

降低高酸高钢预中和石膏渣含钢量的工艺研究

陶家荣 潘辉 刘洪璋 陆开臣 张泽林

(云锡文山锌铜冶炼有限公司, 云南 文山 663700)

[摘要] 湿法炼锌赤铁矿法回收钢的主要工艺流程为利用二氧化硫还原浸出低酸浸出渣中的钢, 还原浸出后液酸度约 30 g/L, 需要预先中和使酸度降至 10 g/L, 然后加入碳酸钙中和沉钢、富集钢, 沉钢渣经浸出、净化、萃取等工艺流程回收钢。预中和过程中产生的石膏渣会夹带部分钢, 造成钢的损失。本文通过进行单因素试验, 研究预中和液中 Fe^{3+} 浓度、终点酸度及反应时间等试验条件变化对预中和石膏渣含钢量、石膏渣沉降及过滤性能的影响。试验结果表明, 由于 In^{3+} 与 Fe^{3+} 性质相似, 在黄钠铁矾形成过程中, In^{3+} 可部分取代 Fe^{3+} 形成晶间化合物进入渣中, 因此 Fe^{3+} 含量越高, 预中和石膏渣含钢量越高; 终点酸度小于 10 g/L 时, 溶液中的 Al、Si 易生成胶状物, 与 Ca 化合生成钙铝黄长石沉淀, 影响矿浆沉降性能及过滤性能, 终点酸越低, 石膏渣含钢量越高, 过滤性能越差; 随着反应时间的延长, 溶液中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 的量越多, 石膏渣含钢量逐渐增加。

[关键词] 湿法炼锌; 赤铁矿法; 碳酸钙; 预中和; 钢; 石膏渣

[中图分类号] TF813; TF843.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1008-5122(2023)04-0018-04

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2023.04.004

0 前言

近年来, 湿法炼锌工艺不断发展, 得到较大的改善提升, 先进的湿法炼锌厂对锌、钢回收率要求越来越高。目前, 湿法炼锌除铁方法有黄钾铁矾法、针铁矿法、赤铁矿法等。相比针铁矿法和黄钾铁矾法, 赤铁矿法具有金属回收率高、资源综合利用率高、除铁效果好、无废渣产出等优点^[1-2]。在赤铁矿法炼锌过程中, 除 Pb、Ag 外, 焙砂中的其余金属几乎全部进入溶液中, 浸出液中 In 含量较高, 可达 0.1 ~ 0.2 g/L, 具有较大的回收价值。

钢属于稀散金属, 在地壳中的质量分数为 $1 \times 10^{-5}\%$, 虽然地壳中也有钢的独立矿物, 但量极少, 绝大部分钢都分散在其他矿物中^[3-5]。钢具有低熔点、高沸点及传导性能优良等特性, 在电子工业中应用广泛^[6-8]。目前, 全球大多数钢都是从铜、锌、铅等矿石冶炼副产品中回收得到的^[9-11]。

云南某冶炼厂采用赤铁矿法炼锌, 回收钢的主

要工艺流程为利用 SO_2 还原浸出低酸浸出渣中的钢, 还原浸出后液酸度约 30 g/L, 需要采用碳酸钙预先中和, 使酸度降至 10 g/L, 然后加入碳酸钙中和沉钢富集钢, 沉钢渣经浸出、净化、萃取等工艺流程回收钢^[12-15], 碳酸钙预中和过程产出的石膏渣含钢量较高, 约为 350 g/t, 石膏渣带走的钢损失量约占钢总损失量的 15%。石膏渣含钢量可能受溶液杂质离子含量、石膏渣过滤效果、中和终点酸度、反应时间等因素影响, 为探究石膏渣含钢量的影响因素, 本文对该冶炼厂自产预中和液进行试验探索。

