

中浸渣中铜的富集和铁资源化利用试验研究

王益昭¹, 何贵香¹, 蒋学先¹, 范旷生¹, 潘彩健²

(1. 桂林理工大学南宁分校, 广西 南宁 530001; 2. 广西百矿铝业有限公司, 广西 百色 533000)

[摘要] 在湿法炼锌工艺中, 锌精矿中的铜大部分留存在中浸渣中, 相较于其他回收铜的工艺, 置换沉铜法具有沉铜渣量少、渣中铜含量高的优势; 另外, 中浸渣中铁含量较高, 需对沉铜后液进行除铁处理。为实现铜的高效富集以及铁资源化利用, 本文以中浸渣浸出后液为研究对象, 开展了锌粉置换沉铜和沉铜后液赤铁矿法除铁试验研究, 结果表明: 较佳沉铜工艺条件为终点 pH 值 4.0、反应温度 80 ℃、锌粉用量 8 g/L、反应时间 1.5 h, 此条件下, 铜的平均沉淀率为 97.23%, 渣中铜含量为 2.15%; 较佳赤铁矿法除铁条件为反应温度 200 ℃、反应时间 180 min、氧分压 0.3 MPa, 此条件下, 铁的沉淀率为 97.12%, 渣含铁、硫分别为 60.37% 和 1.84%, 该沉铁渣(赤铁矿渣)可作为原料出售给水泥厂。

[关键词] 湿法炼锌; 中浸渣; 置换沉铜法; 赤铁矿法; 资源回收; 沉铜率; 沉铁率

[中图分类号] TF813; X758 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2022)01-0070-04

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.01.013

稀散金属铜因其特有的物理化学性能被广泛用于生产 ITO 靶材和电子半导体^[1-2]。自然界中尚未发现独立存在的含铜富矿, 铜主要以类质同象存在于铅锌矿等硫化矿中, 因而在湿法炼锌工艺中铜以副产品的形式从中浸渣中回收^[3-6]。

在湿法炼锌工艺中, 锌精矿中的铜主要存在于铁酸锌的晶格中, 由于铁酸锌在中性浸出过程中几乎不溶解, 使得大部分铜留存在中浸渣中。传统富集铜的工艺主要是“回转窑挥发-溶解-萃取-电解”, 该工艺流程虽然操作简单, 但回转窑挥发过程中存在能耗高、有废弃物产生和铜回收率低等问题^[7-9]。中和沉铜法主要利用氧化锌等碱性氧化物中和中浸渣浸出后液的酸, 控制溶液 pH 值, 使得铜以氢氧化物的形式从溶液中沉淀富集。中和沉铜法虽能有效富集铜, 但存在沉铜渣渣量大、有价金属损失等问题^[8,10]。

置换沉铜法主要利用不同金属间电位的差异性, 用电位较负的金属锌把铜离子从溶液中置换出来, 置换沉铜法获得的沉铜渣量少, 且渣中铜含量高^[3]。由于中浸渣中铁含量较高, 使得沉铜后液中铁含量高, 不处理易造成锌电解液中的铁离子浓度超标, 因此需对沉铜后液中的铁进行去除。相对于黄钾铁矾法、针铁矿法除铁, 赤铁矿法除铁的优点主要是赤铁矿渣渣量少, 渣热稳定性好, 可作为原料销售给钢铁厂和水泥厂^[11-15]。

本文根据原料液中铁含量较高的特点, 为有效富集铜, 并且把铁从系统中开路除去, 开展了锌粉置换沉铜和沉铜后液赤铁矿法除铁试验研究, 以期实现铜的高效富集以及铁资源化利用目标。

1 试验介绍

1.1 试验原料及试剂

1.1.1 原料

本试验原料为中浸渣经高酸浸出后获得的硫酸锌溶液。为减少锌粉的用量, 同时避免 Fe^{3+} 存在对溶液沉铜和后续赤铁矿法沉铁的影响, 对硫酸锌溶液进行了“铁粉还原-氧化锌粉预中和”处理。预中和后液化学成分如表 1 所示。

