

河南某硫酸烧渣制备氯化铁铵的试验研究^①

黄业豪^{1,2}, 李志伟^{1,2}, 孙景敏^{1,2}, 方栩烁^{1,2}, 豆金辉^{1,2}

(1.河南省岩石矿物测试中心,河南 郑州 450012; 2.河南省矿物加工及生物选矿工程技术研究中心,河南 郑州 450012)

摘要:以河南某硫酸烧渣为原料,采用盐酸浸出-浓缩净化-氯化铵诱导-冷却结晶工艺制备优级纯氯化铁铵晶体。实验所得最佳工艺条件为:盐酸溶液浓度40%、液固比8:1、浸出温度85℃、浸出时间40min、氯化铵过量系数0.9,此条件下原料中铁浸出率为91.43%,所制备的氯化铁铵纯度达到99.85%。

关键词:硫酸烧渣; 浸出; 结晶; 氯化铁铵

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2020.02.025

文章编号: 0253-6099(2020)02-0105-03

Preparation of Ammonium Ferric Chloride from a Pyrite Cinder in Henan Province

HUANG Ye-hao^{1,2}, LI Zhi-wei^{1,2}, SUN Jing-min^{1,2}, FANG Xu-luo^{1,2}, DOU Jin-hui^{1,2}

(1. Henan Provincial Rocks and Minerals Testing Center, Zhengzhou 450012, Henan, China; 2. Henan Provincial Research Center for Mineral Processing and Biological Processing Engineering, Zhengzhou 450012, Henan, China)

Abstract: A high-grade pure ammonium ferric chloride crystals was successfully prepared with a kind of pyrite cinder from Henan Province as the raw material by adopting a process consisting of hydrochloric acid leaching, concentration and purification, ammonium chloride induction and cooling crystallization. The optimal process conditions were obtained based on the experiment results, including hydrochloric acid concentration of 40%, the liquid-solid ratio at 8:1, the leaching temperature at 85℃, the leaching time of 40 min and the excess coefficient of ammonium chloride at 0.9. It is shown that under the optimal conditions, the iron leaching rate from the raw materials is 91.43%, and the purity of the ferric ammonium chloride can reach 99.85%.

Key words: pyrite cinder; leaching; crystallization; ammonium ferric chloride

硫酸烧渣主要是黄铁矿焙烧制备硫酸所产生的废渣^[1],其主要成分为铁氧化物、硅酸盐、硫酸盐等^[2]。现有硫酸生产经验表明,生产每吨硫酸约产生1.0t硫酸烧渣。大量硫酸烧渣长期堆放,不仅污染了环境,而且造成了资源的巨大浪费,因此,对硫酸烧渣进行综合利用迫在眉睫。

目前国内外对硫酸烧渣进行资源化的方式主要分为以下6类:制作建筑材料^[3-4]、生产铁系染料^[5]、制备铁盐^[6-7]、用作废水净化剂^[8]、作为炼铁原料^[9]、回收有色金属及贵金属^[10-11]。湿法工艺将硫酸烧渣制备成铁系产品,具有污染少、浸出率高、产品附加值较高等特色,是近年来研究的热点。

氯化铁铵是铁系盐类的一种,其化学式为 $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$,呈砖红色晶体,易溶于水,主要用

作有机合成的催化剂,另外在医疗、摄影、制版、试剂等方面也有应用。利用硫酸烧渣制备氯化铁铵的相关研究较少,河南省岩石矿物测试中心长期从事固废资源化方面的研究,创新性地以硫酸烧渣为原料制备出了优级纯级别的氯化铁铵,为氯化铁铵的制备提供了新的思路。

1 试验

1.1 试样多元素分析

硫酸烧渣试样化学多元素分析结果见表1。由表1可知,试样中主要金属元素为铁,TFe品位为37.88%。

1.2 矿物种类分析

XRD分析表明,样品中非金属矿物主要是石英、斜长石、云母和滑石;铁主要以赤铁矿的形式存在,另

^① 收稿日期: 2019-11-06

基金项目: 河南省岩石矿物测试中心2017年度科技创新基金项目(豫地测[2017]54号-201704)

