

含铊硫铁矿生产硫酸过程中铊的排放特性*

王春霖¹ 陈永亨^{2**} 张平² 张永波¹ 王津² 齐剑英³

(1. 广东省环境科学研究院, 环境科学研究中心, 广州, 510045; 2. 广州大学环境科学与工程学院, 广州, 510006;
3. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州, 510655)

摘要 通过焙烧实验探讨了含铊硫铁矿生产硫酸过程中铊的排放特性. 结果表明, 硫铁矿焙烧过程中, 铊排放与焙烧温度、停留时间、焙烧气氛、硫铁矿的粒度等因素有关. 不同的温度条件下, 铊排放率不同, 这主要是与矿石中铊的赋存形态有关; 实验条件下, 550 ℃—950 ℃是 Tl 排放的主要阶段, Tl 排放量约占硫铁矿中总 Tl 的 33.9%. Tl 的排放率随停留时间的增加呈现增大的趋势, Tl 在 10 min 的停留时间内急剧排放, 此阶段为 Tl 排放的主要阶段, 其排放率达到 30.6%. 焙烧气氛对铊的排放存在促进或阻滞的影响, 氧气流量小于 100 mL·min⁻¹时, 铊排放率随氧气流量的增加而增加, 而氧气流量高于 100 mL·min⁻¹时, 铊排放率随氧气流量的增加而减小. 此外, 硫铁矿的粒度对 Tl 的排放也存在一定的影响, 随着硫铁矿粒度的增加, 在相同的时间内 Tl 排放率有降低的趋势.

关键词 铊, 硫铁矿, 焙烧实验, 影响因素, 排放特性.

由于 Tl 中毒事件在全球范围内时有发生^[1], 环境中的铊(Tl)越来越受到人们的关注. Tl 是一种高毒性的重金属元素, 其对哺乳动物的毒性高于汞、镉、铜、铅和锌^[2-3]; 因此在环境监测中被列为优先检测的对象^[4]. Tl 具有亲石、亲硫的特性. 作为亲石元素, Tl 的类质同象主要作为次配位的一价离子进入云母和钾长石中; 作为亲硫元素, Tl 主要以微量元素的形式存在于硫化物中如硫铁矿、闪锌矿和白铁矿^[5-6]. 随着含铊矿产资源开发力度的日益增大, 其所导致的环境 Tl 污染问题日益严重, 有关 Tl 污染的研究也相继展开; 但大多数研究主要集中在环境介质中 Tl 的分布、次生过程中 Tl 的环境地球化学行为及 Tl 污染防治等方面^[7-16], 而有关含 Tl 矿产资源在冶炼过程中 Tl 的转化、迁移行为鲜有报道.

我国拥有丰富的含 Tl 矿产资源, 按相同等级资源相比, 我国 Tl 储量居世界之首^[17]. 其中广东省云浮硫铁矿是我国主要的富铊矿床之一, 据地质报告表明该矿床伴生 Tl 储量达 2000 多吨^[18], 矿石中 Tl 的平均含量为 42 μg·g⁻¹ (其中Ⅲ号和Ⅳ号矿体 Tl 的平均含量达到 53 μg·g⁻¹ 和 46 μg·g⁻¹), Tl 的丰度已到达工业品位, 可综合回收利用^[19]. 云浮硫铁矿年开采量 300 万吨以上, 主要用于制取硫酸, 以云浮硫铁矿石为原料的硫酸厂遍布全国数省, 仅广东省内利用云浮硫铁矿矿石的硫酸厂就有 30 多家, 年消耗云浮硫铁矿石 70 多万吨, 其余均销售到全国各地^[20-21]. 含 Tl 硫铁矿在生产硫酸过程中, 赋存于矿石中的 Tl 便会排放出来. Kotlyar 研究 Tl 在 Si(Ⅲ) 表面的吸附层结构发现, 不同的温度条件下, Tl 是以不同的价态方式进行吸附, 其吸附层结构随温度改变发生变化^[22]. 可见温度条件影响着对 Tl 的生成吸附特性, 但缺乏系统的研究, 尤其有关 Tl 的排放特性研究方面鲜见报道.

