

锌湿法冶炼过程中除铁方法分析

彭幼林

安徽铜冠有色金属(池州)有限责任公司 安徽 池州 247000

【摘要】通常来说,湿法炼锌厂中产出物质含有较多的铁渣成分,而且还有较多的 H_2SO_4 等有害物质,堆放过久很可能带来严重的环境污染以及不必要的资源浪费。因此,需要结合实际情况,强化对湿法炼锌之后的无害化渣处理策略以及铁成分回收方法的研究。在本文当中将立足于文献资料的调查基础之上,分析湿法炼锌的冶炼过程当中有效除铁的方式,旨在为从事湿法炼锌单位的除铁工作提供理论参考,以期能够实现无害化的渣处理,并予以开发和广泛应用。

【关键词】冶炼除铁;湿法炼锌;无害化

对于工业生产来说,锌属于比较重要的一种有色金属成分,其对于社会经济以及工业生产来说都有非常关键性的影响作用,无论是材料工程领域、建筑工程领域、化工生产领域均有非常广泛的实际应用。如今市场经济以及化工生产行业均呈现出稳步发展和持续进步的趋势,锌这一材料也有更加广泛的实际应用,而且在市场范围内也有更多的专业领域提升了锌的需求量,间接拉动了锌成分冶炼能力提升。

在最近这些年以来,锌冶炼的行业也面临了一定的发展困境,比如我国矿产供应量不高,但是针对一些二次能源的利用率却始终不高;另外,废铁渣的产出量非常大,大量堆积,亟待应用更加有效的、环保的除铁方式,以应对环保方面的严格要求;锌产品的产量增加,因金融危机影响令销售滞后,有极大的价格波动。根据这些问题,有关锌冶炼中除铁的策略已经有了一些先进的经验以及可供参考的资料,从技术视角考虑,本文将进行适当的总结和阐述,并尝试提出一些湿法炼锌中的除铁建议。

一、铁成分对于湿法炼锌的负面影响

对于湿法炼锌的过程来说,其电解环节中可能会出现阳极中 Fe^{2+} 氧化变成 Fe^{3+} 的情况,但是相对的,在阴极中, Fe^{3+} 可能会再次被还原成 Fe^{2+} ,周而复始,增加了不必要的电能损耗,而且电流效率也会下降。通常来说,铁成分的含量在 $2mg/L \sim 5mg/L$ 之间为宜,但是原料矿当中却通常含有铁成分10%左右,如果是高铁含量的矿原料,甚至会增加到20%,在酸性浸出之后,浸出液进入,需要借助除铁技术,令溶液中铁成分的含量下降到 $20mg/L$ 以下, Fe 成分进入到铁渣当中,并带走了大量的As以及Sb。由此可知,在经过湿法炼锌之后,出

厂铁渣的量非常大,而且其中含有大量的 H_2SO_4 成分以及包括As和Sb在内的较多有害物质,经过持续堆放,很可能导致严重的环境污染以及不必要的资源浪费问题,因此,有必要加以处理和改善。

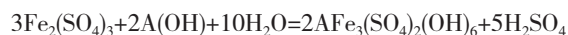
二、湿法炼锌中常见除铁策略分析

在传统的工艺模式当中,一般技术人员会择取低酸浸出的形式,防止铁酸锌过早溶解,之后,使用合适的鼓风机(也有选择回转窑的情况)进行处理,并将其中的有价金属及时回收,通常来说锌成分浸出率不高,因此一般不会用来处理铁成分较高的矿原料。在1960年之后,化学工业和冶炼工业的发展,令一些新的方法进入到了人们的视野,并在高铁溶液处理需求比较强烈的一些工业生产中得到了应用,对于“固液分离”等棘手问题均有一定的改善作用,尤其是解决了浸出的时候铁成分溶解量方面的限制作用。

(一)黄钾铁矾方案

这一方法最早出自1960年前后的外国工业生产领域,挪威、澳大利亚、荷兰等地区有很多生产企业有应用。我国则在1985年前后初次得以应用,随着后期的化工工业生产以及技术推广,逐渐从广西、陕西等省份扩散到全国应用。

