山东科技大学

硕士学位论文

氰化尾渣提金及制备纳米铁红的研究

姓名：姬冲

申请学位级别：硕士

专业：矿物加工工程

指导教师：李登新

20050501

摘 要

本文结合以往国内外氰化尾渣综合利用和铁红制备的经验，提出了氰化尾渣氧化预处理提金和尿素均匀沉淀硫酸亚铁制备纳米氧化铁红颜料的新方法。以蓬莱黄金冶炼厂金矿氰化尾渣为原料，主要对氰化尾渣的预处理及铁红制备进行了详细的研究，得出了氰化尾渣提金和制备纳米氧化铁红的最佳的工艺条件。

氰化尾渣预处理的最佳工艺条件：

(1)硝酸氧化预处理阶段，氧化初始温度为 80℃，硝酸初始浓度为 30%，原料配比（硝酸和氰化尾渣的质量比）为 3:1，氧化时间（加料完毕后）为 30min。在此条件下，氧化率为 90.06%，尾渣中的黄铁矿被有效氧化，富集金的氧化渣送去提金。

(2)铁屑净化预处理液阶段，反应温度为 40℃，反应时间为 60min，$M_{Fe}:M_{Fe3+}$（M_{Fe3+}表示反应前的氧化滤液中 Fe^{3+}的质量）为 1:1。在此条件下，三价铁离子的还原率达到 100%，铜的置换率为 91.2%，银的置换率为 96.9%，有害元素砷和铅被除去。

铁红制备的最佳工艺条件：

(1)晶种制备阶段，温度 15℃左右，PH 值 9~10，空气通入量为 0.1m^3/h，硫酸亚铁浓度为 20g/l。此外，选用酒石酸作为分散剂（用量为硫酸亚铁用量的 1%），先用氨水调硫酸亚铁溶液的 PH 到达 9~10，然后再加入分散剂搅拌均匀。

(2)铁红生成阶段，温度为 80~85℃，PH 为 3~4，空气通入量为 0.14m^3/h，加入尿素和硫酸亚铁的摩尔比为 3.5:1，通气结束后加入十二烷基苯磺酸钠(DBS)（晶种制备阶段中硫酸亚铁用量的 1%），搅拌均匀。

XRD 实验分析制备的铁红的物相是 α—Fe_2O_3，TEM 实验分析铁红粒子的形貌为球型，粒度分布实验分析实验制备的铁红的绝大多数粒子在 100nm 以内且分布比较均匀。产品质量分析显示实验所得产品性能符合标准。

本文设计了尾渣预处理及铁红制备的工艺生产路线，确定了均匀沉淀法制备纳米氧化铁红的反应机理。

关键词：氰化尾渣，硝酸，预处理，铁屑，净化，硫酸亚铁，尿素，均匀沉淀，纳米铁红

Abstract

According to the experience of comprehensive utilization and production of red iron oxide, the innovation of pretreating cyanide tailings by the way of oxygenation and using urea to precipitate ferrous sulfate homogeneously to produce red iron oxide which particle is less than 100nm is advanced. Study the pretreatment of cyanide tailings from Penglai gold smelting plant and make the optimal processing condition of cyanide tailings' pretreatment and red iron oxide' s production.

The best factors of pretreatment of cyanide tailings are as follows. Initial temperature of oxygenation is 80℃, initial concentration of nitric acid is 30%, feed proportioning (nitric acid and cyanide tailings mass ratio) is 3:1, oxygenation time (reaction time after charging cyanide tailings) is 30min. On this condition, oxidation rate is 90.06% and pyrite in tailings has been oxygenated availably. Oxidation sludge is delivered to extract gold.

In the course of purging pretreatment liquid with scrap iron, the best factors are that reaction temperature is 40℃, reaction time is 60min, $M_{Fe}:M_{Fe3+}$ (M_{Fe3+} expresses ferric ion' s mass of oxygenation filtrate) is 1:1. After the phase is over, reduction percent of ferric ion is 100%, rate of displacement of copper is 91.2%, rate of displacement of silver is 96.9% and arsenic and led have been removed.

Reaction temperature is 15℃ around, PH value of solution is 9～10, amount of air is 0.1m^3/h and density of ferrous sulfate are the best factors in the course of production of inoculating crystal. Tartaric acid is adopted by way of dispersant and its quantity is 1% of amount of ferrous sulfate. When reaction temperature is 80～85℃, PH value of solution is 3～4, quantity of air is 0.14m^3/h, molar ratio of urea and ferrous sulfate is 3.5:1, pure red iron oxide is generated. Add DBS to the solution and stir homogeneously.

XRD discovers that the pigment is α—Fe_2O_3. TEM proves that the pattern of particle is ball. The size of the best part of red iron oxide particle is within 100nm by the analysis of particle size distribution. The analysis of product quality displays that the pigment performance measures up.

Design the craft of pretreatment of tailings and production of red iron oxide and ascertain the reaction principle of precipitating ferrous sulfate to generate red iron oxide.

Key words: cyanide tailings, nitric acid, pretreatment, scrap iron, purge, ferrous sulfate, urea, homogeneous precipitation, nanometer red iron oxide

声　明

本人呈交给山东科技大学的这篇硕士学位论文，除了所列参考文献和世所公认的文献外，全部是本人在导师指导下的研究成果。该论文资料尚没有呈交于其它任何学术机关作鉴定。

硕士生签名：姬冲

日　　期：2005.6.5

AFFIRMATION

I declare that this dissertation, submitted in fulfillment of the requirements for the award of Master of Philosophy in Shandong University of Science and Technology, is wholly my own work unless reference of acknowledge. The document has not been submitted for qualification at any other academic institute.

Signature: Ji Chong

Date: 2005.6.5

1 文献综述

1.1 前言

我国是黄金生产比较多的国家，大多数的黄金生产企业采用浮选金精矿氰化提金或全泥氰化提金，生产中产生大量的氰化尾渣[1-4]。氰化尾渣多为粉末状，粒度很细，如河台金矿氰渣粒度-37μm占90%，金厂屿金矿-350目占99%以上，三山岛金矿-20μm占80%以上，里面除含有品位比较低的金外，还有Ag、Fe、S、Cu、Pb、As、Zn等元素。我国部分矿山氰化尾渣的成分见表1.1。

表1.1 我国部分矿山氰化尾渣成分

Table1.1 Components of cyanide tailings of some mines in China

矿名	Au (g/t)	Ag (g/t)	S (%)	Fe (%)	Cu (%)	Pb (%)	Zn (%)	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)
广州河台金矿	2.68	30.00	13.48	15.36	2.5	0.31	0.23	4.42	-----
河南银坡洞金矿	3.40	95.82	19.36	------	0.25	5.35	4.22	------	------
内蒙大水清金矿	-----	0.03	24.28	24.92	2.31	1.25	0.78	7.27	30.0
河南灵宝市金矿	2.85	-------	39.6	36.0	5.3	1.9	-----	1.6	8.0

大量的氰化尾渣不但占用土地，而且氰渣粉尘对空气造成污染，若被雨水冲入河道，氰渣中的重金属还会污染水体。氰化尾渣以前多被用作废弃矿井的填充物，近年来人们开始开发回收其中的有价金属，充分利用他的内在价值。几十年来，我国的广大科技工作者对氰化尾渣的综合利用进行了多方面的研究和实践，拓展了氰化尾渣的回收利用前景。氰化尾渣的回收利用既有社会效益又有经济效益,对解决环境污染具有现实意义。

1.2 本研究的目的和意义

1.2 本研究的目的和意义

研究的目的和意义：

（1）蓬莱冶炼厂提金产生的大量的氰化尾渣，长期以来一直采用堆填的方式处理，不仅占用了大量的耕地，而且金矿尾渣含有一定量的有害物质，长期风晒雨淋会对大气、水体、土壤等环境造成严重危害，并且里面含有的有用成分也白白浪费。利用氰化尾渣提金及制备纳米铁红颜料，拓宽了金矿尾渣的回收利用前景，减少了其对环境的污染。

（2）我国的氧化铁红生产厂家，基本上都是采用废铁皮作为主要原料采用湿法生产，此法周期长，生产中产生大量的酸性废水和废气，污染较为严重，而且生产消耗和能耗占成本的60%以上，许多企业处于无利可图的地步。利用氰化尾渣制备纳米级铁红颜料，可以降低成本，提高产品的附加值，能够给企业带来丰厚的利润，还可以减少污染。

（3）利用氰化尾渣提金及采用均匀沉淀法制备纳米级氧化铁红颜料，工艺简单，成本较低，生产条件比较温和，有利于实现工业化生产。

1.3 氰化尾渣的综合利用

1.3.1 氰化尾渣的常见利用方法

目前，我国氰化尾渣产量很大，大部分没有能够充分利用，把氰化尾渣作为二次资源进行综合利用，将会给国家带来明显的经济效益。对于黄金矿山来说，我国采用浮选金精矿氰化提金的比较多，氰渣中尚有可回收的金、银、铜、铅、锌、铁等有价金属元素，综合回收这些金属可以为矿山创造经济效益，同时可减少重金属的环境污染。

综合回收氰化尾渣中有价金属的方法有浮选、重选、磁选等，浮选法是被研究者应用最多的一种方法。氰化尾渣中有价金属的品位还达不到可以用工业生产来提取的程度，在提取之前必须使他们得到富集。浮选法通常使用浮选药剂使金、银、铜等有价金属的品位富集到可以提取的程度，然后送到提取工序进行提取。

现在很多的文献资料对浮选作了详细地说明并进行了一定的改进。北京科技大学的林海等人[5]采用混合浮选－分离浮选工艺，从氰化尾渣中提取金、银、铜等有价金属。处理的氰化尾渣中黄铁矿和黄铜矿占绝大部分，由于氰渣中含有黄铜矿和黄铁矿等有价矿物，因此浮选是有效的处理方法。同时其中还含有大量的脉石矿物，且有用矿物与脉

石矿物粒度微细，因此采取先混合浮选黄铜矿和黄铁矿以除去脉石矿物，然后再进行黄铜矿与黄铁矿分离浮选以得到铜精矿和硫精矿的方案。氰化尾渣中可回收利用的元素金、银将富集到铜精矿中，铜精矿冶炼后回收，硫富集后可作硫精矿。内蒙古喀喇沁旗大水清金矿原生产采用浮选-金精矿氰化提金工艺[2]。金精矿经氰化提金后，尾渣中还含有一部分有价金属，其中含铜 1.5%～2.2%，含银 250～350g/t，含金 1.3～3.0g/t。为了有效利用资源，提高企业经济效益，大水清金矿于 1993 年 7 月建成并投产了一座生产能力为 25～30t/d 的氰渣选铜厂处理金精矿氰化尾渣。由于氰渣中残存浮选药剂量变化大，含硫品位高，而且泥化现象比较严重，实际生产中跑槽现象比较频繁，浮选过程不稳定，产品质量很难得到保证。针对以上问题，采用了双回路循环浮选流程。新流程增设了扫精选作业，处理一精尾和一扫精。该流程经实践检验，完全解决了氰渣浮选时存在的大量中矿恶性循环问题，并通过建立合理的复合药剂制度及多点给药，增设矿浆缓冲系统，石灰乳化添加等手段更加确保了氰渣浮选过程的稳定性，从而取得了理想的经济技术指标。

氰化尾渣经氰化物长时间的作用，一部分可溶的硫化物和氧化物已经溶解，矿物表面性质发生很大变化，矿物之间可浮性差异明显减小。对于不同的硫化矿物，矿浆有不同的高电位(Ept)U 和不同的低电位(Ept)L 与 PH 关系，有不同的可浮矿浆电位范围[6]。广东河台金矿的石同吉[3]认为虽然氰化尾渣浮选的难度较大，但只要合理改变矿物表面的电位，使矿物之间的电位重新产生较大差异就可以使各种有用矿物用浮选分离，达到综合回收金属的目的。可以通过调节矿浆电位，使其落在某一矿物可浮矿浆电位范围，而不落在其它矿物的可浮电位范围，从而实现该矿物与其它、矿物的浮选分离。

山东省三山岛金矿的工艺流程为，原矿经过浮选产出金精矿，将金精矿氰化后，尾渣作为副产品硫精矿出售给制酸厂。该矿年处理矿石 50 万 t，产出尾渣硫精矿 2.83 万 t，由于该矿尾渣中含铅较高，使制酸厂有烧炉现象，致使销售不畅，大量氰化尾渣堆积在厂区，严重污染了环境，危害人类健康。该矿氰化渣除含铅 7%—10%、含硫 40%外，还含金 1.5—2.0g / t，含银 50—100g/t，由于含金粒度较细，且大部分呈包裹金，因此对该种氰化尾渣的回收既可以带来巨大的经济效益和明显的社会效益，还可以变废为宝，既解决了环境污染问题，还解决了硫酸厂的原料来源问题[9]。

1.3.2 氰化尾渣的提取贵金属研究

氰化尾渣中含有金、银贵金属，它们的提取将会给矿山企业带来巨大的经济效益。因每个金矿的矿石中含有的矿物元素的不同，氰化尾渣中含有的元素及其存在形式也不

相同。这使得不同矿山氰化尾渣在提取贵金属时的预处理方法和提取技术有所不同。

金厂峪金矿选矿厂在国内最早应用浮选法回收氰渣中金[11]，1986 年 6 月正式投入使用，氰渣品位 3～4g/t，经一次粗选、一次扫选、三次精选后，得到品位为 80～100g/t 的金精矿，回收率 26%～30%，相当于提高总回收率 1%，每年可回收黄金 9.4Kg。年效益可达 35.35 万元，浮选用水玻璃作分散剂。

北京科技大学的林海[7]采用“异步优先浮选”工艺流程提取氰化尾渣中的贵金属。其研究的氰化尾渣中含金 1.05g/t，含银 173.83g/t，主要的硫化物是黄铁矿（56.72%），其次是黄铜矿（4.38%）和少量的方铅矿和闪锌矿等，脉石矿物主要是石英及少量的云母、长石、高岭石等。根据氰化尾渣的性质，其通过探索性试验确定浮选流程为：一粗二扫一精(前段)和一粗一扫二精(后段)，在该流程中，前段采用低碱度抑制部分黄铁矿及脉石矿物得到含少量黄铁矿的铜硫混精矿，后段采用高碱度抑制黄铁矿得到最终铜精矿，金、银的品位分别达到 11.37g/t、2231.46g/t。

广东矿产研究所的梁冠杰[8]采用浮选的方法使贵金属得到富集。他针对氰化法提金剩下的尾渣，虽然经碱稍做处理，但剩余氰化物对黄铜矿仍有抑制作用，如果未经处理就直接浮选，效果会很差，另外废渣中含泥也较多的情况，在浮选前添加调整剂，使铜铅混合精矿上浮。经过对比试验，先用清水调浆，使矿浆浓度达 25%—28%，然后采用稀硫酸作预处理，再用水玻璃作为矿浆的调整刑。经过处理后的氰化尾渣在浮选后，其中的贵金属银从 62g/t 富集到 540g/t，银的回收率达到 76.04%。

广西龙水金矿的选矿厂 1996 年建成金精矿氰化车间，其金精矿由于含铜碳等有碍氰化的杂质富集，氰渣中的金银品位分别达 5.51g/t 与 2.03g/t。1997 年建成氰化尾渣回收金银的生产工段，采用一粗二扫二精的浮选流程，用硫酸铜作活化剂，B 药剂作调整剂，当年回收黄金 4.1kg，白银 189kg，回收率分别达 67.5%与 82.5%。

薛光等人[10]对氰化尾渣的提金技术进行了改进，采用加压氧化—氰化浸出方法。矿石中的金在氰化浸出时,金粒表面很快生成 $Au(CN)_2^-$ 络离子,并在表面附近形成 $Au(CN)_2^-$ 的饱和溶液层,饱和层的形成以及层内 O 和 CN^- 急剧下降,阻碍了金的扩散速度。对于常规的搅拌氰化浸出，由于搅拌速度较慢，致使离子扩散速度较小，因此浸出时间长，而且浸出率低。加压氧化—氰化浸金法针对常规氰化浸出存在的问题，综合运用流体力学的原理，利用空压机将压缩空气以分布式射流的方式均匀地射入到氰化矿浆中形成强力旋搅。在强射流作用下，使矿石颗粒产生自磨，使气、液、固三相充分接触，

强化了传质效应，迅速消除了阻碍金在氰化物溶液中继续溶解的饱和层和钝化膜，使浸出所需的氧气和氰根迅速扩散到矿物表面，促进了金的快速溶解。由于反应体系中有充足的氧气，矿石中部分硫化物被氧化，使包裹的金解离，加快了浸金速度，缩短了浸出时间，显著地提高了金的浸出率。金的回收率达到70%以上。

东风金矿炭浆厂处理的矿石，属石英脉含金氧化矿石，矿物组成简单，主要金属矿物以褐铁矿、赤铁矿为主，还有黄铁矿、铜蓝、孔雀石等。非金属矿物以石英、长石为主，占总量的 92.63%，金属铁矿物占矿石总量的 6.64%，并且金与铁矿物关系密切，与褐铁矿共生占大多数。该氰化厂日处理 100t，现尾矿品位在 0.3g/t 左右，通过对该尾矿性质分析，提出以磁选处理尾矿流程，并做了小型试验。试验结果表明，该种尾矿磁选可以使金得到富集，同时还可以回收部分铁精矿[9]。

1.3.3 氰化尾渣的全元素提取

氰化尾渣中含有许多有价金属，如铜、铅、锌、铁等。这些金属的提取预处理往往是和贵金属的提取预处理相一致。

1.3.3.1 氰化尾渣中铜的回收

大多数金矿中的铜是以硫化铜或氧化铜的形式存在的，铜矿物采用浮选法进行提取。

广东高要河台金矿的氰化尾渣中的铜矿物主要是以黄铜矿为主的原生矿物及次生硫化铜矿物，品位大于 4%，采用氰化尾渣浮选铜工艺进行铜的回收[12]。为了提高浸渣中铜矿物的单体解离度，采取了降低旋流器的给矿浓度，使给矿量及输入浓度稳定，增大旋流器的工作压力，提高其分级效率的措施，在现有条件下使磨矿细度达到-37μm占 95%以上。为了消除氰渣中氰根浓度较高对铜矿物产生较强的抑制作用，采用箱式压滤机对氰化尾渣进行压滤使滤饼含水量不高于 15%，然后，加入清水调浆至浓度 27.5%。这样，浮选矿浆中氰根浓度大幅度下降，同时消除了浮选金精矿中残留药剂对铜矿物回收的影响，减少跑槽现象。在浮选过程中加入丁基黄药为捕收剂，最后获得的铜精矿品位在 20%左右。

林海等人根据氰化尾渣中主要矿物是硫化物（主要是黄铁矿，其次是黄铜矿，还有一些脉石）的情况，采用混合浮选和分离浮选相结合的方式来对金属铜进行回收。混合浮选黄铜矿和黄铁矿以除去脉石矿物，然后再进行黄铜矿与黄铁矿分离浮选以得到铜精矿和硫精矿。贵金属金、银也富集在铜精矿中也得到了回收。

甘肃省天水金矿金精矿氰化尾渣中含铅 5.96%，含铜 1.93%，含金 2.00g / t，含银

100.90g / t[13]。为了综合回收这部分有价金屑，采用优先选铅后选铜的工艺流程获得合格的铜精矿和铅精矿，并回收了部分金银。铜、铅、金、银的回收率分别为 71.04%、77.59%、31.25%、81.04%，达到了综合回收的目的。按常规是在铅浮选尾矿中加入硫酸和硫酸铜来活化铜，但是在矿浆中有剩余氰化钠存在，加酸会边出氢氰酸污染环境，考虑到环保，采用 JY—1 号药和硫酸铜配合使用，其中 JY—1 号药既消除了氰化物对铜的抑制，又消除了氢氰酸对环境的污染，且可活化铜、抑制铅，同时加入硫酸铜对铜活化作用更明显。铜的回收率达到 71.04%。

邹积贞等人[17]对黑龙江某金矿的氰化尾渣进行了铜的回收研究，针对氰化尾渣含砷 2.08%的情况，用拷胶对砷进行仰止，对铜进行优先浮选获得了合格的铜精矿，精矿含铜 15.40%，硫 34.45%，砷 0.3%以下，铜回收率 93.16%。拷胶是含有多羧基、多羟基、胺基、疏基等高化学活性基因的大分子量有机抑制剂，对砷矿物抑制作用主要为：(1)在铜矿物的浮选矿浆中存在着各种离子，有一些将会受到活化，这将破坏铜矿物浮选的选择性，在浮选过程中次生铜及氧化蚀变的矿石，含有一定浓度的铜离子将对砷矿物产生活化作用，而使抑砷浮铜的优先浮选难以实现。含有多羧基、多经基、胺基、疏基等高化学活性基因的有机抑制剂，许多都能沉淀或络合金属砷离子，从而减少矿浆中这些离子的浓度，起到防止活化的作用，控制砷矿物的可浮性，达到砷铜矿物分离浮选的目的，(2)大分子量有机抑制剂因分子链较长，支叉和弯曲程度较高，不但在砷矿物表面形成亲水层，而且能对已经吸附于砷矿物表面的捕收剂疏水膜发生掩盖作用，不必使吸附的捕收剂解吸就能使砷矿物表面受到抑制。(3)大分子量有机抑制剂大多兼具絮凝作用，使砷矿粒发生絮凝而改变浮选性质，其机理是要为桥联作用。

内蒙古大水清金矿的氰化尾渣中主要铜矿物为黄铜矿，次为铜兰、辉铜、斑铜矿等。铜物相分析表明，铜矿物主要为硫化物占 99.12%，铜氧化物占 0.82%。氰渣中单体铜占 81.5%，连生体占 14.84%，包裹体占 3.66%。其铜选厂采用双回路循环浮选流程对铜进行回收，铜精矿的品位达到 18.9%，回收率达到 81.55%。

广东河台金矿金属矿物主要为黄铁矿和黄铜矿,大约黄铁矿的含量是黄铜矿含量的两倍，并且铜矿物的单体解离度不高，只有 48.60%。另外脉石包裹铜矿物含量较高，有 16.30%。因此，磨矿细度要保持在 95%-400 目以上，才能保证铜精矿品位大于 18%的前提下，最大限度地提高铜回收率。经过多年的反复试验与研究之后，在实际生产中，主要抓住了以下 3 个方面的工作：第一是稳定浮铜给矿量和浓度均匀连续，加强精矿再磨管理，降低水力旋流器的浓度和增加水力旋流器的工作压力，使磨矿细度达到-400

目占95%以上；第二是消除氰根离子对铜矿物浮选的影响，恢复铜矿物本来的可浮性，提高回收率；第三是抑制黄铁矿，提高精矿品位。通过抓住这3个方面的工作，氰渣浮铜回收率和铜精矿品位稳步提高。

1.3.3.2 氰化尾渣中铅、锌的回收

铅是很重要的有价元素，在某些金矿氰化尾渣中广泛存在。铅、锌的回收主要通过浮选来进行的。

陕西小口金矿精矿氰化尾渣[14]，含铅为19.70%，含金3.50g/t，银178.7lg/t，主要金属矿物为黄铁矿、方铅矿、少量的黄铜矿等。非金属矿物主要为石英，其次为长石等。尾渣中铅单体解离充分，并为硫化物，浮选法是可行的。研究表明，氰化尾碴浮选铅为一次粗选一次精选一次扫选的流程，在适宜的氧化钙浓度下，不磨矿，不加温，不加活化剂，不破坏剩余氰化物，铅浮选试验指标良好，铅精矿品位达57.46%，回收率为79.70%，同时又可回收尾渣中的金和银。

贺政[15]使用的氰化尾渣由于在金精矿提金过程中经过再磨及长时间的充气搅拌，致使矿物粒度很细，—45μm达到95%，铅矿物出现严重过磨，并且在氰化过程中一部分铅矿物由于过度氧化而受到强烈的仰制，很难活化。矿浆中大量的泥质硅酸盐矿物和残留的氰化物会恶化浮选过程，影响铅锌的品位、杂质含量及回收率。在铅浮选前对氰化尾渣经预处理，铅品位可以大幅度的提高，当药剂用量为30g/t时，一次粗选铅品位就可以达到47%。浮选溶液PH值控制在10.20以下，可获得铅品位较高的铅精矿。CN—不仅对铅浮选有很大的影响，同时对锌的影响更大。YO（一种新型的活化剂）由于其良好的选择性，在浮选过程中，消除CN—及矿泥对闪锌矿的影响，活化闪锌矿，促使硫酸铜和捕收剂有效地作用于闪锌矿表面，从而使回收率获得了进一步的提高。