1.1.2 试剂

1) 工业锌粉, 质量分数 >99%, 用于沉铜。

[收稿日期] 2021-12-20

[作者简介] 王益昭(1988—), 男, 广西南宁人, 研究生, 讲师, 主要从事湿法冶金方面的教学和研究工作。

[基金项目] 广西高校中青年骨干教师科研基础能力提升项目(2019KY0284)

[引用格式] 王益昭, 何贵香, 蒋学先, 等. 中浸渣中铜的富集和铁资源化利用试验研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(1):70-73, 89.

表1 预中和后液化学成分

成分及pH值	Zn	Fe(T)	Fe ²⁺	In	Pb	As	Cu	pH*
含量	82.46	13.68	12.37	0.092	1.21	0.12	0.013	1.2

注: * 指标为 pH 值,无单位

2) 工业纯氧,纯度 > 99.8%,用于赤铁矿法沉铁。

3) 去离子水,自制,用于洗渣。

1.2 试验设备

1) 水浴锅-三口烧瓶常压浸出装置,用于锌粉置换实验。

2) 电位-pH(LC-pH)计,测量置换后液 pH 值。

3) 200SH 数显自动搅拌器,用于锌粉置换过程搅拌。

4) 2L-GSH 型高压釜,材质为 1Cr18Ni9Ti-TA2,用于赤铁矿沉铁实验。

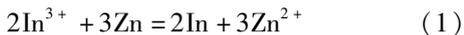
5) HG101-2A 型电热干燥箱,用于滤渣加热保温。

6) 2XZ-4 型旋片真空泵,用于赤铁矿法沉铁后液抽滤。

1.3 试验原理

1.3.1 置换沉钢

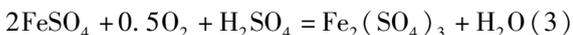
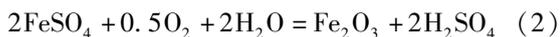
用锌粉置换溶液中的钢,实际是利用不同金属间电极电位不同,电极电位较负的金属锌将电极电位较正的钢从溶液中置换出来,最终获得富钢渣的过程。置换过程的主要化学反应见式(1)。



由化学反应方程式可知,理论锌粉用量为溶液中钢含量的 0.85 倍,实际生产过程中,锌粉的加入不仅与钢离子发生反应,还会与料液中的部分酸和其他杂质离子发生反应,因而实际锌粉消耗量要大于理论计算量。

1.3.2 赤铁矿法沉铁

高温高压通氧气条件下,硫酸锌溶液中的亚铁离子氧化为三价铁并以氧化铁的形式从溶液中析出,化学反应见式(2)。反应式(2)主要由反应式(3)和式(4)组成。



赤铁矿法沉铁产生的赤铁矿渣中的硫主要来源于溶液中硫酸根离子的化学吸附,硫含量高是决

定赤铁矿渣能否作为原料出售给钢铁厂和水泥厂的重要指标之一。

1.4 试验步骤

量取一定体积的原料液倒入三口烧瓶中,将三口烧瓶固定在水浴锅中加热;当水浴锅温度升至设定值后开始搅拌,随后将称量好的锌粉缓慢加入三口烧瓶中。达到反应时间后取下三口烧瓶,静置冷却并过滤。量取滤液体积,保存滤液、滤渣。

取一定量的沉钢后液加入高压釜内,连接供氧设备后检查高压釜的气密性。升高温度到 200 °C 后开始通入氧气,调节氧分压 0.3 MPa、搅拌转速 500 r/min,维持反应温度变化范围在 ± 2 °C。到达反应时间后快速降温,对矿浆进行过滤,量取滤液后保存,并取等量滤液体积的去离子水洗涤沉铁渣(重复3遍)。所有滤渣在 101-I 型电热鼓风干燥箱内干燥(温度 55 °C,时间 48 h)后制样送检。