1 试验介绍

1.1 试验原料

试验原料为该冶炼厂低酸浸出底流渣经 SO_2 还原浸出后的上清液^[16-17]再经除铜砷的后液, 主要成分分析见表 1。

表 1 除铜砷后液成分分析结果

成分	Al^{3+}	Mg^{2+}	H_2SO_4	In^{3+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Si^{2+}
含量	3.2	10.5	31.5	0.14	81.82	0	38	0.25

1.2 试验设备及操作步骤

1.2.1 试验器材

烧杯(容量 5 000 mL, 4 个), 量筒(容量 1 000 mL, 4 个), 电动搅拌器, 恒温水浴锅, 电子称, 蠕动泵, 硅胶管, 量筒, 玻璃棒, 药勺, 塑料吸管, 中性滤纸, 真空

[收稿日期] 2023-02-22

[作者简介] 陶家荣(1981—), 男, 云南昆明人, 本科, 高级工程师, 主要从事锌冶炼生产技术管理工作。

[引用格式] 陶家荣, 潘辉, 刘洪璋, 等. 降低高酸高钢预中和石膏渣含钢量的工艺研究[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(4): 18-21, 30.

抽滤机,布氏漏斗。

1.2.2 试验试剂

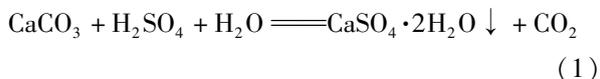
浓硫酸,蒸馏水,工业碳酸钙(纯度 $\geq 95\%$,白度 $\geq 90\%$,粒度-200目),分析纯硫酸铁(纯度 $\geq 99.5\%$),分析纯硫酸锌(纯度 $\geq 99.5\%$),分析纯硫酸铝(纯度 $\geq 99.5\%$),絮凝剂。

1.2.3 试验方法

试验前使用除铜砷后液配置 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 含量不同的溶液,并进行平行单因素试验,探究 Fe^{3+} 含量、终点酸度、反应时间对预中和石膏渣沉降、过滤、含钢量的影响。取5 L除铜砷后液在烧杯中进行碳酸钙预中和试验,控制试验条件与实际生产条件一致:反应温度约 $80\text{ }^\circ\text{C}$,搅拌转速约 200 r/min ,反应时间约 2 h ,终点酸度 $5\sim 10\text{ g/L}$ 。反应结束后,将矿浆分为4 L和1 L两部分,往4 L矿浆的烧杯中加入适量絮凝剂进行沉降,沉降时间 10 min ,沉降完成后记录沉降效果;对另一部分1 L矿浆使用真空抽滤泵及布氏漏斗进行过滤,以 10 s 内滴漏少于一滴为标准计算最终过滤时间。

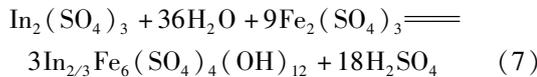
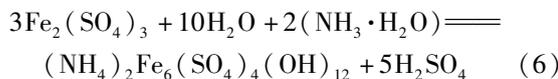
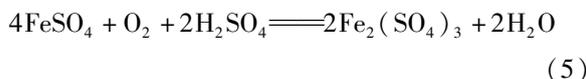
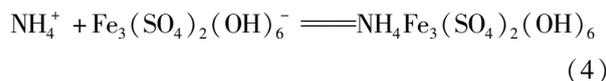
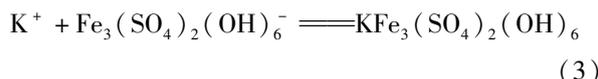
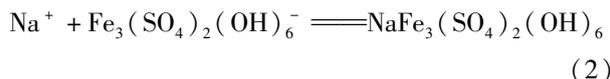
1.3 试验原理

还原上清液的酸度约为 30 g/L ,加入碳酸钙预中和和多余游离酸至酸度 10 g/L 时,需要保证各金属离子(Zn^{2+} 、 In^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+})不沉淀,且尽可能降低沉钢过程中的渣产量,提高沉钢渣品位。中和过程中,碳酸钙与硫酸反应,生成硫酸钙沉淀,反应式见式(1)。



