

Jerzy KOWALCZYK, Katarzyna KOPUT
Politechnika Wrocławska, Wrocław

KRYSTALIZACJA JAROSYTU SODOWEGO JAKO METODA WYDZIELANIA ŻELAZA Z ROZTWORÓW CHLORKOWO-SIARCZANOWYCH ZAWIERAJĄCYCH JONY Fe(III) I Cu(II)

Streszczenie. Przedstawiono proces oddzielania jonów żelaza w postaci jarosytu sodowego ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) z roztworów chlorkowo-siarczanowych zawierających jony Fe(III) i Cu(II), przy stosunku ich zawartości od 25:1 do 3:1, oparty na neutralizacji wolnego kwasu solnego dodatkami alkaliów (NaOH, MgO, NH_4OH), w obecności określonej ilości siarczanów i kwasowości roztworu w zakresie $\text{pH}=1,2-1,8$. Wydajność procesu wydzielania żelaza (do 95%) zależy od ilości chlorków, stężenia Cu(II) i kationu użytego czynnika neutralizującego.

CRYSTALLIZATION OF SODIUM JAROSITE AS A METHOD OF IRON SEPARATION FROM CHLORIDE-SULFATE SOLUTIONS CONTAINING Fe(III) AND Cu(II) IONS

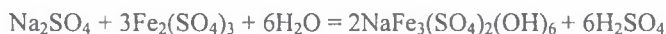
Summary. The method of iron ions separation as sodium jarosite ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) from chloride-sulfate solutions containing Fe(III) and Cu(II) ions, in their ratio from 25:1 to 3:1 range, based on neutralization of hydrochloric acid excess by alkali additions (NaOH, MgO, NH_4OH), in the presence of appropriate amount of sulfates and $\text{pH}=1.2$ to 1.8 range have been presented. The efficiency of iron ions removal (up to 95%) depends on chlorides quantity, Cu(II) concentration and cation of neutralizing agent used.

1. Wprowadzenie

W procesach hydrometalurgicznych stosowanie roztworów chlorkowych jest częste, ale nie tak rozpowszechnione jak roztworów siarczanowych (Łętowski, 1975; Dutrizac, 1992). Roztwory chlorkowe zawierające znaczne ilości jonów żelaza (II i III) oraz wolny kwas solny są używane w procesach hydrometalurgicznych stosujących jony Fe(III) jako utleniacz przy

przeróbce niektórych rud metali kolorowych (Dutrizac, 1992). W hydrometalurgii siarczkowych rud metali kolorowych stosowane są takie roztwory łączące, jak mieszaniny: $\text{HCl} + \text{NaCl} + \text{FeCl}_3$; $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{FeCl}_3$; $\text{HCl} + \text{CaCl}_2 (\text{MgCl}_2) + \text{FeCl}_3$ (Hoffman, 1991; Dutrizac, 1992). Często problem wydzielenia żelaza z roztworów technologicznych czy odpadowych jest istotny ze względów ekonomicznych, a zwłaszcza ekologicznych.

W hydrometalurgii metali kolorowych prawie zawsze istnieje problem oddzielenia żelaza z roztworu roboczego w postaci dobrze filtrującego się osadu (Saarinen, 1977; Dutrizac, 1999). Jednym z takich sposobów jest wydzielenia żelaza w postaci jarosytu – $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, gdzie $\text{Me(I)} = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{H}^+, 1/2\text{Me(II)}^+$ poprzez dodawanie do gorącego roztworu (zawierającego jony żelaza (III) i jony metali kolorowych Me(II) oraz nadmiar kwasu siarkowego) roztworu alkaliów (wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu lub woda amoniakalna). Zachodzi częściowa neutralizacja nadmiaru kwasu siarkowego i w procesie hydrolytycznym wydziela się dobrze filtrowalny i dobrze przemywalny osad odpowiedniego jarosytu (Dutrizac, 1999; Kowalczyk, 2000), np. jarosytu sodowego:



Zaletami wydzielenia związków żelaza w postaci jarosytu są [Dutrizac, 1984]: wysoka wydajność procesu oddzielenia żelaza i łatwość filtracji osadzonego jarosytu; proces zachodzi w środowisku słabo kwaśnym, w temperaturach około 100°C

