

## 湿法炼锌浸出液针铁矿法除铁晶种的制备

邓永贵, 陈启元, 尹周澜, 张平氏

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

**摘要:** 利用水热法在酸性条件下制备针铁矿晶种, 经 TG-DTG 和 XRD 分析, 结果表明: 前驱体经 80~110 °C 水热, 可以制得针铁矿, 且在 110 °C 水热条件下, 水热反应 6 h 所得产物结晶最好。受水热反应器限制, 水热法制备的针铁矿的产量有限, 若改用准均相成核法制备针铁矿晶种, 可以满足湿法炼锌浸出液针铁矿法除铁所需大量晶种的要求。

**关键词:** 针铁矿; 水热法; 准均相成核法; 晶种

**中图分类号:** TQ 138.1

**文献标识码:** A

## Preparation of goethite seeds for removal of ferrous/ferric ions from leaching solution of zinc in hydrometallurgy process

DENG Yong-gui, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Goethite ( $\alpha$ -FeOOH) was successfully prepared via hydrothermal method in acidic solutions. Thermogravimetry-differential thermogravimetry (TG-DTG) and X-ray diffraction (XRD) pattern indicate that the goethite crystal seed is successfully prepared from precursor via hydrothermal method in acidic solutions by hydrothermal synthesis at 80–110 °C, and the pure goethite with good crystal structure was prepared by hydrothermal process at 110 °C for 6 h. Larger amount of goethite seeds could be produced by pseudo-homogeneous nucleation method to meet the mass demand of industry to remove ferrous/ferric ions from the leaching solution in zinc hydrometallurgy.

**Key words:** goethite; hydrothermal process; pseudo-homogeneous nucleation method; crystal seeds

湿法炼锌中焙烧或锌精矿浸出得到的 $ZnSO_4$ 溶液中含有大量 $Fe^{3+}$ (或 $Fe^{2+}$ ), 在电锌工艺之前, 必须对铁进行处理<sup>[1-2]</sup>。现在除铁的方法有: 黄钠(钾)铁矾法、针铁矿法和赤铁矿法等。黄钠(钾)铁矾法应用最为广泛, 但渣量比较大, 渣的回收处理难; 赤铁矿法能耗高; 虽然针铁矿法难于工业控制, 但产物针铁矿可作为二次资源使用, 渣量少<sup>[3-5]</sup>。要用针铁矿法除铁, 针铁矿晶种的制备显得非常重要, 可采用水热法制备除铁所需针铁矿晶种。

针铁矿是含水氧化铁的主要矿物之一, 常称为 $\alpha$ 型水氧化铁, 它的组成为 $\alpha$ - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ 或 $\alpha$ -FeOOH<sup>[3]</sup>。1905 年 SPEZIA 成功地用水热法生长石英晶体, 迄今用水热法制备的晶体除人造水晶外, 还有很多氧化物、硫化物、复合氧化物、硅酸盐、磷酸盐等晶体<sup>[6]</sup>, 其

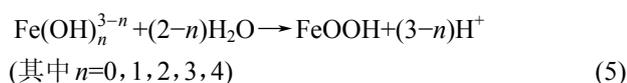
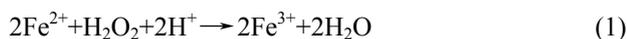
中 $ZnO$ 、 $Fe_2O_3$ 和 $KTP(KTiOP_4)$ 等晶体<sup>[7-10]</sup>为近年来研究的热点。目前, 制备针铁矿的方法大都是在碱性条件下进行, 得到的产物主要作为磁性材料或者颜料使用<sup>[11-17]</sup>, 而未见酸性条件下水热法制备针铁矿的报道, 也没有针铁矿晶种制备的相关报道, 因此, 本文作者研究能够用于针铁矿法除铁所需晶种的制备方法。鉴于水热法制备的针铁矿不能满足工业需求量要求, 作者探索用准均相成核法制备针铁矿。

## 1 实验

### 1.1 水热法制备针铁矿晶种的实验原理

本实验以硫酸铁为原料, 在酸性条件下用双氧水

把溶液中的少量二价铁氧化成三价铁, 见反应式(1), 采用往硫酸铁溶液中滴加氢氧化钠制备胶态氢氧化铁前驱体, 见反应式(2), 待反应完全后, 用稀硫酸缓慢调节前驱体混合液的 pH 值至 3~4, 见反应式(3), 再将前驱体混合液装入水热反应釜, 前驱体在一定温度的水热作用下脱水得到针铁矿, 见反应式(4)和(5)。整个过程的主要反应式如下:



