

文章编号:1674-6139(2010)06-0175-03

论元素丰度与环境友好型生产工艺

奚明,李登新

(东华大学 环境科学与工程学院,上海 201620)

摘要:通过对地壳、海洋及人体中16种元素丰度的分析,得出了环境友好型生产工艺的3个特征,即:整体偏碱性、氧硫比接近2000:1、避免使用低丰度元素。此外还结合上述特征对加压氧化-氰化法和次氯酸钠一步浸金工艺的环境友好性进行了分析。

关键词:元素;丰度;环境友好;生产工艺;浸出
中图分类号:X54

文献标识码:A

On Element Abundance and Environment - friendly Process

Xi Ming, Li Dengxin

(College of Environmental Science and Engineering, Donghua university, Shanghai 201620, China)

Abstract: Abundance of 16 elements in earth's crust, oceans and humans are studied in this article. As a conclusion, 3 features of environment - friendly process are summarized which are: alkaline substances domination, O/S ratio approaching to 2000: 1 and less consumption of low abundance elements. Compression oxidation - cyanidation process and one step leaching process with sodium hypochlorite in gold production are analyzed according to the features above.

Key words: element; abundance; environment - friendly; process; leaching

前言

根据系统论的观点,系统和环境的关系表现为三种情况:第一,系统在环境中,但又保持着独立性。第二,系统内部的联系一定要大于与外部的联系。即系统的“内力”要大于“外力”,否则系统要为环境所溶化,成为环境的一部分。第三,系统又离不开环境^[1]。具体到工业生产,如何改善废弃物与环境介质的相容性,即提高环境友好性成为了人们所关注的问题。

1 自然界中16种元素的丰度

早在2000多年以前的《内经》中就已经明确提出了人和自然界是一个统一体的思想。现代研究表明,人体的各种化学元素和平均含量与地壳、海洋中各种化学元素含量相适应^[2]。表1为作者根据

www.webelements.com中提供的各种元素在地壳、海洋以及人体中的重量克拉克值以及IUPAC于2005年发布的原子量^[3]计算所得的原子克拉克值,单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。将表1中的数据绘制成半对数坐标图(图1)后可以看到,各种元素在人体与海洋中的丰度存在明显的相关性,经计算,海洋与人体中元素丰度的相关系数高达0.9768;其次是地壳与海洋,相关系数为0.3831;相关性最低的是地壳与人体,相关系数为0.2639。

表1 地壳、海洋及人体中16种主要元素的丰度^[4-6]

序号	元素	元素符号	地壳中 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	海洋中 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	人体中 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
1	氧	O	2.875×10^1	5.356×10^1	3.813×10^1
2	硅	Si	9.614×10^0	3.561×10^{-5}	9.257×10^{-3}
3	铝	Al	3.039×10^0	1.853×10^{-7}	3.336×10^{-5}
4	铁	Fe	1.128×10^0	5.372×10^{-8}	1.074×10^{-3}
5	钙	Ca	1.248×10^0	1.053×10^{-4}	3.493×10^{-1}
6	镁	Mg	1.193×10^0	5.456×10^{-2}	1.111×10^{-2}
7	钠	Na	1.000×10^0	4.806×10^{-1}	6.090×10^{-2}
8	钾	K	3.836×10^{-1}	1.064×10^{-2}	5.115×10^{-2}
9	钛	Ti	1.379×10^{-1}	2.089×10^{-8}	-
10	碳	C	1.499×10^{-1}	2.331×10^{-3}	1.915×10^1

收稿日期:2010-01-15

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)(2006AA06Z132);
教育部重点项目(107124)。

作者简介:奚明(1981-),男,上海人,东华大学硕士研究生,从事固体废物资源化与清洁生产研究。

通讯联系人:奚明

(续)表1 地壳、海洋及人体中16种主要元素的丰度^[4-6]

