

两步针铁矿除铁法在氧化锌烟尘回收中的探索实践

吕忠华

(四川四环锌锗科技有限公司, 四川 雅安 625400)

[摘 要] 针对水解除铁工序存在的后液 Fe^{2+} 浓度波动大、锌损失率高、双氧水及碳酸钙单耗高等问题,某锌冶炼厂结合生产实际情况及现场地域条件,采用连续加间断的组合式两步针铁矿除铁工艺,通过氧气替代双氧水、双氧水加入方式优化及浮渣替代碳酸钙作为中和剂等手段,取得了较好的生产指标:溶液 Fe^{2+} 小于 25 mg/L,溶液锌浓度从 110 g/L~120 g/L 提高至 130 g/L~140 g/L,锌损从 6%~8% 降低至 2%~3%,双氧水单耗降低 70% 以上,不再使用碳酸钙。

[关键词] 针铁矿; 除铁; 氧化锌; 氧气; 双氧水; 中和剂

[中图分类号] TF813; TF803.2 [文献标志码] B [文章编号] 1672-6103(2021)04-0069-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.04.013

铁,作为湿法炼锌过程中主要的杂质元素之一,浓度过高会明显增加后续电解工序的直流电耗,降低电流效率,对电解沉积产生严重危害^[1]。相对于黄钾铁矾法和赤铁矿法,针铁矿法具有铁沉淀完全、渣量少、铁渣过滤性能好且有价金属损失少等优点,因此被广泛应用于湿法炼锌生产实践^[2]。

针铁矿法分为 VM 法和 EZ 法:VM 法是将溶液中的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ,再用氧化剂缓慢氧化成 Fe^{3+} ,使 Fe^{3+} 质量浓度在沉淀过程中始终保持在 1 g/L 以下;EZ 法是将高浓度 Fe^{3+} 溶液均匀缓慢地加入到不含铁的溶液中,保持 Fe^{3+} 的加入速度与沉铁速度相同,并控制 Fe^{3+} 始终保持在 1 g/L 以下^[3-4]。

西南某炼锌厂的氧化锌烟尘,经浸出、沉锗后,溶液中的 Fe^{2+} 浓度为 8~14 g/L,采用双氧水氧化-碳酸钙中和的除铁工艺,在生产过程中存在作业效率低下、双氧水单耗高、碳酸钙单耗高、锌损失率高的问题。厂方决定对除铁工艺进行改造,受生产实际情况及现场地域条件限制,无法采用一步针铁矿法除铁工艺,经多次考察分析,创新性地采用了两步

针铁矿法除铁工艺——富氧连续氧化除铁-双氧水间断氧化除铁,并取得了较好生产指标,每年可增加经济效益 550 万元以上。

本文对此次除铁工艺探索实践和生产优化过程进行详细介绍,以期同类企业提供参考。

1 浸出液成分及改造前除铁工艺流程

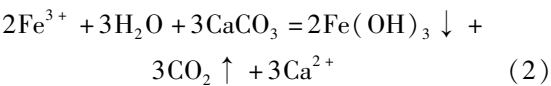
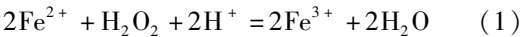
1.1 除铁前液成分

氧化锌烟尘经浸出、沉锗后,其溶液中的 Fe^{2+} 浓度为 8~14 g/L,成分见表 1。

表 1 除铁前液						g/L
成分	Zn	Fe^{2+}	$\text{Fe}_{\text{全}}$	Ge	As	F
含量	135	12	14	0.01	1	0.42

1.2 改造前除铁工艺流程

改造前采用常规氧化-水解工艺,将沉锗后液打入反应罐,先投入大量双氧水对 Fe^{2+} 进行氧化,将 Fe^{2+} 去除到 25 mg/L 以下,随后加入碳酸钙粉进行中和,发生的主要化学反应见式(1)~(2)。



1.3 改造前除铁工艺存在的问题

该厂采用双氧水氧化-碳酸钙中和的除铁工艺,在生产过程中存在以下问题。

[收稿日期] 2020-12-10 [修订日期] 2021-01-24
[录用日期] 2021-01-29 [出版日期] 2021-08-28
[作者简介] 吕忠华(1986—),四川广安人,硕士,工程师,主要从事有色金属冶金技术研究及生产管理工作。
[引用格式] 吕忠华. 两步针铁矿除铁法在氧化锌烟尘回收中的探索实践[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(4):69-73.

