

引文格式:俞凌飞,朱北平,陈先友,等. 锌冶炼酸浸渣浸出液高温矿化锌铁分离研究[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(1): 92-99.
YU Lingfei, ZHU Beiping, CHEN Xianyou, et al. Separation of zinc and iron from leaching solution of zinc smelting acid leaching residue by high temperature mineralization[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(1): 92-99.

锌冶炼酸浸渣浸出液高温矿化锌铁分离研究

俞凌飞, 朱北平, 陈先友, 张泽林, 世仙果

(云锡文山锌铜冶炼有限公司, 云南 文山 663700)

[摘 要] 某冶炼企业采用锌酸浸渣锌精矿协同浸出-气相硫化-高温矿化除铁的处理技术路线处理锌酸浸渣, 气相硫化后, 酸浸渣中的铜、铜等有价金属硫化沉淀后富集于渣中, 溶液仅含有 Zn^{2+} (90 g/L 左右) 和 Fe^{2+} (25 g/L 左右), 需进行锌、铁分离。本文以锌酸浸渣锌精矿协同浸出液经气相硫化后的溶液 (简称为硫化后液) 为研究对象, 在分析 Zn-Fe-S- H_2O 系电位-pH 图的基础上, 考察了反应温度、时间、溶液初始 pH、 SO_4^{2-} 浓度对铁沉淀行为的影响, 并对矿化铁渣的品质、物相和微观形态进行了分析。结果表明, Fe_2O_3 在高酸条件下拥有较高的稳定性, 当反应温度 $> 150^\circ\text{C}$ 时能有效破坏 Fe^{3+} 的络合水化作用, 使铁以 Fe_2O_3 的形态析出, 增加硫酸盐浓度可进一步降低 Fe_2O_3 的溶解度; 在反应时间 4 h、反应温度 190°C 、溶液初始 pH=4、 SO_4^{2-} 浓度 < 280 g/L 的条件下, 铁脱除率达 89.19%, 锌损失率 $< 0.2\%$, 实现了锌酸浸渣浸出液中锌的有效分离; 矿化铁渣中含铁 $> 60\%$, 杂质较少, 外形呈致密、细小颗粒状, 可作为回收铁的原料。

[关键词] 锌冶炼; 锌酸浸渣浸出液; 高温矿化; 赤铁矿; 锌铁分离; 物相转化; 铁脱除率; 锌损失率

[中图分类号] TF813; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2026)01-0092-08

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.01.011

0 引言

传统锌浸出渣通常采用回转窑、侧吹炉等火法工艺处理, 产出含锌 50%~70% 的次氧化锌粉, 但火法工艺存在能耗高、废渣多、环境不友好等问题^[1]。部分企业采用热酸浸出工艺, 但该工艺存在锌、铜、铜等有价金属浸出率低以及锌铁分离困难的问题^[2]。热酸浸出液的锌铁分离方法有针铁矿法、黄钾铁矾法、赤铁矿法, 目前运用较多的是针铁矿法和黄钾铁矾法, 这两种方法产出的铁渣含锌高(5%左右)、含铁低(30%~38%), 铁无法资源化利用, 仍需火法处理^[3,4]。

基于上述问题, 某冶炼企业采用锌酸浸渣锌精矿协同浸出-气相硫化-高温矿化除铁的处理技术路线处理锌酸浸渣, 即在强化浸出锌酸浸渣中有价金属的同时, 利用锌精矿的还原性将溶液中的三价铁离子还原为二价铁离子, 便于后续气相硫化沉铁和高温矿化沉铁^[5]。锌酸浸渣中通常含有铜、铜等有价金属, 其在锌酸浸渣锌精矿协同浸出过程中被同步浸出到溶液中, 且在硫化沉淀后富集于渣中, 溶液仅含有 Zn^{2+} (90 g/L 左右) 和 Fe^{2+} (25 g/L 左右), 需进行锌、铁分离, 即采用高温矿化沉铁工艺实现锌的综合回收 (返回中性浸出系统) 和铁的资源化利用 (产出赤铁矿产品)^[6,7]。

本文以锌酸浸渣锌精矿协同浸出液经气相硫化后的溶液 (简称为硫化后液) 为对象, 以高温 (200°C) 水溶液体系下 Zn-Fe-S- H_2O 系电位-pH 图为依据, 分析沉铁渣中不同物相间的物相转化条件及转化机理, 明确不同温度和酸度条件下赤铁矿的热力学稳定区域; 并对不同条件下反应产生的矿化

[收稿日期] 2025-08-20 [修订日期] 2025-10-09

[录用日期] 2025-10-11 [出版日期] 2026-02-01

[第一作者] 俞凌飞 (1987—), 硕士, 高级工程师, 从事高铁复杂锌精矿冶炼技术与生产管理。

[通信作者] 陈先友 (1990—), 学士, 高级工程师, 从事高铁复杂锌精矿冶炼技术与生产管理。

[基金项目] 云南省重大科技专项计划 (202302AB080014)。

铁渣、除铁后液的化学成分和物相组成进行分析,考察除铁效果及矿化铁渣品质,优选工艺参数。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

