

利用尾矿砂制备镁铁氢氧化物实验研究

张文琦¹, 王长秋¹, 鲁安怀¹, 陶维东², 王武名¹

(1. 北京大学地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 甘肃金川集团有限公司, 甘肃金川 737104)

摘要: 以金川铜镍矿尾矿酸浸液为原料, 根据矿物沉淀 pH 值区间的不同, 分步分离 Fe、Mg 的沉淀物以及有价金属 Al、Co、Ni、Cu 的混合沉淀物, 进而制备具有高附加值的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 同时富集 Co、Ni、Cu 等有价金属。结果表明, 当溶液 pH 值为 3.8 时可沉淀分离出主要成分为施威特曼石 (schwertmannite) 的氢氧化铁先驱体, pH 值达到 9.8 时沉淀富集出 Al、Co、Ni、Cu 的混合氢氧化物, 随即得到只含有 Mg 离子的溶液。在 60℃ 条件下, 将施威特曼石在 pH 值为 12 的 NaOH 溶液中老化 36 h, 可以得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。同时, 以 NaOH 调节只含有 Mg 离子的溶液至 pH 值为 12.4 时可获得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。本研究为金属矿山尾矿的资源化综合利用提供了新的思路与方法。

关键词: 氢氧化铁, 氢氧化镁, 硫酸根, 施威特曼石, 尾矿酸浸液

中图分类号: P579, X753

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)06-0558-05

A study of the preparation of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ from tailings

ZHANG Wen-qi¹, WANG Chang-qi¹, LU An-huai¹, TAO Wei-dong² and WANG Wu-ming¹

(1. School of Earth and Space Sciences, Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Jinchuan Group Ltd., Jinchuan 737104, China)

Abstract: In this experiment, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ were prepared by using acid leaching filtrate of copper and nickel tailings from Jinchuan as raw materials. During the process, precipitates of Fe^{3+} (schwertmannite) and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ were separated from this leaching filtrate according to different precipitation pH values of the metallic ions, and the precipitation mixtures of Al, Co, Ni and Cu can be obtained simultaneously. After that, the precipitates of schwertmannite were put into the NaOH solution at the pH value of 12 and aged at 60℃ for 36 hours so as to transform them into $\text{Fe}(\text{OH})_3$. The experiment shows that pH 3.8 and 9.8 were the appropriate pH values to separate Fe^{3+} , Mg^{2+} and other metallic ions in the acid leaching filtrate. The results obtained provide a new method for handling tailings in the metallic mine.

Key words: ferric hydroxide; magnesium hydroxide; sulfate; schwertmannite; acid leaching filtrate of tailings

矿山开发过程中, 不可避免地会产生大量尾矿。尾矿的堆放一方面占用土地, 增加企业的运营成本, 同时也给周边环境乃至周围居民的生活带来很大的安全隐患。尾矿的治理已成为矿山发展中亟待解决的重要问题。目前, 国内外对尾矿的综合治理主要有以下几个方面: ①再选矿回收有用成分; ②生产建筑材料; ③生产玻璃; ④用于复垦造田; ⑤作为肥料或者井下填充物 (张淑会等, 2005)。虽然这些方法在一定程度上可以缓解尾矿堆放问题, 但利用效率有限 (张淑会等,

2005)。

金川铜镍矿是我国著名的大型铜镍矿, 自 1963 年投产以来, 因开采而产生的尾矿数量近 8 000 万吨, 并仍以每年 400 万吨的速度继续增长 (王武名等, 2005)。金川公司对尾矿进行的组分分析表明, 其氧化镁 (MgO) 及氧化铁 (Fe_2O_3) 的含量分别达 27% 和 11% (温德清等, 2001), 另外还有相当量的铜、钴、镍等有价金属。资源含量丰富, 可以考虑综合回收利用。

为开发利用金川尾矿, 王武名等 (2005) 利用硫酸与尾矿

收稿日期: 2007-05-30; 修订日期: 2007-07-11

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: 张文琦 (1981-), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境矿物学; 通讯作者: 王长秋, E-mail: cqwang@pku.edu.cn。