## 1.2 实验试剂、设备和仪器

实验试剂为硫酸铁、氢氧化钠、碳酸钠、浓硫酸、双氧水、无水硫酸钠等, 试剂均为分析纯。

实验采用的设备及仪器为 JJ-1 型电动搅拌器, PHS-25C 型酸度计, TG16-WS 型离心机, DHG-9076A 型鼓风干燥箱, 水热反应釜, LH586-2 型超级恒温槽, 瑞士 Mettler-Toledo 公司 TGA/SDTA851 型热重-差热同步分析仪, X 射线衍射分析采用日本理学 D/max2550 全自动(18 kW)转靶 X 射线衍射仪。

## 1.3 实验步骤

用适量的双氧水将硫酸铁溶液中的少量  $\text{Fe}^{2+}$  氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ , 在搅拌器强烈搅拌下, 将 48 g/L 的氢氧化钠(按  $n(\text{OH}^-):n(\text{Fe}^{3+})=3:1$  的摩尔比)滴加到浓度为 11.2 g/L 硫酸铁液中, 即生成红棕色的氢氧化铁前驱体。取出部分前驱体混合液, 离心分离, 蒸馏水多次洗涤后, 60 °C 鼓风干燥得到前驱体样品。以稀硫酸调节前驱体混合液的 pH 值至 3~4, 以 75% 填充度将前驱体混合液装入釜, 置于一定温度的鼓风干燥箱加热, 反应一定时间后取出反应釜, 自然冷却至室温。倒出釜内液体, 离心机分离, 同时用蒸馏水洗涤至中性, 80 °C 干燥得到产物样品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前驱体的表征

不同加碱速度制得前驱体的热重-微分热重分析结果如图 1 所示。DTG 曲线显示前驱体在 340 K 前没有很大的吸热峰, 没有出现脱物理吸附水和化学吸附

水的特征峰; 前驱体在 350~400 K 均有一个较大的吸热峰, 是氢氧化铁变为氧化铁的分解吸热峰<sup>[18]</sup>。理论计算氢氧化铁受热分解的质量损失率为 25.2% 左右, 从 TG 曲线得出总质量损失率为 20% 左右, 说明在 60 °C 干燥下, 前驱体氢氧化铁就有部分失水, 以致质量损失率比理论值低, 由此更加证实前驱体氢氧化铁极易脱物理吸附水和化学吸附水。

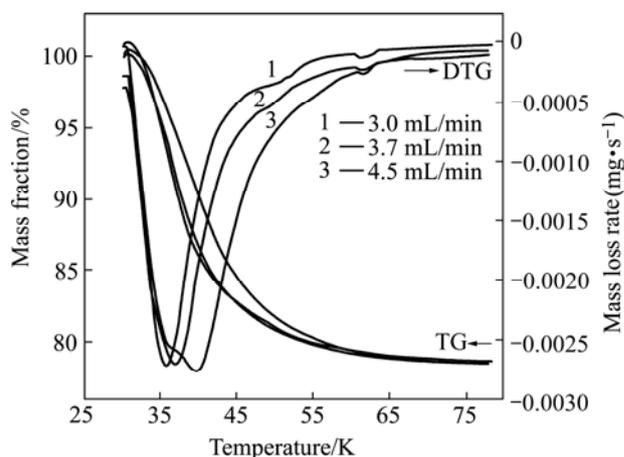


图 1 不同加碱速度所制得前驱体的 TG-DTG 曲线

Fig.1 TG-DTG curves of precursors prepared at different rates of alkali dripping

以不同加碱速度所制得的前驱体, 其 XRD 谱如图 2 所示。尽管加碱的速度有所不同, 但 XRD 分析氢氧化铁前驱体均为非晶态, 证明碱溶液作用于三价铁得到的沉淀物为非晶态<sup>[19]</sup>。