由于硫化后液含酸较高,会抑制铁的矿化沉淀,需进行预处理。采用浆化焙砂中和的方式将硫化后液中的游离酸中和至pH=4.0,中和后液即为锌铁分离前液,其化学成分分析结果见表1。表1数据表明,锌铁分离前液所含主要金属元素为锌、铁、镁、锰等,其他元素微量。

表1 锌铁分离前液主要金属成分分析

Table 1 Main metal element content in the liquid before zinc iron separation

成分	Zn	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cu	As	In	Mg	Mn
含量/(g·L ⁻¹)	90.73	24.06	0.44	0.000 7	0.021	0.005 5	15.98	4.23

1.2 试验装置及试剂

1) 试验装置。试验用到的主要设备包括5 L磁力驱动高压反应釜(威海化工机械有限公司)、电子称、量筒若干、烧杯若干、中性滤纸、101-I型号的电热鼓风干燥箱(北京市永光明医疗仪器厂)、旋片式真空泵(2XZ-4型,浙江黄岩天龙真空泵厂)。

2) 试验试剂。试验中用到的主要试剂有氧气(O₂>95%)、SH920絮凝剂由云南某炼锌企业提供。

1.3 试验方法

1) 将锌铁分离前液装入高压反应釜中,密封好高压反应釜,并将温度设置到反应需要的温度,开始加温,控制反应温度的变化范围±2.0℃。

2) 控制搅拌强度,并通入氧气,在试验规定的条件下进行高温矿化除铁,实时监测锌铁分离的温度。

3) 反应结束后,降温、降压,并开釜,并进行液固沉降分离,矿浆采用旋片式真空泵趁热抽滤。

4) 滤液送化验分析,滤渣由等体积去离子水洗涤除去可溶性离子后置于101-I型号的电热鼓风干燥,保持恒温进行干燥(温度55℃)12 h后,制样称重、送化验分析。

5) 采用ICP-OES仪器、原子吸收和容量法检测矿化除铁渣和除铁后液中锌、铁元素含量,并采用X射线衍射仪对矿化除铁渣进行物相分析。为了减

少化验分析误差对试验结果的影响,锌的损失率以渣中含锌计算,铁的脱除率以溶液含铁变化进行计算,见式(1)(2)。

$$\eta_{\text{Zn}} = \frac{m_1 \times \omega_1}{C_1 \times V_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_{\text{Fe}} = 1 - \frac{C_2 \times V_2 + C_3 \times V_3}{C'_1 \times V_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: 锌损失率表示为 η_{Zn} ,%; 铁脱除率表示为 η_{Fe} ,%; 矿化铁渣质量表示为 m_1 ,g; 矿化铁渣含锌质量分数为 ω_1 ,%; 除铁前液中锌离子的质量浓度表示为 C_1 ,g/L; 除铁前液中铁离子的质量浓度表示为 C'_1 ,g/L; 除铁前液的体积表示为 V_1 ,L; 除铁后液中铁离子的质量浓度表示为 C_2 ,g/L; 除铁后液的体积表示为 V_2 ,L; 矿化铁渣洗液中铁离子的质量浓度表示为 C_3 ,g/L; 矿化铁渣洗液的体积表示为 V_3 ,L。

2 试验机理及试验条件的确定

为了研究复杂溶液中的硫酸锌和硫酸亚铁在高温氧化条件下的物种分布,利用Thermo-Calc 计算软件绘制高温体系下Zn-Fe-S-H₂O系电位-pH图(图1)^[8]。硫酸亚铁-硫酸锌-硫酸-水四元系中的溶液成分较为复杂,溶液离子浓度大,各元素与铁离子关系复杂,在非还原条件下,较低酸度时Fe₂O₃和Zn²⁺稳定存在,较高酸度时Fe₂O₃分解成Fe³⁺。当控制氧化还原电位在(B)区域内时,锌以Zn²⁺形态进入溶液,而铁以Fe₂O₃形态保留在渣中。

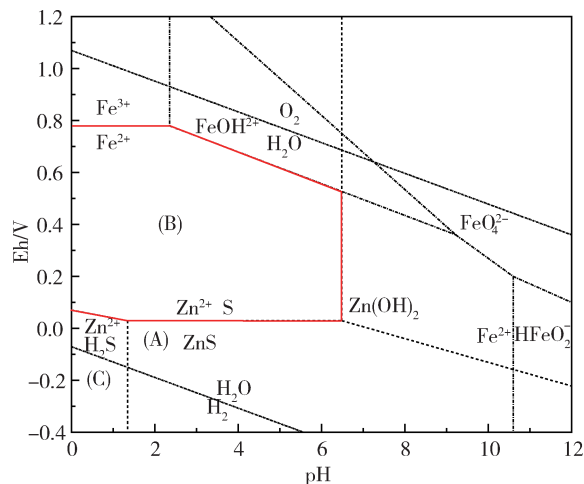


图1 Zn-Fe-S-H₂O系电位-pH图(180℃)

Fig. 1 Potential pH diagram of Zn-Fe-S-H₂O system (180℃)

由文献[9]可知,图2为 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系平衡状态图 100°C 和 150°C 时包括以下物相: Fe_2O_3 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SO}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。当温度为 100°C 时,赤铁矿稳定

