

硫铁矿渣中提取铁及其在纳米 α -FeOOH 制备中的应用

郑晓虹* 陈力勤 沈霖霖 陈 震
(福建师范大学化学与材料学院 福州 350007)

摘 要 用还原焙烧法从硫铁矿烧渣中提取铁, 制得 FeSO_4 , 并以其为原料, 在初始铁离子浓度 $c(\text{Fe}^{2+})$ 为 $0.15 \sim 0.25 \text{ mol/L}$, $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)/n(\text{FeSO}_4) = 1$ 的近中性条件 (pH 值为 $6 \sim 7$) 下, 制备了 α -FeOOH 晶核; 滴加 Na_2CO_3 溶液以中和生成 α -FeOOH 时释放的 H^+ , 控制溶液 pH 值为 $4 \sim 5$, 使 Fe^{2+} 以适宜的氧化速率在 α -FeOOH 晶核的外延生长, 制得了均匀性较好的针状 α -FeOOH 晶体 (宽 $30 \sim 40 \text{ nm}$ 、长约为 250 nm)。

关键词 硫铁矿烧渣, 纳米 α -FeOOH, 碳酸盐法

中图分类号: O611; X705

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)09-0871-04

我国是硫酸生产大国, 每年有数千万吨硫铁矿烧渣排放, 其量约占化工废渣总量的 $1/3$ ^[1]。目前, 绝大部分硫铁矿烧渣堆放在露天, 已成为环境污染源。 α -FeOOH 是涂料、油漆的直接颜料, 也是制备磁性 γ - Fe_2O_3 的原料^[2,3]。 α -FeOOH 的制备方法有空气氧化法, 氯酸钠氧化法和羟基铁氧化法等^[2~4]。空气氧化法是目前制备 α -FeOOH 主要的工业方法。近年来出现的碳酸盐法也属空气氧化法, 该法成本低、工艺简单, 容易控制 α -FeOOH 晶体的粒度与形状^[5~10]。目前, 碳酸盐法的研究多采用碱性体系 (pH 值为 $8.5 \sim 12$) 制 α -FeOOH 晶体。本文以福建某硫酸厂硫铁矿烧渣提取的铁为原料, 探讨了近中性体系 (pH 值为 $6 \sim 7$) 中 α -FeOOH 的成核以及在弱酸性条件下纳米 α -FeOOH 晶体的生长过程, 制得了宽 $30 \sim 40 \text{ nm}$ 、长约为 250 nm 的针状 α -FeOOH, 拟为硫铁矿烧渣的资源化开辟新途径。

1 实验部分

1.1 结构与形貌测试

用 Philips 公司 X'Pert-MFD 型 X 射线粉末衍射仪、Cu 靶分析晶体相组成。用日本电子公司 JEM-100CX II 透射电子显微镜观察 α -FeOOH 晶体的形貌和粒度。

1.2 提取铁的实验及 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的制备

提取铁所用硫铁矿烧渣 ($T_{\text{Fe}} = 51.92\%$) 的粒径 $\phi 0.175 \sim 0.104 \text{ mm}$ 。烧渣的 XRD 图表明, 渣样主要成分为 Fe_2O_3 。称取定量烧渣与定量碳粉装入瓷坩锅后混匀, 在表面复盖一薄层碳粉; 在指定温度下将坩锅置于马福炉内还原一定时间; 取出坩锅冷却至室温, 定量转入烧杯, 加入稀硫酸搅拌溶解得 FeSO_4 溶液。将得到的 FeSO_4 溶液加热至近沸, 用 H_2SO_4 调节 pH 值为 $1 \sim 2$, 加入铁粉还原溶液中的 Fe^{3+} 为 Fe^{2+} , 再用 NaOH 调 pH 值至 $4 \sim 5$, 加聚丙烯酰胺絮凝剂后过滤, 得到纯净的 FeSO_4 溶液, 结晶得纯净的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为制备 α -FeOOH 的原料。

1.3 α -FeOOH 的制备

取适量 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与十二烷基苯磺酸钠和磷酸盐溶于定量水后移入四口烧瓶中, 置于恒温水浴 ($35 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$), 通 N_2 气驱赶瓶内空气后, 加入一定浓度的 Na_2CO_3 溶液, 搅拌使其充分混匀, 然后将 N_2 气切换成空气以制备 α -FeOOH。控制空气流量为每升溶液鼓风量约 2 L/min 。反应初为成核过程, 溶液 pH 自动维持定值, 当沉淀颜色开始变黄、pH 开始下降时晶核生成反应基本结束。以制得的 α -FeOOH 微晶作为下一生长阶段的晶种, 将制晶种的溶液陈化 2 h 后继续进行晶体的生长, 滴加 Na_2CO_3 溶液中和 Fe^{2+} 被氧化成 α -FeOOH 时释放出的 H^+ , 控制体系 pH 值为 $4 \sim 5$, 空气流量同前, 反应至 Fe^{2+} 的转

