

钾长石粉酸浸除铁的实验研究

郑 骥,马鸿文,陈 煌,任宜飞,荣 波

(中国地质大学矿物材料国家专业实验室,北京 100083)

摘要: 在利用钾长石粉合成沸石分子筛和制取碳酸钾技术中,铁的存在会降低沸石的白度. 对北京平谷、天津蓟县、内蒙白云鄂博三地钾长石粉进行硫酸酸浸除铁实验,获得最大铁浸出率分别为 88.6%、93.2%和 64.6%,且前两地钾长石粉中铁的浸出行为相似,酸浸除铁效果均优于白云鄂博钾长石粉. 采用正交实验法研究硫酸浓度、酸浸温度和时间对除铁效果的影响,表明三者对不同地区钾长石粉酸浸除铁效果的影响程度各不相同. 钾长石酸浸除铁反应开始时,铁的溶解极快,反应速率主要由化学反应控制;其后溶解相对缓慢,反应速率则由扩散作用控制.

关键词: 钾长石;硫酸酸浸;除铁.

中图分类号: P578.968;TD925.6 文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2001)06-0657-04

作者简介: 郑骥(1977-),男,博士研究生,现从事矿物材料学研究.

钾长石是一种重要的工业原料,是生产陶瓷、玻璃的主要配料.天然钾长石矿石中通常含较多的铁质,降低了钾长石的经济价值,也妨碍了其在许多工业领域中的应用.

我国可溶性钾盐资源极缺^[1].通过焙烧、水热合成等工艺,把非水溶性钾矿提钾和合成沸石分子筛巧妙结合起来^[2,3],达到了最大限度利用非水溶性钾矿的目的,具有巨大的潜在的经济效益^[4,5].然而,钾长石中的铁质会影响合成沸石产品的白度和吸附性能,故除铁工艺十分重要.摇床重选和湿法磁选试验表明,北京平谷、天津蓟县、白云鄂博三地钾长石粉的最佳铁脱除率分别为 16.8%、10.2%和 28.6%,除铁效果均较差.盘家照等^[6]对某长石矿粉进行盐酸除铁研究,浸矿剂循环使用,发现除铁指标稳定.魏克武等^[7]在研究高岭土精选过程中发现,在一定条件下,硫酸除铁效果较好,盐酸次之,草酸最差.使用有机酸或无机酸处理其他非金属矿中的铁质也有报道^[8].

本项研究采用常压下恒温硫酸酸浸除铁方法,进行了钾长石的除铁实验研究,并利用正交实验法研究工艺条件对除铁效果影响的显著程度.

1 钾长石原矿特征

实验所用的钾长石粉分别选自北京平谷响岩、天津蓟县粗面岩和白云鄂博富钾板岩.原矿经粗碎、中碎,用振动磨细碎 3~5 min,所得三地钾长石原矿粉—200 目粒级分别占 46%、55%和 69%.

平谷、蓟县钾长石原矿同为中元古界长城群大红峪组富钾火山岩,整个矿带内矿石储量达 10×10^8 t 以上,白云鄂博矿区富钾板岩矿石储量 2.8×10^8 t,均有着良好的开发应用前景.平谷响岩的主要物相为:微斜长石约 80%,赤铁矿、磁赤铁矿等约 6%,蚀变的霓辉石等暗色矿物约 4%,高岭石等粘土矿物约 9%.微斜长石粒径 0.008~1.260 mm,其中 <0.4 mm 者占 73.3%;赤铁矿、磁赤铁矿粒径 0.005~0.245 mm,其中 <0.04 mm 者占 80.9%.蓟县粗面岩的主要物相为:微斜长石约 70%,磁铁矿等铁钛氧化物约 8%,蚀变的霓辉石、铁绿泥石、绿帘石等约 10%,伊利石等粘土矿物约 10%.微斜长石粒径 0.01~0.35 mm,铁钛氧化物粒径 0.01~0.25 mm.白云鄂博富钾板岩的主要物相为:微斜长石 73.6%,黑云母 14.4%,钠铁闪石 1.1%,黄铁矿 5.0%,白云石 3.6%,磷灰石 0.4%,其他矿物 1.9%.微斜长石等矿物的粒径多小于 0.1 mm,呈显微嵌晶结构.三地钾长石原矿中的富铁矿物多呈浸

表 1 钾长石原矿粉、精矿粉的化学成分

Table 1 Chemical compositions of the crude and acidic leached K-feldspar powders %