1) 操作上, 先加双氧水氧化至 Fe^{2+} 浓度合格后, 再加碳酸钙中和, 过滤前除铁后液 Fe^{2+} 往往超标, 需要补加双氧水及碳酸钙, 作业效率低下; 氧化后液 Fe^{3+} 浓度高, 加入钙粉中和时反应剧烈, 易漫槽造成操作人员烫伤, 反应前期生成大量氢氧化铁胶体, 聚沉困难, 需要保温一定时间形成易过滤的矿泥。

2) 双氧水采用管道加入到反应罐中上部, 双氧水单耗高达 $350 \sim 400 \text{ kg/t} \cdot \text{Zn}$ 。

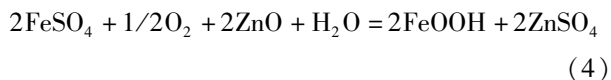
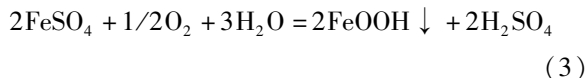
3) 碳酸钙从罐面加入, 干加, 碳酸钙单耗高达 $300 \sim 350 \text{ kg/t} \cdot \text{Zn}$ 。

4) 除铁前液、后液锌浓度相差 $15 \sim 25 \text{ g/L}$, 铁渣含锌达 $15\% \sim 18\%$, 锌损失率达 $6\% \sim 8\%$ 。后液锌浓度低至 $110 \sim 120 \text{ g/L}$, 导致新液供液不足, 电解系统不能满负荷生产, 影响产量。

2 针铁矿法除铁原理及要求

针铁矿是含水氧化铁的主要矿物之一, 常称为 α 型-水氧化铁, 它的组成为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\alpha\text{-FeOOH}$, 与纤铁矿 ($\gamma\text{-FeOOH}$) 是同质异构体。从近代化学观点来看, 针铁矿属于无机高聚物范畴, 针铁矿分子式的写法应为 $[\alpha\text{-FeOOH}]_n$, 其中聚合数 n 比较大, 且位于八面体中心的 3 价铁离子具有很强的极化能力, 它能使周围配位基团的外层电子云产生偏离。导致正负离子外层电子云互相重叠形成特殊的化学键^[5-6]。因此, 针铁矿晶体结构性质稳定, 晶体聚合程度好, 固液分离容易, 能使铁沉淀完全, 溶液最后 Fe^{3+} 含量可降至 1.5 g/L 左右。

针铁矿的析出条件是溶液中 Fe^{3+} 浓度稳定低于 1 g/L , pH 值为 $3.5 \sim 5.0$, 温度 $80 \sim 100^\circ\text{C}$, 加入压缩空气 (其他氧化剂也可, 前提是控制 Fe^{2+} 氧化速率为 1 g/L 以内) 和晶种。针铁矿氧化除铁过程中 Fe^{2+} 的氧化和 Fe^{3+} 的水解 (一般使用锌焙砂、锌炉灰等)^[7-8] 同时进行, 氧化沉淀的总反应见式 (3)。 Fe^{3+} 水解过程产生酸, 必须加中和剂 (低杂质的高含 ZnO 物料) 来满足沉铁的 pH 条件, 边氧化边中和, 沉铁总反应见式 (4)。



3 改造后的工艺流程

为解决回收氧化锌烟尘中双氧水氧化-碳酸钙中和除铁工艺存在的问题, 并考虑到生产实际情况及现场地域条件, 厂方决定采用连续加间断的组合式两步 VM 针铁矿法改造方案: 第一步为富氧连续氧化除铁、第二步为双氧水间断氧化除铁。工艺流程见图 1。

