

# 微波场中高含铁量煤矸石 酸浸制备氧化铁的研究

苏源<sup>1</sup> 张玉苍<sup>2</sup> 姜杨<sup>1</sup>

(1. 大连工业大学 资源开发利用研究所 辽宁 大连 116034;

2. 海南大学 材料与化工学院 海南 海口 570228)

**摘要:**研究了微波场中酸浸高含铁量煤矸石制取  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 探索了煅烧时间、煅烧温度、酸浸温度、酸浸时间、微波功率、HCl 质量分数、煤矸石粒度对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  浸出率的影响。结果表明, 在固液比 1:3 条件下, 煅烧时间为 120 min, 煅烧温度为 700 °C, 酸浸温度为 105 °C, 酸浸时间为 30 min, 微波功率为 500 W, HCl 质量分数为 20%, 煤矸石粒度为 0.1753 mm,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的浸出率可达 39.36%。与传统方法相比, 在大大节省时间的同时, 改善了操作环境。制备的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  样品有较好的应用价值。

**关键词:** 氧化铁; 微波; 煤矸石

中图分类号: TD849+.5

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)06-0092-04

中国大部分矿区的煤矸石都具有  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量较高、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及其它碱金属和碱土金属氧化物含量较低的特点<sup>[1]</sup>。本实验采用阜新煤矿的煤矸石原料, 其  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量较高, 是提取  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  较理想的原料。

目前国际上生产  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的通用方法主要有副产硫酸亚铁法(干法和湿法)及鲁斯纳法。中国  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  生产基本以废铁皮为主要原料, 即在晶种和亚铁盐存在的条件下, 于 85 °C 左右通入空气进行氧化制取铁红和铁黄。此法生产周期长, 生产过程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废铁皮, 生产规模难以扩大, 生产消耗与耗能占总成本比例大。

本文以中国特有的高含铁量煤矸石为原料, 在先进微波场中采用酸浸处理法研究从煤矸石中提取  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的方法, 旨在提出阜新煤矸石资源化利用

的新思路。7 组单因素实验为确定  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  提取最佳工艺条件奠定了基础。微波场可激活溶液中的极性物质, 如各种无机离子和具有永久偶极矩的有机分子等, 促进化学反应快速进行。当无机酸离子与反应物固体表面(如煤矸石)裸露的  $\text{Fe}^{3+}$  接触时, 微波可以直接作用于这些活性点, 迅速增强其活性, 有利于反应物离子之间迅速发生反应, 并使反应进行完全<sup>[2-3]</sup>。使用微波替代传统加热可以大幅减少反应时间, 减少整体化进程的步骤, 提高效率。这些优点意味着有微波辅助过程生产的最终产品比传统技术所产产品更具经济竞争力<sup>[4]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

煤矸石采自中国阜新煤矿, 实验试剂均为分析纯试剂。

收稿日期: 2011-08-26 责任编辑: 宫在芹

基金项目: 大连市城建委科研项目(大建委发[2010]45号)

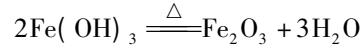
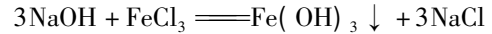
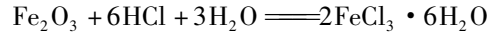
作者简介: 苏源(1986—), 男, 宁夏银川人, 在读研究生, 主要从事废弃物资源化利用。通讯作者: 张玉苍。

## 1.2 仪器

破碎机, XRF (X-射线荧光光谱仪), 马弗炉, 微波反应器, 原子吸收光谱仪, 烘箱, 酸度计, 玻璃量器等。

## 1.3 实验原理

煤矸石中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{HCl}$  的反应是二级反应, 反应表观活化能为  $154 \text{ kJ/mol}$ , 铁浸出速率受化学反应控制。



## 1.4 实验方法

### 1.4.1 原料的化学成分分析

采用 X-射线荧光光谱法对煤矸石进行化学成分分析<sup>[5]</sup>, 表 1 为煤矸石主要化学成分及质量分数。

表 1 煤矸石主要化学成分及质量分数

$\omega(\text{SiO}_2)$	$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$\omega(\text{K}_2\text{O})$	$\omega(\text{MgO})$	$\omega(\text{Na}_2\text{O})$	$\omega(\text{CaO})$	$\omega(\text{TiO}_2)$
49.6	19.3	11.5	3.83	2.88	2.04	1.65	1.42

