

翁泉沟硼镁铁矿的硫酸法加工 (I) 磁铁矿的阻溶及其机理

叶亚平 吕秉玲

(大连理工大学化工学院, 大连 116012)

摘 要 在用硫酸分解翁泉沟硼镁铁矿时, 可以加一种氧化剂作为磁铁矿的阻溶剂和晶质铀矿的助溶剂. 加入氧化剂后, 在磁铁矿表面生成一层 Fe_2O_3 膜, 使化学溶解速度减慢, 并使 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{S}_3$ “腐蚀电池”停止作用, 从而减缓其电化学溶解速度. 本文用穆斯鲍尔谱和阳极极化曲线证实了 Fe_3O_4 颗粒有 Fe_2O_3 薄膜存在是磁铁矿溶解速度减慢的原因.

关键词 磁铁矿 纤维硼镁石 阻溶机理 钝化膜

引言

辽宁省凤城县翁泉沟蕴藏的硼镁铁矿是纤维硼镁石 (ascharite 或 szaibelyite, $\text{Mg}(\text{BO}_2)\text{OH}$, 占总矿量 17.30%) 和磁铁矿 (Fe_3O_4 , 44.29%) 的共生矿, 并伴生晶质铀矿 (Uraninite, UO_2 0.01%) 和磁黄铁矿 (Fe_2S_3 , 4.40%), 该矿自 1953 年发现以来, 一直被误认为是 $(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}})_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{BO}_5$, 英文名 Ludwigite 的矿物^[1]. 直到 1988 年, 才由地矿部郑州矿产综合利用研究所确定, 原生的 $(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}})_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{BO}_5$ 已经过热液作用, 分解为硼镁石和磁铁矿. 这一发现启示人们: 铁和硼是处于两种不同的化合物之中的, 因此在合适的酸解条件下, 可只使硼镁石分解, 而磁铁矿不分解或分解甚少.

已有不少单位对该矿的综合利用进行过研究. 有的主张先炼铁而再从炼铁矿渣中提硼; 有的则主张将矿石先提硼酸而将酸浸渣送去炼铁. 两者都只是停留在实验室阶段, 迄今无一工业化.

本文采用硫酸分解, 在磁铁矿阻溶剂存在下, 将硼矿石分解成为硼酸和硫酸镁, 将晶质铀矿分解成硫酸铀酰进入液相, 而 Fe_3O_4 溶解甚少, 几乎全部保留在渣中, 经过滤后, 渣为含全铁 64% 的铁矿砂可以送去炼铁; 酸解液经除铁和铀以后分离成硼酸和硫酸镁两种产品. 本法的优点为硫酸便宜易得, 腐蚀性较其他无机酸轻, 生产流程简短, 副产硫酸镁是防治牛羊患缺镁痉挛症的饲料添加剂和液面喷施的肥料, 也可以与氯化钾复分解制成硫酸钾或钾镁矾肥料.

2 磁铁矿的阻溶和晶质铀矿的助溶

翁泉沟硼镁铁矿的平均化学组成列于表 1.

1995-08-16 收到稿, 1996-01-04 收到修改稿.

联系人: 吕秉玲, 第一作者: 叶亚平, 女, 33 岁, 硕士.

表 1 翁泉沟磁铁矿的平均化学组成

Table 1 average chemical composition of Ascharite-Magnetite Syngenetic Mineral in Wengquangou

原矿组成 精矿组成 /% (质量) / % (质量)			原矿组成 精矿组成 /% (质量) / % (质量)		
B ₂ O ₃	7.50	7.87	Al ₂ O ₃	7.50	4.60
MgO	26.06	15.54	CaO	0.19	
T _{Fe} *	32.6	49.98	Fe ₂ S ⁺ *	4.40	2.65
U	0.01	0.0088	其他	0.58	
SiO ₂	10.47	2.30	共计	89.31	82.95

