

磁性晶种对电镀污泥和红土镍矿酸浸液中铁铬的共去除研究^①

杨宏斌¹, 朱红斌², 韦志伟², 赵梦梦³, 李勇宾², 何嘉靖², 甘绍凤³, 李晓辉¹, 唐富顺³, 张淑华³

(1.广西壮族自治区固体废物管理中心, 广西 南宁 530028; 2.广西银亿新材料有限公司, 广西 玉林 537624; 3.桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 研究了磁性晶种对硫酸铁溶液、硫酸铬溶液、电镀污泥和红土镍矿酸浸液中铁铬的去除效果, 并探讨了磁性晶种除铁铬的机制。结果表明, 在电镀污泥和红土镍矿酸浸液中, 当 pH 值高于 2.5 和温度 80 °C 以上时磁性晶种能有效去除铁铬离子。当铁铬共存时, 磁性晶种表面生成的含铁水合物具有更强的静电引力, 促进了磁性晶种对铬离子的去除。

关键词: 磁性晶种; 酸浸液; 除铁; 除铬; 电镀污泥; 红土镍矿; 铁离子; 铬离子

中图分类号: TQ028

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2018.06.024

文章编号: 0253-6099(2018)06-0107-05

Removal of Both Fe and Cr Ions by Magnetic Seed Crystal from Sulfuric Acid Leaching Lixivium of Electroplating Sludge and Laterite Nickel Ore

YANG Hong-bin¹, ZHU Hong-bin², WEI Zhi-wei², ZHAO Meng-meng³, LI Yong-bin², HE Jia-jing², GAN Shao-feng³, LI Xiao-hui¹, TANG Fu-shun³, ZHANG Shu-hua³

(1. Guangxi Solid Waste Management Center, Nanning 530028, Guangxi, China; 2. Guangxi Yinyi Advanced Material Co Ltd, Yulin 537624, Guangxi, China; 3. College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: Study was conducted on effect of removal of both iron and chromium ions from solution of ferric sulfate, solution of chromium sulfate, the leaching lixivium of electroplating sludge and laterite nickel ore by magnetic seed crystal, and the removal mechanism was discussed. It is shown that, as for the sulfuric acid leaching lixivium of electroplating sludge and laterite nickel ore, iron and chromium ions can be effectively removed by magnetic seed crystal at a temperature above 80 °C, with pH value higher than 2.5. With the co-existence of iron and chromium ions, ferric hydrate generated on the surface of magnetic seed crystal has a stronger electrostatic attraction, which can facilitate the removal of chromium ion by magnetic seed crystal.

Key words: magnetic seed crystal; acid-leaching lixivium; iron ion removal; chromium ion removal; electroplating sludge; laterite nickel ore; Fe ion; Cr ion

电镀污泥成分复杂, 对环境污染严重, 属于典型的危险废弃物之一^[1], 处理不当将严重污染环境; 同时电镀污泥中含有可以再利用的金属, 如铜、镍、铬、铁和锌等, 因此, 对电镀污泥进行无害化处置及资源化利用研究, 不仅可以保护环境而且可以实现资源回收利用, 具有良好的社会经济意义。

红土镍矿一般都伴生有钴、铁、铬等多种有价金属, 目前, 常压酸浸湿法冶炼红土镍矿以及从含镍、钴等电镀污泥尾渣中分离提取镍和钴等有价金属的工艺中, 浸出液以黄钠铁矾法除铁^[2-5]。根据广西银亿新材料有限公司生产经验, 黄钠铁矾法除铁不能实现铬的同时去除, 同时黄钠铁矾渣作为弃渣堆存, 占用

① 收稿日期: 2018-06-17

基金项目: 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科攻 1598007-39)

