还原剂在 20min 内已基本反应完全, 再延长时间毫无意义, 所以最佳焙烧时间确定为 20min。

### 3.1.4 焙烧实验小结

用褐煤做还原剂确定的最佳工艺条件为:

还原剂用量: 80%(wt)烧渣

还原焙烧温度: 800℃

还原焙烧时间: 20min

在此条件下, 还原浸出率达到 95.4%, 烧渣中的铁能被有效浸出。

## 3.2 酸浸实验

首先仍采用正交实验确定在硫酸酸浸过程中的主要影响因素及其影响范围。正交实验选取 4 个因素: 酸浸温度、酸浸时间、硫酸用量和硫酸浓度。每个因素取 3 个水平, 实验安排及结果见表 3-2 和图 3-2-1。

由实验结果可知, 在 4 个因素中, 硫酸的过量系数即硫酸的用量对酸浸结果的影响最大, 是关键因素, 随着硫酸过量系数 D 的增大, 酸浸效果显著提高; 酸浸时间应为重要因素, 但酸浸效果并不是随着酸浸时间的延长呈不断的上升趋势; 再者是酸浸温度, 而硫酸浓度对酸浸结果的影响最小。

表 3-2 硫酸酸浸正交实验设计

Table 3-2 Factor levels table of orthogonal experimental design

实验号	影响因素			
	酸浸温度 A(℃)	酸浸时间 B (min)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 浓度 C (%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 过量系数 D
1	A1(70)	B1(20)	C1(15)	D1(1.10)
2	A1	B2(35)	C2(20)	D2(1.25)
3	A1	B3(50)	C3(30)	D3(1.40)
4	A2(85)	B1	C2	D3
5	A2	B2	C3	D1
6	A2	B3	C1	D2
7	A3(100)	B1	C3	D2
8	A3	B2	C1	D3
9	A3	B3	C2	D1

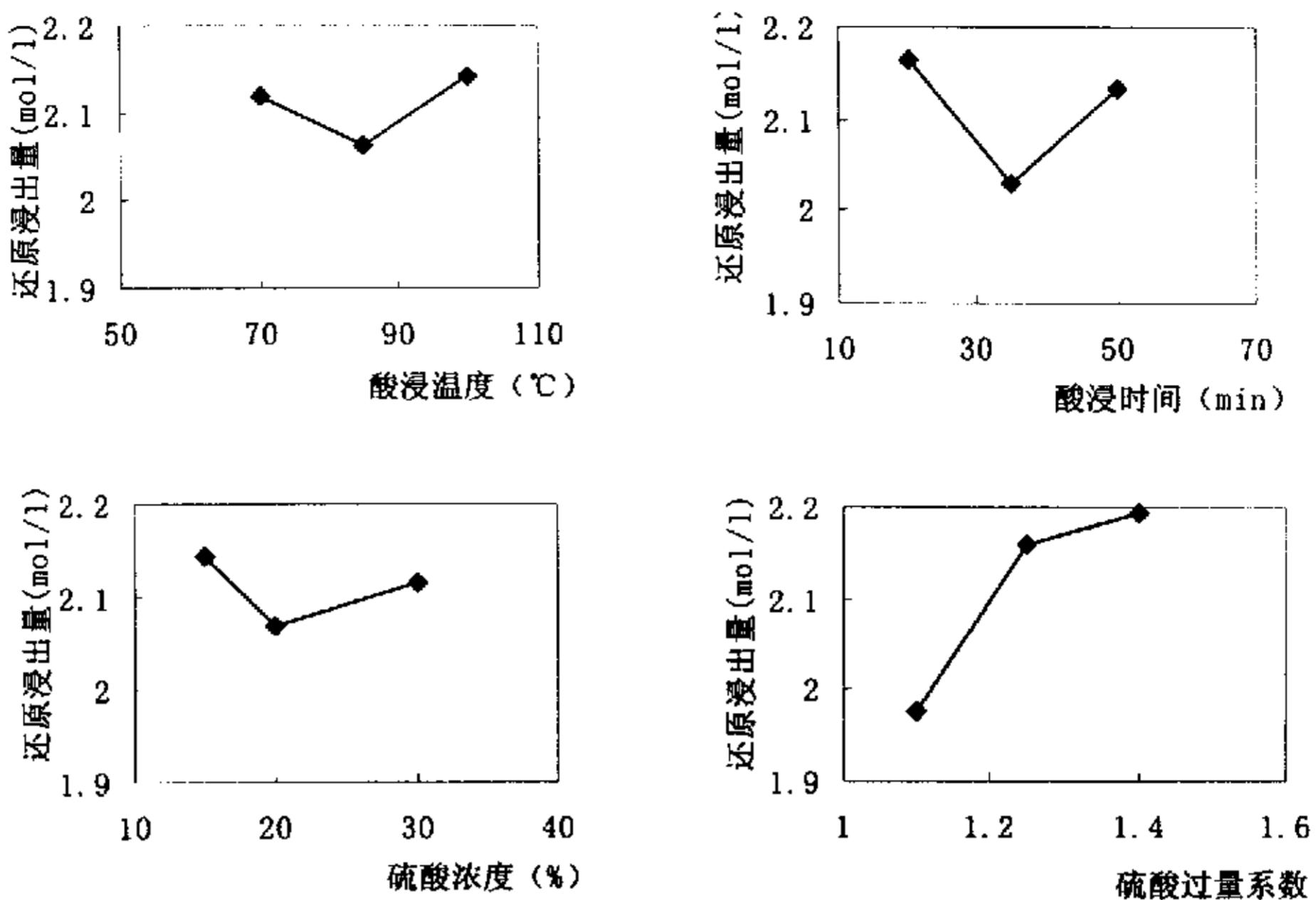


图 3-2-1 酸浸正交实验结果  
Fig.3-2-1 The orthogonal experimental results of vitriol leaching

### 3. 2. 1 硫酸过量系数对铁浸出率的影响

实验选取过量系数 1.0、1.1、1.2、1.3、1.4 几个点为研究对象，其他实验条件为焙烧温度 800℃，还原剂用量 80%，焙烧时间 20min，酸浸温度 60℃，酸浸时间 20min，实验结果见图 3-2-2。

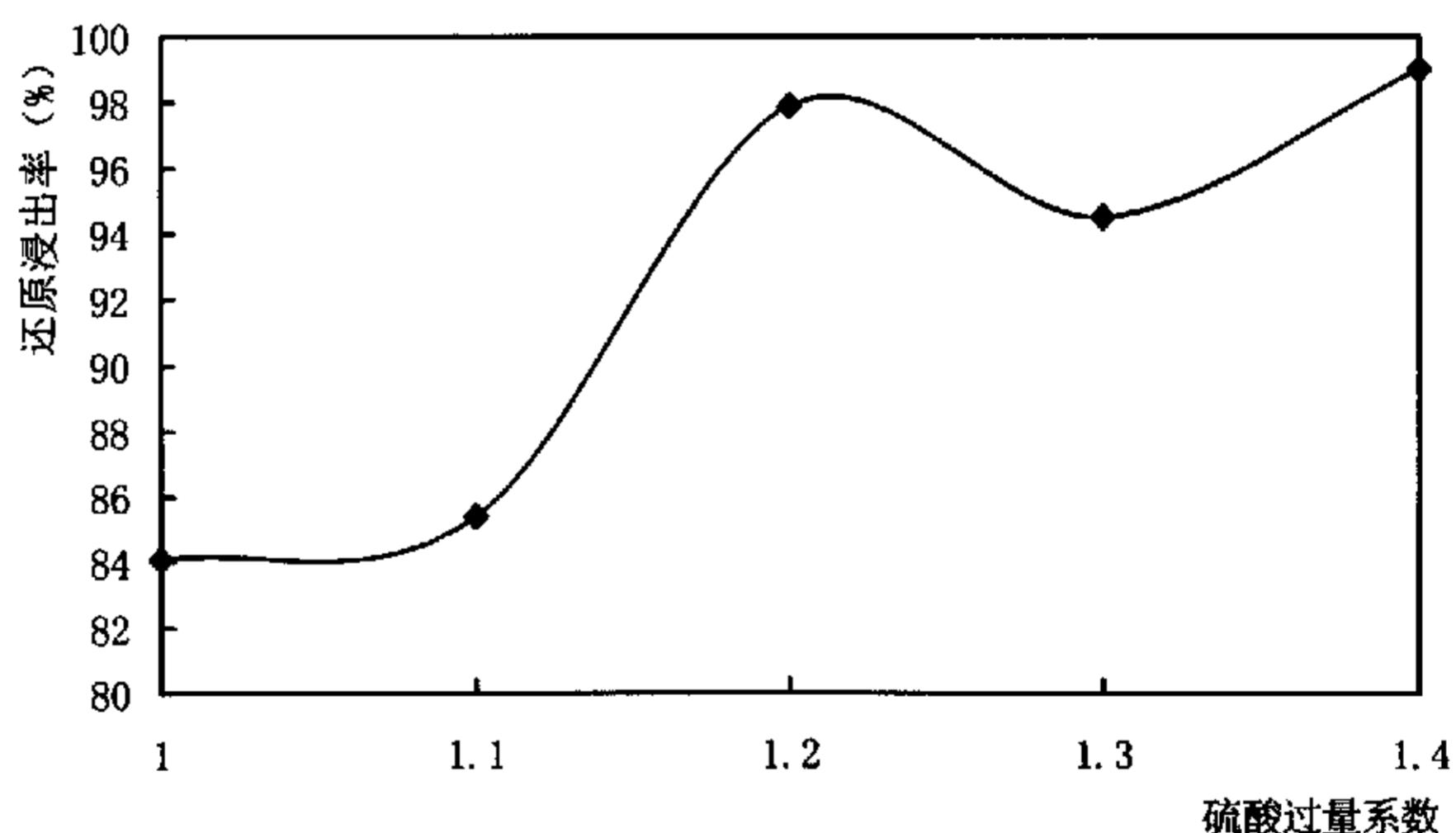


图 3-2-2 硫酸过量系数对酸浸的影响  
Fig.3-2-2 The vitriol excess coefficient's influence on vitriol leaching  
如图所示，随着硫酸过量系数的增大，即相对硫酸用量的增多，酸浸效

果呈现出明显的上升趋势。当硫酸过量系数为 1.20 时, 还原浸出率已经达到 97%以上; 继续增加硫酸用量, 还原浸出率反而呈现出下降趋势。而且从亚铁与稀酸反应的热力学分析来看, 稀酸就足以把亚铁浸出, 因此硫酸的最佳过量系数确定为 1.20。

### 3. 2. 2 酸浸时间对铁浸出率的影响

实验选取 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min 几个点为研究对象, 其他实验条件为焙烧温度 800℃, 还原剂用量 80%, 焙烧时间 20min, 酸浸温度 60℃, 硫酸过量系数 1.2, 实验结果见图 3-2-3。

由图 3-2-3 知, 酸浸时间从 10min 增加到 20min, 亚铁的浸出率由 88.6% 增加到 99.2%。继续延长反应时间铁的浸出率又呈现出下降趋势。这是因为亚铁离子极易被氧化, 而且反应是在 60℃温度下发生的, 硫酸浸出的亚铁离子已部分被空气氧化成  $Fe^{3+}$ , 随着反应的进行, 体系中的硫酸也越来越少, 所以延长反应时间只会促使亚铁的氧化, 生成  $Fe_2(SO_4)_3$ , 因此最佳酸浸时间确定为 20min。

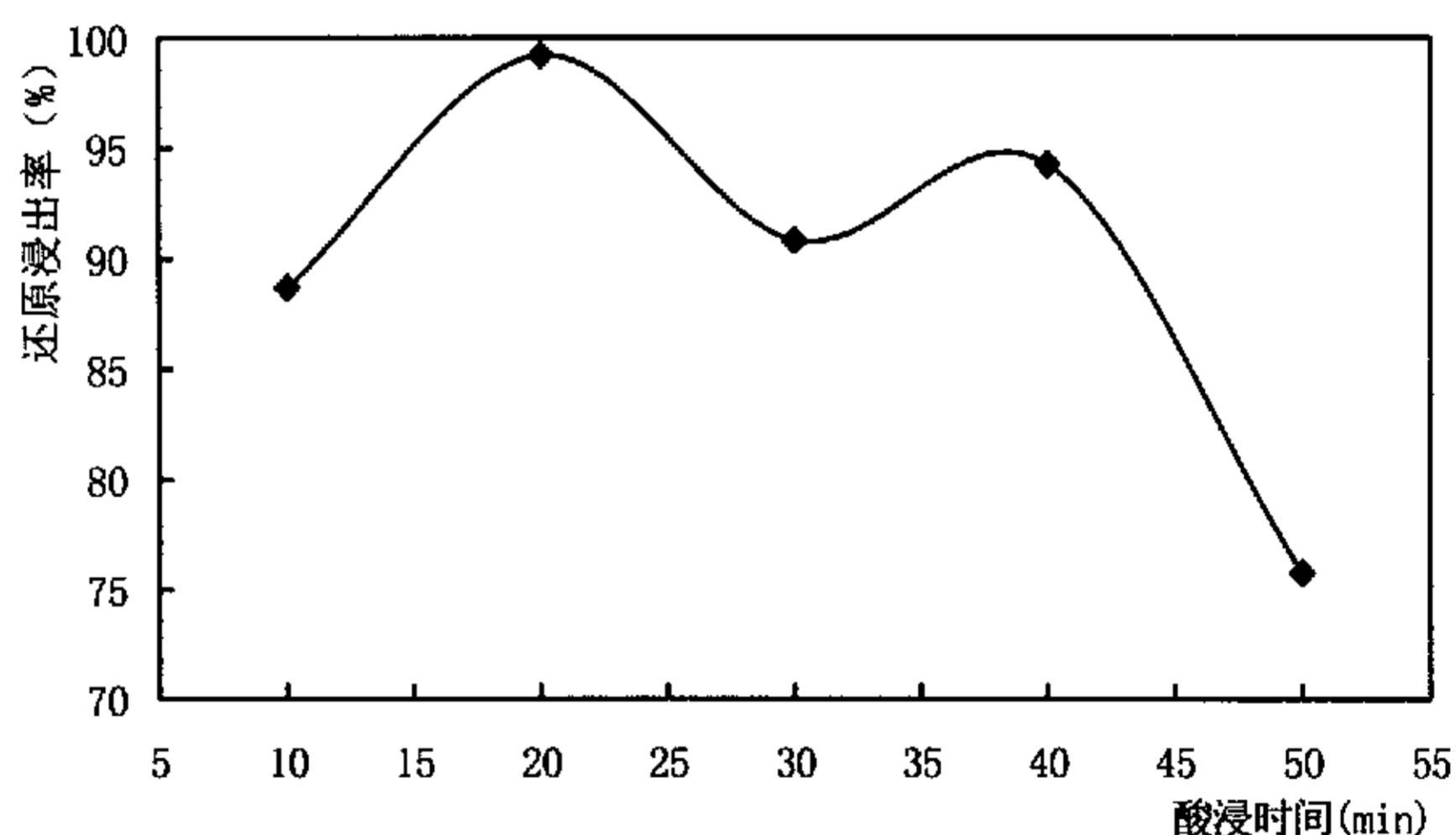


图 3-2-3 酸浸时间对酸浸的影响

Fig.3-2-3 The leaching time's influence on vitriol leaching

### 3. 2. 3 酸浸温度对铁浸出率的影响

实验选取 25℃、40℃、55℃、70℃、85℃、100℃几个点为研究对象, 其他实验条件为焙烧温度 800℃, 还原剂用量 80%, 焙烧时间 20min, 酸浸时间 20min, 硫酸过量系数 1.2, 实验结果见图 3-2-4。

