

黄铁矿与空气组合强化去除锰浸出液中铁离子^①

张旭^{1,2,3}, 王雅静^{1,2}, 李占成⁴, 简柏林¹, 黄才峰¹, 王梓芊¹

(1.河北地质大学 宝石与材料工艺学院, 河北 石家庄 050031; 2.硅酸盐固废资源化利用河北省工程研究中心, 河北 石家庄 050031; 3.河北省岩石矿物材料绿色开发重点实验室, 河北 石家庄 050031; 4.中色科技股份有限公司, 河南 洛阳 471039)

摘要: 研究了黄铁矿和空气组合去除锰浸出液中铁离子的过程及机理。结果表明:在溶液 pH 值 2.5、反应温度 25 °C、黄铁矿用量 15 g/L、空气用量 2.4 L/min 和反应时间 1 h 条件下,除铁后浸出液中残余铁离子质量浓度小于 0.01 g/L,锰回收率高于 99%。黄铁矿作为还原物质与充入溶液的氧气共同作用,使黄铁矿周围存在 Fe³⁺/Fe²⁺ 与氧气共存的活性反应区域,有助于溶液中铁离子以针铁矿沉淀形式被去除。

关键词: 除铁; 黄铁矿; 空气; 锰矿浸出液

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.05.022

文章编号: 0253-6099(2024)05-0109-05

Enhanced Technique for Removal of Iron Ions from Manganese Leaching Solution by a Combination of Pyrite and Air

ZHANG Xu^{1,2,3}, WANG Yajing^{1,2}, LI Zhancheng⁴, JIAN Bolin¹, HUANG Caifeng¹, WANG Ziqian¹

(1. School of Gemology and Material Technology, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, Hebei, China; 2. Hebei Province Engineering Research Center for Silicate Solid Waste Recycling, Shijiazhuang 050031, Hebei, China; 3. Hebei Key Laboratory of Green Development of Rock and Mineral Materials, Shijiazhuang 050031, Hebei, China; 4. China Nonferrous Metals Processing Technology Co., Ltd., Luoyang 471039, Henan, China)

Abstract: The process and mechanism of removing iron ions from manganese leaching solution by a combination of pyrite and air were explored. The results show that after iron removal by 1 hour of reaction at 25 °C, with pH of solution at 2.5, addition of pyrite at an amount of 15 g/L, and air flow rate at 2.4 L/min, the left leaching solution has a mass concentration of residual iron ions less than 0.01 g/L, and the manganese recovery rate is higher than 99%. Pyrite as a reducing agent, in combination with air in the solution, creates an active reaction zone around pyrite with the coexistence of Fe³⁺/Fe²⁺ with oxygen, which contributes to the precipitation of iron ions in the form of goethite in the solution for removal.

Key words: iron removal; pyrite; air; manganese leaching solution

锰及锰的化工产品是现代工业发展的重要基础材料和战略资源^[1-2]。近年来,随着能源电池、环境治理和化学催化的快速发展,锰系化工产品的需求急剧增长,进而使得锰矿资源开发利用和化学电源中锰的回收受到广大研究者的重视^[3-6]。在锰矿资源开发和电池材料回收过程中,通常需用硫酸对矿石或材料进行化学处理,使得矿石或材料中部分金属元素(如铁)进

入酸性溶液中^[7-8]。目前从溶液中除铁的方法主要有黄钾/铵铁矾法^[9-10]、针铁矿法^[11-13]、赤铁矿法^[14-15]和中和水解法^[16]。但由于溶液中 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 的化学特性,从溶液中去除铁离子通常需要加热或在一定压力条件下进行,如黄钾铁矾法除铁,在温度 85 °C 以上、反应 2 h 可获得较好的除铁效果;赤铁矿法除铁则需要在温度 120 °C 以上及一定氧分压情况下才能实现。寻找