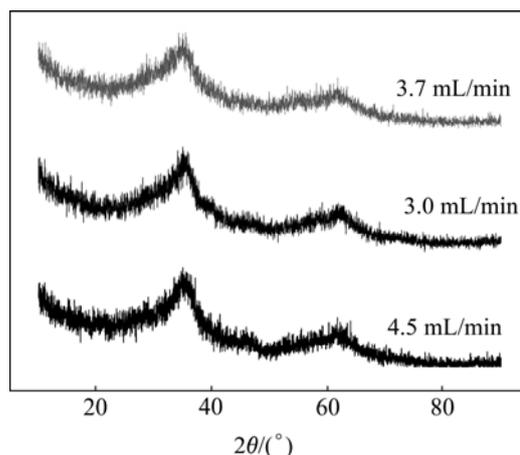


图 2 不同加碱速度制得前驱体的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of precursors prepared at different rates of alkali dripping

### 2.2 产物的表征

不同水热温度下得到的产物在 25~500 °C 下进行热重-微分热重分析测试, 其 TG-DTG 曲线如图 3 所

错误!

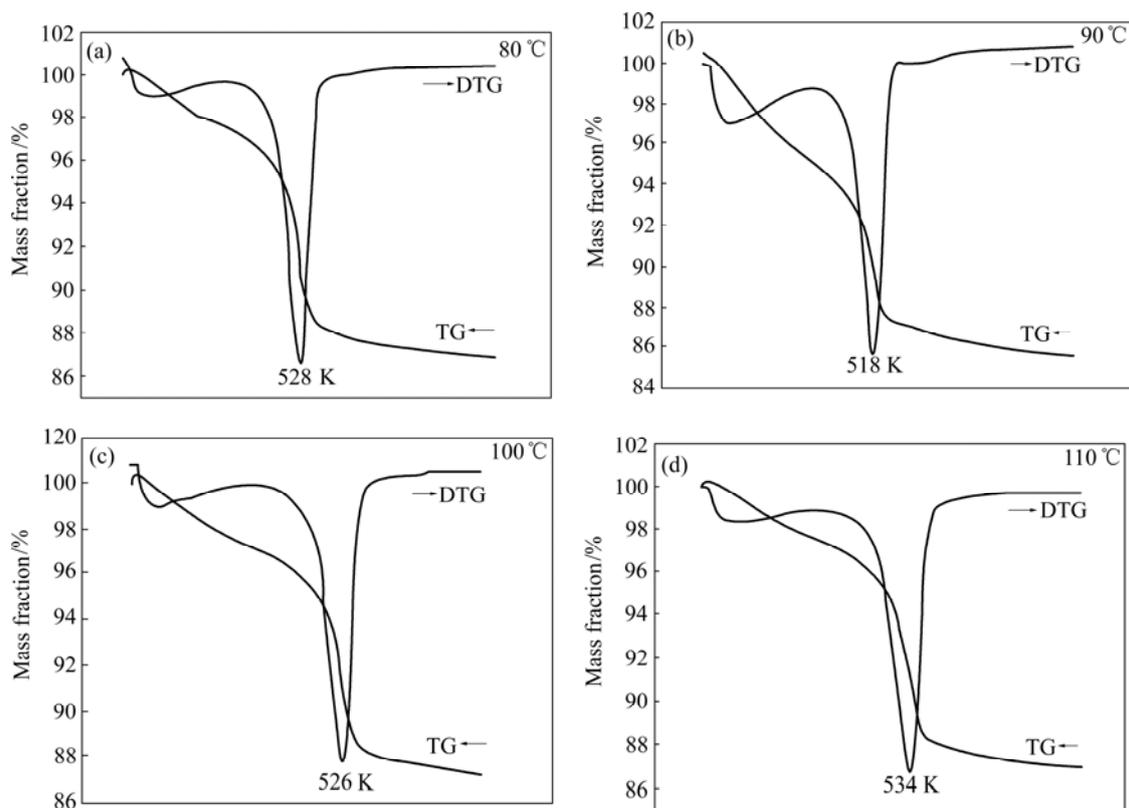


图 3 不同温度下水热法制备针铁矿样品的 TG-DTG 曲线

Fig.3 TG-DTG curves of goethite samples prepared by hydrothermal process at different temperatures

示。从图 3 可以看出, 80~110 °C 水热制备得到产物的 TG-DTG 曲线相似, 在 100 °C 左右有一个较小的吸热峰, 为吸附水脱离峰, 在 250 °C 左右出现一个最大的吸热峰, 为  $\alpha$ -FeOOH 脱去化学水的特征吸热峰, 与文献一致<sup>[18-20]</sup>。另外, 从产物的 TG 曲线可以看出在 100 °C 后质量损失率均达到 10%, 与  $\alpha$ -FeOOH 理论质量损失率 10.1% 相近, 由此可以初步判定产物为纯度较高的  $\alpha$ -FeOOH。