2002-12-18 收稿, 2003-06-03 修回

福建省教委资助项目 (JB01097, JA02175)

通讯联系人: 郑晓虹, 女, 1945 年生, 副教授; E-mail: cnzxh@163.net; 研究方向: 环境化学与材料化学

化率达90%以上时停止生长。在制备过程中每隔30 min 取样分析 $[\text{Fe}^{2+}]$ 含量,定期取样累积体积误差小于5%。成核阶段所用 Na_2CO_3 与 FeSO_4 的摩尔比称碱比,记为 R ,以下如不说明均取 $R=1$ 。

2 结果与讨论

2.1 矿渣中提取铁的正交试验结果

由初步实验确定还原焙烧单因素范围,安排正交试验 $L_{16}(4^5)$ 确定还原焙烧提取铁的条件。用碳作还原剂,选择焙烧温度 $780\sim 920\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 $20\sim 40\text{ min}$ 和碳用量(碳与渣质量比)为 $0.5\sim 0.8$ 。正交试验结果表明,在本试验所选碳用量范围内,当温度 $\geq 820\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 20 min 以上时铁的提取率均达90%以上。取碳用量为渣质量的0.5倍,在 $860\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 20 min 后制得 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 备用。

2.2 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的制备

晶核制备初期,在 N_2 气保护下加入 Na_2CO_3 溶液,立即生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的白色沉淀。溶液搅拌混匀后,溶液颜色由白色逐渐变为灰白色。溶液中发生了水解、沉淀反应。通入空气后,溶液中 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与 CO_3^{2-} 发生水解应使pH值升高,但同时 Fe^{2+} 被氧化使溶液pH值下降,溶液pH值自动维持在 $6\sim 7$ 间,说明此期间 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与 CO_3^{2-} 的水解速率和 Fe^{2+} 的氧化速率相等。通氧期间溶液颜色逐渐由白、深绿变化至土黄, Fe^{2+} 逐渐被氧化形成 $\alpha\text{-FeOOH}$ 晶核。

2.2.1 FeSO_4 浓度对 $\alpha\text{-FeOOH}$ 成核的影响 在 $R=1$ 的情况下,改变初始 FeSO_4 浓度考察成核阶段溶液pH-Time关系与 Fe^{2+} 转化率-Time关系,结果见图1和图2。由图1的平台可看出,当 FeSO_4 浓度维持在 $0.15\sim 0.47\text{ mol/L}$ 范围内时,成核阶段溶液pH值保持在 $6\sim 7$ 之间。图2表明,初始 Fe^{2+} 浓度与时间对 Fe^{2+} 转化率的影响,初始 Fe^{2+} 浓度越大,同一时刻 Fe^{2+} 转化率越小; Fe^{2+} 转化率随时间增长而增大。

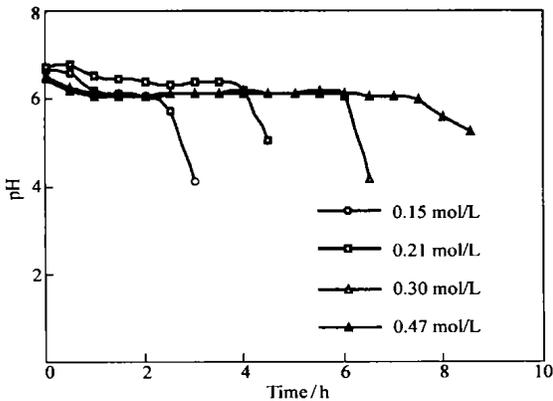


图1 成核阶段初始 Fe^{2+} 浓度不同时的pH-Time关系图

Fig. 1 pH-time plots in seed formation stage as function of initial ferrous concentration