如图所示, 温度的升高对酸浸结果的影响趋势也是比较明显的。随着温度的升高, 铁的还原浸出率明显提高。当酸浸温度即反应温度达到70℃时, 亚铁的浸出率达到98%以上。实验表明, 再升高反应温度对铁的浸出率并无太大影响, 不仅增加成本, 甚至会导致亚铁的氧化。但由于还原烧渣中成分较为复杂, 在用重铬酸钾法测定亚铁时, 溶液中其他的低价态离子也可能消耗一部分重铬酸钾, 在数据上则反应在还原浸出率数值变大。所以, 反应温度不宜过高, 以70℃为最佳反应温度。

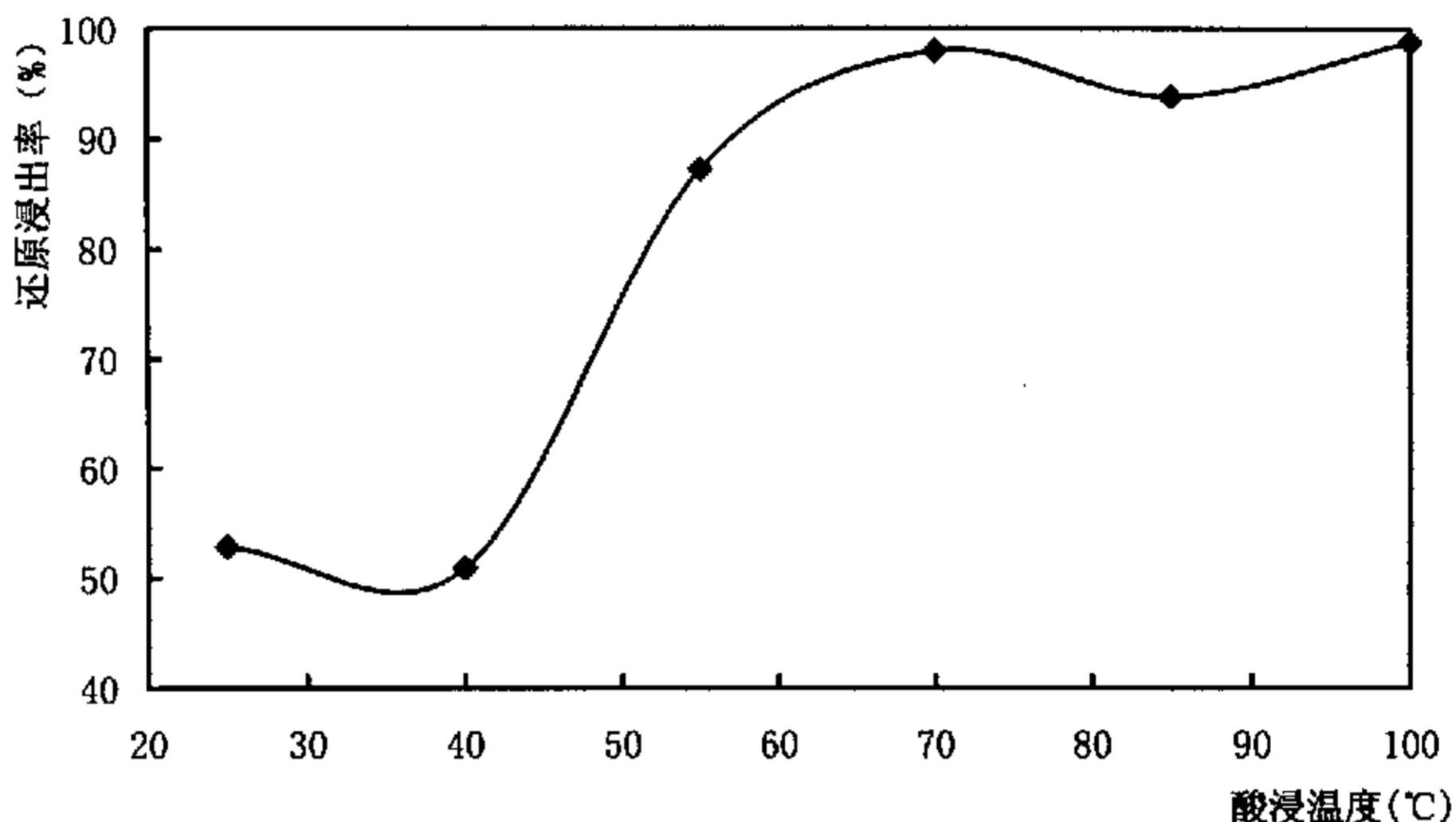


图 3-2-4 温度对酸浸结果的影响  
Fig.3-2-4 The leaching temperature's influence on vitriol leaching

### 3.2.4 酸浸实验小结

烧渣经还原焙烧后用硫酸浸取的最佳工艺条件为:

酸浸温度: 70℃

酸浸时间: 20min

硫酸过量系数: 1.20

在此条件下, 还原浸出率达到99.2%, 烧渣中的铁几乎全被浸出, 所得 $\text{FeSO}_4$ 滤液为透明蓝绿色溶液, 溶液中 $\text{FeSO}_4$ 含量在152g/l左右。

## 3.3 合成实验

为了找出影响 $\text{Fe}^{2+}$ 转化率的主要因素, 首先进行了 $\text{FeSO}_4$ 浓度、 $\text{NH}_4^+/\text{Fe}^{2+}$ 配料摩尔比、反应时间、水浴温度的四因素三水平正交实验。

正交实验安排及实验结果分别见表 3-3、表 3-4 和图 3-3-1。

根据实验极差及位级趋势图判断，在 4 个因素中， $\text{NH}_4^+/\text{Fe}^{2+}$  配料比是最重要的影响因素，随着配料比的增加， $\text{Fe}^{2+}$  转化率显著提高；其次是水浴温度，温度升高使  $\text{Fe}^{2+}$  转化率也有较明显提高； $\text{FeSO}_4$  浓度对  $\text{Fe}^{2+}$  转化率影响较小，而且随着  $\text{Fe}^{2+}$  浓度加大， $\text{Fe}^{2+}$  转化率呈下降趋势；反应时间的影响最小。

表 3-3 合成实验正交因素位级表

Table 3-3 Factor levels table of orthogonal experimental design

实验因素	FeSO <sub>4</sub> 浓度	$\text{NH}_4^+/\text{Fe}^{2+}$ 配料比	时间	水浴温度
	A (mol/l)	B(mol/mol)	C (min)	D (°C)
1	0.5	1	15	20
2	0.8	2	30	35
3	1.0	3	45	50

表 3-4 合成实验 L9(3<sup>4</sup>) 正交实验结果Table 3-4 The results table of L9(3<sup>4</sup>) orthogonal experimental

实验号	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{NH}_4^+/\text{Fe}^{2+}$	时间	水浴温度	$\text{Fe}^{2+}$ 转化率
	A (mol/l)	B(mol/mol)	C (min)	D (°C)	%
1	A <sub>1</sub> (0.5)	B <sub>1</sub> (1)	C <sub>3</sub> (45)	D <sub>2</sub> (35)	35.12
2	A <sub>2</sub> (0.8)	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub> (15)	D <sub>1</sub> (20)	18.35
3	A <sub>3</sub> (1.0)	B <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> (35)	D <sub>3</sub> (50)	35.76
4	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub> (2)	C <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	53.09
5	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>3</sub>	78.12
6	A <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	60.87
7	A <sub>1</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>3</sub>	89.26
8	A <sub>2</sub>	B <sub>3</sub> (3)	C <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	90.54
9	A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	73.78
K <sub>1</sub>	177.47	89.23	168.48	145.22	
K <sub>2</sub>	187.01	192.08	179.39	186.53	
K <sub>3</sub>	170.41	253.58	187.02	203.14	
k <sub>1</sub>	59.16	29.74	56.16	48.41	
K <sub>2</sub>	62.34	64.03	59.80	62.18	
K <sub>3</sub>	56.80	84.53	62.34	67.71	
极差 Rj	5.54	54.79	6.18	19.3	

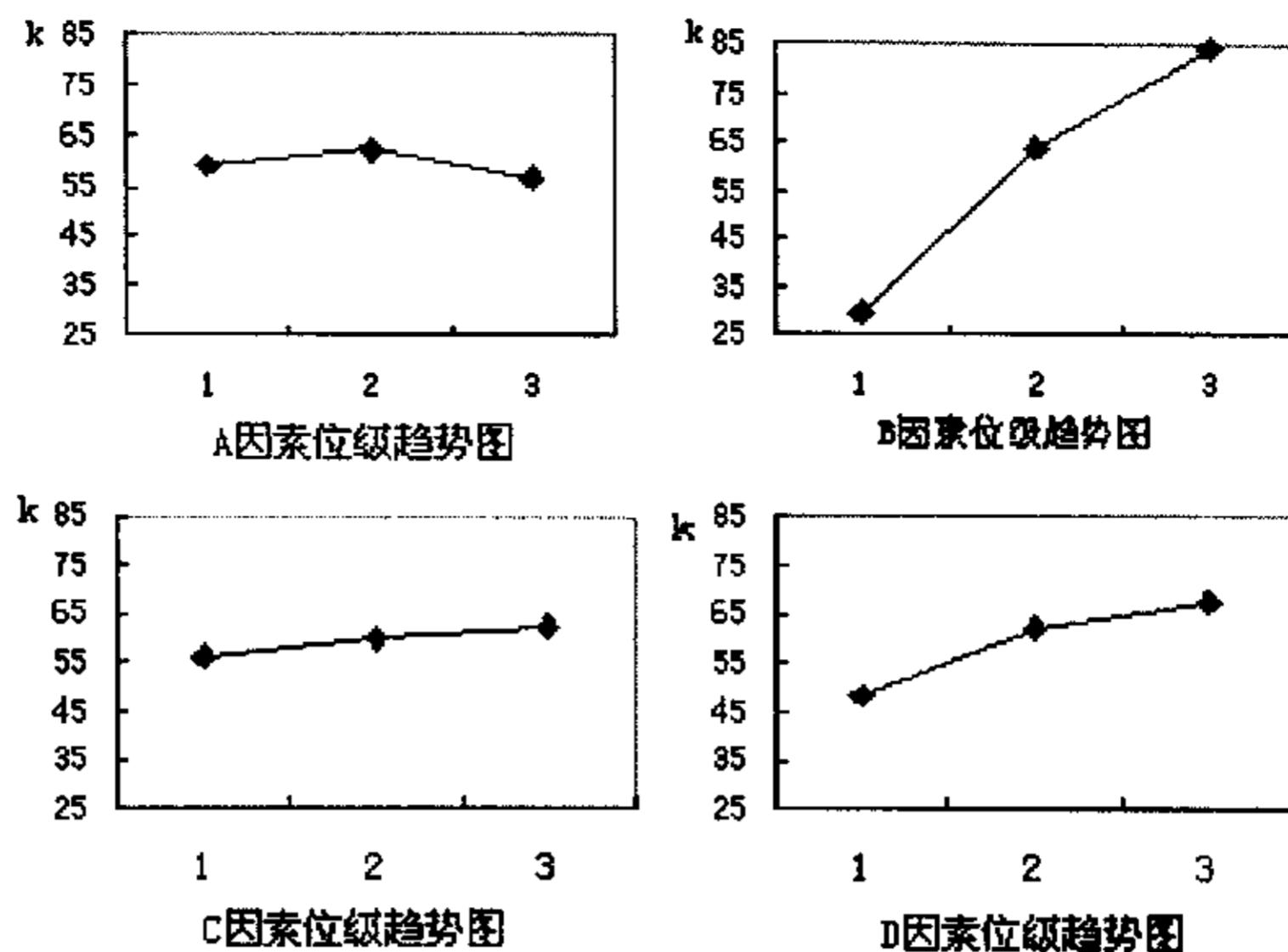


图 3-3-1 合成实验正交实验结果

Fig. 3-3-1 The results of orthogonal experimental with compounding experiment

### 3. 3. 1 $\text{NH}_4^+/\text{Fe}^{2+}$ 配料摩尔比对 $\text{Fe}^{2+}$ 转化率的影响

实验选取配料比为 2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 几个点为研究对象，当  $\text{FeSO}_4$  浓度为 1.0mol/l、水浴温度为 40℃、时间为 30min 时， $\text{NH}_4^+/\text{Fe}^{2+}$  摩尔比对  $\text{Fe}^{2+}$  转化率的影响如图 3-3-2 所示。