2 沉钢试验

2.1 终点 pH 值对沉钢的影响

在反应温度 75 °C、反应时间 1.5 h、搅拌速度 300 r/min、锌粉加入量 6 g/L 的条件下,考察终点 pH 值对沉钢效果的影响,试验结果如图 1 所示。

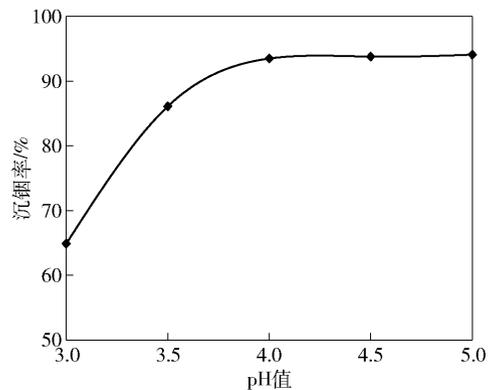


图1 pH 值对钢沉淀率的影响

由图 1 可知,溶液 pH 值对沉钢效率影响明显,随着 pH 值升高,钢沉淀率逐渐增大,当 pH = 4.0 时,钢沉淀率为 93.55%。pH 值在 3~4 之间时,沉钢率显著增加,主要是溶液中除了发生锌粉置换反

应外,还存在中和沉钢反应并生成氢氧化钢沉淀。继续提高终点 pH 值对沉钢效率影响不大,反而会出现锌粉消耗量增加,沉钢渣渣量变大和渣中杂质元素增加等问题,不利于后续钢的分离提纯。

因此,为提高钢的沉淀率,减少锌粉消耗,减少沉钢渣渣量,本试验的终点 pH 值控制在 4.0 为宜。

2.2 温度对沉钢的影响

在终点 pH 值 4.0、反应时间 1.5 h、搅拌速度 300 r/min、锌粉加入量 6 g/L 的条件下,考察不同反应温度对沉钢效果的影响,试验结果如图 2 所示。

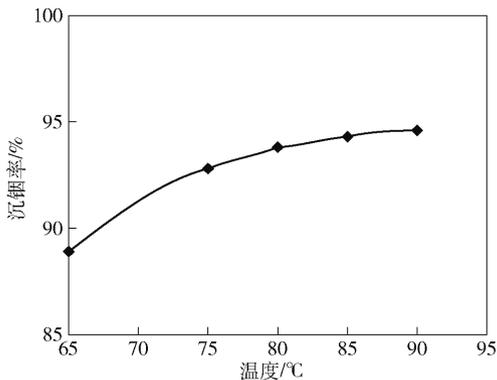


图 2 温度对沉钢率的影响

由图 2 可知,随着温度升高,沉钢率也逐渐升高,说明升高温度有利于钢离子的沉淀。当温度为 80 °C 时,沉钢率为 94.82%,继续升高温度,对沉钢率影响不明显,可能与反应后期溶液中钢离子浓度低、扩散变慢等沉钢动力学过程有关。另外,过多升高温度还会增加锌粉消耗,增加冶炼成本。因此,反应温度控制在 80 °C 为宜。

2.3 锌粉加入量对沉钢的影响

在终点 pH 值为 4(采用 30% 的硫酸溶液调节终点 pH 值)、温度 80 °C、反应时间 1.5 h、搅拌速度 300 r/min 的条件下,考察不同锌粉加入量对沉钢效果的影响,试验结果如图 3 所示。

由图 3 可知,随着溶液中锌粉加入量的增加,沉钢率明显升高。当锌粉加入量为 8 g/L 时,沉钢率为 97.32%;继续增加锌粉用量,对沉钢率虽有提高,但会导致沉钢渣渣量增加,影响渣中钢含量,不利于后续钢的提纯。因此,为降低锌粉消耗,减少渣量,本试验选择锌粉加入量 8 g/L 为宜。