作者简介: 杨宏斌(1969-), 男, 云南剑川人, 高级工程师, 硕士, 主要从事环境治理与管理技术研究。

通讯作者: 唐富顺(1967-), 男, 广西桂林人, 博士, 副教授, 主要从事催化材料及资源循环科学与技术研究。

大量土地,并存在造成地下水污染的危险。纳米金属氧化物 Fe_2O_3 对环境水样中 Cr^{6+} 显示出较好的处理效果^[6-7],磁铁矿在强碱性环境中可还原和固化 Cr^{6+} ^[8]。另外,矿料酸浸液采用针铁矿法除铁具有一定的可行性^[9-10],针铁矿法分离铬铁矿硫酸浸出溶液中的 Cr^{3+} 与 Fe^{3+} 的结果表明, Fe^{3+} 以针铁矿晶体沉淀析出,除铁率可达到 97% 以上,并对铬有一定的去除率(约为 33%)^[11]。在较低的 pH 值条件下,若通过磁流体技术,将溶液中的铁离子以铁红产品的形式提取出来,产品压滤或通过磁场过滤都变得极为容易,氧化铁纯度也较高,不仅不会造成镍的损失,还可直接作为冶炼不锈钢或普通钢铁原料,从而避免产生铁渣。以磁性晶种除铁铬等杂质组分后再直接进行萃取提镍和钴等有价金属组分,不仅可以实现资源化和无害化,同时可以简化工艺流程。本文拟采用表面附着特定活性剂的磁性晶种,以流体形式与酸浸液充分混合,使溶液中的铁离子和铬离子在磁性晶种表面附着并生长,并利用磁性晶种的大比重和磁性,实现铁铬与含镍钴铜酸浸液的分。

1 实验

1.1 实验材料

电镀污泥酸浸液、红土镍矿酸浸液、表面附着特定活性剂的磁性晶种(型号:改性磁性晶体 D)均由广西银亿新材料有限公司提供,3 种原料成分分别见表 1~3。硫酸铁、硫酸铬、硫酸、氢氧化钠、聚丙烯酰胺等化学试剂均为化学纯。

表 1 电镀污泥浸出液成分/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Ni	Cu	Mg	Co	Fe	Zn	Cr
11.04	6.63	4.46	0.016	1.25	0.59	2.84

表 2 红土镍矿浸出液成分/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Ni	Fe	Cr	Mg	Co
4.96	58.76	1.06	29.87	0.13

表 3 磁性晶种成分(质量分数)/%

Ni	Fe	Co	Cu	Mg	Ca
0.16	44.38	0.046	0.003 6	0.50	1.49
Cr	Al	SiO_2	S	P	
0.84	2.25	3.63	0.098	0.009 7	

注:原子吸收和化学法测定。

将硫酸铁盐溶于蒸馏水(Fe^{3+} 浓度为 0.67 g/L)、硫酸铬盐固体溶于蒸馏水(Cr^{3+} 浓度为 1.40 g/L)制得

相应的单金属组分溶液。以电感耦合等离子体光谱仪(ICP)分析浸出液成分。

1.2 实验方法

取适量一定 pH 值的含有铁或铬或两者共存的酸浸液体置于三口烧瓶内作为底液,并打开水浴锅加热,同时打开搅拌器,往三口烧瓶内加入适量磁性晶种,待三口烧瓶内温度达到一定温度后,分别用蠕动泵将提前配制好的含铁铬溶液、中和剂(氢氧化钠溶液)加入三口烧瓶内。通过蠕动泵控制好含铁铬溶液、中和剂的加入速度,使三口烧瓶内的 pH 值保持稳定。待溶液加入完全后,继续加入中和剂,将三口烧瓶内的 pH 值调至 3.5,陈化 30 min。用蠕动泵加入适量絮凝剂,关闭搅拌器,将三口烧瓶底部浆体倒入烧杯,静置自然沉降,抽滤,抽滤渣进行酸洗、水洗,酸洗液和水洗液量少,与除铁铬后液混合,量取混合液体积并取样进行 ICP 测定,将洗涤渣烘干称重,并取样留待分析,并计算酸性液体中铁离子或铬离子去除率。