序号	元素	元素符号	地壳中 mol · kg ⁻¹	海洋中 mol · kg ⁻¹	人体中 mol · kg ⁻¹
11	氢	H	1.488 × 10 ⁰	1.070 × 10 ²	9.921 × 10 ¹
12	磷	P	3.229 × 10 ⁻²	2.260 × 10 ⁻⁶	3.551 × 10 ⁻¹
13	硫	S	1.310 × 10 ⁻²	2.894 × 10 ⁻²	6.237 × 10 ⁻²
14	氯	Cl	4.795 × 10 ⁻³	5.605 × 10 ⁻¹	3.385 × 10 ⁻²
15	氮	N	1.428 × 10 ⁻³	3.570 × 10 ⁻⁵	1.856 × 10 ⁰
16	溴	Br	3.755 × 10 ⁻⁵	8.423 × 10 ⁻⁴	3.629 × 10 ⁻⁵

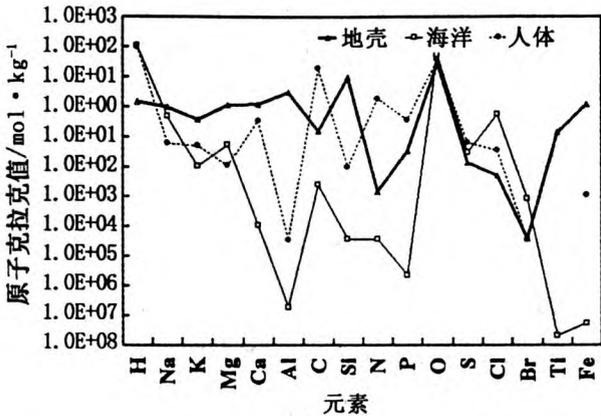


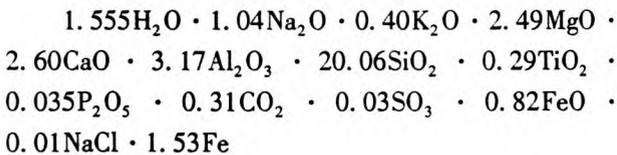
图1 16种元素在地壳、海洋及人体中的原子克拉克值

2 元素丰度与环境友好型工艺

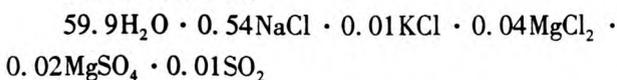
地壳和海洋是最大的资源储库和废弃物的最终处置场。因此,了解地壳和海洋的酸碱性和重要元素丰度的比值对于环境友好型工艺的选择和设计具有非常重要的意义。

根据表1中的数据,可以得出用于表示地壳、海洋及人体的主要组成的计算式(计算式中取氧原子总数常见价态2、3、4、5的最小公倍数60,原子个数少于0.01的元素未列入计算式):

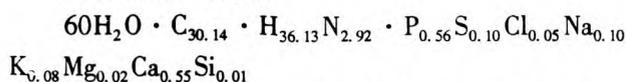
地壳的计算式为:



海洋的计算式为:



人体的计算式为:



在地壳的计算式中碱金属、碱土金属氧化物的总量(6.53)远大于非金属氧化物的总量(0.375),所以可以认为地壳在整体上是偏碱性的。在海洋的计算式中虽然在扣除呈中性的H₂O和强酸强碱盐

后剩有0.01SO₂,但是,由于海洋中CO₃²⁻、HCO₃⁻和沉积物中的CaCO₃的缓冲作用,公海海面附近海水的pH值始终在8.1~8.3之间^[7](而C、Ca这两种元素由于原子克拉克值较低并未列入计算式),所以海洋在整体上是偏碱性的。人体计算式中的60H₂O和海洋计算式中的59.9H₂O再一次说明了两者是密切相关的,同时也说明水环境的质量对于人类健康有着至关重要的作用。

由此可以得出第一个结论:整体上偏碱性的工艺具有更好的环境友好性。

第二个值得注意的规律是:不论对于地壳还是海洋,O和S的比值都是(60:0.03或2000:1)。因此,可以认为在大气层与地壳、海洋之间O、S元素交换处于动态平衡的前提下,地壳和海水中O和S两种元素的交换也处于动态平衡状态,即:地壳和海水中O、S的总量始终保持稳定。

