

doi: 10.3969/j.issn.1007-7545.2018.05.001

高铁盐酸溶液的除铁试验

路坊海^{1,2}, 谢辉¹, 王芝成¹, 彭南丹¹, 胡朝澜¹, 黄芳¹, 龙琼¹

(1. 贵州理工学院, 贵阳 550003;

2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

摘要:采用酸法常压浸出—离子交换工艺回收赤泥中的镓, 关键环节之一是浸出液的除铁。选择 LSD396 螯合树脂作为除铁试剂, 考察树脂用量、温度及接触时间对酸性浸出液除铁效率的影响, 并探索了饱和树脂的解吸试验。结果表明, 最适宜除铁条件为: 树脂用量 0.6 g/mL、温度 45 °C、接触时间 120 min, 该条件下除铁率大于 99%, 且镓的损失仅为 1.29%, 表明 LSD396 树脂对强盐酸溶液中 Fe³⁺ 选择性好、吸附性强。在温度 45 °C、5 BV 洗液量条件下, 0.05 mol/L 稀盐酸溶液和去离子水对饱和树脂解吸效果相当, 解吸率均大于 92%, 考虑成本和环保因素, 选择去离子水作为洗液。

关键词:酸浸; LSD396 树脂; 除铁; 解吸

中图分类号: TF803.2⁺5 文献标志码: A 文章编号: 1007-7545(2018)05-0001-04

Iron Removal Experiments in Iron-Rich HCl Solution

LU Fang-hai^{1,2}, XIE hui¹, WANG Zhi-cheng¹,PENG Nan-dan¹, HU Chao-lan¹, HUANG Fang¹, LONG Qiong¹

(1. Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550081, China)

Abstract: Iron removal is the primary process to recover gallium from Bayer red mud through acidic-leaching-ion-exchange technology. LSD396 resin was employed to adsorb iron from acidic leaching solution. Effects of resin dosage, temperature, and duration on iron removal were investigated, and desorption behavior of loaded resin was explored. The results show that iron removal rate is 99% above with loss of Ga of 1.29% under the conditions of 45 °C, resin dosage of 0.6 g/mL, and 120 min, which indicates that LSD396 resin exhibits an excellent selectivity for iron in strong HCl solution. Desorption efficiency is 92% above under the conditions of 45 °C and 5 BV either with 0.05 mol/L HCl solution or deionized water as eluant. Deionized water is selected as eluant due to its low cost and being environmental friendly.

Key words: acid leaching; LSD396 resin; iron removal; desorption

采用酸法常压浸出—离子交换工艺回收赤泥中的镓^[1-2], 关键环节之一是浸出液的除铁。因 Fe³⁺ 与 Ga³⁺ 的离子半径相近^[3], 在离子交换工艺回收镓

时将对镓离子的吸附造成干扰, 因而在镓回收前, 必须除去 Fe³⁺。除铁的方法主要分为沉淀法和有机物萃取法。沉淀法如高锰酸钾氧化沉淀法^[4]、亚铁

收稿日期: 2017-12-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51664010); 贵州省科技计划项目(黔科合 J 字[2014]2083 号, 黔科合 LH 字[2016]7095)

作者简介: 路坊海(1979-), 男, 贵州毕节人, 博士研究生, 副教授。

氰化钾和铁氰化钾沉淀法^[5]、黄钾铁矾法^[6]及有机络合沉淀法^[7]等。沉淀法除铁效率较高,通常可达99%以上,该工艺的主要缺点在于:沉淀渣量大,颗粒细,分离困难;非目标金属共同沉淀而损失;沉淀渣难以二次利用,且长期堆放将对周边环境造成不利影响^[8]。溶剂萃取法利用萃取剂的特殊活性基团与铁离子形成络合物,实现铁的去除,通常介质为硫酸、硝酸、盐酸和磷酸。根据介质的不同,选择相应的萃取体系。常用的萃取剂有磷类,胺类,酯肪酸类^[6]。萃取工艺除铁极为有效,但因铁离子和螯合基团结合牢固,载铁有机相中铁离子反萃困难^[9]。因此,寻找一种环境友好的除铁工艺极具意义。随着近年来国内树脂行业的快速发展,离子交换除铁工艺因其具有优良的吸附及洗脱性能而备受关注。经文献调研,本文选择 LSD396 螯合树脂对赤泥酸法处理后的含镓浸出溶液进行除铁试验。