不同水热温度所得产物的 XRD 谱见图 4。从对照于横坐标的  $\alpha$ -FeOOH 标准谱线可以看出, 水热产物均为针铁矿, 没有发现赤铁矿的衍射峰, 此外, 110 °C 水热产物的衍射峰的峰形最好, 表明水热温度越高产物针铁矿的晶形越好。因此, 选择此温度进一步进行在不同反应时间下针铁矿制备的研究, 即进行时效实验。

110 °C 水热条件下, 不同反应时间产物的 XRD 谱如图 5 所示。从对照于横坐标的赤铁矿和针铁矿的标准谱线可知, 反应时间为 3 h 和 9 h 的产物为赤铁矿, 而 6 h 的产物为针铁矿。3 h 水热产物只有很少部分针铁矿, 显现不出来; 其赤铁矿可能是在干燥过程中氢

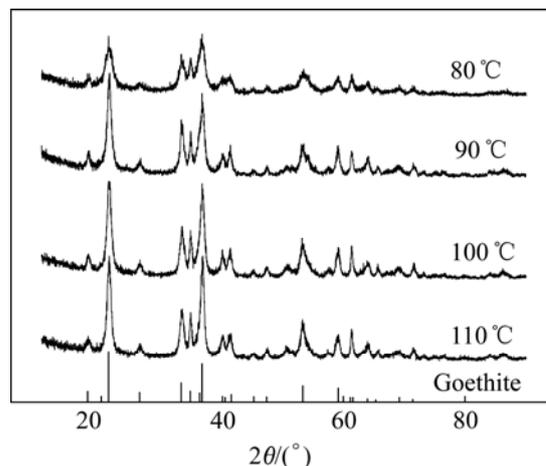


图 4 不同水热温度制备针铁矿的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of goethite samples prepared by hydrothermal process at different temperatures

氧化铁的分解产物。9 h 水热反应产物应该为针铁矿, 但生成的大部分针铁矿受到过长时间的水热作用, 可能发生针铁矿的进一步脱水, 转化成赤铁矿。所以 3 h 和 9 h 水热产物都显现为赤铁矿。时效实验说明 110 °C 下制备针铁矿的最佳水热时间为 6 h。

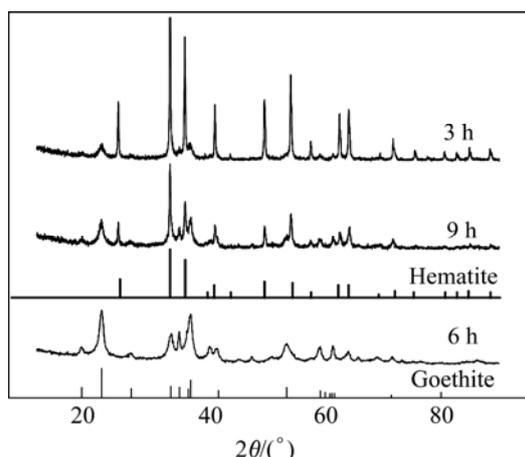


图5 不同水热时间制备针铁矿的XRD谱

Fig.5 XRD patterns of goethite samples prepared by hydrothermal process for different times

### 3 准均相成核法制备针铁矿晶种

水热法能够制备针铁矿晶种,但产能受到水热设备的限制,无法满足工业上除铁需要大量针铁矿晶种的要求,可以改用准均相成核法制备针铁矿晶种。准均相成核法即为反应体系中的固/液比极低,低至反应体系在任意反应时刻下的三价铁离子总量或变化量都很小(小于1g/L),此时三价铁离子的直接水解可视为准均相反应;当变化量很小时反应体系可视为积分反应体系,成核过程为准静态过程。

准均相成核法制备针铁矿晶种的实验试剂基本上同水热法,含铁的硫酸锌溶液是用某工厂的实际除铁液配置的;制备装置设计为积分反应器系统和微分反应器系统,并采取相应的制备操作步骤。