砂之间的良好反应性,以尾矿砂制取白炭黑,其后所获得的滤液中还含有 Fe、Mg、Al、Co、Ni、Cu 等有价值金属。本文即以此酸浸滤液为原料,开展氢氧化铁和氢氧化镁的制备实验研究,同时富集铜、镍等有价值金属,以期充分实现尾矿的资源化利用。

1 实验

1.1 实验材料与仪器

实验以上述酸浸滤液为原料,其他试剂主要有 H_2O_2 和 NaOH 均为分析纯。

实验设备主要有用于监控溶液 pH 变化的数字式酸度计 (PHS-2C, 上海理达仪器厂) 以及其他常用的恒温磁力搅拌器 (85-2, 上海司乐仪器厂)、高速冷却离心机 (CR22G, HITACHI) 和电热鼓风干燥箱 (101AB-2, 上海申光仪器仪表有限公司)。

酸浸液化学成分采用北京大学分析测试中心的 Profile 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 分析。实验产物由 XRD 和红外光谱进行表征。XRD 分析使用北京大学微结构分析实验室的日本理学高功率旋转阳极 X 射线衍射仪 (RIGAKU-RA) 红外光谱分析在北京大学分析测试中心的 Magna-IR 750 型傅立叶变换红外光谱仪上完成。

1.2 实验步骤

取一定量酸浸液置于 250 mL 的锥形瓶中,加入 30% 的 H_2O_2 氧化溶液中的 Fe^{2+} 。然后向反应液中滴加 1 mol/L 的 NaOH 溶液沉淀 Fe^{3+} ,同时用酸度计监控溶液的 pH 值。当溶液 pH 值达到 3.8 时离心反应液,过滤后得到 pH 值为 3.8 的滤液 a 与氢氧化铁前驱体的沉淀。取沉淀物,置于 2 mol/L 的 NaOH 溶液中,在 60℃ 条件下老化 36 h,产物用蒸馏水洗涤,干燥,即得棕红色沉淀。再用 NaOH 溶液调节滤液 a 的 pH 值至 9.8,过滤,得到 pH 值为 9.8 的滤液 b 和 Al、Co、Ni、Cu 的混合氢氧化物沉淀。最后,向滤液 b 中继续滴加 NaOH 溶液使其 pH 值达到 12.4,此时 Mg^{2+} 完全沉淀。过滤后,沉淀物用蒸馏水洗涤,干燥后可获得白色沉淀物。最终滤液回收处理。

2 结果与讨论

2.1 酸浸液中 Fe、Mg 含量

酸浸液的成分分析(表 1)表明,该酸浸液中 Mg^{2+} 及 Fe^{2+} 的质量浓度分别为 26.6 g/L、15.5 g/L,同时还含有少量的 Al、Co、Ni、Cu 离子。由于原液为硫酸浸取所得,其中也含有浓度达 4 mol/L 的硫酸根。

2.2 Fe、Mg 离子的分离

如上所述,酸浸液中存在多种金属离子。实验根据它们在溶液中沉淀的 pH 值的不同,先分步将其分离,然后再制备成 $Fc(OH)_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 。主要离子沉淀的范围见表 2。

表 1 酸浸滤液中主要金属离子的含量

Table 1 Content of metal ions in acid leaching filtrate of tailings

离子	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Al^{3+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}
质量浓度/ $g \cdot L^{-1}$	26.6	15.5	1.51	0.505	0.189	0.0109
浓度/ $mol \cdot L^{-1}$	1.11	0.277	0.0559	0.00789	0.00320	0.000185

表 2 溶液中金属离子发生沉淀的 pH 值范围

Table 2 pH value range of metal ions precipitation in the solution

金属离子	Fe^{3+}	Al^{3+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Mg^{2+}
1 mol/L 初始沉淀 pH 值	1.5	3.3	4.2	6.6	6.7	6.5	9.4
0.01 mol/L 初始沉淀 pH 值	2.3	4.0	5.2	7.6	7.7	7.5	10.4
沉淀完全 pH 值	4.1	5.2	6.7	9.2	9.5	9.7	12.4