银坡洞金矿的王宏军[16]首先用浮选方法对矿浆进行脱药降氰根预处理，而后进行一次粗选，二次扫选和三次精选的铅浮选工艺流程，产出铅精矿；再对铅浮选尾矿进行选锌浮选，其工艺为一次粗选，二次扫选和三次精选，产出锌精矿。产出的铅精矿品位达到62.59%，铅回收率达76.44%；锌精矿品位为50.79%，锌的回收率为74.53%。

吉林冶金研究所的张德奎等人[18]对夹皮沟金矿选厂的粗精矿氰化炭浆法提金尾渣进行处理提取铜、铅等金属。夹皮沟金矿精选厂的粗精矿氰化炭浆法提金尾渣(简称氰化尾渣)中含铜1.25%，铅4.70%，银78.00g/t和金1.5g/t。张德奎等人对氰化尾渣采取不脱药、不加热、不洗涤的措施，直接进入浮选阶段。在浮选过程中，采用优先浮选方法进行四段浮选，第一段中加入丁黄基药和2号油，第二段中加入大量的丁黄基药，第

三段加入活化剂硫酸铜，第四段加入 JY-1 号和硫酸铜。得出如下结论：氰化尾渣不洗涤浮选时，铜、铅可浮性有差别，利用此差别先选出炭泥，再加入少量铜的抑制剂氰化钠，优先选铅，然后再加入活化剂选铜的优先浮选流程是比较理想的。试验结果为铅精矿品位 63.99%，含铜 0.93%，铅回收率 150.86%；铜精矿品位 15.17%，铜回收率 43.08%。

1.3.3.3 氰化尾渣中细炭的回收[9]

自炭浸法应用以来，含金碎炭随尾渣流失，一直是困扰生产的问题，除尽量采用耐磨活性炭外，采用尾渣排放前加隔炭筛等措施，达到减少细炭损失的目的，但仍有部分活性炭粉末流失。特别是小型炭浆厂，由于技术、管理等原因，含金碎炭流失仍不能有效的控制。另外采用活性炭直接吸附也有一定的缺陷，如载金贫炭含金过高，活性炭吸附几个周期后需活化等。

应运而生的树脂矿浆法是一种先进的无过滤提金技术。虽然在个别国家用于生产，但与炭浆法相比它更有其无法比拟的优点，如树脂的机械性能好，耐磨，破损率远远低于活性炭，树脂再生简单，费用低等。即使有少量含金粉末树脂产生，也很容易处理，不致于造成金银的流失，而含金碎活性炭的处理却比较困难，容易造成部分金银流失。因此，建有生产能力很大的树脂提金厂，如原苏联的穆龙陶金矿，年产金 80t。我国安徽省炭浆厂改造的树脂提金厂，通过一阶段生产证明，在原矿品位下降的情况下，各项技术指标仍优于炭浸法。

树脂法不但解决了载金炭流失问题，而且它对处理含银高的矿石、含碳质难处理矿石有一定的优越性。

另外磁性活性炭法回收金的独特之处在于，矿浆与炭的分离用磁选机而不是筛子。它通过特定的工艺，使活性炭具有一定的磁性，以便在磁场中将含金磁炭回收，它完全解决了细粒载金炭流失问题。根据中国科学院金属研究所试验，这种磁性活性炭在含金溶液中对金的吸附速度比普通活性炭快 5%～20%，其载金容量也高于相应的椰壳炭的数值，并能在 NaCN—NaOH 高温溶液中顺利解析。磁性活性法是一种有前途的方法。

1.3.4 氰化尾渣提取铁制取氧化铁红的研究

金矿氰化后的尾渣中的有价金属铜、铅、锌的回收研究的比较多，铁的利用研究的较少。从众多文献资料中，可以看出铁在氰化尾渣中主要是以黄铁矿的形式存在的。

宝鸡文理学院的何柱生[4]对河南灵宝市某金矿的氰化尾渣采用了培烧的处理方法。废渣培烧的目的是使渣中黄铜矿、黄铁矿的结晶得到破坏，使晶体夹缝中的金易于提出，并使其中的铜最大限度的成为水溶性硫酸盐，实现铜资源最大限度的利用，同时使渣中

的铁尽可能的以三氧化二铁的形式存在，这样在低酸浸出时就可使铜和渣中的其他成分得以很好的分离。其工艺大体如下：提金后的尾渣送入沸腾炉培烧，黄铁矿和黄铜矿生成硫酸铜、氧化铜、三氧化二铁和二氧化硫；培烧产物用稀硫酸浸取，可得硫酸铜溶液，同时铁的氧化物也会溶于稀硫酸；分离铜之后的渣以氧化法或硫脲法提金之后出去二氧化硅，经分选粉碎制得氧化铁红。

我国对于氰化尾渣综合利用的研究，为减少尾渣对环境的污染和充分利用二次资源提供了很好的经验。虽然氰化尾渣综合利用回收有价金属的方法很多，但是，利用氰化尾渣预处理提金，处理液经净化后提铜、银，然后净化液湿法制备纳米级氧化铁红颜料的研究国内外尚无报道。本文将以氰化尾渣为原料，经硝酸氧化预处理和铁屑净化后制得硫酸亚铁溶液，采用均匀沉淀法制备纳米铁红颜料，这极大的拓宽了氰化尾渣的回收利用前景。

1.4 氧化铁颜料的研究及应用

氧化铁作为一种颜料，已被人们广泛利用。氧化铁颜料因无毒、不渗色、色谱范围较广、化学稳定性好、能够吸收紫外线以及价格低廉等，而成为涂料工业用的仅次于TiO2 的第二大无机颜料。涂料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、用作动物饲养添加剂的氧化铁、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硫酸盐等，也被列为氧化铁颜料，尽管其中不少品种不是做颜料用的。

世界上消费的氧化铁颜料，80%以上是用化学合成法制成的，成为合成氧化铁。只用20%以下是用天然矿物加工成的，成为天然氧化铁。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，主要用于档次比较低的场合，如建材和底漆等。

世界合成氧化铁的主要生产国[19]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尔公司、美国菲泽颜料公司（Pfizer Pigment

Inc.）和英国迪安香格氧化物公司（Denashanger Oxides Ltd.）拥有世界大部分氧化铁的生产能力。但是进入 90 年代，这种格局发生了很大变化。其特点是菲泽公司的推出和英国拉波特公司（Laporte Industries Ltd）涉足。世界第一大合成氧化铁颜料生产商仍是德国拜尔公司，生产能力在 30 万吨/年以上。

我国是合成氧化铁[20]的生产和出口大国，近几年来我国氧化铁颜料生产发展很快，生产厂家大约有 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外市场产生了不可低估的影响。

但是，我国合成氧化铁工艺给国外相比还存在很大差距[21]，工艺落后，生产规模小，自动化程度底，生产资料来源单一，品种少，档次低，质量差。由于档次低，我国出口的氧化铁颜料，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行业却几乎处于垄断地位，这主要是我国氧化铁颜料价格低廉，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，开发新原料，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。

1.4.1 氧化铁颜料的性质

氧化铁颜料具有优良的化学稳定性和物理特性[22-23]。

耐化学性 不容于碱和稀酸中，氧化铁颜料在任何性质的碱类和碱性物质中都是稳定的，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。

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、变暗或色相变坏。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。

耐热性 氧化铁颜料在一定的温度仅限内是稳定的，超过它的温度极限色泽就开始变化，随着温度的递增，变化的程度也愈益明显。

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。

耐候性 不受大气的寒暑、干湿等气候条件的影响。

耐溶剂性 氧化铁颜料不溶于水、有机溶剂、各种矿物油和植物油中。

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有关，与其粒径大小也有关系，一般来说粒径愈小，着色力愈高。

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，使他不能透过漆膜而显露的能力。

1.4.2 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。

1.4.2.1 天然氧化铁[24]

按颜色分，天然氧化铁可分为天然铁红、天然铁黄、天然铁黑、天然铁棕四大类。

天然铁红俗称红土，在国外，它又称为赤铁矿颜料、赤铁矿红、波斯湾氧化铁红、波斯氧化铁红。国际上代表性的产品是西班牙以及纽约州西部生产的 Fe_2O_3 含量 85%的明亮的赤铁矿型天然氧化铁红。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，它是用煅烧法是褐铁矿变成赤铁矿红。

天然铁黄有称褐铁矿颜料，更多地称为赭石。一般的说，Fe_2O_3 含量高，颜色较深的为黄土，而 Fe_2O_3 含量低、颜色浅的为赭石。但是在美国，有些 Fe_2O_3 含量高、颜色较深的天然铁黄，也称作赭石。

天然铁棕在（Colour Index）上有两种：一种颜料棕 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、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，以美国比西法尼亚州（Fe_2O_3 为 54%）、加拿大、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 AL_2O_3。

这些天然矿物经采矿、选矿、研磨、煅烧而成颜料制品。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、着色力和分散型诸多方面进行了改进，产品批次间的一致性也有所提高。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 20μm 以下），甚至通过 1250 目筛（在 10μm 以下），因而具有合成氧化铁的许多优秀性能。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和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，以满足档次较高的涂料的要求。

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℃，不渗色，并且具有一定的惰性，主要用于金属底材底漆、乳胶漆等。一般来说天然氧化铁主要用于中低档涂料。据研究发现，天然氧化铁红本身对涂料的抗腐蚀性能没有太多的贡献。许多黄色、红色、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到钢铁底材。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）现在涂料中很受欢迎。

1.4.2.2 合成氧化铁[25]

合成氧化铁包括合成铁黄、合成铁红、合成铁黑、合成铁棕。

氧化铁红是一种古老的颜料，其化学成分是Fe_2O_3。合成铁红的生产方法，主要有干法和湿法。干法主要有绿矾煅烧法、铁黄煅烧法、铁黑煅烧法等，湿法主要有硫酸盐湿法、硝酸盐湿法、混酸盐湿法和加氨法。合成铁红能吸收紫外线、耐酸碱、纯度高、热稳定性强，并且在涂料中与其他成分相容性好，再加上成本较低，因此在涂料中应用较广。主要用于生产底漆、地板漆、走廊漆、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，尤其在涂膜厚度低于30μm的底漆中应用。合成氧化铁红的特征和其粉末特征见表1.2和表1.3。

由表1.3可以看出氧化铁红的粒径在0.2μm时带黄相，比表面积高，吸油量大。粒径增大时（由0.25μm增大为0.31μm），氧化铁红的色相就从红相向紫相移动，比表面积和吸油量也随之减小。

氧化铁黄的化学成分是$Fe_2O_3 \cdot H_2O$，能耐碱、耐稀酸，可溶于热浓酸中。合成铁黄主要采用铁皮法、直接沉淀法、苯胺法等。铁皮法又称湿法硫酸盐沉淀法，生成的铁黄粒子为针型结构。我国的铁黄生产主要使用这种方法。直接沉淀法又称氨法（NH_3

中和硫酸亚铁）和碱法（用 NaOH 和 Na_2CO_3 中和硫酸亚铁），生成铁黄也为针型结构。苯胺法是用铁屑还原硝基苯，在生成苯胺的同时，生成了铁黄，其粒子为针状结构。

合成氧化铁黄耐光性好、分散性好、无毒、耐热性一般，超过 177℃会脱水变红，它能强烈吸收紫外线及可见蓝色光谱，从而具有屏蔽紫外线辐射及延长涂层使用寿命的作用。合成铁黄在国内外的涂料配方中应用也很广，其用量仅次于氧化铁红。水溶性盐含量特别底的铁黄，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。

表 1.2 合成氧化铁红的特征

Table1.2 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（g/cm^3）	5.18	4.5-5.0	4.8	5.15
视比容（cm^3/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（g/m^2）	8-10	8-10	5-8	5-8
纯度（Fe_2O_3%）	99	97-98	95	94-99.5
粒度（μm）	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

(注)密度：单位体积内所含颜料粒子的质量数，一般以 g/cm3 表示；

比容：为了设计涂料配方的方便，将密度换算成比容，数值上互为倒数关系，为单位重量的涂料所占有的体积，以 cm3/g 表示；

视比容：是用一定的方法振实之后单位重量所占的体积，这里的体积由颜料粒子所占的体积和粒子间的空隙所组成；

折射率：入射角 i 和折射角 r 正弦之比的值为折射率，n=sini/sinr，空气的折射率为 1.000291，大约为 1。

表 1.3 氧化铁红的粉末特征

Table1.3 Powder characteristic of iron oxide red

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

合成铁黄的特性如表 1.4

表 1.4 合成氧化铁黄的特性

Table1.4 Characteristic of iron oxide yellow

项目	性能
外观	黄色粉末
密度（g/cm^3）	4.07
视比容（cm^3/g）	0.3-0.6
吸油量（%）	25-30
折射率	2.3-2.4
遮盖力（g/m^2）	10-15
纯度（Fe_2O_3%）	86-88
粒度（μm）	0.1-0.8
结晶形态	针状

氧化铁黑的化学式为 Fe_3O_4 或 $Fe_2O_3 \cdot FeO$，化学名四氧化三铁，属于尖晶石型。它具有饱和的蓝墨光黑色，相对密度为 4.73，遮盖力和着色力均较高，对光和大气的作用十分稳定，不溶于碱，微溶于稀酸，在浓酸中则完全溶解，耐热性能差，在较高的温度下容易氧化，生成红色的氧化铁。一般情况下，经过 200℃培烧可转变为 γ-Fe_2O_3，而在 300℃以上则转变为 α-Fe_2O_3。合成铁黑的制造工艺包括沉淀法（原料为绿矾和碱）、苯胺法、铁黄还原法、直接合成法（又称加成法）和氢氧化亚铁氧化法。

合成铁黑易分散、吸油量低，与炭黑相比因密度大可防止在应用系统中浮色，所以在涂料中广泛应用。它的另一个重要应用，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。用铁黄煅烧形成的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。

合成铁棕是氧化铁黑、氧化铁红和氧化铁黄的混合物，具有较高的着色力和遮盖力。生成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。

铁棕能够吸收几乎所有紫外线的光谱辐射，并能够反射出相当数量的红外光谱。铁棕和氧化铁黑的耐热性都低于氧化铁红。铁棕也是涂料中常用的氧化铁颜料，但是与铁黄和铁红相比，其用量低得多。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。

铁棕的性能如表 1.5 所示。

表 1.5 铁棕的性能

Table1.5 Characteristic of iron oxide palm

项目	天然铁棕的性能	合成铁棕的性能
密度(g/cm$_3$)	3.27	4.70~4.95
吸油量(%)	25~30	15~20
遮盖力(g/cm$_3$)	5~8	5~8
细度	99.8	—
比表面积(m$_2$/g)	10.2	—
Fe_2O_3(%)	50	—
MnO(%)	10	—
视比容(cm3/g)	—	0.9~1.2

1.4.3 透明氧化铁

透明氧化铁就是具有 0.01μm 左右的原级粒径在透明介质中呈现良好的透明性的颜料[24]。透明氧化铁由于其原级粒径微小，对光的散射和吸收特性明显不同于普通氧化铁，其鲜艳的着色性是普通氧化铁不可比拟的，并且具有更强的紫外线吸收能力。从化学组成看透明氧化铁和普通氧化铁相同，也具有良好的耐光、耐候性、耐化学性以及抗渗色性。

透明氧化铁颜料有红、黄、黑、棕四种颜色，每一种颜色又可分细为几个品种牌号。它们大都采用液相沉淀法生成的，就是用碱沉淀二价铁盐溶液，然后进行氧化。工艺的核心是控制粒径。

虽然透明氧化铁价格比普通氧化铁价格贵得多(5 倍~10 倍)，但是与有机颜料相比，还是比较便宜的。透明氧化铁应用于涂料中，用于制造轿车闪光漆、锤纹漆、家具涂装着色剂、仿红木涂料、罐头瓶内壁涂料以及建筑用内外墙涂料等，还用于油墨及塑料透明着色。严格控制了砷和重金属的透明氧化铁可以取代禁止使用的偶氮颜料、染料及其他合成色素，用作食品、药品、化妆品的着色剂。

随着技术的进步，在日渐成熟的世界氧化铁市场，人们对氧化铁进行了大量的后期处理，如微细化处理、表面处理、浆态化处理、包核处理等，开发了许多新品种的氧化

铁，如防锈氧化铁、抗絮凝氧化铁、耐热氧化铁、防尘氧化铁等。随着工业的发展，人们对氧化铁颜料的需求会越来越大，会有更多形式的氧化铁颜料为人们的发展服务。

1.5 氧化铁红颜料的研究及应用

氧化铁红又称铁红、铁氧红，是一种古老的颜料，其化学成分是三氧化二铁(Fe_2O_3)，属于菱面体晶系，密度是 5.28g/cm3，是氧化铁铁体系中最稳定的。氧化铁红有很好的化学稳定性，能够耐碱、耐稀酸（不耐热浓酸），耐热性高。氧化铁红颜料对光的作用很稳定，能强烈吸收紫外线，因而能强有力的保护涂料基料及被覆盖物品免受紫外线的破坏。氧化铁红被广泛用作橡胶、油漆、人造大理石、地面水磨石的着色剂；塑料、石棉、人造革、皮革制光浆等着色剂和填充剂；精密仪器、造纸、油墨和美术颜料行业中[26]。

氧化铁红是氧化铁颜料中产量和用量最大的产品。以美国为例，在每年所消耗的氧化铁颜料中，铁红占 42.9%,铁黄占 38.1%，铁棕和铁黑占 19%。根据有关资料，近年来世界氧化铁红消费量，每年约 60 万吨，其中分布是造纸占 3%，建筑材料占 53%，塑料和橡胶占 5%，油漆和涂料占 33%，其它占 6%。

国外氧化铁红的生产已有 70 多年的历史。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、铁黑煅烧法和有机物还原物煅烧法等。我国氧化铁红的生产开始于 50 年代初，经过 40 多年的发展，氧化铁红生产厂已有 100 余家，但大多数生产规模小，生产工艺落后，产品质量不高。目前，我国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、国内市场的要求。

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，其中拜耳公司氧化铁的生产能力已达 30 万吨/年以上。目前，我国氧化铁红的生产能力约 10 万吨/年，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应用于涂料、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 4 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。

我国氧化铁红生产厂中外合资的已有约 20 多家，其产品多数由外方直接进口，从而大大提高了我国氧化铁红产品在国际市场的占有率。我国氧化铁红绝大多数是采用液相沉淀法生产，其主要原料是铁皮，此工艺可以生产从黄相红到紫相红各个色相的铁红。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，增加新品种，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。

1.5.1 氧化铁红的生产工艺

生产氧化铁红颜料工艺路线很多，一般可分为干法和湿法两大工艺[27]。干法生产的铁红结晶大，颗粒坚硬，适宜做磁性材料，抛光研磨材料。湿法生产的铁红结晶细小，颗粒柔软，易研磨，适宜做颜料。

a.干法工艺

（一）绿矾煅烧法

工艺过程：绿矾经过预热脱去大部分结晶水，在 250~300℃下使绿矾变成一水合绿矾，经研磨粉碎后在 700~800℃下进行煅烧而的铁红，然后进行颜料的后处理，经过洗涤除去水溶盐，再干燥粉碎为成品。

化学反应

（1）绿矾脱水

$$FeSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow FeSO_4 \cdot H_2O + 6H_2O \qquad (1.1)$$

（2）绿矾氧化煅烧

$$4FeSO_4 \cdot H_2O + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2Fe_2O_3 + 4SO_3\uparrow + 4H_2O \qquad (1.2)$$

（二）铁黄煅烧法

工艺过程：沉淀法制得的铁黄经过水洗涤除去水溶盐，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：

$$Fe_2O_3 \cdot H_2O \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_3 \qquad (1.3)$$

（三）铁黑煅烧法

工艺过程：由苯胺法制取的铁黑经煅烧而成，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氧化铁黑，再经水洗、过滤、煅烧成铁红。

化学反应：

$$4C_6H_5NO_2+9Fe+4H_2O \rightarrow 4C_6H_5NH_2+3Fe_3O_4 \quad (1.4)$$

$$4Fe_3O_4+O_2 \xrightarrow{\Delta} 3Fe_2O_3 \quad (1.5)$$

用苯胺法制造氧化铁红兼顾两个产品的优点，所得的铁黑经煅烧而的铁红，当温度达到 371℃时即可转变为铁红。但如果想得到品质高的铁红，往往煅烧温度要高达600-700℃，经煅烧后仍保持铁黑原有的立方晶形。

（四）纯碱-绿矾煅烧法

将纯碱（Na_2CO_4）和绿矾按一定的摩尔比混合，经磨细后放入培烧炉，培烧得温度保持在 700℃左右（过高时纯碱会分解）。培烧后的烧料在室温下用水浸取，溶解其中的硫酸钠，然后过滤，用稀硫酸洗涤除去多余的纯碱，再水洗后在 150-200℃下干燥，即得成品。滤液经蒸发浓缩结晶后可得十水芒硝副产品。

b. 湿法工艺

湿法工艺包括硫酸盐湿法、硝酸盐湿法、混酸盐湿法和氨法湿法等，主要以亚铁盐和铁皮（氨水）为原料。氧化铁红颜料是一种晶体，在液相中要想得到它的结晶，必须先形成结晶中心，使之依附在其上形成较大的结晶。没有晶种的参与，只能得到稀薄而颜色暗淡的色浆，不具有颜料的性能。晶种的制备过程主要是在一定温度下向含有 Fe^{2+} 的溶液中加入一定量的碱使溶液达到一定的 PH 值，并使 Fe^{2+} 形成 $Fe(OH)_2$ 胶体，然后再通入空气使 $Fe(OH)_2$ 氧化成红棕色的 $Fe(OH)_3$。这时制得的晶种尽管已经具备一个微晶结构，但它的粒子大小还不能使它具有颜料性能，必须使晶体进一步长大，使其粒子大小达到所期望获得的颜料性能，造成结晶长大的手段就是进行二步氧化。二步氧化的过程是先将溶液中的亚铁盐氧化成高铁盐，然后高铁盐在 PH 值 3-4 酸度下立即水解。它的氧化产物一是氢氧化高铁；二是游离酸。其中氢氧化高铁经蒸汽加热脱水成铁红，而产生的游离酸则需要铁片或氨作中和剂将其中和。若没有中和剂的加入产生的游离酸会越来越多而使反应无法进行下去，不能继续生成铁红。反应生成的三氧化二铁不断包覆在晶核上，宏观的结果就是色相不断的由黄红相向红紫相发展，粒子由小变大直至生产所需的大小，到时可终止此过程。因此，从上可看出，湿法工艺主要分两步，一是晶种制备，二是二步氧化。制得的铁红经过过滤，洗涤，干燥后即得成品。

几种方法的工艺相似，只简单的介绍一下硫酸盐湿法铁红。这种方法在现在的工业生产中应用最广。

工艺过程：硫酸盐湿法铁红的制造是从晶种制备开始。用浓度5-7%的$FeSO_4$溶液，在搅拌下加入一定量的氢氧化钠溶液，调硫酸亚铁溶液的PH值为9-10，然后在常温下通入空气激烈氧化，1个多小时后变成红棕色胶状悬浮体，最后溶液显碱性应调到微酸性。然后将制备好的晶种放入二步氧化桶中氧化，加入一定比例的硫酸亚铁溶液，用硫酸调PH3-5,通入蒸汽加热之80-85℃，鼓入空气。不断补充硫酸亚铁溶液，使反应液中的PH值保持稳定。随着反应的进行，氧化铁红粒子逐渐长大，颜色由浅变深。根据颜色判断达到标准颜色时，停止进行二步氧化。然后过滤沉淀物，在105℃左右进行烘干即得产品。

化学反应：

（1）晶种制备

$$FeSO_4+2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2+Na_2SO_4 \quad (1.6)$$

$$4Fe(OH)_2+O_2+2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \quad (1.7)$$

（2）二步氧化

$$4FeSO_4+O_2+6H_2O \rightarrow 4FeOOH\downarrow+4H_2SO_4 \quad (1.8)$$

$$4FeOOH \rightarrow 2Fe_2O_3+2H_2O \quad (1.9)$$

$$4H_2SO_4+4Fe+2O_2 \rightarrow 4FeSO_4+4H_2O \quad (1.10)$$

这几种方法中，硝酸盐法的铁红制品性能比较好，但成本较高并且硝酸腐蚀性强。硫酸盐法成本低，腐蚀性比硝酸小，但产品性能稍差。混酸盐法则是一种折中的方法，其成本可接近于硫酸盐法，而性能又接近于硝酸盐法。