* T_{Fe}为全铁,系Fe^(II)和Fe^(III)之和,原矿含FeO24.29%及Fe₂O₃24.00%。

* * Fe₂S为磁黄铁矿,x的平均值为0.92。

钠以促进晶质铀矿溶解的同时,发现氯酸钠可以降低磁铁矿的酸解率。为了考查其他氧化剂对磁铁矿的阻溶效果,在液固比(每kg矿粉在反应之初的液相升数)为2,反应温度为95℃,酸解80min,硫酸用量为理论量90%(矿石中所含MgO全部转变成MgSO₄所需的H₂SO₄量称为理论量)的条件下,测定各种氧化剂对磁铁矿的阻溶效果。酸解完毕后分析液相中T_{Fe}(全铁),B₂O₃和U浓度,并计算出他们的酸解率,结果见表2。

表 2 硫酸分解时各种氧化剂对 T_{Fe}、B₂O₃ 和 U 酸解率的影响Table 2 Effects of the coefficient of digestion of T_{Fe}、B₂O₃ and U by

sulphuric acid solution with different oxidant

(液固比2.0L·kg⁻¹,反应温度95℃,酸解80min,硫酸用量90%)

氧化剂	电 极 反 应	标准电 极电位 E° / V	pH=1 时 的电极 电位 E / V	每 100g 矿添加 量 / g	B ₂ O ₃ 酸解 率 / %	T _{Fe} 酸解 率 / %	U 酸解 率 / %
不加氧化剂					92.74	5.06	41.36
高锰酸钾 (KMnO ₄)	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1.5	+1.98	1.9	95.57	0.340	
软锰矿 (MnO ₂)	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1.23	+1.47	4.27	94.70	0.749	
过硼酸钠 (NaBO ₂ ·H ₂ O ₂)	NaBO ₂ ·H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → NaBO ₂ + 2H ₂ O			3.34		3.697	
氯酸钠 (NaClO ₃)	ClO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → Cl ⁻ + 3H ₂ O	+1.45	+1.80	2	96.36	0.843	98.22
次氯酸钠 (NaClO)	HClO + H ⁺ + 2e ⁻ → Cl ⁻ + H ₂ O	+1.63	+1.70	2	94.57	4.27	
硝酸 (HNO ₃)	NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ → 2H ₂ O + NO	0.96	0.88	4.70	96.21	痕量	98.47

由表2可见,所用的氧化剂对磁铁矿均有一定的阻溶效果。过硼酸钠和次氯酸钠在高

试验用翁泉沟的200目精矿粉;扩试用80目的矿粉在50L的搪瓷反应器中进行,两者所得规律一致。

国内外用硫酸分解纤维硼镁石,已有多年的生产经验。硼镁铁矿既然是纤维硼镁石和磁铁矿的共生矿,因此对纤维硼镁石的酸解条件和酸解规律也大都适用于硼镁铁矿。所不同的是硼镁铁矿中含有大量磁铁矿,在酸解时应设法减少它的溶出。因为磁铁矿的溶出就意味着硫酸用量的增加、铁矿石的损耗和后续除铁负荷的加重。作者在添加氯酸钠

温下会迅速自身分解,阻溶效果很差.高锰酸钾和软锰矿阻溶效果虽好,但 Mn^{2+} 会使产品着色,增加后处理的麻烦.氯酸钠是固体,贮运方便,在 100°C 溶液中不会自动分解,且用量少,是较理想的阻溶剂.硝酸的阻溶效果也佳,而且比较便宜,可惜被还原时会放出有毒的氧化氮气体,污染工作环境.

从表 2 可以看出,如果不加任何阻溶剂,磁铁矿的酸解率为 5.06%, B_2O_3 和铀的酸解率分别为 92.74% 和 41.36%. 如果加入矿粉质量 2% 的 NaClO_3 ,磁铁矿的酸解率降至 0.843%, B_2O_3 和铀的酸解率分别提高到 96.36% 和 98.22%. 如果加入矿粉质量 4.70% 的硝酸,磁铁矿只酸解痕量, B_2O_3 和铀的酸解率分别提高到 96.21% 和 98.47%. B_2O_3 酸解率之所以提高是由于硫酸与磁铁矿之间的反应减少,可以腾出一部分硫酸与硼镁石进行更充分的反应.