2.4 较佳工艺参数验证试验

上文单因素试验确定的较佳置换沉钢条件为:锌粉加入量 8 g/L,终点 pH 值 4,温度 80 °C,反应时

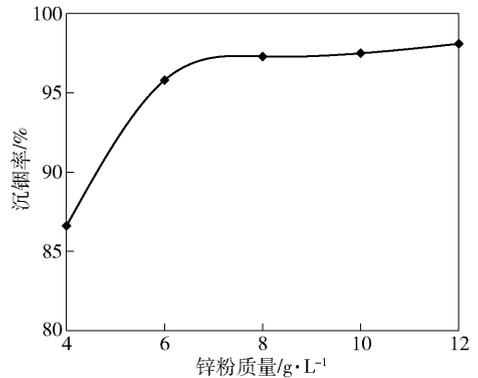


图 3 锌粉质量对沉钢效果影响

间 1.5 h,搅拌速度 300 r/min。在此条件下,进行三次平行验证试验,结果如表 2 所示。

表 2 沉钢后液、沉钢渣化学成分

试验编号	沉钢后液含 Zn(g/L)	沉钢后液含 In(g/L)	沉钢渣成分/%			沉钢率/%
			In	Fe	Zn	
1	98.46	0.003 1	2.24	2.18	33.22	97.32
2	96.12	0.003 3	2.12	1.79	31.29	97.45
3	97.87	0.002 9	2.08	1.87	32.72	96.91
平均值	97.48	0.003 1	2.15	1.95	40.41	97.23

由表 2 可知,在较佳沉钢条件下,锌粉置换沉钢重复效果较好,平均沉钢率达到 97.23%,渣中的钢含量平均值 2.15%,实现了钢的富集。

3 赤铁矿法除铁试验

除铁原料液主要化学成分:Zn 101.31 g/L, Fe 12.28 g/L, In 0.002 6 g/L,溶液中的铜、砷几乎全部进入富钢渣。采用赤铁矿法对沉钢后液进行除铁,将铁富集在铁渣中,实现资源化利用的目的。

根据 CHENG 等^[15-16]的研究结果并结合本试验溶液的实际成分,选择在温度 200 °C、反应时间 180 min、氧分压 0.3 MPa、搅拌转速 500 r/min 的条件下,进行赤铁矿法除铁平行试验,结果见表 3。

表 3 除铁率及渣中元素含量

试验编号	除铁率/%	赤铁矿渣金属成分/%		
		Fe	Zn	S
1#	96.83	60.05	0.68	1.92
2#	97.41	60.69	0.74	1.77
平均值	97.12	60.37	0.71	1.84

由表 3 可知,高温条件下赤铁矿法除铁率高,渣

中金属铁损失少,渣中硫含量与赤铁矿的比表面积和硫酸根离子吸附有关^[15]。为确定赤铁矿渣的物相组成,对上述两个试验渣样进行物相检测分析,结果如图4所示。

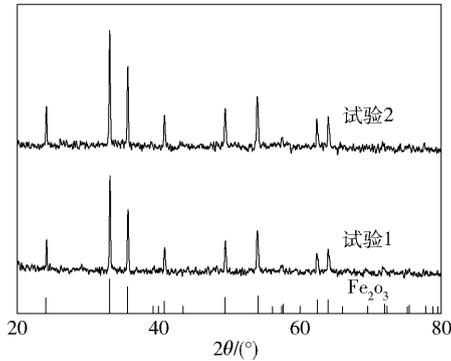


图4 赤铁矿渣 XRD 谱图

由图4可知,试验1、试验2两个物相的特征峰与赤铁矿的特征峰完全匹配,渣中并未发现其他化合物。说明沉铁渣中只有赤铁矿存在,赤铁矿渣可作为原料出售给水泥厂。

4 结论

为回收湿法炼锌中浸渣中的钢,并综合利用沉钢后液中的铁资源,本文采用锌粉沉钢-赤铁矿除铁工艺对预处理后的硫酸锌溶液进行了试验,得出以下结论。

1) 沉钢试验结果表明,在锌粉加入量 8 g/L、终点 pH 值 4、温度 80 °C、反应时间 1.5 h、搅拌速度 300 r/min 的条件下,溶液平均沉钢率为 97.23%,获得平均钢含量 2.15% 的富钢渣。