1 试验

1.1 试验原料

LSD-396 树脂由西安蓝晓科技有限责任公司生产,理化性质:含水率 50%~60%、湿真密度(树脂在水中充分膨胀后树脂颗粒的密度)1.06~1.10 g/mL、湿视密度(树脂在水中充分膨胀后的堆积密度)0.65~0.75 g/mL、质量交换容量 ≥ 3.8 mmol/g、比表面积 300~600 m²/g、离子形态 Cl⁻。赤泥盐酸浸出条件:盐酸添加系数 1.2、浸出温度 55℃、浸出时间 4 h、液固比 8 mL/g,盐酸浸出液主要成分(mg/L): Al 12 110.32、Fe 12 491.27、Ca 11 201.30、Na 54 817.70、Ti 2 603.45、Si 38.40、Ga 3.91、V 22.20。此外还有 0.05 mol/L 盐酸溶液(树脂预处理)、1 mol/L 硝酸溶液(调整 pH)、1 mol/L 氢氧化钠溶液(调整 pH)、去离子水。

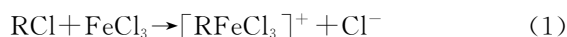
1.2 主要仪器

ICP-AES 电感耦合等离子体光谱仪、SHZ-III 循环水真空泵、HZQ-F100 恒温振荡器、ph110 笔式 pH 计(精度 0.01)、量筒(50 mL、100 mL)、三角烧杯(250 mL)、移液管(50 mL)、温度计(0~100℃)。

1.3 试验原理

常压酸浸工艺中,赤泥中的 Fe₂O₃ 以 Fe³⁺ 形式溶解进入溶液,最终以络合阴离子形式存在。LSD-396 为氯化聚苯乙烯树脂,当浸出液与 Cl⁻ 型阴离子树脂交换时,液相中以络合阴离子形式存在的 Fe³⁺ 被树脂吸附并交换,达到去除的目的^[10-11],反应式如下(R 代表树脂在除铁工艺中不参与反应的

化学成分):



1.4 试验过程

1.4.1 树脂预处理

将 LSD-396 树脂用 0.05 mol/L 盐酸溶液浸泡 24 h 后过滤,用去离子水洗至中性,置于 45℃ 烘箱内烘干备用。

1.4.2 除铁试验

取 50 mL 浸出液和适量预处理后的 LSD-396 树脂,置于 250 mL 三角烧杯中,用橡胶塞密封,充分混合后置于恒温水浴振荡器中,固定振荡频率 120 r/min,设定反应温度、接触时间,至反应结束后快速分离树脂和溶液。分析过滤溶液,根据溶液中处理前后铁离子的浓度计算铁的去除率。

1.4.3 饱和树脂洗涤比较试验

取 10 g 烘干后的饱和树脂,置于 250 mL 三角烧瓶中,添加适量洗液,用橡胶塞密封,充分混合后置于恒温水浴振荡器中,固定振荡频率 120 r/min,设定反应温度、接触时间,至反应结束后快速分离树脂和溶液。分析过滤溶液,测算铁的解吸率。

2 试验结果与讨论

离子交换法除铁工艺主要影响参数有树脂用量(g/mL)、溶液 pH、反应温度及接触时间,因本浸出溶液为浓盐酸体系,故未将 pH 列入考察因素。试验主要考察树脂用量、反应温度及接触时间对除铁率的影响,选定最适宜的除铁工艺条件。

2.1 树脂用量对除铁效率的影响

试验条件:吸附温度 21℃(室温)、接触时间 120 min、振荡频率 120 r/min,树脂用量试验结果见图 1。由图 1 可知,树脂用量是影响除铁效果的关键因素,用量为 0.2 g/mL 时,除铁率仅为 65.49%,用量增加到 0.6 g/mL,铁的去除率上升到 82.87%;继续增加树脂用量至 0.8 g/mL,除铁效率提高不到 2 个百分点。原因可能是,随着 LSD-396 树脂量从 0.2 g/mL 增加至 0.8 g/mL,反应体系中树脂对 Fe³⁺ 吸附位点数量增加,除铁率随之上升;当用量为 0.6 g/mL 后,除铁效率大于 80%,液相中 Fe³⁺ 浓度剧烈降低。当用量增至 0.8 g/mL,吸附效率几乎不变,故选择树脂用量为 0.6 g/mL。