实验流程如图 1 所示。

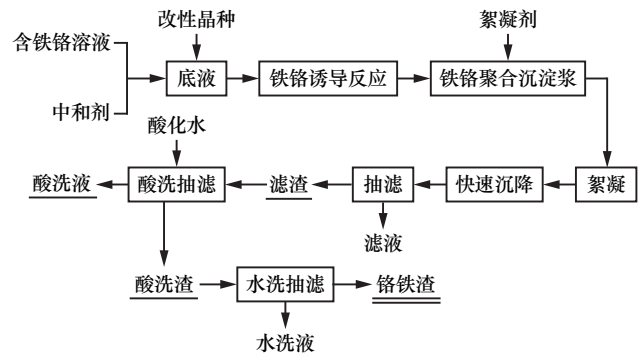


图 1 实验流程

1.3 物性表征

采用 HITACHI 公司 SU5000 扫描电镜测定晶种形貌;采用荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO X 射线衍射仪测定样品结构;采用美国热电公司 X 射线光电子光谱仪分析样品结构与组成。

2 实验结果与讨论

2.1 pH 值对铁铬去除率的影响

设定反应温度 $85 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应液体积 250 mL , 磁流体晶种用量 10 g/L , 总反应时间 1.5 h , 搅拌速率 260 r/min , 絮凝剂 15 mL/L , 终点反应 pH 值对应相同反应过程的 pH 值。在此条件下考察了溶液 pH 值对铁铬去除率的影响,结果如图 2 所示。从图 2 可知,对于单一金属组分的硫酸铁溶液,在较低 pH 值时磁性晶种即可获得较高的除铁效率($\text{pH}=1.0$, 除铁效率 68.35%),并且除铁率随 pH 值增大而增大, $\text{pH}>2.5$ 时除铁率可达到

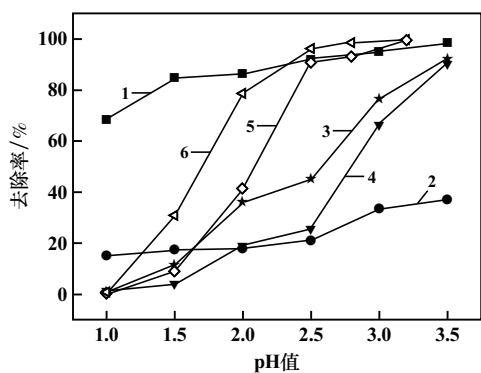


图2 pH值对铁铬去除率的影响

1——硫酸铁溶液中铁; 2——硫酸铬溶液中铬; 3——电镀污泥酸浸液中铬; 4——电镀污泥酸浸液中铁; 5——红土镍矿酸浸液中铁; 6——红土镍矿酸浸液中铬

92.12%以上,当 $\text{pH}=3.5$ 时,除铁率为98.25%,铁离子基本被去除,说明该磁性晶种对铁离子的去除效果较好。对于单一金属组分的硫酸铬溶液,除铬率随 pH 值增大亦增大,但除铬效率较低,在 $\text{pH}=3.5$ 时除铬率仅为37.40%,说明该磁性晶种对铬离子的去除效果较差。对于电镀污泥浸出液,磁性晶种除铁铬效率受溶液 pH 值影响较大;在 $\text{pH}<2.5$ 时,磁性晶种对铁和铬的去除率都较低,但当 $\text{pH}>2.5$ 后,无论是铬还是铁的去除率都急速上升, $\text{pH}=3.5$ 时,除铁效率92.23%,除铬效率90.65%。对于红土镍矿浸出液,磁性晶种除铁铬效率受溶液 pH 值影响的规律与在电镀污泥浸出液中除铁铬的规律相似: pH 值从1.0增大到2.5,铁铬离子的去除率明显增大;当 $\text{pH}=2.5$ 时,铁去除率为96.07%、铬去除率为90.91%; $\text{pH}=3.2$ 时,铁铬去除率达到较大值,分别为99.40%、99.49%。表明磁性晶种能有效去除红土镍矿浸出液中铁铬元素。

综合考虑除铁铬效率以及耗碱量,对于电镀污泥酸浸液选定 $\text{pH}=3.0$ 为最佳值,对于红土镍矿酸浸液选定 $\text{pH}=2.5$ 为最佳值。

以上实验发现,对于铁铬离子共存的电镀污泥和红土镍矿浸出液,铁铬离子去除率同步随 pH 值增大而增大,并在 $\text{pH}=3.2$ 时同步达到较高去除率(铁离子去除率99.4%,铬离子去除率99.49%),显示出较为明显的协同作用。这说明铁铬离子共存时铁离子去除对铬离子的去除起到了促进作用,铁铬离子共存有利于铬离子的去除。