1.5.2 氧化铁红生产工艺的改进

（1）液相凝胶法[28]

中国科学院研究生院的童忠良以Fe^{2+}及含PO_4^{3-}的Fe盐水解，采用微波加热制备工艺路线，使Fe^{2+}在液相中沉淀形成$Fe(OH)_2$胶体，然后在相催化剂存在下105℃经空气快速氧化（3~4min）直接转化为氧化铁红颗粒。反应物初始浓度可达到$1.8mol^{-1}$，通过改变反应条件可人为控制最终铁红颗粒的尺寸，可制得约20~50nm,50~100nm等不同程度的球形颗粒的氧化铁红粉体。

其反应方程式如下：

$$FeSO_4 \cdot 7H_2O+NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_2+(NH4)_2SO_4 \quad (1.11)$$

$$Fe(OH)_2+O_2 \xrightarrow{催化剂} Fe(OH)_3 \quad (1.12)$$

$$Fe(OH)_3 \rightarrow \alpha - Fe_2O_3 \quad (1.13)$$

(2)催化氧化法[24]

马娴贤等采用 $NaNO_2$ 作催化剂,常温下，在弱酸性介质中，通空气氧化不加晶种直接生成氧化铁黄，再经过滤、漂洗、烘干、煅烧制备铁红。此工艺大大节省了氧化时间，即由原来的 50 小时缩短为 8 小时，提高了生产效率和经济效益。其中的化学方程式为

$$2HNO_3 \rightarrow H_2O+N_2O_3 \quad (1.14)$$

$$N_2O_3 \rightarrow NO+NO_2 \quad (1.15)$$

$$Fe^{2+}+NO \rightarrow Fe(NO)^{2+} \quad (1.16)$$

$$Fe^{2+}+O_2+H_2O \rightarrow FeOOH+NO_2+2H^+ \quad (1.17)$$

$$Fe^{2+}+2NO_2+H_2O \rightarrow FeOOH+N_2O_3+2H^+ \quad (1.18)$$

工艺条件为 PH3～6，Fe^{2+}和 $NaNO_2$ 的质量比是 2.45-3.90:1,Fe^{2+}的浓度为 0.10～0.13mol/l，在空气和室温适中的情况下，氧化时间约 8 小时，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。因此,在分离FeOOH的母液中，加入铁屑使 PH 值从 2 生到 4 左右，然后在加入 $FeSO_4$ 溶液反复循环使用作为补救措施。

(3)包核法

采用高岭土等惰性材料为颜料核，以硫酸亚铁为原料，加热并通入氧气氧化。颜料核表面经多磷酸钠活化后，α-FeOOH 型氢氧化铁微晶沉淀其上，过滤后经洗涤、干燥、煅烧、粉碎，得到包核型氧化铁红。此法的优点是取消晶种制备阶段，反应罐的生产能力提高了 70%多，生产周期大大缩短且不产生废渣。因此，此法具有很大的发展前途。

(4)水热法

此法以硫酸亚铁为原料，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 $FeCO_3$，然后通空气并加入复合添加剂，使 $FeCO_3$ 氧化为 α-$Fe2O_3 \cdot 7H_2O$，即透明铁黄，再煅烧生成透明铁红。

钟长庚、樊耀亭等人用此种方法制得透明铁红。该法确定的透明铁黄的最佳工艺条件为 $FeSO_4$、NH_4HCO_3 和 NaOH 三者的当量比是 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。产品呈米粒状近似纺锤形的透明颜料粒子，平均粒径为 0.02μm，具有强的紫外线吸收能力。该法具有反应时间短、原料易得、温度低及产量高等优点，添加剂的加入不但使粒子细化，还在合成时对颜料进行了表面处理。

1.5.3 废副资源制备氧化铁红的研究

传统氧化铁红的生成以铁皮为原料，随着钢铁市场价格的不断攀升，生产成本越来越高，产品的利润逐年降低，许多企业的生存状况越来越差。科研人员不断寻求制备氧化铁红的新原料，利用含铁的废副资源制备氧化铁红的研究逐渐引起人们的关注。

硫酸生产钛白颜料是以钛铁矿（$FeTiO_3$）为原料，用硫酸分解矿石，钛和铁均形成硫酸盐而溶解，随后铁以 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的形式从溶液中结晶析出，与钛分离，是生产钛白的主要副产品，其产量约为钛白粉的 3 倍，即每生产 1t 钛白约有 2.5~3.5t 的副产硫酸亚铁七水合物，如此大量的硫酸亚铁若不加以利用，在经济上是很大的浪费，也造成环境污染。福建省化学工业科学技术研究所的程文敢[29]对钛白副产制取氧化铁红进行了研究。用硫酸钡饱和溶液对钛白副产的硫酸亚铁进行精制，除去里面含有的金属杂质，然后采用加氨法湿法制备氧化铁红，并获得副产品硫酸铵。

硫铁矿渣是硫酸生产过程中排出的固体废渣，其主要成分为 Fe_2O_3、FeO、Fe_3O_4，并含有少量 SiO_2、CaO 等杂质。每生产 1t 硫酸就会产生约 0.9t 的硫铁矿渣，一个中型硫酸厂年排渣量可达 300~500 万 t[30]。目前这些废渣的利用率不高，只有少部分供水泥厂用作辅料，而且效益不理想，大部分矿渣长期堆放，不仅占用大量宝贵土资源，同时又对环境造成污染，浪费了大量的铁资源。王彦杰[31]用硫酸浸出硫铁矿渣的铁，然后再用铁屑还原制成硫酸亚铁溶液，采用湿法工艺制备氧化铁红，并针对硫铁矿渣的杂质提出几点除杂建议：利用多次浮选出去非磁性杂质；采用正浮选除去矿渣中的 SiO_2；在制得的硫酸亚铁溶液中加入聚丙烯酰胺溶液除去一定量的 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cu^{2+}等杂质。资料[32-36]对硫铁矿渣制备氧化铁红也作了一些研究，在制备工艺和制备条件上取得很大成效，并且制备出了超细氧化铁红。

炼钢生产中,产生大量的副产品平炉尘，也称红尘，即氧化铁红。其主要成分是三氧化二铁，还有一些水分及 Ca、Mg、Al、Si、Mn 等杂质。过去采用的办法是排向高空,但是,这种长期的排放对环境产生严重污染。目前所采取的有效地措施是利用静电除尘技术将红尘收集起来,以减少对环境的污染。但是，大量的红尘堆积不加以利用使其

变废为宝，严重的浪费了资源。据资料[37-41]可知，炼钢红尘制备铁红颜料的关键是红尘中杂质的去除。在红尘中，除 SiO_2 外，其他的都是中性或碱性氧化物，可以用具有一定酸度的稀盐酸溶解，使其变成离子而进入溶液，而 Fe_2O_3 在此稀酸中的溶解度是很小的，因而没有多少损失，这样就达到了分离的目的。对于 SiO_2，可以利用其特殊的化学性质加入 HF 或 NaF，使其成为气体而与主体分离。经过净化的红尘，可以通过干法或湿法工艺制备铁红颜料。

在制取染料和医药中间体的过程中会产生大量的铁泥，由于铁泥粒度较细，并含有毒物质，长期堆放不仅占用土地,还会引起空气和地下水污染。铁泥中的主要成分是 Fe_3O_4、Fe_2O_3、Fe，还含有一定的有机物质和少量的其他杂质。资料[42-44]对铁泥进行了研究，使铁泥中的铁元素通过酸浸变为酸盐，然后使酸盐结晶后在高温下煅烧成氧化铁红颜料。

安徽理工大学的张学才等人[45]对工业废铁粉经高温煅烧制备氧化铁红进行了研究。采用废铁粉和废硫酸反应生成硫酸铁，经熟化后再煅烧成三氧化二铁的流程，制的品位为 91.05%的铁红。

太原师范专科学校的刘克文等人[46]利用轧钢厂的酸洗废液和废铁屑制备出了氧化铁红颜料。其采用轧钢厂出的废酸和废铁屑反应生成硫酸亚铁，然后采用硫酸盐湿法工艺生产铁红。

1.6 氰化尾渣的利用优势及其难点

1.6.1 氰化尾渣的利用优势

蓬莱市黄金冶炼厂的氰化尾渣相对于其它废副资源在制备氧化铁红时具有以下几个优势：

(1)氰化尾渣在预处理和铁屑还原的过程中，可以回收贵金属金、银，也可以回收有价金属铜和铅，可以获得很大的经济价值。

(2)氰化尾渣主要的元素是铁和硫，其它元素含量很小，并且在预处理和铁屑还原过程中许多元素被回收，这使得最后制得硫酸亚铁溶液比较纯净，有利于提高氧化铁红颜料的品位。

1.6.2 氰化尾渣制备氧化铁红的难点

在用氰化尾渣制备氧化铁红过程中，存在以下几个难点：

(1)硝酸氧化氰化尾渣进行预处理时，会发生剧烈的反应产生大量的氮氧化物，形成液泛，影响反应的进行。

(2)氰化尾渣中含有砷、铅对身体有害的元素，虽然含量比较少，但是能对人体造成一定的伤害，在制取硫酸亚铁溶液的过程中要尽量去除。

1.7 本研究的内容及创新

1.7.1 本研究的内容

本文以氰化尾渣为原料提金及采用均匀沉淀法制备纳米级氧化铁红，研究的主要内容包括硝酸氧化预处理，铁屑净化，晶种的制备和二步氧化生成氧化铁红，通过大量的实验确定了最佳工艺路线。

用硝酸作为氧化剂氧化氰化尾渣，讨论了氧化初始温度、硝酸初始浓度、原料配比和氧化时间对铁的氧化率的影响。

在铁屑还原净化过程中，研究讨论了温度、时间、铁屑用量对三价铁还原率的影响，并且对铜的回收和砷、铅的去除作了一些研究。

用氨水作为沉淀剂沉淀硫酸亚铁，讨论温度、亚铁浓度、溶液 PH 值、通气量、分散剂对晶种的影响。然后在二步氧化中，讨论温度、溶液 PH 值、通气量、尿素和硫酸亚铁的摩尔比及表面活性剂对氧化铁红的影响。

用氰化尾渣制备纳米级氧化铁红，所得产品基本达到了标准要求。

1.7.2 本研究的创新之处

本论文存在以下三个创新之处：

(1) 首次利用氰化尾渣作为原料来制备纳米铁红；

(2) 首次用硝酸作为氧化剂对氰化尾渣进行预处理；

(3) 首次提出在氨法制备铁红的铁红生成工序中用尿素代替氨水进行均匀沉淀。

2 实验原理及方法

2.1 实验原料及试剂

2.1.1 氰化尾渣

实验所用的氰化尾渣取自山东省蓬莱市黄金冶炼厂，经干燥后混匀，装袋备用。对氰化尾渣进行的多元素分析如表 2.1。进一步的 x-射线衍射分析结果见图 2.1。

表 2.1 氰化尾渣的元素分析

Table2.1 Ultimate analysis of cyanide tailings

元素	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	S	As	Si	Al	Fe
含量	3.6	25.0	0.21	0.42	0.64	41.22	0.42	3.73	1.24	38.07

备注：Au、Ag 的单位是 g/t，其余的单位是%。

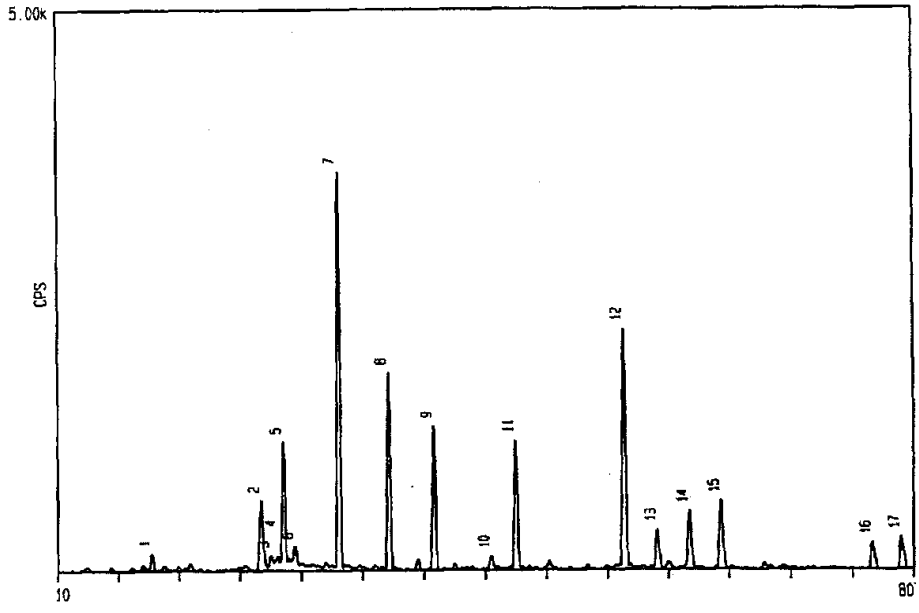


图 2.1 氰化尾渣的 x-射线衍射分析

Fig.2.1 XRD pattern of cyanide tailings

由表 2.1 和图 2.1 可以看出，氰化尾渣中铁的含量很高，且主要以二硫化亚铁的形式存在。氰化尾渣中铁的含量高达 38.07%，除了硫外，其余元素的含量很低。由于

该尾渣中富含铁，因此可以用来开发铁系产品。

2.1.2 还原剂

铁屑

2.1.3 试剂

本实验所用的试剂均为市售的试剂，主要有：硝酸(65~68%)、氨水(25%$NH_3 \cdot H_2O$)、硫酸(98%H_2SO_4)、尿素(CH_4N_2O)、盐酸(37%HCl)、5-磺基水杨酸(99%)、酒石酸、十二烷基苯磺酸、EDTA(乙二胺四乙酸二钠)、重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)、二苯胺磺酸钠、磷酸(85%H_3PO_4)、氯化汞($HgCl_2$)、氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)等。

2.2 实验仪器及设备

本实验所采用的仪器和设备见表 2.2。

表 2.2 实验所用仪器及设备

Table2.2 Experimental instruments and equipments

实验仪器	生产厂家
恒温磁力搅拌器	上海司乐
分析天平	上海精密科学有限公司
电热鼓风干燥箱	龙口市电路总厂
HH 恒温水浴锅	江苏金坛市中大仪器厂
ACQ-518 空气压缩机	广东海利集团有限公司
直连旋片式真空泵	上海长江医疗器械厂
玻璃转子流量计	余姚银环流量仪表有限公司
PH 值试纸	上海试纸厂
500ml 烧杯	
500ml 量筒	
磨砂吹气球	
10ml 比色管	
5000ml 烧杯	

2.3 实验方法及测试手段

2.3.1 实验方法

本实验采用的流程如图 2.2

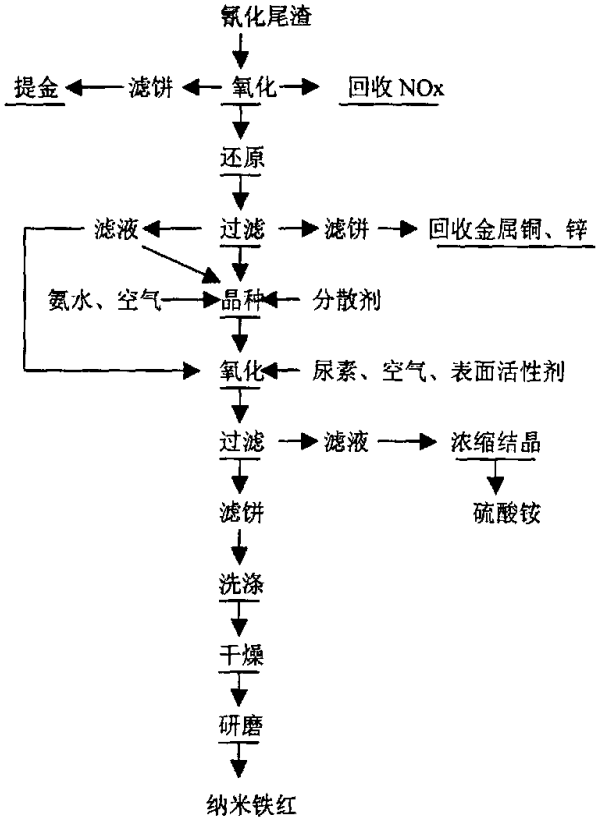


图 2.2 均匀沉淀法制备纳米氧化铁红工艺流程图

Fig.2.2 Process flowsheet of production of nanometer red iron oxide

主要的实验过程如下：

(1)氰化尾渣和硝酸在一定的条件下发生反应，生成硫酸铁和氮氧化物，硫酸铁进入下一道工序，生成的氮氧化物通过回收进入硝酸系统重新利用，氧化渣送去提金；

(2)用铁屑还原硫酸铁，生成硫酸亚铁。然后经过滤，滤液进入晶种制备工序，滤饼中因含有富集的有价金属铜、银，可以进行铜和银的冶炼；

(3)一定浓度的硫酸亚铁溶液，在一定的条件下，用氨水调 PH 值到达某一特定值，然后通空气氧化，反应一段时间生成红棕色的铁红晶种；

(4)加热铁红晶种溶液，在加热的过程中，用硫酸调铁红晶种溶液的PH值到达一酸性值，待温度接近实验所需温度时，加入尿素和硫酸亚铁溶液，温度达到实验所需温度时，通入空气氧化；

(5)待反应结束后，加入十二烷基苯磺酸钠，搅拌一段时间，然后过滤反应液，滤饼经洗涤、干燥、研磨后即铁红成品，滤液经浓缩结晶可得硫酸铵。

2.3.2 颜料性能的测试方法

(1)颜料中三氧化二铁（Fe_2O_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，并继续加热之微沸，然后滴加氯化亚锡（25%）溶液至液体颜色刚变为物色，再多加一滴，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，静止2~3分钟，加50ml硫磷混酸（15%）及5~7滴二苯胺磺酸溶液，用重铬酸钾标准溶液滴至紫色，保持30秒不变色即为终点，按式2.1计算Fe_2O_3的含量。

$$Fe_2O_3\% = \frac{0.07984C \times V}{M} \times 100 \qquad (2.1)$$

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浓度，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。

(2)颜料色光的测定：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，经混合研磨后呈现的色泽，以目测法评定，其色泽与标准的差异，采用近似、微、稍、较四级表示。

(3)颜料吸油量的测定：采用GB5211.3-85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，逐步将亚麻仁油滴入其中，使其均匀调入颜料，直至加入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颜料的吸油量，可用体积/质量或质量/质量表示。

(4)颜料水悬浮物PH值的测定：采用GB17.17-86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，激烈震荡1min，然后静止5min，移去塞子，测定悬浮液的PH值，准确到0.1单位。

(5)颜料在105℃挥发物的测定：采用GB5211.3-85测定。颜料样品在105℃恒温2

小时后，挥发物重量与试样重量之比，以百分数表示。

(6)颜料筛余物的测定：采用GB1715-79进行检测。将颜料通过一定孔径（45μm）的筛子后，剩余物重量和试样重量之比，以百分数表示。

(7)颜料的物相组成：X-射线衍射分析（XRD）

(8)颜料的形貌：透射电镜分析（TEM）

2.4 实验原理

论文采用的工艺分两部分：一是氰化尾渣氧化还原制备硫酸亚铁溶液，二是用均匀沉淀法制备纳米氧化铁红。将氰化尾渣用硝酸进行氧化预处理提金，然后用铁屑还原氧化液获得硫酸亚铁溶液。用氨水作沉淀剂沉淀硫酸亚铁溶液，在PH值9-10下，通空气氧化氢氧化亚铁胶体为铁红晶种。再把铁红晶种溶液用硫酸调PH值为酸性，然后加热到80~85℃，加入一定量尿素和硫酸亚铁溶液后，吹空气氧化制备铁红。

整个工艺过程中涉及的化学反应很多并且很复杂，因此弄清主要反应发生的可能性或者说反应可能进行的最大程度是很必要的。所以，通过化学热力学原理对相关化学反应进行分析和讨论。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，$-\triangle_r G_m^{\theta}$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[47]，对任何一个化学反应$\sum \nu_i A_i=0$有

$$\Delta G_T^0 = \sum V_i G_{f,T,J}^0$$

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

式中 Ai—反应物或生成物；

Vi—计量系数，反应物取“-”，生成物取“+”；

R—摩尔气体常数；

T—绝对温度；

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

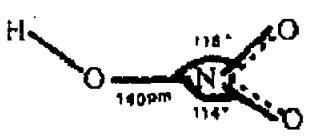
ΔG_t^0—化学反应在温度 T 时的标准摩尔吉布斯自由能；

K_T^0—化学反应在温度 T 时的标准平衡常数。

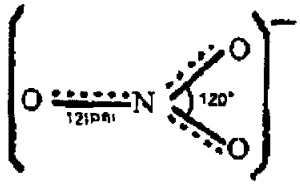
2.4.1 硝酸氧化

硝酸是一种具有强氧化性并且不稳定的强酸。随着它的浓度的增大，它的氧化性越强。这可以通过以下几方面来解释[48-50]。

从结构上来看，浓硝酸以 HNO_3 存在，而稀硝酸以 NO_3^- 离子存在：



硝酸分子结构



硝酸根离子的结构

硝酸分子是平面结构，其中氮原子采用 SP^2 杂化轨道与三个氧原子形成三根 σ 键，在其 π 轨道上的一对 π 电子和由两个氧原子各自提供的一个成单 π 电子相互平行重叠，形成与一个垂直于 SP^2 杂化轨道平面的三中心四电子的不定域大 π 键，其稳定性较 NO_3^- 离子中的大 π 键小的多，容易得到电子满足稳定结构，其氧化性就强的多。

稀硝酸中的 NO_3^- 离子为平面结构，每个 O-N-O 所成的键角为 120°，氮原子采用 SP^2 杂化轨道与三个氧原子形成三根 σ 键，氮原子 π 轨道上的一对 π 电子和三个氧原子个提一个成单 π 电子，再加上一个外来的电子也填入 π 轨道，形成六电子四中心的不定域大 π 键。该大 π 键就整体上来看，结构对称，电荷分布均匀，其稳定性比较大，氧化性必然就较弱。

硝酸的强氧化性还可以从它的标准电极电势得到解释。有关硝酸的标准电极电势如下：

$$NO_3^- + 2H^+ + e \rightleftharpoons NO_2 + H_2O \qquad \varnothing^\ominus = 0.77V$$

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O \qquad \varnothing^\ominus = 0.87V$$

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O \qquad \varnothing^\ominus = 0.95V$$

从上面的数据可以看出，NO_3^- 离子不论还原成 NO_2 或 NO 还是 NH_4^+，它都有较大的标准电极电势，显然硝酸的强氧化性是可以理解的。从电极电势上还可以看出，由于 H^+ 与氧化型的 NO_3^- 离子在电极反应的同一边，因此，H^+ 浓度越大，电极电势越大。对于这一点，可以把 H^+ 及氧化型的浓度代入奈斯特方程式定量求出其标准电极电势来说明。

溶液的酸性不同，硝酸的氧化性不同，以硝酸还原为 NO_2 的半反应为例。

$$NO_3^- + 2H^+ + e \rightleftharpoons NO_2(g) + H_2O \qquad \varnothing^\ominus = +0.80V$$

$$\Phi = \varnothing^\ominus + \frac{0.0592}{n} log \frac{[H^+]^2[NO_3^-]}{P_{NO_2}} \qquad (25℃)$$

当 $[NO_3^-]$=1mol·l$^-$ 和 P_{NO2}=1atm，若只改变 $[H^+]$，可以看出在中性溶液及 $[H^+]$=10mol·l$^-$ 的溶液其Φ值有很大的不同。

当 $[H^+]=10^{-7}$mol·l$^-$ 时

$$\Phi = \varnothing^\ominus + 0.0592lg[H^+]^2$$

$$= 0.80 + 2 \times 0.0592 \times (-7)$$

$$= -0.04V$$

当 $[H^+]$=10mol·l$^-$ 时

$$\Phi = \varnothing^\ominus + 0.0592log[H^+]^2$$

$$= 0.80 + 2 \times 0.0592 \times 1$$

$$= 0.92V$$

上述计算说明硝酸的浓度越大，氧化性越强；硝酸的浓度越稀，氧化性越弱，甚至在中性溶液以及极稀的硝酸溶液中，NO_3^- 离子就没有氧化性了。

蓬莱冶炼厂氰化尾渣中主要的矿物成分是黄铁矿。黄铁矿是地壳中分布最广的硫化物，可形成于各种不同的地质条件，主要是由热液作用形成。它的化学式是 FeS_2，等轴晶系，其晶体结构是 NaCl 型结构的衍生结构，常呈立方体和五角十二面体。