本文通过焙烧模拟实验探索了含铊硫铁矿生产硫酸过程中铊化物的生成规律, 确定了焙烧含 Tl 硫铁矿 Tl 排放的影响因素, 得到 Tl 化物生成与焙烧温度、停留时间、焙烧气氛等因素的影响关系. 研究结果不仅可为硫铁矿生产硫酸过程中 Tl 的焙烧转化及污染治理提供理论依据, 而且对我国丰富的含 Tl 矿产资源利用中预防 Tl 污染具有指导意义.

1 实验部分

1.1 实验材料与装置

实验硫铁矿样取自云浮硫酸厂(云浮硫酸厂的硫铁矿来自云浮硫铁矿), 样品研磨过 100 目筛后干

2011 年 1 月 12 日收稿.

* 国家自然科学基金委-广东省人民政府联合基金(U0633001); 国家青年科学基金资助项目(No. 40903044)资助.

** 通讯联系人, Tel: 02039366013, E-mail: chenylheng@eyou.com

燥储存备用. 测定样品前处理所用的试剂均为优级纯, 所用水为超纯水; 实验过程中 Tl 的含量采用 ICP-MS 法进行测定^[23-24].

本实验是在建立的固定管式炉燃烧台(图 1)上完成的. 固定床管式炉燃烧实验台由燃烧系统、配气系统和吸收系统组成. 燃烧系统采用 SK-2-13 型管式电炉, 由 KSY 型可控热电偶智能温控器自动控温, 炉温可在 1500 °C 内根据需要进行设定, 因此能较好地满足实验所需的焙烧温度变化. 配气系统主要是由气体瓶充当, 可模拟不同燃烧气氛. 本实验过程是在供氧的情况下进行. 吸收系统是由串联的多孔玻板吸收瓶充当, 连接管路采用玻璃管.

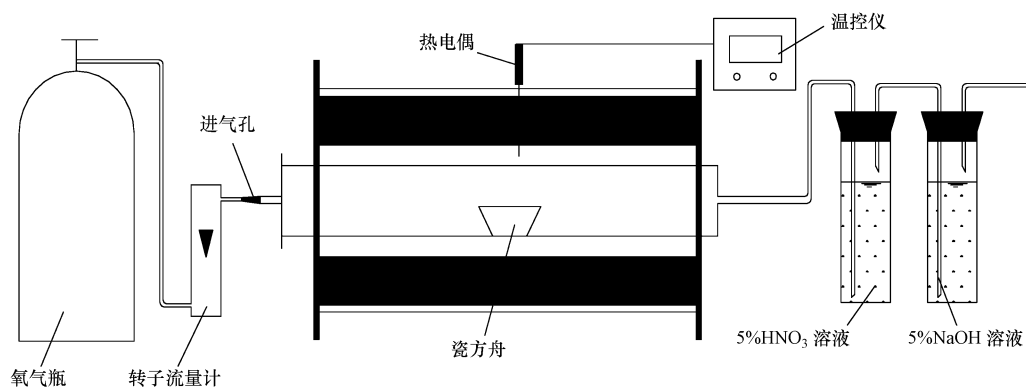


图 1 固定管式炉焙烧实验系统

Fig. 1 Fixed tube furnace of roasting experimental system

1.2 实验方法

实验采用固相平衡法探讨硫铁矿焙烧过程 Tl 化物的生成规律. 将载有适量实验硫铁矿样的瓷方舟送入燃烧管高温区(图 1), 使其在规定的焙烧条件下(焙烧温度、停留时间及燃烧气氛等)焙烧. 焙烧结束后立即取出瓷方舟, 利用微波消解-ICP-MS 法测定烧渣中的 Tl 含量, 根据下式计算硫铁矿中 Tl 排放量与排放率:

$$M_g = M_T - M_s \quad (1)$$

$$X_{Tl} = \frac{M_g}{M_T} \times 100\% \quad (2)$$

式中, M_g 为硫铁矿中 Tl 排放量, μg ; M_T 为硫铁矿中 Tl 总量, μg ; M_s 为硫铁矿焙烧渣中 Tl 总量, μg ; X_{Tl} 为硫铁矿中 Tl 排放率, %.