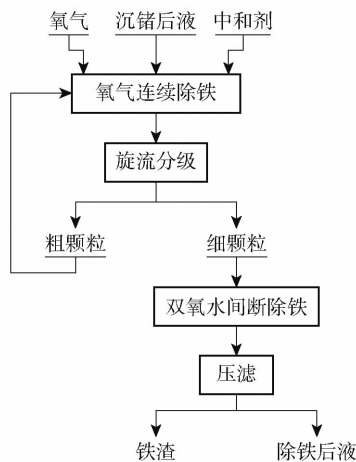


图1 工艺流程图

4 设备改造

4.1 新建连续反应罐

改造前采用单罐作业的生产方式, 反应时间短, 后液 Fe^{2+} 浓度波动大, 作业效率低下。改造后, 新建了 4 个 ($1^\# \sim 4^\#$) 50 m^3 连续氧化除铁反应罐, 并安装中空通氧的搅拌器, $85\% \sim 95\%$ 的氧气从中空的搅拌轴加入到反应罐中下部, 并通过布氧器使氧气分布更加均匀, 提高氧化效率。

$1^\# \sim 4^\#$ 反应罐串联连接, $1^\#$ 反应罐进液, $4^\#$ 反应罐出液, 在 $4^\#$ 反应罐出液处安装旋流器, 将粗颗粒矿浆返回 $1^\#$ 反应罐继续反应, 减少堵管情况的发生, 同时作为晶种可提高针铁矿成矿率, 细颗粒矿浆通过中转后, 泵至 $5^\# \sim 8^\#$ 反应罐, 继续进行双氧水氧化除铁。

4.2 改造间断反应罐

改造前, 间断反应罐 ($5^\# \sim 8^\#$) 折流板腐蚀严重, 减速机陈旧, 导致搅拌效果较差, 且双氧水由高位罐通过管道压入罐内中上部, 双氧水单耗高, 因此对反应罐进行如下改造。

1) 对折流板进行升级改造, 提高搅拌强度及搅

拌效果。

2) 安装同 1[#] ~ 4[#] 反应罐一样的减速机及中空搅拌器,双氧水通过可以精确计量的电动泵,从中空的搅拌轴加入到反应罐中下部,并通过布液器使双氧水分布更加均匀,提高氧化效率。

3) 熔铸工序的锌浮渣,经磨粉产出收尘粉,经洗涤脱氯后,浮渣中的 ZnO 含量达 90% 以上,将其制浆后作为中和剂使用。

4) 操作上,取消原有一步氧化,改为富氧压缩风一段氧化,严格控制氧化速率及中和剂加入速率,控制 pH 值在较小范围波动;二段除铁补加少量双氧水对残余 Fe²⁺ 进行氧化,生成的 Fe³⁺ 通过水解反应消耗一段未反应完全的中和剂,进一步降低渣中含锌量。

5 两步氧化除铁优化实践

5.1 富氧连续氧化除铁

5.1.1 pH 值的控制

针铁矿除铁是个增酸的过程,控制 pH 值是针

铁矿形成的关键因素,为稳定溶液 pH 值,连续氧化过程中各反应罐需要不断加入中和剂。由针铁矿溶解度曲线可知,针铁矿在 pH = 4 时溶解度最低,所以溶液 pH 值应控制在 4 ~ 5 之间^[9-10]。

除铁前液 Fe²⁺ 变化不大,浓度为 9 ~ 10 g/L,保持反应罐进液流量 60 ~ 65 m³/h、氧气流量 180 ~ 200 m³/h、反应温度 85 ~ 90 ℃ 基本不变情况下,调整浮渣(中和剂,主要成分 ZnO)加入量,考察不同 pH 值对生产的影响。表 2 中数据为 1[#] 反应罐的试验结果。

从表 2 数据可知:①pH 值为 4.0 ~ 4.2 时,Fe³⁺ 沉淀不完全,易形成氢氧化铁胶体,导致过滤性能变差;②pH 值为 4.4 ~ 5.0 时,Fe²⁺ 氧化充分,Fe³⁺ 沉淀较完全,促进化学反应式(1)向右进行,双氧水单耗较低,过滤性能优良,且锌损小于 3%;③pH 值为 5.2 ~ 5.4 时,锌损显著增加,这是因为当溶液 pH 高于 5.0 后,加入的中和剂过量,会使中和速度大于亚铁离子氧化速度,锌离子与过量的中和剂反应生成氢氧化锌或碱式硫酸锌沉淀,导致锌损增加。