2.2 温度对铁铬去除率的影响

反应过程 $\text{pH}=2.8\sim 3.0$,终点 pH 值调至3.5,其他条件不变,反应温度对铁铬去除率的影响如图3所示。从图3可知,对于硫酸铁溶液,温度对磁性晶种除铁效率影响明显,随着反应温度升高,磁性晶种除铁效率增

大。对于硫酸铬溶液,温度对磁性晶种除铬效率有利,但基本维持在较低的去除率水平,在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下除铬效率不大于30%。对于铁铬离子共存的电镀污泥和红土镍矿浸出液,温度对磁性晶种的除铁效率影响相近,除铁效率随温度升高其变化幅度不显著,基本维持在较高的去除率。然而温度对电镀污泥浸出液除铬效率的影响较大, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时,除铬效率随反应温度升高基本维持在较低的水平,但当温度高于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,铬去除率迅速增大,最终与除铁效率接近。另外,相对于除铬效率较低的硫酸铬溶液,反应温度高于 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,无论是电镀污泥还是红土镍矿浸出液,除铬效率与除铁效率相近,除铬效率得到了较大的提高。这进一步说明铁离子的共存有利于磁性晶种对铬离子的去除。综合考虑除铁铬效率以及生产成本,对于电镀污泥酸浸液选定反应温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,对于红土镍矿酸浸液选定反应温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

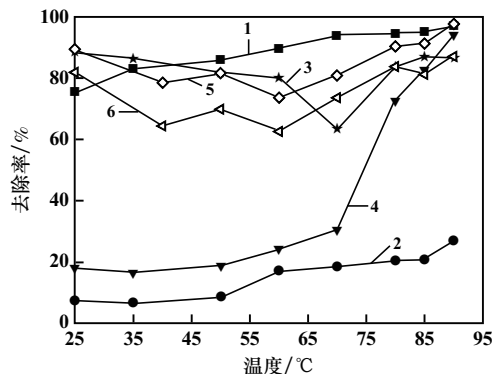


图3 温度对铁铬去除率的影响

1——硫酸铁溶液中铁; 2——硫酸铬溶液中铬; 3——电镀污泥酸浸液中铬; 4——电镀污泥酸浸液中铁; 5——红土镍矿酸浸液中铁; 6——红土镍矿酸浸液中铬

2.3 磁性晶种用量对铁铬去除率的影响

温度为 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$,其他条件不变,磁性晶种用量对铁铬去除率的影响如图4所示。由图4可见,对于硫酸

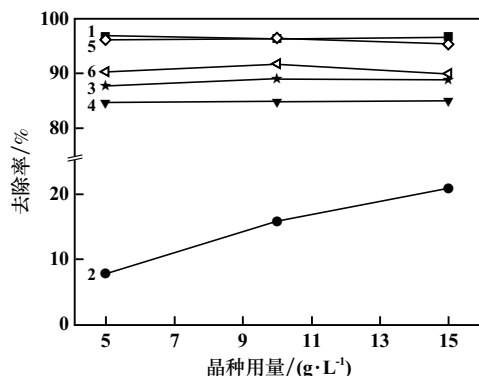


图4 磁性晶种用量对铁铬去除率的影响

1——硫酸铁溶液中铁; 2——硫酸铬溶液中铬; 3——电镀污泥酸浸液中铬; 4——电镀污泥酸浸液中铁; 5——红土镍矿酸浸液中铁; 6——红土镍矿酸浸液中铬

铁溶液,随磁性晶种用量增加,铁去除率基本不变;对于硫酸铬溶液,随磁性晶种用量增加,铬去除率逐渐增大。对于电镀污泥和红土镍矿浸出液,随磁性晶种用量增大,除铁和铬效率基本维持在较高水平。相对除铬效率较低的硫酸铬溶液,电镀污泥以及红土镍矿浸出液的除铬效率得到了较大的提高,说明铁离子的共存有利于磁性晶种对铬离子的去除。因此,对于电镀污泥酸浸液和红土镍矿酸浸液,选定磁性晶种用量为 5 g/L。