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对铊化物生成的影响

硫铁矿焙烧, 是一种放出大量热量的、复杂的氧化反应. 在硫铁矿焙烧过程中, 赋存于矿石中不同形态的 Tl, 将在高温条件下发生一系列复杂的物理和化学变化, 生成并排放出气态 Tl 化物. 在氧气通量为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 停留时间 30 min 的实验条件下, 考察焙烧温度对 Tl 化合物生成的影响, 分析结果如图 2 所示.

由图 2 可见, 硫铁矿焙烧过程, 矿石中 Tl 排放率随焙烧温度的升高而逐渐增加. 硫铁矿中 Tl 在 50 °C 时没有排放出, 应该是在 140 °C 左右开始排放, 在 150 °C 时仅排放 0.8%; 随着焙烧温度的升高, 排放率逐渐增加, 850 °C 时排放率达 35.5%, 而在 1300 °C 时排放率达 52.1%. 在不同的温度区间, 温度对 Tl 排放率的影响具有阶段性. 在较低焙烧温度时 (< 550 °C), 温度对排放率的影响不明显, Tl 排放量约占硫铁矿中总 Tl 的 8.4%, 排放率的温度梯度即平均排放速率约为 $0.02\% \cdot \text{C}^{-1}$. 此阶段矿石中排放的 Tl, 主要是以非类质同象形式吸附于颗粒表面或矿物层间的 Tl; 即排放的主要是 Tl 的氢氧化物 (TlOH)、碳酸盐 (Tl_2CO_3)、一价卤化物 (TlF 、 TlCl)、氧化物 (Tl_2O_2) 及硫化物 (Tl_2S). 在 550 °C—700 °C 的温度范围内, 焙烧温度对 Tl 排放率的影响显著增大. 随焙烧温度的升高, 排放率由 8.4% 增大到 20.2%, Tl 排

放量约占硫铁矿中总 Tl 的 11.8%, 平均排放速率约为 $0.08\% \cdot \text{℃}^{-1}$. 硫铁矿在 600℃ 时热解离反应才开始发生^[25-26], 伴随硫铁矿热解离反应, 以类质同象形式存在硫铁矿中的 Tl (主要是 Tl_2SO_4) 便会大量地排放出来, 同时还有以 TlF、TlCl 形式释放出来的 Tl, 这也是 700℃ 时排放率迅速增大到 20.2% 的原因. 在 700℃ — 950℃ 的温度范围内, 焙烧温度对 Tl 排放率的影响较 550℃ — 700℃ 的温度范围内要大一些. 随焙烧温度的升高, 排放率由 20.2% 增大到 42.3%, Tl 排放量也占硫铁矿中总 Tl 的 22.1%, 平均排放速率约为 $0.09\% \cdot \text{℃}^{-1}$. 此阶段排放的主要是硫化物结合相及铁锰氧化物相的 Tl; 即排放的是 Tl 的三价硫化物及氧化物, 如 Tl_2O_3 、 Tl_2S_3 . 在 950℃ — 1100℃ 的温度范围内, 随温度的升高, 排放率由 42.3% 增大到 46.2%, 平均排放速率约为 $0.03\% \cdot \text{℃}^{-1}$. 此阶段排放的 Tl, 可能主要是 Tl_2O_2 和部分硅酸盐结合的 Tl. 当温度大于 1100℃ 时, 温度对铊排放的影响已不明显, 排放率基本稳定在 46.2%—52.7% 内, 平均排放速率进一步降低 ($0.02\% \cdot \text{℃}^{-1}$) 并趋于稳定. 此阶段排放的 Tl 是以硅酸盐结合态存在的高温稳定的 Tl. 可见, 在硫铁矿焙烧中, 550℃ — 950℃ 这一温度区间是 Tl 排放的主要阶段, Tl 排放量约占硫铁矿中总 Tl 的 33.9%, Tl 的平均排放速率达到 $0.08\% \cdot \text{℃}^{-1}$.