为了确认准均相成核法的产物物相,采用XRD分析,结果见图6,同针铁矿的标准PDF卡片81-0462

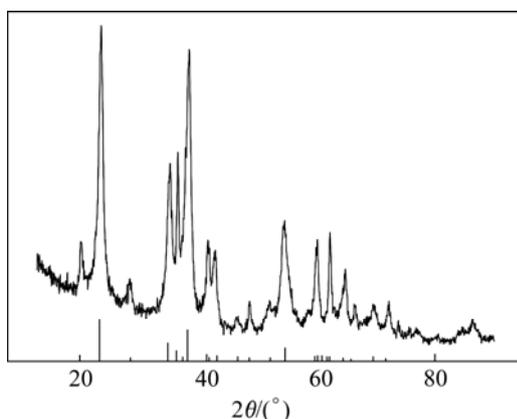


图6 准均相成核法所制得产物样品的XRD谱

Fig.6 XRD pattern of sample prepared by pseudo-homogeneous nucleation method

对比,产物确为针铁矿晶体。

## 4 结论

1) 通过不同温度水热法制备的产物,经XRD分析为针铁矿,说明酸性条件下通过水热法可以制备针铁矿晶种。

2) 从不同温度下制备得到的针铁矿XRD可以看出,水热温度越高产物针铁矿的晶形越好,升高温度对晶体生长有利。

3) 准均相成核法容易制得针铁矿晶种,制备周期短,可用作湿法炼锌浸出液针铁矿除铁工艺中晶种的制备方法。

## REFERENCES

- [1] 谢克强, 杨显万, 舒毓璋, 沈庆峰, 杨德志, 杨海滨. 氧压酸浸中和除铁工艺研究[J]. 云南冶金, 2007, 36(2): 52-75.  
XIE Ke-qiang, YANG Xian-wan, SHU Yu-zhang, SHEN Qing-feng, YANG De-zhi, YANG Hai-bin. Study on the process of neutralization deferrization for acid and oxygen pressure leaching liquor [J]. Yunnan Metallurgy, 2007, 36(2): 52-75.
- [2] 关亚君. 湿法炼锌常规工艺铁的浸出及沉铁pH值的研究[J]. 稀有金属, 2006, 30(3): 419-422.  
GUAN Ya-jun. Study on iron leaching and pH value of  $Fe^{3+}$  hydrolysis in zinc hydrometallurgy [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2006, 30(3): 419-422.
- [3] 陈家镛, 于淑秋, 伍志春. 湿法冶金中铁的分离和利用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991. 131.  
CHEN Jia-yong, YU Shu-qi, WU Zhi-chun. Separation and utilization of ferric from hydrometallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991: 131.
- [4] 邓志明, 周正华. 湿法炼锌浸出沉铁探讨[J]. 湖南有色金属, 2002, 18(1): 23-45.  
DENG Zhi-ming, ZHOU Zheng-hua. Studies on the precipitation of iron in the leaching process of zinc production via RLE[J]. 2002, 18(1): 23-45.
- [5] 张文山, 石朝军, 梅光贵. 湿法冶金(包括Zn、Mn、Cu、Ni、Co等)除铁的几种主要方法[J]. 中国锰业, 2006, 24(2): 40-42.  
ZHANG Wen-shan, SHI Chao-jun, MEI Guang-gui. Studies on several important methods of Fe removal from (Zn, Mn, Cu, Ni and Co) hydrometallurgy[J]. China's Manganese Industry, 2006, 24(2): 40-42.
- [6] 张克从, 张乐惠. 晶体生长科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 249-250.  
ZHANG Ke-cong, ZHANG Le-hui. Crystal growth science and technology [M]. Beijing: Science Press, 1997: 249-250.