表 2 不同 pH 试验结果

pH	铁离子含量		双氧水单耗 (吨锌)/kg·t ⁻¹	渣样	
	Fe ²⁺ /g·L ⁻¹	Fe ³⁺ /g·L ⁻¹		形态及过滤性能	锌损/%
4.0	2.30	0.60	145	胶状,难过滤	2.41
4.2	2.04	0.45	125	胶状,难过滤	2.61
4.4	1.78	0.24	108	晶状,易过滤	2.69
4.6	1.47	0.18	94	晶状,易过滤	2.79
4.8	1.23	0.13	88	晶状,易过滤	2.87
5.0	1.21	0.12	85	晶状,易过滤	2.89
5.2	0.92	0.08	75	晶状,易过滤	5.66
5.4	0.66	0.06	70	晶状,易过滤	5.98

注:表中数据均为 10 组数据的算术平均值,双氧水间断氧化后[Fe²⁺] < 0.02 g/L, [Fe³⁺] < 0.05 g/L, [Fe]_总 < 0.07 g/L

综合考虑锌损及双氧水单耗等指标,确定 pH 值为 4.8 ~ 5.0 合适,此时除铁后液 Fe²⁺ 浓度小于 1.5 g/L, Fe³⁺ 浓度小于 0.15 g/L,再使用间断除铁方式加入少量双氧水进行除残铁,保证后液铁量合格。

5.1.2 氧气流量

合理控制 Fe²⁺ 氧化速度,使 Fe³⁺ 生成的是针铁矿而不是其他产物,是针铁矿法的关键。

除铁前液 Fe²⁺ 浓度变化不大,含量 9 ~ 10 g/L,控制反应罐进液流量 60 ~ 65 m³/h、pH 值 4.8 ~ 5.0、反应温度 85 ~ 90 ℃ 基本不变条件下,考察不同氧气流量对生产的影响,试验结果见表 3。

表 3 不同氧气流量试验结果

氧气流量/ m ³ ·h ⁻¹	铁离子浓度		双氧水单耗 (吨锌)/ kg·t ⁻¹	渣形态及过滤 性能
	Fe ²⁺ / g·L ⁻¹	Fe ³⁺ / g·L ⁻¹		
50	5.87	0.76	262	晶状,易过滤
100	3.89	0.41	190	晶状,易过滤
150	2.35	0.26	143	晶状,易过滤
200	1.15	0.10	87	晶状,易过滤
250	0.57	0.06	65	胶状,难过滤
300	0.21	0.05	50	胶状,难过滤

注:表中数据均为 10 组数据的算术平均值,双氧水间断氧化后[Fe²⁺] < 0.02 g/L, [Fe³⁺] < 0.05 g/L, [Fe]_总 < 0.07 g/L

从表 3 可知:①氧气流量为 50 ~ 150 m³/h 时, Fe²⁺ 氧化速度太慢, 后液 Fe²⁺ 浓度偏高, 导致后续间断氧化阶段双氧水单耗较高; ②氧气流量在 200 m³/h 左右时, Fe²⁺ 氧化速度与针铁矿形成速度匹配, 渣形好且过滤性能优良, 后续间断氧化阶段双氧水单耗 (吨锌) 低于 100 kg/t; ③氧气流量在 250 m³/h 以上时, Fe²⁺ 氧化速度太快, 易形成氢氧化铁胶体, 影响过滤性能。

综合考虑, 确定氧气流量为 200 m³/h 左右。

5.1.3 反应温度

从化学动力学角度看, 升高温度有利于氧分子分解, 从而增大化学反应速率, 高温还能加快针铁矿结晶速率, 利于针铁矿的形成。

除铁前液 Fe²⁺ 浓度变化不大, 为 9 ~ 10 g/L, 控制进液流量 60 ~ 65 m³/h、pH 值 4.8 ~ 5.0、氧气流量 180 ~ 200 m³/h 条件下, 考察不同反应温度对生产的影响, 试验结果见图 2。

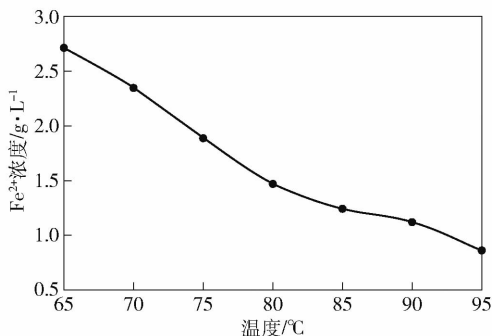


图 2 不同温度试验结果

从图 2 可以看出, 温度越高, 后液 Fe²⁺ 浓度越低, 可节约后续间断氧化阶段的双氧水单耗, 但温度越高, 能耗越高, 综合考虑, 反应温度为 85 ~ 90 ℃ 合适。