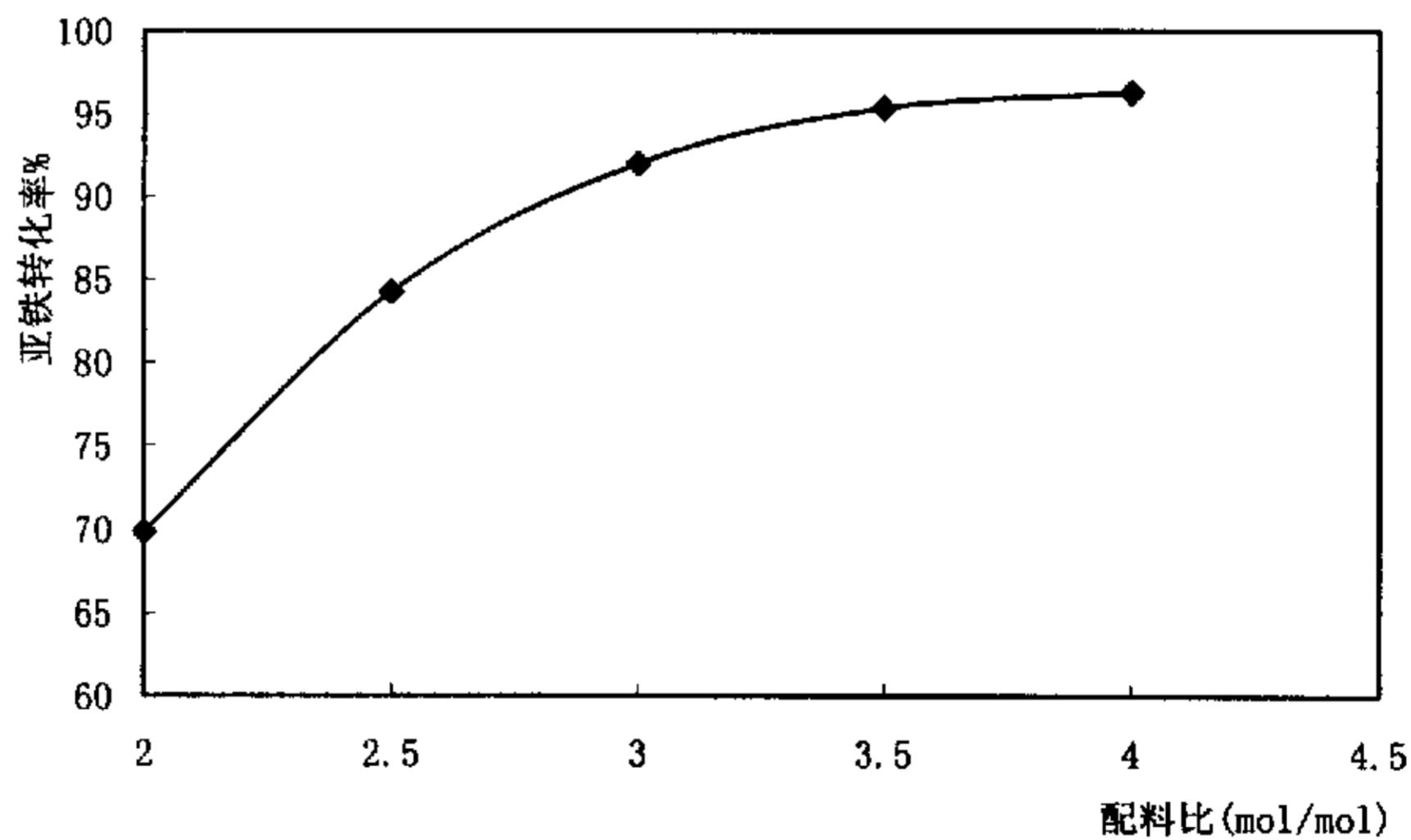
图 3-3-2  $\text{NH}_4^+/\text{Fe}^{2+}$  摆料比对  $\text{Fe}^{2+}$  转化率的影响Fig. 3-3-2 Influence of  $\text{NH}_4^+/\text{Fe}^{2+}$  mol ratio on the translating ratio of  $\text{Fe}^{2+}$ 

图 3-3-2 表明，配料比对  $\text{Fe}^{2+}$  转化率有显著影响，配料比在较小范围 (2.0~3.0) 变化时，对亚铁转化率的影响非常显著。与此相比，当配料比

增至较大范围(3.0~4.0)时,亚铁转化率的增加明显减缓。当配料比为3.5时,转化率已经达到96%,此时 $\text{FeSO}_4$ 转化已趋完全。再增加配料比,转化率的增加幅度很小,同时配料比的增加也意味着 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 用量的增加,消耗量过大,增加了生产成本,是很不经济的。因此合适的配料比确定为3.5,在此条件下反应终点pH值为6.6~6.8。

### 3.3.2 $\text{FeSO}_4$ 浓度对 $\text{Fe}^{2+}$ 转化率的影响

实验选取 $\text{FeSO}_4$ 浓度为0.2、0.4、0.6、0.8、1.0几个点为研究对象,当 $\text{NH}_4^+/\text{Fe}^{2+}$ 配料比为2.0(mol/mol)、水浴温度为40℃、反应时间为15min时, $\text{FeSO}_4$ 浓度对 $\text{Fe}^{2+}$ 转化率的影响如图3-3-3所示。

由图3-3-3可知, $\text{Fe}^{2+}$ 的转化率随着 $\text{FeSO}_4$ 浓度的增加而增加,但增加趋势不是很明显,当 $\text{FeSO}_4$ 浓度超过0.8mol/l时, $\text{Fe}^{2+}$ 转化率趋于稳定。同时反应体系中的生成物 $\text{FeCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度也随着反应物浓度的增加而增加,这会导致沉淀 $\text{FeCO}_3$ 对溶液中 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 等离子的吸附加大,致使 $\text{FeCO}_3$ 滤饼难以洗净,最终影响产品的纯度,因此 $\text{FeSO}_4$ 的最佳浓度确定为0.8~1.0mol/l。

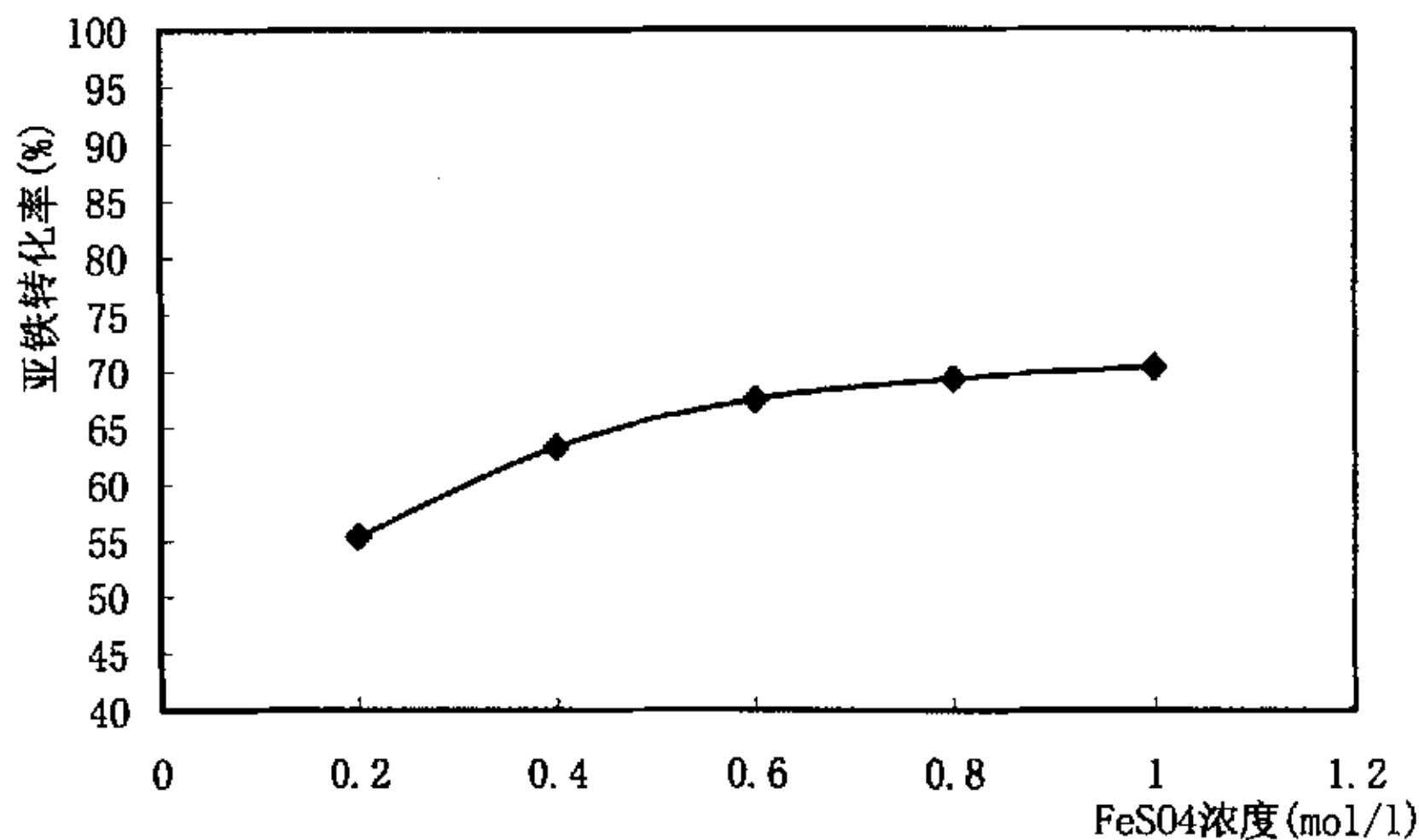


图3-3-3  $\text{FeSO}_4$ 浓度对 $\text{Fe}^{2+}$ 转化率的影响

Fig.3-3-3 Influence of  $\text{FeSO}_4$  concentration on the translating ratio of  $\text{Fe}^{2+}$

### 3.3.3 水浴温度对 $\text{Fe}^{2+}$ 转化率的影响

实验选取25℃、30℃、35℃、40℃、45℃、50℃几个点为研究对象,当 $\text{FeSO}_4$ 浓度为1.0mol/l、 $\text{NH}_4^+/\text{Fe}^{2+}$ 配料比为3.5(mol/mol)、反应时间为30min

时, 水浴温度对  $\text{Fe}^{2+}$  转化率的影响如图 3-3-4 所示。

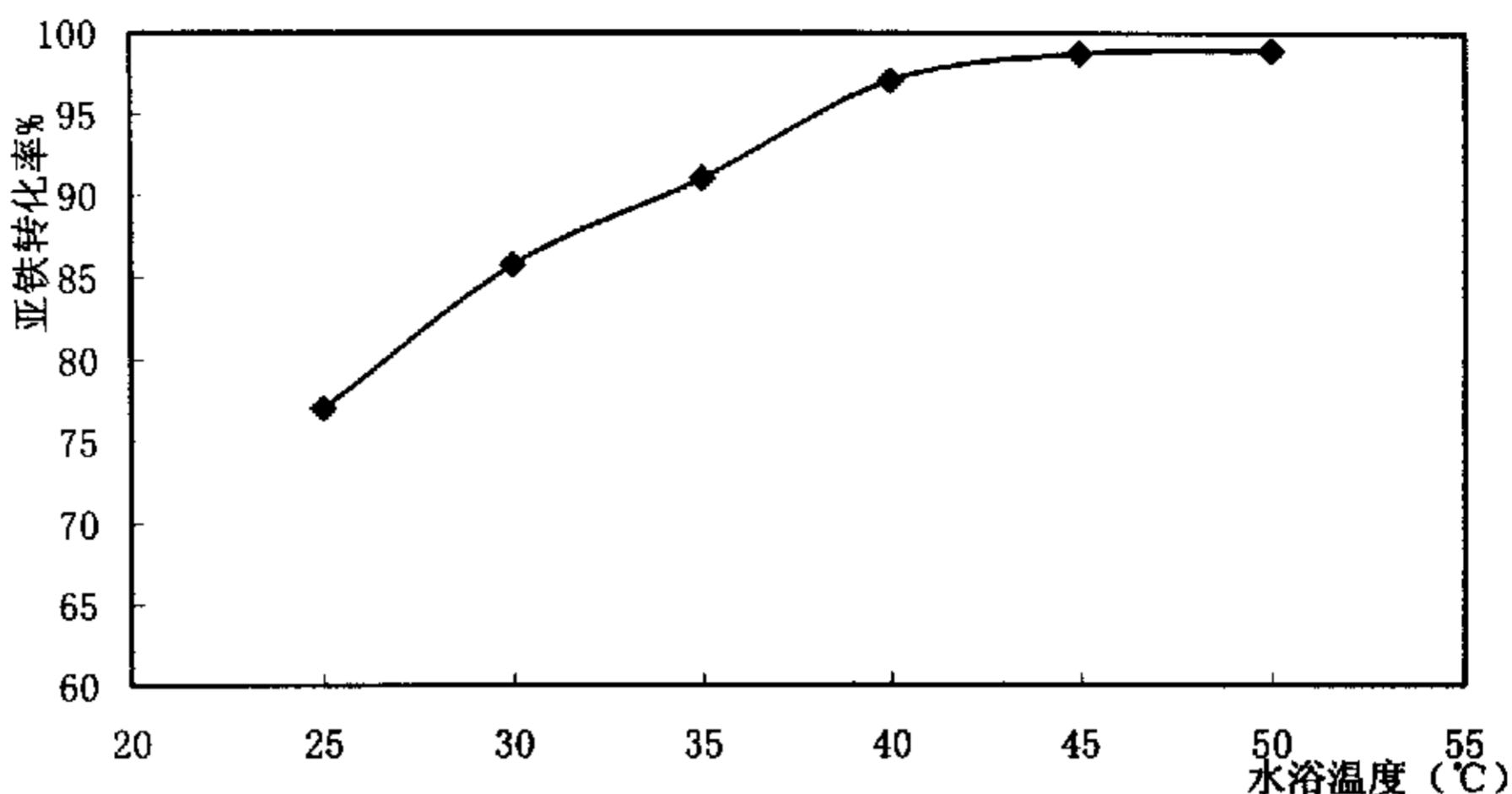


图 3-3-4 水浴温度对  $\text{Fe}^{2+}$  转化率的影响

Fig.3-3-4 Influence of water temperature on the translating ratio of  $\text{Fe}^{2+}$

由图 3-3-4 可知, 水浴温度对  $\text{Fe}^{2+}$  转化率的影响也是很明显的, 亚铁转化率与水浴温度呈线性变化。当温度在较低范围 ( $25^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ ) 内变化时, 亚铁转化率的增加是非常显著的, 由 77% 增加至 97%; 当温度在较高范围 ( $40^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ ) 内变化时, 亚铁转化率的增加趋势明显减缓。温度升高, 溶液中离子扩散速度加快, 反应速度也加快, 导致  $\text{Fe}^{2+}$  的转化率高; 相反, 反应温度降低, 离子扩散速度变慢,  $\text{Fe}^{2+}$  转化率低。当水浴温度达到  $40^\circ\text{C}$  以后,  $\text{Fe}^{2+}$  转化率随温度的变化不大, 同时高温下氨挥发严重, 因此最佳水浴温度确定为  $40^\circ\text{C}$ , 此时  $\text{Fe}^{2+}$  转化率可以达到 97% 以上。