由此可以得出第二个结论:环境友好型工艺所涉及的氧硫比应接近2000:1。

此外,从元素丰度规律还能得出一个推论:在环境友好型的生产工艺中应尽量避免使用含有低丰度元素的物质。原因有二:1.低丰度元素的富集需要消耗大量的能量,进而引发一系列的环境问题;2.部分低丰度元素,如海洋中的C、Ca,对于维持生态平衡有着至关重要的作用,即便其赋存状态或储存位置发生较小的改变,也可能对全球环境造成很大的影响。

简言之:从元素丰度的角度看,环境友好型生产工艺应满足3个特征,即:整体偏碱性、氧硫比接近2000:1、避免使用低丰度元素。

3 环境友好型生产工艺的分析

随着科学技术的发展,各种元素在人类社会和自然环境间迁移的总量与日俱增,地壳、海洋乃至人类自身元素丰度的变化也在发生着改变。下面,作者以高硫高砷难浸金矿的冶炼为例介绍环境友好型生产工艺3个特征的应用。

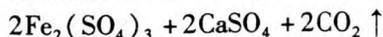
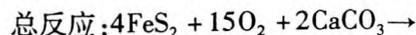
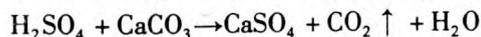
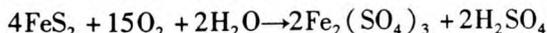
难处理(难浸)金矿的处理和综合利用的关键在于解决黄铁矿(FeS₂)和毒砂(FeAsS)等载金矿物造成的物理包裹和化学干扰问题^[8]。

3.1 加压氧化-氰化工艺分析

加压氧化-氰化法中载金矿物中的Fe、S、As在加压氧化环节被氧化至最高价态。具体过程为:细磨的矿浆在高压反应釜内,加入适量的硫酸、加温至175℃以上并充氧,在总压1500kPa~2000kPa下将硫化矿物氧化为硫酸盐^[8]。废液采用石灰石曝气

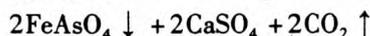
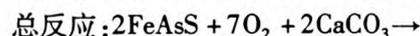
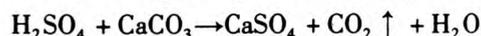
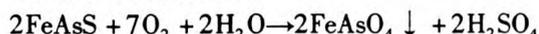
中和的方法进行处理:

在处理黄铁矿的过程中:



上述反应使用并生成强酸。为使工艺在整体呈碱性,每处理 1 mol FeS₂ 需至少消耗 0.5 mol CaCO₃ 对反应液进行中和。总反应中氧硫比 4.5:1,为将氧硫比提高到 2000:1,需确保工艺排水与纳污水体之和达到 $1/4 \times (8 \times 2000 - 2 \times 15 - 3 \times 2) = 3\,991$ mol H₂O/mol FeS₂。即:599.283 0 t H₂O/t FeS₂。反应中涉及的 Ca、C 两种元素在地壳和海洋中丰度较低,此外该工艺还通过 CO₂ 的排放将地壳中碳元素转移到大气层,导致地壳中碳元素储量降低。

在处理毒砂的过程中:



上述反应使用并生成强酸。为使工艺在整体呈碱性,每处理 1 mol FeAsS 需至少消耗 1 mol CaCO₃ 对反应液进行中和。总反应中氧硫比为 10:1,为将氧硫比提高到 2000:1,需确保工艺排水与纳污水体之和达到 $1/2 \times (2 \times 2000 - 2 \times 7 - 3 \times 2) = 1\,990$ mol H₂O/mol FeS₂。即:220.168 6 t H₂O/t FeAsS。反应中涉及的 Ca、C、As 三种元素在地壳和海洋中丰度较低,此外该工艺还通过 CO₂ 的排放将地壳中碳元素转移到大气层,导致地壳中碳元素储量降低。