存在于溶液中,可以允许 SO_4^{2-} 最大浓度为 4.58 g/L ,其对应的硫酸浓度为 59.6 g/L ;温度升高至 150°C 时,体系内的平衡共存相逐渐减少, Fe_2O_3 相的稳定区间也逐渐增大,溶液内开始析出 Fe_2O_3 ;当溶液温度 $>150^\circ\text{C}$, SO_4^{2-} 含量增加至 6.10 g/L ,溶液中只有 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ 和赤铁矿可以稳定存在^[10,11]。

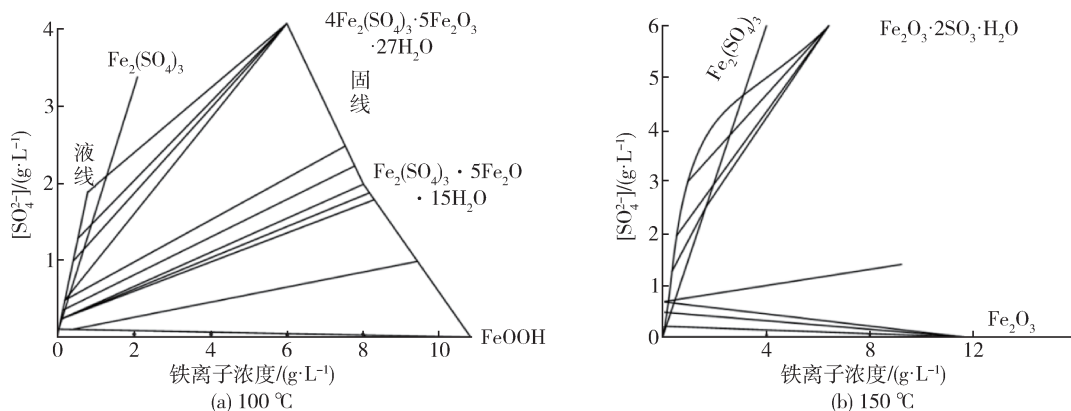


图2 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系平衡状态图

Fig. 2 Equilibrium state diagram of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system

赤铁矿法除铁过程中不断有 H_2SO_4 产生,在强酸条件下赤铁矿会溶解,随着 H^+ 的积累必须考虑赤铁矿的溶解度,反应方程式如(3)所示^[12]。硫化后液的主要成分是 ZnSO_4 、 MgSO_4 和 FeSO_4 ,尽管在赤铁矿法除铁的温度条件下这些硫酸盐溶解度较低,但随着温度的升高 ZnSO_4 、 MgSO_4 和 FeSO_4 的结晶率升高。在 $\text{FeSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系中^[13],当温度高于 170°C 时, ZnSO_4 和 MgSO_4 的存在可降低 FeSO_4 的结晶率,但每种硫酸盐对赤铁矿的溶解度影响不同,且总体而言,随着硫酸盐含量的增加赤铁矿的溶解度将降低,赤铁矿的热力学稳定区域扩大,同时会导致体系中物种分布的改变。

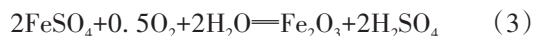


图3为 200°C 下产物中的S含量与溶液中 Zn^{2+} 浓度的关系图。由图可知,当溶液中 Zn^{2+} 浓度为 100 g/L 时,铁离子在溶液中的存在形态会发生变化,络合物 $\text{FeSO}_4\text{HSO}_4^0$ 在溶液中占主导,而络合物 FeHSO_4^{2+} 显著降低,且在此条件下溶液中的锌离子主要以络合物 ZnSO_4^0 及游离的 Zn^{2+} 状态存在。 Zn^{2+} 的引入导致溶液体系中的pH值急剧升高,促进了反应(3)向右进行,从而导致赤铁矿的溶解度降低。

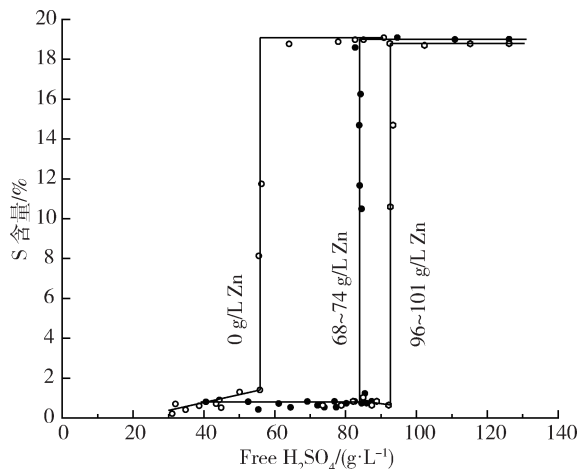


图3 200°C 下产物中的S含量与溶液体系的 Zn^{2+} 浓度的关系

Fig. 3 Relationship between S content in the product at 200°C and zinc ion concentration in the solution system

3 试验因素影响及分析

3.1 反应时间对高温矿化锌铁分离过程的影响

在反应温度 180°C ,溶液初始pH为3, SO_4^{2-} 浓度 260 g/L 的条件下,考察反应时间对锌铁分离过程的影响。结果见图4、图5。由图可知,反应温度对铁