美国、加拿大等国,用硫酸浸取晶质铀矿时,为了加快 UO_2 的溶解速度,要加入氯酸钠和软锰矿等氧化剂^[2],使溶液中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 又促使矿石中的 $\text{U}^{(IV)}$ 氧化为 $\text{U}^{(VI)}$. 据研究,氯酸钠直接氧化矿石中的 $\text{U}^{(IV)}$ 很慢,必须要有 Fe^{3+} 做催化剂才能提高铀的氧化速度.由此可见,在含铀的硼镁铁矿酸解时,氯酸钠和软锰矿等氧化剂起双重作用,对磁铁矿为阻溶剂,对晶质铀矿又为助溶剂.上述实验中加入氯酸钠后,铀的酸解率由 41.36% 提高到 98.22%,正是这一缘故.

鉴于氯酸钠加入酸解体系后,很快被还原殆尽,迅速失去对磁铁矿的阻溶作用;同时浓度过高的氯酸钠又会与溶液中的 Fe^{3+} 生成 $\text{Fe}(\text{ClO}_3)_3$ 沉淀,使溶液缺 Fe^{3+} ,失去对铀矿的助溶作用,故氯酸钠不宜一次加入太多,应该分批加入.

实验发现,不论是否加入氧化剂做阻溶剂,酸解液中所含的铁都是 Fe^{2+} , Fe^{3+} 是很少的.

2 磁铁矿的溶解机理

Mellor^[3]对磁铁矿在酸中的溶解性能作过总结,指出天然的纯磁铁矿不溶于各种稀酸中,只能少量地溶解在过量盐酸和沸腾状态的浓硝酸中.Каряки 等^[4]指出,在少量酸与磁铁矿作用时,只溶解其中的 $\text{Fe}^{(II)}$ 而留下固体 Fe_2O_3 ,并特地着重指出, Fe_2O_3 比 Fe_3O_4 更难溶于酸中.磁铁矿的这种溶解方式为化学溶解.冉启培等^[5]对含少量磁铁矿的纤维硼镁石在不同反应时间、反应温度、硫酸浓度、硫酸用量和矿粉细度条件下进行实验,发现进入溶液中的 $\text{Fe}^{(II)}$ 比 $\text{Fe}^{(III)}$ 都要高出 1~2 倍.这说明铁的溶解是按 Каряки 的化学溶解方式进行的.

此外,根据 Wadsworth^[6]的研究,当矿石中同时存在 Fe_xS 和 Fe_3O_4 时,还存在电化学溶解过程,它比化学溶解进行得更快.

Fe_xS 是非计量化合物, x 小于 1,即 Fe 是不足量的,因而可以通过阳孔和过量电子导电,是导电性较好的半导体^[7,8].

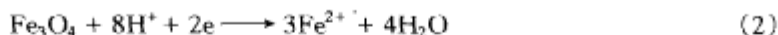
磁铁矿也是半导体,其电阻率为 $2 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$;赤铁矿(Fe_2O_3)的电阻率为 $0.25 \sim 0.04 \Omega \cdot \text{m}$,比磁铁矿要高出近万倍.

磁黄铁矿的电极反应为



在 20℃, $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中的静止电位为 $-0.28\text{V}^{[9]}$.

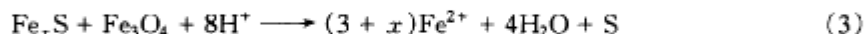
磁铁矿的电极反应为



其 25℃ 的电极电位 $\varphi = 0.980 - 0.236\text{pH} - 0.89\lg a_{\text{Fe}^{2+}}$, 当 $\text{pH}=1$, $a_{\text{Fe}^{2+}}=1$ 时, $\varphi = 0.744\text{V}$

由此可见, 这两种矿物的静止电位相差很大. 且 Fe_xS 和 Fe_3O_4 均为具有导电性的物质, 因此硼镁铁矿就会在电解质溶液中建立起“腐蚀电池”如图 1(a), 进行偶合电荷传递, 加速矿物溶解.

Fe_xS - Fe_3O_4 腐蚀电池的阳极是 Fe_xS , 阴极为 Fe_3O_4 , 其电池反应为



反应产物也为 Fe^{2+} .

磁铁矿的化学溶解和电化学溶解的产物都是 Fe^{2+} , 与实验结果正好符合.

