

稀盐酸中锰结核还原浸出溶液净化除铁^①

郭学益 张多默 刘志宏 葛荣德 陈慧光
(中南工业大学有色冶金系, 长沙 410083)

摘 要 针对酸性氯化物中黄铁矿还原浸出锰结核的溶液成分特点, 选择黄钠铁矾法进行了沉淀分离铁的研究。结果表明温度和晶种以及溶液 pH 值是影响铁矾沉淀的重要因素。在 pH 2.0 左右, 溶液温度高于 90 ℃, 足量晶种加入的情形下, 150 min 后可将溶液中的铁含量降至 0.1 g/L。沉矾过程的表观活化能为 94.66 kJ/mol。黄铁矿氧化生成的硫酸根随铁一同沉淀, 从而消除了 SO₄²⁻ 在氯化物体系中的积累。

关键词 锰结核 黄钠铁矾 除铁

前面的研究表明, 稀盐酸体系中黄铁矿可以有效地还原浸出锰结核^[1], 而要达到快的浸出速度和高的金属回收率, 则浸出须在初始酸度较高(不低于 1.5 mol/L HCl)的条件下进行。但此时锰结核及黄铁矿中所含的铁亦有相当部分随有价金属一同被溶出, 因此研究的下一步便面临着铁的分离问题。

稀盐酸中黄铁矿还原浸出锰结核所得的溶液具有如下特征: ①溶液成分复杂, 含有多种金属离子, 且含量高低不一致。溶液中主要有 Mn、Cu、Ni、Co 和 Fe, 其主成分为 Mn²⁺, 大约有 20 g/L 左右; 其次为铁, 一般约 10 g/L。②溶液中的铁离子有两种存在形态, 即+ 3 价铁离子和+ 2 价铁离子, 其中亚铁离子约占总铁的 30%。③黄铁矿氧化致使溶液中含有一定量的硫酸根, 浸出液中铁与硫酸根摩尔比为 1.5~ 1.8。由于浸出时所采用的体系为盐酸, 且元素分离后浸出液返回, 因而需排除生成的硫酸根。④浸出后溶液呈酸性, pH 值一般在 1.5~ 2.0 范围内。

黄钠铁矾除铁就是在一定温度、常压和有碱金属离子或铵离子存在的条件下, 从弱酸性硫酸盐溶液或有足够硫酸根存在的氯化物溶液中, 使 Fe³⁺ 缓慢形成晶体沉淀而除去的方法^[2]。

该法得到的铁矾易于澄清过滤分离, 有利于消除溶液中硫酸根积累。因此通过比较分析, 针对具体溶液特征, 可以认为黄钠铁矾法是比较适宜的选择方案。本文对上述复杂溶液体系中黄钠矾法分离铁进行了研究。

1 实验

采用加入硫酸钠调整试液中的铁与硫酸根的摩尔比, 以按理量的 1.2 倍量加入的 NaCl 提供沉矾所需的碱金属离子。这样, 根据浸出过程溶液特点, 配制成实验用溶液, 其组成如表 1。

实验中每次取 400 mL 溶液加入到 1 000 mL 烧杯中, 置于恒温磁力搅拌器上加热搅拌。沉矾过程采用 Na₂CO₃ 作中和剂以维持溶液 pH 值在 2.0 左右。实验中定时抽取溶液样分

表 1 溶液成分(g/L)

元素	Mn	Cu	Ni	Co	Fe _T
含量	23.6	0.96	1.32	0.64	12.52

元素	Fe ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na
含量	3.80	56.8	14.50	2.10

pH= 1.50

① 收稿日期: 1996- 10- 14; 修回日期: 1997- 01- 21 郭学益, 男, 30 岁, 博士后

析成分。实验完毕,过滤,热水反复洗涤沉淀,沉淀烘干称重后取样分析。

2 实验结果及讨论

黄铁矾结晶的形成需要的是 Fe^{3+} , 因此溶液中亚铁离子氧化是沉矾的首要步骤。由于锰结核中的二氧化锰可有效地将 Fe^{2+} 氧化, 所以选择锰结核作为亚铁离子的氧化剂。实验首先考察了锰结核加入量对溶液中亚铁离子氧化的影响, 结果示于图 1。

图 1 表明锰结核的加入量对亚铁离子的氧化起着重要作用。当锰结核按理论量加入时, 亚铁离子氧化率只有 80% 左右, 这表明随着溶液中 Fe^{3+} 量的增多, 剩余的 Fe^{2+} 需更高的溶液电位才能将其氧化; 当加入量为理论的 1.2 倍时, 亚铁氧化几近完全。因此取锰结核加入量为其理论值的 1.3 倍即可, 因过多地加入会造成锰结核中的有价金属利用率降低。