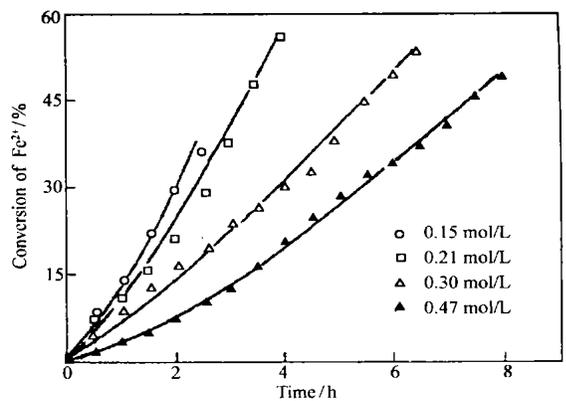


图2 成核阶段初始不同 Fe^{2+} 浓度时的 Fe^{2+} 转化率-Time关系图

Fig. 2 Plots of conversion of Fe^{2+} vs time in seed formation stage as function of initial Fe^{2+} concentration

透射电子显微镜测定结果显示, $[\text{Fe}^{2+}]$ 达 0.3 mol/L 以上时, $[\text{Fe}^{2+}]$ 浓度越大, $\alpha\text{-FeOOH}$ 微晶的均匀性越差。这是因为溶液中 $[\text{Fe}^{2+}]$ 浓度大,晶核数量多,使溶液粘度增大, Fe^{2+} 扩散受阻,导致反应过程中局部晶核过分生长及微晶粒度分布不均。考虑到生产上 Fe^{2+} 的初始浓度不宜过低,为了控制 $\alpha\text{-FeOOH}$ 晶体的均匀性,选择成核阶段 Fe^{2+} 初始浓度 $0.15\sim 0.25\text{ mol/L}$ 为宜。

2.2.2 Na_2CO_3 用量对 $\alpha\text{-FeOOH}$ 成核的影响 根据 $R\leq 1$ 取 Na_2CO_3 用量使成核阶段溶液pH近中性。在初始 $[\text{Fe}^{2+}]=0.20\text{ mol/L}$ 及其它条件相同的情况下,改变 Na_2CO_3 用量制备晶核。当碱比 $R=0.5$ 时不能成核。本实验选择 $R=1$ 与 $R=0.7$ 测定 Na_2CO_3 用量的影响。实验结果表明,此范围内 Na_2CO_3 用量对均匀性与晶形无显著影响。

2.2.3 成核阶段相变 在初始 $[\text{FeSO}_4]=0.2\text{ mol/L}$ 、 $R=1$ 的条件下制备 $\alpha\text{-FeOOH}$ 晶核,通过透射电

子显微镜观察分析成核过程。氧化开始 0.5 h 后溶液中出现大量丝网状物, 中间夹杂近方形片状物, 其主要组成为 $\text{Fe}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2(1-x)}$ 。图 3a 为反应进行 60 min 后的 TEM 照片, 此时溶液显深绿色, 图中可见, 溶液中存在大量松散的绿色六角形粒状物, 其颜色、形状与碱法制 α -FeOOH 中出现的绿锈 $(2\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O})^{[11, 12]}$ 极为相似。图 3b 是 90 min 后的 TEM 照片, 在六角粒状物中出现了条、针状物, 同时六角形颗粒变小、边缘变得模糊, 说明 α -FeOOH 晶体是在六角形颗粒表面生成的, 这是因为以 $\text{Fe}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2(1-x)}$ 为主体的六角颗粒表面存在高浓度的 Fe^{2+} 和 OH^- , 溶解氧易在其表面氧化 Fe^{2+} 进而与表面 OH^- 形成 α -FeOOH 晶核。 α -FeOOH 为正交晶系, 其结晶惯态为针形, 条、针状物是 α -FeOOH 的雏晶, 显示溶液中发生了重建性相变。2 h 后溶液中出现大量针状 α -FeOOH 晶体, 成核结束时六角形粒状物已完全消失, 溶液中只有细长的针状 α -FeOOH 微晶。

