

黄钾铁矾的形成条件研究及其环境意义

王长秋¹, 马生凤², 鲁安怀¹, 周建工¹

(1. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 黄钾铁矾的化学合成实验表明, 调整合适的 pH 值及介质浓度, 常温常压下可以实现黄钾铁矾的快速形成。影响黄钾铁矾形成的主要因素包括 pH 值、温度及硫酸铁介质的浓度。常温下, 当 pH 值在 2.60~3.10 时, 24 h 内即有黄钾铁矾沉淀出现, 2 d 内则有大量黄钾铁矾生成; 在 90 °C 左右时, 形成黄钾铁矾的溶液 pH 值范围增大至 1.20~3.10, 而且在该范围内, pH 值越大越利于黄钾铁矾的形成。高硫酸铁浓度有利于黄钾铁矾的形成, 硫酸铁浓度较高 (大于 0.05 M) 时, 形成较纯的黄钾铁矾矿物; 而低浓度时, 生成的黄钾铁矾常常含有水绿矾及胶体状的红色无定形羟基硫酸铁杂质。黄钾铁矾的沉淀过程可以用来治理矿山及工业废水, 去除其中的 S、Fe 及 As、Cr、Hg、Pb 等有毒有害元素。常温常压下黄钾铁矾快速形成的实现为在产生酸性废水的矿山废石堆上形成黄钾铁矾类矿物胶体隔离防渗层提供了良好的潜在应用前景。

关键词: 黄钾铁矾; 形成条件; 环境意义

中图分类号: P578.7⁺ 5; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0607-05

The formation conditions of jarosite and its environmental significance

WANG Chang-qiu¹, MA Sheng-feng², LU An-huai¹ and ZHOU Jian-gong¹

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. National Research Center of Geo-analysis, Beijing 100037, China)

Abstract: The formation conditions of jarosite in the system $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ were studied. The results show that jarosite can be formed rapidly under normal temperature and pressure by controlling suitable pH value and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and K_2SO_4 concentrations. The pH value, temperature and concentration of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ media are key factors affecting the formation of jarosite. At normal temperature, the precipitation of jarosite can be seen within 24 hours when the pH value is between 2.60 and 3.10, and a great quantity of jarosite is formed within 48 hours. At about 90 °C, the pH value range forming jarosite extends to 1.20~3.10, and within this range, the rising pH value is advantageous to the formation of jarosite. High $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ concentration is also favorable for the formation of jarosite. Relative pure jarosite can be synthesized when $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ concentration is high (> 0.05 M) and jarosite containing melanterite and colloid amorphous hydroxide vitriol iron can be formed when $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ concentration is low. The depositing process of jarosite can be used to tackle waste water from mines and other industries and remove S, Fe and other toxic and harmful elements such as As, Cr, Hg and Pb in water. The achievement of rapid formation of jarosite under normal temperature and pressure presents a potential good application prospect in using the precipitation of jarosite colloid and its analogues as isolation mantle layers of mine tailing producing acid mine drainage.

Key words: jarosite; formation conditions; environmental significance

黄钾铁矾类矿物(主要是黄钾铁矾、黄铵铁矾和黄钠铁矾)广泛用于金属(锌、镍、钴等)冶炼工业中除铁。由于黄钾铁矾类矿物既不溶解于稀酸,又易于沉淀、洗涤和过滤,因此,在一定的温度、酸度以及有铵或碱金属离子存在的条件下,可

使溶液中的三价铁离子形成黄钾铁矾类矿物而沉淀下来,从而使浸出溶液除去铁。黄钾铁矾类矿物这种特性,使其在环境科学领域具有重要的应用前景。黄钾铁矾类矿物的形成是一个吸热的过程,因此无论是以往的合成实验还是实际冶炼

收稿日期: 2005-08-23; 修订日期: 2005-09-23

基金项目: 国家重大基础研究前期研究专项资助项目(2001CCA02400)

作者简介: 王长秋(1965-),男,博士,副教授,矿物学及岩石学专业, E-mail: cqwang@pku.edu.cn.