2.2 停留时间对铊化物生成的影响

硫铁矿焙烧过程中气态 Tl 化物的生成不仅与焙烧温度有关, 而且也与其在炉内停留时间有关, 停留时间对硫铁矿焙烧 Tl 化物的生成有重要的影响. 图 3 为停留时间对 Tl 排放的影响关系实验结果.

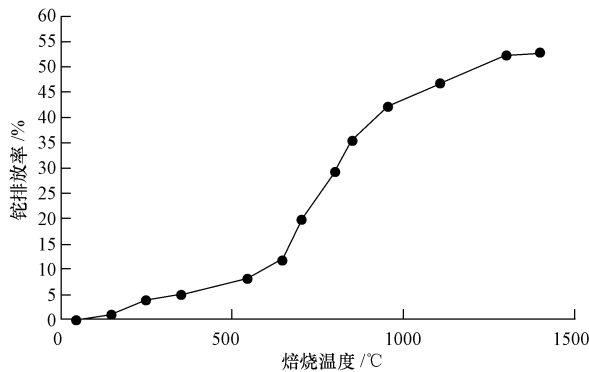


图 2 焙烧温度对铊化物排放的影响
($t = 30\text{ min}$, $\text{O}_2 = 40\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig. 2 Effect of roasting temperature on thallium compounds emission

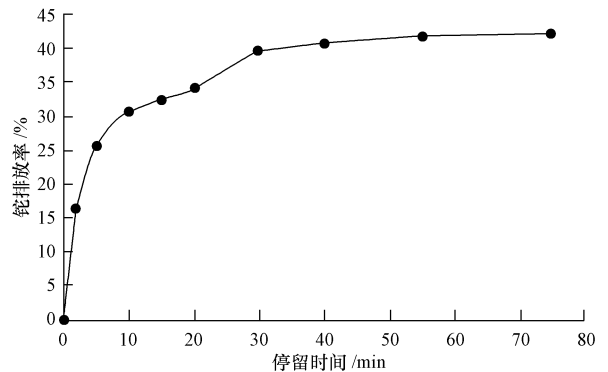


图 3 停留时间对铊化物排放的影响
($T = 950\text{℃}$, $\text{O}_2 = 40\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig. 3 Effect of retention time on thallium compounds emission

根据图 3 在焙烧温度 950℃ , 氧气流量 $40\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的实验条件下, 硫铁矿中 Tl 化物在 10 min 内急剧排放, 排放率达到 30.6%, 此阶段为硫铁矿中 Tl 化物排放的主要阶段. 随着停留时间的增加, Tl 排放率也逐渐升高, 当停留时间为 30 min 时, 排放率增大到 39.5%. 30 min 以后, 随停留时间的增加, 排放率的增长缓慢并逐渐趋于稳定. 停留时间在 40 min 时, Tl 排放率为 40.8%; 在 55 min 时, 排放率为 41.7%; 在 75 min 时, 排放率为 42.3%. 因此可以认为停留时间在 40 min 时, 硫铁矿中 Tl 化合物析出基本趋于稳定了. 对于硫酸厂的硫铁矿焙烧沸腾炉, 其炉温一般在 850℃ — 1000℃ , 矿粒在高温停留的时间一般在 30—60 min 左右; 在此条件下, 硫铁矿中能排放的 Tl 化合物基本上已排放完全, 即 Tl 排放率基本趋于零.

2.3 焙烧气氛对铊化物生成的影响

硫铁矿在沸腾炉焙烧过程中存在氧化性和还原性的交变气氛^[27], 本文考察了焙烧气氛对 Tl 排放的物理和化学过程的影响. 在 950℃ , 停留时间 30 min 的实验条件下, 氧气流量在 20 — $400\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 范围内变化时, 得到的 Tl 排放实验结果如图 4 所示.