欲从酸浸液中分离 Fe、Mg 离子主要面临两个问题:一是 Fe^{2+} 在溶液 pH 值为 6.5~9.7 之间可以被沉淀出来,同时 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的沉淀范围也在 6.6~9.5 之间,两者相重合;二是在溶液 pH 值为 9.5 时, Ni^{2+} 才能沉淀完全,而此前 Mg^{2+} 已经开始沉淀,因此通过简单的沉淀方法无法分离出纯净的 Fe 和 Mg 的沉淀物。

与 Fe^{2+} 不同的是, Fe^{3+} 在酸性范围内便能以 $Fc(OH)_3$ 的形式沉淀出来(表 2),并且在 pH 值为 4.1 时沉淀完全,从而与溶液中的 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 分离开来。为此实验采用的方法是先将 Fe^{2+} 用 H_2O_2 氧化为 Fe^{3+} ,再进行分离。

溶液中金属离子沉淀的初始 pH 值取决于其在溶液中的浓度。浓度越低,初始沉淀的 pH 值越高。所以实验中使用蒸馏水稀释溶液,以此将 Mg^{2+} 初始沉淀的 pH 值提高至 9.8,再将 Mg^{2+} 和 Ni^{2+} 分离开来。

综合以上分析,本文把离子沉淀的 pH 值分界点定在 3.8 和 9.8,并总结出溶液中金属离子的分离区间 pH 值: Fe^{3+} 为 3.0~3.8, Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 沉淀混合物为 4.1~9.5, Mg^{2+} 为 9.8~12.4。

2.3 酸浸液中 SO_4^{2-} 的影响

通常在 pH 值 3.0~3.8 的溶液中, Fe^{3+} 易生成 $Fc(OH)_3$,但是在本实验中酸浸液里含有大量的 SO_4^{2-} ,对氢氧化铁和针铁矿的形成不利。在以往合成针铁矿的实验中, SO_4^{2-} 的浓度一般都很低(Sapieszko et al., 1977; Music et al., 1982; Gotiè et al., 1994; Parida and Das, 1996; Bakoyannakis et al., 2003),而本实验采用的酸浸液中 SO_4^{2-} 的浓度达到 4 mol/L,这使得 Fe^{3+} 不可能直接以纯 $Fc(OH)_3$ 的形式沉淀出来。

实验中,先尝试用 KOH 作为反应试剂,以其溶液调节酸浸液 pH 值为 2.0~3.0,理论上应生成 $Fc(OH)_3$ 沉淀,但实际生成物由 XRD 检测为黄钾铁矾 $[KFe_3(SO_4)_2(OH)_6]$ (图 1a),这是由于溶液原本含有 4 mol/L 的 SO_4^{2-} 和 0.3 mol/L 的 Fe^{3+} ,随着 KOH 的加入,溶液中的 K^+ 、 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 浓度先达到黄钾铁矾的溶度积,优先生成黄钾铁矾而非氢氧化铁。

由于在通常条件下,生成黄钠铁矾的难度要大于黄钾铁矾,因此本实验再尝试使用 NaOH 溶液,以期获得 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。但是溶液中仍未生成红棕色的氢氧化铁,取而代之的是棕黄色沉淀。分别取溶液 pH 值为 2.8、3.3、3.8 时的沉淀产物,离心分离、洗涤、自然干燥后,做 XRD 分析,沉淀物为施威特曼石(何明跃 2007),代表性图谱如图 1b 所示。施威特曼石的理想化学式为 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_5\text{SO}_4$,是一种含水的高铁硫酸盐矿物,普遍存在于矿山酸性废水中。它的形成是由于溶液中

高浓度的 SO_4^{2-} 引起的,曾有学者在实验室中利用微生物氧化 Fe^{2+} 得到过该物质(Bigham *et al.*, 1990)。它具有类似 $\beta\text{-Fe}(\text{OH})_3$ 的结构,这是一种亚稳态结构,长期静置后会逐渐转变为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、针铁矿等其他稳定结构,其化学反应式为:

$$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_5(\text{SO}_4)_{1.25} + 2.5 \text{H}_2\text{O} = 8 \text{FeOOH} + 2.5 \text{H}^+ + 1.25 \text{SO}_4^{2-}$$
 由此可见,当溶液 pH 值升高时,有利于上述正向反应的进行,加速施威特曼石转变成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的过程,并最终生成针铁矿。