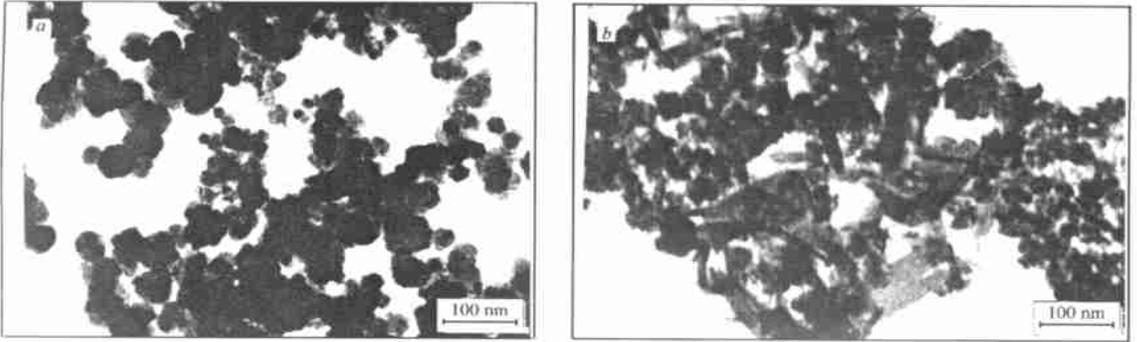


图 3 α -FeOOH 成核初期的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of α -FeOOH in period of (a) 60 min and (b) 90 min in seed formation stage

2.2.4 α -FeOOH 晶体的生长 α -FeOOH 晶体的生长阶段应避免 Fe^{2+} 的成核反应, 使 Fe^{2+} 在晶核外

延氧化生长。因此, 控制生长阶段的 Fe^{2+} 浓度与 pH 值是重要的。由于 α -FeOOH 晶体的生长是在制得 α -FeOOH 微晶的溶液中继续进行, 制备 α -FeOOH 微晶后溶液的 Fe^{2+} 浓度约为 0.1 mol/L, 不会引起 Fe^{2+} 的显著过饱和, 故仅考察 pH 值的影响。适宜的酸度可抑制、避免 Fe^{2+} 的成核反应, 使 Fe^{2+} 在 α -FeOOH 粒子外延氧化生长, 并可促使缺陷晶体的溶解与粒子的重排, 使结晶更完整。酸度过高将导致 α -FeOOH 晶体的生长缓慢甚至溶解。通过滴加 Na_2CO_3 溶液控制反应液的 pH 值为 4~5, 可避免二次成核得到粒度均匀的晶体。图 4 是制备 α -FeOOH 晶体的 Fe^{2+} 转化率与时间关系图, 图中 a (0~4 h) 是晶种生长、b (74 h) 是晶体生长阶段。微晶生长 5 h 后得到了黄色针状纳米 α -FeOOH (见图 5), 颗粒宽 30~40 nm、平均长约为 250 nm, 晶体无明显分叉, 在水中分散后形成稳定的黄色透明溶胶状态。用透射电子显微镜观察跟踪生长过程中晶体的形状, 发现氧化过程维持原晶核的形状, 说明欲保证 α -FeOOH 的均匀性与良好的形状, 应重视成核过程。

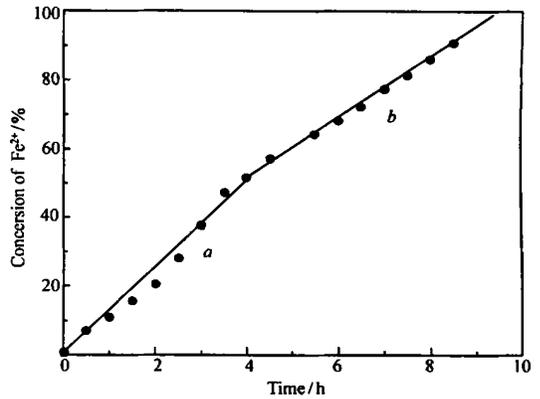


图 4 Fe^{2+} 转化率-Time 关系图

初始 $[\text{Fe}^{2+}] = 0.20 \text{ mol/L}$

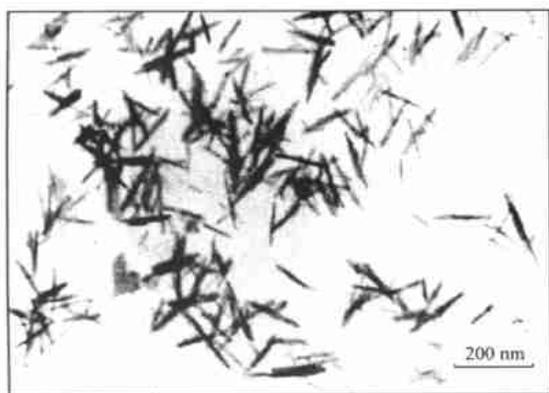
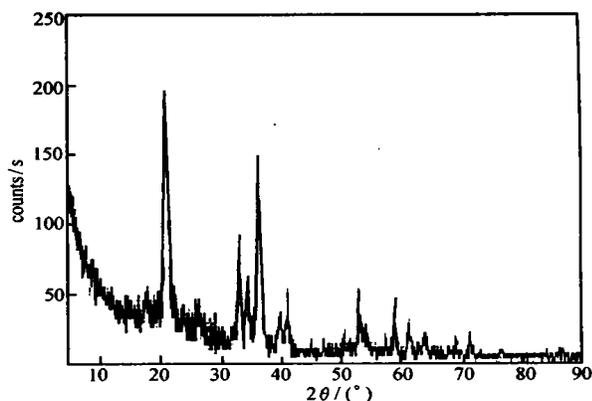
Fig. 4 Plot of concension of Fe^{2+} -Time