脱除率、锌损失率和矿化铁渣品质的影响较大。当反应时间为4 h时,铁脱除率为88.42%,锌损失率为0.27%,矿化铁渣含铁为60.06%,矿化铁渣含硫为2.60%;总体来看,延长反应时间能明显提高铁的脱除率和矿化铁渣的质量,并能适量降低矿化铁渣的含锌含硫,但当反应时间超过6 h时,铁的脱除率及矿化铁渣质量出现轻微下降,当反应时间为6 h时,铁脱除率为87.56%,锌的损失率为0.28%,矿化铁渣含铁为59.24%,矿化铁渣含硫为2.8%;上述试验结果表明,在给定试验条件下,铁的水解析出反应速率较快。反应初期大量铁迅速水解并释酸,铁的脱除率在反应1 h内即升高到一个较高水平,此过程同时造成铁渣周围局部酸度过高,促使生成碱式硫酸铁(FeOHSO_4),降低了矿化铁渣的纯度。碱式硫酸铁(FeOHSO_4)可以视为硫酸铁($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)向赤铁矿(Fe_2O_3)过渡的中间产物^[14]。随着反应时间的延长,碱式硫酸铁相逐渐向赤铁矿相转变。然而,当反应时间过长时,体系整体酸度升高,将导致部分矿化的铁渣发生返溶。综上可知,反应时间控制在4~5 h为宜。

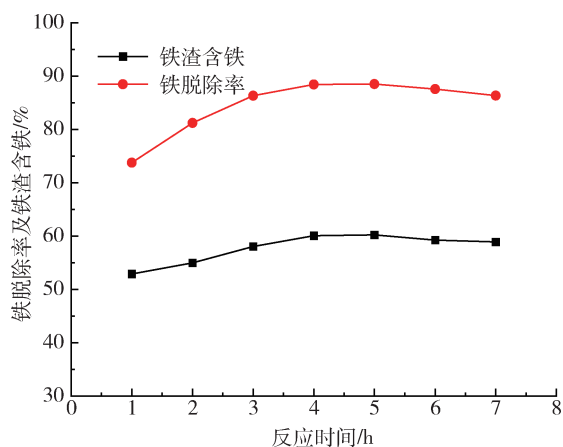


图4 反应时间对铁脱除率、矿化渣含铁的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on iron removal rate and iron content in mineralized residue

3.2 反应温度对高温矿化锌铁分离过程的影响

反应时间4 h,在溶液初始pH为3, SO_4^{2-} 浓度260 g/L的条件下,考察反应温度对铁脱除率、锌损失率和矿化铁渣质量的影响,结果见图6、图7。当反应温度为190℃时,铁脱除率为89.38%,锌损失率为0.30%,矿化铁渣含铁为61.14%,矿化铁渣含硫为2.6%。总体来看,提高反应温度能提高铁的脱除

率和矿化铁渣的质量,并能降低矿化铁渣的含锌含硫,但当反应温度超过200℃时,铁的脱除率及矿化铁渣质量提升并不明显。从以上试验可以看出,温度的升高可促使碱式硫酸铁和铁矾相向赤铁矿相转化,同时减少锌等杂质元素的夹带,从而提高矿化铁渣的品质,但过高的温度使工艺系统的能耗升高,具体参数选择时应做好平衡,按上述试验结果,反应温度控制在190℃较适宜。

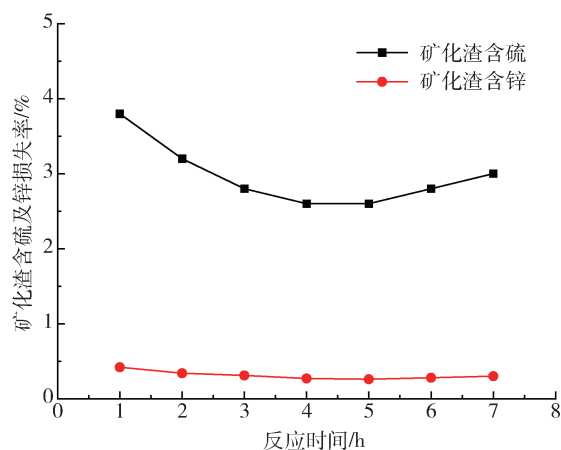


图5 反应时间对锌损失率、矿化渣含硫的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on zinc loss rate and sulfur content in mineralized residue

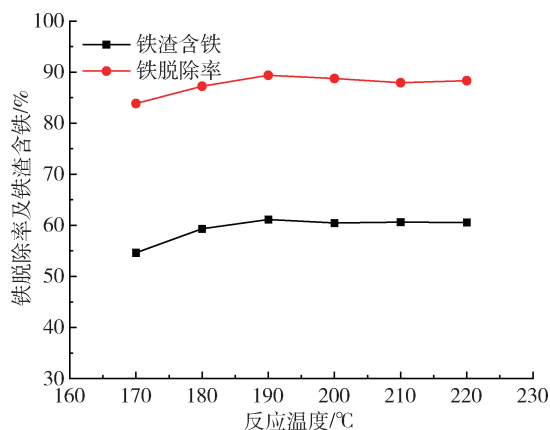


图6 反应温度对铁脱除率、矿化渣含铁的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on iron removal rate and iron content in mineralized residue