水浴温度主要是影响合成反应的反应速率。从 S. Arrhenius 公式:

$$K = Z e^{-\varepsilon/RT}$$

( $k$ : 反应速率常数;  $Z$ : 指前因子;  $\varepsilon$ : 反应的活化能;  $R$ : 摩尔气体常数;  $T$ : 绝对温度) 及反应速率表达式:

$$V_t = K_t [A]^x [B]^y$$

( $V_t$ : 温度  $T$  时的反应速率;  $[A]$ 、 $[B]$ : 反应物浓度;  $x$ 、 $y$ : 反应级数) 可以导出化学反应速率与温度的关系式:

$$\lg V_2/V_1 = \varepsilon (T_2 - T_1) / 2.303 R T_1 T_2$$

上式表明，温度升高能大大加快反应的反应速率；对于给定反应的  $\epsilon$  而言，若  $(T_2 - T_1)$  一定，则  $T_2$ 、 $T_1$  越低， $v_{t2}/v_{t1}$  的比值越大，也就是说此时温度升高对反应的反应速率增大的影响更大。因此，若欲加快反应的反应速率，缩短合成反应的时间，适当提高合成反应的温度是一条很有效的途径。

### 3.3.4 反应时间对 $\text{Fe}^{2+}$ 转化率的影响

为了找出反应时间对  $\text{Fe}^{2+}$  转化率的影响，实验选取 15min、20 min、25 min、30 min、35 min、40 min 几个点为研究对象。当  $\text{FeSO}_4$  浓度为 1.0mol/l、 $\text{NH}_4^+/\text{Fe}^{2+}$  配料比为 3.5(mol/mol)、温度为 35℃ 时，反应时间对  $\text{Fe}^{2+}$  转化率的影响如图 3-3-5 所示。

由图 3-3-5 可知，时间对  $\text{Fe}^{2+}$  的转化率影响也是很明显的。在反应开始到 25min 这段时间里，亚铁离子的转化程度不是很高，仅为 86%，而且增长幅度较小。当反应时间增加至 30min 时， $\text{Fe}^{2+}$  的转化率已达到 92%，在这以后转化率增长又趋平缓，反应渐趋完全。所以反应时间越长，合成反应越完全。但反应时间延长，生产周期也会延长，综合考虑技术经济因素，反应时间确定为 30min。

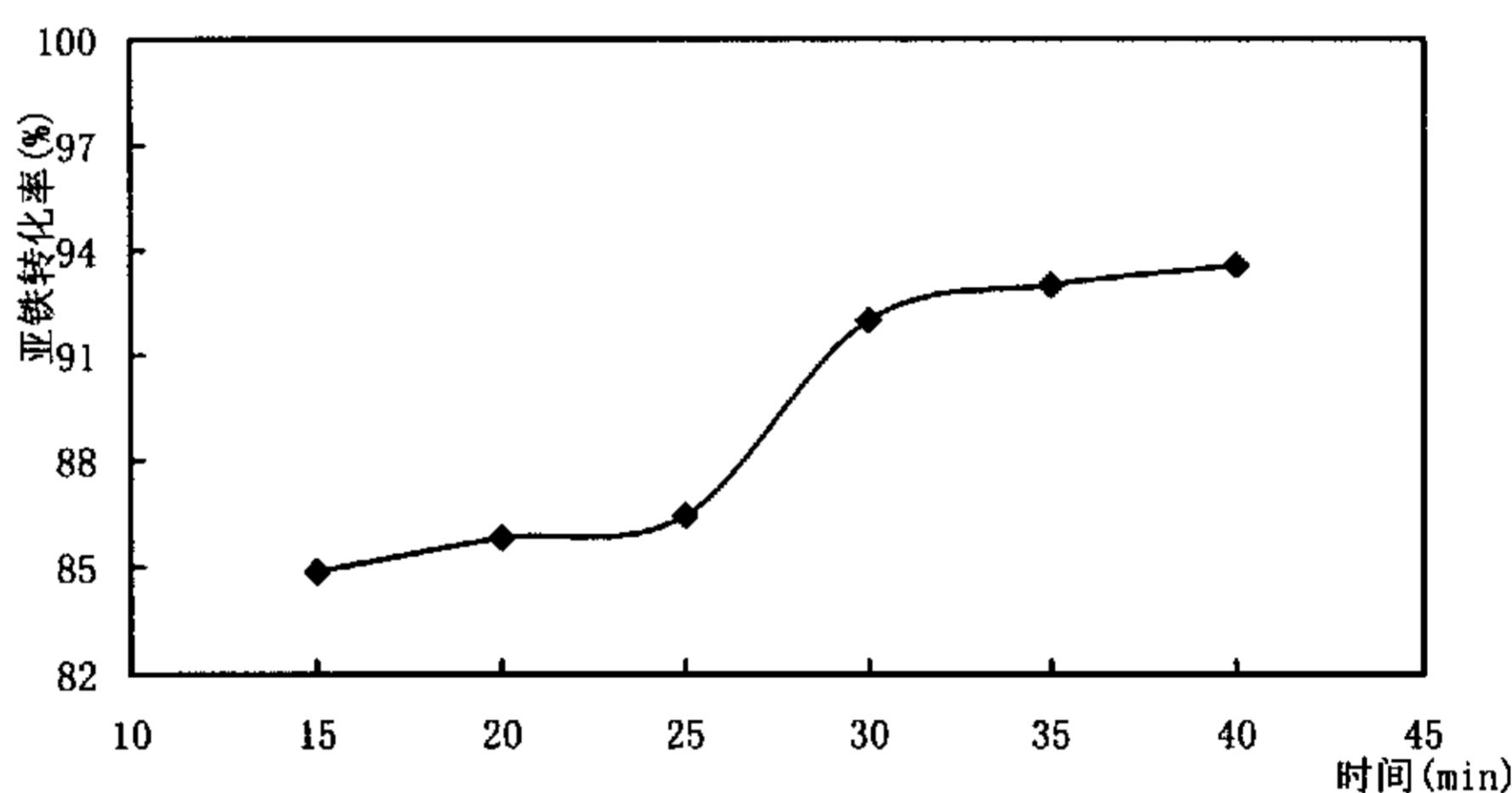


图 3-3-5 反应时间对  $\text{Fe}^{2+}$  转化率的影响

Fig.3-3-5 Influence of reactive time on the translating ratio of  $\text{Fe}^{2+}$

### 3.3.5 反应终点 pH 值对 $\text{Fe}^{2+}$ 转化率的影响

酸度一直是影响液相反应的一个重要因素。本实验中自制硫酸亚铁溶液

的 pH 值为 1.5~2.0，在此酸度下亚铁离子被空气氧化的速率较慢，从而减少了氢氧化铁沉淀的生成，有利于合成反应的进行，因此在反应开始时无须降低硫酸亚铁溶液的酸度。同样提高硫酸亚铁溶液的酸度也是不可取的，因为这意味着增加碳酸氢铵的用量，所以合成反应体系酸度的大小与碳酸氢铵的用量有关。

考察反应终点 pH 值对亚铁转化率的影响，当  $Fe^{2+}$  浓度为 1.0 mol/l、 $NH_4^+/Fe^{2+}$  配料比为 3.5、反应时间为 30 min、反应温度为 40°C 时，终点 pH 值对  $Fe^{2+}$  转化率的影响如图 3-3-6 所示。

由图 3-3-6 可知，反应终点 pH 值对  $Fe^{2+}$  的转化率有显著的影响，这是因为 pH 值太低，溶液中的  $H^+$  消耗了部分  $NH_4HCO_3$ ，使之与  $Fe^{2+}$  反应的  $NH_4HCO_3$  的量减少，导致  $Fe^{2+}$  的转化率降低；pH 值太高， $Fe^{2+}$  在碱性溶液中生成沉淀，使  $Fe^{2+}$  完全转化成  $Fe(OH)_2$ ，而在中性时  $Fe^{2+}$  的转化率最高。所以终点 pH 值控制 7.0 左右较合适。

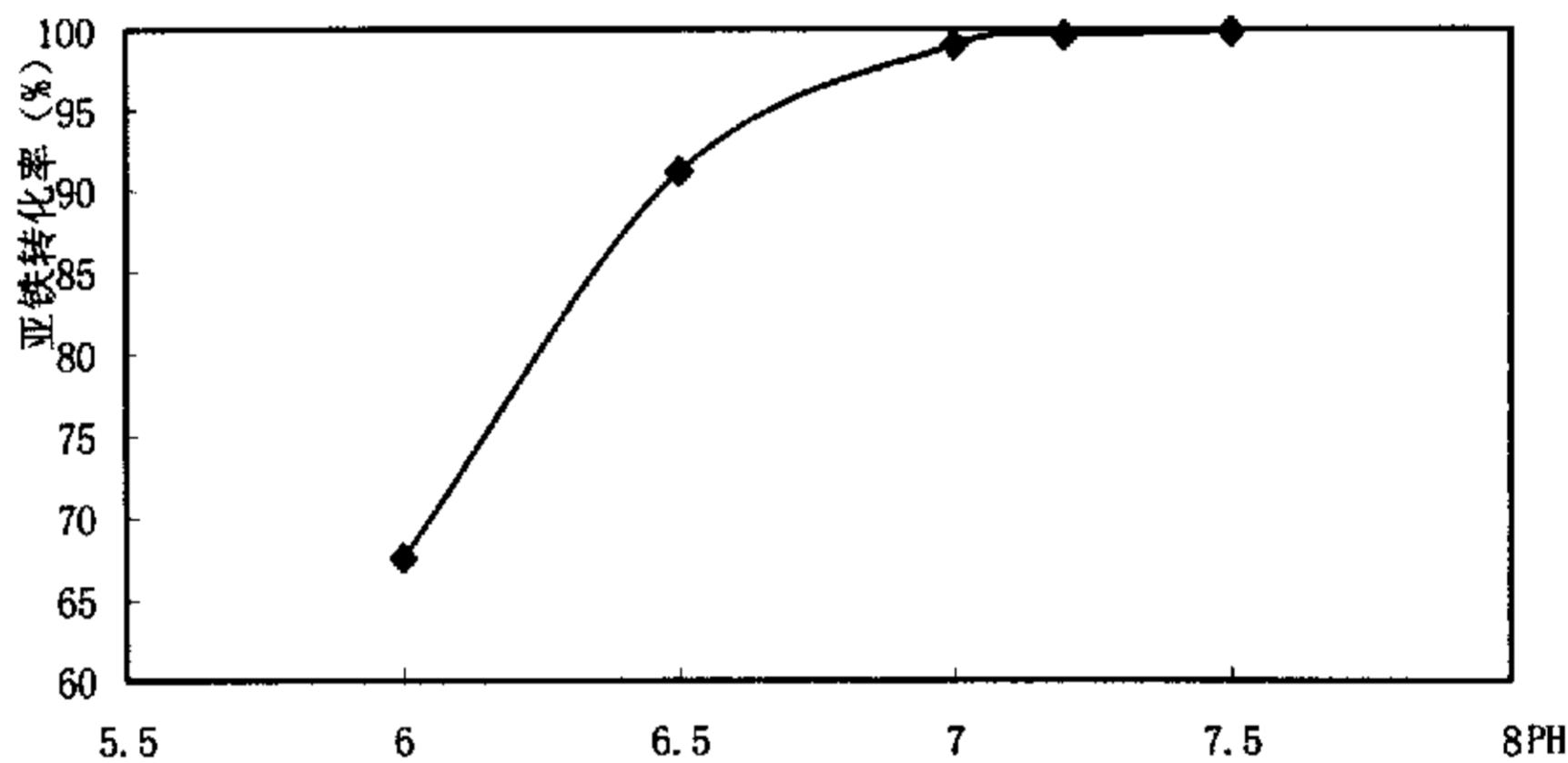


图 3-3-6 反应终点 pH 值对  $Fe^{2+}$  转化率的影响

Fig.3-3-6 Influence of reactive end-point pH value on the translating ratio of  $Fe^{2+}$

### 3.3.6 合成实验小结

合成实验确定的最佳工艺条件为：

配料摩尔比： $\frac{NH_4HCO_3}{FeSO_4} = 3.5$

$FeSO_4$  浓度：0.8~1.0 mol/l

反应温度：40°C

反应时间：30 min

反应终点 pH 值：7.0

在此条件下,  $\text{Fe}^{2+}$ 转化率达99%, 所得沉淀呈沙状, 流动性好, 易于洗涤。

### 3.4 干燥氧化

将合成反应所制得的 $\text{FeCO}_3$ 沉淀充分洗涤, 除去沉淀中的水溶盐, 放入干燥箱中干燥。该过程主要是去除沉淀中的吸附水和包裹水。碳酸亚铁在干燥过程中, 表面与空气接触, 很容易被氧化成铁黄 $\text{FeOOH}$ 。铁黄晶体含有表面吸附水、包裹水以及结构水。其中吸附水在烘干过程中可以除去, 不影响铁黄晶体的形貌; 包裹水是在晶体长大过程中被包含在晶隙间的水, 在后处理过程中会导致空洞的产生; 结构水是铁黄的组成部分, 晶体生长过快, 小晶体合并成大晶体时迭合得不规律, 容易将水包含在空隙中, 在脱水时产生空洞。在 $20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 温度范围内, 脱水反应进行得很慢。干燥过程中干燥温度与干燥时间的关系曲线如图3-4-1。

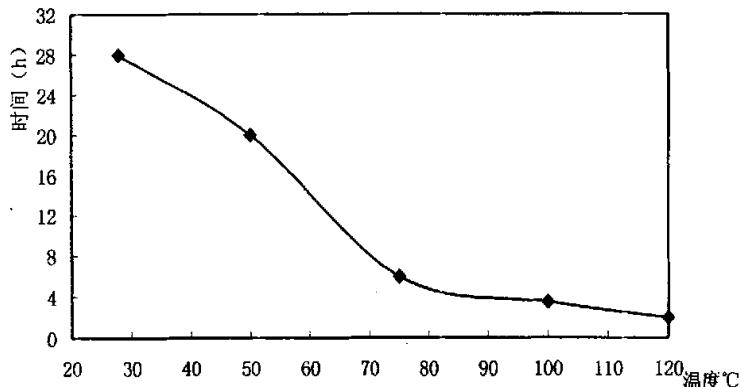


图3-4-1 干燥温度与时间曲线

Fig. 3-4-1 Temperature-time curve for drying

从图3-4-1可知, 干燥温度与干燥时间成反比关系, 温度越高, 干燥所需时间越短, 在 $120^\circ\text{C}$ 时只需2小时, 而在室温下却长达28小时。