### 1.4.2 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 溶出量的检测方法

利用原子吸收对浸出液中  $\text{Fe}^{3+}$  含量进行测定<sup>[6]</sup>, 经过换算求得  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的浸出率。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  浸出率计算公式:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ 的浸出率}(\%) = \frac{c \cdot a \cdot V}{m \cdot \omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times 2} \times 100\%$$

式中  $c$  为原子吸收所测  $\text{Fe}^{3+}$  质量浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $a$  为浸出液稀释倍数;  $V$  为浸出液总体积,  $\text{L}$ ;  $m$  为煤矸石投加量,  $\text{g}$ ;  $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  为煤矸石中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  质量分数, %。

### 1.4.3 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 产品的制备

将得到的沉淀在低于  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  下烘干即得  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  样品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 煅烧时间对 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 浸出率的影响

图 1 为煤矸石中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  浸出率随煅烧时间的变化关系。

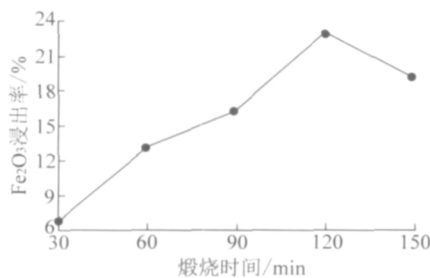


图 1 煅烧时间对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  浸出率的影响

如图 1 所示, 随着煅烧时间的增加, 煤矸石中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的浸出率逐渐增加, 当煅烧时间达到  $120 \text{ min}$  时  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的浸出率达到最大值  $22.96\%$ , 继续延长煅烧时间,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的浸出率下降。这是因为煤矸石中化学稳定性较低的活性铁(菱铁矿, 黄铁矿)在前

$120 \text{ min}$  已经基本浸出, 剩下化学稳定性高的惰性铁(钛铁矿)难以浸出, 反应活性降低, 导致  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的浸出率下降, 故适宜的煅烧时间为  $120 \text{ min}$ 。

### 2.2 煅烧温度对 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 浸出率的影响

图 2 显示了在煅烧时间为  $120 \text{ min}$  条件下煅烧温度与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  浸出率的关系。从图中可以看出, 随着煅烧温度的升高, 煤矸石中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的浸出率逐渐增加, 这是因为煤矸石在  $600 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后, 比表面积呈增大趋势, 当煅烧温度达到  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 煤矸石的反应活性达到最高, 因为  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  时的比表面积最大, 此时煤矸石的结构基本呈疏松态, 微孔多, 有利于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的浸出, 但温度继续升高煤矸石的比表面积反而会下降, 使之又重新聚集成块, 产生烧结现象, 活性降低, 从而导致  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  浸出率迅速下降<sup>[7]</sup>。

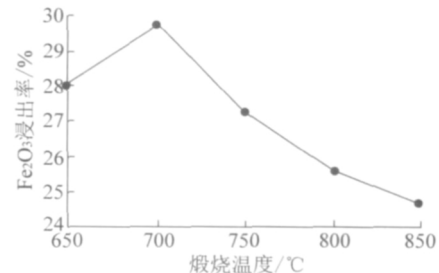


图 2 煅烧温度对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  浸出率的影响

### 2.3 酸浸温度对 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 浸出率的影响

适宜的反应温度对反应本身也很重要。图 3 考查了不同酸浸温度对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  浸出率的影响, 由图 3 可知, 随着温度增加, 煤矸石中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的浸出率逐渐增加, 当温度增加到  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  时浸出率迅速增加, 并在  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  (水和  $\text{HCl}$  的共沸点) 达到顶峰, 此时温度不宜再高, 因为温度再增高,  $\text{HCl}$  的挥发量随之增大, 酸浸液的粘度增大, 影响反应的传质速率, 使扩散