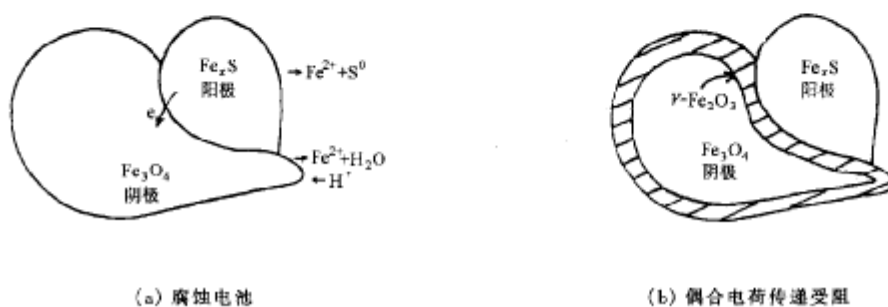


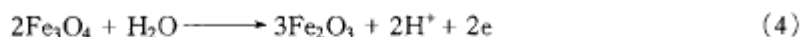
图 1 Fe_xS - Fe_3O_4 腐蚀电池及 Fe_3O_4 阻溶

Fig. 1 Corrosion cell of Fe_xS - Fe_3O_4 and deceleration of the digestion rate of Fe_3O_4

3 磁铁矿的阻溶机理

表 2 已列出了磁铁矿的阻溶和氧化剂种类的关系.

Fe_3O_4 氧化为 Fe_2O_3 的电极反应为



其电极电位 $\varphi = 0.221 - 0.059\text{pH}$, 当 $\text{pH}=1$ 时, $\varphi = 0.162\text{V}$.

将这一电位与表 2 中各种氧化剂的电极电位作比较就可知, 所列氧化剂都可将 Fe_3O_4 氧化为 Fe_2O_3 , 将 Fe_xS 氧化为 $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^0$.

Fe_2O_3 有 α 和 γ 两种变体, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为单斜晶体, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为立方晶体. Fe_3O_4 也是立方晶体. 根据组织结构间的定向适应性原理^[10], 当 Fe_3O_4 表面氧化时, 就在表面形成一层 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜. 它是较难溶解于酸的, 所以就起到化学阻溶作用.

同时由于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的导电性仅为 Fe_3O_4 导电性的万分之一, 于是就在 Fe_3O_4 和 Fe_xS 之间形成了绝缘层, 如图 1(b), 使偶合电荷传递中断, “腐蚀电池”停止工作, 从而减缓了磁铁矿的电化学溶解速度, 降低了 Fe_3O_4 的酸解率, 起到了电化学阻溶作用.

4 穆斯鲍尔谱图研究

为了测定 Fe_3O_4 在氧化前后的结构变化, 分别对原硼镁铁矿粉和用双氧水浸泡了 30min

以后的硼镁铁矿粉(矿粉中所有组分无一会在浸泡过程中被溶解,残留的 H_2O_2 也不会影响测定),进行穆斯鲍尔谱图研究。所用仪器为 CANBERRA Series 35,是在大连理工大学近代物理实验室中进行的。得出的两种谱图示于图 2 (a)和图 2 (b)。经计算机数据拟合后的结果列于表 3。