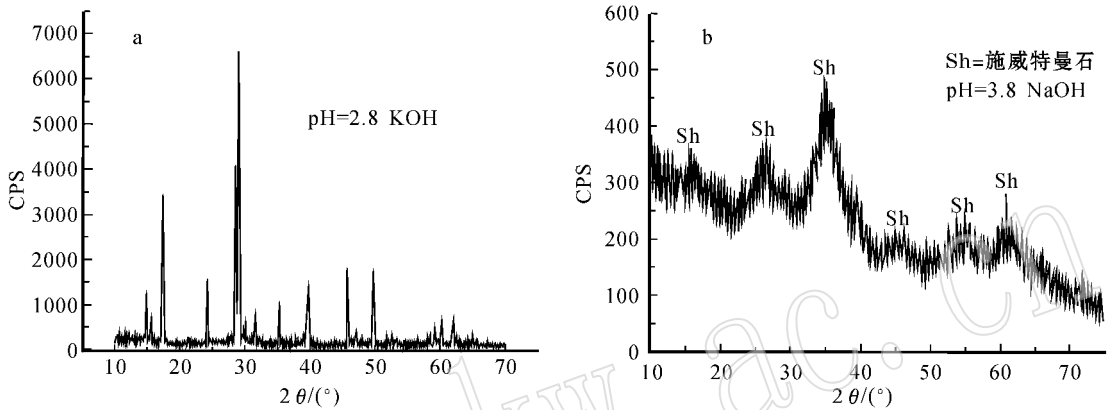


图 1 铁离子沉淀样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Fe^{3+} ion precipitate samples

2.4 老化过程对制备氢氧化铁的影响

因为无法以沉淀法直接从酸浸液中得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,并且施威特曼石在碱性条件下可以转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,所以将分离得到的施威特曼石置于 NaOH 的溶液中老化,在不同的 pH 值和不同的老化时间下,考察其转变成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的情况。

Hugl 1997 和 Peak 等(1999)通过实验,归纳出不同配位结构的 SO_4^{2-} 表现出的各种红外特征峰。本文以此为依据,使用红外光谱分析在不同溶液 pH 值条件下老化获得的产物,通过观测不同产物中 SO_4^{2-} 特征峰的强弱来表征施威特曼石向 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 转化的过程。

先将上述施威特曼石沉淀置于 5 份不同 pH 值的 NaOH 溶液中在 60℃ 下老化 36 h,产物经由红外光谱分析,结果如图 2 所示。图谱中在 1125 cm^{-1} 附近的谱峰为 SO_4^{2-} 的特征峰,并且随着老化溶液 pH 值的升高,产物中 SO_4^{2-} 离子的红外特征峰逐渐减弱。当溶液的 pH 值为 12 时,在老化 36 h 后,这个特征峰完全消失,这表明产物中已经没有 SO_4^{2-} 。

同时对这 5 份产物做了 XRD 分析,如图 3 所示。当 pH 值为 4 时,产物中同时包含氢氧化铁和施威特曼石,随着溶液 pH 值的增加,产物中施威特曼石的特征峰逐渐减少,最终溶液 pH 值为 12 时得到的产物中只有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。溶液 pH 值为 10 时产物的 XRD 与 pH 值为 8 时相似,故未列出。

老化时间的增加也是促进施威特曼石转化的有利条件,如图 4 所示,老化时间越长, 35° 、 62.7° 两处的氢氧化铁特征

峰越明显。Atkinson 等(1967)以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为原料制备针铁矿,将沉淀物放置在稀碱液中,在 60℃ 温度条件下老化 24 h,即得到针铁矿。而本实验中施威特曼石沉淀经老化 36 h 后,依然未出现针铁矿,也说明了 SO_4^{2-} 的大量存在对生成氢氧化铁和针铁矿有阻碍作用。

2.5 实验的最终产物

实验先后从酸浸液中分离出 Fe 和 Mg 离子的沉淀物,经过以上一系列的实验步骤,最终分别得到棕红色和白色产物,将其做 XRD 分析,图谱见图 5。将图中两种产物的特征峰分别与 JCPDF 卡片对比,可知它们分别为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