氧化物	原矿粉			精矿粉		
	平谷	蓟县	白云鄂博	平谷	蓟县	白云鄂博
SiO ₂	58.15	54.23	55.40	65.62	66.48	61.93
TiO ₂	0.39	1.83	0.29	0.45	2.37	0.16
Al ₂ O ₃	17.66	17.17	14.32	16.36	15.09	12.80
Fe ₂ O ₃	4.68	1.98	3.26	0.64	0.10	4.29
FeO	1.93	4.53	4.99	0.13	0.19	1.47
MnO	0.08	0.02	0.23	—	—	0.13
MgO	1.42	2.80	3.50	0.58	1.06	1.52
CaO	0.55	1.52	2.37	0.23	0.31	0.51
Na ₂ O	2.01	0.28	1.52	1.70	0.24	2.03
K ₂ O	10.84	12.79	12.24	12.02	12.40	10.16
P ₂ O ₅	0.11	0.42	0.15	0.01	0.03	—
H ₂ O ⁺	1.75	2.21	1.06	0.88	1.16	0.76
CO ₂	—	—	0.70	—	—	—
CO ₃	—	—	—	—	—	3.78
总量	99.57	99.78	100.03	98.62	99.43	99.54

染状嵌布于钾长石晶粒间隙。化学分析得到平谷、蓟县、白云鄂博钾长石原矿的全铁质量分数(TF_{e2}O₃)分别为 6.82%、7.01%和 8.81%(表 1)。酸浸除铁实验所用样品均未经过重选和磁选处理。

2 酸浸除铁实验

酸浸实验所用不同浓度的硫酸由体积分数为 95%的浓硫酸配制,主要设备有恒温水浴锅、水循环式真空泵。

采用 4 因素 3 水平正交表,研究硫酸体积分数、酸浸温度和时间三个因素对除铁效果的影响。实验中固定液固比体积(mL):质量(g)为 2:1。

水浴锅的水温升至预定温度后,放入盛有硫酸的烧杯,预热直到设定的反应温度,加入钾长石粉,搅拌均匀。达到设定的反应时间时,取出烧杯并置于冷水中,此时反应结束。经真空过滤、水洗,直至滤液接近中性。然后将所得钾长石精矿粉在 105℃下干燥 24 h。采用磺基水杨酸光度法测定矿粉的全铁(TF_{e2}O₃)质量分数,并以此作为衡量除铁效果的指标。

3 结果与讨论

正交实验及其方差分析结果(表 2、3)表明,在实验条件范围内,采用较大的硫酸浓度、较高的温度和较长的酸浸时间,除铁效果较好。平谷与蓟县钾长

表 2 钾长石粉酸浸除铁实验结果

Table 2 Iron removal from K-feldspar powders by acidic leaching

实验号	硫酸体积分数/%	温度 /℃	酸浸时间 /min	ω(TF _{e2} O ₃)/%		
				平谷	蓟县	白云鄂博
1-1	20	30	60	5.90	5.71	8.29
1-2	20	60	120	4.54	3.59	8.19
1-3	20	90	180	3.53	2.41	7.95
1-4	30	30	120	2.85	2.23	7.96
1-5	30	60	180	1.73	0.98	7.86
1-6	30	90	60	2.23	1.33	7.88
1-7	40	30	180	1.48	0.89	7.21
1-8	40	60	60	1.48	0.88	7.86
1-9	40	90	120	1.05	0.57	7.55

实验号	硫酸体积分数/%	温度 /℃	酸浸时间 /min	ω(TF _{e2} O ₃)/%	
				蓟县	白云鄂博
2-1	35	90	150	0.88	7.78
2-2	35	94	180	0.64	7.02
2-3	35	99	210	0.60	7.26
2-4	40	90	180	0.62	3.24
2-5	40	94	210	0.48	3.12
2-6	40	99	150	0.60	3.20
2-7	45	90	210	0.66	3.18
2-8	45	94	150	0.64	3.16
2-9	45	99	180	0.56	3.16

注:实验号前面数字分别代表实验 1,实验 2。

表 3 实验结果方差分析

Table 3 Variance analyses of the experiments

实验 1	平谷		蓟县		白云鄂博	
	F	显著度	F	显著度	F	显著度
体积分数	18.6	90%	6.4	75%	1.2	—
温度	156.9	99%	27.6	95%	11.8	90%
时间	12.4	90%	3.8	75%	3.8	75%

实验 2	蓟县		白云鄂博	
	F	显著度	F	显著度
体积分数	56.5	95%	1.9	—
温度	47.6	95%	473.4	99%
时间	42.5	95%	1.3	—

石粉中铁质的浸出行为相似,均优于白云鄂博钾长石粉的除铁效果。这显然与钾长石原矿粉的物相组成即铁的赋存状态有关。在所研究的三因素中,温度对除铁效果的影响程度最为显著。

表 2、3 还分别给出了第二轮正交实验,即在更高的温度、更大的硫酸体积分数和更长的反应时间条件下,蓟县与白云鄂博钾长石粉酸浸除铁的实验及其方差分析结果。本轮实验中,在硫酸体积分数 40%,温度 94℃,酸浸时间 210 min(实验号 2-5)的条件下,得到蓟县和白云鄂博钾长石粉的最大铁浸出率分别为 93.2%和 64.6%(表 2)。表 1 列出了在