实验中还观察了不同干燥温度下沉淀的颜色, 以及沉淀在 $800^\circ\text{C}$ 下煅烧1小时所得产品的颜色, 见表3-5。

由表3-5知, 低温条件下干燥沉淀颜色较深, 偏红相, 沉淀结块松散, 易粉碎, 煅烧产品颜色偏暗; 在 $75 \sim 100^\circ\text{C}$ 干燥时沉淀颜色逐渐变黄, 结块较硬, 其煅烧产品色相较好,  $75 \sim 80^\circ\text{C}$ 时为鲜红色,  $100^\circ\text{C}$ 时略变浅, 为浅红色; 当干燥温度升高至 $120^\circ\text{C}$ 时沉淀颜色红中带黑, 脱水太快, 沉淀板结,

粉碎困难, 煅烧产品变灰黑色。

表 3-5 不同干燥温度下沉淀和煅烧产品的颜色

Table3-5 The color of the precipitation and calcinations products at different temperature

干燥温度 (℃)	25	50	75	100	120
沉淀颜色	红棕色	红棕色	黄色	浅黄色	红黑色
产品颜色	暗红色	暗红色	鲜红色	浅红色	灰黑色

实验中也曾将沉淀不经干燥直接送入马弗炉高温煅烧, 结果煅烧产物全部结块, 颜色发黑, 完全失去颜料性能。原因是高温下脱水, 使  $\text{FeCO}_3$ 、 $\text{FeOOH}$  溶于吸附水及本身的结晶水中, 水分经高温迅速汽化后使  $\text{FeCO}_3$ 、 $\text{FeOOH}$  结块, 最后导致产品结块, 难以形成粉末状态。

综合考虑干燥时间以及煅烧产品色相, 干燥温度选取为 70~80℃, 在此温度下干燥所需时间为 3-4 小时, 沉淀干燥后为黄色, 800℃下煅烧产品为鲜红色。

图 3-4-2 为干燥沉淀的 X 射线衍射图。

图 3-4-3 为干燥沉淀的扫描电镜图。

从沉淀的 X 射线衍射图可以看出没有明显的衍射峰, 沉淀结晶非常不完整, 基本上呈非晶态无定形结构, 只有少量的铁黄生成。从沉淀的扫描电镜 (SEM) 图可以看出, 粒子结构松散, 为不太规整的球形颗粒, 颗粒分布较均匀, 平均粒径为  $1.5 \mu\text{m}$

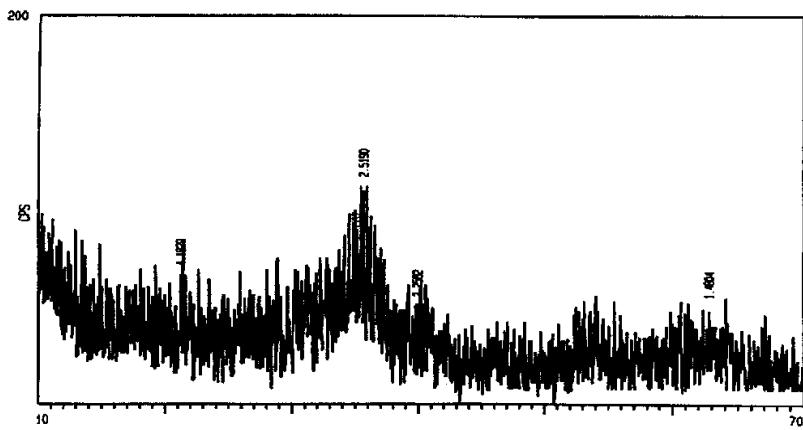


图 3-4-2 沉淀的 XRD 衍射图  
Fig. 3-4-2 XRD pattern of precipitation

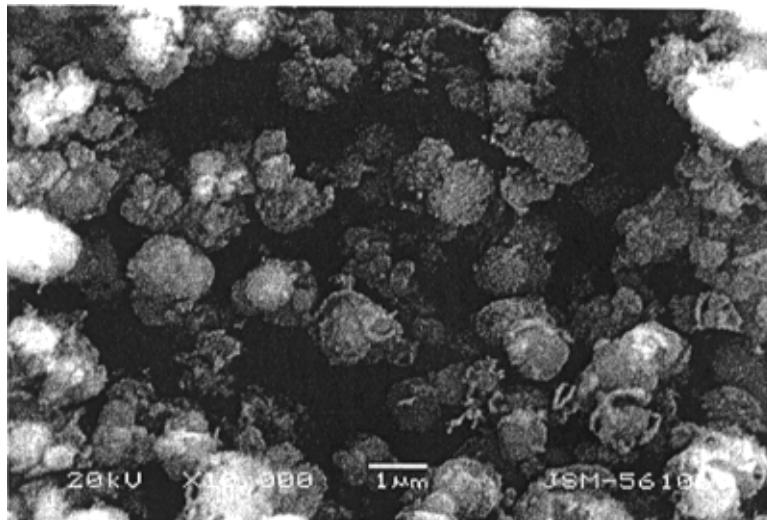


图 3-4-3 沉淀的 SEM 图  
Fig. 3-4-3 SEM pattern of precipitation

### 3.5 煅烧实验

#### 3.5.1 煅烧温度对铁红纯度及色相的影响

将沉淀干燥后在马弗炉煅烧,为了研究煅烧温度对铁红纯度及色相的影响,选取 650℃、700℃、750℃、800℃、850℃、900℃为研究点,当煅烧时间为 1 小时,煅烧温度对铁红纯度的影响如图 3-5-1,对色相的影响如表 3-6。

从图 3-5-1 可以看出,煅烧温度对铁红纯度的影响是非常显著的,随着温度的升高,纯度越来越高,当温度升高到 800℃时,纯度可以达到 94.5%,增加幅度较明显,而且铁红色相很好,为鲜红色。继续升高温度,纯度提高并不明显,同时铁红的颜色逐渐变暗,900℃时铁红变黑,完全失去颜料的性能。所以最佳煅烧温度确定为 800℃。

表 3-6 煅烧温度对铁红色相的影响

Table 3-6 Influence of calcinations temperature on the color of iron oxide red

温度 (℃)	650	700	750	800	850	900
色相	红色	红色	红色	鲜红	暗红	灰黑

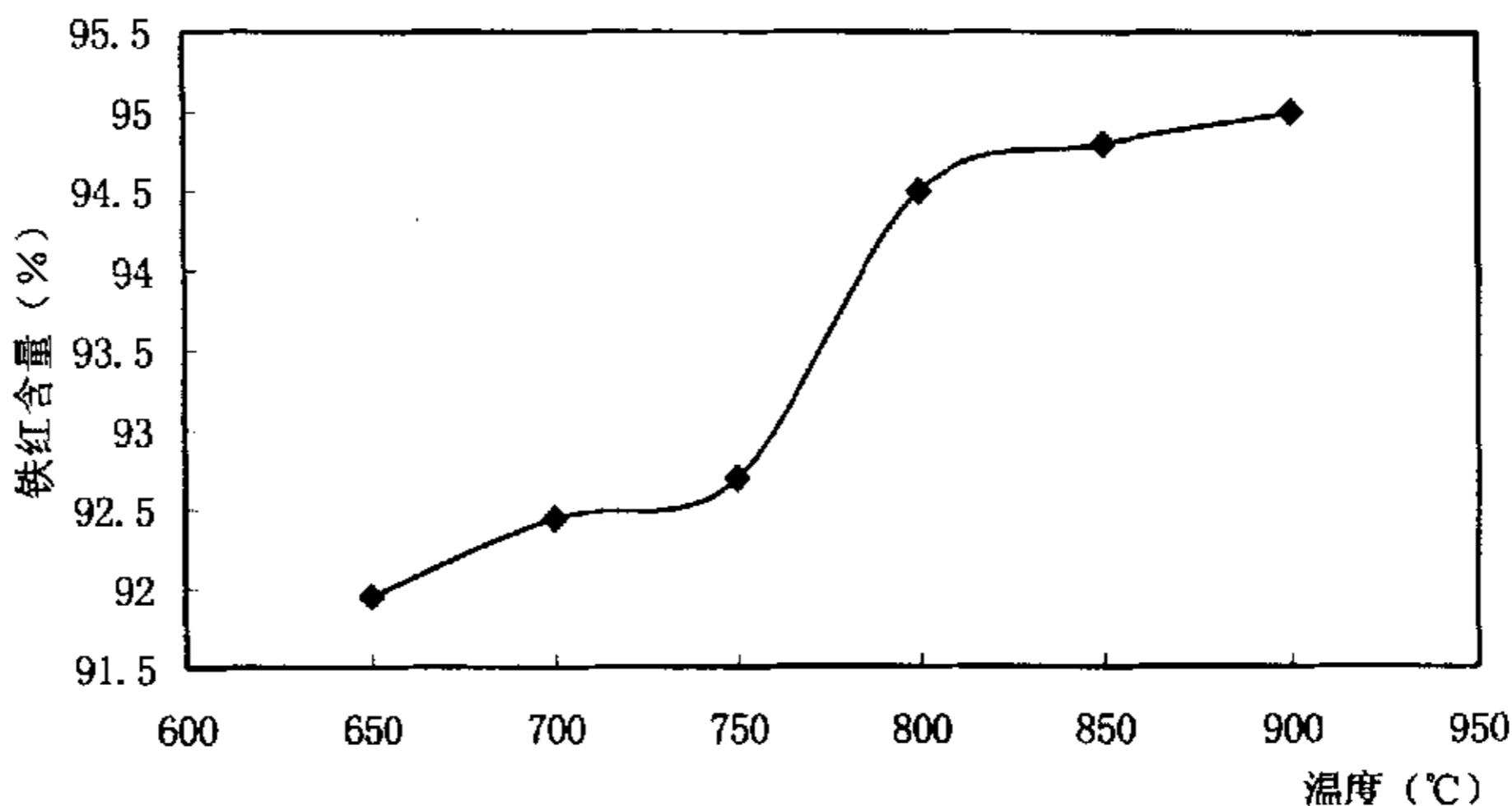


图 3-5-1 煅烧温度对铁红纯度的影响

Fig. 3-5-1 Influence of calcinations temperature on the purity of iron oxide red

### 3. 5. 2 煅烧温度对铁红吸油量的影响

图 3-5-2 是煅烧时间为 1 小时, 煅烧温度分别为 650°C、700°C、750°C、800°C、850°C 时产品吸油量的变化。

由图可知, 铁红的吸油量随煅烧温度的升高而降低, 这是因为给料相同的情况下, 随着煅烧温度的升高, 铁红晶体颗粒逐渐长大, 颗粒的总表面积越来越小, 颗粒间的空隙减少, 导致吸油量下降。当煅烧温度在 800°C 时, 产品吸油量为 25g, 符合国标 GB1863-89 HO<sub>01-04</sub> 一级品的要求。