反应过程中各离子发生副反应,生成难溶的金属化合物,反应式见式(2)~(7)。碳酸钙中和过程有利于铁钒类化合物生成,铁钒类化合物除具有较强的吸附性外,其晶体化学位置,如 K^+ 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 的位置均会形成广泛的类质同象,从而可使钢以吸附或置换的方式进入,从而引起预中和反应过程中钢的沉降,例如, In^{3+} 与 Fe^{3+} 性质相似,在黄钾铁矾形成过程中, In^{3+} 可部分取代 Fe^{3+} 形成沉淀,随溶液pH值升高, In^{3+} 沉淀率升高^[18];在不同pH值条件下,Si和Al在溶液中的变化可分为Si与Al发生共沉淀、Si在氢氧化铝表面发生吸附和形成硅铝酸钠无定型态三个过程^[19],pH值降低会使 AlO_2^- 转变为 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$,使 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 逐渐转变为 H_3SiO_4^- 和 H_4SiO_4 且沉降于固体相中;其余 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 的存在使溶液总离子浓度升高,溶液黏

度增加,造成矿浆分离沉降困难^[20],影响过滤性。



2 结果与讨论

2.1 Fe^{3+} 浓度对石膏渣含钢量及过滤性能的影响

在反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$,终点酸度 10 g/L ,钢离子质量浓度 0.14 g/L 条件下,研究 Fe^{3+} 浓度对石膏渣含钢量及过滤性能的影响,试验结果如图1所示。

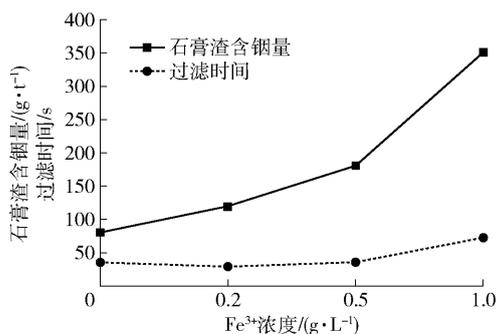


图1 Fe^{3+} 浓度对石膏渣含钢量及过滤时间的影响

由图1可知,在其他金属离子浓度不变的情况下,石膏渣的含钢量与 Fe^{3+} 离子浓度有较大关系。当 Fe^{3+} 浓度从 0 g/L 上升到 1 g/L 时,石膏渣含钢量从 80 g/t 上升至 350 g/t 。当 Fe^{3+} 浓度小于 0.5 g/L 时,石膏渣过滤时间均小于 40 s ;当 Fe^{3+} 浓度为 1 g/L 时,石膏渣过滤时间增加至 70 s ,且滤液偏黄,由此可知 Fe^{3+} 的存在会造成石膏渣含钢量升高,且 Fe^{3+} 浓度较高时影响石膏过滤性能。这是因为在 Fe^{3+} 浓度存在的条件下, In^{3+} 可部分取代 Fe^{3+} 生成沉淀 $\text{AlIn}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (其中A为 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等阳离子)。

2.2 终点酸度对石膏渣含钢量及过滤的影响

在反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$, Fe^{3+} 浓度 0 g/L ,钢离子质量浓度 0.14 g/L 的条件下,研究不同终点酸度对石膏

渣含钢量及过滤性能的影响,试验结果如图2所示,石膏渣的物相分析结果见表2。

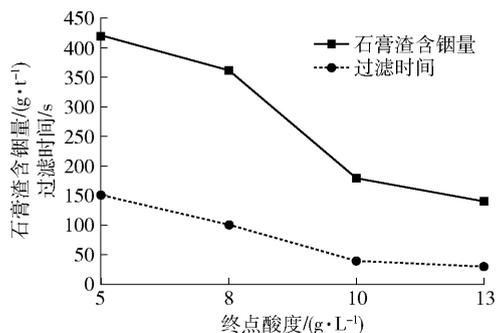


图2 终点酸度对石膏渣含钢量及过滤时间的影响

表2 石膏渣物相分析结果 %

物相	含量	物相	含量
CaSO ₄ ·0.5H ₂ O	24.85	CaSO ₄	53.24
ZnSO ₄ ·H ₂ O	2.51	Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	3.42
CaCO ₃	7.36	Ca ₂ Al(AlSi)O ₇	3.62
其他	5.00		