O ile proces wydzielenia jonów żelazowych, w postaci jarosytu, z roztworów siarczanowych jest technicznie opanowany i stosowany, to proces wydzielenia jarosytu z roztworów chlorkowych jest mało zbadany (Dutrizac, 1992; Kowalczyk, 2001). Dotyczy to przede wszystkim roli innych związków, jakie są obecne w roztworze, prócz chlorków żelaza i siarczanu sodu, zwłaszcza jonów innych metali ciężkich i produktów neutralizacji nadmiaru wolnego kwasu solnego dodatkami alkaliów (NaOH , NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ czy MgO).

Celem niniejszej pracy jest zbadanie procesu wydzielenia jonów żelaza(III) z roztworów chlorkowo-siarczanowych, zawierających jony miedzi(II), na drodze hydrolytycznej krystalizacji jarosytu sodowego oraz określenie roli wprowadzanych dodatków: chlorku sodu, chlorku magnezu czy chlorku amonu.

2. Część doświadczalna

Przy badaniach procesu krystalizacji jarosytu w roztworach chlorkowych wzięto pod uwagę konieczność obecności niezbędnych ilości jonów siarczanowych i sodowych, w oczyszczanym od żelaza roztworze, w oparciu o reakcję:



Niezbędna jest obecność siarczanu sodu (dla znanej ilości Fe(III) w roztworze) w ilości większej, niż wynika z wartości stosunku $\text{Fe}/\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,66$, w przeliczeniu molowym. Podobnie przy założeniu iż średnia zawartość wolnego kwasu solnego (w oczyszczanych docelowo od żelaza roztworach) nie przekracza 10%, to przykładowo ilość użytego do neutralizacji kwasu wodorotlenku sodu wynosi około 120 g/dm³, co spowoduje wynikowo otrzymanie roztworu chlorku sodu o stężeniu około 3 moli NaCl/dm³.

Prace badawcze wykonano stosując roztwór 25g Fe/dm³ chlorku żelaza (III) z dodatkiem jonów Cu(II) i określonych ilości siarczanu sodu. Stosowano odczynniki chemiczne FeCl₃ xH₂O, Na₂SO₄ 10H₂O, CuCl₂ xH₂O, NaCl, NH₄Cl, MgCl₂ 10H₂O (firmy POCH). Przygotowano roztwór podstawowy (stosunek molowy Fe/Na₂SO₄ = 1 : 2,1), do którego następnie dodawano określone ilości chlorku miedzi i chlorków sodu lub amonu, lub magnezu i neutralizowano roztwór dodatkiem stężonego 40% roztworu wodorotlenku sodu do pH około 1, a następnie przy intensywnym mieszaniu dodawano 10% roztwór NaOH aż do osiągnięcia określonego pH. Pomiar pH wykonywano pehametrem P731 (firma Elster). Roztwór (200 cm³) przenoszono do szklanej aparatury reakcyjnej: trójszyjna kolba okrągłodenna z chłodnicą zwrotną (ogrzewanie elektryczne płaszczone). Parametry procesu krystalizacji jarosytu: temperatura wrzenia roztworu (zawiesiny) 100-104⁰C, długotrwałość procesu 20 godzin, bez mieszania i przedmuchu powietrza. Powstały osad jarosytu odsączano na gorąco, przemywano gorącą wodą i suszono (20 h w temperaturze 60⁰C). Roztwory przed hydrolizą i po oddzieleniu jarosytu analizowano (na zawartość Fe i Cu) metodami miareczkowymi (Merck, 1978).