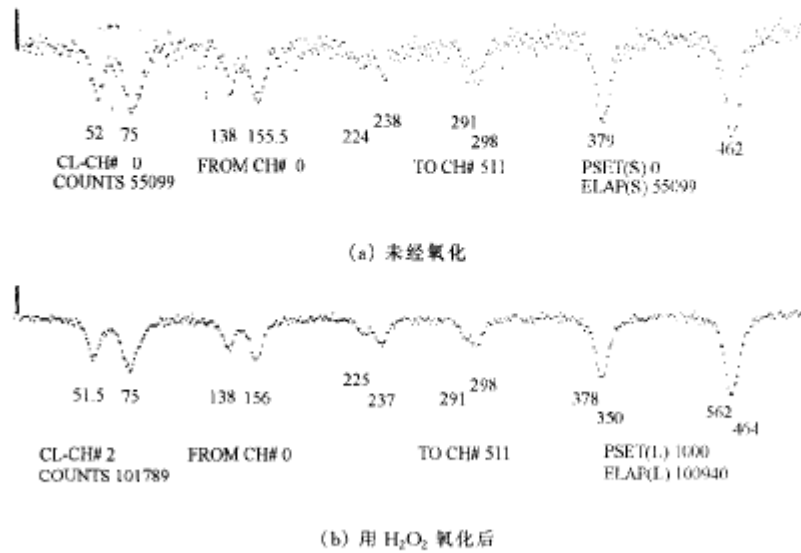


图 2 硼镁铁矿氧化前后的穆斯鲍尔谱图

Fig. 2 Mössbauer spectroscopy of Ascharite-Magnetite Syngenetic Mineral

表 3 穆斯鲍尔谱图数据拟合结果

Table 3 Result of Mössbauer spectroscopy

不同空隙	组 成			同质异能位移 / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$		四级分裂 / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$		磁场分裂 / $\text{T}\cdot\text{Gs}$	
	A	B	B/A	A	B	A	B	A	B
原矿粉	33.127	66.873	2.019	0.280	0.680	7.658×10^{-3}	1.165×10^{-3}	491.651	462.113
H_2O_2 氧化 后矿粉	36.384	63.616	1.748	0.294	0.680	1.394×10^{-2}	2.789×10^{-2}	495.587	463.760

注: A——处于四面体空隙中的 Fe 原子数; B——处于八面体空隙中的 Fe 原子数。

由表 3 可见,原矿中 B/A 之比为 2.019,接近于 2,这一比值是 Fe_3O_4 呈反尖晶石结构的固有特征。由于有 Fe_xS 存在, B/A 稍偏离 2。

当原矿粉用 H_2O_2 氧化后, B/A 为 1.748,说明处于八面体空隙中的 Fe 原子有一部分进入了四面体空隙。这是由于 Fe_3O_4 的表面有一部分已被氧化为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,在后者的晶体中,铁离子无序地分布在八面体和四面体空隙中^[11]。

5 阳极极化曲线研究

为了验证 Fe_2O_3 氧化膜就是阻止“腐蚀电池”电极极化反应的钝化膜,研究了未经处理的和经过 NaClO_3 溶液处理的硼镁铁矿的阳极极化曲线。如果两者的极化曲线相似,说明用 NaClO_3 溶液处理并不能使矿石钝化;反之,如果用 NaClO_3 溶液处理过的矿石在阳极极化曲

线上不再出现钝化区, 说明 NaClO_3 已将磁铁矿表面钝化。

试验时, 将原矿石切割成厚约 2~3mm, 面积约为 1cm^2 的试片, 接上导线, 用热固性酚醛树脂固定, 成为电极试件, 并用水磨砂纸打磨至光洁, 脱脂后, 一片直接、另一片用 NaClO_3 溶解氧化后置于 14% H_2SO_4 溶液中, 用恒电位/恒电流仪 (Model 173 potentiostat/Galvanostat), 以恒电位法测定极化曲线。结果见图 3。

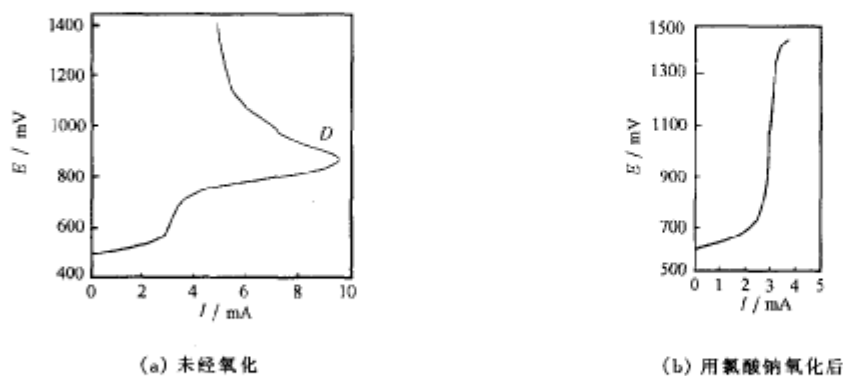


图 3 磁铁矿在 H_2SO_4 (14%) 溶液中的阳极极化曲线

Fig. 3 Anodic polarization of Ascharite-Magnetite Syngenetic Mineral in solution of 14% sulphuric acid