根据图2可知,终点酸度越低,石膏渣含钢量越高。当终点酸度为5 g/L时,石膏渣含钢量为420 g/t,过滤时间150 s,且矿浆沉降性能较差,沉降上清液浑浊,这可能是因为Si、Al在酸度降低过程中发生双水解、沉降,造成上清液浑浊,且过滤困难。刘亚静^[19]指出Si、Al体系中的沉聚物逐渐减少至溶液变为澄清时,溶液体系的pH值为0.65,对应的硫酸含量为10.9 g/L。通过物相分析可看出,Si、Al、Ca以钙铝黄长石Ca₂Al(AlSi)O₇形式存在。适当提高终点酸度至10 g/L,石膏渣过滤时间及石膏渣含钢

量均有明显改善,过滤时间降低至40 s,石膏渣含钢量降低至180 g/t;继续提高终点酸度至13 g/L时,石膏渣过滤时间并未明显缩短,石膏渣含钢量小幅下降,降低至140 g/t。

2.3 反应时间对石膏渣含钢级过滤性能的影响

在反应温度80℃,Fe³⁺浓度0 g/L,钢离子质量浓度0.14 g/L条件下,研究不同反应时间对石膏渣含钢量的影响,试验结果如图3所示。

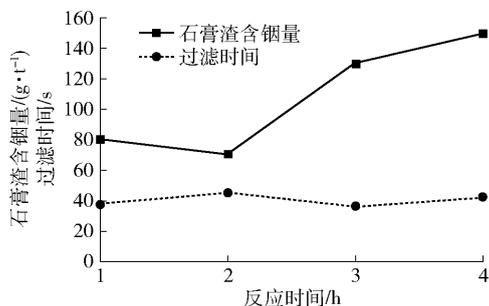


图3 反应时间对石膏渣含钢量及过滤性能的影响

从图3可看出,随着反应时间的延长,石膏渣含钢量逐渐从1~2 h的70~80 g/t,增加至3~4 h的130~150 g/t,石膏过滤性能无明显变化,这可能是由于在反应过程中酸度逐渐降低,溶液中Fe²⁺逐渐被氧化为Fe³⁺,生成KFe₃(SO₄)₂(OH)₆,In³⁺取代Fe³⁺,进入黄钾铁矾中形成晶体间化合物,稳定地沉降进入石膏渣内。

3 生产实践

根据试验结果,对生产中产生的不同石膏渣进行物相分析,结果见表3。

表3 不同条件下石膏渣物相分析结果 %

生产条件	石膏渣性能	物相结果						
		CaSO ₄ ·0.5H ₂ O	CaSO ₄	ZnSO ₄ ·H ₂ O	Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	CaCO ₃	Ca ₂ Al(AlSi)O ₇	其他
终点酸度12 g/L,预中和前液Fe ³⁺ 浓度0.2 g/L,反应时间2 h	石膏渣沉降、过滤性能较好	50.95	31.31	1.73	1.57	7.41	2.03	5.00
终点酸度8 g/L,Fe ³⁺ 浓度0.8 g/L,反应时间2 h	石膏渣沉降、过滤性能较差	48.59	29.50	2.51	3.42	7.36	3.62	5.00

由表3可知,当Fe³⁺含量较高、终点酸度较低时,更易形成Fe₃(SO₄)₂(OH)₆及Ca₂Al(AlSi)O₇,黄钾铁矾的形成导致石膏渣含钢量升高,钙铝黄长石的形成影响预中和矿浆沉降性能和过滤性能。