过程难于正常进行,因此本实验选取酸浸温度为 105℃。

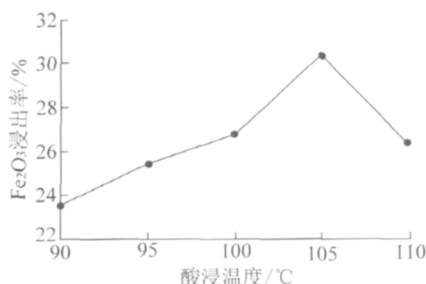


图3 酸浸温度对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率的影响

#### 2.4 酸浸时间对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率的影响

酸浸时间是考查 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率的另一重要参数。图4比较了不同酸浸时间对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率的影响,由图可知,在反应初期,延长反应时间,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出率迅速提高,这是因为酸浸高含铁量煤矸石提取 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的反应属于典型的液-固反应,液相 HCl 向固相煤矸石扩散需要一定的时间,随着扩散的进行,反应也在进行,适当的延长浸取时间有利于 HCl 溶液中 Cl<sup>-</sup> 与固体颗粒进行接触,有利于提高 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率。但 30 min 后 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出率开始缓慢下降,这是因为随着反应时间的增加,HCl 质量分数下降,从而影响了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出,而且延长反应时间还会增加能耗,因此最佳酸浸时间为 30 min,比传统水浴搅拌酸浸时间 2 h 缩短了 90 min,这是因为微波可以直接把能量传递给 Cl<sup>-</sup> 等参与反应的离子,使其迅速激活,活化能瞬间提高,加快了布朗运动,提高了离子间的有效碰撞,因而极大地加快了化学反应速率,反应时间缩短。

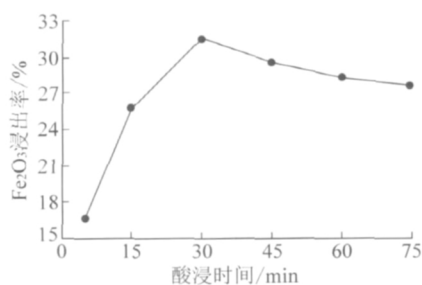


图4 酸浸时间对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率的影响

#### 2.5 微波功率对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率的影响

微波功率对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出率也产生一定影响。图5揭示了不同微波功率下高含铁量煤矸石中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率的变化规律。随着微波功率的增大,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出率先升高再降低,当功率达 500 W 时,

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率达到最大值 32.24%。主要是随着功率的增加,微波能量传递速率迅速增大,迅速激活溶液中的 Cl<sup>-</sup>,加快了浸取速率,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出率随之增加,但功率超过一定值后煤矸石内部产生微波固化现象,导致可溶性成分 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出通道凝固闭塞,影响 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出率;相反,合适的微波功率有利于保持煤矸石浸出通道的通透性,促进浸取过程中有效成分 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出,同时 HCl 溶液在高功率下来不及和煤矸石完全作用就挥发了,导致 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率下降,因此选择 500 W 为最适宜功率。

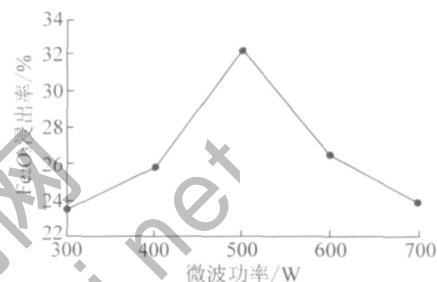


图5 微波功率对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率的影响

#### 2.6 HCl 质量分数对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率的影响

图6反映了 HCl 质量分数对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率的影响。当 HCl 质量分数达到 20% 时,浸出率达最大值 32.86%。这是因为用高浓度的 HCl 浸出 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,反应激烈,浸出率和浸出速率高,HCl 质量分数增大,与煤矸石表面裸露 Fe<sup>3+</sup> 接触的 Cl<sup>-</sup> 增多,提高了反应速率,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出率增大。但高浓度的 HCl 易挥发,不仅影响反应进行,而且单耗高、污染环境。20% 的 HCl 沸点最高,浸出效果好,且实验用微波法酸浸,微波能量的传递方向是由内向外,即直接传递给 Cl<sup>-</sup> (一般加热是由外向内传热,即先加热水,再由水将能量传递给 Cl<sup>-</sup>,大量的能量被水吸收)迅速增强其活性,使 Cl<sup>-</sup> 与煤矸石颗粒表面裸露的 Fe<sup>3+</sup> 接触机会增加,从而使得 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出速度和浸出率增加,故选用质量分数为 20% 的 HCl 最宜。

