

铁矾渣综合利用技术研究

蓝碧波¹, 刘晓英¹, 刘丽华²

(1. 紫金矿业集团股份有限公司紫金矿冶设计研究院, 福建 上杭 364200;

2. 福建紫金矿冶测试技术有限公司, 福建 上杭 364200)

摘要:内蒙某锌冶炼厂铁矾渣中的主要价金属为锌和铁, 含量分别为3.97%和27.57%, 针对该铁矾渣的性质, 主要进行了铁矾渣“酸浸-焙烧-酸浸”工艺技术研究。采用该工艺, 酸浸渣中的锌含量可降低至约0.085%, 锌回收率可达99.11%, 酸浸渣铁含量可达到66%以上, 作为合格铁精矿产品。该研究成果为国内外锌冶炼厂冶炼废渣处理提供一种新的技术路线, 综合回收效果好, 具有普遍的社会推广意义。

关键词:铁矾渣; 酸浸; 焙烧; 铁精矿; 综合利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2013.06.015

中图分类号: TD982; TF042 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2013)06-0054-05

目前, 80% 的金属锌采用“焙烧-浸出-电积”的湿法生产工艺。在高温高酸的条件下浸出铁酸锌中的锌时, 铁也同时进入浸出液。为了实现铁锌分离, 锌冶炼厂多采用黄钾铁矾工艺, 操作简单, 试剂消耗少, 生产成本较低, 但是存在渣量大、铁矾渣稳定性差、堆存性不好等缺点^[1-3]。锌冶炼厂一般就近建设渣场堆存, 不但占用宝贵的土地资源, 而且铁矾渣中的重金属, 如 Zn、Cu、Cd、Pb、As 和 Sb 等, 在自然堆存条件下会不断溶出从而污染地下水和土壤^[4-6]。目前, 铁矾渣的处理主要集中于无害化固定处理和回收价金属两方面。铁矾渣无害化固定技术可分为高温烧结法、还原焙烧-磁选法、焙烧-浸出法和溶剂浸出法等, 铁矾渣中的铁资源分别以硅酸盐、铁酸盐或 Fe_2O_3 等形态在炼铁、微晶玻璃、陶瓷材料、颜料或建材等领域得到增值利用, 而重金属元素则得到有效回收或固化处理。但由于运营成本高, 这些工艺都未推广应用^[3]。已实现工业化的铁矾渣处理方法主要是烟化法, 如韩国瓮山冶炼厂采用两段 Ausmelt 炉可回收渣中的价金属, 但该工艺固定投资和运行成本都较高, 且高温挥发过程中还会造成空气污染^[7]。因此, 如何经济有效地处理数量庞大的湿法炼锌铁矾渣, 仍然是当今有色冶

金工业面临的重要环保课题。

国内的研究者针对铁矾渣综合利用进行了许多研究。陈永明等人^[3]利用高浓度 NaOH 溶液分解黄钾铁矾渣, 分解渣利用稀 HCl 选择性浸出 Zn 和 In, 浸出渣 Fe 含量富集到 38.81%。薛佩毅等人^[7]将黄钾铁矾渣在 650℃ 下焙烧 1h, 然后在 105℃、液固比 5:1 条件下用 6 mol/L NH_4Cl 浸出焙砂中的 Zn、Pb 和 Cd, 浸出渣在 160℃ 下用 23.08% 的 NaOH 溶液浸出 1h, 浸出渣中的 Fe 含量可提高到 54% 左右。赤峰红烨锌冶炼有限责任公司的鞠学珍、马永涛等人^[8-9]针对该厂铁矾渣进行了“洗涤-焙烧”工艺探索试验, 通过洗涤渣中的锌含量可由 9.20% 降低至 1.50%, 但是由于焙烧的效果较差, 氧化铁渣中的锌含量仍高达约 1.30%, 铁含量仅约 53.0%, 无法达到铁精矿的标准。