工业中除铁的沉矾过程,都主要在 80~90℃ 的高温条件下进行。常温常压条件下的合成反应缓慢,需几个月时间,而且产量少(邹学功,1998)。周顺桂等(2004)从获得高纯黄色颜料出发,实验研究了常温常压下利用氧化亚铁硫杆菌的催化氧化作用,在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系中高纯度黄钾铁矾的合成。本文对黄钾铁矾的化学合成条件,尤其是常温常压下的形成条件及影响因素进行了具体的实验探索,并讨论了常温常压下黄钾铁矾形成的环境意义。

1 实验材料、仪器及方法

1.1 实验试剂及仪器

实验用试剂有硫酸、硫酸铁(分析纯)、硫酸钾(分析纯)、氢氧化钾(分析纯)。

利用 pHs_2C 型数字式酸度计(上海理达仪器厂)测定溶液 pH 值;扫描电镜(SEM)分析在北京大学电镜室的 XL30 SFEG 扫描电子显微镜上低真空条件下进行,测试者陈莉;X 射线衍射分析在北京大学微构分析实验室的日本理学(RIGAKU_RA)高功率旋转阳极(12 kW)X 射线衍射仪上进行,以 $\text{CuK}\alpha$ 辐射分析,扫描范围 2.6~80°,扫描速度 8°/min,常温下连续扫描,电压 40 kV,电流 100 mA,测试者马生凤。

1.2 实验方法

首先配制一定浓度的酸性硫酸铁溶液(0.5 M 的硫酸钾

溶液 0.5 M 的氢氧化钾溶液;然后取一定量的酸性硫酸铁溶液加入适量的硫酸钾溶液,摇匀后,用氢氧化钾溶液调节 pH 值,静置于控温烘箱中,使之在不同温度、pH 值及介质浓度下反应,形成黄钾铁矾沉淀。反应一定时间后过滤沉淀物,对沉淀物做 XRD SEM 测试分析。

2 实验结果

2.1 温度的影响

配制 pH 值为 2.01 的稀硫酸溶液,取 4 g 硫酸铁固体试剂分别加该稀硫酸溶解成不同浓度的硫酸铁溶液。锥形瓶 1# 加入 100 mL 硫酸铁溶液,浓度为 0.1 M;瓶 2# 加入 150 mL 硫酸铁溶液,浓度为 0.067 M;瓶 3# 加入 200 mL 硫酸铁溶液,浓度 0.05 M。然后分别加 10 mL 0.5 M 的硫酸钾于各样中,用 0.5 M 的氢氧化钾溶液调节其 pH 值,使 1# 为 2.78, 2# 为 1.71, 3# 为 2.01。锥形瓶 1# 的溶液颜色很快由浅黄色变橙黄色,溶液逐渐浑浊,4 h 后锥形瓶底出现浅黄色沉淀,而 2#、3# 几乎没有沉淀生成。将 2#、3# 放到恒温 90℃ 的烘箱中,2 h 后出现浅黄色沉淀,溶液颜色变深;再放回室温条件,溶液颜色变浅,锥形瓶底部有黄色的沉淀析出。过滤出沉淀,室温放置几天后,沉淀物干燥,呈土状。对该沉淀物做 XRD 分析(图 1a),鉴定物相为黄钾铁矾矿物。