2.2 温度对除铁效率的影响

试验条件:接触时间 120 min,固定振荡频率 120 r/min,树脂用量 0.6 g/mL,温度分别设置为

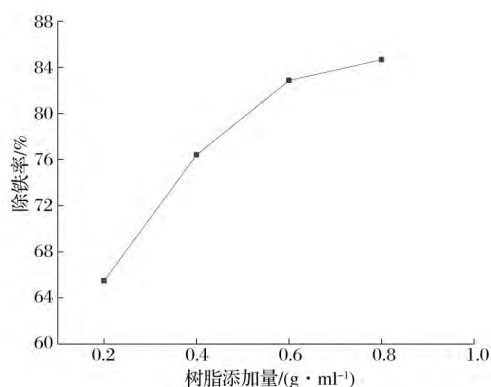


图1 树脂用量对除铁效率的影响
Fig 1 Effect of amount of LSD-396 resin on iron removal

21、35、45 和 55 °C, 试验结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, LSD-396 树脂对 Fe^{3+} 的吸附效率随着温度的升高呈现逐渐上升趋势。室温 (21 °C) 时除铁率为 82.87%; 温度增加到 45 °C 时, 除铁率上升至 99.87%。原因在于, 高温下液相中离子的热运动加快, 单位时间内离子接触树脂颗粒表面的机率增高, 离子交换概率也相应增大。再者, 温度提高, 液膜变薄, 利于离子扩散, 可以促进树脂对溶液中 Fe^{3+} 的吸附速率。与此同时, 溶液中 Fe^{3+} 溶解度随温度升高而增大, 不利于离子交换^[10]。综上, 最终确定最佳吸附温度为 45 °C。

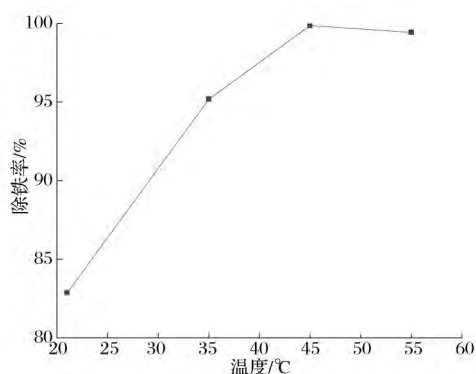


图2 反应温度对除铁效率的影响
Fig 2 Effect of temperature on iron removal

2.3 接触时间对除铁效率的影响

试验条件: 树脂用量 0.6 g/mL、温度 45 °C、振荡频率 120 r/min, 接触时间试验结果见图 3。图 3 表明, 随着接触时间的增加, 除铁效果增加。其中, 前 120 min 内, 除铁率随时间延长快速增加, 120 min 后除铁率上升至 99.87%; 继续延长时间至 150 min, 除铁效果无明显改善。原因在于, 前 120 min 内溶液中铁离子浓度较高, 吸附速率很快; 随着吸附

时间的延长, 溶液中 Fe^{3+} 浓度逐渐降低, 其扩散到树脂表面的速率下降, 吸附速率随之减缓, 120 min 后树脂对铁离子的吸附基本达到平衡, 故除铁时间选定为 120 min。

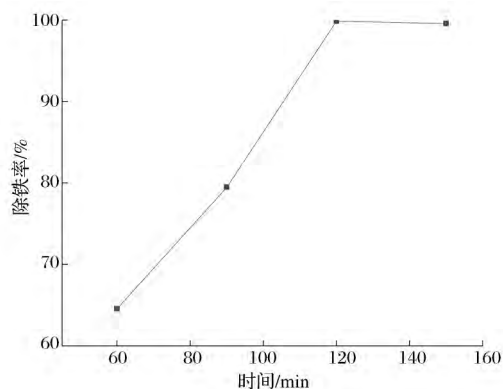


图3 接触时间对除铁效率的影响
Fig 3 Effect of duration on iron removal

综上, 确定本试验最适宜除铁条件为: 树脂用量 0.6 g/mL、温度 45 °C、接触时间 120 min、振荡频率 120 r/min。除铁后溶液主要成分 (mg/L): Al 12 093.03、Fe ND、Ca 11 197.80、Na 54 798.40、Ti 2 600.76、Si 32.60、Ga 3.86、V 21.10。可以看出, 除 Fe、Si 外, 主要元素的浓度在溶液中几乎没有变化。其中硅降低了 15.10%, 原因可能是强酸性溶液中以硅胶状存在的硅与树脂发生了物理吸附^[2,12]。除铁后溶液中未检测到铁, 或其浓度低于检测限 (1 mg/L), 而镓的损失仅为 1.29%, 表明 LSD-396 树脂除铁高效且选择性优良, 可作为盐酸常压浸出一离子交换回收赤泥中的镓工艺的除铁试剂。

2.4 最佳条件下的重复试验

通过 3 组平行试验验证上述最适宜条件下的除铁效果及试验结果的再现性, 结果见表 1。在最适宜吸附条件下, 溶液中的除铁效率皆大于 99%, 再现性较好。

表1 最佳条件下重复试验结果
Table 1 Results of parallel tests

序号	除铁效率/%	除铁后液/(mg·L ⁻¹)		镓损失率/%
		Fe ³⁺	Ga ³⁺	
1	99.95	6	3.82	2.05
2	100.0	ND	3.89	0.51
3	99.93	8	3.86	1.28
平均	99.96	4	3.86	1.28