本文主要进行了铁矾渣“酸浸-焙烧-酸浸”技术研究, 锌和铁的综合回收效果好, 可实现无尾化, 可为国内外锌冶炼厂铁矾渣综合回收提供借鉴。

1 试样性质及试验方法

1.1 试样性质

试验所用的铁矾渣样品取自内蒙某锌冶炼厂,

收稿日期: 2013-05-02

作者简介: 蓝碧波(1981-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事稀贵金属和有色金属冶金与化工工艺研究。

其主要元素含量分析结果见表 1。

表 1 铁矾渣的主要元素含量分析结果/%
Table 1 The analysis results of the main elements of the ammonium jarosite

Pb	Zn	TFe	S	Cu	Cd	As
0.18	3.97	27.57	14.03	0.12	0.013	0.068
SiO ₂	Sb	Ge [*]	Ga [*]	In [*]	Ag [*]	烧失量
1.10	0.012	2.0	23.3	34.0	16.1	48.55

* 单位为 g/t。

由表 1 可知,铁矾渣中的主要有价金属为锌和铁,含量分别为 3.97% 和 27.57%,稀有元素 In、Ge 等元素含量不高,有害元素如砷、镉等的含量低。此外,工艺矿物学研究结果表明,铁矾渣中的主要矿物为铁矾(含量达 98.91%),呈不规则形态,基本以单体形式存在,颗粒较细,大多<5μm,易发生团聚。

1.2 试验方法

采用机械搅拌法,浸出结束后,过滤、洗涤,浸出渣烘干后,取样分析锌的含量,余下的部分进行焙烧试验。酸浸渣焙烧试验在马弗炉(型号:KSS-1600)中进行,控制一定的焙烧温度和焙烧时间。焙砂控制一定的酸度进行搅拌浸出,浸出结束后,过滤、洗涤,浸出渣烘干后送样分析。

2 结果与讨论

2.1 铁矾渣酸浸

铁矾渣中大部分的锌以可溶性的硫酸锌形式存在,因此,铁矾渣在焙烧前先进行酸浸,浸出大部分的硫酸锌。

浸出温度、硫酸浓度、浸出时间和矿浆浓度对铁矾渣酸浸锌浸出率的影响结果分别见图 1~4。

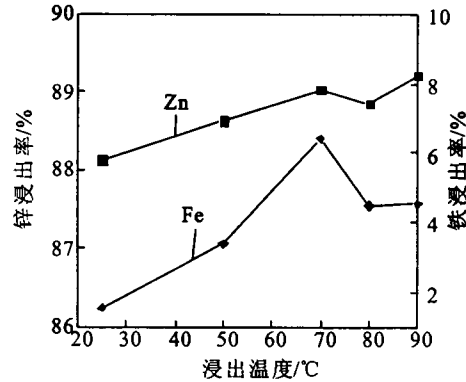


图 1 浸出温度对浸出率的影响
Fig. 1 The influence of leaching temperature on the leaching rate

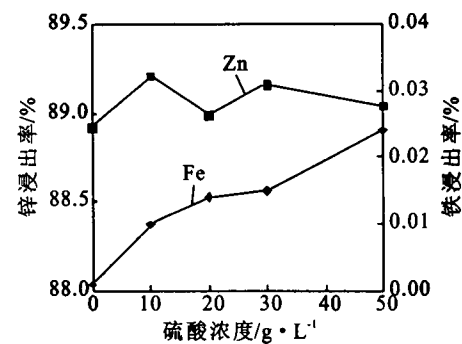


图 2 硫酸浓度对浸出率的影响
Fig. 2 The influence of sulphuric acid concentration on the leaching rate