该实验表明,温度对黄钾铁矾的形成有很大影响。溶液

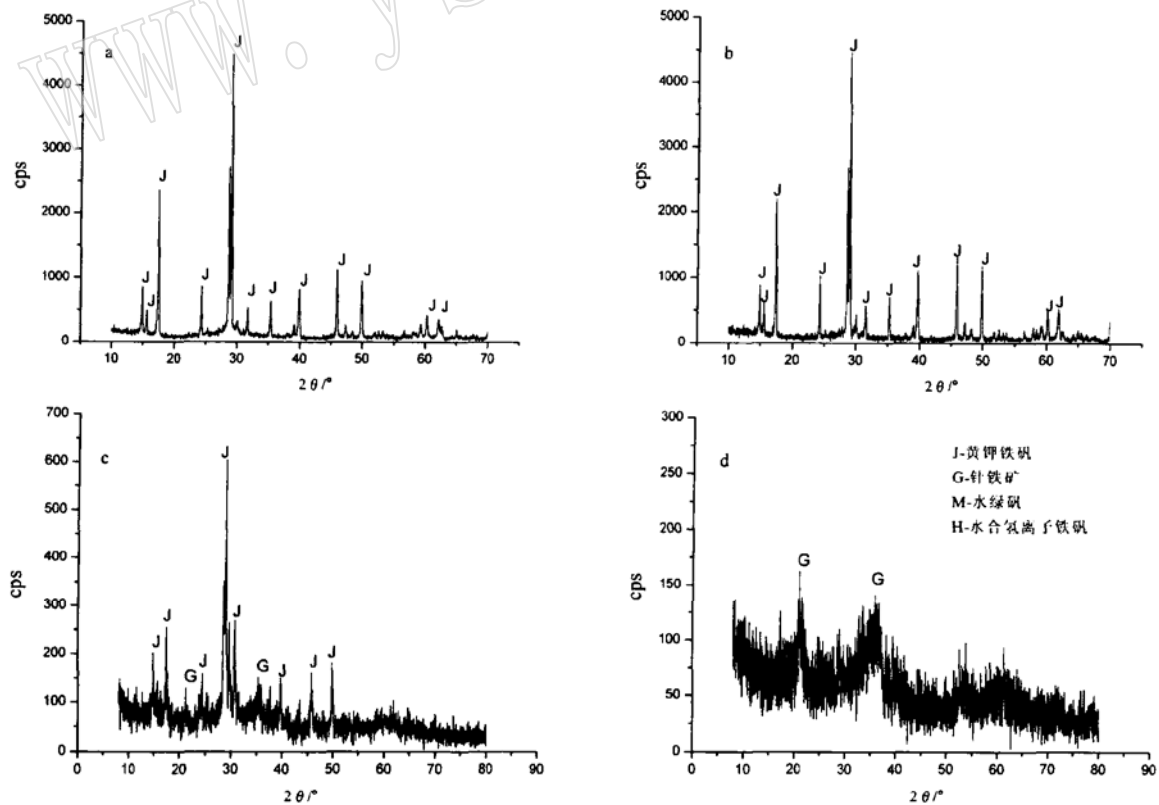


图 1 沉淀物的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of precipitation

的 pH 值为 2.78 时, 室温条件下, 短时间内能够形成黄钾铁矾; 而在较低的 pH 值环境中, 室温条件下, 短时间内(4 h) 无黄钾铁矾矿物形成, 但是加热条件下可以形成黄钾铁矾。这是因为黄钾铁矾形成是一个吸热反应, 高温有利于其形成。

2.2 pH 值的影响

配制 pH 值小于 2 的稀硫酸, 将 4 g 硫酸铁溶于 200 mL 该稀硫酸中配制成 0.05 M 的硫酸铁溶液标为 4#; 另取两份 4 g 硫酸铁分别溶于 100 mL 该稀硫酸中, 配制两个 0.1 M 硫酸铁溶液分别标为 5#、6#。然后分别加 10 mL 0.5 M 的硫酸钾于 4#、5#、6# 中, 再用 0.5 M 的氢氧化钾溶液调节 pH 值 4# 至 2.04, 5# 至 2.66, 6# 至 1.96, 不断地摇匀。24 h 以后, 4#、6# 几乎没有变化, 5# 出现黄色沉淀, 该黄色沉淀物不溶于稀酸。继续用 0.5 M 的氢氧化钾溶液调节 4#、6# 的 pH 值分别至 2.76、2.80。24 h 后, 4#、6# 底部都出现了黄色沉淀。过滤出沉淀物, 在 50 °C 温度下烘干, 该沉淀物呈浅黄色的土状, XRD 分析(图 1b) 表明其为黄钾铁矾集合体。