2.5 饱和树脂解吸试验

采用 0.05 mol/L 盐酸溶液和去离子水对饱和

载铁 LSD-396 树脂进行解吸对比试验。试验条件: 温度 45 °C, 解吸时间 2 h, 洗液设为 3、4、5 和 6 BV (BV 为树脂体积), 解吸试验结果见图 4。从图 4 可见, 无论是 0.05 mol/L 盐酸溶液还是去离子水, 树脂中铁的解吸率都随洗液体积的增加而增加。洗液量从 3 BV 升至 5 BV, 两组试验中铁的解吸率快速增加, 0.05 mol/L 盐酸体系中铁的解吸率从 68.23% 上升到 96.67%, 相应的去离子水体系从 57.62% 增加到 92.13%。继续提高洗液体积, 两体系中铁的解吸率略为上升, 但幅度均未超过 2 个百分点。故选定洗液量为 5 BV。本研究表明, 就解吸率而言, 稀盐酸洗液略优于去离子水, 但考虑成本和环保因素, 选择去离子水作为洗液更为适宜。

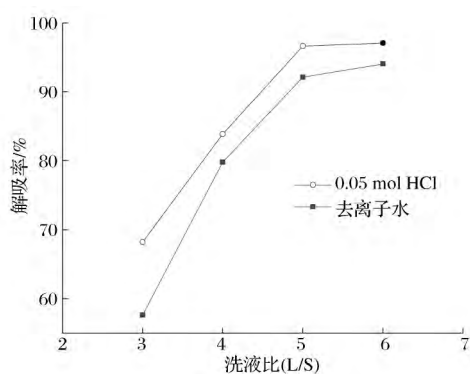


图 4 不同洗液对饱和 LSD-396 树脂的解吸试验

Fig 4 Effect of different eluant on desorption property of LSD-396

3 结论

1) LSD-396 树脂在盐酸介质中对 Fe^{3+} 具有良好的选择性吸附性能, 可作为盐酸浸出——离子交换回收赤泥中镓工艺的除铁试剂。最适宜除铁条件: 树脂用量 0.6 g/mL、温度 45 °C、接触时间 120 min、振荡频率 120 r/min, 该条件下除铁率大于 99%, 且镓的损失仅为 1.29%。

2) 树脂解吸率随洗液体积增加而上升, 0.05 mol/L 稀盐酸体系略高于去离子水体系, 5 BV 洗液

量最为适宜, 解吸率大于 92%。考虑成本和环保因素, 选择去离子水作为洗液更为适宜。

参考文献

- [1] 路坊海, 李安静, 王家伟, 等. 赤泥中镓铝在常压酸法浸出过程中的行为[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(12): 27-31.
- [2] LU F H, XIAO T F, LIN J, et al. Recovery of gallium from Bayer red mud through acidic-leaching-ion-exchange process under normal atmospheric pressure [J]. Hydrometallurgy, 2018, 175: 124-132.
- [3] JIANG H L. Extraction processes for gallium and germanium [J]. Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review An International Journal, 1991, 7 (3): 235-258.
- [4] 吴建宁, 蔡会武, 郭红梅, 等. 从含铁硫酸铝中除铁[J]. 湿法冶金, 2005, 24(3): 155-158.
- [5] 曲海翠. 酸法处理铝土矿的浸出液中铁铝分离研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
- [6] ZHANG Y H, LIU Q, LI L. Removal of iron from synthetic copper leach solution using a hydroxy-oxime chelating resin [J]. Hydrometallurgy, 2016, 164: 154-158.
- [7] 刘安昌. 利用工业废硫酸制备高纯度无铁离子硫酸铝[J]. 化工生产与技术, 2002, 9(4): 7-8.
- [8] 周桂英, 刘美荣. 湿法冶金过程净化除铁的研究进展[C]//中国矿业科技大会. 中国采选技术十年回顾与展望. 北京: 冶金工业出版社, 2012: 8.
- [9] LIU Y, NAM S H, LEE M. Stripping of Fe(III) from the loaded mixture of D2EHPA and TBP with sulfuric acid containing reducing agents[J]. Bull. Kor. Chem. Soc., 2014, 35(7): 2109-2113.
- [10] 祁方, 王付昌. 氯化苯生产中的氯化液除 $FeCl_3$ 新工艺[J]. 氯碱工业, 2016, 52(10): 31-35.
- [11] 刘伟, 乔聪震, 张兆麟. 纯盐酸生产中离子交换除铁工艺研究[J]. 河南化工, 1995(10): 10-11.
- [12] ZHENG F, GESSER H D. Recovery of gallium from coal fly ash [J]. Hydrometallurgy, 1996, 41 (2): 187-200.