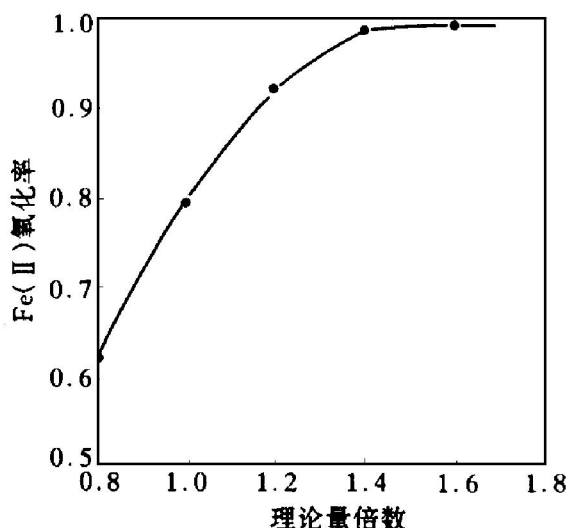


图 1 亚铁转化率随锰结核加入量的变化

温度 60 °C, 时间 60 min

考察了晶种加入对沉矾速度的影响(图 2)。结果表明: 不加入晶种时, 沉矾速度慢, 要经过 4 h 以上方可将溶液中的铁降到 1.0 g/L 以下。加入晶种可明显加快沉矾速度, 且加入晶种的量有显著影响, 如晶种加入量为 20 g/L 时较加入 8 g/L 效果更显著。

对于实验结果可作如下解释^[3]: 当没有加入晶种时, 则首先必须形成铁矾晶核, 才可能沉淀出铁矾, 所以最初存在一个诱导期, 这时晶核的形成成为控制步骤; 随着晶核的逐渐形成, 结晶速度逐渐加快, 反应就由结晶动力学控制向化学反应动力学控制过渡。加入少量晶种时, 由于成矾反应的初始速度较快, 过程受结晶动力学与化学反应动力学混合控制。在加入足够的晶种情况下, 结晶速度加快, 反应过渡到由化学反应控制。

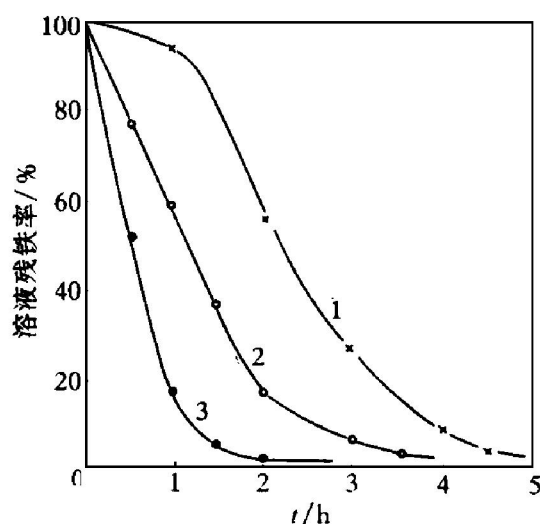


图 2 晶种加入对沉矾的影响

温度 95 °C

1—不加入晶种; 2—加入 8 g/L 晶种;

3—加入 20 g/L 晶种

在恒定其它条件情况下, 加入足量的晶种, 考察了温度对沉矾除铁效果的影响, 结果示于图 3。

图 3 表明, 温度对沉矾速度影响很大, 高温下沉矾速度快, 如 95 °C 温度下, 150 min 后, 溶液的铁降至 0.1 g/L。随着温度降低, 沉矾速度放慢, 可见将沉矾除铁过程的温度控制在 90 °C 以上是必要的。

根据图 3 中的实验结果, 采用不同温度下达到同一沉铁率的时间与温度的关系来计算沉矾反应的表观活化能^[4]。这样得到不同温度下铁沉淀率 α 分别达到 0.4、0.6、0.8 所需的时间见表 2。