在硝酸氧化的过程中主要发生的是黄铁矿和硝酸的反应。根据以上分析的硝酸的氧化性和硝酸浓度的关系，再结合在实验中观察到的实验现象以及对实验产物的检测，可以列出硝酸氧化过程的反应式如下。

硝酸浓度高时，反应式如下：

$$2FeS_2 + 10HNO_3(浓) \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + 10NO\uparrow + 2H_2O \qquad (2.2)$$

$$6NO + 3O_2 \rightarrow 6NO_2 \qquad (2.3)$$

当硝酸浓度变稀后，反应式如下：

$$2FeS_2 + 8HNO_3(稀) \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + S\downarrow + 8NO\uparrow + 4H_2O \qquad (2.4)$$

$$6NO + 3O_2 \rightarrow 6NO_2 \qquad (2.5)$$

氧化反应产生的氮的氧化物（NO_X），可通过水吸收进行回收。水能冷却和吸收 NO_2

反应生成 HNO_3 和 HNO_2，而 HNO_2 与 NO_2 又能进一步氧化成 HNO_3，所以，整个反应将有 2/3 的 NO_2 能吸收生成 HNO_3。其反应式如下：

$$2NO_2+2NO+O_2+2H_2O \rightarrow 2HNO_3+2HNO_2 \quad (2.6)$$

$$HNO_2+NO_2 \rightarrow HNO_3+NO\uparrow \quad (2.7)$$

通过几段吸收水的吸收，最后排出的尾气可以达到国家排放标准。经吸收工序后生成的硝酸溶液可以再返回到氧化工序中去。

2.4.2 氧化渣提金

氰化尾渣经过氧化后得到的氧化渣，其中的金已经富集到可以回收的品位。可以利用以下方法进行提取[51]。

2.4.2.1 重选提金

重选法是一种古老的选矿方法,并且很早就应用到黄金选矿中,是一种重要的选金方法。根据资料报道[52]，目前采用重选法回收的黄金产量占全球黄金产量的 12~15%。重选法不仅是砂金矿石的传统提金方法，也是目前含有游离金、品位极低的物料进行粗选的唯一方法[53]。

重选是根据矿物中颗粒密度差，在流体介质中（如水）进行矿物分选的选矿方法，又称重力选矿。在重力场或离心力场中，密度大的矿粒有较大的沉降速度，在运动中趋向于进入粒群的底层或外层，密度小的矿粒则转至上层或内层，分别排出后得到重产品（精矿）和轻产品（尾矿）。

矿石重选的难易程度与分选矿物的密度和介质的密度有关。重选可选性指标如下：

$$E=\frac{\delta_2-\Delta}{\delta_1-\Delta} \quad (2.8)$$

式中：E—矿石重选可选性指标；

δ_1—矿石中轻矿物的密度；

δ_2—矿石中重矿物的密度；

Δ—介质的密度。

根据 E 值的大小可将矿物重选难易程度分为五个等级，见表 2.3。

表 2.3 矿石重选的难易程度

Table2.3 Complexity of the ore selection

E 值	>2.5	2.5~1.75	1.75~1.5	1.5~1.25	>1.25
分散难易程度	极容易	容易	中等	困难	极困难

入选矿粒的范围随 E 值的减小而变窄。同样密度差小的原料则随粒度的减小分选愈困难。

处理金矿物原料的方法很多，根据介质运动方式不同可分为：重介质选矿、跳汰选矿、摇床选矿、溜槽选矿、螺旋选矿、离心选矿和风力选矿。

重选具有不消耗药剂，环境污染小，设备结构简单，处理粗、中粒矿石的设备能力大，能耗低等优点，其缺点是对微细粒矿石的处理能力小，分选效率低。

重选工艺在有色金属伴生金回收中应用也十分广泛。据资料表明[54]，对含金石英脉矿床、破碎蚀变岩金矿床应用重选工艺后，可使全场金总回收率提高 2%左右。

2.4.2.2 浮选提金

浮选法是往矿浆中添加化学添加剂，并通入空气，经强力搅拌产生气泡后将相关矿物附着在气泡上，从而达到分离的效果。一个流程通常包括几个浮选阶段，以提高产品的分选效果。

适于浮选法处理的含金矿石有下列几类[55]：

(1)金和金属硫化物紧密共生的矿石；

(2)虽然大部分金不与金属硫化物共生，但矿石中含有相当量的金属硫化物矿物以生成含金硫化物的稳定泡沫；

(3)含金矿石虽然不含金属硫化物，但含有大量的氧化铁；

(4)含金矿石虽然不含金属硫化物和氧化铁，但含有易浮并能使泡沫稳定的矿泥（如绢云母等）；

(5)将纯的含金石英质矿石预先与金属硫化物矿石结合或添加 3%的金属硫化矿物、或添加适当药剂而形成稳定的泡沫。

单体金易浮，连生体金的可浮性与连生矿物的可浮性有关。金若与金属硫化物连生则易浮；金若与非硫化矿物连生，只有当连生体中金的露出表面达到相当比例时才能浮出。

影响自然金浮选的化学条件有：PH 值、氧化还原电位、捕收剂、起泡剂、仰止剂、活化剂、空气和氧气以及其他如提高磨机能力的黏度调整剂、浮选精矿浓度用的絮凝剂、降低滤饼水分的过滤剂和水的质量。

影响自然金浮选的重要参数[56]主要有浮选矿浆浓度、矿浆温度、空气强度（进入矿浆中的空气流量、气泡的数量和尺寸）、搅拌强度、浮叶槽叶轮转速等。

2.4.2.3 氰化提金

氰化法是提金是目前国内外处理含金矿物原料的常用方法。氰化法是一种可以从矿石、精矿和尾矿等含金原料提取金的最经济且简单的方法，它同时具有成本低、回收率高和对矿石适应性广等优点。

目前世界上新建的金矿中有80%以上都是用氰化法提金。该工艺最早出现于1890年，并且很快取代了其他可与之竞争的工艺，其原因主要是在经济上的可行性。

标准的氰化浸出工艺是将矿石磨到－0.074mm 细度为 80%，然后将矿石与水混合制成矿浆，每吨矿浆加入两镑氰化钠，并加入足够的生石灰以使矿浆的PH值保持在11.0左右。矿浆的固体浓度为50%，矿浆依次通一系列的混合搅拌槽，其停留时间约为24h，形成的含金溶液为贵液。贵液在浓密槽或真空过滤机中与浸出固体分离，尾矿在排出之前要经过洗涤除去金和氰化物。这种分离和洗涤是在一系列的被称为逆流倾析法（CCD）的装置中进行的。采用锌沉淀法从含金溶液中回收金，溶液再返回浸出和破碎阶段重新利用[57-58]。

氰化提金工艺主要包括以下几种：

(1)渗滤氰化槽浸法；

(2)渗滤氰化堆积法；

(3)搅拌氰化浸出法；

(4)炭浆法；

(5)炭浸法；

(6)磁炭法；

(7)树脂矿浆法等。

随着近年来技术的进步，氰化提金工艺也得到一定的改进，大大节省了氰化提金的消耗，提高了金的浸出率。其中最为显著的是氰化助浸工艺的应用。

氰化助浸工艺主要包括几个方面：富氧浸出和过氧化物助浸；氨氰助浸工艺；加温加压助浸工艺；加 $Pb(NO_3)_2$ 助浸工艺。

富氧浸出和过氧化物助浸中具有代表性的助浸工艺是在浸出过程中使用氧化剂，氧化剂能有效的提高金的浸出率，特别是对含耗氧和耗氰化物的硫化矿物效果更加明显。氧化剂可大大加快浸出速度，缩短浸出时间，并提高浸出的选择性，降低氰化物消耗，减少硝酸铅的用量；使用氧化剂能使氰化物分解，有利于保护环境。

氨氰助浸工艺是指在氰化时加入氨，使其在生成 $Au(CN)_2^-$ 的同时，形成铜氨配离

子 $Cu(NH_3)_4^{2+}$，以次有利于金的浸出和铜沉淀形成，从而减少氰化物的无益损耗。

加压氰化法是综合利用流体力学、空气动力学原理，在高压空气作用下，将压缩空气以射流状态均匀弥散在矿浆中，形成强力旋搅，使固、液、气三相充分接触，使浸出所需的氧气和氰化物迅速扩散到矿物表面发生氰化反应，缩短浸出时间，以显著提高金浸出率。

加 $Pb(NO_3)_2$ 助浸工艺是在浸出前和浸出过程中加入 $Pb(NO_3)_2$，它能使钝化的金粒表面恢复活性，防止产生硫化金薄膜的钝化作用；沉淀可溶性的硫化物，降低矿浆中可溶性金属的含量；与矿浆中的可溶性硫离子生成硫酸盐沉淀。

2.4.3 还原

硝酸氧化工序生成的是三价的 Fe 盐，而在晶种制备和二步氧化中需要的是二价的铁盐，因此需要把三价的铁盐还原为二价。在考虑少产生副产物的前提下，选用的还原材料是铁屑。在还原三价铁的同时，铁屑也置换出了溶液中的铜。根据资料[59]可知，铁屑和硫酸铁的反应以及铁屑和二价铜、银离子的反应是可以进行的。

铁屑与硫酸铁的化学反应方程式为

$$Fe+Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 3FeSO_4 \tag{2.9}$$

铁屑和二价铜离子的反应方程式为

$$Cu^{2+}+Fe \rightarrow Fe^{2+}+Cu \tag{2.10}$$

铁屑和银离子的反应方程式为

$$Fe+2Ag^{+} \rightarrow 2Ag+Fe^{2+} \tag{2.11}$$

2.4.4 晶种制备

铁红颜料是微细的粒状物，其原级粒子的颗粒直径大多在十分之几微米到几微米之间，最大不超过 100μm。在这些细小的粒子内部，分子有一定的排布方式，铁红颜料粒子是以晶体的形态存在，因此在液相制备它的过程就伴随着结晶体成长过程[27]。

结晶是化学工业中的一个重要过程，是从蒸汽、溶液或熔融物中析出的固体物质，其内部结构的质点（分子、原子、质子）作规律排列。对于同样化学成分的晶体，其内部质点的排列方式或距离有所不同，即所谓晶相不同，也有称为晶型或晶态的，多数以 α 型、β 型、γ 型、δ 型等表示以示区别，如 α 型的三氧化二铁和 γ 型的三氧化二铁具有同样的化学成分，但它们的晶相不同，这也决定了他们的性能不一样，α 型的三氧化二铁的结构非常稳定，具有很好的颜料性能，而 γ 型的三氧化二铁稳定性差，

但是具有磁性。

结晶过程是一个复杂的问题，无论是从蒸汽、液体或从熔融物中析出固体结晶，是有一个宏观发展过程。结晶要分两个步骤进行，首先要先产生或外引入晶核作为结晶的核心；第二步是在晶核的基础上进行结晶生长，形成宏观的晶体，这两个过程的共同推动力就是过饱和度或过冷度。溶液中的溶质不处于过饱和状态就无法析出晶体，这是结晶的必要条件。而且过饱和度的大小直接影响着晶核形成的过程和晶体生长过程的快慢，这两个过程的快慢又影响晶体的的粒度和粒度分布。

2.4.4.1 晶核形成

(1)成核速率　新产生的固相晶核是一种能够继续长大的细小微粒，晶核不是一开始就出现的，而是通过核前缔合物的合并而逐渐生成的。不管溶液的初始过饱和度是多少，晶核生成都需要一定的时间，开始时最大的核前粒子转变为晶核，随后是较小的粒子，这些粒子在逐渐长大之中，随着晶核生成，过饱和度开始下降，缔合物向晶核转变的过程减慢，以致最后慢到新的结晶中心不再出现。

新产生的固相晶核是一种能够继续长大的细小微粒，晶核不是一开始就出现的，而是通过核前缔合物的合并而逐渐生成的。

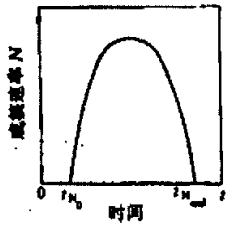


图 2.3(a) 成核速率与时间的关系

Fig.2.3(a) Relation of nucleation speed and time

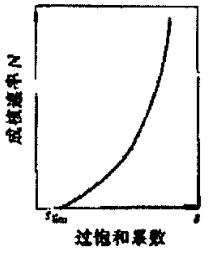


图 2.3(b) 成核速率和过饱和系数的关系

Fig.2.3(b) Relation of nucleation speed and supersaturation coefficient

图 2.3(a)中从 0 到 t_{n0} 这段时间为潜伏期，t_{n0} 为开始成核期间，从 t_{n0} 开始成核速度逐渐加快，后来逐渐减慢至 t_{nend} 时成核速率为零。

$$S = c/c_{eq} \tag{2.12}$$

式中　S—过饱和系数；

c—过饱和状态下的浓度；

c_{eq}—达到平衡时饱和状态的浓度。

图 2.3(b)中 S_{lim} 为极限饱和系数。图 2.3 说明能够成核若刚到达饱和状态时还不行，必须到达一定的极限值才能开始成核，过饱和系数越大，成核速率越大。

(2)成核类型　一般将成核方式分为三种：均相成核、多相成核及二次成核，均相成核就是溶液在不含外来物体的情况下自发结晶成核，这种情况不易遇到。多相成核是在外来物质诱导下的成核过程，通常固相杂质的存在会加速晶核的出现，而且杂质的本性和晶格结构愈接近结晶物质，则影响程度愈大。在溶液中含有杂质分为两种，一种是可溶性的，一种是不可溶的或尚未溶解的，两种都有关系，但在任何条件下固相的影响才是决定性的。二次成核是应用很多的成核方式，在有转为固相物质的晶体存在下的成核称为二次成核，一般来说仅有欲制取的物质的晶体存在时才出现二次成核。二次成核有助于制取具有规定的物理化学特性的结晶产品，以及进行相应的工艺计算，可以根据所要求的产量、时间、粒度等质量要求设计外加晶种的数量和质量。

(3)成核速率的影响因素　成核的影响因素很多，除了过饱和度或过冷度外，结晶中心产生的速率还决定于温度、结晶的流体运动条件、各种不同的机械作用、电场和磁场等等。在其他条件不变的前提下，成核速率应随温度的升高而增大。机械作用对晶核出现的速度有明显的影响，溶液搅拌通常促使晶体生成。

2.4.4.2 颜料的结晶

颜料是难溶的固体粒子，它的结晶体是在反应过程中形成的，由于颜料是难溶化合物组成，因此它的形成是在过饱和度很大情况下产生的，它的成核速度很大，在溶液中很快结晶出来，而且沉淀的很完全。由于颜料结晶的初始过饱和度大，则饱和系数也大

$$c_0 / c_{eq} = s \tag{2.13}$$

式中　c_0—初始过饱和度；

c_{eq}—达到平衡时的浓度。

由于颜料结晶难溶故 c_{eq} 是很小的，s 为过饱和系数。由化学反应形成的颜料晶体，这些由液相转向固相过程中存在着质量分布问题，晶核形成速度过快，晶体来不及长大，可转移成固相的同种液相物已分配完毕，消耗在晶核的物质多了，分配在晶体成长的同种物质就少了，即晶核形成的数量越多，晶体形成的越少，得到的是颗粒多而

细小的结晶。但是即使在成核速度很低的情况下，对于颜料的结晶，粒子也不可能很大，因为 c_0/c_{eq} 可以很大，但是 c_0-c_{eq} 的绝对值不会很大，而 c_0-c_{eq} 的绝对值对于决定粒子尺寸也是很重要的，它的值可调节晶核形成速度和晶体生长速度，可以在一定范围内控制颜料的粒度及粒度分布。

2.4.4.3 湿法铁红的晶种生成原理

制造晶种是湿法铁红过程中必不可少的一步，可以明确的说，没有晶种的参与，只能得到颜色暗淡稀薄的色浆，不具有颜料的性能。铁红是一种晶体，在液相中想得到它的结晶，必须先形成结晶中心，使之依附其上形成较大的结晶。晶种在生成过程中的条件就决定了未来铁红的质量，所以制造晶种是非常关键的一步。

晶种的形成可分两个步骤去完成：一是晶核生成速度；二是晶核长大速度。其表述如下。

晶核的生成速度以 W 表示

$$W = K\frac{C-L}{L} = K\frac{P}{L} \tag{2.14}$$

式中 K-比例常数；

C-析出物质的浓度；

L-溶解度；

P-过饱和度；

P/L-比过饱和度浓度。

晶核长大速度以 V 表示

$$V = \frac{D}{\delta}S(C-L) \tag{2.15}$$

式中 D-液体中分子或离子的扩散速度；

δ -粒子表面扩散层的厚度；

S-粒子的表面积。

从上式可以看出，W 仅受 P/L 支配，P 值相同时，C 越大，W 越小，结果容易得到数量少而粒径较大的晶体。若 L 较小则 W 较大，即晶核生成的速度极快，晶核无暇长大，结果得到大量的微小粒子，因此，晶核的生成速度愈大，则生成的粒子越小。对于析出物质的浓度非常大而溶解度又非常小的情况，其晶核生成速度比晶核成长速度更大，制成品种更为细小。

资料介绍，用氨水作沉淀剂来沉淀硫酸亚铁溶液中的硫酸亚铁，生成氢氧化亚铁

胶体，然后通空气氧化氢氧化亚铁，生成难溶的化合物，它在水中的过饱和度很大，因此在溶液中很快结晶出来，形成晶核。化学反应方程式如下。

$$FeSO_4+2NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_2+(NH_4)_2SO_4 \quad (2.16)$$

$$4Fe(OH)_2+O_2+2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \quad (2.17)$$

通过以上晶核生成速度和晶核成长速度的计算式分析，可以看出在温度、硫酸亚铁浓度、反应溶液的 PH 值、空气通入量等是晶种制备的影响因素。因此，本实验对这些影响晶种质量的因素进行了一定的研究探讨。

2.4.4.4 分散剂的作用

晶体生长是一个自发的过程，在小晶核生成阶段，表面积对体积之比很大，表面自由能很重要。随着晶核的长大表面积对体积之比减小，最终形成新相的自由能大于表面自由能，由此导致晶体随表面能作用的降低而自发增长。如果在这个过程中加入表面活性剂，它可以吸附在晶核的表面或者作为一个诱导结晶作用的中心。这样表面活性剂就可以用来控制晶体的生长过程和稳定所形成的颗粒[60]。

按照 Gibbs 和 Volmer 理论，一个球形晶核形成的自由能可用下式表达

$$\Delta G = 4\pi r^2\gamma - \frac{4\pi r^3\rho}{3M_r}RT\ln(S/S_0) \quad (2.18)$$

式中，r 为晶核的半径；γ 为比表面能；M_r 为相对分子质量；ρ 为密度；(S/S_0) 为过饱和度；R 为摩尔气体常数；T 为热力学温度。

由式 2.18 可以看出，ΔG 与两个因素有关，即界面张力 γ 和相对过饱和度 (S/S_0)，二者均受到表面活性剂的影响。吸附表面活性剂可以引起 γ 的减少，胶束的存在必然影响 (S/S_0)。

在实验中加入分散剂，使晶核的粒度分布比较均匀，对于二步氧化后的最终的粒度分布起到一定的作用。

2.4.5 铁红生成

在颜料制备过程中，尽管制得的晶种已经具备一个微晶的结构，但它的粒子大小（粒径只有几个纳米）还不能使它具有颜料的性能，必须使晶体进一步长大，使其粒子大小达到所期望获得的颜料性能，造成结晶长大的手段就是进行二步氧化。

2.4.5.1 铁红生成过程中的影响因素

铁红生成的过程是将溶液中的硫酸亚铁氧化成高铁，然后高铁盐在 PH 值 3~5 酸度下水解，生成氢氧化高铁和游离酸。其中的氢氧化高铁经蒸汽加热脱水成铁红，而产生

的游离酸则需铁片或氨作中合剂将其中和。如果不加中合剂，产生的游离酸会越来越多而使反应无法进行下去，不能继续生成铁红。在氨法湿法中，它是通过滴加氨水来中和反应产生的游离酸，使反应液维持一稳定的 PH 值，在通过滴加硫酸亚铁溶液来补充反应掉的 $FeSO_4$，这样所生成的三氧化二铁积沉在晶种上，使晶体不断长大，宏观的结果就是色相不断的由黄红相向紫红相发展，颜料粒子由小变大直至所需的大小。

本实验中，用尿素代替氨水中和硫酸亚铁反应产生的游离酸来制备铁红颜料。一般的加氨法湿法制备铁红的过程中，铁红生成过程中是通过滴加硫酸亚铁和氨水来补充原料使晶体长大的，这样滴加使氨水在反应溶液中的分布不均匀，使形成的晶体粒度分布比较广，影响了铁红颜料的性能。通过尿素的水解[61]，生成的氨水在反应液中均匀的分布，使氧化反应在溶液内部均匀进行，从而使生成的三氧化二铁均匀沉淀在晶核上，最后获得粒度分布比较窄的铁红颜料。

主要的化学反应方程式如下：

$$H_2NCONH_2+H_2O \rightarrow CO_2+2NH_3 \quad (2.19)$$

$$NH_3+H_2O \rightarrow NH_4OH \quad (2.20)$$

$$4FeSO_4+O_2+6H_2O \rightarrow 4FeOOH+4H_2SO_4 \quad (2.21)$$

$$H_2SO_4+2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2SO_4+2H_2O \quad (2.22)$$

$$2FeOOH \rightarrow Fe_2O_3+H_2O \quad (2.23)$$

表 2.4 不同条件下尿素水解速度

Table2.4 The speed of urea hydrolysis under different conditions

温度 ℃	PH 值	K 10^{-2h-1}	Tv_1 h
91—92	1.7—2.0	5.10	13.6
91—92	2.2—2.5	3.95	17.5
91—92	2.5—3.0	3.45	20.1
91—92	3.4—4.0	3.34	20.7
91—92	4.4—4.5	3.02	23.0
70—71	2.5—3.0	0.57	122
80—81	2.5—3.0	1.33	52.1
99—100	2.5—3.0	7.97	6.7

根据资料[62]介绍，在 PH1.7~5，温度 70℃~100℃范围内，尿素水解遵循一级反应的规律，且反应时间缓慢，反应速度常数 K 为$(0.57\text{-}7.79)\times 10^{-2h-1}$。当温度恒定时，随

PH 值的增加反应速度降低，但在 PH 值为 3.0~5.0 期间，反应速度降低缓慢，水解温度队对反应速度影响很大，每增加 10℃反应速度增加 1.4~1.5 倍。表 2.4 为不同条件下的尿素水解速度。

除了尿素外，影响最后铁红质量的因素还有：温度、空气通入量、反应液的 PH 值等。在铁红的生成中，有一个 α -FeOOH 脱水过程，它与温度密切相关。较低的温度不但脱水速度慢而且所得铁红中含结晶水很多，严重影响到铁红的品位。在较高的温度下颜色的饱和度高色光鲜艳。但温度应保持一个适当的范围，使上述反应达到一个动态平衡。空气通入量直接影响亚铁氧化为高铁的速度，如果空气同入量过大，氧化速度过快生成的 α -FeOOH 来不及脱水，则使色光变黄不能得到铁红，而如果空气同入量过小，尿素水解产生的氨水就和来不及氧化的硫酸亚铁形成 $Fe(OH)_2$，它会与存在于溶液中的高铁进行加成反应，形成铁黑又产生新的晶核。反应式大体如下。

$$FeSO_4+2NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_2+(NH_4)SO_4 \quad (2.24)$$

$$4Fe(OH)_2+O_2+2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 \quad (2.25)$$

或

$$Fe(OH)_2+Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4+H_2O \quad (2.26)$$

反应液的 PH 值应该保持平衡，PH 值的变化反应了尿素水解速度和亚铁氧化速度的变化（因为在尿素水解过程中生成了 OH^-，而在亚铁氧化过程中产生了 H^+），PH 值升高说明尿素的水解速度大于亚铁的氧化速度，相反 PH 值降低说明亚铁氧化速度大于尿素的水解速度。针对 PH 值的变化，可以通过调节空气通入量来调整，使它稳定在一个平衡值。