① 收稿日期: 2024-04-01

基金项目: 河北省教育厅重点项目(D2019108); 西藏自治区重点研发计划(XZ202101ZY0008G); 河北地质大学科研立项项目(KBZ202305); 2023 大学生创新创业训练计划项目(河北地质大学)

作者简介: 张旭(1982—),男,河北衡水人,博士,讲师,主要从事矿物综合利用、矿物材料研发及微生物金属提取等方向的研究。E-mail: zhxu1021@126.com

通信作者: 王雅静(1981—),女,河北张家口人,博士,副教授,主要从事矿物分选和资源回收利用等方向的研究。E-mail: wangyajing0502@163.com

温和条件并能快速去除溶液中铁的方法对湿法冶金提取目的金属十分必要。

通常采用酸浸的方式处理锰矿,使得溶液中或多或少存在一定的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。水解沉淀法去除锰浸出液中铁元素的过程中,pH值、溶液中其他离子的干扰使得水解产生的铁化合物沉淀颗粒细小,且吸附大量浸出液中锰及其他有价金属,造成后续过滤困难和沉淀中有价金属的浪费。为了进一步探索和选择合适的锰浸出液除铁方法,本文利用黄铁矿、空气和溶液中铁离子之间的氧化还原反应关系,针对锰矿浸出液进行除铁研究,以期对锰矿浸出液除铁及相关湿法冶金过程提供必要的技术基础。

1 实验

1.1 原料及仪器

实验原料为浸出锰的模拟溶液 L1、广西某锰矿两矿法浸出液 L2 和大洋锰结核两矿法浸出液 L3(两矿法浸出过程中均使用硫酸浸出),其最终 pH 值为 1.5 ± 0.1 ,具体成分见表 1。实验所用黄铁矿精矿粒度小于 $100 \mu\text{m}$,其 XRD 分析结果见图 1。

表 1 锰矿浸出液主要成分 g/L

浸出液名称	Mn	Fe	Mg	Al
L1	30.00	4.00	—	—
L2	33.78	8.01	0.31	0.85
L3	32.94	6.52	2.15	5.16

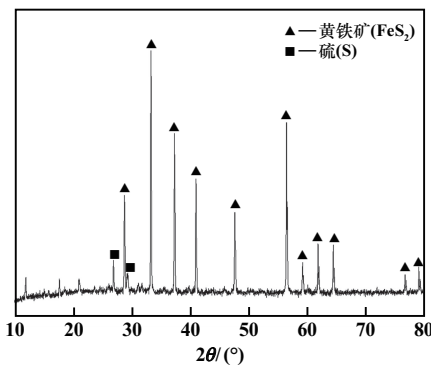


图 1 黄铁矿精矿 XRD 分析结果

实验所用化学试剂 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (分析纯)、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯)和 CaCO_3 (分析纯)均购自国药集团。实验还使用少量稀硫酸调节溶液初始 pH 值。

1.2 实验与分析方法

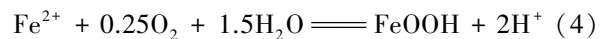
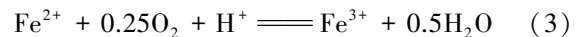
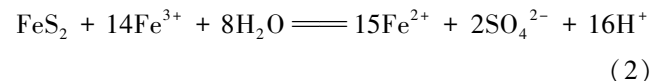
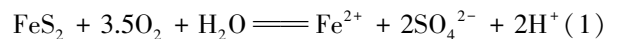
实验在 500 mL 洗气瓶中进行,并采用有磁力搅拌的恒温水浴装置进行搅拌和控制反应温度,搅拌速率 200 r/min 。溶液除铁过程中,黄铁矿颗粒在 15 min 内

分 4 次(每次加入 25%)加入 300 mL 浸出液中。实验过程中加入 CaCO_3 (10 mL 去离子水与 5 g 碳酸钙混合成悬浊液,并滴加进入溶液)调节 pH 值。