实验结果表明, 还原性气氛下 (氧气流量 $< 100\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 随氧气流量的增加, Tl 排放率从 34.1% 增加到 45.4%, 对 Tl 化物的生成有明显的影 响. 当氧气流量高于 $100\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 炉内呈氧化性气氛,

炉内气氛由弱氧化性气氛向强氧化性气氛转化, Tl 排放率有明显的降低, 从 45.1% 降至 27.2%, 对铊的排放有一定的阻滞影响. 这可能主要是由于在强氧化气氛里, 气态 Tl 化合物被氧化生成熔点更高、更稳定的 Tl 氧化物从而导致气态 Tl 化合物难以被释放出来. 综上所述, 在还原性焙烧气氛下, 有利于硫铁矿中 Tl 化合物的生成析出; 而在强氧化性的焙烧氛围下, 对硫铁矿中 Tl 化合物的生成析出有一定的阻滞影响.

2.4 硫铁矿的粒度对铊化合物生成的影响

根据化学热力学和动力学原理, 在硫铁矿焙烧过程中, 小颗粒的硫铁矿传热快, 含 Tl 矿物的比表面积大、粒径小, 有利于 Tl 的热分解反应和气态 Tl 化合物的扩散、析出. 因此, 在硫铁矿的焙烧过程, 硫铁矿的粒度对 Tl 化合物的生成析出可能有一定的影响. 为证实这种观点, 进行了实验分析. 实验中的硫铁矿样品的粒径: > 2、2—1、1—0.5、0.5—0.25、0.25—0.125、< 0.125 mm 的百分含量分布分别为 26.7%、21.5%、17.1%、8.6%、14.3%、11.8%. 对各筛分矿样中 Tl 含量的测定结果表明, Tl 含量的变化范围在 30.7—34.0 mg·kg⁻¹ 之间, 这表明 Tl 在自然筛分中分布均匀, 因此可忽略各筛分矿样中 Tl 赋存形态的区别. 在焙烧温度 950 °C, 氧气流量 40 mL·min⁻¹ 的实验条件下, 各筛分硫铁矿样和实验硫铁矿样中 Tl 析出随停留时间的变化历程, 如图 5 所示.

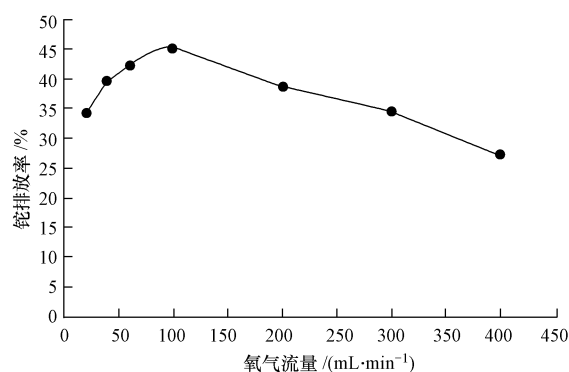


图 4 焙烧气氛对铊化合物排放的影响
($T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$)

Fig. 4 Effect of roasting atmosphere on thallium compounds emission

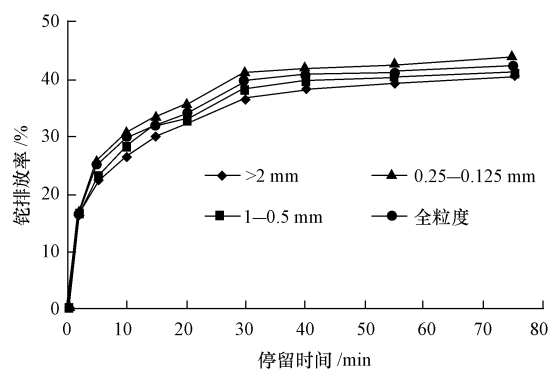


图 5 硫铁矿的粒度对铊排放的影响
($T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{O}_2 = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig. 5 Effect of pyrite particle size on thallium emission

结果表明, 随硫铁矿粒径的增加, Tl 排放率有降低的趋势, Tl 排放率曲线随停留时间向后推移, 说明大颗粒的硫铁矿不利于 Tl 的分解与析出, 硫铁矿的粒度对 Tl 排放有一定的影响. 从图 5 中可以看出, 在 0—15 min 的时间范围内, 即炉内停留初期(反应初期), 硫铁矿的粒度对 Tl 的分解与排放影响较大, 而在 30 min 后, 即炉内停留的后期, 硫铁矿的粒度对 Tl 的分解与排放影响则较小.