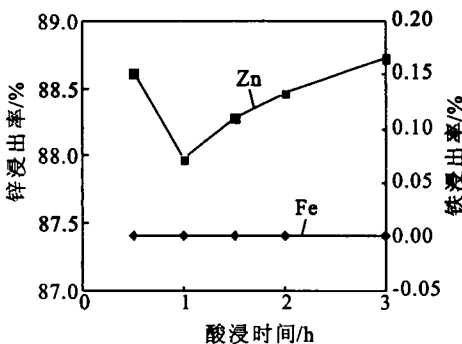


图 3 浸出时间对浸出率的影响
Fig. 3 The influence of leaching time on the leaching rate

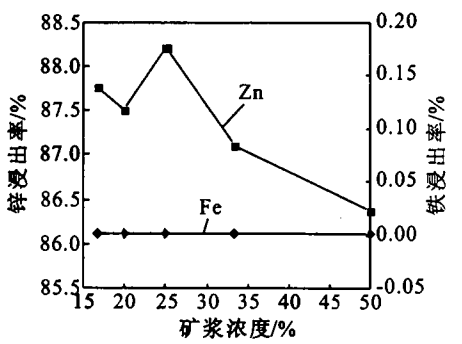


图 4 矿浆浓度对浸出率的影响
Fig. 4 The influence of pulp density on the leaching rate

随着温度升高,锌的浸出率提高的不多,但是铁的浸出率逐渐增大(见图 1)。因此,酸浸温度宜选择 25℃(室温)。不加入硫酸时,锌的浸出率达到 88.92%,随着硫酸浓度升高,锌浸出率提高的不多,铁浸出率略微增大(见图 2)。为了防止酸浸液中的锌水解,酸浸时可以加入少量硫酸,控制酸浸液 pH 值约 1.50。酸浸时间 0.5h,锌的浸出率达到 88.

61%, 延长酸浸时间, 锌浸出率提高的不多 (见图 3)。因此, 酸浸时间选择 0.5h。随着矿浆浓度降低, 锌浸出率呈增大的趋势, 酸浸渣中的锌含量逐渐减小, 当矿浆浓度为 25.0% 时, 继续降低矿浆浓度, 锌浸出率不再提高 (见图 4)。因此, 矿浆浓度选择 25.0% (即 L/S=3)。

2.2 焙烧

2.2.1 焙烧原理

铁矾渣“酸浸-焙烧-酸浸”工艺的核心是酸浸渣焙烧, 控制适合的焙烧温度, 既要使铁矾分解, 又不能使硫酸锌大量分解。

黄钠铁矾渣在 100 ~ 700℃ 范围内的差热分析 (DTA) 和热重分析 (TGA) 曲线见图 5^[10]。在 DTA 曲线上, 265℃ 处出现第一个吸热峰, 纯的黄钠铁矾没有此吸热峰, 这是黄钠铁矾渣中硫酸锌结晶水的脱除, 反应式为:

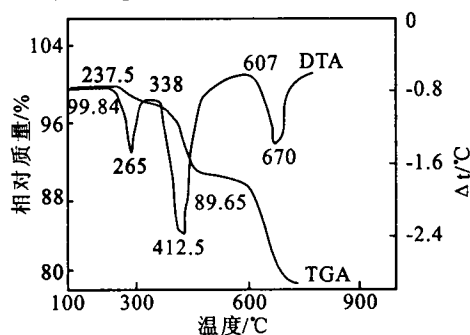
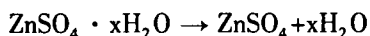
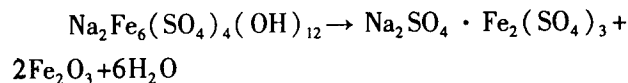


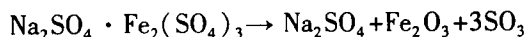
图 5 黄钠铁矾渣的热分析曲线

Fig. 5 The thermal analysis curve of iron vitriol dreg of yellow sodium

DTA 曲线在 412.5℃ 上出现第二个吸热峰, 此时样品经 X 衍射, 开始出现 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的弱散射线, 在 TGA 曲线上表现了相应的失重, 表明铁矾晶格破坏, 铁矾结晶水被脱除, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 开始生成。相应的反应式如下:



DAT 曲线在 670℃ 处出现第三个吸热峰, 衍射照片上 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的衍射更为明显, 表明硫酸盐分解加剧, 形成大量 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体。反应式如下:



铁矾渣焙烧时, 要保证铁矾充分分解, 使铁主要以 Fe_2O_3 形式存在, 同时尽可能使锌以 ZnSO_4 (分解

温度 767℃) 形式存在。焙烧温度过低, 反应速率过慢, 因此, 该铁矾渣的焙烧温度应控制在 600 ~ 750℃。稀硫酸浸出时, 锌大部分被浸出, 铁较少被浸出, 大部分留在渣中。

2.2.2 焙烧温度和焙烧时间对浸出率的影响

焙烧温度和焙烧时间是影响铁矾渣焙烧效果的主要因素。图 6、7 分别为焙烧温度和焙烧时间对焙砂酸浸锌浸出率的影响。

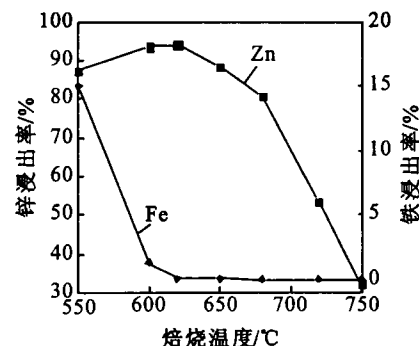


图 6 焙烧温度对浸出率的影响

Fig. 6 The influence of roasting temperature on the leaching rate

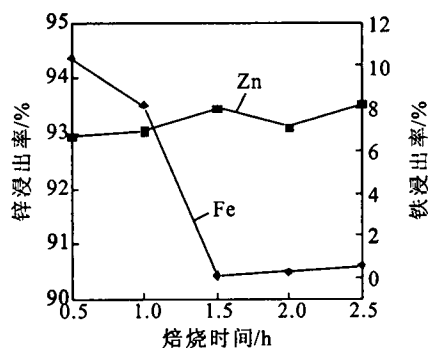


图 7 焙烧时间对浸出率的影响

Fig. 7 The influence of roasting time on the leaching rate

由图 6 可知, 当焙烧温度为 500℃ 时, 锌的浸出率不高, 而且酸浸时铁的浸出率较高, 说明铁矾只发生了部分分解; 当温度达到 620℃ 时, 锌的浸出率达到 94.14%, 铁的浸出率仅 0.06%, 酸浸渣中的铁含量达到 66.48%, 锌含量 0.062%, 可达到铁精矿的标准; 继续升高焙烧温度, 锌的浸出率逐渐下降。因此, 铁矾渣的焙烧温度选择 620℃。随着焙烧时间的延长, 酸浸渣中的锌含量变化不大, 但是铁的浸出率呈减小的趋势 (见图 7), 这说明随着焙烧时间的延长, 硫酸铁逐渐分解为氧化铁。当焙烧时间达到 1.5h 时, 铁的浸出率降低至 0.09%。因此, 焙烧时

间宜选择 1.5h。

2.3 焙砂酸浸

经过焙烧后,部分难溶的锌转变成硫酸锌,铁矾转变成氧化铁,通过酸浸可以浸出焙砂中的锌,还可以浸出焙砂中其他可溶的杂质,可提高酸浸渣的铁含量。浸出温度、硫酸浓度、浸出时间和矿浆浓度对焙砂酸浸锌浸出率的影响结果分别见图 8 ~ 11。