采用 ICP-OES (Thermo Fisher iCAP PRO)测定溶液中金属离子,采用雷磁 PHS-25 测定溶液 pH 值。采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance, DEU)、扫描电子显微镜及能谱仪(SEM-EDS, TESCAN MIRA LMS, CZE)和 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-Alpha, USA)分析锰浸出液的除铁过程。

1.3 实验中可能存在的反应及 E_h -pH 图

黄铁矿与空气组合去除溶液中铁离子的机理主要基于黄铁矿与空气在溶液中的氧化还原反应、黄铁矿与溶液中 Fe^{3+} 的化学反应、 Fe^{2+} 与空气在溶液中的氧化还原反应和 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 水解反应等化学作用^[17-19]。可能涉及的反应^[12,20-22]如下:



黄铁矿与空气组合强化溶液中除铁是一个复杂的固-液-气三相反应体系(黄铁矿-空气-溶液中铁离子间的化学反应),Fe-S- H_2O 溶液的 E_h -pH 值关系见图 2。从图 2 可以看出,黄铁矿与空气中氧气共同加入必然会引起溶液中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 浓度变化,同时氧气与黄铁矿在溶液中直接反应也会引起氧气在溶液中溶解的梯度变化,而这些变化使得在黄铁矿周围存在 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 与氧气共存的活性反应区域,使溶液中铁离子形成针铁矿沉淀。

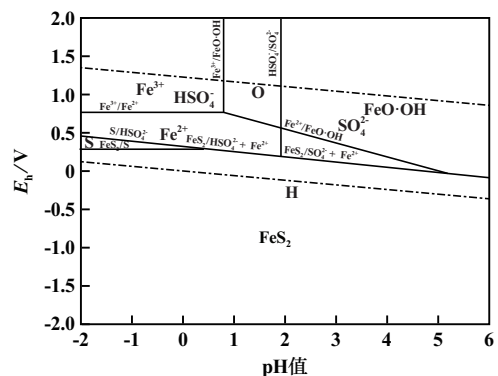


图 2 Fe-S- H_2O 溶液的 E_h -pH 值关系

2 结果与分析

2.1 黄铁矿与空气组合下模拟锰浸出液除铁

2.1.1 黄铁矿用量

黄铁矿用量是黄铁矿与空气组合强化除铁的重要

参数。反应温度(25±1)℃、pH=2.5±0.1(碳酸钙悬浮液控制pH值)、空气用量2.4 L/min条件下,黄铁矿用量对锰矿浸出液 L1 除铁效果的影响见图3。从图3可以看出,添加黄铁矿后,溶液中的铁可以快速沉淀然后被去除,黄铁矿用量15 g/L时,反应45 min后除铁率超过95%,反应60 min后,除铁率高于99%。黄铁矿与空气组合强化溶液中除铁主要涉及黄铁矿与溶液中Fe³⁺和黄铁矿与空气辅助溶液中Fe³⁺/Fe²⁺转化等化学反应。合适的黄铁矿用量可以更好地促进这些反应的进行,以实现溶液中铁离子的快速沉淀。适宜的黄铁矿用量为15 g/L,该条件下反应60 min,可以获得除铁率高于99%、锰回收率99.23%的较好指标。