3.3 溶液初始pH值对高温矿化锌铁分离过程的影响

在反应温度190℃,反应时间4 h, SO_4^{2-} 浓度260 g/L的条件下,考察溶液初始pH对铁脱除率、锌损失率和矿化铁渣质量的影响,结果见图8、图9。

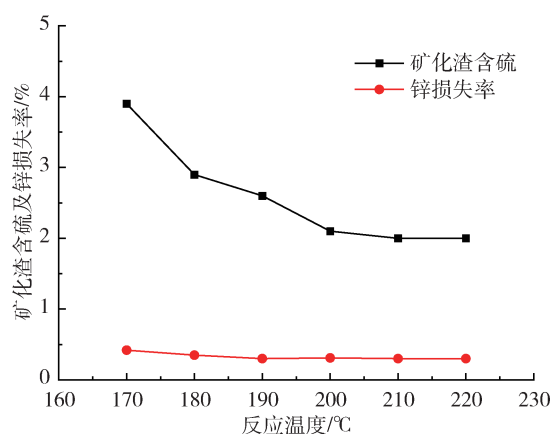


图7 反应温度对锌损失率、矿化渣含硫的影响

Fig. 7 Effect of reaction temperature on zinc loss rate and sulfur content in mineralized residue

前液 pH=5 时,铁脱除率达到 88.14%,锌损失率为 0.44%,矿化铁渣含铁为 57.22%,矿化铁渣含硫为 3.6%;但前液 pH>5 时,易于出现锌的水解,在 pH<3 时,铁脱除率较低,矿化铁渣含铁较低,这主要是由于反应初始酸度较高易形成碱式硫酸铁,在铁渣后续的晶型长大过程中碱式硫酸铁会被生成的赤铁矿相包裹,导致洗涤效果下降;另外较高的初始酸度也将导致除铁后液的酸度上升,造成反应(3)平衡向左迁移^[15]。在 pH>4 时,除铁率和矿化铁渣含铁也出现轻微下降,这可能是反应初期低温状况下铁的水解造成,导致其他相的铁水解沉淀物混入渣中。从上述试验看,前液 pH 控制在 3~4 区间内,比较有利于提高铁脱除率和矿化铁渣质量,并适当降锌损失率低。溶液初始 pH 为 4 时铁脱出率为 87.77%,铁渣中铁、锌、硫的含量分别为 60.96%、0.28%、2.9%。

3.4 溶液 SO_4^{2-} 浓度对高温矿化锌铁分离过程的影响

湿法炼锌为硫酸盐体系,反应前溶液离子浓度 SO_4^{2-} 总浓度作为标准的。在反应温度 190℃,反应时间 4 h,溶液初始 pH 为 4 的条件下,考察溶液 SO_4^{2-} 浓度对铁脱除率、锌损失率和矿化铁渣质量的影响。结果见图 10、图 11。在前液 SO_4^{2-} 浓度为 200 g/L 时,铁脱除率为 92.11%,锌的损失率为 0.28%,矿化铁渣含铁为 62.79%,矿化铁渣含硫为 1.8%;前液 SO_4^{2-} 浓度为 280 g/L 时,铁脱除率为 88.34%,锌的损失率为 0.35%,矿化铁渣含铁为 60.32%,矿化铁渣含硫为 2.6%。从上述试验来看,溶液 SO_4^{2-} 总浓度

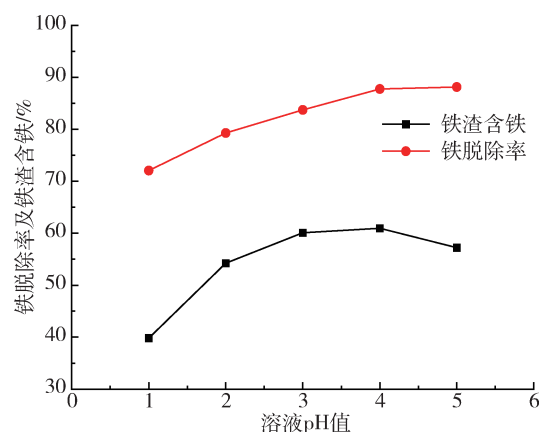


图8 溶液 pH 对铁脱除率、矿化渣含铁的影响

Fig. 8 The effect of solution pH on iron removal rate and iron content in mineralized residue

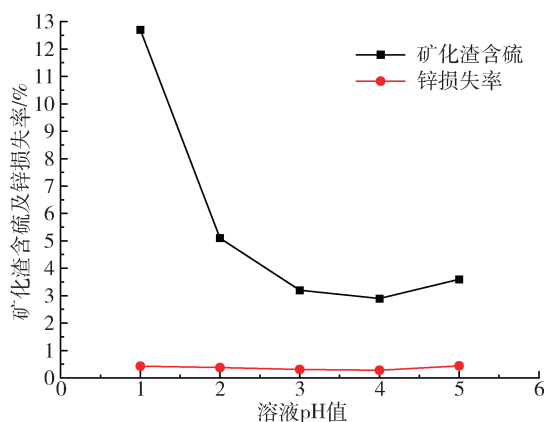


图9 溶液 pH 对锌损失率、矿化渣含硫的影响

Fig. 9 The effect of solution pH on zinc loss rate and sulfur content in mineralized residue