4 结论

1) 碳酸钙预中和过程中,由于In³⁺、Fe³⁺性质相似,在黄钾铁矾形成过程中,In³⁺可部分取代Fe³⁺形成晶间化合物,稳定进入渣中。

2) 终点酸度小于 10 g/L 时, 溶液中 Al、Si 易生成胶状物, 如果存在 Ca, 可促进化合生成钙铝黄长石沉淀, 并影响矿浆沉降性能及过滤性能, 造成石膏渣过滤性能下降, 含铜量升高。

3) 反应时间越长, 溶液中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 的量越多, Fe^{3+} 会与溶液中微量的 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 等阳离子形成黄钾铁矾, 并与一部分铜一起沉淀进入渣中。

4) 生产实践中应尽可能降低 Fe^{3+} 的形成, 并在保证碳酸钙反应充分的前提下降低搅拌强度, 减少 Fe^{2+} 的氧化, 以降低石膏渣含铜量及保证石膏渣过滤性能。

[参考文献]

[1] 梅光贵, 王德润, 周敬元, 等. 湿法炼锌学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2001.

[2] 俞凌飞, 朱北平, 陈钢. 湿法炼锌赤铁矿除铁工业实践的物理化学分析[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(9): 19-22, 31.

[3] 沈雨娟, 吴克明, 袁芳沁, 等. 锌冶炼过程中铜的富集与回收技术研究进展[J]. 矿产综合利用, 2012(4): 3-6.

[4] 梁艳辉, 魏昶, 蒋鹏飞, 等. 从硬锌渣中提取锌铜的工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 2009(5): 54-58.

[5] 周智华, 莫红兵, 徐国荣, 等. 稀散金属铜富集与回收技术的研究进展[J]. 有色金属, 2005, 57(1): 71-76, 100.

[6] 曾冬铭, 舒万良, 刘又年, 等. 低酸浸出-溶剂萃取法从含铜渣中回收铜[J]. 有色金属, 2002, 54(3): 41-44.

[7] 王树楷. 铜冶金[M]. 冶金工业出版社, 2006: 12-16.

[8] 石玲斌, 郑顺德. 富铜铜渣氯化挥发铜初探[J]. 采矿技术, 2002, 2(4): 18-19.

[9] 韩照炎. 锌浸出渣综合利用回收铜的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 1997(6): 41-42, 45.

[10] 鲁君乐, 唐漠堂, 晏德生, 等. 从含铜低的复杂锑铅精矿中富集铜[J]. 矿冶工程, 1993, 12(4): 48-51.

[11] 罗文波, 王吉坤, 卢国洪. 从富铜高铁闪锌矿中加压浸出锌铁铜试验研究[J]. 湿法冶金, 2016, 35(1): 25-29.

[12] 俞小花, 谢刚, 李永刚, 等. 含铜硫酸浸出液中铜的富集[C]//中国有色金属学会冶金物理化学学术委员会. 2008年全国湿法冶金学术会议论文集. 科学出版社, 2008: 134-138.

[13] 郑宇, 邓志敢, 樊刚, 等. 石灰石中和水解沉铜及二水硫酸钙结晶行为研究[J]. 稀有金属, 2020, 44(6): 622-629.

[14] 胡智润, 秦绍学, 潘辉, 等. 含铜酸性溶液二段中和和法富集铜的生产实践[J]. 矿冶, 2021, 30(4): 67-70.

[15] 陈先友, 朱北平, 姚应雄, 等. 中和石膏品质影响因素试验研究[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(4): 96-100.

[16] 邓志敢, 樊光, 魏昶, 等. $\text{SO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系中锌浸渣还原浸出锌和铜[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020, (5): 1-9.

[17] 俞凌飞, 朱北平, 王私富, 等. 锌冶炼高铁酸浸渣 SO_2 还原浸出研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020, (1): 5-8.

[18] 熊泽威, 刘家辉, 李义兵, 等. 铜在黄钠铁矾除铁过程中的沉淀行为[J]. 湿法冶金, 2018, 37(5): 416-419.

[19] 刘亚静. 硅/铝溶液溶解沉降的研究[D], 沈阳理工大学, 2012.