2.4 除铁铬机理初探

上述结果表明,溶液的反应酸度对电镀污泥和红土镍矿浸出液的磁性晶种除铁和铬效率影响较大, pH>2.5 时磁性晶种都能有效地去除铁铬离子;当温度高于 80 °C 时,反应温度对铬去除率影响显著,除铬效率与除铁效率相近,都能维持较高的去除率;在试验的磁性晶种用量范围内,除铁和铬效率基本维持在较高的数值。另外,相对于除铬效率较低的单一金属组分的硫酸铬溶液,无论是铁铬离子共存的电镀污泥还是红土镍矿浸出液,相对较高的反应 pH 值和温度条件下,除铬效率与除铁效率相近,除铬效率得到了提高,铁离子的共存有利于磁性晶种对铬离子的去除。

为了探讨磁性晶种除铁铬的机理,对反应前后的晶种进行了 SEM 测试,结果见图 5。从图 5 可以看到,反应前晶种表面比较平整,附着物较少;在硫酸铁溶液

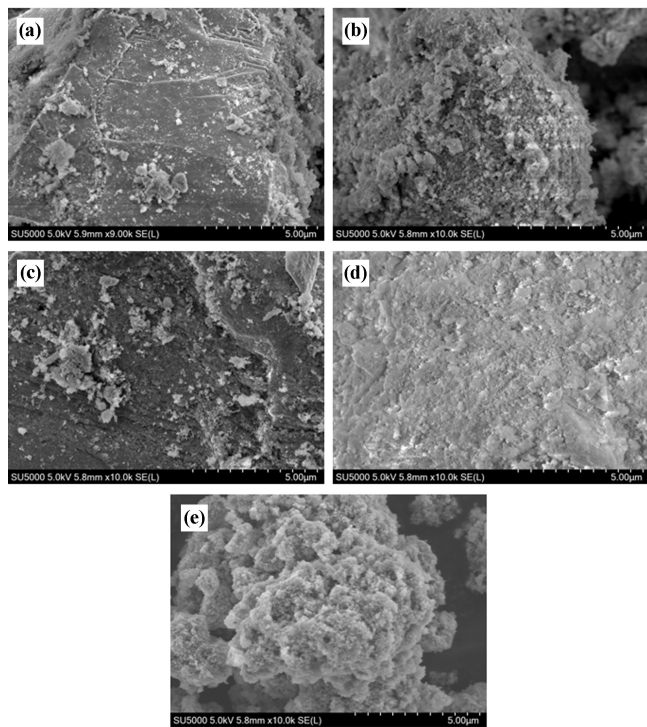


图 5 反应前后晶种的 SEM 图

(a) 反应前晶种; (b) 硫酸铁溶液中晶种; (c) 硫酸铬溶液中晶种; (d) 电镀污泥浸出液中晶种; (e) 红土镍矿酸浸液中晶种

中反应后,附着物明显增多,表面变得比较粗糙;在硫酸铬溶液中反应后,附着物稍许增多,表面变化不大;在酸浸液中反应后,晶种表面被大量附着物覆盖,已经完全看不到原来的表面。结合图 2~4 的结果可知,铁离子单独存在时,大量的铁物种与晶种发生反应,铬离子单独存在时,有极小部分的铬物种与晶种发生反应,铁铬共存时,有大量的铁物种和铬物种与晶种发生反应。

图 6 为反应前后晶种的 XRD 谱图。由图可知,反应前晶种主要出现 Fe_2O_3 的特征衍射峰,说明晶种主要由 Fe_2O_3 组成。铁铬单独存在时,反应后晶种 Fe_2O_3 特征峰几乎无变化,而铁铬共存时特征峰明显减弱。结合图 2~6 可知,铁单独存在时,铁去除率较高且 Fe_2O_3 特征峰几乎无变化,说明反应产物主要成分是 Fe_2O_3 ;铬单独存在时,铬去除率较低且 Fe_2O_3 特征峰几乎无变化,说明反应产物较少;铁铬共存时,铁铬去除率都较高且 Fe_2O_3 特征峰明显减弱,同时未见新的特征峰,说明反应产物覆盖在晶种表面而影响 Fe_2O_3 的检测。