3. Wyniki i ich omówienie

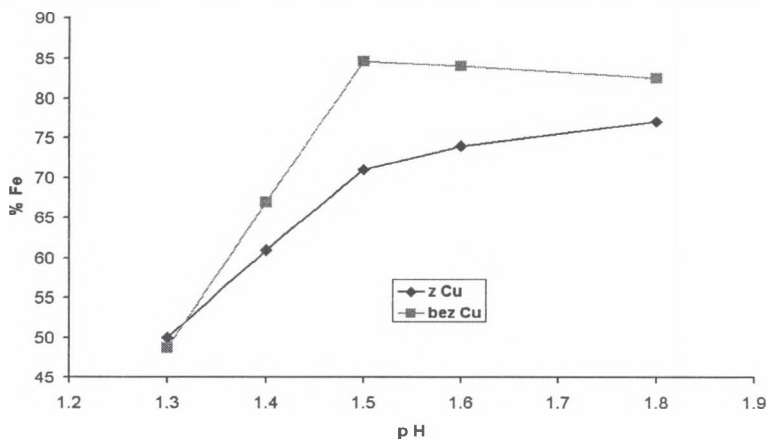
Podstawowym celem badań było określenie wpływu dodatku jonów Cu(II) i jonów chlorkowych na wydajność procesu hydrolytycznego wydzielania żelaza(III) z roztworu zawierającego 25 g/dm^3 jonów żelaza(III), i określonej ilości siarczanu sodu, w postaci jarosytu sodowego.

Oczyszczany od żelaza roztwór zawierał prócz chlorku żelaza i siarczanu sodu inne związki. Wprowadzane do roztworu podstawowego w postaci określonych ilości: chlorku miedzi, chlorku sodu, lub chlorku amonu lub chlorku magnezu.

3.1. Wpływ pH

Wykonano dwie serie pomiarów wydajności wydzielania Fe(III) jako jarosytu sodowego z roztworów chlorkowych, nie zawierających i zawierających jony miedzi, zmieniając pH w zakresie od 1,2 do 1,8. Z zależności przedstawionych na rysunku 1 wynika, iż wydajność wzrasta przy wzroście pH od 1,2 do 1,5, a w zakresie 1,5 do 1,8 pozostaje na podobnym poziomie. Obecność jonów miedzi powoduje obniżenie wydajności procesu krystalizacji jarosytu sodowego.

W dalszych doświadczeniach stosowano $\text{pH} = 1,7 \pm 0,05$ jako optymalną kwasowość dla procesu krystalizacji jarosytu sodowego z roztworów chlorkowo siarczanowych.



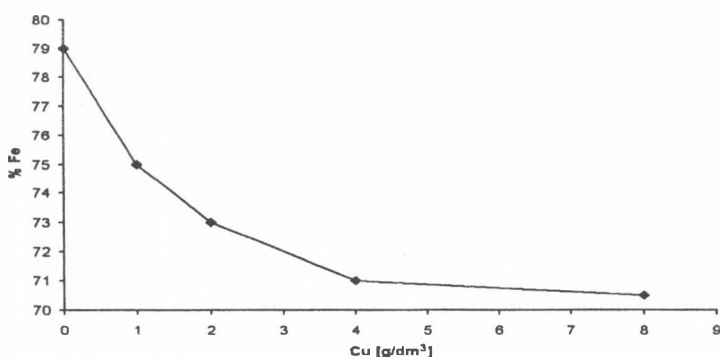
Rys. 1. Zależność wydajności procesu wydzielania jonów żelaza jako jarosytu od pH roztworu $[\text{Cu}^{2+}] = 2,5 \text{ g/dm}^3$, $[\text{Fe}^{3+}] = 25 \text{ g/dm}^3$

Fig. 1. The yield of iron ions removal process as jarosite precipitate as a function of solution pH $[\text{Cu}^{2+}] = 2,5 \text{ g/dm}^3$, $[\text{Fe}^{3+}] = 25 \text{ g/dm}^3$

3.2. Wpływ ilości jonów Cu(II)

Na rysunku 2 przedstawiono zależność wydajności krystalizacji jarosytu sodowego z roztworów chlorkowo-siarczanowych w obecności różnych ilości jonów Cu(II). Wraz ze wzrostem zawartości miedzi (stosunek Fe/Cu = 25 – 3) obniża się wydajność procesu wydzielenia Fe(III) w postaci jarosytu sodowego z około 79% do około 70%. W roztworze macierzystym po krystalizacji jarosytu pozostaje praktycznie cała pierwotna ilość miedzi(II), czyli proces separacji jonów żelaza(III) od jonów miedzi(II) jest wysoce selektywny.

W dalszych doświadczeniach stosowano dodatek miedzi w ilości 2,5g Cu/ dm³.