(电位: $50\text{mV}\cdot\text{cm}^{-1}$, 电流: $0.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-1}$, 扫速: $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 温度: $76\sim 95^\circ\text{C}$)

图 3(a) 表明有钝化作用发生, 由 D 点坐标可以读出致钝电流 $i_D = 9.8\text{mA}$, 致钝电压为 850mV 。

图 3(b) 没有显示钝化, 说明 NaClO_3 溶液已将 Fe_3O_4 氧化, 形成了钝化膜。从而证实了 NaClO_3 等氧化剂之所以能对 $\text{FeS-Fe}_3\text{O}_4$ 体系起到阻溶作用, 正是 Fe_3O_4 表面生成 Fe_2O_3 钝化膜的缘故。

6 结论

(1) 氯酸钠、硝酸、过锰酸钾等氧化剂都可以作为磁铁矿酸解时磁铁矿组分的阻溶剂。

(2) 上述各种氧化剂将 Fe_3O_4 氧化为 Fe_2O_3 , 而后者比前者更难被酸所溶解, 因而起到化学阻溶的作用。同时, Fe_2O_3 的导电率约为 Fe_3O_4 的万分之一, 磁铁矿表面被氧化后, 就形成一层钝化膜, 这使 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_x\text{S}$ 腐蚀电池停止工作, 起到了电化学阻溶的作用。

(3) 穆斯鲍尔谱图证明了 Fe_3O_4 已被氧化为 Fe_2O_3 。阳极极化曲线又证明了钝化膜的生成。

致谢 地矿部郑州矿产综合利用研究所为本研究提供矿样和组成分析。大连理工大学防腐教研室大时中、殷正安教授对本研究工作提供了宝贵的意见, 在此表示谢意。

符 号 说 明

E ——电位, V 或 mV

α ——活度

I ——电流, mA

参 考 文 献

- 1 谢光德, 郑德平, 刘来保. 硼酸盐矿物. 北京: 中国科学出版社, 1965.86
- 2 Merrin R C 著. 铀的提取冶金学.《核原料》编辑部译. 北京: 科学出版社, 1978.61
- 3 Mellor J W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. Vol. 13, 1934.758
- 4 Каряки Ю В, Ангев И И 著. 无机化学试剂手册. 于忠, 张天录, 丁汝训译. 北京: 中国工业出版社, 1964. 172~174
- 5 冉启培, 姚斌, 郑学家主编. 硼化合物的制备与应用. 大连: 辽宁省科学出版社, 1985.150~155
- 6 Wedsworth M E 著. 湿法冶金中的电化学反应. 乔芝郁译. 化学冶金进展评论. 北京: 冶金工业出版社, 1985.3
- 7 Thuey R T. Semiconducting Ore Minerals. New York: Elsevier Publishing Company, 1975.
- 8 Vaughan P J, Craig J R. Mineral Chemistry of Metal Sulfides. New York: Cambridge University Press, 1978
- 9 Уюжиков Д М, Ковыльдин В Н. Труды Четвертого Совещания по Электрохимии. 1956:715~719.
- 10 朱日影. 金属腐蚀学. 北京: 冶金工业出版社, 1989.20
- 11 美 Cotten F A, [英]Wilkins G 著. 高等无机化学(下册). 北京师范大学, 兰州大学, 吉林大学, 辽宁大学译. 北京: 人民教育出版社, 1981.432

PROCESSING OF ASCHARITE-MAGNETITE SYNGENETIC MINERAL BY SULFURIC ACID(I) DIGESTION RETARDATION OF MAGNETITE AND IT'S MECHANISM

Ye Yaping and Lü Bingling

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract In the digestion of ascharite-magnetite syngenetic mineral, sodium chlorate acts as the digestion retardant of magnetite and as digestion promotor of uraninite. Sodium chlorate oxidizes Fe_3O_4 to Fe_2O_3 , the smaller reaction ability of Fe_2O_3 depress the digestion rate of magnetite. Furthermore, the formation of a passivation film on the surface of magnetite reduces the effect of "Corrosion cell of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_x\text{S}$ ", which also decelerate the digestion rate of magnetite. This mechanism has been confirmed by Mossbauer spectroscopy and anodic polarization measurement.

Keywords magnetite, ascharite, digestion retarding mechanism, passivation film