2.4.5.2 表面活性剂的作用

表面处理是颜料制备中的关键步骤，必不可少。因为颜料最初形成的粒子称为原级粒子[25]。从颜料表面化学上看，氧化铁为强极性分子，亲水性强，粒子微细，内聚力大，在脱水干燥和贮存中容易聚集，在有机介质中很难为展色剂所润湿和分散，从而导致颜料的性能下降。且微粒分散体系一般在热力学上是不稳定的，在布朗运动和外来振动及搅拌下，互相碰撞的微粒就会团聚，为了使整个体系呈疏松状以有利于再分散，一般采用表面处理来达到这一目的。所以，为了提高氧化铁红颜料的疏水性和改善其沉降性能，应加入表面活性剂对颜料粒子进行表面处理。

表面活性剂分子是由一个碳氢化合物（烃）分子上加上一个（或一个以上）极性取代基构成，此极性取代基可以是离子，也可以是不电离的基团。因此，根据表面活性剂分子所带极性基团的不同，可以分为阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非

离子表面活性剂和两性表面活性剂。选择什么样的表面活性剂来对生成的氧化铁红粒子进行表面处理，取决于氧化铁红粒子自身所带的电荷性质。

有理论认为，金属氧化物表面原子因具有不饱和的化学键而倾向于有水中例子离子配位，最易发生的过程是表面羟基化，即表面金属原子以 M-OH（M：金属原子；-OH：羟基）的形式存在且随周围环境 PH 值的变化而倾向于水中的 H^+结合成为 $M\text{-}OH_2^+$而使金属氧化物粒子表面带正电荷，或倾向于释放出 H^+转化为 MO^-而使金属氧化物粒子表面带有负电荷，分别见式(2.27)和(2.28)。当金属氧化物粒子表面 M-OH 结合和释放的 H^+等量时，金属氧化物粒子表面静电荷为零，此对应的 PH 值称为等电点。

$$\equiv M—OH+H^+ \Leftrightarrow \equiv M—OH_2^+ \tag{2.27}$$

$$\equiv M—OH+OH^- \Leftrightarrow \equiv MO^-+H_2O \tag{2.28}$$

北京工业大学的张清辉[26]研究了 PH 值对氧化铁红颜料的 ξ 电位的影响，所得结果如图 2.4。

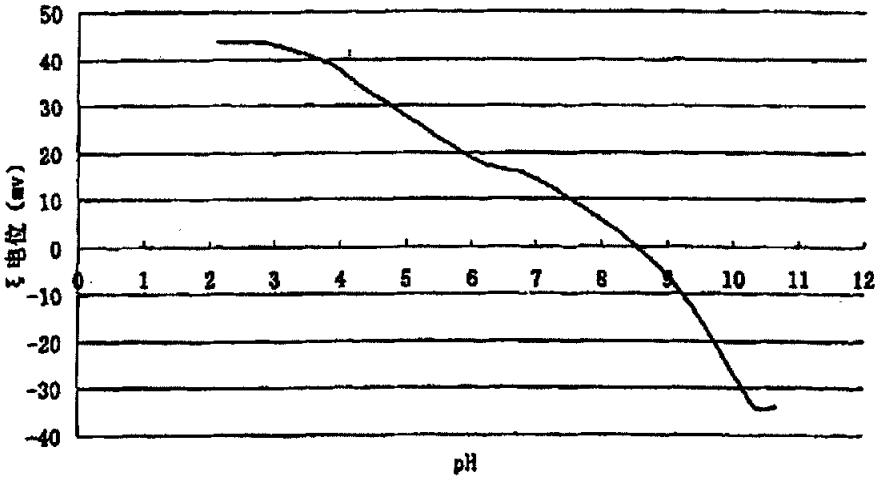


图 2.4 PH 对铁红粒子 ξ 电位的影响

Fig.2.4 Impact on particle ξ electric potential of iron oxide red

从图 2.4 来看，氧化铁红颜料在酸性条件下，粒子表面带正电荷，即铁红粒子表面的铁原子羟基化后再与水中的 H^+结合成为 $Fe—OH_2^+$；随着悬浮液 PH 值增大，H^+浓度减小，因而可供羟基化铁原子结合的 H^+越来越少，且羟基化铁原子开始倾向于释放出 H^+。当 PH 值增至 8.6 时，铁红的 ξ 电位为零。当悬浮液的 PH 值进一步增大时，铁红的 ξ 电位负值，说明铁红粒子表面的羟基化铁原子更倾向于释放出 H^+，使铁红粒子表面带负电荷。

本实验中，二步氧化在酸性条件下进行，因此生成的氧化铁红粒子表面带正电荷。所以，为了提高氧化铁红颜料的疏水性和改善其沉降性能，应加入阴离子表面活性剂进行表面处理。本实验以十二烷基苯磺酸钠作表面活性剂。

图 2.5 为十二烷基苯磺酸钠与氧化铁红颜料作用示意图。

由图 2.5 可以看出在氧化铁红水浆中加入十二烷基苯磺酸钠后，亲水基磺酸根阴离子被吸附在水和氧化铁红颜料粒子的表面上，非极性十二烷基的取向是远离颜料表面的，形成的单分子铁皂亲油基则伸向水中，使颜料呈疏水性，从而起到分散颜料和提高颜料性能的作用。

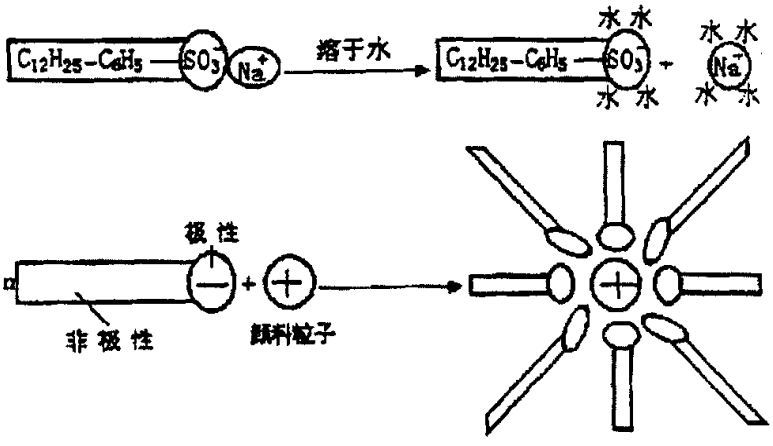


图 2.5 十二烷基苯磺酸钠与氧化铁红颜料作用示意图

Fig.2.5 The function sketch map of iron oxide red and DBS

3 尾渣预处理研究

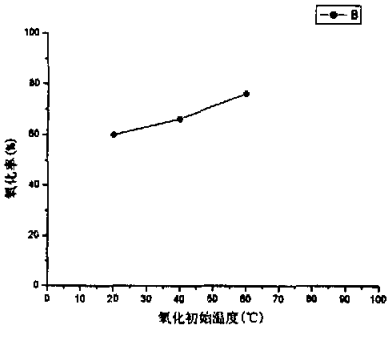
3.1 硝酸氧化实验

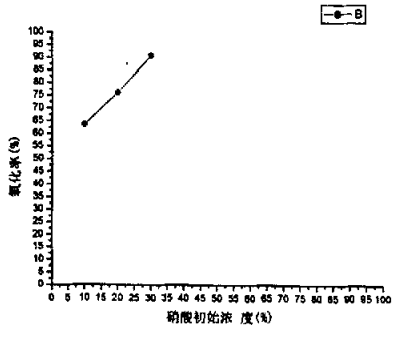
实验选用硝酸作氧化剂主要氧化氰化尾渣中的黄铁矿，为了找出硝酸氧化中的主要影响因素，首先进行了氧化初始温度、硝酸初始浓度和原料配比的三因素三水平的正交实验。正交实验安排及实验结果分别见表 3.1 和图 3.1。

表 3.1 硝酸氧化氰化尾渣的正交实验安排

Table3.1 Factor levels table of orthogonal experimental design

实验号	因素		
	氧化初始温度 A(℃)	硝酸初始浓度 B(%)	原料配比 $M_{硝酸}:M_{渣}$
1	A1 (20)	B1 (10%)	C1 (1:1)
2	A1	B2 (20%)	C2 (2:1)
3	A1	B3 (30%)	C3 (3:1)
4	A2 (40)	B1	C2
5	A2	B2	C3
6	A2	B3	C1
7	A3 (60)	B1	C3
8	A3	B2	C1
9	A3	B3	C2





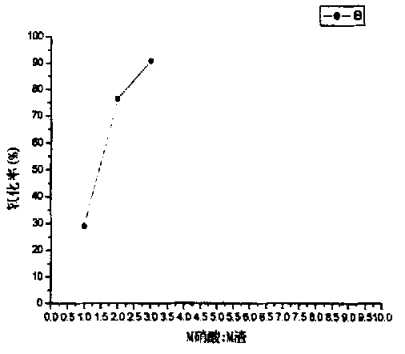


图 3.1 硝酸氧化的正交实验

Fig.3.1 The results of orthogonal experiment of oxygenation

由试验结果可知，在三因素中，原料配比的影响最大，随着原料配比的增大，氧化效果显著提高；其次是硝酸的初始浓度，开始时的硝酸浓度越高，氧化效果越好，但是考虑到氧化设备的因素（硝酸浓度对设备的腐蚀性），需要合适的初始浓度；氧化的初始温度对氧化的效果也有明显的影响，随着氧化初始温度的升高，氧化效果也明显呈上升趋势。

3.1.1 氧化初始温度对氰化尾渣氧化率的影响

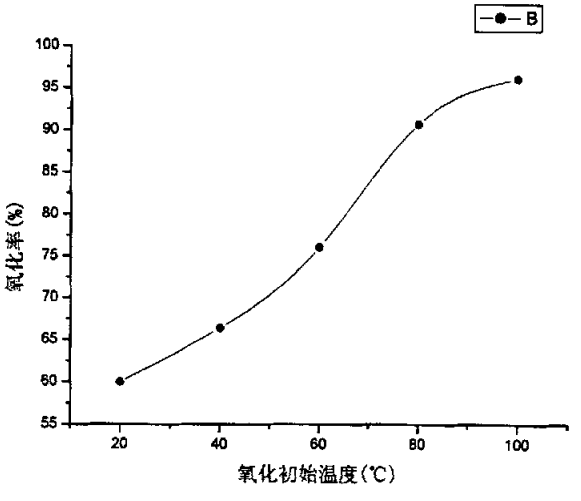


图 3.2 氧化初始温度对尾渣氧化率的影响

Fig.3.2 Initial temperature's influence on oxidizing rate of tailings

实验中选取 20℃、40℃、60℃、80℃、100℃几个点为研究对象，其他的实验条件是硝酸的初始浓度为 30%，硝酸和氰化尾渣的质量比是 3:1。在用搅拌机匀速搅拌的情况下，发生不同程度的反应。20℃往硝酸中加入尾渣时，反应比较缓慢，但随着温度的升高，反应越来越剧烈，在 80℃时，加入尾渣即刻发生剧烈的反应。实验结果见图 3.2。

由图 3.2 所知，氧化初始温度对氰渣的氧化率有明显的影响，随着氧化初始温度的升高，氰渣的氧化率有所提高。在 20℃时，反应开始的很缓慢，反应需要时间比较长，现象不是很明显，最后得到的氰渣氧化率为 60%。随着温度的升高，反应开始进行的越来越剧烈，反应时间越来越短，反应想象也越来越明显，有大量棕黄色的氮氧化物析出，到 80℃的时候，氰渣的氧化率已超过 90%。为了避免大量的能量消耗，并且尽可能的缩短预热时间，合适的初始温度为 80℃。

3.1.2 硝酸初始浓度对氰化尾渣氧化率的影响

实验选取 10%、20%、30%、40%、50%几个点作为研究对象，其他的实验条件是氧化初始温度 80℃，硝酸和氰化尾渣的质量比是 3:1。实验结果见图 3.3。

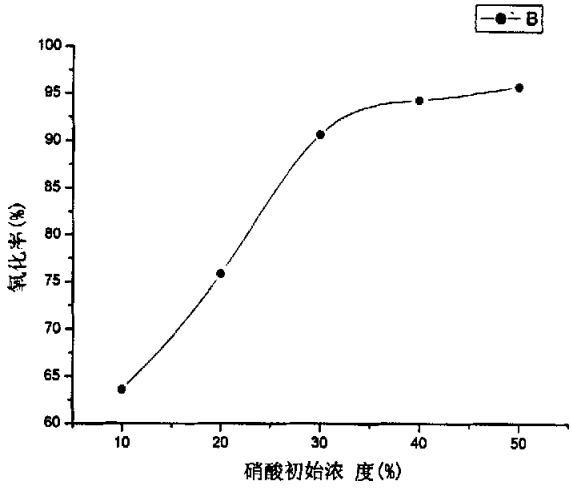


图 3.3 硝酸初始浓度对尾渣氧化率的影响

Fig.3.3 Nitric acid's initial density's influence on oxidizing rate of tailings

由图 3.3 所知，硝酸初始浓度对氰化尾渣的氧化率有比较明显的影响，随着初始浓度的增加，氰渣的氧化率提高很快。在较低的浓度范围内（10%~30%），氰渣的氧化率升高趋势很明显，到初始浓度为 30%的时候，氰渣的氧化率就已超过 90%；在浓度超过 30%后，随着硝酸初始浓度的升高，氰化尾渣氧化率虽还在继续升高，但升高趋势已

经开始变慢。为了尽可能减少硝酸对反应容器的腐蚀，增加容器的使用寿命，合适的初始浓度为30%。

3.1.3 原料配比对氰化尾渣氧化率的影响

实验选取1:1、1.5:1、2:1、2.5:1、3:1、4:1的硝酸和氰化尾渣的质量比作为研究对象，其他的实验条件是氧化初始温度80℃，硝酸的初始浓度为30%。实验结果见图3.4。

由图3.4所知，硝酸和氰化尾渣的质量比对氰化尾渣氧化率的影响是最显著的，随

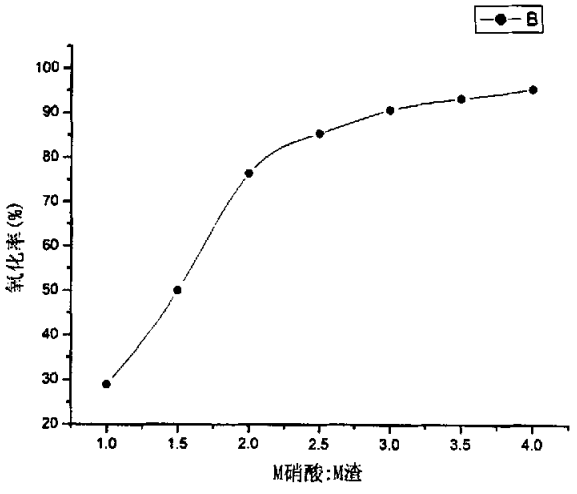


图3.4 原料配比对氰化尾渣氧化率的影响

Fig.3.4 Feed proportioning's influence on oxidizing rate of tailings

着质量比的升高，尾渣的氧化率也快速的升高。当硝酸和氰化尾渣的质量比是1:1时，氰化尾渣的氧化率只有不到30%，但当质量比增加到3:1时，氰化尾渣的氧化率已快速升高到超过90%。在这个过程中，原料配比从1:1升高到2:1时，氧化率升高比较快，但是在质量比从2:1升高到3:1时，氧化率升高比较慢，过了3:1后，升高更慢。综合经济技术因素，合适的原料配比为3:1。

3.1.4 氧化时间对尾渣氧化率的影响

实验中，在确定了氧化初始温度为80℃、硝酸初始浓度为30%、原料配比为3:1的条件下，研究氧化时间对尾渣氧化率的影响。

加料完毕后，选取0min、10min、20min、30min、40min、50min、60min几个点作为研究对象，进行研究，得图3.5。

图3.5为氧化时间对尾渣氧化率的影响。

由图 3.5 可以看出，在加完原料后，尾渣的氧化率已达到 76.8%，随着时间的增加，氧化率也在升高，在前 30min 中内，氧化率升高比较快，到 30 分钟的时侯，氧化率已超过 90%，过了 30min 后，氧化率升高比较慢，变化不是很大。因此，硝酸氧化尾渣加料完毕后再反应 30min 比较好，时间太长不会使氧化率大幅度的提高，相反还会造成能源的浪费。

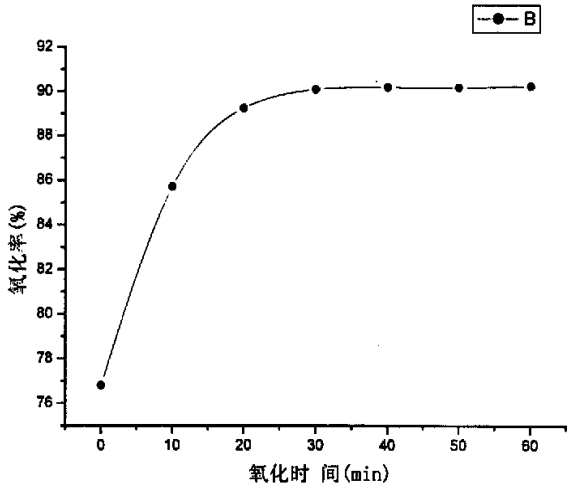


图 3.5 氧化时间对尾渣氧化率的影响

Fig.3.5 Time's influence on oxidizing rate of tailings

3.2 氧化预处理工艺设计及工业生产状况

3.2.1 氧化预处理工艺设计

通过对氧化预处理过程中影响氰化尾渣氧化率的因素的研究分析，再结合生产过程中能源的消耗和过程控制等因素，设计出预处理的工艺流程。

预处理的工艺设计步骤为：

(1) 把氰化尾渣和水按一定比例混合，搅拌制浆。

(2) 在反应容器中加入一些 30%的硝酸作为底料，加热到温度 80℃。

(3) 待温度达到 80℃后，按原料配比往反应器中不断加入矿浆和余下的硝酸。

(4) 加料完毕后，再反应 30min 停止。

(5) 反应液过滤，滤饼送去提金，滤液进入下一个程序进行净化。

预处理的工艺流程图如下：

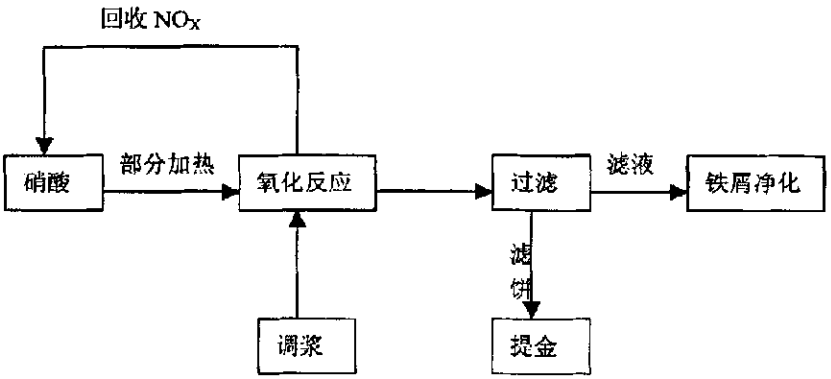


图 3.6 预处理的工艺流程

Fig.3.6 Process flowsheet of pretreatment

3.2.2 预处理工业生产概况

氰化尾渣的预处理工艺在蓬莱金冶纳米材料有限公司的试生产中运行良好，日处理氰化尾渣 20t，产渣约 6t（湿样），反应生成的 NO_X 的回收率达到 93%。

3.2.3 预处理出现的问题及其可能的解决方法

3.2.3.1 预处理出现的问题

在氰化尾渣预处理的工业试生产中,出现了以下问题：

(1)氰化尾渣加水调浆后，在泵入氧化釜的过程中发生管道堵塞现象，严重影响了生产的连续化。

(2)氧化反应进行的过程中，液泛现象比较严重，严重影响了生产的进料速度，延长了加料时间。

(3)由于预处理完后剩下的渣的粒度非常细，在压滤的过程中，部分的氧化渣会穿透滤布进入滤液，减少了金的回收。

3.2.3.2 可能的解决方法

针对生产中出现的问题，提出以下建议：

(1)适当降低尾渣调浆的浓度，减少从调浆装置到氧化反应釜之间的阀门个数。

(2)在氧化反应进行的过程中，可以从反应釜上部喷洒一定量的水或加入消泡剂，除去造成液泛的液泡。

(3)使用更加紧密的滤布，或者在不卸掉滤饼的前提下把滤液再压滤几遍。

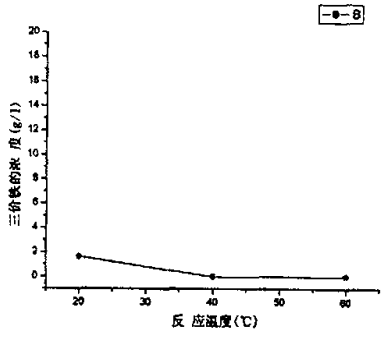
3.3 预处理液的净化与多金属提取实验

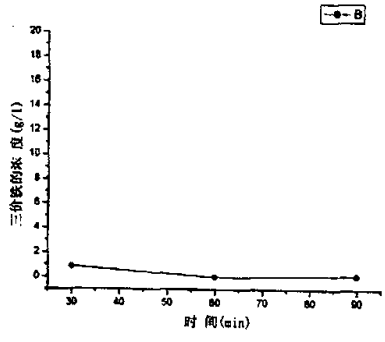
首先仍采用正交实验确定在铁屑还原净化反应过程中的主要影响因素及其影响范围。正交实验选用三个因素：温度、M_{Fe}:M_{Fe3+}（加入铁屑和反应开始前溶液中的三价铁的质量比）和反应时间。每个因素取三个水平，实验安排及结果见表 3.2 和图 3.7。

表 3.2 铁屑净化的正交实验设计

Table3.2 Factor levels table of orthogonal experimental design

实验号	因素		
	反应温度 A(℃)	反应时间 B(min)	M_{Fe}:M_{Fe3+} C
1	A1 (20)	B1 (30)	C1 (0.2)
2	A1	B2 (60)	C2 (0.4)
3	A1	B3 (90)	C3 (0.6)
4	A2 (40)	B1	C2
5	A2	B2	C3
6	A2	B3	C1
7	A3 (60)	B1	C3
8	A3	B2	C1
9	A3	B3	C2





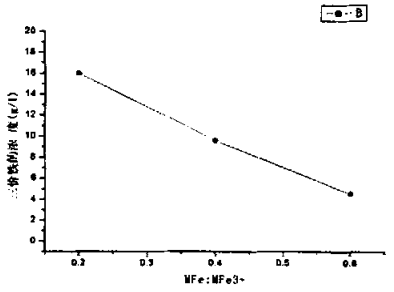


图 3.7 铁屑净化的正交实验

Fig.3.7 The results of orthogonal experiment of purge

由实验结果可知，在三个因素中，铁屑和反应前溶液中 Fe^{3+}的质量比对还原结果的影响最大，是关键因素，随着它们质量比的增高，三价铁的还原率快速升高；反应时间和反应温度也是重要的影响因素，随着反应时间的增加，三价铁的还原率有所提高，但不是一直呈上升势头，而是经过一定的稳定后有些下降，反应温度对三价铁还原率的影响情况和反应时间有些类似。

3.3.1 M_{Fe}:M_{Fe3+}对还原反应的影响

实验选取 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 几个点为研究对象，其它实验条件为反应温度为 40℃，反应时间为 60min，实验结果见图 3.8。

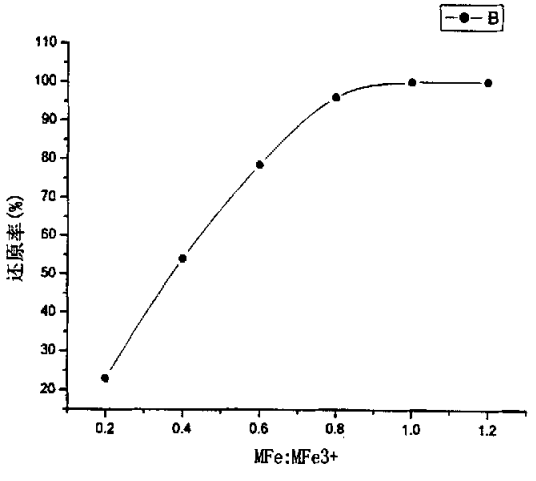


图 3.8 不同 M_{Fe}:M_{Fe3+}下的还原率

Fig.3.8 Reducing rate at different M_{Fe}:M_{Fe3+}

如图所示，随着铁屑和反应前溶液中三价铁离子的质量比的升高，即铁屑用量的增

加，三价铁的还原效果显著增加，当它们的质量比为 1 时，三价铁的还原率达到 100%。溶液中已经没有多余的三价铁离子了，这对后面的晶种制备工序已没有影响。加入太多的铁屑会对还原后溶液的过滤造成一定的影响，降低溶液的过滤速度。因此，在还原反应中，加入的铁屑和溶液中三价铁离子的合适的质量比为 1:1。