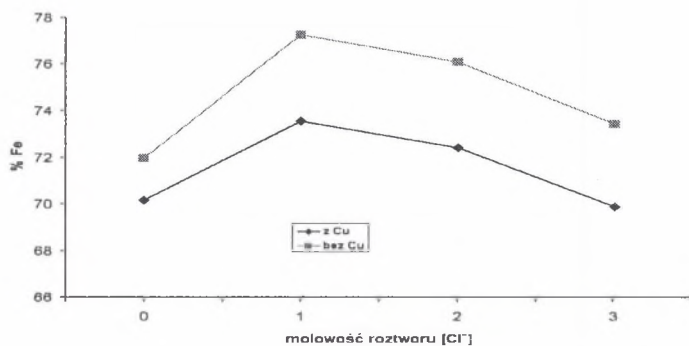
Rys. 2. Zależność wydajności procesu wydzielenia jonów żelaza jako jarosytu od stężenia jonów Cu(II) w roztworze [Fe³⁺] = 25 g/dm³, pH = 1,70

Fig. 2. The yield of iron ions removal process as jarosite precipitate as a function of concentration of Cu(II) ions in solution [Fe³⁺] = 25 g/dm³, pH = 1.70

3.3. Wpływ dodatku chlorku sodowego

Określono wydajność wydzielenia jonów żelaza w postaci jarosytu, z roztworów chlorkowych Fe(III) i Cu(II) lub bez Cu(II), wprowadzając jony chlorkowe w postaci chlorku sodu w ilości 0 – 3 moli NaCl/dm³ roztworu. Wyniki przedstawiono na rysunku 3. Wraz ze wzrostem stężenia chlorku sodowego nieznacznie wzrasta wydajność wydzielenia żelaza w postaci jarosytu sodowego. Dla wyższych (od 2 moli/dm³) stężeń chlorku sodu wydajność wydzielenia żelaza obniża się. W roztworze macierzystym po krystalizacji jarosytu pozostaje praktycznie cała pierwotna ilość miedzi(II).

Obecność jonów miedzi średnio (o około 2 - 4%) obniża wydajność procesu krystalizacji jarosytu sodowego z roztworów chlorkowo-siarczanowych w obecności jonów sodu.



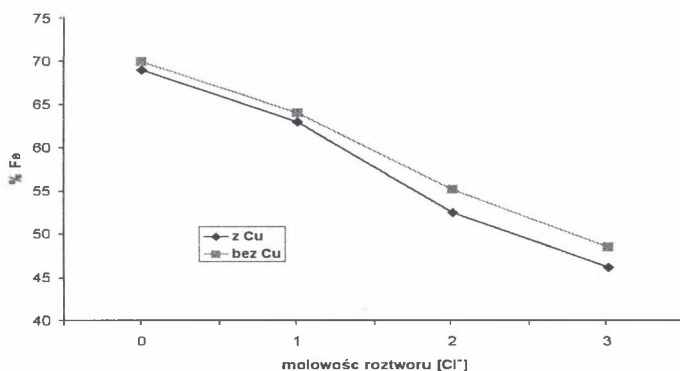
Rys. 3. Zależność wydajności procesu wydzielania jonów żelaza jako jarosytu od stężenia jonów chlorkowych, dodanych jako NaCl [Fe^{3+}] = 25 g/dm³, [Cu^{2+}] = 2,5 g/dm³, pH = 1,70

Fig. 3. The yield of iron ions removal process as jarosite precipitate as a function of concentration of chloride ions, added as NaCl [Fe^{3+}] = 25 g/dm³, [Cu^{2+}] = 2.5 g/dm³, pH = 1.70

3.4. Wpływ dodatku chlorku amonu

Określono wydajność wydzielenia żelaza jako jarosytu, z roztworów chlorkowych Fe(III) i Cu(II) lub bez Cu(II), przy dodatkach chlorku amonu w zakresie jego stężeń od 0 do 3 moli/dm³. Wyniki przedstawiono na rysunku 4. Dodatek chlorku amonu powoduje znaczne obniżenie wydajności wydzielenia żelaza w postaci jarosytu, z około 75% do około 45% w 3-molowym roztworze chlorku amonu. W roztworze macierzystym po krystalizacji jarosytu pozostaje praktycznie cała pierwotna ilość miedzi(II). Obecność jonów miedzi nieznacznie (o około 2%) obniża wydajność procesu krystalizacji jarosytu sodowego z roztworów chlorkowo-siarczanowych w obecności jonów amonowych.