将上述实验得到的滤液分在不同的几个锥形瓶中, 用 0.5 M 氢氧化钾溶液调节其 pH 值。当 pH 值为 2.92 时, 有黄色沉淀生成, 溶液呈浅橙色。过滤沉淀, 自然干燥后进行 XRD 测试, 鉴定物相为黄钾铁矾矿物。当 pH 值为 3.10 时, 有褐黄色沉淀, 溶液呈浅橙色, 比 pH 值为 2.92 时的更浅。将沉淀自然晾干作 XRD 分析, 沉淀为黄钾铁矾, 含有少量针铁矿(图 1c)。当 pH 值为 3.48, 得到的沉淀呈褐色, 溶液趋于无色。将沉淀晾干作 XRD 分析(图 1d), 物相鉴定沉淀物为针铁矿。调节 pH 值为 4.00, 沉淀呈褐色, 滤液呈无色, 物相鉴定表明沉淀仍为针铁矿。以上实验表明, 常温下, 相同浓度的硫酸铁溶液在不同 pH 值下产生的沉淀物明显不同。

pH 值在 2.60~3.10 时, 24 h 内就有黄钾铁矾形成, 2 d 内则有大量黄钾铁矾沉淀出现, 黄钾铁矾干燥后呈土状集合体。pH=3.10 时, 已有少量针铁矿产生。当 pH 值到 3.48 时, 沉淀几乎都是针铁矿了。因此, pH>3.10 不能得到纯的黄钾铁矾矿物。同时, 常温下, pH 值在 2.90~3.00 之间反应相对较快, 相同时间内得到的黄钾铁矾沉淀量也相对较多, 从反应后的颜色看出溶液中参加反应的硫酸铁也相对较多。

2.3 硫酸铁浓度的影响

称取 2.3、10、20、100 g 的硫酸铁晶体, 分别溶解于 500 mL 的稀硫酸溶液中, 配制浓度为 0.01、0.015、0.05、0.1、0.5 M 的硫酸铁溶液, 分别加入 0.5 M 的硫酸钾溶液 6、6、10、15、20 mL。用 0.5 M 的 KOH 溶液调节其 pH 值分别为 2.78、2.75、2.80、2.60、2.65。在 25 °C 恒温下反应 48 h, 过滤出沉淀物自然干燥, 并作 XRD、SEM 分析。

从图 2 看出, 硫酸铁浓度为 0.01 M 和 0.015 M 的 XRD 图很相似, 背底高, 说明产物结晶度低, 物相鉴定表明主要是水合氢离子铁矾、黄钾铁矾、水绿矾, 还有胶状硫酸铁; 而 0.05、0.1 和 0.5 M 的 XRD 图很相似, 背底低, 说明产物结晶程度好, 物相鉴定为黄钾铁矾, 并含少量的水合氢离子铁矾。比较不同浓度的硫酸铁溶液在常温常压下生成黄钾铁矾的

XRD 图可以看出, 硫酸铁浓度越高越易生成黄钾铁矾。高浓度的硫酸铁溶液合成黄钾铁矾的速度较快, 而且得到晶体物质比较纯, 在自然干燥后呈土状黄色的晶体; 而低浓度的硫酸铁溶液容易形成胶状物质, 常常含有无定形羟基硫酸铁杂质。

上述不同硫酸铁浓度下的沉淀物扫描电镜(SEM) 图见图 3。其中 a 为低浓度硫酸铁溶液中形成的黄钾铁矾, 不少胶状、结晶度差的产物集聚在一起, 肉眼观察其外观呈皮壳状, 而不是很细的土状。高浓度硫酸铁溶液合成黄钾铁矾(图 3b、c、e、f) 的颗粒较分散, 也有一些颗粒由于粒度过小而发生了聚合。随着溶液浓度增高, 产物的颗粒度逐渐增大。