3.2 次氯酸钠一步浸金工艺分析

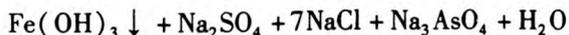
在次氯酸钠一步浸金工艺中,采用 NaClO - NaOH 溶液氧化分解载金矿物 FeS₂、FeAsS 同时实现 Au 的浸出。根据王淀佐^[9]的研究,FeS₂ 和 FeAsS 被氧化的反应为:

在处理黄铁矿的过程中:



上述反应消耗碱并生成沉淀和中性盐。总反应中氧硫比为 5.75:1,为将氧硫比提高到 2000:1,需确保工艺排水与纳污水体之和达到 $1/2 \times (4 \times 2000 - 15 - 8) = 3\,988.5$ mol H₂O/mol FeS₂。即:598.9076 t H₂O/t FeS₂。反应涉及元素均为地壳及海洋中的丰度很高的元素。

在处理毒砂的过程中:



上述反应消耗碱并生成沉淀和中性盐。总反应中氧硫比为 12:1,为将氧硫比提高到 2000:1,需确保工艺排水与纳污水体之和达到 $1 \times 2000 - 7 - 5 = 1\,988$ mol H₂O/mol FeS₂。即:219.947 3 t H₂O/t Fe-AsS。反应涉及元素除 As 外均为地壳及海洋中丰度大的元素。

经过比较可知:

(1) 次氯酸钠一步浸出工艺在全过程中均为碱性或偏碱性,而加压氧化-氰化工艺除了需要在强酸性条件下进行外还生成强酸。

(2) 次氯酸钠一步浸出工艺比加压氧化-氰化工艺具有更接近 2000:1 的氧硫比,故水耗更少,处理 1t FeS₂ 可节约 0.375 4 t 水,处理 1t FeAsS 可节约 0.221 3 t 水。

(3) 加压氧化-氰化工艺在中和过程中需要使用 Ca、C 两种在地壳和海洋中丰度较低的元素,CO₂ 的排放还将导致地壳中碳元素储量降低。毒砂(Fe-AsS)中含有地壳及海洋中丰度均较低的砷元素(地壳中丰度为 $2.1 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,海洋中为 $2.3 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[10]),在采用次氯酸钠一步浸金工艺时应注意控制 Na₃AsO₄ 对水体的污染。

综上所述,次氯酸钠一步浸金工艺比加压氧化-氰化工艺具有更好的环境友好性。

4 结论

地壳和海洋是最大的资源储库和废弃物处置场,选择符合元素的丰度规律的生产工艺不论对于维护生态平衡还是提升人类健康水平都有着积极的作用。

参考文献:

[1] 霍绍周. 系统论[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1988 - 10:35.

[2] 杨忠芳, 朱立, 陈岳龙. 现代环境地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1999: 154 - 155.

[3] Inorganic chemistry division commission on isotopic abundance and atomic weights. Atomic weights of the elements 2005[R]. International union of pure and applied chemistry, 2006: 2054 - 2056.

[4] WebElements. Abundance in Earth's crust. [EB/OL]. http://www.webelements.com/periodicity/abundance_crust/, 2010 - 1 - 11.

[5] WebElements. Abundance in oceans [EB/OL]. http://www.webelements.com/periodicity/abundance_seawater/, 2010 - 1 - 11.

(下转第 181 页)

价结果影响较大的指标为 Cl^- , 这是由于 Cl^- 的含量在各水样间相对变化较大。同时, 基于熵权的密切值法避免了传统密切值法忽略权重或等权处理带来的误差, 使结果更加精确、合理; 由于密切值法按照评价结果的优劣进行排序, 因此可以直观地判断出评价结果处于同一等级的水样的优劣程度, 例如 W120 和 W116 评价结果均为 II 级水, 但是 W120 密切值要小于 W116, 因此, 虽然二者均为 II 级水, 但是 W120 的水质要优于 W116, 这是其它方法无法得到的结论。因此可以看出, 基于熵权的密切值法不仅计算过程简便、易行, 计算结果客观、合理, 而且可以进行同级水的水质比较, 是一种优选的地下水水质评价方法。

(上接第 162 页)