Otrzymywany osad jarosytu ma inną barwę (brązowawy) niż czysty jarosyt (żółty); jest mieszanym jarosytem sodowo-amonowym (Kowalczyk, 2001).



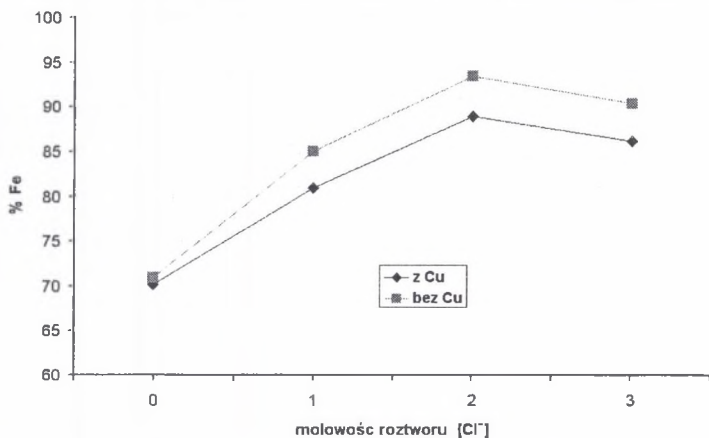
Rys. 4. Zależność wydajności procesu wydzielania jonów żelaza jako jarosytu od stężenia jonów chlorkowych, dodanych jako NH₄Cl [Fe^{3+}] = 25 g/dm³, [Cu^{2+}] = 2,5 g/dm³, pH = 1,70

Fig. 4. The yield of iron ions removal process as jarosite precipitate as a function of concentration of chloride ions, added as NH₄Cl [Fe^{3+}] = 25 g/dm³, [Cu^{2+}] = 2.5 g/dm³, pH = 1.70

3.5. Wpływ dodatku chlorku magnezu

Określono wydajność wydzielenia żelaza jako jarosytu, z roztworów chlorkowych Fe(III) i Cu(II) lub bez Cu(II), przy dodatkach chlorku magnezu jako źródła chlorków w zakresie jego stężeń od 0 do 1,5 mola/dm³, co odpowiada odpowiednio stężeniom chlorków od 0 do 3 moli/dm³. Wyniki przedstawiono na rysunku 5. W zbadanym zakresie stężeń chlorku magnezu wydajność wydzielenia żelaza znacznie wzrasta od około 70% do około 95%. W roztworze macierzystym po krystalizacji jarosytu pozostaje praktycznie cała pierwotna ilość miedzi(II).

Obecność jonów miedzi obniża (o około 4%) wydajność procesu krystalizacji jarosytu sodowego z roztworów chlorkowo-siarczanowych w obecności jonów magnezu.



Rys. 5. Zależność wydajności procesu wydzielenia jonów żelaza jako jarosytu od stężenia jonów chlorkowych, dodanych jako MgCl₂ [Fe³⁺] = 25 g/dm³, [Cu²⁺] = 2,5 g/dm³, pH = 1,70

Fig. 5. The yield of iron ions removal process as jarosite precipitate as a function of concentration of chloride ions, added as MgCl₂ [Fe³⁺] = 25 g/dm³, [Cu²⁺] = 2.5 g/dm³, pH = 1.70

4. Wnioski

Zbadano (w skali laboratoryjnej) proces hydrolitycznego wydzielenia jonów żelaza (III) z roztworów chlorkowo-siarczanowych zawierających jony miedzi(II) (stosunek stężeń Fe/Cu = 1:25 – 1:3) w postaci jarosytu sodowego (NaFe₃(SO₄)₂(OH)₆) w zależności od ilości dodawanych chlorków (wprowadzanych jako NaCl lub NH₄Cl lub MgCl₂).