从工业视角考虑,在pH值大约在1.5左右、温度值大约在90摄氏度左右的时候,高铁溶液内九成以上的铁成分能够沉淀析出,其形式即为黄钾铁矾,没能析出的部分,则通过 $Fe(OH)_3$ 的成分得以析出并沉淀,反应公式如下:



(注:“A”包括 H_3O^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 等)

在传统的工艺当中,因为耗费的流程比较漫长,因

此,在1973年外国相关行业的工作者研究出了一种“转化”策略,浸出传统的流程内热酸成分,并将其和沉铁等工序纳入到相同的步骤内,流程大大缩短,而且成本也得到了缩减,不过相对的,对于铅成分以及银成分回收的效率明显下降了。为了能够较好地控制矾渣的环境污染作用,同时节约有价金属浪费,又有学者提出,在沉淀铁矾成分之前,适当稀释或者是预中和等策略控制酸度以及 Fe^{3+} 浓度值,删除中和剂应用环节,如此反应后获得了纯铁矾渣,缩减有价金属损失,降低污染问题。

整体而言,这种方式反应后,沉淀物是晶体状态,很容易通过澄清来予以过滤,对于金属成分有比较高的实际回收作用,而且这之中对于碱成分试剂的消耗量也不是非常大;沉铁一般需要微酸溶液反应,涉及到的 ZnO 中和剂量比较小;经由铁矾所携带的 SO_4^{2-} 能够较好地平衡酸性成分。不过,这种方式中硫酸的损耗量偏大、砷成分以及铋成分脱离效果较弱、分散的金属成分很难顺利回收、渣率超过40%而且锌成分比较大(最高可能达到6%)、铁含量不高等,很难真正实现回收,污染风险依然比较大。

(二) 针铁矿方案

湿法炼锌浸出液当中 Fe^{3+} 浓度偏高(通常每升液体中会超过20g,最高甚至能达到40g),但是在针铁矿方案下,其除铁效果比较显著, Fe^{3+} 每升液体含量仅有1g甚至更少,否则有可能会获得 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,很难顺利完成过滤,同时还会携带大量有价金属。由此,调节 Fe^{3+} 浓度始终是关键性的课题之一,就当前的情况来看,有两种策略能够调节 Fe^{3+} 浓度。首先,还原氧化,使用各种精矿作为还原剂,令 Fe^{3+} 还原变成 Fe^{2+} ,之后借助 O_2 的作用,氧化 Fe^{2+} ,并经过水解处理获取 FeOOH 针铁矿晶体,在这一流程中辅以 Cu^{2+} 做以有效催化;其次则是部分水解(或者稀释沉淀)方案,把 Fe^{3+} 浓度较高的溶液置入到 Fe^{3+} 水解溶液当中,加入速度小于水解的速度,令 Fe^{3+} 始终都在较低浓度范围内,获取 FeOOH 针铁矿晶体。

上述两种方式,具备相同的优势,即全过程不需要应用氨或者钠一类试剂、结晶结果很容易被过滤剔除、晶体能够携带大量杂质等。不过相对的,第一种还原氧化方式,操作起来相对繁琐,要压缩的空气量偏大,氧化速度也不是很高;第二种部分水解(或者稀释沉淀)方案中,酸的中和会需要大量中和剂。除此之外,这两种方法废渣含有的 SO_4^{2-} 以及 Cl^- 可能会因渗透而对周围生态产生负面影响。

除此之外,在化学工业领域有一些实验证明,沉铁期间融入晶种作为辅助,能提升晶体成长速度,降低沉铁耗费的时间;使用还原氧化方式,每个除铁槽内予以

不同空气压缩量,能够较好地强化除铁的最终作用。

(三) 赤铁矿方案

这种方法最早出现在1972年,由日本企业所发明并推广,在1979年前后,逐渐实现工业化的生产趋势。当前这种方案在我国还没有受到太广泛的认可,而且其实际效果也并未经过严格的考证。