3.3.2 反应温度对还原反应的影响

实验选取 20℃、40℃、60℃、80℃几个点作为研究对象，其它实验条件为反应时间为 60min，铁屑和反应前溶液中三价铁离子的质量比为 1:1。实验结果见图 3.9。

由图 3.9 所知，反应温度在 20℃~40℃之间增加时，三价铁的还原率从 92.18%升高到 100%，继续增加反应温度到 60℃，三价铁的还原率没有变化，待温度升高到 80℃的

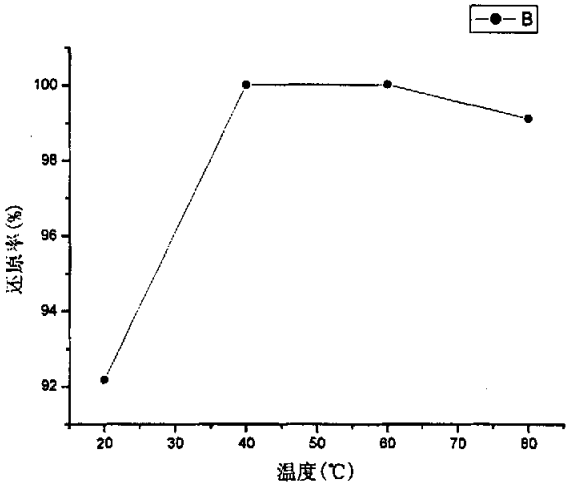


图 3.9 不同温度下的还原率

Fig.3.9 Reducing rate at different temperature

时候，三价铁的还原率稍有下降。因为亚铁离子极易氧化，还原反应在 60℃以下进行时，三价铁还原成二价铁的速度大于二价铁离子氧化的速度，所以在宏观的表现就是三价铁还原率的不断提高，但是温度再升高以后，二价铁氧化成三价铁的速度大于三价铁还原的速度，所以在实验数据上就表现为三价铁还原率的下降。所以，温度提高的太高会降低三价铁的还原率，使反应后的溶液中还保留少量的三价铁离子，这将大大影响制备的晶种的质量。因此，考虑到经济和技术因素，合适的反应温度应是 40℃。

3.3.3 反应时间对还原反应的影响

在实验中选取 30min、60min、90min、120min 几个点作为研究对象，其它的实验

条件是反应温度为 40℃，铁屑和反应前溶液中三价铁离子的质量比为 1:1。实验结果见图 3.10。

由图 3.10 所知，随着反应时间的增加，三价铁的还原率呈现出和反应温度差不多相同的趋势。在前 60min 的时间里，随着时间的增加，三价铁离子的还原率呈上升势头，过了 60min 后有一段的平稳期，待反应时间再增加的时候，三价铁离子的还原率开始下降。这是因为，在前 60min 的时间里，溶液中的三价铁不断被铁屑还原成二价铁离子，最终还原率达到 100%，但是随着时间的继续增长，还原生成的溶液中的二价铁离子又被氧化成三价铁离子，而且时间越长重新生成的三价铁离子越多。因此，合适的反应时间是 60min。

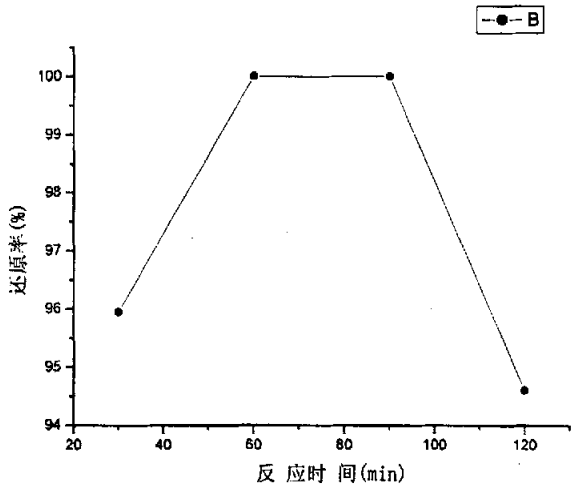


图 3.10 不同反应时间下的还原率

Fig.3.10 Reducing rate of different time

3.3.4 铜等金属的还原研究

3.3.4.1 铜的还原研究

硝酸氧化预处理结束后，过滤得到的滤液中 Cu^{2+}的浓度为 0.301g/l。根据文献[69]可知铁屑还原 Cu^{2+}时温度不应大于 40℃，本实验中的条件符合这个标准。同时，反应中铁屑的加入量也超出了还原铜的理论用量。

在温度为 40℃，M_{Fe}:M_{Fe3+}为 1:1 的条件下，研究反应时间对铜的置换率的影响，结果见图 3.11。

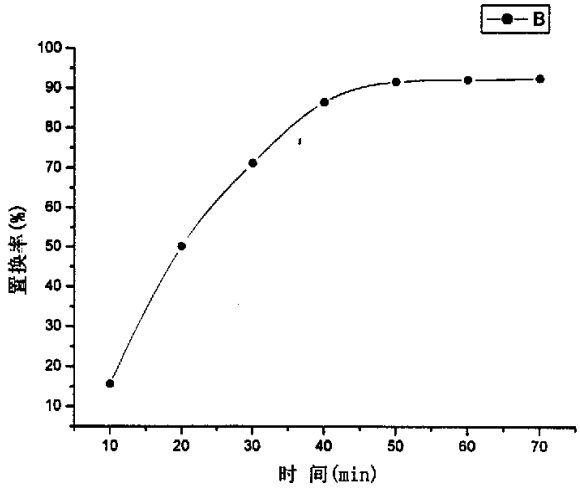


图 3.11 不同时间铜的置换率

Fig.3.11 Replacement rate of the copper of different time

由图 3.11 可知，在前 40min 中内，铜的置换率随着时间快速升高，40min 过后铜的置换率随反应时间升高变慢。依据前面对 Fe^{3+}的还原率的分析确定的条件，60 分钟后溶液中 Cu^{2+}浓度为 0.026g/l，其置换率为 91.2%。

3.3.4.2 银的还原研究

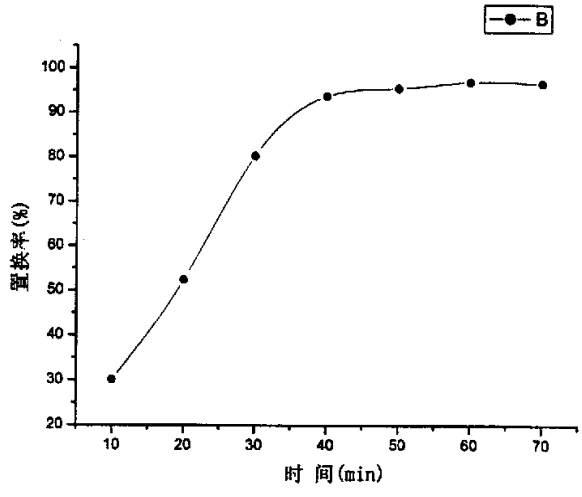


图 3.12 不同时间银的置换率

Fig.3.12 Replacement rate of the silver of different time

硝酸氧化结束后得到的滤液中 Ag^{+}浓度为 3.22mg/l，本实验对温度 40℃、M_{Fe}:M_{Fe3+}为 1:1 的条件下反应时间对银的置换率的影响作了一些研究，结果见图 3.12。

图 3.12 为不同时间银的置换率。

从图 3.12 可以看出，银的置换率随着时间的增加呈上升趋势。在前 40min 里，银的置换率随时间升高的比较快，已超过 90%，过了 40min 银的置换率升高的比较慢，基本上没有变化。60min 时银的置换率为 96.9%。

3.3.5 砷等有害元素的去除研究

砷、铅是对人体有害的元素，在硫酸亚铁溶液去制备氧化铁红之前，必须去除这些有害元素。

3.3.5.1 砷元素的去除

砷的存在形式不同，去除它的方式也不同。湖南大学的牛秋雅[63]以一种特殊的含砷溶液“铟冶金浸出液”为研究对象，采用选择性硫化除砷的工艺。在某一特定的酸度下，用可溶硫化物去除铟冶金浸出液的砷，生成的硫化砷用作制雌黄的原料，除砷率达到 99%。昆明理工大学的熊大民[64]采用焙烧法去除高砷金矿中的砷，在氢气或氮气条件下加热焙烧高砷金矿，获得不错的效果。

本实验所用尾渣中的砷在氧化过程中被氧化，溶液中以砷酸根的形式存在，在还原反应进行前必须除去砷。砷化合物的溶度积数据表明[65-67]，砷酸铁是难溶的物质，且砷酸铁在 PH<3[68]以沉淀的形式稳定存在。因此，在实验中可以加氨水作为中和剂调 PH 值去除有害元素砷。

在常温下，用浓度为 1%的氨水调溶液的 PH 值，测的不同 PH 下溶液中砷的含量见表 3.3。

表 3.3 不同 PH 下溶液中砷的含量

Table3.3 Content of arsenic of the solution under different PH

PH	小于 1	1-2	2-3	大于 3
砷元素的含量 (mg/l)	200	0.52	0.44	0.39

从表 3.3 可以看出，在 PH 调到 1-2 的时候，溶液中砷的含量已经很少了，再增加 PH 值砷的含量变化很小。

3.3.5.2 铅元素的去除

预处理实验中，铅形成了化合物硝酸铅，根据[70]可知它一种非常难溶的化合物（常

温下的溶度积为 2.5×10^{-9})。元素铅留在氧化渣里面，提完金后可以用电解法制得金属铅。

3.4 小结

本节对硝酸氧化预处理和铁屑净化还原进行了研究探讨，得出如下结论：

(1)硝酸氧化氰化尾渣的最佳工艺条件：

氧化初始温度：80℃

硝酸初始浓度：30%

原料配比（硝酸和氰化尾渣的质量比）：3:1

氧化时间（加料完毕后）：30min

在此条件下，氧化率为 90.06%，尾渣中的黄铁矿被有效氧化。氧化渣送到冶炼厂提金。

(2)铁屑净化还原的最佳工艺条件：

反应温度：40℃

反应时间：60min

M_{Fe}:M_{Fe3+}：1:1

在此条件下，三价铁离子的还原率达到 100%，得到透明的蓝绿色硫酸亚铁溶液。铜的置换率为 91.2%，银的置换率为 96.9%。反应后的溶液中加入少量硫酸，调溶液的 PH 值在 2 以下，防止在存放的过程中，溶液中的二价铁氧化成三价铁，对下面工序中生成的晶种的质量产生不好的影响。

(3)还原反应进行之前，用氨水调节溶液的 PH 值到 1-2 除去有害元素砷。

设计了预处理的工艺路线，并对工业生产中出现的问题进行了表述并提出了相应的解决建议。

4 铁红的制备实验

4.1 晶种制备的实验

4.1.1 温度对晶种质量的影响

实验中控制溶液体积为 300ml，溶液 PH 值为 9~10，空气通入量为 0.1m^3/h，硫酸亚铁浓度为 20g/l，然后选取 15℃、25℃、35℃和 45℃几个点作为研究对象，研究温度对 Fe^{2+}的转化率、晶种色相和物相的影响。

温度对 Fe^{2+}的转化率的影响见图 4.1。

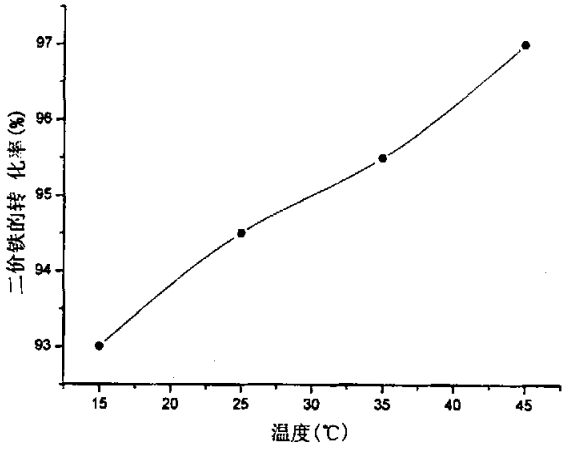


图 4.1 晶种制备中温度对 Fe^{2+}转化率的影响

Fig.4.1 Influence of temperature of production of inoculating crystal on the translating ratio of Fe^{2+}

由图可知，随着温度的升高，二价铁的转化率显著提高。原因是温度的升高加速了溶液中反应的进行，使二价铁转化成为形成晶种的物质。

不同温度下，生成晶种的色相如表 4.1。

表 4.1 不同温度下生成晶种的色相

Table4.1 The color of inoculating crystal growing at different temperature

温度(℃)	15	25	35	45
色相	鲜红棕色	红棕色	黑红棕色	黑色

由表 4.1 可知，温度对晶种制备的影响是很明显的。低温得到鲜亮的红棕色晶种，随着温度的升高晶种颜色变深，当温度达到 45℃时，晶种的颜色已经变成黑色，这种颜色的晶种不能在后面的二步氧化过程中长大成为氧化铁红颜料粒子。

对 15℃和 45℃下，生成的晶种进行物相分析见图 4.2。

从图 4.2 中可以看出，a、b 两图中都有明显的衍射峰，说明它们都是晶型结构。a 中的衍射峰较宽，图谱数据显示其为 α—FeOOH；b 中的衍射峰强度较大，衍射峰较窄，图谱数据显示其为 Fe_3O_4。研究发现，温度增加的过程，实际上是晶种物相发生变化的过程，随着温度的增加，晶种物相从三氧化二铁向四氧化三铁转变。这种变化表现在外观上就是晶种色相从鲜红棕色向黑色逐渐转变。根据 Sherrer 公式，其他条件不变的情况下，衍射峰越宽，说明物质的粒子粒径越小。从衍射峰的宽度上可以看出，低温下形成的晶种物质的粒径远小于高温下形成晶种物质的粒径。因此，根据对不同温度下生成晶种的色相和物相的分析，可以得出用氨水滴定硫酸亚铁溶液生成的铁红晶种的成分是 α—FeOOH，其合适的反应温度为 15℃左右，温度过高会生成铁黑晶种。

4.1.2 PH 值对晶种质量的影响

实验中，选取 8~9、9~10、10~11、11 以上几个段作为实验对象，其他试验条件为反应溶液 300ml，温度 15℃左右，空气通气量 0.1m^3/h，硫酸亚铁浓度 20g/l，研究了 PH 值对晶种色相和物相的影响。

首先，研究 PH 值对晶种色相的影响，其结果见表 4.2。

表 4.2 不同 PH 值范围内生成晶种的色相

Table4.2 The color of inoculating crystal growing under different PH

PH 值	8~9	9~10	10~11	11 以上
色相	橘红色	红棕色	深红棕色	棕黑色

由表 4.2 可以看出，随着 PH 值的升高，生成晶种的色相由浅变深。PH8~9 时，生成橘红色的悬浮液，当 PH 值到 11 以上时，生成棕黑色的悬浮液。同 4.1.1 中分析的情况一样，高 PH 下生成的晶种也不能生成铁红。低 PH 值下生成的晶种在二步氧化过

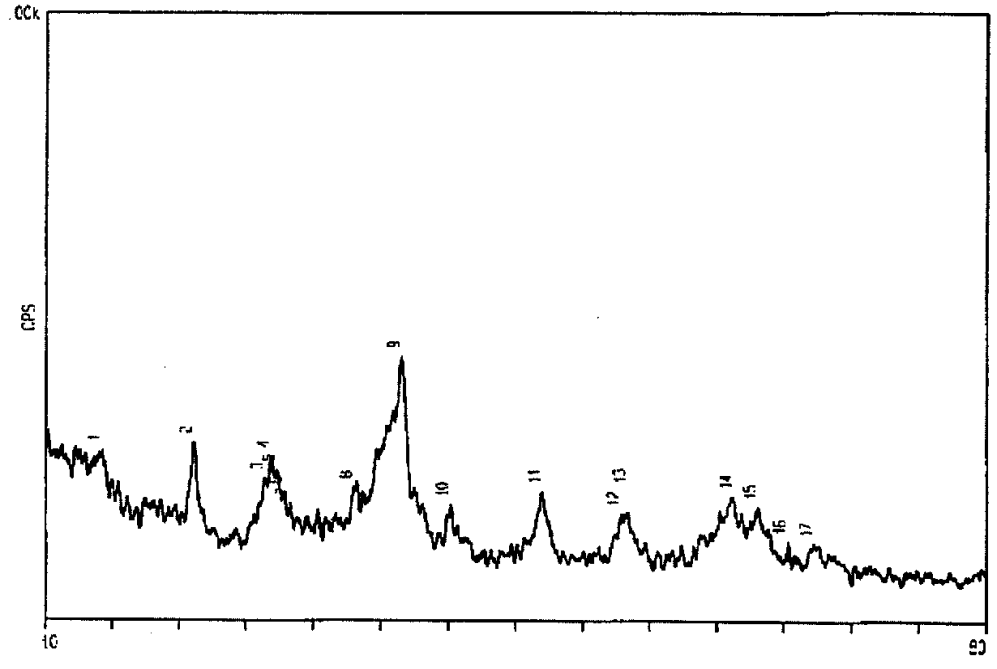


图 4.2(a) 15℃生成晶种的 X-射线衍射图

Fig.4.2(a) XRD pattern of inoculating crystal growing at 15℃

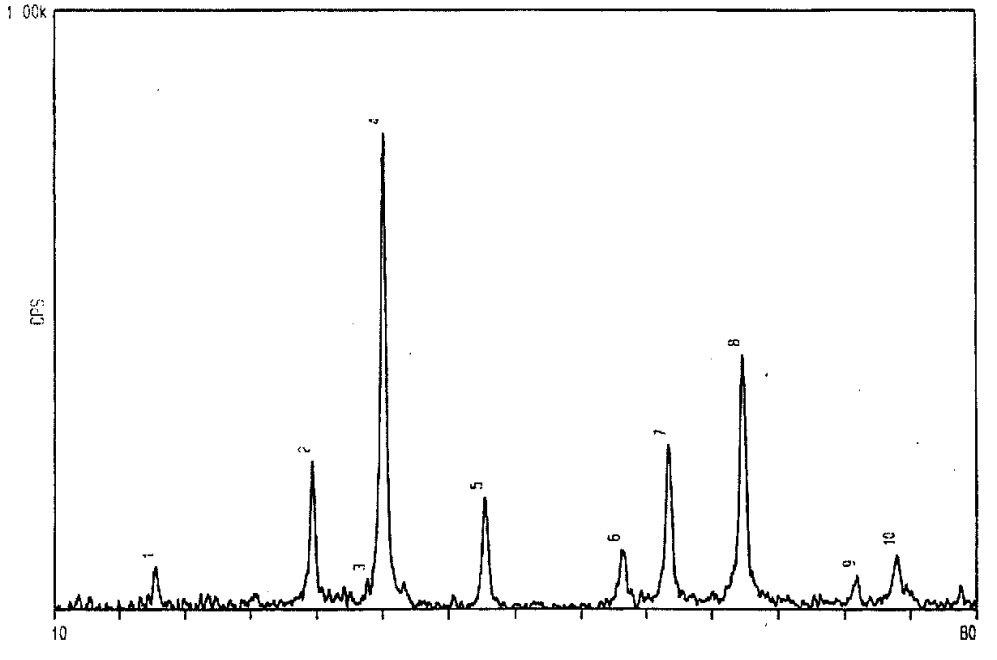


图 4.2(b) 45℃生成晶种的 X-射线衍射图

Fig.4.2(b) XRD pattern of inoculating crystal growing at 45℃

程中生成铁黄。

PH 值为 8~9 时，生成晶种的物相进行 XRD 分析，结果见图 4.3。

由图 4.3 可以看出，衍射曲线中有明显的衍射峰，说明它是晶型结构。由于图中的衍射峰很多，根据图谱分析其主要的物相是 δ —FeOOH。进一步的实验，二步氧化过程中，PH 值 8~9 条件下生成的晶种在继续长大的过程中颜色逐渐变黄，最终生成了铁黄，而在 PH 值 9~10 条件下生成的晶种继续长大成为氧化铁红颜料。因此，晶种制备过程中适宜的 PH 值为 9~10，PH 值过高或过低都将对铁红的生成造成巨大的影响。

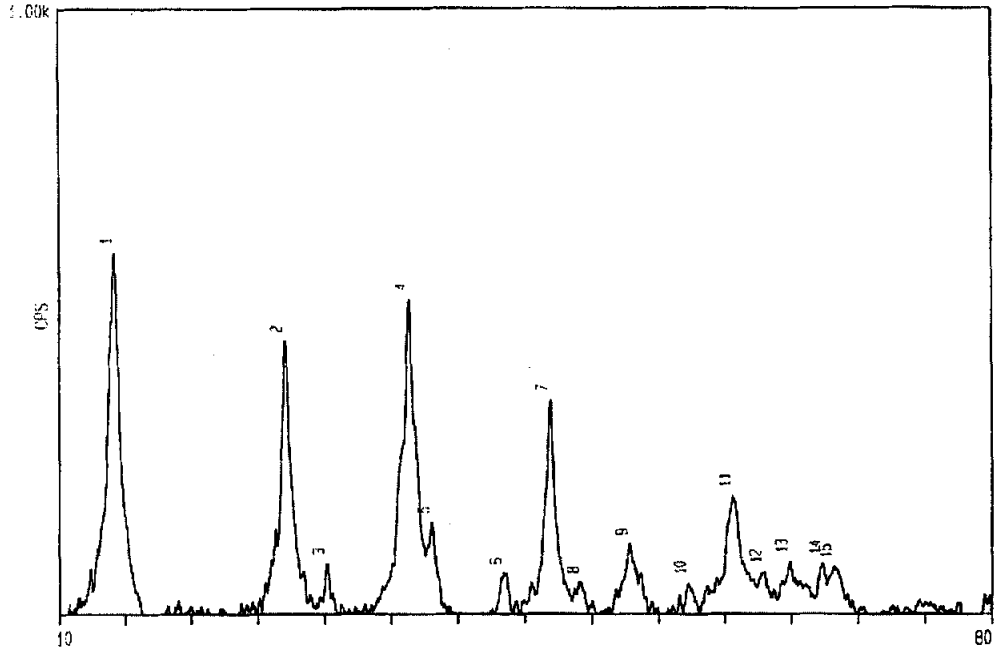


图 4.3 PH 值 8~9 范围内生成晶种的 X-射线衍射图

Fig.4.3 XRD pattern of inoculating crystal growing under PH 8~9

4.1.3 空气通入量对晶种制备的影响

在反应溶液 300ml、温度 15℃左右、PH 值 9~10、硫酸亚铁浓度 20g/l 的条件下，选取 0.04m^3/h、0.1m^3/h、0.14m^3/h、0.2m^3/h 几个点作为研究对象，研究探讨了空气通入量对晶种制备的影响。

首先，分析空气通入量对 Fe^{2+}浓度的影响，结果见图 4.4。

从图 4.4 上可以看出，随着空气通入量的加大，二价铁离子转化率显著增加。这是因为，随着通气量的增加，溶液中参加反应的 O_2 量增多，加快了反应的进行，从而使溶液中尽可能多的二价铁参加反应转化成形成晶种的物质。