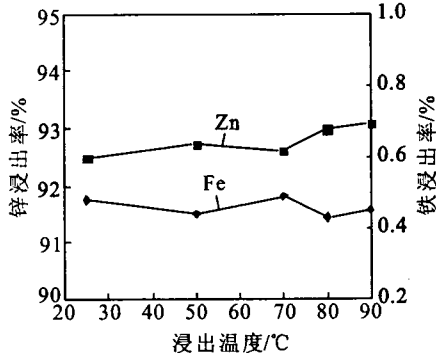


图 8 浸出温度对浸出率的影响

Fig. 8 The influence of leaching temperature on the leaching rate

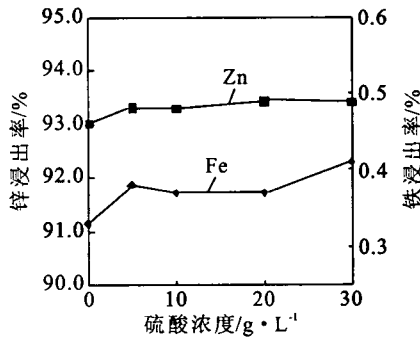


图 9 硫酸浓度对浸出率的影响

Fig. 9 The influence of sulphuric acid concentration on the leaching rate

由图 8 ~ 11 可知,浸出温度、硫酸浓度、浸出时间和矿浆浓度对焙砂酸浸锌和铁浸出率的影响均不大。工业生产中一般采用焙砂水淬工艺,酸浸时无需加热,矿浆温度即可达到 50℃ 以上,因此,浸出温度选取 50℃。图 9 表明中温焙烧时大部分锌已转化为硫酸锌。为了防止溶液中的锌水解,酸浸时宜

加入少量硫酸,控制矿浆 pH 值约 1.50,浸出时间选取 0.5h。考虑到矿浆浓度 50% 时矿浆对搅拌桨的磨损较大,电机功率负荷较大,因此矿浆浓度选取 33.3% (即 L/S=2)。

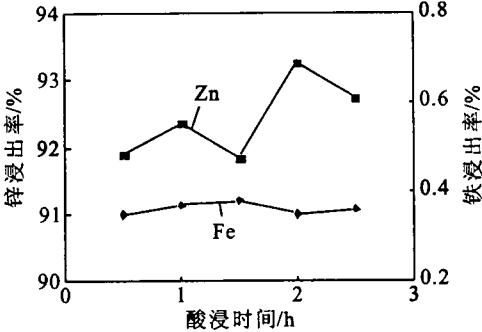


图 10 浸出时间对浸出率的影响

Fig. 10 The influence of leaching time on the leaching rate of

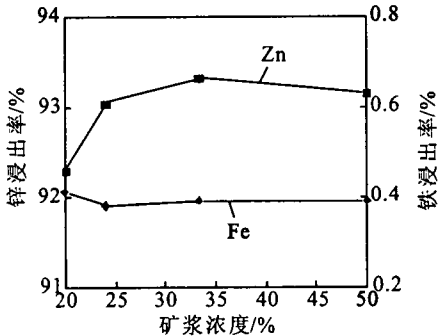


图 11 矿浆浓度对浸出率的影响

Fig. 11 The influence of pulp density on the leaching rate of

2.4 综合条件试验

铁矾渣酸浸试验条件:200g 铁矾渣, L/S=3, 控制矿浆 pH 值约 1.50, 室温搅拌酸浸 0.5h。

酸浸渣焙烧试验条件:100g 酸浸渣, 焙烧温度 620℃, 焙烧时间 1.5h。

焙砂酸浸条件:50g 焙砂, L/S=2, 控制矿浆 pH 值约 1.50, 浸出温度 50℃, 搅拌浸出 0.5h。

试验结果见表 2 ~ 4。

表 2 铁矾渣酸浸综合条件试验结果

Table 2 The test results of the comprehensive condition of ammonium jarosite acid Leaching

试验编号	酸浸渣率/%	酸浸渣含量/%		酸浸液体积/mL	酸浸液含量/mg · L ⁻¹		浸出率/%	
		锌	铁		锌	铁	锌	铁
1	78.90	0.54	32.48	730	9150	40.66	89.27	0.05
2	80.65	0.52	33.20	740	9250	37.42	89.44	0.05

表3 焙砂酸浸综合条件试验结果

Table 3 The test results of the comprehensive conditions of calcine acid leaching

试验编号	焙砂产率/%	酸浸渣率/%	酸浸渣含量/%		酸浸液体积/mL	酸浸液含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		浸出率/%	
			锌	铁		锌	铁	锌	铁
1	53.80	87.80	0.085	66.35	245	2110	220	91.80	0.19
2	53.40	88.60	0.086	66.03	216	2190	220	91.44	0.17