3 结论和讨论

黄钾铁矾的化学合成实验表明, 调整合适的 pH 值及介质浓度, 常温常压下可以实现黄钾铁矾的快速形成。影响黄钾铁矾形成的主要因素包括溶液酸碱度、温度及硫酸铁介质的浓度。常温下, pH 值小于 2.60 时, 短时间内不易形成黄钾铁矾, 可能在数月内有黄钾铁矾生成; 当 pH 值在 2.60~3.10 时, 2 d 内就有大量黄钾铁矾沉淀生成, 沉淀物干燥后呈土状; 90 °C 左右形成黄钾铁矾的溶液 pH 值范围增大至 1.20~3.10, 而且在该范围内, pH 值越大越利于黄钾铁矾的形成。硫酸铁浓度越大, 越易生成黄钾铁矾; 硫酸铁浓度较高(大于 0.05 M) 时, 形成较纯的黄钾铁矾矿物; 而低浓度时, 生成的黄钾铁矾常常含有水绿矾及胶体状的红色无定形羟基硫酸铁杂质。从过滤干燥后的沉淀形状看, 低浓度时形成的黄钾铁矾混合物干燥后呈皮壳状, 但是很容易研成粉末; 高浓度时合成的黄钾铁矾自然干燥后呈土状。

黄钾铁矾类矿物不溶于稀酸, 而且易于沉淀、过滤和洗涤, 因而广泛用于锌等金属冶炼工业中除铁, 并发展为专门的沉矾法。黄钾铁矾类矿物的这些特点, 在矿山及工业污水处理中具有良好的应用前景, 因而具有潜在的环境意义。

利用黄钾铁矾类矿物除铁, 即通过该类矿物形成固定介质中的铁, 从而达到除铁的目的。黄钾铁矾主要组成除了铁、钾外, 还有硫酸根, 其化学式为 $\text{KFe}_3^+ [\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$, 其中 K 的位置上还可以有 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ag^+ 、 H_3O^+ 、 Tl^+ 等, Fe 的位置上还可以出现 Cr^{3+} 、 V^{3+} 甚至稀土元素等。此外, 除了 K、Fe 位置上各自的一价或三价离子的相互替代外, K 位上还可出现二价离子 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 等 (Dutrizac *et al.*, 1996), 为了平衡电价, 或者 Fe 位上出现相应数量的二价离子替代部分三价离子, 或者在 K 位上出现空位。[SO_4] $^{2-}$ 也可以被 [SeO_4] $^{2-}$ 、[CrO_4] $^{2-}$ 、[PO_4] $^{2-}$ 、[AsO_4] $^{3-}$ 、[CO_3] $^{2-}$ 、[SbO_4] $^{3-}$ 、[SiO_4] $^{2-}$ 等络阴离子部分置换 (Baron *et al.*, 2002; Prieto *et al.*, 2002; Courtin_Nomade *et al.*, 2003; Drouet *et al.*, 2003)。因黄钾铁矾类矿物类质同像比较发育, 所以可以利用黄钾铁矾类矿物的形成来固定、去除污水中的许多有害元素, 如 S、As、Cr、Hg、Pb 等。笔者曾经针对江苏某工厂含钠的高浓度含硫废水, 利用黄钾铁矾的形成辅之以双氧水氧