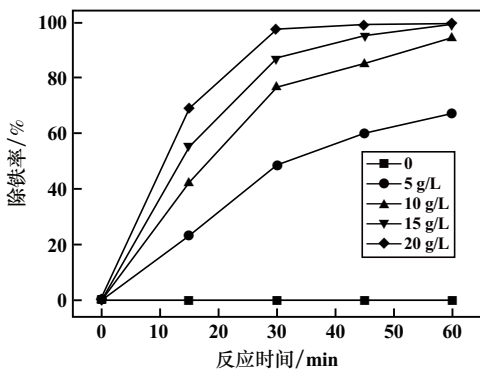


图3 黄铁矿用量对浸出液 L1 除铁效果的影响

2.1.2 溶液 pH 值

溶液除铁 pH 值对锰浸出液除铁过程中锰元素损失有明显影响^[23]。反应温度(25±1)℃、空气用量2.4 L/min、黄铁矿用量15 g/L条件下,溶液 pH 值对锰矿浸出液 L1 除铁效果的影响见图4。由图4可以看出:在反应前30 min,较低 pH 值有利于去除溶液中铁;反应30 min时,pH=2.0和pH=3.5对应的除铁率分别为87.37%和79.57%;反应60 min时,pH=2.0和pH=3.5对应的除铁率分别为96.82%和99.65%。实验中发现,随着 pH 值升高,溶液中锰离子损失加大,pH=3.5时溶液中锰损失超过2%。适宜的 pH 值为2.5。

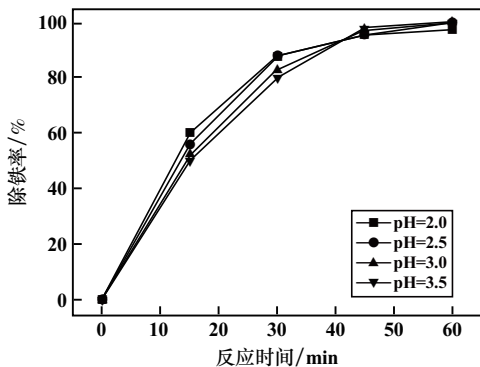


图4 溶液 pH 值对浸出液 L1 除铁效果的影响

2.1.3 反应温度

反应温度是化学反应的重要影响因素。pH=2.5±0.1、空气用量2.4 L/min、黄铁矿用量15 g/L条件下,反应温度对锰矿浸出液 L1 除铁效果的影响见图5。由图5可以看出,升高温度可以促进溶液中铁的去,尤其是在反应前45 min。温度升高会加快化学反应的进行,但实际上黄铁矿的氧化过程是一个放热过程,且空气用量也会对黄铁矿氧化速率有一定影响,使得温度对锰矿浸出液除铁的影响更加复杂。综合考虑,选择反应温度25℃。

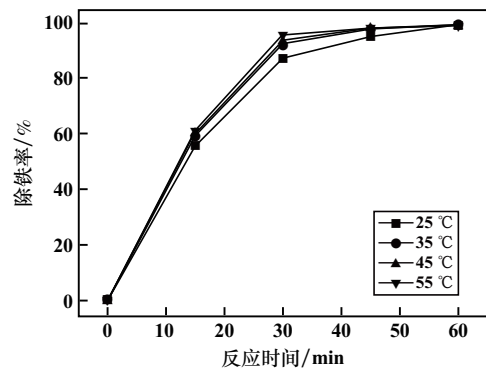


图5 反应温度对浸出液 L1 除铁效果的影响

2.1.4 空气用量

空气用量会影响溶液中Fe²⁺/Fe³⁺和黄铁矿的氧化还原反应速率。反应温度(25±1)℃、pH=2.5±0.1、黄铁矿用量15 g/L条件下,空气用量对锰矿浸出液 L1 除铁效果的影响见图6。从图6可以看出,随着空气用量增加,溶液除铁速率和除铁率均上升。因实验借助黄铁矿与空气组合作用除铁,除铁速率和除铁效率还受黄铁矿颗粒度、黄铁矿表面性质、溶液中Fe³⁺质量浓度和溶液中溶解氧速率等因素有关。综合考虑,适宜的空气用量为2.4 L/min。