由表 2 中的实验数据, 得到 $\lg t - 1/T$ 关

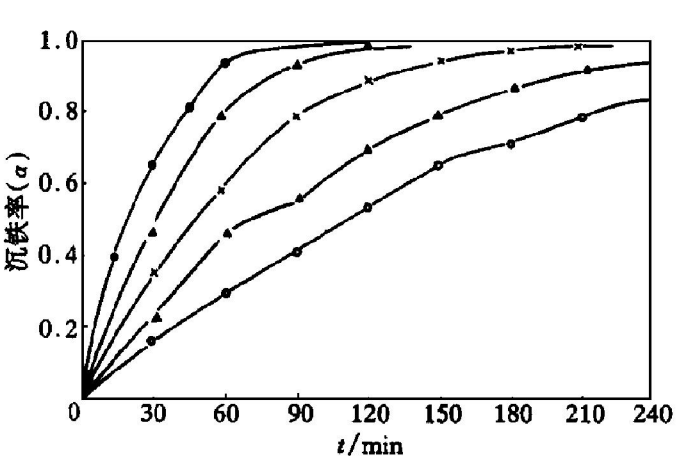


图 3 温度对沉矾的影响

●—100 °C; ▲—95 °C; ×—90 °C;
△—85 °C; ○—80 °C

表 2 不同温度下达到某一沉铁率 α 所需的时间 t (min)

α	T / K				
	373	368	363	358	353
0.4	15	24	36	52	87
0.6	25	39	60	99	132
0.8	45	60	94	154	218

系图(见图 4)。对图 4 的结果,运用最小二乘法进行线性回归拟合,得到各自的线性方程:

$$\lg t = 5.04 \times 10^3 \times 1/T - 12.33 \quad (1)$$

$$\lg t = 4.99 \times 10^3 \times 1/T - 11.97 \quad (2)$$

$$\lg t = 4.802 \times 10^3 \times 1/T - 11.24 \quad (3)$$

这样可计算反应的表观活化能平均值为

$$E = 2.303 \times R \times (k_1 + k_2 + k_3)/3$$

$$= 94.66 \text{ kJ/mol}$$

根据所求得的表现活化能值,可以判断该过程受化学反应控制(有足量晶种加入的沉矾过程可忽略结晶动力学的影响)。

最后考察了溶液 pH 值变化对硫酸根除去的影响,结果见图 5。图 5 表明在 pH= 1.5~2.5 范围内可将氯化物溶液中的大部分硫酸根与铁形成铁矾而除去。在 pH< 1.0 时,溶液酸度偏高,难于形成铁矾;而 pH 值大于 3.0 时,则开始形成碱式硫酸铁,然后是氢氧化铁,这两种情形,都不利于硫酸根的除去。

令人感兴趣的是,只要在沉矾过程中加强

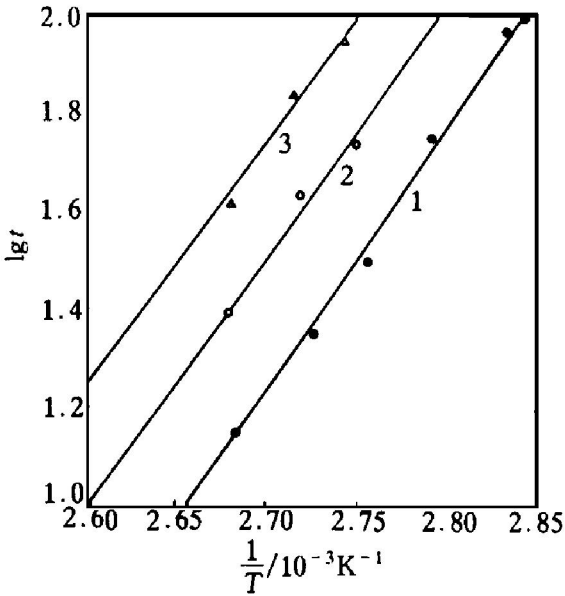


图 4 $\lg t - 1/T$ 关系图

1—α= 0.4; 2—α= 0.6; 3—α= 0.8

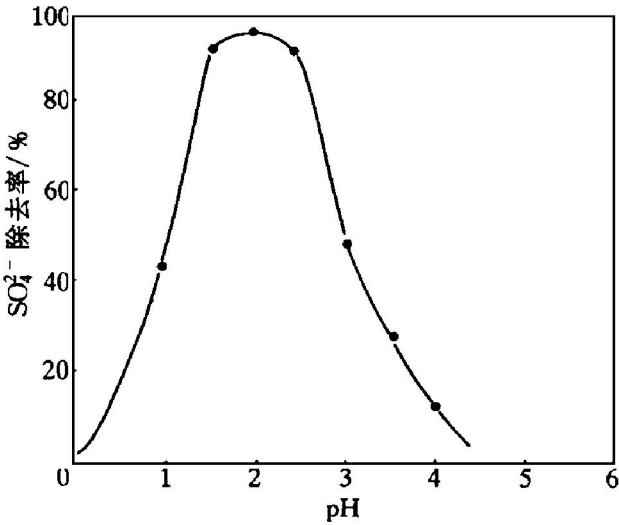


图 5 溶液 pH 值变化对 SO_4^{2-} 除去的影响

温度 95 °C; 时间 60 min; 加入足量晶种

搅拌及过滤分离时反复用热水洗涤,溶液中的 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 随铁矾沉淀造成的损失就很少,这主要是由于铁矾对这几种金属离子的捕获系数 K 值比较小所致^[2],而这正是氯化物体系与硫酸盐体系的差别所在。