政府相关职能部门应在财政制度激励、分质供水按量定价、水循环综合利用技术创新等运转平台上予以干预和调节, 加强机制创新、政策支持和资金投入, 促进城市供水系统形成价格梯度化和供求市场化的局面, 引领城市污水资源化系统从搭建维护、经营管理到公共服务的每一个领域均能步入高效发展之路, 通过健康活跃的经济政策环境正面引导城市水资源的科学利用与永续循环。

5 结语

随着人类社会进程进程的加快, 作为稀缺性资源的水资源势必成为 21 世纪全世界的宝贵财富, 如何开发获取充沛而安全的水资源并加以科学利用, 更应受到全人类的高度重视。城镇化进程与城市发展会严重干扰自然生态系统的原始化水循环模式, 通过构建健康可持续的水循环经济发展体系, 可促进水生态环境系统的良性循环, 恢复城市空间水系的综合承载能力与可持续性。

(上接第 177 页)

[6] WebElements. Abundances in humans [EB/OL]. [http://www. webelements. com/periodicity/abundance_humans/](http://www.webelements.com/periodicity/abundance_humans/), 2010-1-11.

[7] 陈骏, 王鹤年. 地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004-9: 188.

[8] 徐晓军, 白荣林, 张杰, 等. 黄金及二次资源分选与提取技术 [M]. 北京: 化学工业出版社 2009-1: 71, 89.

参考文献:

- [1] 李恩宽, 梁川. 密切值法在水环境质量综合评价中的应用 [J]. 云南水力发电, 2005, 21(3): 9-10, 17.
- [2] 郭树宏, 张江山. 基于熵权的改进密切值法在地面水环境质量评价中的应用 [J]. 安全与环境学报, 2007, 7(3): 75-77.
- [3] 王栋. 熵及其在水系统中的研究与应用 [D]. 南京: 河海大学, 2001.
- [4] 李培月, 吴树宽. 基于模糊数学的内蒙古东胜煤田阿不亥普查区水质评价 [J]. 水利科技与经济, 2009, 15(9): 789-791.

参考文献:

- [1] 任景波, 杜军. 循环经济的出发点——以日本水循环经济为例 [J]. 环境科学与管理, 2008, 33(7): 157-161.
- [2] 马忠玉, 蒋洪强. 水循环经济与水资源合理开发利用研究 [J]. 生态环境, 2006, 15(2): 416-423.
- [3] 李雪松, 伍新木. 中国水资源循环经济发展与创新体系构建 [J]. 长江流域资源与环境, 2007, 16(3): 293-297.
- [4] 陈琨, 姚中杰, 姚光. 中国实施水资源循环经济模式的途径 [J]. 中国人口·资源与环境, 2003, 13(5): 120-121.
- [5] 谢海燕. 中国水循环经济实施机制探究 [J]. 人民长江, 2008, 39(18): 24-26.
- [6] 北京市昌平区统计局. 北京市昌平区统计年鉴 2007 [M]. 北京: 北京市昌平区统计局, 2007: 138-139.
- [7] 王秀艳, 朱坦, 王启山, 等. 城市水循环途径及影响分析 [J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16(4): 54-56.
- [8] 贾绍凤, 王国, 夏军, 等. 社会经济系统水循环研究进展 [J]. 地理学报, 2003, 58(2): 255-262.
- [9] 李群, 彭少明, 黄强. 水资源的外部性与黄河流域水资源管理 [J]. 干旱区资源与环境, 2008, 22(1): 92-95.
- [10] 张革胜, 高永生. 以市场化促进污水资源化较好解决昆明城区缺水危机 [J]. 西南给排水, 2006, 28(1): 43-45.

[9] 王淀佐, 邱冠周, 徐竞. FeAsS、FeS₂、Au 的 NaClO - NaOH 体系热力学分析与金的一步浸出 [J]. 有色金属, 1998, (1): 40-44.

[10] WebElements. Arsenic: geological information [EB/OL]. [http://www. webelements. com/arsenic/geology. html](http://www.webelements.com/arsenic/geology.html), 2010-1-11.