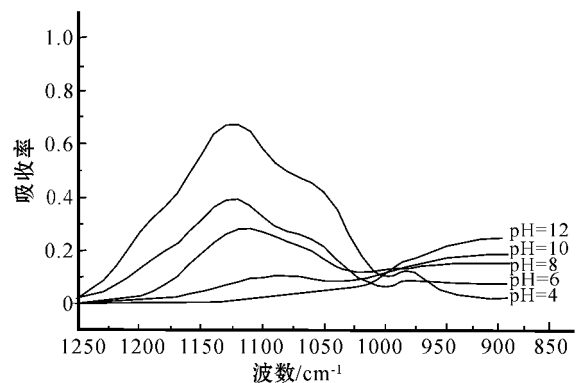


图 2 pH 值不同的溶液中老化样品的红外图谱

Fig. 2 IR spectra of aging samples with different pH values

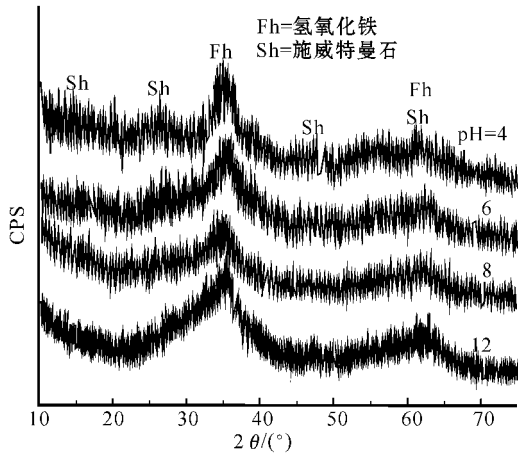


图 3 pH 值不同的溶液中老化样品的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of aging samples with different pH values

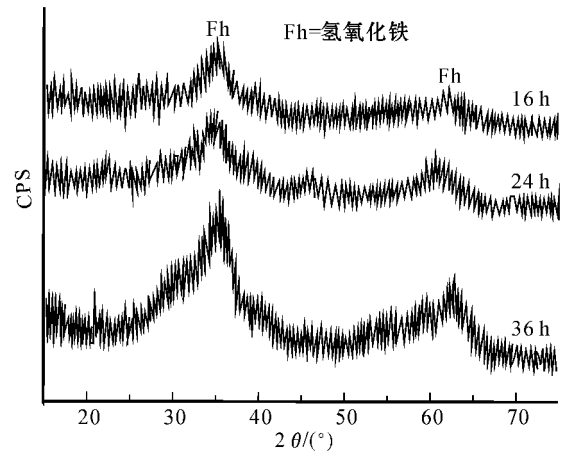


图 4 不同时间里老化样品的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of aging samples under the conditions of different periods of time

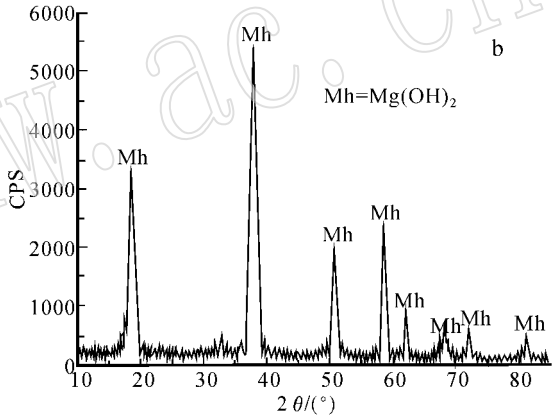
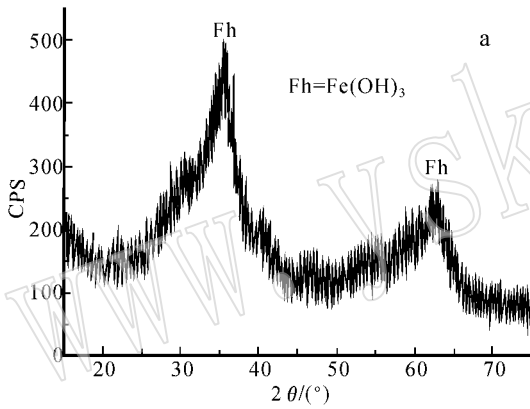


