

针铁矿法除铁工艺实践

The Industrial Practice of Iron Removal by Goethite Method

郑莉莉

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂, 中国·广东 韶关 512325

Lili Zheng

Shenzhen Zhongjin Lingnan Non-Ferrous metal Company Limited Danxia Smelter, Shaoguan, Guangdong, 512325, China

【摘要】中国丹霞冶炼厂采用的氧压浸出工艺是全湿法锌冶炼工艺,采用氧压浸出工艺后的 ZPL 液含铁主要为亚铁,为直接生成针铁矿创造了有利条件。通过多年的除铁工业实践,论文针对铁矿法除铁过程的主要工艺参数进行研究,摸索出了最佳工艺生产条件为 80~85℃,控制过程 pH2.5-3.5,连续加入中和剂、鼓入压缩空气,采用硫酸铜作催化剂 ($[Cu^{2+}] \leq 0.1g/l$),可得到较高比例针铁矿的铁渣。

【Abstract】The oxygen pressure leaching process used in Danxia smelter is a total wet zinc smelting process. The iron contained in ZPL solution after oxygen pressure leaching is mainly ferrous, which creates favorable conditions for directly producing goethite. Through years of industrial practice of iron removal, the paper studies the main process parameters of iron removal process, and finds out the optimal process conditions for the production, a higher proportion of goethite slag can be got by it. The optimal process conditions is the temperature is at 80~85℃, the pH value of the control process is at 2.5-3.5, and continuously adding neutralizing agent, blowing compressed air, using copper sulfate as catalyst ($[Cu^{2+}] = 0.1g/l$).

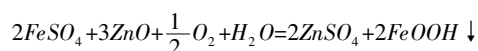
【关键词】针铁矿;工艺控制;生产实践

【Keywords】goethite; process control; productive practice

【DOI】<http://dx.doi.org/10.26549/gcjsygl.v1i3.614>

1 工艺原理

针铁矿除铁工艺必须要求溶液 Fe^{3+} 的浓度小于 2g/L。在高温下 (70~90℃) 鼓入空气或氧气,同时添加中和剂中和溶液中的酸,控制过程 pH 值在 2.5~3.5,则可以连续生成针铁矿 $FeOOH$ 。生成针铁矿的速度足以保证 Fe^{3+} 的浓度一直小于 2g/L。反应为:



快速氧化 Fe^{2+} 时可生成 $\alpha-FeOOH$,而缓慢氧化时,则生成 $\gamma-FeOOH$ 。在针铁矿除铁过程中必须严格控制过程 pH 值。当 pH 值大于 5.0 时溶液中有新的物相 $Fe(OH)_3$ 产生,针铁矿法向中和水解法过渡;当 pH<2.0 时,溶液中有 $3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$ (草黄铁矾) 产生,针铁矿逐渐向这个新相转变,进而针铁矿法也将过渡到黄钾铁矾法^[1]。

采用硫酸铜作为催化剂,在二价铜离子的催化作用下,降低氧气分子裂解为氧原子反应的活化能,以提高反应速度。硫

酸铜溶液中二价铜离子催化属于均相催化反应,有文献实验数据说明可以使反应速度增加 14 倍。

控制好温度、过程 pH 值、压缩空气加入、硫酸铜、 Fe^{3+} 浓度对控制铁渣渣型尤为重要。

2 工艺实践

2.1 温度

温度对针铁矿除铁过程有很大影响。在生产成本允许范围内,较高的温度可大大提高针铁矿除铁过程的速度和程度,铁、砷、锑等的脱出率随除铁过程的提高而升高^[2]。

表 1 不同温度的脱除率 (mg/L)

元素	70℃			90℃		
	氧化前	氧化后	脱除率 (%)	氧化前	氧化后	脱除率 (%)
Fe	11	2.5	77.3	11	1.5	86.4
As	0.7	0.015	97.8	0.7	0.012	98.3
Ge	1.0	0.07	93	1.0	0.069	93.1

实际生产中,将除铁反应温度控制在 80~90℃,可取得良好的除铁效果。此外,控制在 80~85℃ 之间时,可获得最低的能耗。

2.2 Fe³⁺ 浓度

针铁矿除铁工艺,必须要求溶液 Fe³⁺的浓度小于 2g/L。实际生产中,置换后液 Fe³⁺≤1g/L,而且从反应过程对 Fe³⁺的长期监测结果看,也同样远低于该限值。在丹霞冶炼厂实际生产中,Fe³⁺浓度不会制约针铁矿除铁过程。

2.3 压缩空气

氧气浓度成为决定针铁矿除铁过程的主要影响因素之一,氧气浓度提高,针铁矿除铁加快。在实际生产中,压缩空气高达 7000m³/h 也难以将铁除至控制限值,主要因气体分布器局部堵塞,造成的除铁能力下降。从而,改变通气方式成为主要改进措施^[9]。