通常来说,赤铁矿方案中沉铁条件需要满足下述两点:200摄氏度以上的高温环境、2MPa左右的高压环境, Fe^{3+} 通过赤铁矿 Fe_2O_3 的形式,自浓度较低的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液当中得以析出并沉淀。日本企业对其应用的流程如下:预还原 SO_2 、 H_2S 沉铜、使用碳酸钙对铍成分以及铟成分予以中和、使用高压氧进行氧化并沉铁,最终产出的石膏渣可以予以再销售获取经济收益、赤铁矿则可以纳入到炼铁的原料当中再应用。

这一方式在之后的发展中得以有效的改良,即在预还原的过程中应用适量的锌精矿,由此不需要单独建立液化 SO_2 工厂;在预中和阶段应用适量的焙砂进行中和和处理,以此来取代之前应用的碳酸钙等成分,由此不会产生石膏,也没有石膏再销售方面的问题,节约了工序和时间。

该方式的优势整体上来看可以包括下述几个方面:矿渣的渣量不大,其中铁成分的含量比较高,能够纳入到炼铁原料当中,并不需要单独构建渣场和停放的区域,环境污染问题得以有效解决,而且其中可供回收的Ga成分以及In成分等有价金属都可以较好实现过滤。但是相对的,其投资成本会非常高,必须要配备钛材料制造的高压装置以及辅助性的高精尖设备,另外,蒸汽以及硫酸的使用量比较大,回收金属的过程中还会涉及到包括还原、中和等流程,操作也比较复杂。也正因如此,这一方式并不适合我国实际投入应用,其不必要的环节可能反倒造成工业发展受阻的问题。

除了上述的方式之外,在科研文献中还包括磷酸盐工艺、两段分段除铁工艺等,这些方案均各自具备优势以及缺陷,尚且还有待深入的研究以及实际经验总结,目前还没有足够的理论作为支撑,因此暂时不予讨论。

结语

综上所述,对于湿法炼锌来说,其产出铁渣含量过大,在长期持续性的堆存下可能会导致严重的环境污染以及不必要的资源浪费,不利于工业生产的合理化发展,因此,有必要持续强化无害化的渣处理方案以及铁成分回收技术。目前针铁矿法的应用比较成熟,赤铁矿法目前我国还不是非常成熟,在设备以及技术水平上都会存在一定的不足之处。除此之外,结合实际情况综合应用不同的方式,积极改进操作技术等也可以加强关注,并

予以深入的研究, 相信在未来化工生产行业的发展进步中, 湿法炼锌将会有更加环保、积极的应用形式。

【参考文献】

- [1] 赵律, 朱军, 蒋翔. 湿法炼锌中浸工艺优化试验与生产实践[J]. 有色金属科学与工程, 2019(06):25-30.
- [2] 李存兄. 湿法炼锌过程除铁方法及发展趋势[J]. 云南冶金, 2020(03):32-36.
- [3] 邓志敢, 杨凡, 魏昶. 赤铁矿法除铁过程中硫酸亚铁的转化行为[J]. 中国有色金属学报: 英文版, 2020(002):492-500.
- [4] 高丽霞, 戴子林, 张魁芳. 从湿法锌冶炼废渣中提取银和铅[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(05):34-37.
- [5] 鲁兴武, 程亮, 李俞良等. 锌冶炼除铁工艺优化改进试验研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2018(011):7-10.
- [6] 陈龙义. 硫化锌精矿氧压浸出过程中的沉铁机理[J]. 世界有色金属, 2018(003):195-196.
- [7] 桂胜光, 刘文斌, 李贵珍等. 湿法炼锌两步除铁工艺的研究[J]. 河北冶金, 2018(007):35-36, 75.
- [8] 黄孟阳, 邓志敢, 朱北平等. 湿法冶金工艺赤铁矿法除铁技术原理与应用[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2019(006):1-6.
- [9] 刘自亮, 杨建平, 严浩等. 湿法炼锌除铁工艺研究[J]. 铜业工程, 2020(002):51-54.
- [10] 森维, 张英杰, 董鹏. 湿法炼锌高盐废水的综合回收实验研究[J]. 中国环境科学, 2018(05):176-180.