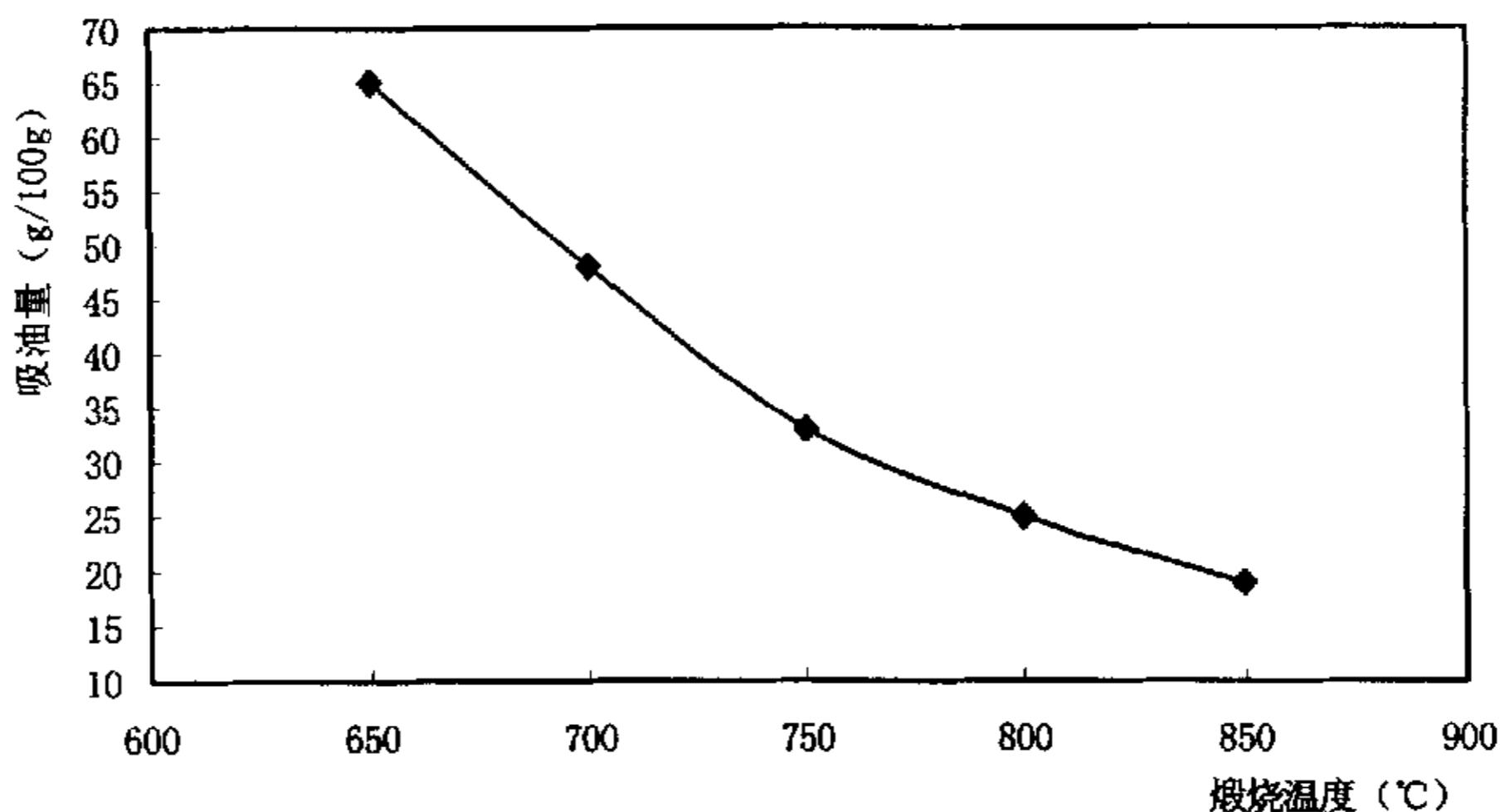
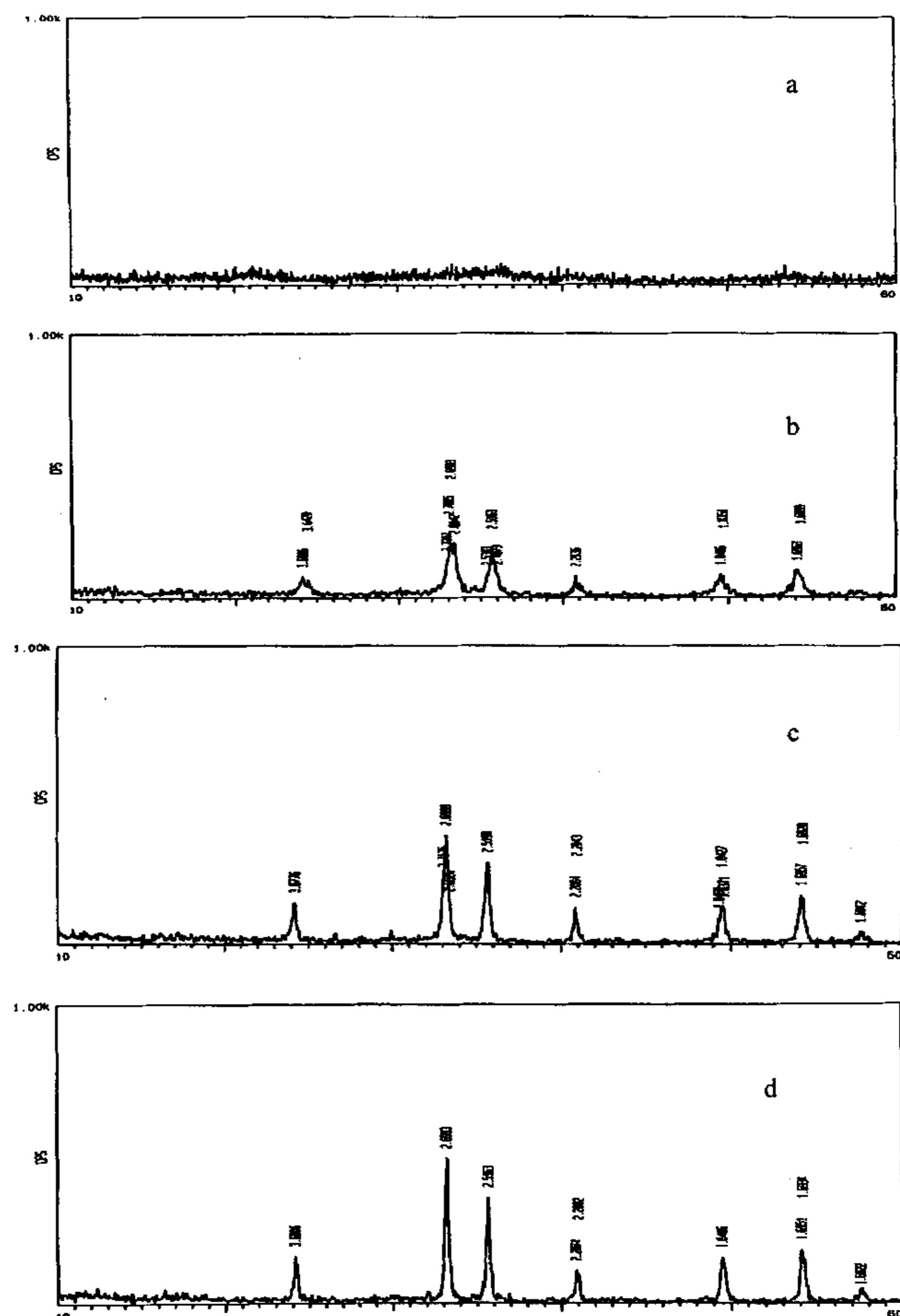


图 3-5-2 煅烧温度对铁红吸油量的影响

Fig. 3-5-2 Influence of calcinations temperature on the Oil Absorption of iron oxide red

### 3.5.3 煅烧温度对铁红物相的影响



a.没有煅烧 b、c、d 分别为煅烧温度 650℃、700℃、800℃，煅烧时间 1h

图 3-5-3 不同煅烧温度下产品的 X 射线衍射图

Fig. 3-5-3 X Ray Diffraction Analysis of Products Calcined at Different temperatures

图 3-5-3 为不同煅烧温度下铁红产品的 X 射线衍射图, 煅烧时间 1h, 给料粒度  $1.5 \mu\text{m}$ 。

从图中可以看出没有经过煅烧的样品 a 无明显衍射峰, 说明系非晶态无定型结构。随着煅烧温度的升高, 试样 b、c、d 都出现了明显衍射峰, 产品由无定型转化为晶型结构。煅烧温度为  $650^{\circ}\text{C}$  时衍射强度很弱, 衍射峰较宽, 样品结晶情况很差, 图谱数据表明此时产品物相为  $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。当温度升高到  $700^{\circ}\text{C}$  时, 衍射强度明显增加, 继续升高温度, 结晶越来越完善。从图还可看出, 各样品相应的衍射峰位置未变, 表明产物晶型未发生变化, 但峰宽逐渐变窄, 根据 Sherrer 公式, 其他条件不变的情况下, 衍射峰宽化表明粒径变小, 因此峰宽稍微变窄表明粒径有增大的趋势。经与 JCPDS 卡中的三方晶系  $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$  标准谱图数据对照, 均符合较好, 表明最终产物均为  $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

### 3.5.4 煅烧时间对铁红纯度及色相的影响

控制煅烧温度为  $800^{\circ}\text{C}$ , 当煅烧时间分别为 20min、40min、1h、2h、3h、4h、5h 时, 铁红纯度随煅烧时间变化如图 3-5-4, 色相变化见表 3-7。

表 3-7 煅烧时间对铁红色相的影响

Table 3-7 Influence calcinations time on the color of iron oxide red

时间 (min)	20	40	60	120	180	240	300
色相	红色	红色	红色	鲜红	红棕	红棕	暗红

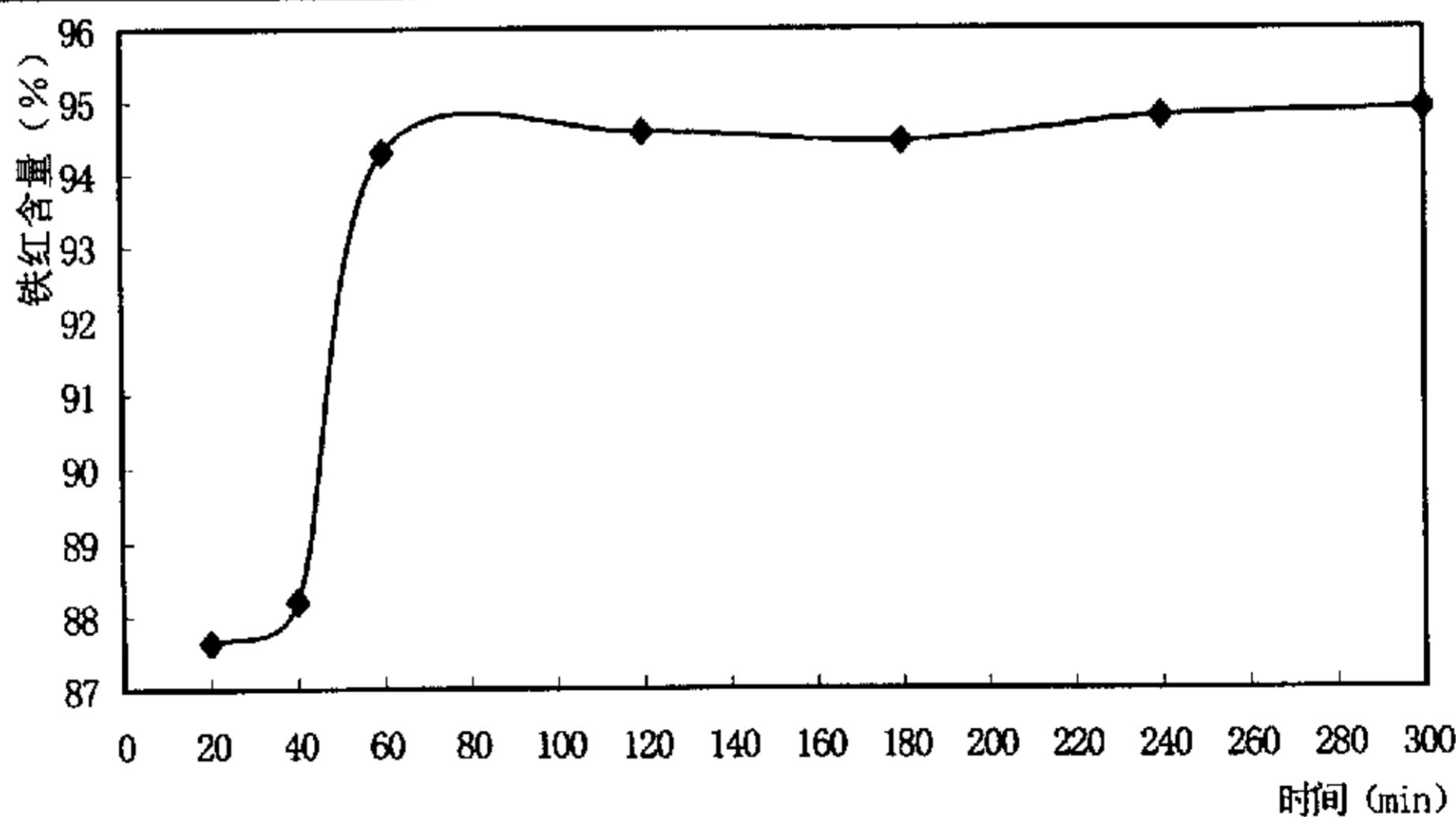


图 3-5-4 煅烧时间对铁红纯度的影响

Fig. 3-5-4 Influence calcinations time on the purity of iron oxide red

由上图可见,当煅烧时间从20min增加到1小时,产品的纯度由87.6%提高到94.5%,继续延长煅烧时间,纯度仍维持在94.5%左右,说明铁红在800℃下煅烧1小时,产品已基本稳定。再者,随着煅烧时间的延长,铁红颜色逐渐变暗,故煅烧时间确定为1小时。

### 3.5.5 煅烧时间对铁红吸油量的影响

图3-5-5是煅烧温度为800℃,煅烧时间分别为20min、1h、2h、3h、4h、5h时产品吸油量的变化。

由图可以看出,当煅烧时间在1小时以内时,铁红的吸油量增幅较大,由20min时的17g增加到24g,说明在这段时间里碳酸亚铁分解氧化很快,反应较完全,在颗粒表面形成的细小孔隙更多、更完全。时间延长到2小时,吸油量略有增加,再继续延长时间,吸油量反而下降,原因是出现了烧结现象,颗粒发生团聚,产品粒径变大,空隙减少。