这里,在相同工况下,对比原有气体分布器(普通通气)和采用曝气头(微孔通气)的除铁效果。

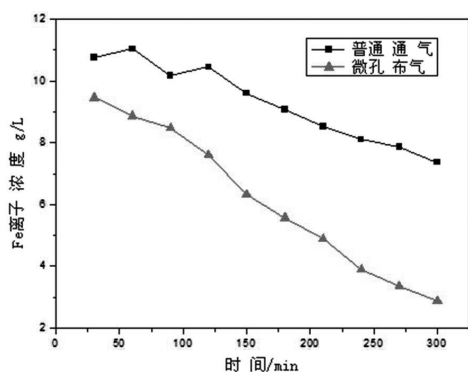


图 1 不同通气方式下铁浓度变化

表 2 不同通气方式下铁浓度、渣铁 / 铁

编号	终点 Fe(g/L)	渣含铁 (%)	渣含锌 (%)
普通通气	7.36	33.70	16.99
微孔通气	2.88	49.59	8.89

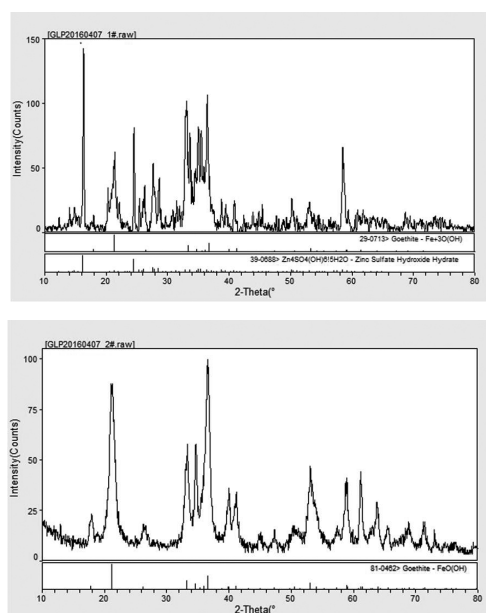


图 2 不同通气方式下产出铁渣 XRD

可以看到,微孔通气具有较好的除铁效果、铁渣中针铁矿渣型比例较高(铁渣含铁可达 49.59%、含锌低 8.89%)。

2.4 Cu²⁺ 浓度

为加速除铁过程和缩短反应时间,通常加入硫酸铜催化。在实际生产中,硫酸铜浆化后连续加入,浓度按 0~0.3g/L 范围进行了试验摸索。

表 3 不同 Cu²⁺ 浓度下除铁效果和铁渣对比

[Cu ²⁺]	终点 Fe	渣含铁	渣含锌
0.3g/L	1.541	39.16%	15.63%
0.1g/L	0.000	43.04%	13.40%
0.05g/L	0.176	45.34%	11.34%
0g/L	0.250	44.92%	12.36%

由上表可知,铜离子浓度不和除铁效果、针铁矿渣型比例并非为同增同涨的关系,应严格控制硫酸铜的加入量,控制在 0.1g/L 以内为宜。

2.5 过程 pH 值

过程 pH 值对针铁矿除铁尤为关键。必须严控过程 pH 值在 2.5~3.5,方可连续生成针铁矿。实际生产中,高铁各反应桶出口 pH 值以 3.0 为控制目标,不得超过 2.5~3.5 范围。生产实践中发现:pH 值靠近或低于 2.5,Fe²⁺的脱除效果变差;pH 值在 3.0~3.5 范围较好。

此外,中和剂的加入方式对过程 pH 影响大。间断给料易造成 pH 的波动,连续稳定给料有利于 pH 的稳定控制。

3 结语

①实际生产中,前液和反应过程[Fe³⁺]低于 2g/L,满足生产针铁矿除铁的前提条件。

②控制反应温度 80~85℃,可获得较好的除铁效果和最低的能耗。

③氧气浓度是主要影响因素之一,氧气浓度提高,针铁矿除铁过程加快,脱除程度增大。改良的布气方式(如微孔曝气头),具有较好的除铁效果、较好的渣型。

④过程 pH 值严控在 2.5~3.5,方可连续生成针铁矿。连续给料利于 pH 值的稳定控制。

⑤加入硫酸铜作催化剂,可加速除铁反应,但控制[Cu²⁺]在 0.1g/L 范围内为宜。

参考文献:

- [1]陈家镛.湿法冶金手册[M].北京:冶金工业出版社,2005.
- [2]张应龙.硫酸锌溶液针铁矿法沉铁研究[D].株洲:湖南工业大学,2011.
- [3]骆昌运.针铁矿除铁工艺在丹霞冶炼厂的应用实践[J].有色金属工程,2011,1(1):44-45.