3 结论

通过焙烧模拟实验探讨了含 Tl 硫铁矿生产硫酸过程 Tl 化物的生成特性, 实验结果表明 Tl 排放主要受焙烧因素(包括焙烧温度、停留时间、焙烧气氛等)和硫铁矿本身的影响因素(粒度等)两方面的影响. Tl 排放率随焙烧温度的升高而逐渐升高, 在不同的温度区间, 焙烧温度对 Tl 析出率的影响具有阶段性, 这主要是与 Tl 在矿石中的赋存状态相关; 硫铁矿中 Tl 析出不仅与焙烧温度有关, 而且也与其在炉内的停留时间有关, 矿石中的 Tl 在 10 min 的停留时间内急剧释放出来, 但 30 min 后随停留时间的增加 Tl 排放率的变化不大, Tl 的排放速率逐渐趋于零; 还原性气氛下硫铁矿中 Tl 的析出率随氧气流量的增大而逐渐升高, 但随着炉内气氛由弱氧化性向强氧化性气氛的转变, Tl 的排放率有明显的降低, 对 Tl 化物的生成有一定的阻滞作用; 硫铁矿的粒度对 Tl 的排放也有一定的影响, 随硫铁矿粒度的增加, 在相同时间内 Tl 的排放率呈现降低的趋势.