作者简介: 黄业豪(1990-),男,河南郑州人,硕士,工程师,主要从事矿产综合利用研究工作。

表1 试样多元素分析结果(质量分数)/%

TFe	SiO ₂	Cu	Pb	Zn
37.88	32.61	0.23	1.22	0.084
Al ₂ O ₃	Au ¹⁾	Ag ¹⁾	S	K ₂ O
3.97	1.54	16.25	1.68	1.13

1) 单位为 g/t。

含少量黄铜矿、斑铜矿、铜蓝、方铅矿、铅矾、黄铁矿、辉银矿等。

1.3 样品物相分析

试样中铁的物相分析结果见表2。表2表明,铁主要以赤/褐铁矿的形式存在,可溶性较差,需要酸浸处理。

表2 样品物相分析结果

相态	TFe 品位/%	分布率/%
硫酸铁中铁	0.79	2.11
磁性铁中铁	0.85	2.27
菱铁矿中铁	1.48	3.96
赤/褐铁矿中铁	33.80	90.45
硫铁矿中铁	0.13	0.35
硅酸铁中铁	0.32	0.86
合计	37.37	100.00

1.4 样品粒度筛析

试样湿式粒度筛析结果见表3。由表3可知,样品中存在部分可溶物,占4.81%,样品粒度组成较细(-0.038 mm 粒级占55.76%)。

表3 样品粒度筛析结果

粒级/mm	产率/%	TFe 品位/%	金属分布率/%
+0.074	18.92	29.55	14.76
-0.074+0.045	14.78	45.15	17.62
-0.045+0.038	5.74	45.40	6.87
-0.038	55.76	36.55	53.80
溶解物	4.81	54.75	6.95
合计	100.00	37.88	100.00

1.5 试验设备

试验所用试验仪器设备见表4。

表4 试验仪器及设备一览表

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	LT3002E	常熟市天量仪器公司
磁力搅拌器	HJ-4A	上海析宇仪器有限公司
真空过滤机	XTLZ-260	四川省地质矿产勘查开发局
冰箱	258WDPM	海尔集团
震动制样机	100-3	南昌三星矿机设备有限公司
三头制样机	XPM-Φ120×3	武汉探矿机械厂

1.6 试验方法

浸出试验:用去离子水配置一定浓度的浸取剂,将硫酸烧渣试样与浸取剂按照一定比例混合后,选择磁力搅拌器搅拌一定时间后,用真空过滤机进行过滤,过滤时用去离子水按照“少量多次”的原则清洗5次,将滤饼烘干称重,并进行化验分析,计算浸出率。

浓缩结晶:准确量取一定量的浸出液,磁力搅拌加热浓缩,自然冷却后于3~5℃的冰箱中放置1h,过滤除杂;向滤液中添加一定量的氯化铵粉末,加热搅拌使其溶解,自然冷却后于3~5℃的冰箱中放置1h,过滤得到氯化铁铵。

2 实验结果及讨论

2.1 浸出试验

2.1.1 盐酸溶液浓度条件试验

取硫酸烧渣100.0g,固定液固比10:1,浸出温度95℃,浸出时间40min,磁力搅拌条件下进行浸出试验,盐酸溶液浓度对铁浸出率的影响见图1。

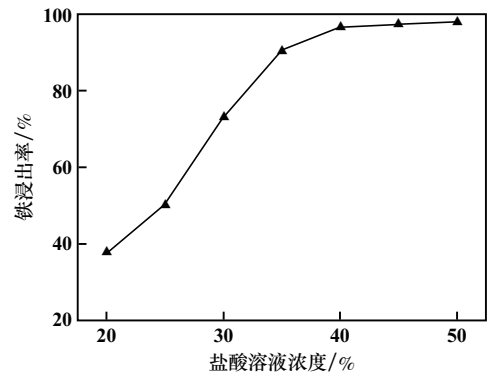


图1 盐酸溶液浓度对铁浸出率的影响

由图1可知,随着盐酸溶液浓度增加,铁浸出率不断增加,当盐酸溶液浓度达到40%后,再提高浓度,铁浸出率变化不大,因此选择盐酸溶液浓度为40%,此时铁浸出率为96.95%。