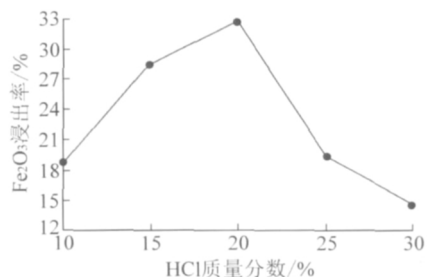


图6 HCl 质量分数对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率的影响

## 2.7 煤矸石粒度对 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 浸出率的影响

图7为煤矸石粒度对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  浸出率的影响,粒度对煤矸石中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  浸出率的影响也比较显著,适当的降低粒度可以提高煤矸石的比表面积,使其与  $\text{HCl}$  的接触面积增大,从而提高反应速率,对提高  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  浸出率有益,但由于粒度过细,不利于固液分离,影响过滤步骤,且过细粒度使得破碎难度增加,能耗增大,由图7可知,实验最佳粒度为0.1753 mm。

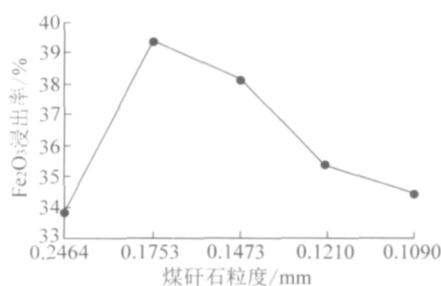


图7 煤矸石粒度对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  浸出率的影响

## 3 结 论

中国阜新煤矿排出的煤矸石废弃物铁含量高,对其资源化利用可制备高附加值的工业产品。笔者采用目前被高度关注的微波加热法研究制备高得率  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的方法,具有传统加热法不可比拟的加

热均匀、提取速度快、能耗低等优点,得到的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  优化提取基础数据为阜新煤矸石的综合利用提供了理论基础。按照本研究提供的方法,每吨煤矸石可提取  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  约 45 kg,具有显著的经济效益、社会效益和环境效益。

### 参考文献:

- [1] 郭飞,陈新勇,丁银龙,等. 煤矸石的利用途径及存在问题分析[J]. 中国科技信息, 2009(2): 18-19.
- [2] 冯臻. 微波场中煤矸石酸解制备氧化铝的研究[J]. 非金属矿, 2010, 33(4): 57-59.
- [3] Carotenuto G. Preparation of polymer-based nanocomposites by microwave irradiation [J]. Polymer News, 2001, 25(2): 191-196.
- [4] J. A. Menéndez, A. Arenillas, B. Fidalgo, et al. Microwave heating processes involving carbon materials [J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(1): 1-8.
- [5] 王彬果,孔德顺. X射线荧光光谱法测定煤矸石中主次量元素[J]. 能源技术与管理, 2010(5): 104-105.
- [6] 罗德全. 火焰原子吸收法测定煤矸石中 Fe 和 Pb 的含量[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2011(5): 24.
- [7] G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, et al. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity [J]. Applied Clay Science, 2001(20): 73-80.

## Study on preparation of ferric oxide with acid pickling of Iron-enriched Gangue by Microwave Irradiation

SU Yuan<sup>1</sup>, ZHANG Yu-cang<sup>2</sup>, JIANG Yang<sup>1</sup>

(1. Institute of Resources Recycling, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China;

2. School of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

**Abstract:** The ferric oxide was prepared with iron-enriched gangue in microwave field. The effects of calcination time, calcination temperature, acid pickling temperature, acid pickling time, microwave power, hydrochloride acid concentration, coal gangue particle size on leaching rate of ferric oxide were investigated. The results show that under the conditions solid-liquid ratio 1:3, calcination time 120 minutes, calcination temperature 700 °C, acid pickling temperature 105 °C, acid pickling time 30 minutes, microwave power 500 W, hydrochloride acid concentration 20%, coal gangue particle size 0.1753 mm, leaching rate of ferric oxide can reach 33.96%. The acid leaching time of the technology is greatly less than traditional technology while improving the operating environment. The ferric oxide prepared samples have better usability.

**Key words:** ferric oxide; microwave; coal gangue