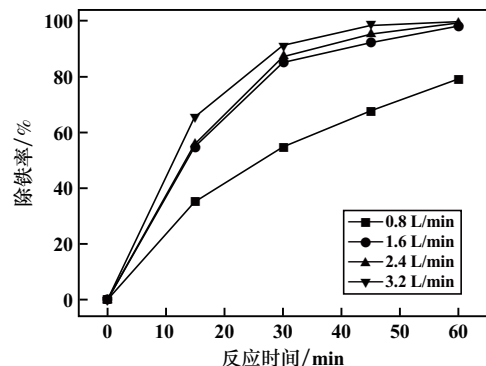


图6 空气用量对浸出液 L1 除铁效果的影响

2.2 黄铁矿与空气组合下实际锰浸出液除铁

为了进一步验证黄铁矿与空气组合强化去除锰矿

浸出液中铁离子的效果,针对实际浸出液 L2 和浸出液 L3 进行了实验,实验条件为:pH=2.5、温度 25 ℃、黄铁矿用量 15 g/L、空气用量 2.4 L/min、反应时间 60 min,实验结果见表 2。从表 2 可以看出,溶液中铁已基本去除,残余质量浓度小于 0.01 g/L,锰损失率小于 1%。利用黄铁矿与空气组合可以在低 pH 值和常温条件下快速去除锰矿浸出液中的铁离子,实现溶液中铁离子的高效去除。

表 2 实际锰浸出液除铁结果

浸出液种类	浸出液中金属残余质量浓度/(g·L ⁻¹)				锰回收率/%
	Fe	Mn	Al	Mg	
L2	<0.01	33.52	0.83	0.30	99.17
L3	<0.01	32.67	5.11	2.12	99.18

2.3 黄铁矿与空气组合强化除铁后的沉淀分析

虽然化学反应方程和 Fe-S-H₂O 溶液的 E_h-pH 图能够基本解释黄铁矿与空气强化除铁的机理,但溶液中黄铁矿与空气组合的化学反应过程仍需进一步分析及证实。对 pH=2.5±0.1、温度(25±1) ℃、空气用量 2.4 L/min、黄铁矿用量 15 g/L 条件下黄铁矿与空气组合强化除铁后的沉淀进行了 XRD、SEM-EDS 和 XPS 分析,结果分别见图 7、图 8 和图 9。分析图 7 可以看出,沉淀主要成分为碳酸钙中和溶液中硫酸后产生的二水石膏,另外有部分未反应的黄铁矿以及少量未反应的碳酸钙。溶液中铁元素已经去除,XRD 分析结果表明铁的沉淀呈非晶物质存在。从图 8 可以看出,沉淀中主要存在 3 种形貌的颗粒:针状及片状的二水石膏、块状未反应的黄铁矿和小颗粒聚集体。其中小颗粒聚集体点扫描与黄铁矿点扫描结果表明,小颗粒聚集体中含氧比例明显高于黄铁矿中含氧比例,因此可以推断,小颗粒聚集体中可能存在铁的氧化物或氢氧化物沉淀。图 9 结果表明,沉淀中铁的 Fe2p 结合能主要出现在 710.7 eV、724.6 eV 和 706.3 eV 处,其中结合能 710.7 eV 和 724.6 eV 能够与针铁矿(FeO·OH)在 Fe2p