2.1.2 浸出时间条件试验

盐酸溶液浓度40%,其他条件不变,浸出时间对铁浸出率的影响见图2。由图2可知,增加浸出时间有利于提高铁浸出率,但是当铁与盐酸反应充分后,再增加浸出时间,铁浸出率增加幅度不大,因此选择浸出时间为30min,此时铁浸出率为95.24%。

2.1.3 液固比条件试验

浸出时间30min,其他条件不变,液固比对铁浸出率的影响见图3。由图3可知,一定范围内,降低液固比会使铁浸出率显著下降;增大液固比虽然有助于提高铁浸出率,但由于浸出过程需要加热,因此会增大能

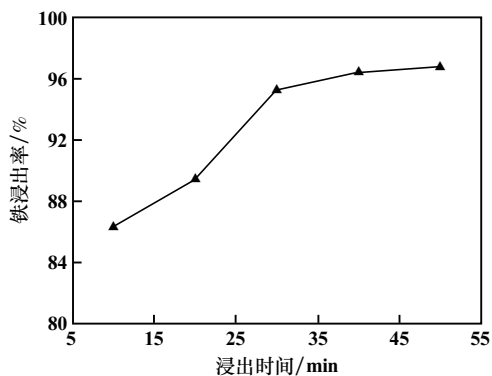


图2 浸出时间对铁浸出率的影响

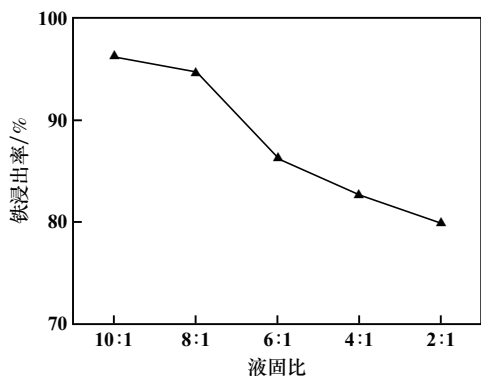


图3 液固比对铁浸出率的影响

耗,同时还会降低处理量。因此,在保证铁浸出率较高的前提下,尽量降低液固比,本试验范围内,选择液固比为8:1较为合适,此时铁浸出率为94.72%。

2.1.4 浸出温度条件试验

液固比8:1,其他条件不变,浸出温度对铁浸出率的影响见图4。

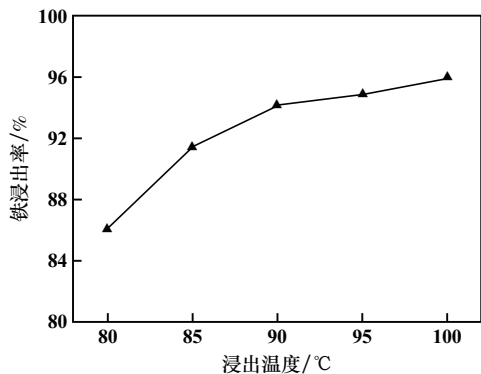


图4 浸出温度对铁浸出率的影响

由图4可知,提高浸出温度有利于铁的浸出,但是浸出温度越高,能耗将会越高,综合考虑,浸出温度选择85℃较为合适,此时铁浸出率为91.43%。

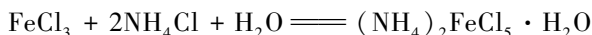
2.1.5 最佳浸出条件下综合试验

通过单因素试验,得到适宜的浸出条件为:盐酸浓度40%,液固比8:1,浸出温度85℃,浸出时间40min,

在此条件下进行浸出试验,铁浸出率为91.43%。

2.2 浓缩结晶试验

为了尽量少引入杂质离子和盐类,选择加入氯化铵制备氯化铁铵,溶液中氯化铁和氯化铵化学反应方程式为:



取一定量的浸出液(Fe^{3+} 浓度为31.98 mg/mL),进行加热浓缩-冷却结晶-过滤除杂,滤液中 Fe^{3+} 浓度提升至159.5 mg/mL,改变氯化铵过量系数进行试验,结果见图5。

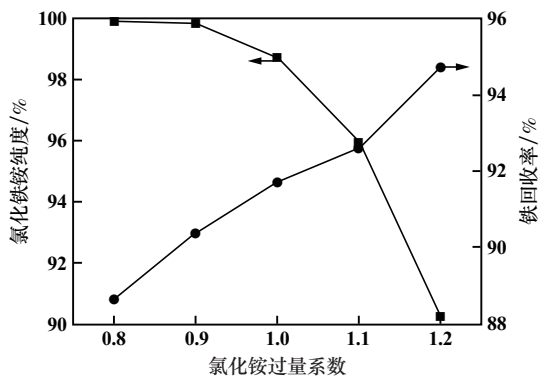


图5 氯化铵过量系数对产品指标的影响

氯化铵过量系数对氯化铁铵纯度和铁回收率影响较大,增大氯化铵过量系数,有利于提高铁回收率,但是结晶中会混入氯化铵,影响产品纯度,因此为保证产品纯度,选取氯化铵过量系数为0.9,此时铁回收率为90.38%, $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纯度为99.85%,符合优级纯标准。对氯化铁铵产品进行XRD分析,结果见图6。可见产品XRD图谱清晰,主要成分为 $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 特征峰,证明产品纯度较高。

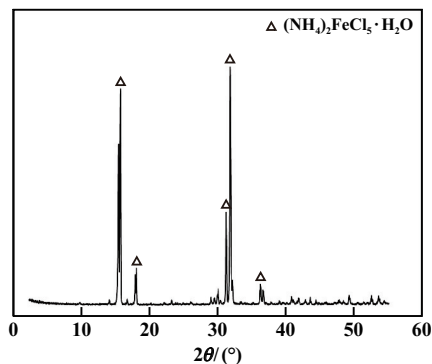


图6 氯化铁铵的XRD图谱

3 结论

1) 硫酸烧渣适宜的浸出条件为:盐酸溶液浓度 (下转第110页)

2.3 对比优化实验

正交实验锰的最佳浸出条件为 $A_3B_2C_2D_3$,但在正交实验中该组合并未出现,故再进行了优化对比实验,并选定条件 $A_2B_1C_2D_3$ 和 $A_3B_3C_2D_1$ 进行对比,结果见表3。

表3 优化对比实验结果

实验号	实验条件	锰浸出率/%
1	$A_3B_2C_2D_3$	86.53
2	$A_2B_1C_2D_3$	85.16
3	$A_3B_3C_2D_1$	85.92

从表3可以看出, $A_3B_2C_2D_3$ 中锰浸出率最高,为最优实验条件,即在浓硫酸用量 0.5 mL/g、液固比 3:1、反应时间 2 h、搅拌速度 150 r/min 条件下,锰浸出率可达 86.53%。

3 结 语

1) 以电解锰渣为原料,浓硫酸作浸出剂,利用浓硫酸水化放热效应,促使锰与 H_2SO_4 反应,实现自热浸出锰。

2) 探索了锰渣浸出工艺条件,结果表明,各因素

(上接第107页)