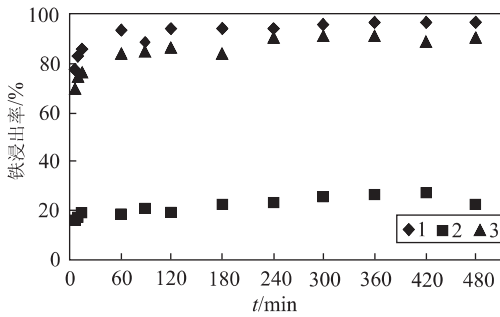


图 1 钾长石粉的铁浸出率与时间的关系

Fig. 1 Relation between leaching rate and time in iron removal from K-feldspar powder

1. 蓟县; 2. 白云鄂博; 3. 平谷

此条件下经酸浸除铁后钾长石精矿粉的化学分析结果, 平谷钾长石粉经酸浸后, 其全铁质量分数为 0.78%, 铁浸出率为 88.6%。

酸浸后钾长石精矿粉的 X 射线粉末衍射分析显示, 微斜长石的衍射峰增强, 赤铁矿、铁绿泥石、黑云母等杂质矿物衍射峰消失或减弱。

在硫酸体积分数为 40%, 反应温度为 90 °C 的条件下, 对钾长石粉的酸浸动力学实验(图 1)表明, 在反应开始阶段, 富铁物相的溶解非常快, 一段时间后, 反应速度趋于平缓; 以 60 min 为界, 可以将反应过程分为两个阶段。杨晓杰等^[9]进行高岭土浸出除铁实验时, 也发现了铁溶解的两阶段性, 并认为, 第一阶段反映样品中存在可溶性铁的氧化物矿物, 第二阶段是铝硅酸盐矿物晶格中呈类质同象替代的微量铁质的溶解所造成的。

根据收缩未反应芯模型^[10], 当控制反应过程的步骤为化学反应时, 铁浸出率与浸出时间满足如下关系:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k_h t. \quad (1)$$

当控制步骤为扩散过程时, 则符合

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = k_k t. \quad (2)$$

上两式中, α 为浸出率, t 为酸浸时间, k_h, k_k 分别为当控制步骤为扩散过程和化学反应时的速率常数。按照公式(1)和(2), 对钾长石粉酸浸 0~60 min、60~480 min 的实验数据分别进行拟合, 得到的反应速率常数列于表 4 中。

拟合计算结果显示, 除了平谷钾长石粉酸浸反应第二阶段拟合数据的相关系数 r 为 0.754 外, 其余相关系数均大于等于 0.939, 表明拟合结果具有很高的可信度。即对于钾长石粉的硫酸酸浸除铁过

表 4 反应速率常数

Table 4 Reaction rate constant

t/min	钾长石粉	速率常数 k	相关系数 r
0~60	蓟县	3.3×10^{-3}	0.970
	平谷	2.2×10^{-3}	0.977
	白云鄂博	1.4×10^{-3}	0.995
60~480	蓟县	1.0×10^{-4}	0.939
	平谷	1.0×10^{-4}	0.754
	白云鄂博	2.0×10^{-5}	0.991

程, 开始阶段反应速度主要由化学反应速率控制, 其后则由扩散作用控制。Chirizia 等^[11]在研究铁的氧化物如赤铁矿的酸浸时发现, 溶解过程由表面化学反应控制, 而含铁矿物如黑云母、角闪石等物相中铁质的溶解非常困难^[12]。由此可见, 在钾长石粉酸浸除铁开始阶段, 主要是大量极细小的富铁矿物颗粒赤铁矿、磁铁矿、黄铁矿等矿物相的溶解; 此后, 对于平谷和蓟县的样品, 可能主要是微斜长石晶格中微量铁质的溶解; 而对于白云鄂博的样品, 则可能主要是富铁的硅酸盐矿物黑云母、钠铁闪石等的缓慢溶解。

对比平谷、蓟县、白云鄂博三地钾长石原矿的物相组成和酸浸除铁的效果, 不难得出如下结论: 即影响钾长石粉酸浸除铁效果的主要因素是原矿中铁的赋存状态, 主要呈赤铁矿、磁铁矿、黄铁矿、铁绿泥石等物相存在的铁质, 在硫酸酸浸过程中易于去除, 而去除黑云母、钠铁闪石等矿物中的铁质较为困难。物相平衡计算表明, 白云鄂博原矿中赋存于黄铁矿、黑云母(钠铁闪石)、其他副矿物、微斜长石中的铁质(TFe_2O_3)分别占 37.5%, 35.3%, 25.5% 和 1.7%, 而铁质的最大浸出率仅为 64.6%, 说明原矿呈极细微的显微嵌晶结构, 是造成白云鄂博钾长石粉酸浸除铁效果较差的另一主要原因。