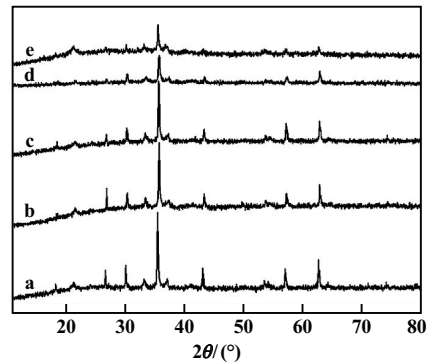
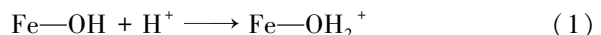


图 6 反应前后晶种的 XRD 图谱

(a) 反应前晶种; (b) 硫酸铁溶液中晶种; (c) 硫酸铬溶液中晶种; (d) 电镀污泥浸出液中晶种; (e) 红土镍矿酸浸液中晶种

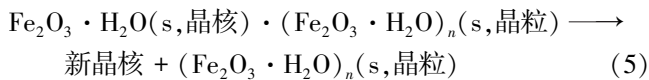
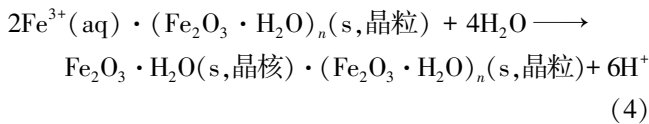
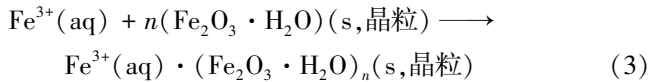
在水溶液中 Fe_2O_3 粒子由于表面羟基化作用而使其表面被大量 Fe—OH 基团所覆盖。在一定介质条件下, Fe—OH 基团可以从介质中缔合一个质子使粒子表面带上正电荷,或离解出一个质子而使表面带负电荷,称为表面离子化或电离化,从而导致粒子表面可变负电荷的出现^[12-14], 见式(1)~(2)。



Fe_2O_3 粒子表面的可变负电荷随 pH 值升高而增加,可变正电荷则相反,因而随着 pH 值升高, Fe_2O_3 粒子可变负电荷增加,静电引力作用,必将吸引更多带正电荷的铁或铬。

磁性晶种除铁时,相较于静电作用,铁的成核占据

主要部分,磁性晶种提供了一个晶核生成环境,即三价铁离子吸附在晶种表面发生水解,最后脱落形成新的晶核,见式(3)~(5):



在生成新晶核的过程中,不断消耗铁离子,晶核直接长成大晶体,吸附在磁性晶种上,实现除铁。当铁铬共存时,由于铁离子的存在,酸浸液中形成更多的以 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为主要成分的新物质,使得反应过程中产生更强的静电引力,从而有利于铬的去除。

为了进一步证实以上推测,对反应前后的晶种进行了 XPS 测试,见图 7。由图 7 可知,铁单独存在时,磁性晶种除铁主要是通过铁成核形成以 Fe_2O_3 为主要成分的新物质,反应后晶种 XPS 图谱上几乎没有出现铬离子的峰,说明反应产物较多,吸附在晶种表面从而使铬离子难以被检测到;铬单独存在时,由于磁性晶种除铬主要利用 α -静电引力,反应前后晶种上铬离子的峰变化不大,反应产物较少;铁铬共存时,形成的以 Fe_2O_3 为主要成分的新物质产生更强的 β -静电引力,吸引更多的铬。由图 7 明显可以看出,铁铬共存时,反应后晶种 XPS 图谱上出现更强的铬离子峰位。由此可以证明以上猜想符合磁性晶种除铁铬机制。