表4 酸浸渣杂质含量分析结果%

Table 4 The impurity content of acid-leaching residue

	SiO_2	S	P	Cu	Pb	Zn	Sn	As	$\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$
酸浸渣 1	1.53	0.34	0.17	0.018	0.38	0.085	<0.01	0.11	0.10
酸浸渣 2	2.81	0.38	0.18	0.016	0.38	0.086	<0.01	0.11	0.14

由表2和表3可知,综合条件试验重现性好,铁矾渣采用“酸浸-焙烧-酸浸”工艺,酸浸渣中的锌含量可降低至约0.085%,锌的总回收率约99.11%,酸浸渣中的铁含量约66.19%。由表4可知,酸浸渣中的杂质含量除了铅和砷略微超标外,其他杂质含量均符合铁精矿的质量要求,由于该酸浸渣铁含量较高,达到66%以上,作为铁精矿产品比较畅销。

3 结 语

(1)内蒙某锌冶炼厂的铁矾渣采用“酸浸-焙烧-酸浸”工艺,锌回收率可达99.11%,酸浸渣的杂质含量除了铅和砷略微超标外,其他杂质含量均符合铁精矿的质量要求,酸浸渣铁含量可达到66%以上,作为铁精矿产品,比较畅销。

(2)采用“酸浸-焙烧-酸浸”工艺,可以处理长久堆置的铁矾渣,可实现无尾化,节省渣场建设费用。采用该工艺和设备还可用于处理铅银渣,综合回收锌、银和铅,有助于减少渣场的建设费用,提高企业的经济效益。本研究成果可为国内外锌冶炼厂冶炼废渣处理提供一种新的技术路线,具有普遍的

社会推广意义。

参考文献:

- [1]梅光贵.湿法炼锌学[M].长沙:中南大学出版社,2001.
- [2]陈家镛.湿法冶金中铁的分离与利用[M].北京:冶金工业出版社,1991.
- [3]陈永明,唐漠堂,杨声海,等. NaOH 分解含钢铁矾渣新工艺[J]. 中国有色金属学报,2009,19(7):1322-1331.
- [4]宁顺明,张志飞.从黄钾铁矾渣中回收锌镉[J]. 中国有色金属学报,1997,7(3):56-58.
- [5]王顺才,张豫.热酸浸出黄钾铁矾工艺的生产实践[J]. 有色冶炼,2001,30(2):19-22.
- [6]吴文伟,李姝姝,廖森,等.黄钾铁矾的热分解过程及其产物[J]. 有色金属,2009,61(3):72-75.
- [7]薛佩毅,巨少华,张亦飞,等.焙烧-浸出黄钾铁矾渣中多种有价金属[J]. 过程工程学报,2011,11(1):56-60.
- [8]鞠学珍.湿法炼锌黄钾铁矾渣综合利用研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2001,2:18-19.
- [9]黄善云.降低浸出渣含锌的工业实践[J]. 有色冶炼,2002,3:40-42.
- [10]宁顺明,陈志飞.从黄钾铁矾渣中回收锌镉[J]. 中国有色金属学报,1997,7(3):56-58.

Research on Comprehensive Utilization Technology of Jarosite Residue

LAN Bi-bo¹, LIU Xiao-ying¹, LIU Li-hua²

(1. Zijin Mining Group Co., Ltd., Zijin Mining and Metallurgical Research Institute, Shanghang, Fujian, China;

2. Fujian Zijin Mining Testing Technology Co., Ltd., Shanghang, Fujian, China)

Abstract: The main valuable metals in the jarosite residue in a zinc smelter in Inner Mongolia are zinc and iron, whose contents are 3.97% and 7.57% respectively. Aimed at its properties, the research on acid-leaching-roasting-acid-leaching was carried on. By using this technology, the zinc content in the acid-leaching residue can reduced to 0.085%, the zinc recovery could reach 99.11% and the iron content of iron was more than 66%, which can provide a new comprehensive utilization technology for the treatment of zinc hydrometallurgy slag of zinc smelter at home and abroad. It is meaningful to be widely used for its good recovery.

Key words: Jarosite residue; Acid-leaching; Roasting; Iron concentrate; Comprehensive utilization