a. seed formation stage; b. seed growth stage;

initial $[\text{Fe}^{2+}] = 0.20 \text{ mol/L}$

2.3 α -FeOOH 的 XRD 表征

图 6 为制得 α -FeOOH 晶体的 X 射线粉末衍射图。图中可见, 2θ 峰值对应的 d 值与 ASTM 卡 No. 29-713 FeOOH 的 d 值相同, 表明为 α -FeOOH 晶体。

图5 针状 α -FeOOH 晶体Fig. 5 Micrograph of α -FeOOH crystals图6 α -FeOOH 的 XRD 图Fig. 6 XRD pattern of α -FeOOH crystal[FeSO_4] = 0.20 mol/L; $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)/n(\text{FeSO}_4) = 1$

参 考 文 献

- 1 ZHENG Ya-Jie(郑雅杰), GONG Zhu-Qing(龚竹青), CHEN Bai-Zhen(陈白珍), *et al.* *Tech Equip Environ Pollut Cont*(环境污染治理技术与设备)[J], 2001, 2(1): 48
- 2 Wohlfarth E P. *Ferromagnetic Materials Vol. 2*[M]. New York: Noeth-Holland Publishing Company, 1980; 406
- 3 Craik D J. *Magnetic Oxides Part 2*[M]. London: John Wiley & Sons, 1975; 697
- 4 Sada E, Kumazawa H, Aoyama M. *Chem Eng Comm*[J], 1988, 71: 73
- 5 Harada S J, Fujimoto S R, Okuda K O. Koukai Tokyo Kouhou(A), Hei 2-172826, 1990
- 6 Harada S J, Fujimoto S R, Okuda K O. Koukai Tokyo Kouhou(A), Hei 2-172827, 1990
- 7 ZENG Heng-Xing(曾恒兴), ZHANG Shu-Yuan(张庶元), LIU Guang-Song(刘光松), *et al.* *Chin Sci Bull*(科学通报)[J], 1994, 39(4): 319
- 8 LIN Bi-Xia(林碧霞), ZHANG Shu-Yuan(张庶元), TAN Yu(谭舜), *et al.* *Chin Ceramic Soc*(硅酸盐学报)[J], 1995, 23(1): 33
- 9 CAI Shi-Yin(蔡世银), CHE A-Xiao(车阿小), LI Chun-Zhong(李春忠), *et al.* *J East Chin Univ Sci Tech*(华东理工大学学报)[J], 1997, 23(2): 298
- 10 Morales M P, Tartaj P, Serna C J. *J Mater Chem*[J], 2000, 10(11): 2 561
- 11 Yutuka T. *J Chem Soc Dalton Trans*[J], 1981, 197: 1 807
- 12 Detournay J. *Corrosion Sci*[J], 1975, 15: 295

Preparation of Nanocrystalline α -FeOOH from Fe^{2+} Extracted from Pyrite Cinder by Reduction Roasting method

ZHENG Xiao-Hong^{*}, CHEN Li-Qin, SHEN Lin-Lin, CHEN Zhen

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract The Fe^{2+} was extracted from pyrite cinder by reduction roasting method and transformed into FeSO_4 as a precursor to make α -FeOOH. The crystal nucleus of α -FeOOH was prepared in a neutral solution (pH: 6~7) of FeSO_4 (0.15~0.25 mol/L) and Na_2CO_3 ($n(\text{Na}_2\text{CO}_3):n(\text{FeSO}_4)=1:1$). In order to maintain a proper oxidizing rate of Fe^{2+} the pH value of the solution has been acicular in the range of 4~5 by dropping Na_2CO_3 solution. A uniform needle crystal of α -FeOOH has been obtained with width 30~40 nm and length about 250 nm.

Keywords pyrite cinder, nano α -FeOOH, carbonate route