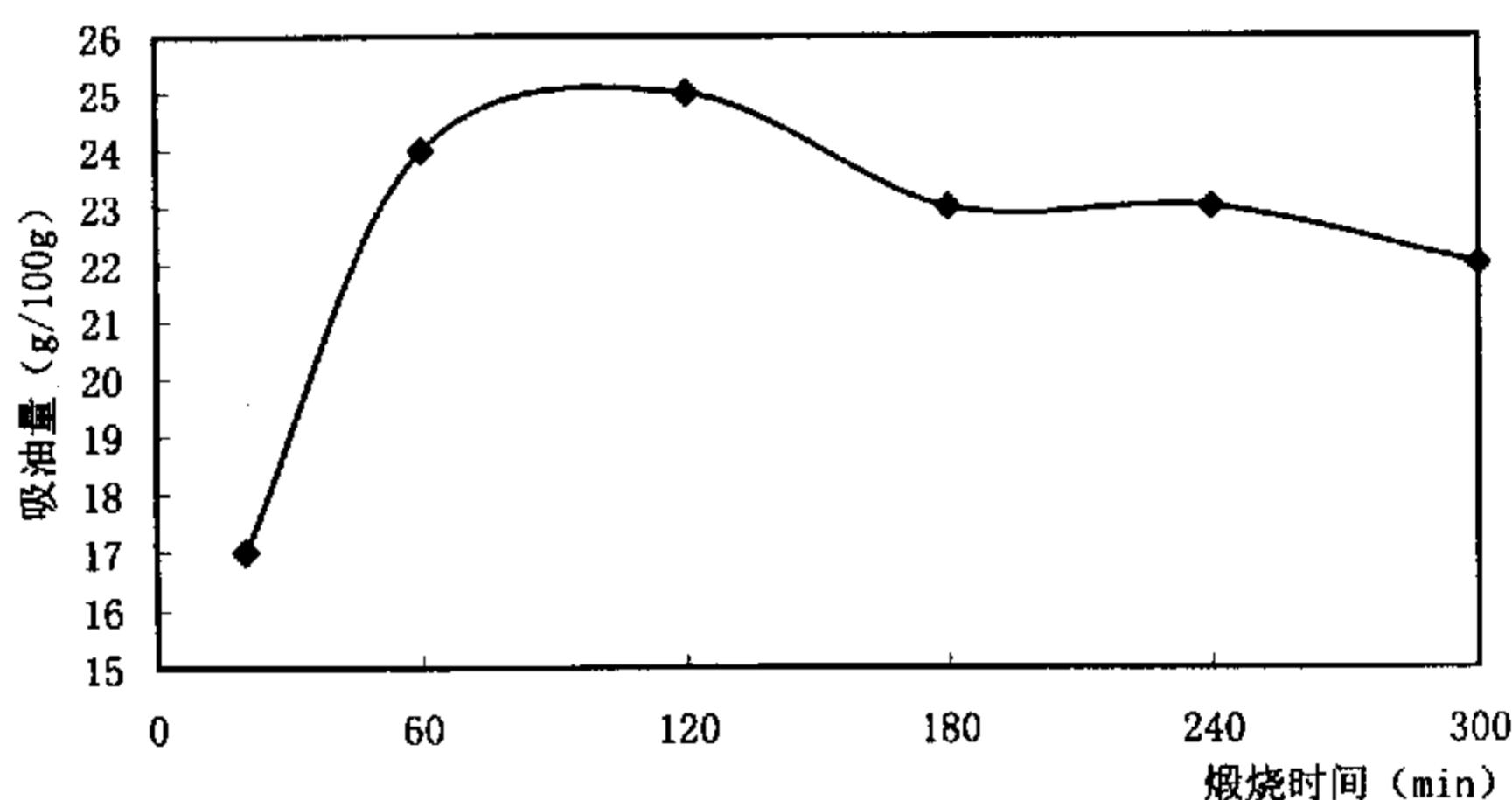


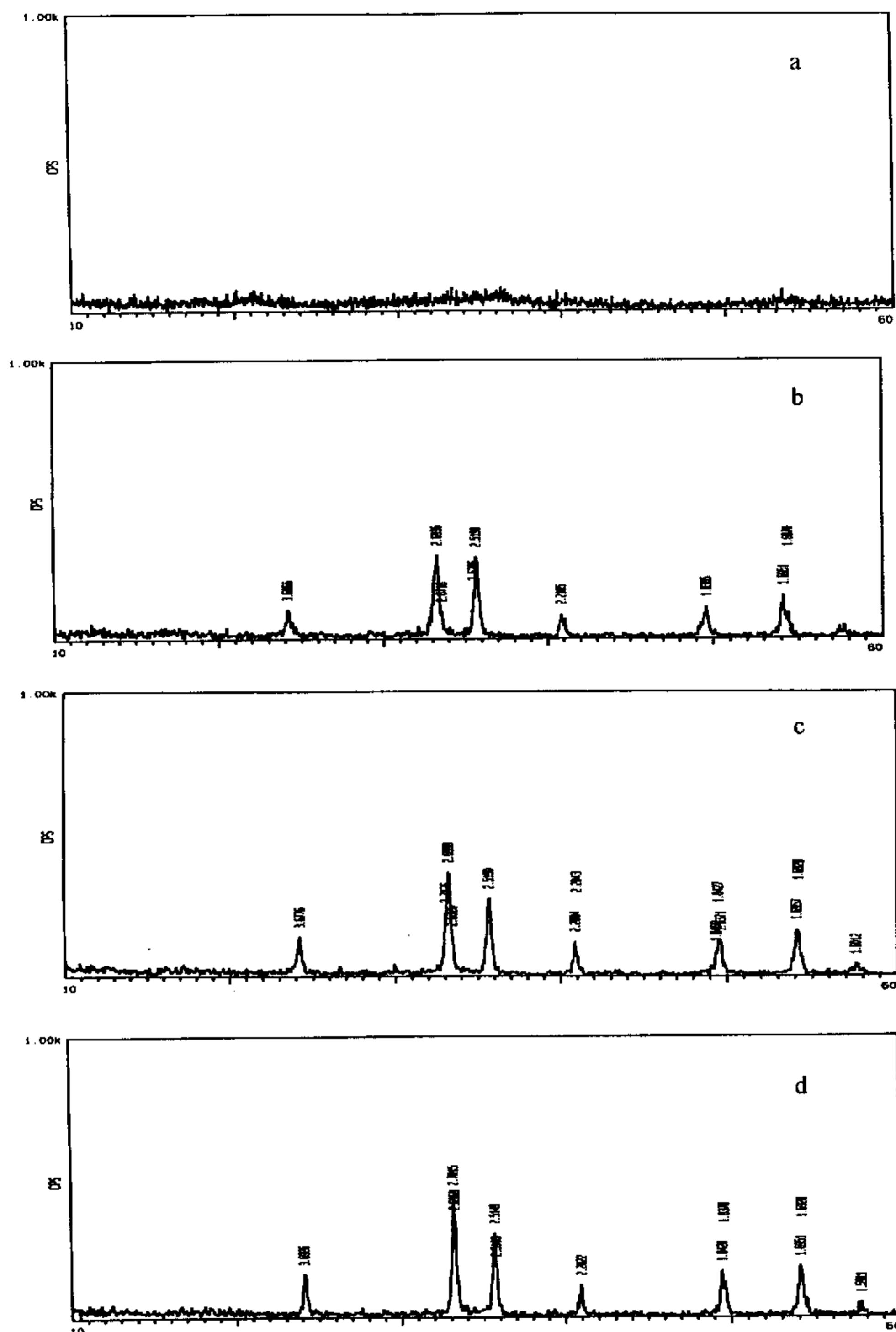
图3-5-5 煅烧时间对铁红吸油量的影响

Fig. 3-5-5 Influence calcinations time on the Oil Absorption of iron oxide red

### 3.5.6 煅烧时间对铁红物相的影响

图3-5-6为不同煅烧时间下产品的X射线衍射图,煅烧温度800℃,给料粒度1.5μm。

由图可知,没有经过煅烧的样品没有明显衍射峰。随着煅烧时间的延长,产品b、c、d都出现了明显的衍射峰,产品由无定型转化为晶型结构。从图还可看出,各样品相应衍射峰的位置都未发生变化,说明晶型没有发生变化,均为 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,只是随着煅烧时间的延长,峰宽稍微变窄,表明粒径有增大趋势,同时衍射强度增加。



a 没有煅烧、b、c、d 煅烧时间为 20min、1h、3h，煅烧温度 800℃

图 3-5-6 不同煅烧温度下产品的 X 射线衍射图

Fig. 3-5-6 X Ray Diffraction Analysis of Products Calcined at Different time

### 3.5.7 煅烧实验小结

沉淀经干燥后在 800℃下煅烧 1h, 即能得到合格的氧化铁红颜料, 其纯度达到 94.5%, 色相为鲜红色, 吸油量为 24g, X 射线衍射结果表明产品物相为  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

## 3.6 氧化铁红产品的检测结果

### 3.6.1 氧化铁红的物相组成

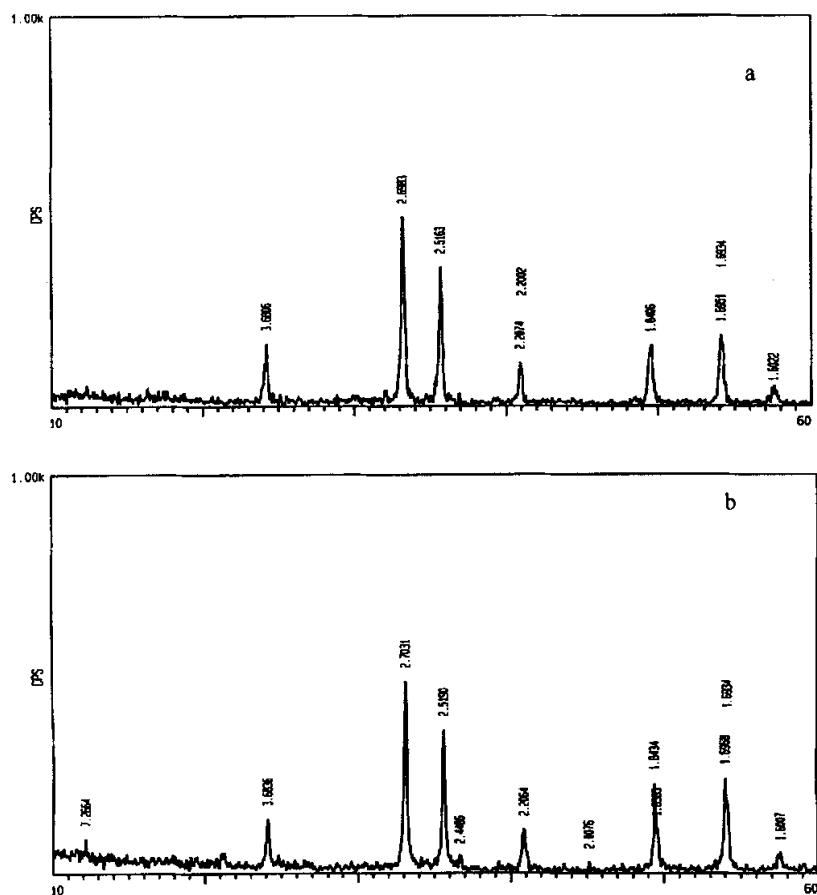


图 3-6-1 氧化铁红的 X 射线衍射结果

Fig3-6-1. X Ray Diffraction pattern of iron oxide red

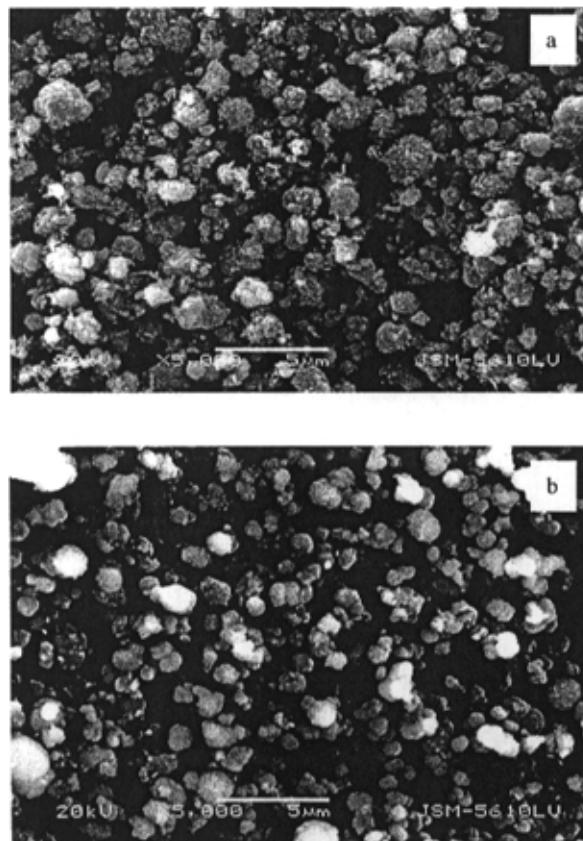
图 3-6-1 为氧化铁红的 X 射线衍射结果。图 a 为自制样品的 X 射线衍射

结果, 图 b 为天津标样的 X 射线衍射结果。从图可以看出自制样品与标样很接近, 其物相为  $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

### 3.6.2 氧化铁红产品的形貌分析

图 3-6-2 为氧化铁红的扫描电镜结果。图 a 为天津标样的扫描电镜图, 图 b 为自制样品的扫描电镜图, 图 c 为没有经过煅烧的样品扫描电镜图。

由图 3-6-2 可知, 天津标样的颗粒为球形, 晶粒分布均匀, 平均粒径为  $1.5 \mu\text{m}$ , 自制样品的颗粒也为球形, 与图 c 相比, 颗粒变得致密, 晶粒分布也较均匀, 平均粒径为  $1.0 \mu\text{m}$ 。



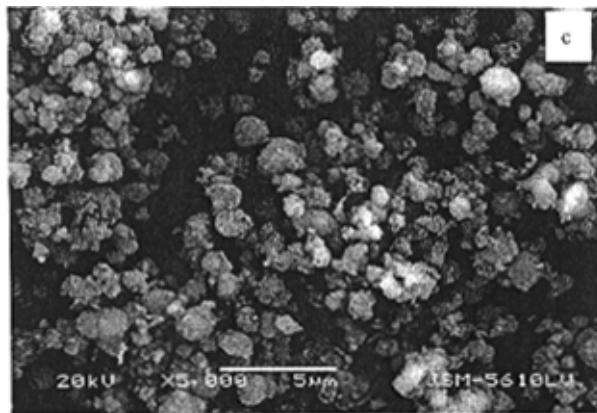


图 3-6-2 氧化铁红的扫描电镜 (SEM) 图

Fig. 3-6-2 SEM pattern of iron oxide red

### 3. 6. 3 产品质量检测

表 3-8 为氧化铁红实验产品的质量指标, 产品中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量为 94.5%, 吸油量为 24 g, 产品外观颜色为鲜红色, 接近标样, 水萃取液 pH 值及水溶物均符合 GB1863-89 一级品要求。

表 3-8 氧化铁红产品质量指标

Table 3-8 quality indexes of iron oxide red

项目	GB1863-89 HO <sub>01-04</sub> (一级品)	本实验结果
主含量 (以 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 计), %	≥94	94.5
水萃取液 pH 值	5~7	6.7
水溶物, %	≤1	0.2
吸油量, g/100g	15~25	24
色光 (与标准样品相比)	近似~微	近似
水分, %	≤1	0.4

## 第四章 结 论

本文以硫铁矿烧渣为原料, 研究了制取氧化铁红的新工艺, 开辟了综合利用硫铁矿烧渣的新途径。本文主要对烧渣中铁的浸出以及氧化铁红的制备做了大量的研究。同时研究比较了国内外氧化铁红的生产工艺, 结合实际实验条件, 采用了铁盐煅烧工艺, 此工艺简单, 操作方便, 生产周期较短, 成效显著。

(1) 本工艺从环境保护和资源利用角度出发, 使硫铁矿烧渣既能作为二次资源再次利用, 又减少了烧渣对环境的污染, 为合理利用含铁废渣提供了有效途径。

(2) 针对以往绿矾煅烧工艺产生有害气体  $SO_2$ 、 $SO_3$ , 这两种气体会对煅烧设备产生严重的腐蚀作用, 同时对大气的污染十分严重, 本工艺在此基础上加以改进, 将硫酸亚铁进一步转化为碳酸亚铁( $FeCO_3$ ), 不仅减少了对环境的污染, 而且大大缩短了反应时间。

(3) 硫铁矿烧渣经还原焙烧, 烧渣中铁的浸取率大大提高。本工艺所选还原剂为褐煤, 还原焙烧的最佳条件为: 烧渣: 褐煤=1: 0.8(wt), 焙烧温度 800℃, 焙烧时间 20min。温度过高  $FeO$  被进一步还原为  $Fe$ , 过低达不到理想的还原效果。为防止还原后烧渣被氧化, 采用真空条件自然冷却。烧渣的还原率达到 95.4%。