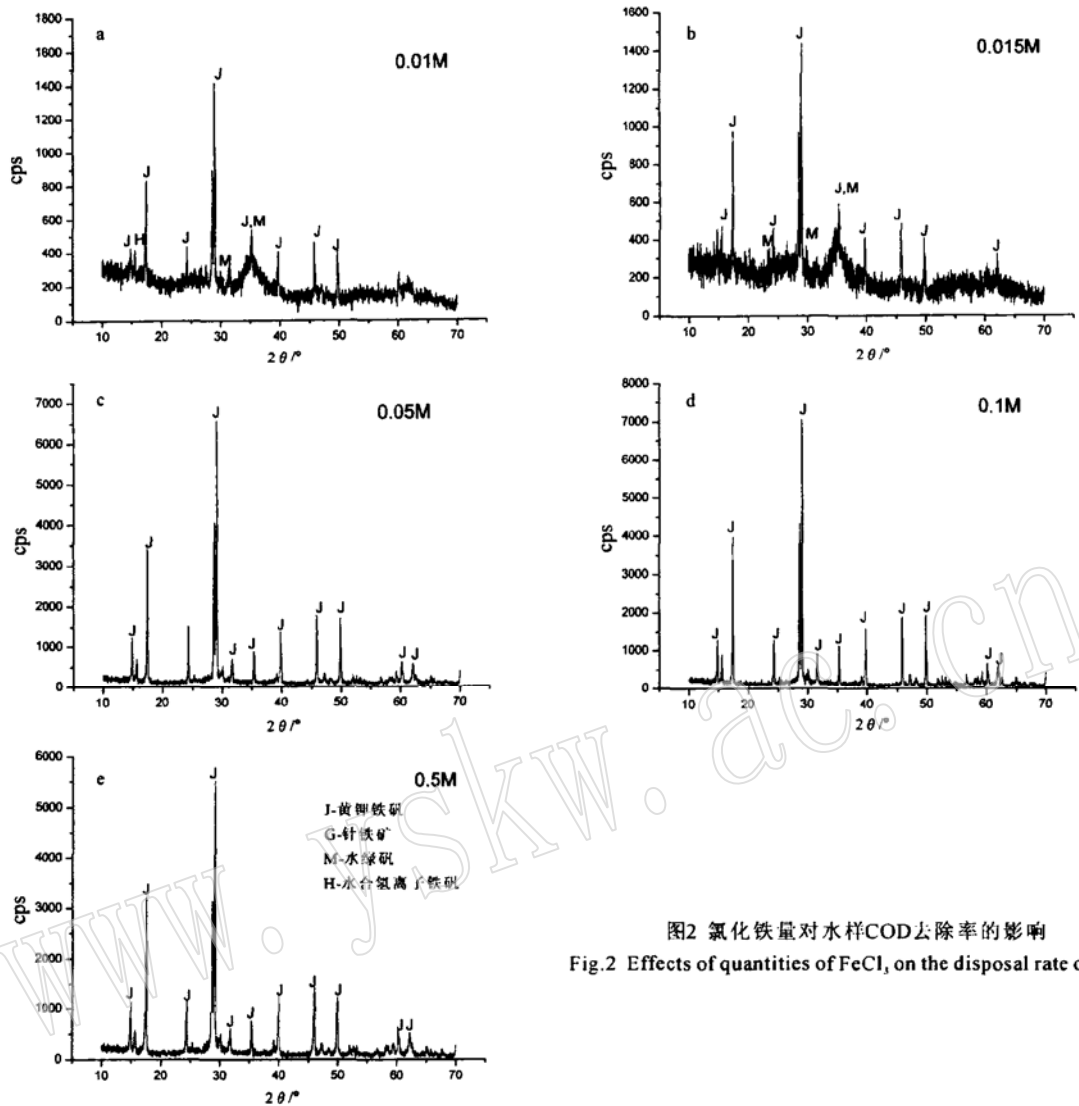


图2 氯化铁量对水样COD去除率的影响
Fig.2 Effects of quantities of FeCl₃ on the disposal rate of COD

化进行实验预处理,取得了良好的处理效果,有效降低了废物的硫含量和COD值(马生凤等,2005),使之达到了后续生化处理对水质的要求。此外,利用黄钾铁矾和黄铵铁矾的形成对模拟含铬废水的处理实验也取得良好的去铬效果(马生凤,2005)。