综上所述, 富氧连续氧化除铁的较优工艺控制参数为: pH 值 4.8 ~ 5.0, 氧气流量 200 m³/h, 反应温度 85 ~ 90 ℃。按此工艺, 连续氧化后液 Fe²⁺ 浓度小于 1.5 g/L, 间断氧化后液 Fe²⁺ 浓度稳定小于 0.02 g/L, Fe³⁺ 浓度稳定小于 0.05 g/L, Fe_总 浓度稳定小于 0.07 g/L, 双氧水单耗小于 100 kg/t·Zn, 总流程渣锌损小于 3%。

5.2 双氧水间断氧化除铁

双氧水间断除铁为一步除铁工艺, 未进行连续作业, 单罐通入双氧水进行 Fe²⁺ 的完全氧化, 双氧水的加入量根据罐内 Fe²⁺ 需要的理论双氧水用量

的 3 ~ 5 倍加入, 并依照槽内泡沫情况控制流量, 防止瞬时加入量大, 分解快漫槽伤人, 而后使用钙粉进行中和。

改造前, 水解前液 pH 值在 3.0 ~ 3.5, 温度 70 ℃, 双氧水通过高位罐自流入加入水解作业罐中 (管道插入液面下 1.5 m 左右), 该条件下双氧水分解速度快, 利用率低下。虽尝试降低双氧水流量, 利用率有一定程度提高, 但也只能提高至 30%。

中和阶段, 全氧化的除铁液 Fe³⁺ 浓度高 (14 ~ 20 g/L), 已远远超过氢氧化铁胶体产生的理论值含量 0.1 mol/L (5.6 g/L), 采用一步中和会造成氢氧化铁胶体大量生产, Fe³⁺ 水解过快也会造成溶液 pH 值下降快, 碳酸钙加入过程易漫槽伤人; 另一方面采用碳酸钙中和生成大量硫酸钙, 增加矿浆糊化程度, 致使矿泥 pH 值不均匀, 锌被包裹沉渣, 导致锌损失大 (水解后溶液锌浓度降低至 110 ~ 120 g/L), 另外, 对过滤及渣处理也造成极大困难。

改造后, 使用氧气作为主要氧化剂, Fe³⁺ 水解速率基本控制在 1 g/L 以内, pH 值基本稳定在 4.0 ~ 4.5 之间, 且取消碳酸钙作为中和剂, 极大改善现场作业环境, 也降低了渣量、渣含锌, 渣成型过滤性能好。

6 技术经济指标

氧化锌烟尘回收过程中除铁工艺改造前后的技术经济指标对比见表 4。

表 4 技术经济指标对比

除铁工艺	后液 [Fe ²⁺]/g·L ⁻¹	后液 [Zn]/g·L ⁻¹	渣中锌损/%	双氧水单耗 (吨锌)/kg·t ⁻¹
改造前	0.01 ~ 0.08	110 ~ 120	6 ~ 8	350 ~ 400
改造后	<0.02	130 ~ 140	2 ~ 3	<100

改造后的除铁工艺吨锌双氧水单耗从 350 ~ 400 kg/t 降低至 100 kg/t 以下, 碳酸钙单耗从 300 ~ 350 kg/t 降至零, 按照双氧水单价 1 150 元/t、碳酸钙单价 215 元/t 计算, 氧化锌烟尘处理系统每月生产锌锭 1 300 t, 单就辅料消耗而言, 每年可产生经济效益 550 万元。

7 结论

西南某炼锌厂针对氧化锌烟尘回收过程中双氧

水氧化-碳酸钙中和的除铁工艺作业效率低下、双氧水单耗高、碳酸钙单耗高、锌损失率高的问题,综合考虑生产实际情况及现场地域条件限制,创新性地采用了两步针铁矿法除铁工艺——富氧连续氧化除铁-双氧水间断氧化除铁,并进行了工艺优化实验,得到如下结论。