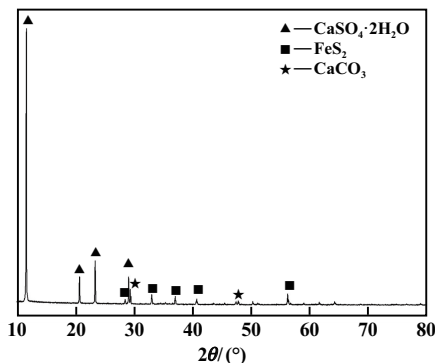


图 7 除铁后沉淀的 XRD 图谱

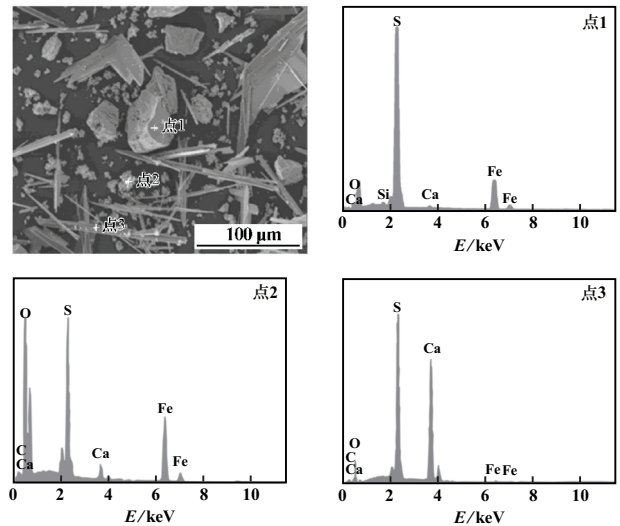


图 8 除铁后沉淀的 SEM-EDS 图谱

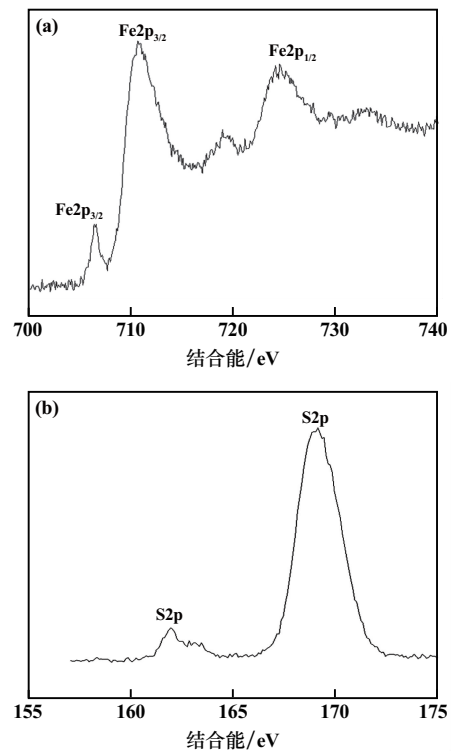


图 9 除铁后沉淀的 XPS 图谱

的结合能相匹配,实现了对黄铁矿作为还原物质与空气中氧气共同加入促使针铁矿形成的验证。另外,沉淀中硫的 S2p 结合能主要在 169.18 eV 和 161.98 eV 处,分别与二水石膏(CaSO₄·H₂O)和黄铁矿(FeS₂)在 S2p 的结合能相匹配,说明沉淀中硫元素主要以二水石膏形式存在,有少量黄铁矿。

3 结 论

1) 在 pH=2.5、温度 25 ℃、黄铁矿用量 15 g/L、空

气用量 2.4 L/min、反应时间 60 min 条件下,锰矿浸出液中铁基本去除(溶液中铁元素质量浓度小于 0.01 g/L)、锰回收率高于 99%。

2) 锰矿浸出液的除铁沉淀主要成分为二水石膏、未反应的黄铁矿、针铁矿(非晶态)和少量碳酸钙,其中未反应的黄铁矿主要为颗粒较大的黄铁矿和少量针铁矿包裹的黄铁矿。

3) 黄铁矿作为还原物质,与空气中氧气共同加入锰矿浸出液中,引起溶液中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 质量浓度变化,同时氧气与黄铁矿在溶液中直接反应使黄铁矿周围存在 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 与氧气共存的活性反应区域,在黄铁矿颗粒周围形成针铁矿从而去除溶液中的铁。

参考文献:

- [1] 李金辉,李新海,周友元,等. 镍钴锰三元电池废料浸出液除铜铁净化[J]. 过程工程学报, 2009,9(4):676-682.
- [2] 赵志胜. 富铁锰矿浸出液中铁的强化去除研究[D]. 绵阳:西南科技大学, 2023.
- [3] 王金敏,于红玉,马董云. 纳米二氧化锰的制备及其应用研究进展[J]. 无机材料学报, 2020,35(12):1307-1314.
- [4] 张旭,冯雅丽,刘昶江,等. 锰的氧化矿物及锰系复合矿物材料在环境污染中的应用[J]. 硅酸盐通报, 2018,37(8):2490-2496.
- [5] 许晓明,鲁安怀,胡国峰,等. 铁氧化物光催化氧化锰的实验研究及其环境意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2021,40(6):1394-1403.
- [6] 杨凯,朱成平,李捷,等. 废旧镍钴锰电池浸出液中镍钴锰元素选择性回收工艺研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(5):127-131.
- [7] 陈奇志,周毅林,刘作华,等. 变频刚柔搅拌反应器强化锰矿浸出及除铁过程[J]. 化工进展, 2021,40(6):3083-3090.
- [8] ALAFARA A B, LATEEF I, FOLAHAN A A, et al. Hydrometallurgical processing of manganese ores: a review[J]. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2014,2:230-247.
- [9] 聂超群,王旭滨,李博,等. 红土镍矿浸出液除杂制备氢氧化镍[J]. 过程工程学报, 2019,19(4):721-727.
- [10] 张魁芳,刘志强,钟晓聪,等. 高镁低品位铜镍矿氧压硫酸浸出液综合回收研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(4):90-94.
- [11] 朱强,杨建广,周远林,等. 剪切强化针铁矿沉铁过程晶体生长规律研究[J]. 过程工程学报, 2022,22(2):186-194.
- [12] NAN T T, YANG J G, TANG C B, et al. Reaction kinetics of shearing-enhanced goethite process for iron removal from zinc solution[J]. Hydrometallurgy, 2021,203:105624.
- [13] 马宝军,罗贯文,占焕武,等. 氯气同步氧化除去混合镍盐溶液中铁钴[J]. 矿冶工程, 2023,43(2):97-101.
- [14] 王益昭,何贵香,付怀飞,等. 低品位氧化铜矿浸出液赤铁矿法除铁[J]. 矿冶工程, 2022,42(2):110-112.
- [15] 易烁文,李存兄,魏昶,等. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中 Fe^{3+} 水热水解赤铁矿[J]. 过程工程学报, 2018,18(2):361-368.
- [16] 张汉泉,陈官华,蔡祥,等. 铜浸出液氧化-水解除铁及回收铜的试验研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(4):120-123.
- [17] JEANETTE K J, RIMSTIDT J D. Pyrite oxidation in moist air [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004,68(4):701-714.
- [18] OLVERA O G, QUIROZ L, DIXON D G, et al. Effect of pyrite on the reduction of Fe^{3+} ions and transport processes within the passive film[J]. Electrochimica Acta, 2014,127:7-19.
- [19] KELSALL G H, YIN Q, VAUGHAN D J, et al. Electrochemical oxidation of pyrite (FeS_2) in aqueous electrolytes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999,471(2):116-125.
- [20] 张旭,冯雅丽,张小伟. 黄铁矿-微生物体系还原浸出低品位氧化锰矿工艺过程研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(5):100-102.
- [21] DANIELLE M C H, RIMSTIDT J D. Iron oxyhydroxide coating of pyrite for acid mine drainage control [J]. Applied Geochemistry, 2009,24(9):1626-1634.
- [22] 冯雅丽,张旭,李浩然,等. $\text{MnO}_2\text{-FeS}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ 浸出体系下 H^+ 和 Fe^{3+} 对 MnO_2 浸出的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014,45(12):4123-4128.
- [23] NITASHA K, SANJIV T, DEEPAK R. Recent strategies for the removal of iron from water: a review[J]. Journal of Water Process Engineering, 2017,19:291-304.

引用本文: 张旭,王雅静,李占成,等. 黄铁矿与空气组合强化去除锰浸出液中铁离子[J]. 矿冶工程, 2024,44(5):109-113.