图 5 产物 $Fe(OH)_3$ (a) 和 $Mg(OH)_2$ (b) 的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of products $Fe(OH)_3$ (a) and $Mg(OH)_2$ (b)

前者的图谱在 35° 和 62.7° 有两个弥散峰, 表明该产物结晶度差, 而 $Mg(OH)_2$ 具有良好的结晶度。

3 结论

以金川铜镍矿尾矿砂酸浸液为原料, 利用 NaOH 调节溶液 pH 值, 以 3.8 和 9.8 为两个 pH 值分界点从酸浸液中分离出施威特曼石、有价金属 Al、Co、Ni、Cu 的混合沉淀物和 pH 值为 9.8 富含镁离子的溶液。

在碱性溶液中施威特曼石可以逐渐转化为氢氧化铁, 所处溶液 pH 值越高, 时间约长, 越有利于其向氢氧化铁转化。

将施威特曼石置于碱性条件下老化, 同时加 NaOH 处理富含镁离子的溶液, 能够分别制备出氢氧化铁和氢氧化镁。同时, 在实验过程中有价金属 Co、Ni、Cu 也以混合沉淀物的形式得到富集。

References

Atkinson R J, Posner A M and Quirk J P. 1967. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface [J]. *J. Phys. Chem.*, 71(3): 550~558.

Bakoyannakis D N, Deliyanni E A, Zouboulis A I, et al. 2003. Akaganeite and goethite goethite-type nanocrystals: synthesis and characterization [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 59: 35~42.

Bigham J M, Schwertmann U, Carlson L, et al. 1990. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 2743~2758.

Gotić M, Popović S, Ljubešić N, et al. 1994. Structural properties of precipitates formed by hydrolysis of Fe^{3+} ions in $Fe_2(SO_4)_3$ solutions [J]. *Journal of Materials Science*, 29: 1991~1998.

He Mingyue. 2007. *New English - Chinese Glossary of Mineral Species*

- [M]. Beijing : Geological Publishing House (in Chinese).
- Hug S J. 1997. In situ fourier transform infrared measurements of sulfate adsorption on hematite in aqueous solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science* ,188 :145~422.
- Music S , Vertes A , Simmons G W , *et al.* 1982. Mossbauer spectroscopic study of the formation of Fe(III) oxyhydroxides and oxides by hydrolysis of aqueous Fe(III) salt solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science* , 85(1) :256~266.
- Parida K M and Das J. 1996. Studies on ferric oxide hydroxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science* , 178 :586~593.
- Peak D , Ford R G , Sparks D L , *et al.* 1999. An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 218 :289~299.
- Sapieszko R S , Patel R C and Matijevic E. 1977. Ferric hydrous oxide sols. 2. thermodynamics of aqueous hydroxo and sulfato ferric Complexes[J]. *The Journal of Physical Chemistry* , 181(11) :1 061 ~ 1 068.
- Wang Wuming , Lu Anhuai , Tao Weidong , *et al.* 2005. The dissolution of tailings in sulfuric acid in the Jinchuan copper and nickel min[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica* , 24(6) : 633 ~ 637 (in Chinese with English abstract).
- Wen Deqing , Wang Zhenghui and Wang Yushan. 2001. Substance component and exploiting studies of dressing tailing in the Jinchuan nickle ore deposit[J]. *Bulletin of Mineralogy , Petrology and Geochemistry* , 20(3) :198~202 (in Chinese).
- Zhang Shuhui , Xue xiangxin , Liu ran , *et al.* 2005. Current situation and prospect of the comprehensive utilization mining[J]. *Metallurgical Engineering* , 25(3) :44~47 (in Chinese).

附中文参考文献

- 何明跃. 2007. 新英汉矿物种名称[M]. 北京:地质出版社.
- 王武名,鲁安怀,陶维东,等. 2005. 金川铜镍矿床尾矿砂酸溶性实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 24(6):633~637.
- 温德清,王正辉,王玉山. 2001. 金川镍矿浮选尾砂的物质组成及开发应用研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 20(3):198~202.
- 张淑会,薛向欣,刘然,等. 2005. 尾矿综合利用现状及其展望[J]. 矿冶工程, 25(3):44~47.

www.yskw.ac.cn