1) 氧化锌烟尘回收过程中,富氧连续氧化除铁-双氧水间断氧化除铁工艺可行,富氧连续氧化除铁工序除去大部分铁,双氧水间断氧化除铁工序除去残余铁。

2) 在除铁前液 Fe^{2+} 浓度为 $9 \sim 10 \text{ g/L}$, 进液流量 $60 \sim 65 \text{ m}^3/\text{h}$ 的前提下,较优的富氧连续氧化除铁工艺参数为: pH 值 $4.8 \sim 5.0$, 氧气流量 $200 \text{ m}^3/\text{h}$, 反应温度 $85 \sim 90^\circ\text{C}$; 控制残铁浓度在 1.5 g/L 以下, 双氧水间断氧化除残铁工艺较优参数为: pH $4.8 \sim 5.0$ (前段反应后 pH), 温度 $85 \sim 90^\circ\text{C}$, 通过 0.5 L/min 小泵泵入理论用量 $3 \sim 5$ 倍双氧水。在此工艺条件下,连续氧化后液 $[\text{Fe}^{2+}]$ 小于 1.5 g/L , 间断氧化后液 $[\text{Fe}^{2+}]$ 稳定小于 0.02 g/L , $[\text{Fe}^{3+}]$ 稳定小于 0.05 g/L , $[\text{Fe}_{\text{总}}]$ 稳定小于 0.07 g/L , 双氧水单耗小于 $100 \text{ kg/t} \cdot \text{Zn}$, 总流程渣锌损小于 3% 。

3) 改造后的除铁工艺锌损从 $6\% \sim 8\%$ 降低至 $2\% \sim 3\%$, 双氧水单耗降低 70% 以上, 而且不再使用碳酸钙, 按照目前氧化锌的锌片产能计算每年可产生经济效益 550 万元以上。

[参考文献]

- [1] 李若贵. 我国铅锌冶炼工艺现状及发展[J]. 中国有色冶金, 2010, 39(6): 13-20.
- [2] 吴远桂, 谈定生, 丁伟中, 等. 针铁矿法除铁及其在湿法冶金中的应用[J]. 湿法冶金, 2014, 33(2): 86-89.
- [3] 邓永贵, 陈启元, 尹周澜, 等. 锌浸出液针铁矿法除铁[J]. 有色金属, 2010, 63(3): 80-84.
- [4] 孙大林, 吴克明, 胡杰. 用针铁矿法从锌矿石浸出液中除铁试验研究[J]. 湿法冶金, 2015, 34(1): 67-71.
- [5] 陈家塘. 湿法冶金手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- [6] 王吉坤. 铅锌冶炼生产技术手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
- [7] 张应龙. 硫酸锌溶液针铁矿法沉铁研究[J]. 科技经济导刊, 2016(18): 101.
- [8] 王亮. 针铁矿除铁的研究[J]. 科技经济导刊, 2016(18): 83.
- [9] 朱澍. 湿法炼锌针铁矿法沉铁过程终点 pH 值预测方法研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [10] 熊富强. 锌浸出针铁矿法沉铁过程的建模研究及应用[D]. 长沙: 中南大学, 2012.

Exploration and practice on two-step goethite Fe removal process used in zinc oxide dust recovery

LV Zhong-hua

Abstract: The hydrolysis process for Fe removal exists such problems as large fluctuation of Fe^{2+} concentration in resulting solution, high Zn loss rate, high unit consumption of hydrogen peroxide and calcium carbonate, etc. Under this background, the continuous and intermittent combined goethite Fe removal process is proposed, while considering the actual production conditions and site conditions. In this process, oxygen is used to replace hydrogen peroxide, the dosing method of hydrogen peroxide is optimized, dross is used as neutralizer to replace calcium carbonate, by these methods the Fe^{2+} in the resulting solution is reduced below 25 mg/L , Zn concentration in the resulting solution improved from $110 \text{ g/L} \sim 120 \text{ g/L}$ to $130 \text{ g/L} \sim 140 \text{ g/L}$, Zn loss reduced from $6\% \sim 8\%$ to $2\% \sim 3\%$, the unit consumption of hydrogen peroxide reduced by more than 70% , and no calcium carbonate is used.

Key words: goethite; Fe removal; zinc oxide; oxygen; hydrogen peroxide; neutralizer