40%,液固比 8:1,浸出温度 85 °C,浸出时间 40 min,此时铁浸出率为 91.43%。

2) 氯化铵过量系数对氯化铁铵纯度和铁回收率影响较大,适宜的氯化铵过量系数为 0.9,此条件下获得纯度为 99.85%、铁回收率为 90.38% 的氯化铁铵 $((NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O)$ 晶体。

3) 本研究为硫酸烧渣的资源化提供了借鉴,为氯化铁铵的制备提供了新的思路。

参考文献:

- [1] 张仲伟,陈吉春,李旭. 硫铁矿烧渣制备铁系化工产品研究方法综述[J]. 化工矿产地质, 2004,26(3):181-185.
- [2] 陈吉春,李旭,张仲伟. 利用硫铁矿烧渣制硫酸钾的工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2005(5):42-46.
- [3] 孙永泰. 利用工业废料生产彩色墙砖[J]. 砖瓦世界, 2014(7):22-23.
- [4] Alp İ, Deveci H, Yazıcı E Y, et al. Potential use of pyrite cinders as raw material in cement production: Results of industrial scale trial op-

对锰浸出率影响的大小顺序为:硫酸用量>液固比>搅拌速度>反应时间。在浓硫酸用量 0.5 mL/g、液固比 3:1、反应时间 2 h、搅拌速度 150 r/min 条件下,锰浸出率可达 86.53%。

3) 锰渣酸浸后锰、铁均进入浸出液中,由于实验条件所限未能开展锰、铁分离实验,建议下一步实验中可以开展相关方面的实验研究。

4) 通过酸浸降低了锰渣中锰、铁含量,可用于制备陶瓷墙地砖、工艺陶瓷等材料,对锰渣二次资源回收利用、改善生态环境具有积极的意义。

参考文献:

- [1] 张杰,练强,王建蕊,等. 利用锰渣制备陶瓷墙地砖实验研究[J]. 中国陶瓷工业, 2009,16(3):16-19.
- [2] 杨晓红,向欣,林丽荣,等. 电解锰渣综合利用研究进展[J]. 铜仁学院学报, 2018,20(3):38-41.
- [3] 邹琴,刘海燕,谢华磊. 电解锰渣碱浸提硅工艺及动力学研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(2):83-87.
- [4] 朱建兰. 利用锰渣酸浸实验提炼锰资源的研究[J]. 中国金属通报, 2017(1):75-76.
- [5] 周凌风. 冷法浸出硫酸锰溶液[J]. 中国锰业, 2002(4):20-22.

引用本文: 练强,张杰. 锰渣硫酸浸出正交实验探究[J]. 矿冶工程, 2020,40(2):108-110.

- erations[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,166(1):144-149.
- [5] 傅开彬,焦宇,徐信,等. 山东某硫铁矿烧渣硫酸浸出液制备铁红工艺研究[J]. 应用化工, 2018,47(2):293-295.
- [6] 龚竹青,郑雅杰,陈白珍,等. 硫铁矿烧渣制备硫酸亚铁及效益估算[J]. 环境保护, 2000(8):44-46.
- [7] 洪流,詹永红,唐道文. 工业废酸与硫酸渣制备三氯化铁的试验研究[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2012,30(3):94-96.
- [8] 田伟军,赖乃斌. 用硫铁矿烧渣和钛白废酸制备硫酸亚铁净水剂[J]. 工业水处理, 2011,31(5):53-55.
- [9] 董凤芝. 硫铁矿烧渣用作炼铁原料研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2012,41(8):41-44.
- [10] 阮书锋,桑胜华,李云,等. 含金银硫酸烧渣综合利用研究——选择性脱铜[J]. 矿冶, 2017,26(3):46-49.
- [11] 杨书怀. 用硫氰酸盐从硫酸烧渣中浸出金银试验研究[J]. 湿法冶金, 2017,36(1):16-18.

引用本文: 黄业豪,李志伟,孙景敏,等. 河南某硫酸烧渣制备氯化铁铵的试验研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(2):105-107.