(4) 烧渣还原后用硫酸浸取, 最佳浸取条件为: 硫酸浓度 15%, 过量系数 1.20, 酸浸温度 70℃, 酸浸时间 20min, 铁的还原浸出率达到 99%。为避免浸取后的  $Fe^{2+}$  被氧化, 反应后应趁热过滤, 且在滤液中加少许铁粉。所得  $FeSO_4$  滤液为透明蓝绿色溶液, 溶液中  $FeSO_4$  含量在 152g/l 左右。

(5) 用碳酸氢铵与硫酸亚铁合成制得碳酸亚铁, 合成实验确定的最佳工艺条件为: 配料摩尔比为  $\frac{NH_4HCO_3}{FeSO_4} = 3.5$ ,  $FeSO_4$  浓度为 0.8~1.0mol/l, 反应温度 40℃, 反应时间 30min, 反应终点 pH 值 7.0, 在此条件下,  $Fe^{2+}$  转化率达 99%, 所得沉淀呈沙状, 流动性好, 易于洗涤。

(6) 沉淀干燥的合适温度控制为 70~80℃, 在此温度下干燥所需时间为 3-4 小时, 沉淀产品的 XRD 结果表明系非晶态无定形结构, SEM 结果显示为结晶形态很差的球形颗粒, 颗粒分布较均匀, 平均粒径为  $1.5 \mu m$ 。

(7) 煅烧的最佳条件为：煅烧温度 800℃，煅烧时间 1 小时。

(8) 铁红产品的性能检测结果为： $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量为 94.5%，吸油量为 24 g，产品外观颜色为鲜红色，接近标样，水萃取液 pH 值及水溶物均符合 GB1863-89 一级品要求。铁红的 XRD 结果表明产品物相为  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ，SEM 结果表明产品为球形颗粒，颗粒分布较均匀，平均粒径为  $1.0 \mu\text{m}$ 。

(9) 本工艺的实验结果表明，以硫铁矿烧渣为原料生产性能优良、质量稳定的氧化铁红是完全可行的， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量达到 94.5%，符合 GB1863-89 中一级品标准，具有较好的工业使用价值，为氧化铁红的生产提供了新原料和新工艺。

(10) 本工艺切实可行，工艺条件容易控制，原材料来源方便，成本低，具有较好的社会、经济及环境效益。

## 参考文献

[1] 张培梧, 葛秋萍等. 我国硫铁矿烧渣综合利用的研究与实践概况. 化工环保, 1996, 16 (3): 146-151

[2] 魏祥松. 硫铁矿烧渣特性及综合利用. 化工地质, 1994, 16 (3): 205-209

[3] 吴晓斌, 邓仕槐等. 硫铁矿渣中铁提取技术的研究. 环境工程, 1998, 16 (4): 65-67

[4] Wang Xuesong. Characteristics Of Pyrite Cinder and its Application. 1999, 17(1): 58-61

[5] Goksel,AM;Schott,TA. Recovery of iron from pyrite cinder by the MTU-Pelle Tech process. American Institute of Mining Engineers 113th Annual Meeting, Los Angeles, CA (USA), 26 Feb-1 Mar 84. (World Meeting Number 841 0024)

[6] Lav,Abdullah Hilmi;Sutas,Ilhan. Use of pyrite cinder as filler in flexible road pavements. TEK DERGI, 1993, vol. 4, no. 1, pp. 631-642

[7] Dimitrova,M. A Possibility for Obtaining Iron Concentrate From Pyrite Cinder. Verlag Stahleisen, P1.2.1-P1.2.2, 1986.

[8] F. Mijangos etc.. Pressure Drop Changes During Dissolution of Pyrite Cinder in a Fixed Bed. Powder Technology. 2001, 115 (1): 75-83

[9] J. Vin. als, M.J. Balart, A. Roca\*. Inertization of pyrite cinders and co-inertization with electric arc furnace dusts by pyroconsolidation at solid state. Waste Management22(2002)773-782

[10] Olsen,SE;Tveit,H. Composite Briquettes of Pyrite Cinder, Silica and Carbon Materials. NMA Nurnberger Messe und Ausstellungsgesellschaft, pp. 73, 74, 1981

[11] 田永淑. 硫铁矿烧渣的综合利用途径. 中国资源综合利用. 2001: 19-20

[12] 过祖根. 浅析硫铁矿烧渣综合利用的方法. 钢铁设计. 1994(3): 31-37

[13] 刘闯, 蒋其胜等. 论硫铁矿烧渣的再生与利用. 安徽地质. 2000, 10(4): 290-293

[14] 韦德科, 崔湘玲. 硫铁矿烧渣的利用探讨. 化工矿山技术. 1997: 38-40

[15] 高志钢, 郑吉建等. 硫铁矿烧渣回收再利用. 无机盐工业. 1999, 31(2): 36-37

[16] 陈永德, 刘欣等. 硫铁矿烧渣的综合利用. 大化科技. 1996(3): 1-5

[17] 郑雅杰等. 硫铁矿烧渣湿法制备铁系产品的原理和途径分析. 环境污染治理技术与设备. 2001, 2 (1): 48-53

[18] 刘国杰. 现代涂料工艺新技术. 中国轻工业出版社: 318-325

[19] 朱骥良. 颜料工艺学. 化学工业出版社, 1989: 184-186

[20] 张洪恩. 红铁矿选矿, 1983: 41-48

[21] 朱莲芬. 国内铁系颜料的现状及发展方向. 中国涂料, 1997, (3): 9-12

[22] 朱莲芬. 谈谈铁系颜料的发展. 中国涂料, 1994, (2): 13-15

[23] 杨宗志. 国外合成氧化铁生产和市场概述. 中国涂料, 1994, (3): 36-46

[24] 杨宗志. 世界合成氧化铁颜料工业概况 (II). 涂料工业, 1995, (2): 27-31

[25] 杨宗志. 世界合成氧化铁颜料工业概况 (III). 涂料工业, 1995, (3): 28-31

[26] 张顺利, 马同森等. 硫铁矿烧渣制备氧化铁黄和氧化铁红. 化学研究, 1999, 10(1): 47-50

[27] 周厚俊等. 氧化铁红生产新工艺及技术经济. 无机盐工业, 1998, 30 (3): 29-31

[28] 刘晓红, 卢芳仪等. 由硫酸亚铁制取硫酸钾和氧化铁红. 化学反应工程与工艺, 2000, 16 (3): 295-300

[29] 孙德慧, 张吉良. 氧化铁红制备工艺进展. 贵州化工, 2000, 25 (3): 7-9

[30] 张之洁等. 磁铁矿砂制取氧化铁红的研究. 湿法冶金, 2001, 20 (1): 34-36

[31] 刘克文. 酸洗废液生产氧化铁红工艺条件研究. 现代化工, 1994, 3: 28-29

[32] 吕伟. 硫酸铁盐对干法氧化铁红颜料质量的影响. 山东轻工业学院学报, 2000, 14 (3): 48-50

[33] 邹光中, 汪敦佳. 半硫酸法制氧化铁红的反应机理初探. 无机盐工业, 1999, 31 (6): 12-14

[34] 高喜奎, 李化全等. 不同反应条件制备出的硫酸铁盐对干法氧化铁红颜料质量影响的研究. 建材新科技, 1998, 1: 9-11

[35] 李保民, 周淑文等. 利用硫铁矿烧渣生产氧化铁红的研究. 煤炭加工与综合利用, 1996, 1: 34-35

[36] N.K. Myshkin , H. Kong, A.Y. Grigoriev , E.-S. Yoon. The use of color in wear debris analysis. Wear 251 (2001) 1218-1226.

[37] Komilla Suri, S. Annapoorni, R.P. Tandon, N.C. Mehra. Nanocomposite of polypyrrole-iron oxide by simultaneous gelation and polymerization. Synthetic Metals126(2002)137-142.

[38] Ohno, Katsutoshi; Kusunoki, Tsuneo; Ozawa, Kenichi; Takayanagi, Kenji; Sasaki, Shigeo; Nishio, Akira. Minute-particle iron oxide red pigment slurry and method of manufacturing the same. Patent Number :US5560964. Publication Date:19961001.

[39] Zhang,J;Liu,J. Preparation of iron red epoxy anti-corrosive primer. Materials Protection (China) , Nov. 1999, vol. 32, no. 11, pp. 28-29,

[40] Wang,Y. An Investigation on Rust Preventive Emulsoid for Metals. Materials Protection (China) , Jan. 2001, vol. 34, no. 1, pp. 33-34

[41] I.H.M. van Oorschot , T. Grygar , M.J. Dekkers. Detection of low concentrations of ne-grained iron oxides by voltammetry of microparticles. Earth and Planetary Science Letters193(2001)631-642.

[42] Braun, Rolf-Michael; Bayer, Eckhard; Meisen, Ulrich. Iron oxide red pigments, process for the production of iron oxide red pigments and use thereof. Patent Number US6179908, Publication Date 20010130

[43] Nacy, T; White, JL. The effects of colorants on the properties of rotomolded polyethylene parts. *Polymer Engineering and Science (USA)*, Apr. 1996, vol. 36, no. 7, pp. 1010-1018

[44] AUER, Gerhard; LAILACH, G nter; MEISEN, Ulrich; SCHUY, Werner; JULIUS, Udo. Method for producing iron oxide pigments from waste acid resulting from  $TiO_2$  production. Patent Number:EP1064226, Publication Date:20010103 (A1)

[45] 徐旺生, 占寿祥等. 硫铁矿烧渣制备高纯软磁氧化铁红工艺研究. *化工矿物与加工*. 2001, 9: 11-14

[46] 叶学海等. 磁铁矿制高纯氧化铁红的研究. *无机盐工业*. 2000, 32 (6): 9-10

[47] 刘自强等. 高纯度氧化铁红研制. *河北省科学院学报*. 1999, 16 (1): 47-49

[48] 王永志, 蒋玢. 利用硫铁矿烧渣制取氧化铁红. *矿业世界*. 1996, 3: 39-41

[49] 徐旺生, 占寿祥等. 利用硫铁矿烧渣制备高纯氧化铁红工艺研究. *无机盐工业*. 2002, 34 (2): 37-39

[50] 陈白珍, 龚竹青等. 硫铁矿烧渣制备铁黄颜料的工艺研究. *无机盐工业*. 2001, 33 (4): 39-42

[51] 杨声海, 唐漠堂等. 高硅硫铁矿烧渣浸出过程动力学机理. *中南工业大学学报*. 2001, 32 (6): 583-586

[52] 陶武阳, 蒋碧华. 用选择性溶解除杂法由铁精矿制备氧化铁红. *武汉钢铁学院学报*. 1999, 18 (1): 61-64

[53] 冯海等. 用铁泥制氧化铁红的研究. *宁夏大学学报*. 2001, 22 (2): 215-216

[54] 吴国萍等. 用硫铁矿烧渣非传统法生产氧化铁黄. *矿业世界*. 1998, 1: 47-51

[55] 励道, 吴国迎. 硫铁矿烧渣综合利用工艺的比较. *硫酸工业*. 1998 (5): 42-44

[56] 周敏等. 用硫铁矿烧渣生产氧化铁黄新工艺. *环境工程*. 1996, 14 (5): 49-52

[57] 龚竹青等. 硫铁矿烧渣制备硫酸亚铁及效益估算. *环境保护*. 2000, 8: 44-46

[58] 李小江. 聚合硫酸铁生产新工艺. *工业水处理*. 1994, 14 (2): 9-11

[59] 郭清白等. 利用硫铁矿烧渣生产氧化铁红新工艺. *河南化工*. 1995, 12

[60] 石世俊. 综合利用聚合硫酸铁的生产技术.

[61] 杨智宽. 硫铁矿烧渣综合利用研究进展. *环境科学进展*. 1995, 3 (2) :49-54

[62] 张勋道, 吴国迎. 硫铁矿烧渣综合利用工艺的比较. *硫酸工业*. 1998 (5): 42-44

[63] 刘震东. 硫铁矿烧渣在环境保护中的应用. *山东化工*. 1993 (4): 29-30

[64] 杨智宽, 祁守涛. 用硫铁矿烧渣制取聚合硫酸铁. *湖北化工*. 1994 (4): 38-39

- [65] 扬显万等. 高温水溶液热力学数据计算手册. 冶金工业出版社, 1980
- [66] 黄礼煌. 化学选矿. 冶金工业出版社, 1990
- [67] Anthony R. West. 固体化学及其应用. 复旦大学出版社, 1989
- [68] 杨尚林等. 材料物理导论. 哈尔滨工业大学出版社, 2000
- [69] 曾茂盛. 材料合成化学. 哈尔滨工业大学出版社, 2001
- [70] 日本化学会. 无机固态反应. 科学出版社, 1985
- [71] 苏勉曾. 固体化学导论. 北京大学出版社, 1986
- [72] 催秀山. 固体化学基础. 北京理工大学出版社, 1991
- [73] 华振明等. 固体废物的处理与处置. 高等教育出版社. 1993
- [74] 东北工学院选矿教研室, 磁电选矿. 冶金工业出版社. 1977
- [75] 武汉大学主编, 分析化学实验. 高等教育出版社. 2000

## 致 谢

本学位论文是在导师陈吉春副教授亲切关怀和精心指导下完成的，从课程学习、论文选题、到课题的研究都倾注了导师的心血，在此我向陈老师表示衷心的感谢。陈老师渊博的知识、严谨的治学态度、踏实的工作作风和谦逊宽厚的为人给我留下深刻的印象，这一切将使我受益终身。

同时，非常感谢彭长琪教授，感谢资环学院化验室的杨华老师，他们在我的学习及实验中给予了诸多指导和帮助。

在论文的完成过程中，得到了陈永亮、张仲伟、李旭及其他同学的热情帮助，在此一并表示感谢。

特别感谢李自珍和唐焱老师，她们在我生活、学习及工作中无私地给予关心和帮助，感谢夏荷花、曹敏、张开鹏老师，感谢研究生处和资环学院各位老师的关心和帮助。

特别感谢我的父母和亲人，他们为我付出了很多很多，正是他们的关爱、理解和支持才使我顺利完成学业，我向他们致以崇高的敬意。

感谢各位专家、教授在百忙中评审论文，并期待得到更多的指导和启迪。

最后，衷心感谢所有在生活、学习与工作上支持和帮助过我的老师和朋友们！

梁海霞

2003年11月