Stwierdzono:

1. Optymalna kwasowość procesu krystalizacji jarosytu to pH = 1,6 – 1,8.

2. Wraz ze wzrostem stężenia jonów miedzi w roztworze wydajność procesu hydrolitycznej krystalizacji jarosytu sodowego zmniejsza się od około 79% do około 70%.
3. Po procesie hydrolitycznej krystalizacji jarosytu sodowego cała ilość jonów miedzi pozostaje w roztworze macierzystym.
4. Dodatek chlorku magnezu (w zakresie stężeń 0 do 1,5 mola $\text{MgCl}_2/\text{dm}^3$) podnosi wydajność procesu hydrolitycznej krystalizacji jarosytu sodowego o około 20%.
5. Dodatek chlorku sodu (w zakresie stężeń 0 do 3 moli NaCl/dm^3) ma niewielki wpływ na wydajność procesu hydrolitycznej krystalizacji jarosytu sodowego.
6. Dodatek chlorku amonu powoduje znaczne obniżenie (np. z 70% do około 45%) wydajności procesu hydrolitycznej krystalizacji jarosytu sodowego (i/lub amonowego).

Stosowanie procesu hydrolitycznej krystalizacji jarosytu sodowego jako metody wydzielania żelaza(III) z roztworów chlorkowych zawierających jony miedzi(II) (w obecności odpowiednich ilości siarczanu sodu) ma sens w przypadku stosowania wodorotlenku sodu lub tlenku magnezu do neutralizacji kwasowości spowodowanej obecnością wolnego kwasu solnego. Obecność jonów miedzi nieznacznie obniża wydajność procesu hydrolitycznej krystalizacji jarosytu sodowego w oczyszczanych od jonów Fe(III) roztworach.

LITERATURA

1. Dutrizac J. E.: The Behavior of Impurities During Jarosite Precipitation, Ed. Bautista R. G., „Hydrometallurgical Process Fundamentals”, Part 1, Plenum Press, New York and London, s. 125-169, 1984.
2. Dutrizac J. E.: The Leaching of Sulfide Minerals in Chloride Media, Hydrometallurgy, v. 29(1), s. 1-45, 1992.
3. Dutrizac J. E.: X The Effectiveness of Jarosite Species for Precipitation of Sodium Jarosite, J. Metals, v. 51(12), s. 30-32, 1992.
4. Hoffman J. E.: Winning Copper via Chloride Chemistry – an Elusive Technology, J. Metals, v.43(8), s. 48-49, 1991.
5. Kowalczyk J., Trzaska K.: Krystalizacja jarosytu sodowego jako metoda rozdziału jonów Fe(III) i Co(II) w roztworach siarczanowych, Pr. Nauk. Inst. Górn. Polit. Wrocław., Nr 88 (Konf. Nr 25), s. 39-46, 2000.
6. Kowalczyk J., Koput K.: Krystalizacja jarosytu sodowego jako metoda wydzielania jonów Fe(III) z roztworów chlorkowych, Pr. Nauk. Inst. Górn. Polit. Wrocław., Nr 95 (Konf. Nr 31), s. 47-52, 2001.
7. Łętowski F.: „Podstawy hydrometalurgii”, WNT, Warszawa, s.162-178, 1975.
8. Merck E.: “Kompleksometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex”, E. Merck AG, Darmstadt, s. 32, 1978.

9. Saarinen H. U. A.: Separation of nickel, cobalt, chromium from iron in metallurgical products, Patent US 4042474, 1977.

Recenzent: Dr hab. inż. Andrzej Ślęczka, prof. nzw. Pol. Śl.

Abstract

The method of sodium jarosite ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) crystallization from chloride-sulfate solutions containing Fe(III) and Cu(II) ions, in their ratio from 25:1 to 3:1 range have been presented. Process of iron ions separation as sodium jarosite is based on the neutralization of hydrochloric acid excess by alkali additions (NaOH, MgO, NH_4OH), in the presence of appropriate amount of sulfates and pH = 1.2 to 1.8 range. The efficiency of iron ions removal (up to 95%) depends on chlorides quantity, Cu(II) concentration and cation of neutralizing agent used. Copper concentration in the mother liquid during iron separation is not changed what create element recovery opportunity. Presence of Na(I) or Mg(II) ions increases yield of jarosite crystallization when ammonia ions presence decreases it.