酸性矿山废水是造成环境污染的重要废水之一,其pH值小于5,甚至可低至2左右,同时溶解有许多元素,其中不但有大量可溶性的Fe、Mn、Ca、Mg、Al、SO₄²⁻,而且携带Pb、Cu、Zn、Ni、Co、As和Cd等有毒有害元素。这些废水使水体变色、浑浊,污染地表及地下水,导致水土生态环境严重恶化。实际上,矿山酸性废水中的H₂O、Fe³⁺、SO₄²⁻等主要化学组分也是形成黄钾铁矾类矿物的主要成分。在矿山酸性废水中引入形成黄钾铁矾类矿物需要而废水中又缺乏的化学组分,如K、Na等,调整合适的pH值、介质浓度、温度条件等,使之快速形成胶体沉淀,即可使废水中去除硫,同时黄钾铁矾类矿物胶体沉淀,还可使As、Cd、Hg等有毒有害物质形成共沉淀

而固着下来,从而去除这些有害成分。将黄钾铁矾类矿物胶体沉淀物覆盖在矿山尾矿坝、废石堆上,或在产生酸性废物的废石堆上喷洒廉价的氨水或KOH等物质使之产生黄钾铁矾类矿物的胶体覆盖层,可作为一种隔离防渗层使废石堆隔绝空气和雨水,防止其中的金属硫化物矿物氧化分解(鲁安怀,2001),阻止或大幅度减少酸性废物的产生。国外如俄罗斯西伯利亚某金矿(Giere *et al.*, 2003)及加拿大某含磁黄铁矿尾矿堆(McGregor *et al.*, 2002)的研究表明,废矿堆上在自然条件下可以形成一至数层由黄钾铁矾、石膏、赤铁矿等组成的次生矿物层,这种次生矿物凝结核(cemented layer或hardpan)致密坚硬,孔隙度低,能有效隔离大气和雨水,使尾矿堆中氧逸度降低,硫化物不被氧化分解,从而减少酸性废物的形成。同时,这些次生矿物还能固着As、Cr、Cd、Cu等有毒有害元素(Courtin-Nomade *et al.*, 2003; Lin *et al.*, 1997)。但是没有人干预的这种形成过程是缓慢的,往往需要十几年甚至更长时间,而且形成的凝结核空间上也往往不均匀,影响其隔