2) 赤铁矿除铁试验表明,在温度 200 °C、反应时间 180 min、氧分压 0.3 MPa、搅拌转速 500 r/min 的条件下,溶液沉铁率达到 97.12% 以上,沉铁渣中铁、硫含量分别为 60.37% 和 1.84%,该沉铁渣(赤铁矿渣)可作为原料出售给水泥厂。

Indium enrichment and iron resource recycling of neutral leaching residue

WANG Yi-zhao¹, HE Gui-xiang¹, JIANG Xue-xian¹, FAN Kuang-sheng¹, PAN Cai-jian²

(1. Nanning Branch of Guilin University of Technology, Nanning 530001, China;

2. Guangxi Baikuang Aluminum Co. Ltd., Baise 533000, China)

Abstract: In the process of zinc hydrometallurgy, most of indium in zinc concentrate is left in the neutral leaching residue. Compared with other In recovery processes, the In replacement & precipitation method boasts such advantages as small amount of In precipitation residue and high In content in the residue; however, the Fe content in the

(下转第 89 页)

[参考文献]

- [1] 冷国琴,陶天一,杨依帆,等.从含钢废料中回收 In 的研究进展[J].环境工程,2021,39(5):142-149.
- [2] 依健桃,黄瀚.ITO 废靶回收再生技术[J].中国资源综合利用,2005(2):14-16.
- [3] 冯强,魏昶,邓志敢,等.高铁硫酸锌浸出液中钢的富集[J].稀有金属,2014,38(4):687-692.
- [4] LI Shi Q, TANG Motang, HE Jing, et al. Extraction of indium from indium-zinc concentrates [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(6): 1448-1454.
- [5] 何静,王小能,鲁君乐,等.含铜低酸浸出液中富集钢的研究[J].矿冶工程,2012,32(1):77-80,83.
- [6] 陈淑梅,魏昶,陈冬英,等.从硬锌渣浸出液中富集钢[J].湿法冶金,2016,35(5):427-431.
- [7] 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.
- [8] DE L C M J E, CENICEROS G A E, MORTON B O, et al. Recovery of indium from jarosite residues of zinc refinery by a hydrometallurgical process[J]. Hydrometallurgy, 2021(2):105697.
- [9] ZHANG Y, JIN B, MA B, et al. Separation of indium from lead smelting hazardous dust via leaching and solvent extraction [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(3): 2182-2188.
- [10] 俞小花,谢刚,王吉坤,等.从含钢加压浸出液中和沉淀铜[J].有色金属,2008(1):71-73.
- [11] 张国华,朱北平,陈先友,等.湿法炼锌中锌铁分离方法与运用探讨[J].有色金属(冶炼部分),2021(2):20-26.
- [12] 戴江洪,秦明晓.赤铁矿除铁工艺在锌冶炼生产中的应用[J].中国有色冶金,2020,49(2):1-4.
- [13] 邓志敢,魏昶,朱北平,等.工艺参数对湿法炼锌赤铁矿法沉铁行为的影响[J].矿冶,2020,29(2):49-53,116.
- [14] 李存兄,夏力,熊甲成,等.湿法炼锌赤铁矿法沉铁过程机理分析[J].中国有色冶金,2020,49(5):22-27.
- [15] CHENG T C M. Production of hematite in acidic zinc sulfate media[D]. Canada, Materials Engineering McGill University, 2002: 228-245.
- [16] LI C, DENG Z, CHANG W, et al. Production of low-sulfur hematite by hydrothermal oxydrolisis of ferrous sulfate[J]. Hydrometallurgy, 2018, 178:294-300.