参 考 文 献

- [1] Seiler H G, Sigel H. Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds [M]. New York: Marcel Dekker, Inc. 1988
- [2] Zitko V. Toxicity and pollution potential of thallium [J]. Science of the Total Environment, 1975, 4: 185-192
- [3] Peter A L, Viraraghavan T. Thallium: a review of public health and environmental concerns [J]. Environment International, 2005, 31: 493-501
- [4] Keith L H, Telliard W A. Priority pollutants. I. A perspective view [J]. Environmental Science and Technology, 1979, 13: 416-417
- [5] Lis J, Pasieczna A, Karbowska B, et al. Thallium in soils and stream sediments of a Zn-Pb mining and smelting area [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37: 4569-4572
- [6] 王春霖,陈永亨. 环境中的铊及其健康效应[J]. 广州大学学报(自然科学版),2007,6(5):50-54
- [7] 张平,杨春霞,陈永亨,等. 铊在黄铁矿中的相态分布及碳酸盐在其释放过程中的作用[J]. 环境科学学报,2007,27(1):166-170
- [8] 周涛发,范裕,袁峰,等. 铊的环境地球化学研究进展及铊污染的防治对策[J]. 地质评论,2005,51(2):181-188
- [9] Xiao T F, Guha J, Boyle D. High thallium content in rocks associated with Au-As-Hg-Tl and coal mineralization and its adverse environmental potential in SW Guizhou, China [J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2004, 4: 243-252
- [10] Yang C X, Chen Y H, Peng P A, et al. Distribution of natural and anthropogenic thallium in highly weathered soils [J]. Science of the Total Environment, 2005, 341: 159-172
- [11] Nriagu J O. History, Production, and Uses of Thallium//Nriagu J O, editor. Thallium in the Environment [M]. New York: Wiley-Interscience Publication, 1998: 1-14
- [12] Lin T S, Nriagu J O. Thallium speciation in the Great Lake [J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33: 3394-3397
- [13] Jacobson A R, McBride M B, Baveye P, et al. Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils [J]. The Science of Total Environment, 2005, 345: 192-205
- [14] Wang Chun-lin, Zhang Ping, Chen Yong-heng, et al. Study on the purification property of pyrite and its spectra on the processing of metal-bearing wastewater [J]. Environmental Earth Sciences, 2010, 61: 939-945
- [15] Wang Chunlin, Zhang Ping, Chen Yongheng, et al. The spectra of pyrite and its cinder on removing thallium from simulated Tl-containing wastewater [C]. 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, 2010
- [16] Zhang L, Huang T, Liu N, et al. Sorption of thallium (III) ions from aqueous solutions using titanium dioxide nanoparticles [J]. Microchim Acta, 2009, 165: 73-78
- [17] 李德先. 表生条件下铊矿物的氧化溶解动力学及其反应性迁移实验研究[D]. 北京:中国科学院研究生院博士学位论文,2005
- [18] 张宝贵,张忠. 铊矿床——环境地球化学研究综述[J]. 贵州地质,1996,13(1):38-44
- [19] 周令治,邹家炎. 稀有金属金矿[J]. 有色金属(冶炼部分),1994,(1):42-46
- [20] 陈永亨,谢文彪,吴颖娟,等. 中国含铊资源开发与铊环境污染[J]. 深圳大学学报(理工版),2001,18(3):57-63
- [21] 王春霖,张平,陈永亨,等. 黄铁矿焙烧过程中铊析出影响因素及其烧渣中重金属的相态分布研究[J]. 环境污染与防治,2008,30(7):1-4
- [22] Kotlyar V G, Saranin A A, Zotov A V, et al. Thallium overlayers on Si (III) studied by scanning tunneling microscopy [J]. Surface Science Letters, 2003, 543: 663-667
- [23] WANG Chunlin, CHEN Yongheng, PAN Jianyang, et al. Speciation analysis of metals (Tl, Cd and Pb) in Tl-containing pyrite and its cinder from Yunfu Mine, China, by ICP-MS with sequential extraction [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2010, 29: 113-119
- [24] 王春霖,张平,陈永亨,等. 黄铁矿及其烧渣中镉、铊和铅的形态及测定[J]. 环境化学,2008,27(3):385-386
- [25] 熊斐,华永明,盛昌栋,等. 燃烧条件下硫铁矿(FeS₂)颗粒的分解特性[J]. 燃烧科学与技术,2000,6(3):280-283
- [26] 卢加诺夫. 含砷金矿的处理工艺[J]. 国外金属矿选矿,2004,(11):14-18
- [27] 王正民. 沸腾炉焙烧高铁闪锌精矿工艺过程的研究[D]. 西安:西安建筑科技大学硕士学位论文,2007

THALLIUM RELEASE IN THE PROCESS OF SULFUR ACID PRODUCTION WITH Tl-CONTAINING PYRITE ROASTING

WANG Chunlin¹ CHEN Yongheng² ZHANG Ping² ZHANG Yongbo¹
WANG Jin² QI Jianying³

(1. Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangzhou, 510045, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou, 510006, China;

3. South China Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou, 510655, China)

ABSTRACT

In this paper, the characteristics of thallium emission during sulfuric acid production with Tl-containing pyrite roasting were investigated by roasting experiments in tube furnace. Results indicate that thallium emission was dependent on roasting temperature, retention time, roasting atmosphere and particle size of pyrite during pyrite roasting. Emission rates of thallium were different at different roasting temperatures, which were determined by the speciation of thallium present in the pyrite. Under the experimental condition, the main period of thallium emission, which was about 33.9% of total thallium content in the pyrite, was in the temperature range between 550 °C and 950 °C. Thallium emission rates were enhanced gradually with retention time. Thallium was rapidly emitted within the first 10 minutes, with an emission rate of 30.6%. Roasting atmosphere might accelerate or block the emission of thallium. When the flow rate of oxygen was below 100 mL·min⁻¹, thallium emission rates increased with the flow of oxygen, and vice versa. Furthermore, particle size of pyrite also had some effect on thallium emission, with greater particle size of pyrite yielding decreased thallium emission rates.

Keywords: thallium, pyrite, roasting experiment, influence factor, characteristics of emission.