- [7] 郭敏, 刁鹏, 蔡生民. 水热法制备高度取向的氧化锌纳米棒阵列[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(2): 345-347.  
GUO Min, DIAO Peng, CAI Sheng-min. Hydrothermal preparation of highly-oriented ZnO nanorod array films [J]. Chemical Research In Chinese Universities, 2004, 25(2): 345-347.
- [8] 付三玲, 蔡淑珍, 张晓军, 王伟伟, 韦志仁. 水热法制备 ZnO 晶体及纳米材料研究进展[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(5): 1016-1021.  
FU San-ling, CAI Shu-zhen, ZHANG Xiao-jun, WANG Wei-wei, WEI Zhi-ren. Progress in hydrothermal preparation technique of ZnO crystal and nano-material [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2006, 35(5): 1016-1021.
- [9] 魏雨, 郑学忠, 邵素霞, 鹿平. 水热合成针形 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与表征[J]. 应用科学学报, 1997, 15(2): 242-248.  
WEI Yu, ZHENG Xue-zhong, SHAO Su-xia, LU Ping. Hydrothermal synthesis of acicular  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its characterization [J]. Journal of Applied Sciences, 1997, 15(2): 242-248.
- [10] 霍汉德, 卢福华, 覃世杰, 左艳彬, 张海霞, 张昌龙, 周卫宁, 黄凌雄, 张戈. KTP 晶体的水热法生长与形貌研究[J]. 超硬材料工程, 2006, 18(3): 59-61.  
HUO Han-de, LU Fu-hua, QIN Shi-jie, ZUO Yan-bin, ZHANG Hai-xia, ZHANG Chang-long, ZHOU Wei-ning, HUANG Ling-xiong, ZHANG Ge. Growth and morphology of hydrothermal KTP crystals [J]. Superhard Material Engineering, 2006, 18(3): 59-61.
- [11] HAMZAOUI A, MGAIDI A, MEGRICHE A M. El Maaoui. Kinetic study of goethite formation from ferrihydrite in alkaline medium [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2002, 41(21): 5226-5231.
- [12] KREHULA S, MUSIĆ S. Influence of Mn-dopant on the properties of  $\alpha$ -FeOOH particles precipitated in highly alkaline media [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 426(1/2): 327-334.
- [13] KREHULA S, MUSIĆ S, SKOKO Ž, POPOVIĆ S. The influence of Zn-dopant on the precipitation of  $\alpha$ -FeOOH in highly alkaline media [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 420(1/2): 260-268.
- [14] KREHULA S, MUSIĆ S. Influence of copper ions on the precipitation of goethite and hematite in highly alkaline media [J]. Journal of Molecular Structure, 2007, 834-836(27): 154-161.
- [15] 李春忠, 蔡世银, 朱以华. 碱法铁黄合成过程成核生长机理[J]. 物理化学学报, 1998, 11(5): 410-415.  
LI Chun-zhong, CAI Shi-yin, ZHU Yi-hua. Nucleation and growth mechanism of ultrafine  $\alpha$ -FeOOH particles in strongly alkaline solutions [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 1998, 11(5): 410-415.
- [16] 古绪鹏, 陈同云, 吴鹏生. 有机膦复合添加剂在碱法制备  $\alpha$ -FeOOH 中的应用[J]. 应用化学, 2001, 18(7): 584-586.  
GU Xu-peng, CHEN Tong-yun, WU Peng-sheng. Applying an organic phosphine complex additive to preparing  $\alpha$ -FeOOH by alkaline methods [J]. Journal of Inorganic Materials, 2001, 18(7): 584-586.
- [17] 钊启升, 张辉, 邬剑波, 杨德仁. 氧化铁和羟基化铁纳米结构的水热法制备及其表征[J]. 无机材料学报, 2007, 22(2): 213-218.  
DOU Qi-sheng, ZHANG Hui, WU Jian-bo, YANG De-ren. Synthesis and characterization of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeOOH nanostructures prepared by ethylene glycol assisted hydrothermal process [J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(2): 213-218.
- [18] 罗才卿, 李春忠, 朱以华, 汪忠柱, 胡黎明. 酸法铁黄脱水过程微观机理[J]. 华东理工大学学报, 1995, 21(4): 412-417.  
LUO Cai-qing, LI Chun-zhong, ZHU Yi-hua, WANG Zhong-zhu, HU Li-ming. Micromechanism of acidic goethite dehydration [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1995, 21(4): 412-417.
- [19] 谢高阳, 申洋文, 曾爱冬. 无机化学丛书[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 254.  
XIE Gao-yang, SEHN Pan-wen, ZENG Ai-dong. Inorganic chemistry series [M]. Beijing: Science Press, 1996: 254.
- 肖曙阳, 施利毅. 纳米氧化铁黄颜料的制备和表征[J]. 上海大学学报: 自然科学版, 2002, 8(3): 251-254.
- [20] XIAO Shu-yang, SHI Li-yi. preparation and characterization of nanosized iron oxide yellow pigment [J]. Journal of Shanghai University: Natural Science Edition, 2002, 8(3): 251-254.

(编辑 陈爱华)