4 结论

不同产地钾长石原矿的物相组成、结构不同, 其酸浸除铁效果不同, 酸浸条件对除铁效果的影响程度也各异。在硫酸体积分数 40%, 温度 94 °C, 酸浸时间 210 min 的优化条件下, 得到平谷、蓟县、白云鄂博三地钾长石粉的最大铁浸出率分别为 88.6%, 93.2% 和 64.6%, 除铁效果均明显优于摇床重选和湿法磁选的物理除铁方法。

钾长石粉酸浸除铁反应开始时, 铁质的溶解速

度极快,反应速率主要由化学反应控制;其后的溶解则相对缓慢,反应速率由扩散作用控制。

酸浸后的滤液中含有大量铁质,且游离硫酸的体积分数仍很大。采取合理的技术路线,可由滤液中提取硫酸亚铁、氧化铁红等产品,并使剩余的硫酸废液得以循环利用,从而实现除铁废液的完全资源化,降低工艺成本。相关研究正在进行中。

参考文献:

- [1] 王万金,白志民,马鸿文. 利用不溶性钾矿提钾的研究现状及展望[J]. 地质科技情报,1996, (3): 59—63.
- [2] 马鸿文,白志民,王万金,等. 利用钾长石制取沸石分子筛的工艺[J]. 发明专利公报,1998, 14(23): 33.
- [3] 马鸿文,白志民,王万金,等. 一种用含钾岩石制取钾肥的方法[J]. 发明专利公报,1998, 14(23): 35.
- [4] 杨静,马鸿文,王英滨,等. 皖西霞石正长岩合成沸石分子筛及提钾的实验研究[J]. 现代地质,2000, (2): 153—157.
- [5] 白志民,马鸿文,杨静,等. 北京平谷—天津蓟县一带钾质响岩岩石学特征及综合利用研究[J]. 地质论评,

- 1999,(增刊): 541—547.
- [6] 盘家照,郭雅琴. 长石矿废矿粉除铁试验研究[J]. 非金属矿,1989, (7): 16—18.
- [7] 魏克武,李旺华. 高岭土酸浸除铁[J]. 非金属矿,1992, (2): 49—52.
- [8] Bonne C F. Removal of iron from kaolin and quartz: dissolution with organic acids [A]. In: Hydrometallurgy'94 [C]. London: Chapman & Hall, 1994, 313—323.
- [9] 杨晓杰,张荣曾,陈开惠. 高岭土浸出除铁试验及铁、铝溶解动力学分析[J]. 煤炭加工与综合利用,1997, (2): 30—32.
- [10] 乔繁盛. 浸矿技术[M]. 北京: 原子能出版社,1996, 64—69.
- [11] Chirizia R, Horwitz E P. New formulations for iron oxides dissolution [J]. Hydrometallurgy, 1991, 27: 339—360.
- [12] Bahrnowski K, Serwicka E M, Stoch L, et al. On the possibility of removal of nonstructural iron from kaolinite-group minerals [J]. Clay minerals, 1993, 28: 379—391.

EXPERIMENTAL RESEARCH INTO IRON REMOVAL FROM K-FELDSPAR POWDER BY ACID LEACHING

Zheng Ji, Ma Hongwen, Chen Huang, Ren Yifei, Rong Bo

(National Laboratory of Mineral Materials, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: When the K-feldspar containing ferric and ferrous impurity is used to synthesize zeolite molecular sieves and to extract potassium carbonate, the ferric and ferrous impurity may decrease the whiteness of zeolite. Iron removal experiments by leaching with sulfuric acids were performed for three K-feldspar powder samples, selected from Pinggu of Beijing, Jixian of Tianjin, and Baiyun Ebo district of Inner Mongolia, respectively. For the K-feldspar powder materials from Pinggu, Jixian, and Baiyun Ebo, the most leaching proportions of iron was 88.6%, 93.2%, and 64.6%, respectively. For the former two K-feldspar powders, iron leaching was performed in a similar way, resulting in a higher efficiency of their iron removals than that for Baiyun Ebo K-feldspar powder. The influential factors for iron removal efficiency, such as sulfuric acid concentration, temperature, and reaction time, were studied with orthogonal experimental method. These factors worked distinctly for K-feldspar powders from different areas. The experimental results also shows that the iron dissolved fast at the beginning of the leaching reaction, and then the corresponding reaction rate slowed down. For these two reaction periods, the reaction rates were mainly governed firstly by chemical reaction, and then by diffusion.

Key words: K-feldspar; sulfuric acid leaching; iron removal.