越高,除铁率越低,矿化铁渣含铁越低,当溶液 SO_4^{2-} 浓度<280 g/L 时,对上述指标影响不大,这主要是由于前液反应初始浓度越高,部分硫酸盐在高温下溶解度降低,会在铁渣上吸附析出,同时也会促进一部分铁矾相的生成,造成矿化铁渣质量的下降。从上述试验看,前液 SO_4^{2-} 浓度控制在 280 g/L 以内,有利于提高铁脱除率和矿化铁渣质量,并适当降锌损失率低。但在生产过程中,溶液 SO_4^{2-} 浓度受整个湿法系统酸根平衡的影响,过低的 SO_4^{2-} 浓度将影响系统的流转和成本,故应注意保证系统总体 SO_4^{2-} 浓度。

3.5 综合验证试验

结合单因素试验结果,高温矿化锌铁分离过程最优条件为反应时间 4 h、反应温度 190℃、前液 pH=

4、溶液 SO_4^{2-} 浓度 $< 280 \text{ g/L}$, 按照上述试验条件进行综合性验证试验, 试验后矿浆进行液固分离, 所得的浸出残渣经 1:1 纯水洗涤后, 将所得矿化铁渣和除铁后液进行元素分析, 结果列于表 2。

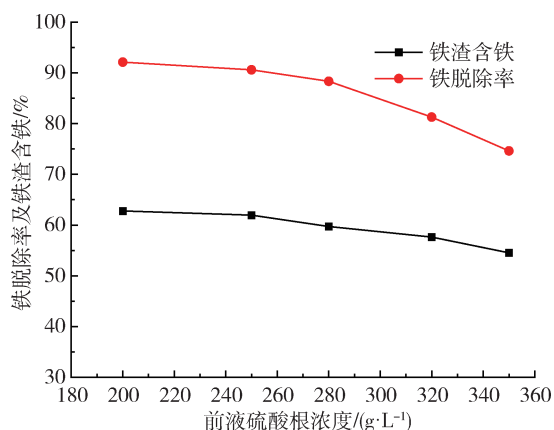


图 10 溶液 SO_4^{2-} 浓度对铁脱除率、矿化渣含硫的影响

Fig. 10 The effect of precursor sulfate concentration on iron removal rate and iron content in mineralized residue

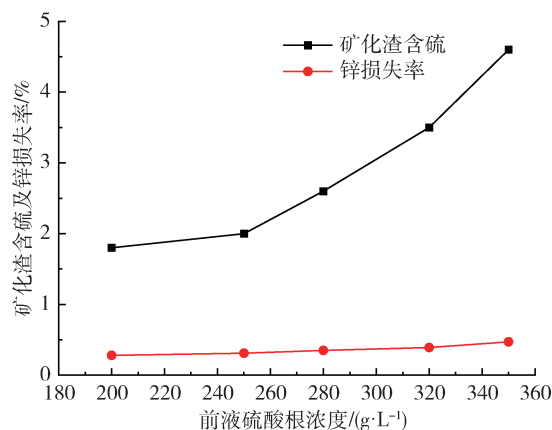


图 11 溶液 SO_4^{2-} 浓度对锌损失率、矿化渣含铁的

Fig. 11 The effect of precursor sulfate concentration on zinc loss rate and sulfur content in mineralized residue

由表 2 可知, 高温矿化锌铁分离过程中, 浸出液中锌等主要金属被留在溶液中, 而铁元素被氧化, 经高温矿化沉淀进入矿化铁渣中, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} [16]。对矿化铁渣进行 XRD 检测和扫描电子显微镜 (SEM) 检测, 其检测结果如图 12、图 13 所示, 由检测图谱可知, 矿化铁渣主要组分为 Fe_2O_3 、少量铁矾

以及微量的可溶物等。矿化铁渣外形为致密、细小颗粒状。试验结果表明, 铁脱除率达 89.19%, 锌损失率 $< 0.2\%$, 矿化铁渣含铁 $> 60\%$, 实现了锌、铁的高效分离; 矿化铁渣可作为炼铁或建材原料使用, 除铁后液则可返回浸出系统使用。

表 2 矿化铁渣和除铁后液的主要化学成分

Table 2 Main chemical composition analysis of mineralized iron residue and iron removal liquid

元素	Zn	Fe	S	Ca	As	Mg
矿化铁渣/ %	0.47	60.69	2.20	0.80	0.06	0.12
元素	Zn	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mg	As	H_2SO_4
除铁后液/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	92.30	未检出	2.60	14.27	0.010	36.00