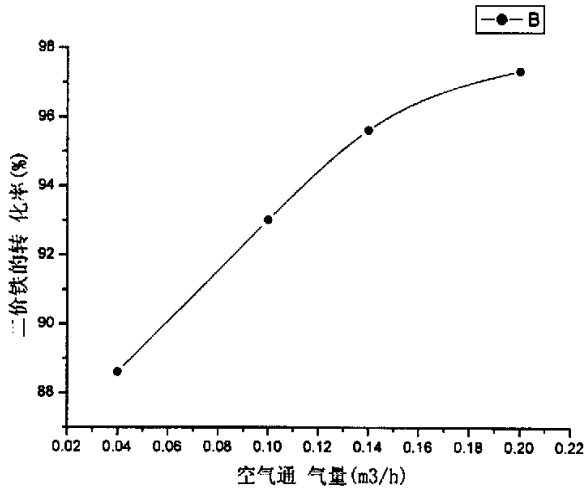


图 4.4 空气通入量对 Fe^{2+} 影响

Fig.4.4 Influence of amount of air on the translating ratio of Fe^{2+}

空气通入量对晶种色相的影响见表 4.3。

表 4.3 不同通气量生成晶种的色相

Table4.3 The color of inoculating crystal growing at different amount of air

空气通入量（m^3/h）	0.04	0.1	0.14	0.2
色 相	黑 色	鲜 红 棕 色	红 棕 色	暗 红 棕 色

从表 4.3 可以看出，随着空气通入量增加，晶种的颜色从黑色逐渐变为红棕色，但是空气通入量增加过高，晶种的颜色从鲜红棕色变为暗红棕色。

空气通入量对晶种物相的影响，如图 4.5。

由图 4.5 可以看出，a、b 两图中都有明显的衍射峰，说明它们都是晶型结构。a 图中的衍射峰，图谱数据显示其为 α —FeOOH；b 图中的衍射峰，图谱数据显示其为 Fe_3O_4。通过物相分析可以看出，空气通入量小时，反应生成铁黑晶种。主要是因为空气通入量小，反应进行的比较缓慢，氢氧化亚铁胶体氧化转为三氧化二铁的速度比较慢，来不及反应的氢氧化胶体可能会和反应生成的三氧化二铁反应生成四氧化三铁晶核。空气量大时，生成的晶种的物相还是 α —FeOOH，颜色变暗主要是因为通气量过大会使大量的形成的晶核因过多的摩擦而形状各异，根据光学原理可知，其反射光的能力下降，因此

其外观颜色显的比较暗。所以，根据以上分析，确定晶种制备过程中最佳的空气通入量为 0.1m^3/h。

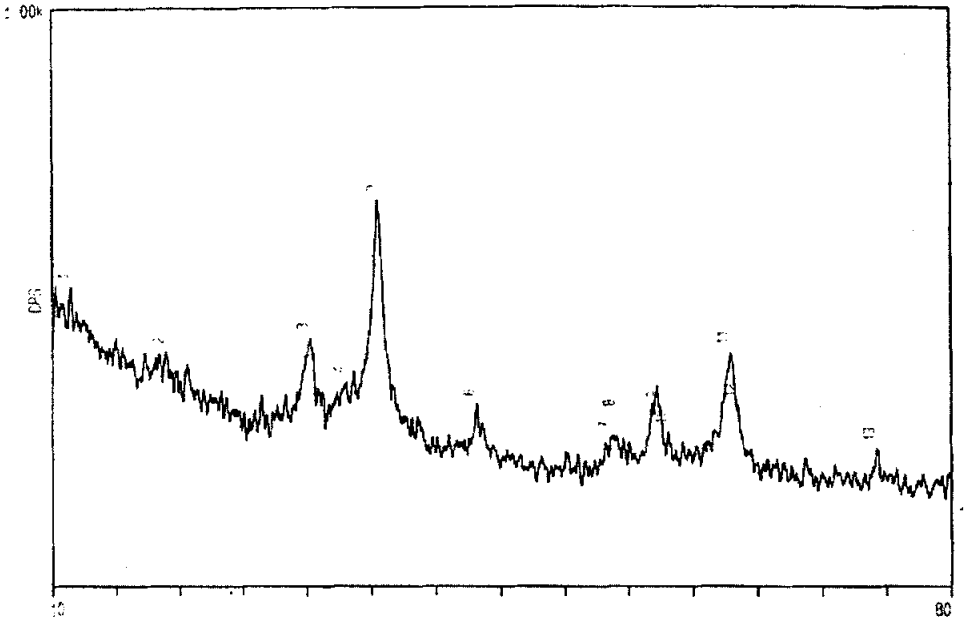


图 4.5(a) 0.1m^3/h 的气量下生成晶种的 X-射线衍射图

Fig.4.5(a) XRD pattern of inoculating crystal growing at 0.1m^3/h

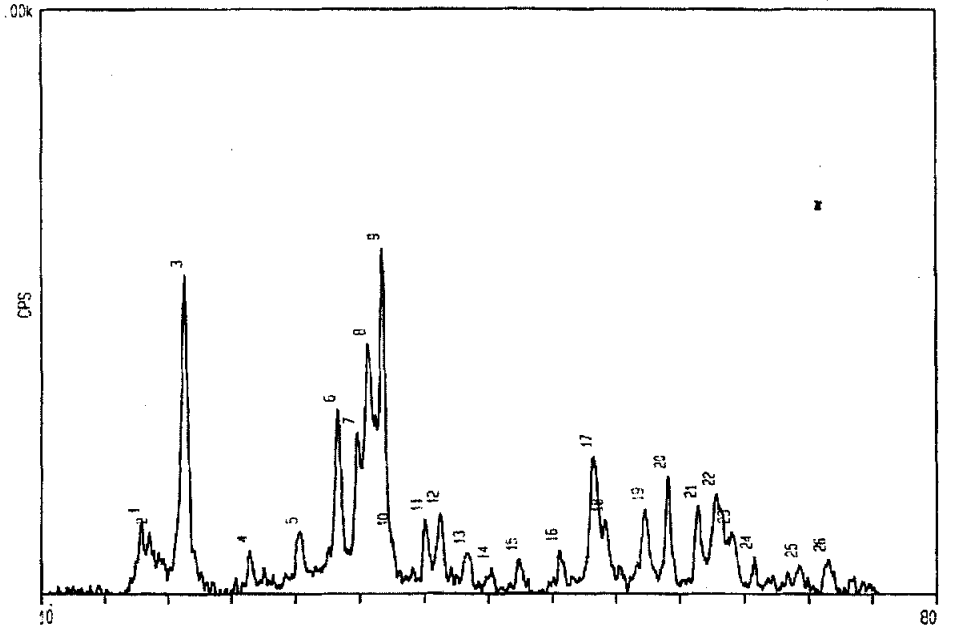


图 4.5(b) 0.04m^3/l 的气量下生成晶种的 X-射线衍射图

Fig.4.5(b) XRD pattern of inoculating crystal growing at 0.04m^3/h

4.1.4 硫酸亚铁浓度对晶种制备的影响

实验中取 10g/l、20g/l、30g/l、40g/l 几个点作为研究对象，其它实验条件为溶液体积 300ml，温度 15℃左右，PH 值 9~10，空气通入量 0.1m^3/h，研究硫酸亚铁浓度对晶种制备的影响。

硫酸亚铁浓度对 Fe^{2+}的转化率的影响，见图 4.6。

从图 4.6 中可以看出，随着硫酸亚铁浓度的增加，二价铁的转化率逐渐下降。说明随着硫酸亚铁浓度的增加，铁的利用率在降低。

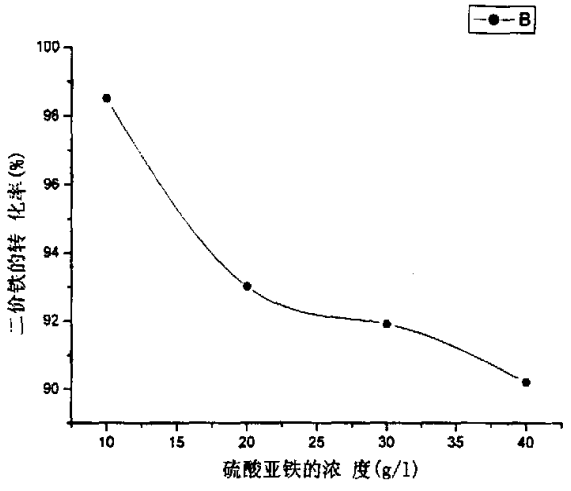


图 4.6 硫酸亚铁浓度对 Fe^{2} 的转化率的影响

Fig.4.6 Influence of ferrous sulfate concentration on the translating ratio of Fe^{2+}

硫酸亚铁浓度对晶种色相和物相的影响分别见表 4.4 和图 4.7。

从表 4.4 中可以看出，随着硫酸亚铁浓度的升高，生成晶种的色相由红棕色逐渐变为黑色。

表 4.4 不同硫酸亚铁浓度条件下形成晶种的色相

Table4.4 The color of inoculating crystal growing at different $FeSO_4$ concentration

硫酸亚铁浓度 (g/l)	10	20	30	40
色 相	红棕色	红棕色	暗红棕色	黑 色

图 4.7 中衍射曲线有明显的衍射峰，说明它是晶型结构，图谱数据显示其为 Fe_3O_4。说明随着硫酸亚铁浓度的升高，生成的晶种的物相发生了变化，此晶种不能用来进行二

次氧化制备铁红颜料。硫酸亚铁浓度低，可以生成铁红晶种，但是如果浓度太低的话，晶核的生成速度小于晶核的成长速度，形成晶核的粒径会比较大，在二步氧化中很快长大，因此会影响最终生成的铁红颜料的性能。所以，晶种制备过程合适的硫酸亚铁浓度为 20g/l。

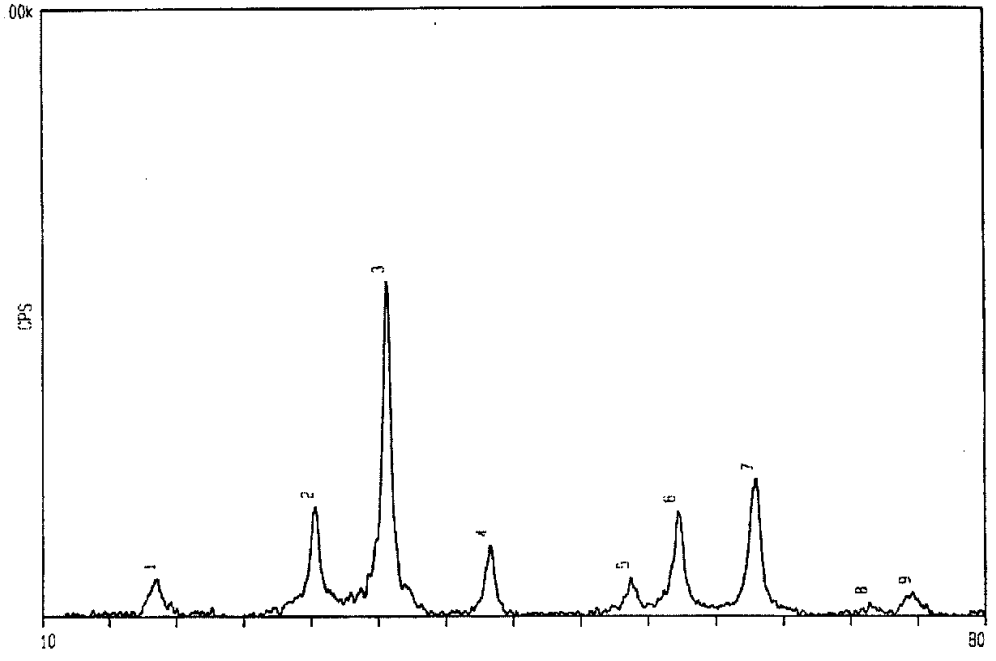


图 4.7 硫酸亚铁高浓度下生成晶种的 X-射线衍射图

Fig4.7 XRD pattern of inoculating crystal growing at high $FeSO_4$ concentration

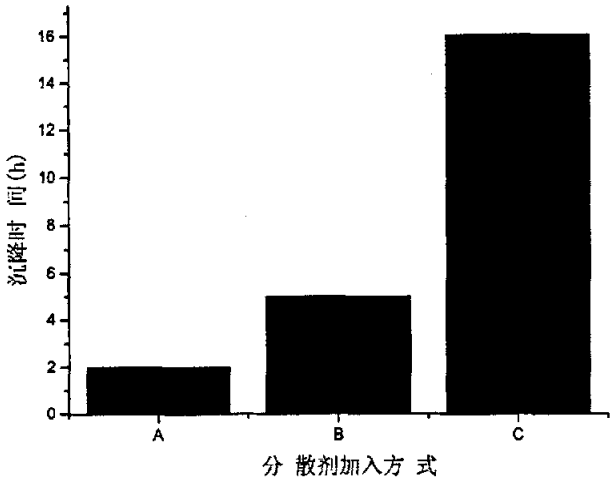
4.1.5 分散剂对晶种制备的影响

在实验中，选用酒石酸作分散剂，其用量为溶液中硫酸亚铁质量的 1%，其它实验条件为溶液体积 300ml，温度 15℃左右，PH 值 9~10，空气通入量 0.1m^3/h，硫酸亚铁浓度 20g/l，研究分散剂对晶种制备的影响。

分散剂的添加方式对晶种悬浮液的影响，见图 4.8。

从图 4.8 可以看出，在氨水调 PH 值生成氢氧化亚铁胶体后加入分散剂酒石酸，最后生成的晶种的悬浮液的沉降时间最长。说明此种分散剂的添加方式使晶种悬浮液的分散效果最好。

分散剂的分散效果见图 4.9(a)。图 4.9(b)是不加分散剂的。图 4.9(a)中的晶核分布比较均匀，形貌比较统一，而图 4.9(b)中的晶核分布杂乱无章，形貌比较复杂。比较上面的两幅透射图像，可以看出加入的分散剂不但起到了分散晶核避免其团聚的作用



A：全部反应完后加入

B：氨水调 PH 前加入

C：氨水调 PH 后加入

图 4.8 不同分散剂添加方式下生成晶种悬浮液的沉降时间

Fig.4.8 Suspending time of inoculating crystal with different way of adding the dispersant



图 4.9(a) 加分散剂的晶种的透射电镜

Fig.4.9(a) TEM pattern of inoculating crystal with the dispersant



图 4.9(b) 不加分散剂的晶种的透射电镜图

Fig.4.9(b) TEM pattern of inoculating crystal without the dispersant

而且对晶核的生长起了一定的作用，使晶核向着规则的形状生长，对于最后生成粒度分布比较均匀的纳米氧化铁红颜料起到重要的作用。

4.2 铁红生成的实验

晶种制备工序中制得的晶核，并不具有颜料的性能，它需要通过二步氧化（铁红生成）长大成为氧化铁红颜料。把铁红晶种加热，调 PH 值为酸性，然后加入尿素和硫酸亚铁，通空气氧化。影响二步氧化的因素有温度、PH 值、空气通入量、尿素和硫酸亚铁的摩尔比等。

4.2.1 温度对铁红色相的影响

二步氧化中，选取 60~65℃、70~75℃、80~85℃、90~95℃几个段作为研究对象，另外的条件为 PH 值 3~4，空气通入量 0.14m^3/h，尿素和硫酸亚铁的摩尔比为 3.5:1，实验结果见表 4.5。

表 4.5 不同温度范围内生成物质的色相

Table 4.5 The color of substance growing under different temperature

温 度 (℃)	60~65	70~75	80~85	90~95
色 相	黄 色	橘 红 色	鲜 红 色	紫 红 色

从表 4.5 可以看出，随着温度的升高，二步氧化生成物质的色相由浅变深。60~65℃范围内，生成铁黄；80~85℃范围内，生成铁红；温度再升高，反应生成铁红的色光偏紫相。这是因为，在铁红生成的循环反应中，有一个 α—FeOOH 脱水过程，它和温度密切相关。较低的温度下脱水速度慢，晶核逐渐长大成为铁黄颜料。随着温度升高，脱水速度加快，在 70~75℃下由于所得铁红中晶体中含部分的结晶水，颜色偏黄。在较高的温度下，脱水很及时，生成的铁红颜色的饱和度高色光鲜艳。若反应温度维持过高，α—FeOOH 脱水速度加快，使得铁红很快成熟，二步氧化周期短，色光比较偏紫相。因此，通过以上分析，可以确定二步氧化的反应温度应该掌握在 80~85℃范围内为好。

4.2.2 PH 值对铁红色相的影响

实验中，选取 PH 值 2~3、3~4、4~5、5~6 几个范围段作为研究对象，其它反应条件为温度 80~85℃，空气通入量 0.14m^3/h，尿素和硫酸亚铁的摩尔比为 3.5:1，研究二步氧化中 PH 值对生成铁红色相的影响。

实验结果见表 4.6。

表 4.6 不同 PH 值范围内生成物质的色相

Table4.6 The color of substance growing under different PH

PH 值	2~3	3~4	4~5	5~6
色 相	黄 色	鲜 红 色	紫 红 色	暗 红 色

从表 4.6 可以看出，随着反应液中 PH 值的升高，最后生成物质的色相由浅变深。二步氧化在 PH 值 2~3 的范围内进行，最后生成的物质是铁黄，而不是铁红。在 PH 值 3~4 的范围内进行，生成色光比较明亮的铁红。当二步氧化在更高的 PH 值范围内进行时，生成铁红的色相偏深。要获得色光相近的铁红，二步氧化在高 PH 值范围内进行的时间短，使得生成铁红的硬度降低，大大影响了氧化铁红颜料的使用性能。因此，二步氧化在 PH 值 3~4 的范围内进行比较好。

4.2.3 空气通入量对铁红色相的影响

在温度 80~85℃、PH 值 3~4、尿素和硫酸亚铁的摩尔比为 3.5:1 的实验条件下，选取 0.08m^3/h、0.14m^3/h、0.20m^3/h 几个点作为研究对象，研究空气通入量对铁红色相的影响，其实验结果见表 4.7。

表 4.7 不同空气通入量生成物质的色相

Table4.7 The color of substance growing at different amount of air

空气通入量 (m^3/h)	0.08	0.14	0.20
色相	暗红色	鲜红色	黄色

由表 4.7 可以看出，随着空气通入量的增加，生成物质的色相由深变浅，当空气通入量达到 0.2m^3/h 时，生成物质不是铁红而是铁黄。这是因为，空气通入量的大小是和硫酸亚铁的氧化速度密切相关的，当空气通入量小时，硫酸亚铁的氧化速度慢，这就会使尿素水解产生的氨水和溶液中的硫酸亚铁反应生成氢氧化亚铁沉淀，从而影响了铁红的颜色，使它的颜色变暗；当空气通入量过大时，硫酸亚铁的氧化速度过快，这就使反应生成的 FeOOH 来不及脱水，从而使色光变黄得不到铁红，而是生成铁黄。因此，二步氧化中鼓入的空气并不是越多越好，它应存在一个适当的范围。根据实验研究，空气通入量为 0.14m^3/h 时效果还是比较好的。

4.2.4 尿素和硫酸亚铁的摩尔比的确定

晶种制备工序制得晶核的粒径约为几纳米到几十纳米，为硫酸亚铁用量的确定提供了一定的参考基础，再结合二步氧化中铁红的色光的变化，可以确定硫酸亚铁的用量。

尿素和硫酸亚铁的摩尔比对于二步氧化反应液中 PH 值的稳定起到一定的作用。因为尿素水解产生的氨水可以中和硫酸亚铁氧化产生的酸，使反应液的 PH 值保持在一个稳定的范围内。所以，如果想要获得一个稳定的 PH 值范围，必须使尿素水解产生的氨水和硫酸亚铁氧化产生的酸基本上完全中和。

从表 2.4 中，可知尿素在低 PH 下，在 70~100℃内水解的速度很小。而硫酸亚铁在此种条件下氧化的速度比较快。为了能完全中和硫酸亚铁氧化产生的酸，必须增加尿素的投入量。表 4.8 为尿素和硫酸亚铁不同摩尔比下反应液的变化情况。

分析表中的现象可以看出，尿素和硫酸亚铁的摩尔比小时，尿素水解产生的氨水不能够完全中和硫酸亚铁氧化产生的酸，反应液中 H^+浓度的升高，不但造成 PH 值得降低，而且还仰止了硫酸亚铁的氧化，使反应液中的 Fe^{2+}和尿素水解产生的氨水反应生成铁黄。当尿素和硫酸亚铁的摩尔比过大时，尿素水解产生的氨水除了中和硫酸亚铁氧化产

生的酸外，还会和溶液中的来不及氧化的硫酸亚铁反应形成 $Fe(OH)_2$，$Fe(OH)_2$ 会与存在于溶液中的高铁进行加成反应形成铁黑。因此，二步氧化中尿素和硫酸亚铁的最佳摩尔比为 3.5:1。

表 4.8 尿素和硫酸亚铁不同摩尔比下反应液的变化情况

Table4.8 Influence of molar ratio of urea and ferrous sulfate on the solution

尿素和硫酸亚铁的摩尔比	反应液中的变化情况
1:1	PH 值在 2 左右，反应液颜色变黄
2:1	PH 值在 2~3，反应液颜色变黄
3.5:1	PH 值在 3~4，反应液颜色由红棕色逐渐变为红色
5:1	PH 值不断升高，反应液颜色逐渐变黑

4.2.5 表面活性剂对铁红粒度分布的影响



图 4.10(a) 加十二烷基苯磺酸钠处理的铁红的透射电镜图

Fig.4.10(a) TEM pattern of iron oxide red with DBS



图 4.10(b) 不加十二烷基苯磺酸钠处理的铁红的透射电镜图

Fig.4.10(b) TEM pattern of iron oxide red without DBS

在二步氧化结束后，往铁红颜料的悬浮液中加入阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠（其质量为形成晶种的硫酸亚铁质量的 1%），然后用搅拌器搅拌 1 小时后停止，取一部分作透射电镜分析得图 4.10(a)。

图 4.10(b)为没加表面活性剂的铁红的透射电镜图。

比较图 4.10(a)和图 4.10(b)可以看出，图 4.10(a)中的铁红粒子分散性比较好，粒度比较均匀，而图 4.10(b)中的粒子团聚现象比较严重，造成铁红粒子分布极度不均。因此，表面活性剂十二烷基磺酸钠的加入，对铁红粒子的粒度分布确实起到了很大的作用。

4.3 铁红的生成机理

4.3.1 加氨沉淀硫酸亚铁制备晶种的机理

利用氨水作为沉淀剂沉淀硫酸亚铁发生如下反应：

$$2NH_4OH+FeSO_4 \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow +(NH_4)_2SO_4$$

通入空气后，氢氧化亚铁胶体发生氧化反应如下：

$$4Fe(OH)_2+O_2 \rightarrow 4\alpha\text{—}FeOOH+2H_2O$$

4.3.2 尿素水解制备铁红的机理

尿素在水中发生水解，生成的氨水可以均匀的分散在水中。利用这个原理，本实验在二步氧化中用尿素代替氨水制备铁红，减少氨法湿法中由于滴加氨水引起的沉淀分布不均的现象，使生成的氧化铁红颗粒比较均匀。

尿素水解制备铁红的化学反应如下：

$$H_2NCONH_2+H_2O \rightarrow CO_2+2NH_3$$

$$NH_3+H_2O \rightarrow NH_4OH$$

$$4FeSO_4+O_2+6H_2O \rightarrow 4\alpha\text{—}FeOOH+4H_2SO_4$$

$$H_2SO_4+2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2SO_4+2H_2O$$

$$2\alpha\text{—}FeOOH \rightarrow \alpha\text{—}Fe_2O_3+H_2O$$

4.3.3 表面活性剂的作用机理

表面活性剂十二烷基苯磺酸钠的加入，起到了分散氧化铁红颗粒的作用。其作用机理和实验原理中所分析的一致，亲水基磺酸根阴离子被吸附在水和氧化铁红颜料粒子的表面上，非极性十二烷基的取向是远离颜料表面的，形成的单分子铁皂亲油基则伸向水中，使颜料呈疏水性，从而起到分散颜料和提高颜料性能的作用。