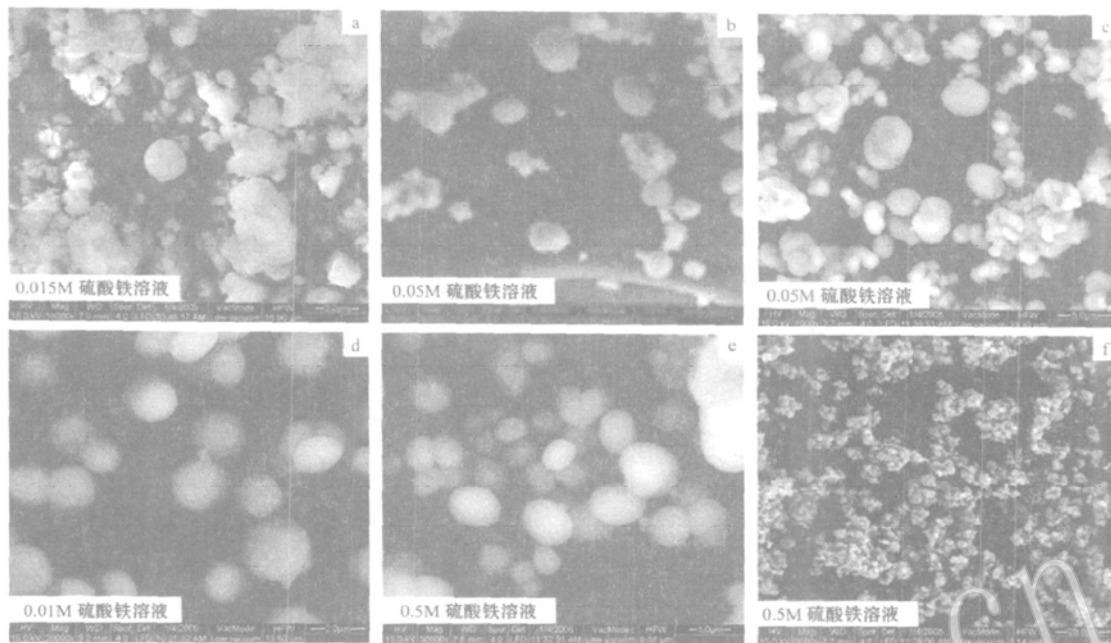


图3 合成黄钾铁矾的SEM图

Fig. 3 SEM images of synthesized jarosites

离效果。在矿山废石堆上形成黄钾铁矾类矿物胶体覆盖层需要在自然的常温条件下反应,而本文的黄钾铁矾形成实验表明,常温下快速形成这种矿物胶体是可以实现的。

References

- Baron D and Palmer C D. 2002. Solid solution aqueous solution reactions between Jarosite $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ and its chromate analog[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(16): 2841~2853.
- Courtin_Nomade A, Bril H, Neel C and Lenain J F. 2003. Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine_Enguiales, Aveyron, France[J]. *Applied Geochemistry*, 18(3): 395~408.
- Drouet C, Baron D and Navrotsky A. 2003. On the thermochemistry of the solid solution between jarosite and its chromate analog[J]. *American Mineralogist*, 88: 1949~1954.
- Dutrizaic J E, Hardy D J and Chen T T. 1996. The behaviour of cadmium during jarosite precipitation[J]. *Hydrometallurgy*, 41(2~3): 269~285.
- Giere R, Sidenko N V and Lazareva E V. 2003. The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high_sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia)[J]. *Applied Geochemistry*, 18(9): 1347~1359.
- Lin Z X and Herbert R B. 1997. Heavy metal retention in secondary precipitates from a mine rock dump and underlying soil, Dalarna, Sweden[J]. *Environmental Geology*, 33(1): 1~12.
- Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials: natural self_purification of inorganic minerals[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 371~381 (in Chinese with English abstract).
- Ma Shengfeng. 2005. Experimental study on environmental properties of the process of depositing minerals of jarosite group[D]. Peking University: Master Graduate paper (in Chinese with English abstract).
- Ma Shengfeng, Wang Changqiu, Lu Anhuai, et al. 2005. The treatment of high_concentrated sulfur wastewater by process of depositing Jarosite Analog[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(6): 547~550 (in Chinese with English abstract).
- McGregor R G and Blowes D W. 2002. The physical, chemical and mineralogical properties of three cemented layers within sulfide_bearing mine tailings[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 76(3): 195~207.
- Prieto M, Fernandez_Gonzalez A and Martin_Diaz R. 2002. Sorption of chromate ions diffusing through barite_hydrogel composites: Implications for the fate and transport of chromium in the environment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(5): 783~795.
- Zhou Shungui, Zhou Lixiang and Huang Huanzhong. 2004. Biosynthesis and Characterization of Jarosite[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 24(9): 1140~1143 (in Chinese with English abstract).
- Zou Xuegong. 1998. Theoretical analysis of removing iron by jarosite[J]. *Metallurgical Collections*, (6): 18~20 (in Chinese).

附中文参考文献

- 鲁安怀. 2001. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 371~381.
- 马生凤. 2005. 黄钾铁矾类矿物形成过程环境属性实验研究(硕士论文)[D]. 北京大学.
- 马生凤, 王长秋, 鲁安怀, 等. 2005. 黄钾铁矾类矿物形成过程预处理高浓度含硫废水[J]. *岩石与矿物学杂志*, 24(6): 547~550.
- 周顺桂, 周立祥, 黄焕忠. 2004. 黄钾铁矾的生物合成与鉴定[J]. *光谱学与光谱分析*, 24(9): 1140~1143.
- 邹学功. 1998. 黄钾铁矾除铁理论分析[J]. *冶金丛刊*, (6): 18~20.