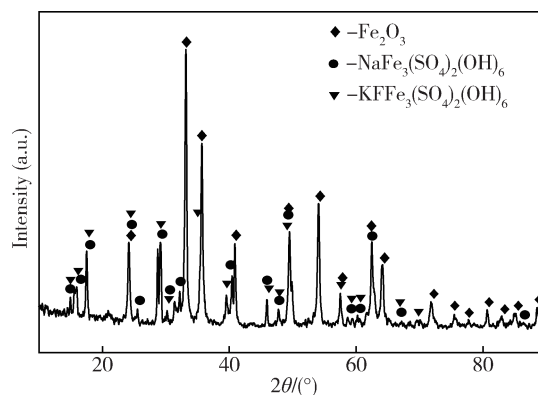


图 12 矿化铁渣 XRD 图谱

Fig. 12 XRD analysis spectrum of mineralized iron residue

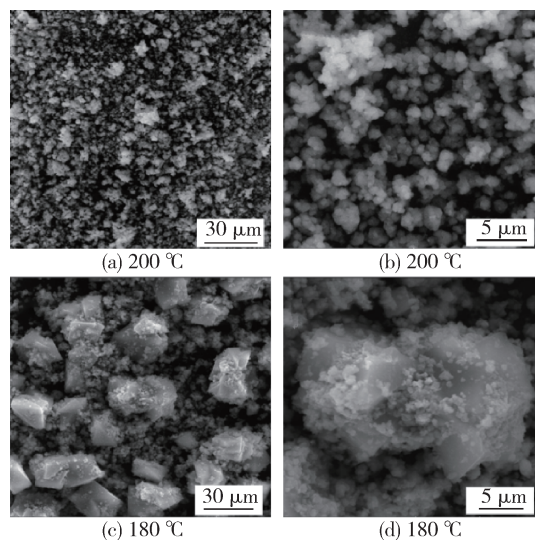


图 13 矿化铁渣扫描电子显微镜检测照片

Fig. 13 SEM image of mineralized iron residue

4 结论

针对锌浸出渣资源回收利用过程中锌铁分离困难的问题,本文以锌酸浸渣锌精矿协同浸出液经硫化处理后的溶液(除铁前液)作为原料,采用高温矿化工艺进行沉铁。研究以200℃体系下Zn-Fe-S-H₂O系电位-pH图为依据,确定了试验条件,并分析了100℃和150℃条件下的Fe₂O₃-SO₃-H₂O系平衡状态图,厘清了试验条件下含铁物相的转变机制,并考察了工艺条件对铁脱除率、锌损失率和矿化铁渣品质的影响,得到以下主要结论。

1) Zn-Fe-S-H₂O系电位-pH图分析表明,采用氧气作为氧化剂,在适当高温下进行反应,锌等金属被留在溶液中,而Fe²⁺被氧化为Fe³⁺后被矿化析出进入矿化渣中,可以实现硫化后液中锌铁分离。

2) Fe₂O₃-SO₃-H₂O系平衡状态图分析表明,Fe₂O₃在高酸条件下拥有较高的稳定性,通过施加高温条件(>150℃),能有效促进含铁物相向Fe₂O₃形态转化,使铁以Fe₂O₃的形态析出。并且硫酸盐(ZnSO₄、MgSO₄)浓度的增加将促使Fe₂O₃的溶解度进一步降低。

3) 单因素试验结果表明,在反应时间4 h、反应温度190℃、除铁前液初始pH=4、SO₄²⁻浓度<280 g/L的条件下,铁脱除率达到89.19%,锌损失率<0.2%,矿化铁渣含铁>60%,较好实现了锌、铁的高效分离。

4) 检测分析结果表明,矿化铁渣主要组分为Fe₂O₃、少量铁矾以及微量的可溶物等,矿化铁组分简单,杂质较少,外形呈致密、细小颗粒状,可作为炼铁原料外售。

[参考文献]