[20] 吕善荣. 利用 pH 传感器和光传感器探究氢氧化铝的两性[J]. 化学教学, 2021(3): 79-83.

Study on the Process of Reducing Indium Content in High Acid and High Indium Pre-neutralization Gypsum Slag

TAO Jiarong, PAN Hui, LIU Hongzhang, LU Kaichen, ZHANG Zelin

Abstract: The main process of recovering indium by wet zinc smelting hematite method is to use sulfur dioxide to reduce and leach indium from low acid leaching residue. The acidity of the solution after reduction leaching is about 30 g/L, which needs to be neutralized in advance to reduce the acidity to 10 g/L, and then calcium carbonate is added to neutralize the precipitation of indium and enrich indium. The precipitation of indium residue is recovered by leaching, purification and extraction. The gypsum slag produced in the pre-neutralization process will entrain part of indium, resulting in the loss of indium. In this paper, the effects of Fe^{3+} concentration, end-point acidity and reaction time on the indium content, settlement and filtration performance of gypsum slag were studied by single factor test. The results

铁矿渣)提供了一条新思路,不仅增加了企业的经济效益,同时也贯彻执行了“创新、协调、绿色、开放、共享”的五大发展理念。对该技术进行推广和实施,能有效提高不可再生资源综合利用水平,减少重金属污染物排放,增强了产业发展的可持续性,实现绿色低碳发展。

[参考文献]

[1] 梅枳,周萍. 有色金属炉窑设计手册[M]. 长沙:中南

大学出版社,2019.

- [2] 徐建林,李元坤,史光大,等. 硫铁矿焙烧及反应过程的初步研究[J]. 矿产综合利用,2012(3):46-48.
- [3] 郭韵,张福建,张栩宁,等. 复杂锌精矿沸腾焙烧的行为研究[J]. 矿产综合利用,2022(4):71-74.
- [4] 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(2):51-54.
- [5] 孙继福. 锌精矿制酸沸腾炉焙烧硫铁矿的生产实践[J]. 硫酸工业,2011(5):21-23.

Research and Application of Hematite Slag Treatment by Fluidized Roasting Furnace

CHEN Yanmei, TANG Kaile

Abstract: This paper put forward the idea of making full use of the advantages of high iron content of hematite slag produced by zinc hydrometallurgy, mixing hematite slag with pyrite, and using fluidized roasting furnace to produce iron slag. The mechanism of fluidized roasting of hematite slag and pyrite was analyzed, and the roasting furnace body, dust removal and slag discharge equipment were partially reformed, so as to meet the working condition requirements of the zinc concentrate roasting furnace to burn the mixture of pyrite and hematite slag, and realize the internal coordination of zinc system resources. The iron slag with sulfur content less than 0.5% and iron content more than 55% can be produced by using roasting furnace to treat the mixture of hematite slag and pyrite, which can reduce the treatment capacity of rotary kiln per ton of zinc leaching slag, save production cost and have good economic benefits.

Key words: pyrite slag; zinc leaching slag; zinc concentrate; hematite slag; rotary kiln

(上接第 21 页)

show that, due to the similar properties of In^{3+} and Fe^{3+} , In^{3+} can partially replace Fe^{3+} to form intergranular compounds and stably enter the slag during the formation of sodium jarosite. Therefore, the higher the content of Fe^{3+} , the higher the indium content of pre-neutralized gypsum slag. When the end-point acidity is less than 10 g/L, Al and Si in the solution are easy to form gel, which react with Ca to form gehlenite precipitation, affecting the sedimentation performance and filtration performance of the slurry. The lower the end-point acidity is, the higher the indium content of gypsum slag is, and the worse the filtration performance is. With the extension of reaction time, the more Fe^{2+} is oxidized to Fe^{3+} in the solution, the more indium is contained in the gypsum slag.

Key words: zinc hydrometallurgy; hematite method; calcium carbonate; pre-neutralization; indium; gypsum slag