图 6 是除铁过程得到的铁矾扫描电镜分析结果。二次电子显微照片表明所形成的铁矾结晶良好,这样液固分离易于进行,实验过程亦证明了这一点。面扫描 EDAX 谱线中没有呈现镍、钴、铜、锰的特征峰,而仅表现出明显的铁、硫特征峰。

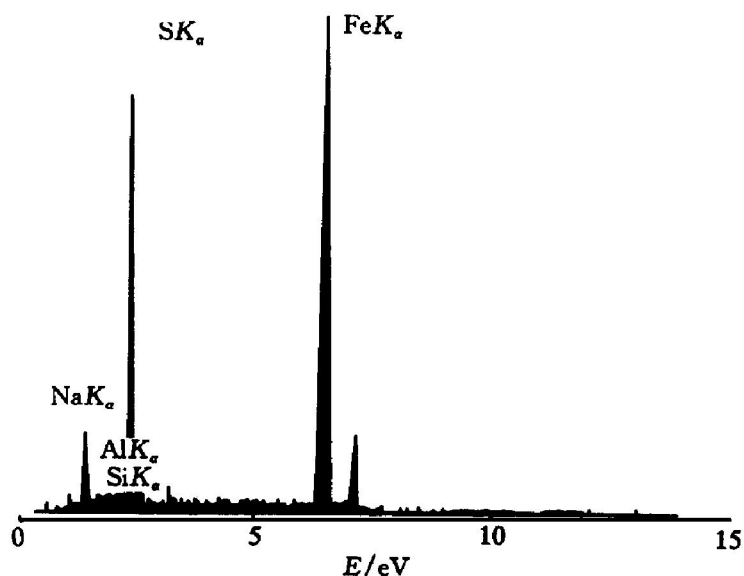
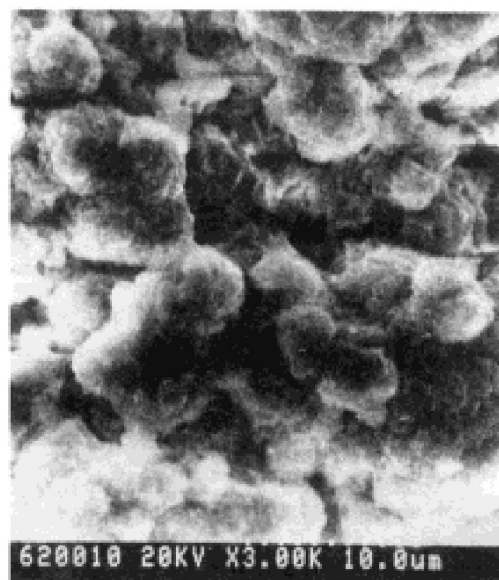


图6 扫描电镜分析结果

参考文献

- 1 郭学益. 博士学位论文, 中南工业大学, 1995: 30.
- 2 陈家铺等. 湿法冶金中铁的分离与利用. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 95.
- 3 尹光福等. 见: 蒋汉赢主编. 第一届全国冶金物化年会论文集(上册). 长沙, 1986: 136.
- 4 莫鼎成. 冶金过程动力学. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987: 302.

IRON REMOVAL FROM REDUCTION LEACHING SOLUTION OF Mn-NODULE IN DILUTE HCl

Guo Xueyi, Zhang Duomo, Liu Zhihong, Ge Rongde, Cheng Huiguang

Department of Nonferrous Metallurgy,

Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT Jarosite process was selected for iron removal due to the characteristics of the solution originated from the reduction leaching of manganese nodules by pyrite in chloride system. The temperature, pH and crystal seeds were found to be critical for Fe precipitation as jarosite. The content of Fe in the solution could be decreased to 0.1 g/L at pH around 2.0 and temperature above 90 °C for 150 min, with proper addition of seeds. The apparent activation energy for the jarosite formation was 94.66 kJ/mol, which indicated that the process was chemically controlled. The SO_4^{2-} originated from the FeS_2 oxidation in the leaching step precipitated with the irons, which eliminated the accumulations of SO_4^{2-} in chloride solution.

Key words manganese nodule jarosite iron precipitation

(编辑 袁赛前)