- [1] 冉厚建,张国华,李云,等. 锌冶炼高铁酸浸渣预酸化-二氧化硫还原浸出研究[J]. 绿色矿冶, 2024, 40(1): 40-43.
RAN Houjian, ZHANG Guohua, LI Yun, et al. Study on pre-acidification and SO₂ reduction leaching of high-iron acid leaching slag in zinc smelting [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(1): 40-43.
- [2] 傅永良. 高钢锌精矿非矾渣提锌钢及除铁新工艺实验研究[D]. 中南大学, 2009.
FU Yongliang. Study on a new process for extracting zinc and indium from high-iron-zinc concentrate and removing iron from the non-feathered sludge[D]. Central South University, 2009.
- [3] 岳明,孙宁磊,邹兴,等. 锌浸出液三价铁直接水解赤铁矿法除铁的探讨[J]. 中国有色冶金, 2012, 41(4): 80-85.
YUE Ming, SUN Ninglei, ZOU Xing, et al. The discussion on hydrolysis precipitation of ferric oxide directly from ferric-ion rich zinc leachate [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012, 41(4): 80-85.
- [4] 徐采栋,林蓉,汪大成. 锌冶金物理化学[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1979: 266-267.
XU Caidong, LIN Rong, WANG Dacheng. Physical chemistry of zinc metallurgy [M]. Shanghai: shanghai scientific technical publishers, 1979: 266-267.
- [5] 付中梦,邓志敢,魏昶,等. 锌精矿的还原作用及在H₂SO₄-Fe₂(SO₄)₃体系中的溶解行为[J]. 有色金属工程, 2019, 9(1): 48-55.
FU Zhongmeng, DENG Zhigan, WEI Chang, et al. Reduction of zinc concentrate and the dissolution behavior in H₂SO₄-Fe₂(SO₄)₃ system[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019, 9(1): 48-55.
- [6] 郑宇,邓志敢,樊刚,等. 二氧化硫还原分解铁酸锌及锌浸渣工艺[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(1): 170-178.
ZHENG Yu, DENG Zhigan, FAN Gang, et al. Reductive decomposition of zinc ferrite and zinc residues by sulfur dioxide [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(1): 170-178.
- [7] CHENG T C, DEMOPOULOS G P, SHIBACHI Y, et al. The precipitation chemistry and performance of the Akita hematite process—an integrated laboratory and industrial scale study [J]. Electrometallurgy and Environmental Hydrometallurgy, 2003 (5): 1657-1674.
- [8] 刘光启,马连湘,刘杰. 化学化工物性数据手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2002: 408.
LIU Guangqi, MA Lianxiang, LIU Jie. Chemical and physical data handbook for chemical engineering and chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 408.
- [9] POSNJAK E, MERWIN H E. The system Fe₂O₃-SO₃-H₂O [J]. Journal of the American Chemical Society, 1922, 44(9): 1965-1994.
- [10] SASAKI K, OOTSUKA K, TOZAWA K. Hydrometallurgical studies on hydrolysis of ferric sulfate solutions at elevated temperatures II Equilibrium diagram in the system Fe₂O₃-SO₃-H₂O at elevated temperatures [J]. Shigen to Sozai, 1993, 109 (11): 871-877.
- [11] KOBYLIN Petri, KASKIALA Toni, SALMINEN Justin. Modeling of FeSO₄-H₂O-H₂SO₄ and Fe₂(SO₄)₃-H₂O-H₂SO₄ Systems for Metallurgical Applications [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007, (46): 2601-2608.
- [12] CHENG C. Production of hematite in acidic zinc sulphate media [D]. Canada, McGill University, 2002: 29.
- [13] PAPANGELAKIS V. G., BLAKEY B. C., LIAO H. Hematite solubility in sulphate process solutions [C]// Proceedings of the

- International Symposium on Hydrometallurgy'94, Cambridge, United kingdom, July 1-15, 1994: 159-175.
- [14] DENG Z G, YANG F, WEI C, et al. Transformation behavior of ferrous sulfate during hematite precipitation for iron removal [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2020, 30: 492-500.
- [15] DREISINGER D R, PETERS E. The oxidation of ferrous sulphate by molecular oxygen under zinc pressure-leach conditions[J]. Hydrometallurgy, 1989, 22: 101-119.
- [16] VRACAR R Z, CEROVIC K P. Kinetics of oxidation of Fe(II) ions by gaseous oxygen at high temperatures in an autoclave[J]. Hydrometallurgy, 1997, 44: 113-124.

Separation of zinc and iron from leaching solution of zinc smelting acid leaching residue by high temperature mineralization

YU Lingfei, ZHU Beiping, CHEN Xianyou, ZHANG Zelin, SHI Xianguo

(Yunxi Wenshan Zinc Indium Smelting Co., Ltd., Wenshan 663700, China)

Abstract: A smelting enterprise adopts the technical route of zinc acid leaching slag zinc concentrate synergistic leaching-gas phase sulfidation-high temperature mineralization to treat zinc acid leaching slag. After gas phase sulfidation, valuable metals such as indium and copper in the acid leaching slag are precipitated and enrich in the slag. The solution only contains Zn^{2+} (about 90 g/L) and Fe^{2+} (about 25 g/L), and zinc and iron need to be separated. In this paper, the solution of co-leaching solution of zinc acid leaching residue and zinc concentrate after gas phase sulfidation (hereinafter referred to as sulfidation solution) was taken as the research object. Based on the analysis of the potential-pH diagram of Zn-Fe-S- H_2O system, the effects of reaction temperature, time, initial pH of solution and SO_4^{2-} concentration on iron precipitation behavior were investigated, and the quality, phase and microstructure of mineralized iron slag were analyzed. The results show that Fe_2O_3 has high stability under high acid conditions. When the reaction temperature is higher than 150°C , the complexation and hydration of Fe^{3+} can be effectively destroyed, and the iron is precipitated in the form of Fe_2O_3 . The solubility of Fe_2O_3 can be further reduced by increasing the sulfate concentration. Under the conditions of reaction time 4 h, reaction temperature 190°C , initial pH=4 and SO_4^{2-} concentration $<280\text{ g/L}$, the removal rate of iron was 89.19%, and the loss rate of zinc was less than 0.2%. The effective separation of zinc from the leaching solution of zinc acid leaching residue was realized. The mineralized iron slag contains more than 60% iron with less impurities, and has a dense and fine granular shape, which can be used as a raw material for recovering iron.

Key words: zinc smelting; zinc acid leaching residue leachate; high temperature mineralization; hematite; separation of zinc and iron; phase transformation; iron removal rate; zinc loss rate