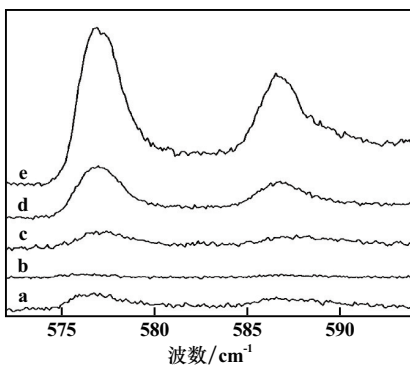


图 7 反应前后晶种铬离子 XPS 图谱

(a) 反应前晶种; (b) 硫酸铁溶液中晶种; (c) 硫酸铬溶液中晶种; (d) 电镀污泥浸出液中晶种; (e) 红土镍矿酸浸液中晶种

3 结 论

以磁性晶种为吸附载体,研究了磁性晶种对电镀污泥和红土镍矿浸出液的除铁和铬的效率。结果表明,溶液的反应酸度对电镀污泥和红土镍矿浸出液的

磁性晶种除铁和铬的效率影响较大, $\text{pH} > 2.5$ 时磁性晶种能有效去除铁铬离子;当温度高于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时,反应温度对铬去除率影响显著,除铬效率与除铁效率相近,都能维持较高的去除率;在试验的磁性晶种用量范围内,除铁和铬效率基本维持在较高的数值。另外,在相对较高的反应 pH 值和温度条件下,相对于除铬效率较低的硫酸铬溶液,铁铬离子共存的电镀污泥和红土镍矿浸出液除铬效率与除铁效率相近,铁铬共存时除铬效率得到了显著的改善,除铬效率得到了较大的提高,铁离子的共存促进了磁性晶种对铬离子的去除。铁铬共存时,磁性晶种表面大量生成以 Fe_2O_3 为主要成分的新物质,可能使反应过程中产生更强的静电引力,从而大大提高铬去除率。

参考文献:

- [1] 季文佳,黄启飞,王 琪,等. 电镀污泥资源化与处置方法的研究[J]. 电镀与环保, 2010,30(1):42-45.
- [2] 王德全,宋庆双,彭瑞东. 用硫酸亚铁浸出同时沉淀铁矾法处理低品位锰矿[J]. 东北大学学报(自然科学版), 1998,19(2):168-170.
- [3] 宋焕笔,胡业藏. 用黄钾铁矾法从某铀矿浓酸浸出液中除铁的研究[J]. 铀矿冶, 1983,16(1):12-19.
- [4] 阳征会. 黄钠铁矾渣提取镍铁工艺及软磁高频镍锌铁氧体的制备研究[D]. 长沙:中南大学冶金科学与工程学院, 2007.
- [5] 彭 毅,杨宝祥,刘淑清. 攀枝花硫钴精矿浸出净化液镍钴分离及钴产品制备的试验研究[J]. 四川有色金属, 2006(3):26-30.
- [6] 李 军,石 勇,周 炜. 纳米 Fe_2O_3 在处理含铬(VI)废水中的应用[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(1):146-147.
- [7] 杨秋菊,孔凡茂,王 雯. 纳米 ZrO_2 和 Fe_2O_3 在处理含铬(VI)废水中的研究与应用[J]. 水处理技术, 2008, 30(3):25-27.
- [8] Thomas Y H, Samuel J T. Cr(VI) reduction and immobilization by magnetite under alkaline conditions: the role of passivation[J]. Environmental Science & Technology, 2005,39(12):4499-4504.
- [9] 盛祖贵. 针铁矿法从浸出液中除铁的研究[J]. 新疆有色金属, 2013,36(1):46-47.
- [10] Chang Y F, Zhai X J, Li B C, et al. Removal of iron from acidic leach liquor of lateritic nickel ore by goethite precipitate[J]. Hydrometallurgy, 2010,101(1):84-87.
- [11] 刘佳宁,姜茂发,李昱彤,等. 针铁矿法分离铬铁矿硫酸浸出液中 Cr^{3+} 与 Fe^{3+} [J]. 过程工程学报, 2015,15(2):242-246.
- [12] 王 强,锦 春,魏世强,等. 赤铁矿对砷的吸附解吸及氧化特征[J]. 环境科学学报, 2008,28(8):1612-1617.
- [13] Illés E, Tombócz E. The role of variable surface charge and surface complexation in the adsorption of humic acid on magnetite[J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 2003,230(1-3):99-109.
- [14] 饶品华,张文启,李永峰,等. 铁氧化物对木材防腐剂 CCA 中重金属的去除研究[J]. 水处理技术, 2009,35(8):31-34.

引用本文: 杨宏斌,朱红斌,韦志伟,等. 磁性晶种对电镀污泥和红土镍矿酸浸液中铁铬的共去除研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(6):107-111.