4.4 氧化铁红产品的检测结果

4.4.1 铁红产品的质量检测

主含量（以 Fe_2O_3 计）%：>92

吸油量（g/100g）：32~42

色光与标样比：近似

相对着色力与标样比（%）：≥95

105℃挥发分（%）：≤3.5

水萃取液 PH：6~7

水溶物（%）：≤0.5

筛余物（过 45μm 方孔筛）%：≤0.1

4.4.2 氧化铁红的物相组成

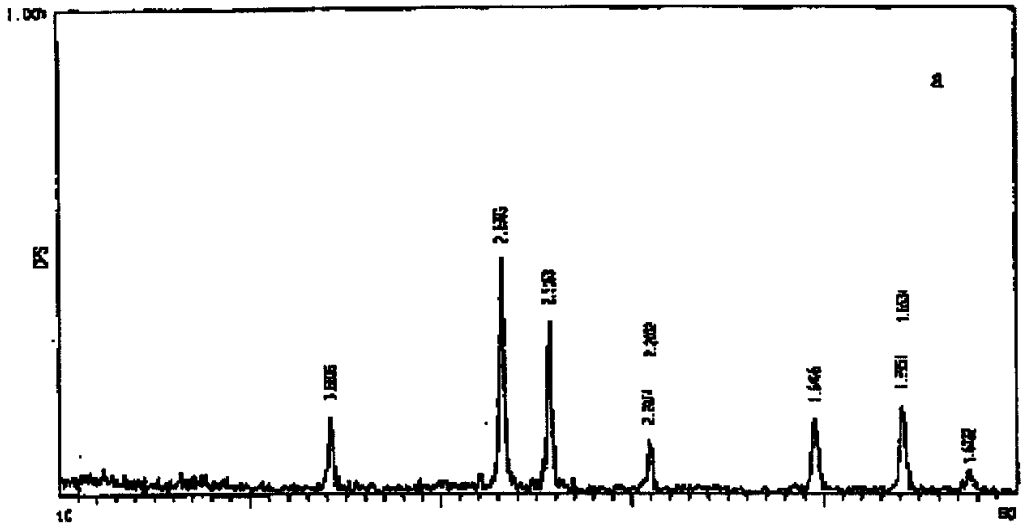


图 4.11 铁红物相的 X-射线衍射图

Fig.4.11 XRD pattern of iron oxide red

图 4.11 为制得铁红产品的 X-射线衍射图，从图谱数据可以读出其物相为 α —Fe_2O_3。

4.4.3 氧化铁红的粒度分布

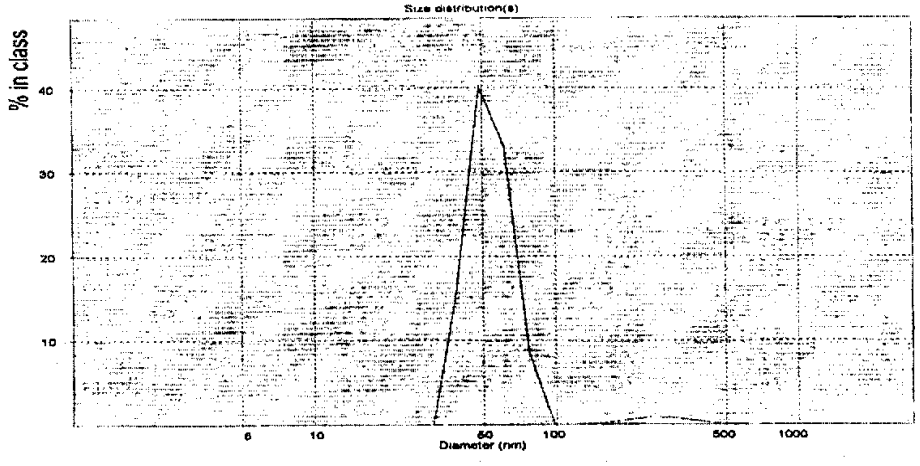


图 4.12 铁红产品的粒度分布

Fig.4.12 The size of iron oxide red

图 4.12 为自制铁红样品的粒度分布，从图中可看出其粒度分布范围比较窄且绝大部分都在 100nm 范围内。

4.4.4 铁红的形貌

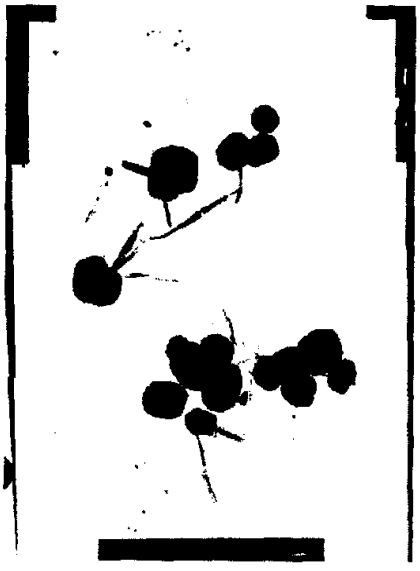


图 4. 13 铁红的透射电镜图

Fig.4.13 TEM pattern of iron oxide red

图 4. 13 为实验制备的纳米铁红的形貌，均匀沉淀法制备的铁红粒子的形状为球形。

4.5 铁红的工业生产设计及生产概况

4.5.1 工艺设计

根据铁红制备过程中各个影响因素的研究分析，制定了氧化铁红颜料生产的工艺路线：

(1)常温下，在晶种制备的反应容器中加入 20g/l 的硫酸亚铁溶液，用一定浓度的氨水调溶液的 PH 值到 9~10，加分散剂搅拌均匀后通空气进行氧化，待溶液中的 PH 值降到 9 以下时停止充气。

(2)把制得的晶种泵入二步氧化反应器，加水调到一定容积后，然后加热，在加热的过程中用硫酸调溶液的 PH 值到 3~4，待温度升高到 80~85℃时通入空气，然后按照尿素和硫酸亚铁的摩尔比往反应溶液中分批次加入，使反应液的 PH 值稳定在 3~4。待铁红的色光达到所要求的色光时停止充气，然后往里面加入十二烷基苯磺酸钠，搅拌一

段时间后停止。

(3)对制备的铁红过滤、洗涤、干燥和研磨，得到成品。滤液经过蒸发浓缩制的副产品硫酸铵，蒸发冷凝水可以在进入洗涤工序循环利用。

铁红制备的工艺流程图如下。

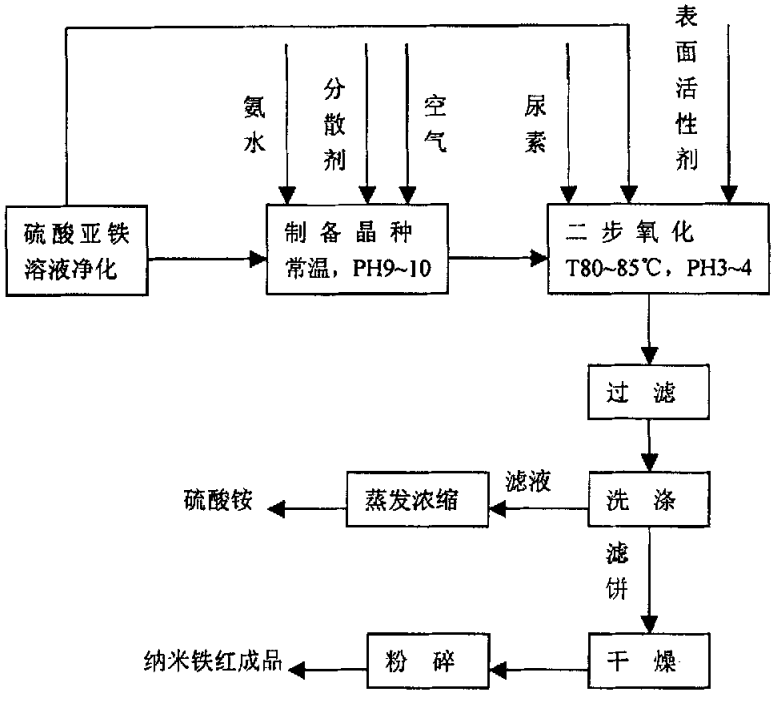


图 4. 14 铁红生产的工艺流程图

Fig.4.14 Process flowsheet of production of iron oxide red

4.5.2 生产概况

蓬莱金冶纳米材料有限公司根据设计的工艺路线，进行了试生产。初步试产结果为：日产铁红颜料近 10 吨，硫酸铵肥料约 20 吨。

4.5.3 铁红生产中存在的问题及解决的建议

4.5.3.1 铁红生产中存在的问题

(1)铁屑还原过滤后制得的硫酸亚铁溶液中含有一些悬浮物质，严重影响铁红晶种的质量。

(2)有些时候制得的氧化铁红颜料的品位较低。

(2)硫铵母液含有一些铁红粒子，蒸发浓缩形成的硫酸铵呈现微红色。

4.5.3.2 解决的建议

(1)对铁屑还原反应后的溶液进行多次过滤，除去比较细小的铁屑还原的杂质。在滤液中加入一定量的絮凝剂沉淀出不能被滤下的极细小颗粒。

(2)在氧化和还原工序加强控制，除去影响铁红品位的物质。

(3)在硫铵母液进入浓缩阶段以前，把它放入浓密机沉淀一段时间，使母液中的铁红粒子沉淀下来。

4.6 小结

本节研究探讨了铁红的制备过程中各个因素的作用，并确定各个因素的最佳的参数值为：

(1)晶种制备过程

温度：15℃左右

PH 值：9~10

空气通入量：0.1m^3/h

硫酸亚铁浓度：20g/l

分散剂酒石酸（硫酸亚铁用量的 1%）的加入方式：加氨水调 PH 后加入

在以上条件下，可以制得颜色比较鲜艳，粒径比较小，粒度分布比较均匀的晶核，为制得性能比较优良的纳米氧化铁红颜料提供了基础。

(2)二步氧化过程

温度：80~85℃

PH：3~4

空气通入量：0.14m^3/h

加入尿素和硫酸亚铁的摩尔比：3.5:1

表面活性剂十二烷基苯磺酸钠（制备晶种的硫酸亚铁用量的 1%）的加入，对生成铁红粒子的粒度分布起了很大的作用。它使铁红粒子的粒度分布比较均匀。

另外，本节还介绍了铁红工业生产的工艺设计，铁红工业生产中出现的问题，并提出了一些解决问题的建议。

5 结 论

本文以蓬莱黄金冶炼厂的金矿氰化尾渣为原料，研究了氰化尾渣提金和制备纳米氧化铁红颜料的新工艺，开辟了综合利用金矿氰化尾渣的新途径。主要对氰化尾渣的预处理、预处理液的净化、晶种制备及铁红生成几个方面进行了系统的研究，结合以往国内外氰化尾渣综合利用和铁红制备的经验，首次提出硝酸氧化预处理尾渣提金和均匀沉淀法制备铁红的工艺。

(1)以金矿氰化尾渣为原料，用硝酸进行氧化预处理，设计正交实验，考察了氧化初始温度、硝酸氧化初始浓度、原料配比对硝酸氧化率的影响，得出原料配比是影响氰化尾渣氧化率的最主要因素，并确定了氧化预处理的最佳工艺条件是氧化初始温度为 80℃，硝酸初始浓度为 30%，原料配比（硝酸和氰化尾渣的质量比）为 3:1，氧化时间（加料完毕后）为 30min。在此条件下，氧化率为 90.06%，尾渣中的黄铁矿被有效氧化，富集金的氧化渣送去提金。

(2)以铁屑为原料还原氧化滤液，设计正交实验考察了温度、铁屑用量和反应时间对三价铁还原率的影响，确定铁屑还原的最佳工艺条件是反应温度为 40℃，反应时间为 60min，M_{Fe}:M_{Fe3+}（M_{Fe3+}表示参加反应的氧化滤液中 Fe^{3+}的质量）为 1:1。在此条件下，三价铁离子的还原率达到 100%，铜的置换率为 91.2%，银的置换率为 96.9%，有害元素砷和铅被出去。还原液过滤得到透明澄清的蓝绿色的硫酸亚铁溶液，用该硫酸亚铁溶液制备纳米氧化铁红工艺简单，产品质量比较好，既提高了氰化尾渣的利用价值，同时还起到治理污染，保护环境的作用。

(3)通过对晶种制备过程中各因素的分析，确定了制备晶种的最佳工艺条件为温度 15℃左右，PH 值 9~10, 空气通入量为 0.1m^3/h，硫酸亚铁浓度为 20g/l。此外，选用酒石酸作为分散剂(用量为硫酸亚铁用量的 1%)，先用氨水调硫酸亚铁溶液的 PH 到达 9~10，然后再加入分散剂搅拌均匀。通过对影响晶种制备的因素的研究发现，低温得到红棕色晶种，随着温度的升高晶种颜色变深，45℃时变黑，经 XRD 分析其物相已变为 Fe_3O_4；PH 值低时生成橘红色晶种，XRD 分析其物相为 δ—FeOOH，PH 过高时晶种颜色变黑；空气通入量偏小时得到的晶种颜色发黑，XRD 分析其物相是 Fe_3O_4，空气量偏大生成的晶种色相偏暗；硫酸亚铁浓度越大，生成的晶种色相越暗，40g/l 时晶种物相已发生变

化成为 Fe_3O_4，浓度过低造成晶种稀薄，色相不鲜；生成 $Fe(OH)_2$ 胶体后再加入分散剂的方式对于铁红晶种的分散效果最好。

(5)二步氧化最佳的工艺条件为：温度为 80~85℃，PH 为 3~4，空气通入量为 0.14m^3/h，加入尿素和硫酸亚铁的摩尔比为 3.5:1。研究发现，二步氧化过程中，温度偏低、PH 值偏低、空气通入量过大、尿素和硫酸亚铁摩尔比偏低几种情况下生成物色光变黄，不能得到铁红，而在温度过高、PH 值偏高、空气通入量偏小、尿素和硫酸亚铁摩尔比过高几种情况下生成物色光变黑，也不能得到铁红。经过对氧化铁红成品的 TEM 分析，可以看出表面活性剂十二烷基苯磺酸钠的加入对生成的氧化铁红的粒子分散起了一定的作用，避免了氧化铁红粒子大范围的团聚，使氧化铁红的粒度分布比较均匀。

(6)XRD 分析实验制备的铁红的物相是 α —Fe_2O_3，TEM 分析铁红粒子的形貌为球型，粒度分析得实验制备的铁红的绝大多数粒子在 100nm 以内且分布比较均匀。

(7)分别对加氨沉淀硫酸亚铁制备晶种的机理、尿素水解生成铁红的机理和表面活性剂的作用机理进行了研究，得出了均匀沉淀制备纳米氧化铁红的反应机理。

(8)设计了尾渣预处理的工业生产工艺，针对工业试生产中出现的输浆管道堵塞、预处理过程的液泛、滤液含有悬浮物的问题提出了几点合理化的建议。

(9)设计铁红工业生产的工艺，表述了工业生产中出现的问题，并针对问题提出了相关的建议。

(10)相对于以往的氰化尾渣的利用方法来说，硝酸预处理尾渣能有效去除包裹在金表面的矿物，提高金的回收率。预处理的滤液经铁屑还原后，滤渣可以提铜、提银，滤液作为生产纳米铁红的原料。不但消除了氰化尾渣对环境的污染，而且可以获得巨大的经济效益。

致谢

本学位论文是在李登新老师的亲切关怀和精心指导下完成的，从论文选题到课题的研究都倾注了李老师的心血，在此我向李老师表示衷心的感谢。李老师渊博的知识，严谨的治学态度，踏实的工作作风和谦虚宽厚的为人给我留下了深厚的印象，这一切将使我受益终身。

同时，感谢山东蓬莱金冶纳米材料有限公司的李云平经理和王卫亭工程师提供了实验室，给我提供了一个顺利完成课题的平台。

特别感谢青岛科技大学的韩春蕊同学，青岛海洋大学的郭庆锟同学，蓬莱金冶纳米材料公司的于建英主任和刘新敏实验员，蓬莱黄金冶炼厂的贺宗兴主任，他们对课题的完成提供很大的帮助。

特别感谢我的父母和亲人，他们为我的学业付出了很多，正是由于他们的关爱、理解和支持，我才顺利完成了学业，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，并期望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！

参考文献

1. 邝金才. 氰化尾渣综合回收有价元素初探[J], 黄金科学技术, 2003, 11(4):17-21.

2. 郑晔, 冯国臣, 邹积贞. 大水清金矿氰化尾渣综合回收利用研究[J], 黄金, 1998, 1:43.

3. 石同吉. 氰化尾渣综合回收有价金属的研究与实践[J], 金属矿山, 2002, 3:39-41.

4. 何柱生. 提金废渣的综合利用[J], 宝鸡文理学院报(自然科学版), 1995, 2:40-44.

5. 林海, 菅小东. 氰化尾渣的综合利用[J], 矿产综合利用, 1998, 4:4-6.

6. 孙水裕, 王淀佐, 李柏淡. 硫化矿物无捕收剂浮选基本规律及其分离分离方案的设计[J], 有色金属(选矿部分), 1992, 6:4-8.

7. 林海. 氰化尾渣回收铜、金、银的研究[J], 矿产保护与利用, 1998, 8:44-46.

8. 梁冠杰. 河南某氰化尾渣中有价金属的综合回收[J], 矿产综合利用, 2001, 6:35-37.

9. 张大铸. 综合回收氰化尾渣及尾液的探讨[J], 有色金属(选矿部分), 2002, 5:24-27.

10. 薛光, 于永江. 加压氧化—氰化浸出法从氰化尾渣中回收金[J], 矿产资源综合利用, 2004, 12:48-49.

11. 龚焕高, 印万忠. 岩石矿石浮选—中国黄金生产实用技术[M], 北京:冶金工业出版社, 1998.

12. 冯肇伍. 金精矿氰化尾渣回收铜的研究与实践[J], 有色金属(选矿部分), 2002, 1:17-19.

13. 郭宏, 杨广军, 张景和. 天水金精矿氰化尾渣综合回收铜铅的试验研究[J], 黄金, 1999, 11:35-38.

14. 魏兆民, 张德奎, 郎淳慧. 小口金精矿氰化尾渣综合回收铅的实验研究[J], 吉林冶金, 1996, 4:8-10.

15. 贺政. 氰化尾渣铅锌浮选试验研究[J], 有色金属(选矿部分), 2002, 6:9-12.

16. 王宏军. 超细粒氰化尾渣多金属浮选试验研究及实践[J], 金属矿山, 2003, 7:50-52.

17. 邹积贞, 郭普今, 刘怡芳, 杨晓枫, 赵俊蔚. 从中硫化物高砷矽卡岩型金矿石氰化尾渣中综合回收铜的工艺研究[J], 黄金, 1993, 8:29-32.

18. 张德魁, 李伟, 张英霞. 从浮选粗精矿氰化炭浆法提金尾渣中综合回收铜铅金银的试验研究[J], 吉林冶金, 1991, 1:19-24.

19. 杨宗志. 世界合成氧化铁颜料颜料工业概况(Ⅰ)[J], 涂料工业, 1994, 6:37-41.

20. 黄天源. 国内氧化铁颜料的发展趋势[J], 中国涂料, 1998, 4:9-10.

21. 王佩玉. 氧化铁行业的竞争态势探讨[J], 中国涂料, 1999, 6:10-13.

22. 林治华. 氧化铁颜料性能和应用介绍[J], 上海涂料, 1997, 4:17-24.

23. 林治华. 涂料工业应用的氧化铁颜料[J], 上海涂料, 2000, 3:32-35.

24. 梁海霞. 硫铁矿烧渣制取高纯氧化铁红的研究[D], 湖北武汉:武汉理工大学, 2003.

25. 王之平. 利用硫铁矿烧渣制备透明氧化铁的工艺研究[D], 湖南长沙:中南大学, 2002.

26. 张清辉. 超细氧化铁红颜料粉体的表面改性研究[D], 北京:北京工业大学, 2002.

27. 朱冀良, 吴申年. 颜料工艺学[M], 北京:化学工业出版社, 2002, 27-34, 239-256.

28. 童忠良. 液相合成纳米氧化铁红粉体的方法, 公开号 CN1312224A, 公开日期 2001 年 9 月 12 日.

29. 程文敢. 硫酸法钛白副产硫酸亚铁制取氧化铁红的研究[J], 福建化工, 2000, 2:25-27.

30. 吴兴才, 张秀云, 胡多朝. 矿渣铁系颜料及其酚醛防锈[J], 涂料工业, 1996, 5:27-28.

31. 王彦杰, 田立楠. 硫铁矿渣湿法制备氧化铁红[J], 化工设计通讯, 2003, 29(3):53-55.

32. 郭清白, 白新瑞, 曹永涛. 利用硫铁矿渣生产氧化铁红新工艺[J], 河南化工, 1995, 12:28.

33. 康振晋, 赵若珍. 利用硫铁矿渣制氧化铁颜料[J], 延边大学学报(自然科学版), 1996, 22(3):34-37.

34. 金士威, 易琼, 包传平, 张良钧. 硫铁矿烧渣制高纯氧化铁红的研究[J], 化工矿物与加工, 2003, 12:12-15.

35. 李保民, 周淑文, 刘春梅, 叶化楠. 利用硫铁矿烧渣生产氧化铁红的研究[J], 煤炭加工与综合利用, 1996, 1:34-36.

36. 邹光中, 王国宏, 叶继雄, 程炜, 刘毅, 张卉. 用硫铁矿烧渣制取超细氧化铁红及其改性研究[J], 无机盐工业, 2005, 37(1):40-42

37. 赵业松, 李道和. 从电炉炼钢烟尘中湿法回收氧化锌和氧化铁红[J], 湿法冶金, 1997, 3:54-57.

38. 李仲轩. 炼钢烟尘生产氧化铁红的除硅研究[J], 内蒙古石油化工, 22:21-23.

39. 胡本坚. 利用平炉红尘研制磁材氧化铁红[J], 武钢技术, 1995, 1:54-57.

40. 张利平, 王健春. 浸取法纯化钢厂红尘的应用研究[J], 内蒙古石油化工, 21:24-25.

41. 傅平丰, 张强, 王化军, 常前发, 黎燕华. 炼钢污泥的综合回收与氧化铁红的制备[J], 金属矿山, 2002, 4:61-63.

42. 周苏闽, 王红艳. 用铁泥制氧化铁红[J], 化工环保, 1999, 19:357-360.

43. 冯海, 王富强, 黄涛, 谢慧军, 戴小军. 用铁泥制氧化铁红的研究[J], 宁夏大学学报(自然科学版), 2001, 22(2):215-216.

44. 苏砚溪, 杨纪清. 废硫酸废铁泥的治理利用[J], 化工时刊, 2000, 5:36-37.

45. 张学才, 宋海燕, 姚运金, 陈寿兵. 用工业废铁粉制取铁红[J], 中国矿业大学学报, 2003, 32(1):87-91.

46. 刘克文, 李省云. 酸洗废液生产氧化铁红工艺条件研究[J], 现代化工, 1998, 3:28-29.

47. 宋世谟, 庄公惠, 王正烈. 物理化学[M], 北京:高等教育出版社, 1997, 268-300.

48. 陈经明. 关于硝酸氧化性的探讨[J], 平顶山师专学报(自然科学版), 1995, 9(1):14-17.

49. 张翠香. 硝酸氧化性及还原产物教学初探[J], 黑龙江教育学院学报, 1995, 2:89-90.

50. 陈经涛. 也说浓硝酸与稀硝酸的氧化性[J], 陕西教育学院学报, 1998, 3:76-79.

51. 吴卫国. 大冶铁矿硫精矿提金试验研究[J], 湖北武汉:武汉科技大学, 2003.

52. 宋广君. 重选在脉金矿山的应用[J], 黄金学报, 2002, 12:288-290.

53. 印万忠. 黄金选矿年评[J], 黄金, 2002, 1:27-32.

54. 邱廷省, 卢继美. 重选工艺在有色金属伴生金回收中的应用[J], 南方冶金学院院报, 1995, 3:31-36.

55. 黄礼煌. 金银提取技术[M], 北京:冶金工业出版社, 2001, 8.

56. G·C·阿兰等. 自然金和银金矿浮选评述[J], 国外金属矿选矿, 2002, 1:4-17.

57. 郑玉春. 金的处理工艺及其发展趋势[J], 国外黄金参考(增刊), 2001:1-7.

58. 王华译. 回收金的几种基本工艺[J], 国外黄金参考, 1998, 3-4:15-18.

59. 陈寿椿. 重要无机化学反应[M], 上海:上海科学出版社, 1982, 96.

60. 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M], 北京:北京大学出版社, 1991, 13-15.

61. 张立德. 超细粉体制备技术[M], 北京:中国石化出版社, 2004, 141-144.

62. 王廷吉, 周萍华. 低 PH 值下尿素水解速度规律及应用[J], 江西化工, 1:10-12.

63. 牛秋雅. 砷污染治理及砷资源回收利用的清洁生产新技术研究[D], 湖南:湖南大学, 2001.

64. 熊大民. 高砷金矿预先脱砷及后续工艺试验研究[D], 云南昆明:昆明理工大学, 2001.

65. Robins R A. The Solubility of Metal Arsenates [J], Metall Trans B, 1981, 12:103.

66. Nishimura T, Itoh C T, Tozawa K. Stabilities and Solubilities of Metal Arsenite and Arsenate in Water [A]. Proceedings of Arsenic Metallurgy Fundamentals and Applications [C]. Phoenix, Arizona: The Metallurgy Society, Inc., 1988. 77

67. Krause E, Gokcen N A. Solubility and Stability of Dcorodite, FeAs04 2H20: New Data and Further Discussion [J], American Mineralogist, 1988, 73: 850.

68. 方兆珩，石伟，韩宝玲，夏光祥. 高砷溶液中和脱砷过程[J]，化工冶金，2000，21(4):359-362.

69. 丁明星. 从废铜渣中回收铜的研究[J]，西昌师范高等专科学校学报，2001，13(3):16-17.

70. 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学[M]，北京：高等教育出版社，1997，422.