



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114635046 A

(43) 申请公布日 2022. 06. 17

(21) 申请号 202210280996.0

(22) 申请日 2022.03.22

(71) 申请人 中南大学

地址 410012 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 齐天贵 龚道宇 李小斌 彭志宏 刘桂华 周秋生 王一霖 申雷霆

(74) 专利代理机构 北京天盾知识产权代理有限公司 11421

专利代理师 李琼芳

(51) Int. Cl.

G22B 19/20 (2006.01)

G22B 3/44 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

湿法炼锌过程中降低沉铁渣中锌含量的方法

(57) 摘要

本发明属于湿法冶金技术领域,公开了湿法炼锌过程中降低沉铁渣中锌含量的方法。将阳离子表面活性剂预处理的锌焙砂、阴离子表面活性剂预处理的富铁晶种、添加剂加入到含铁的硫酸锌溶液中,进行除铁反应,然后重选分离出富铁渣和富锌渣。富铁渣进一步经过水热处理得到锌含量非常低的沉铁渣。本发明利用表面活性剂增加锌焙砂表面与铁沉淀颗粒的表面的性质差异,使得沉铁过程中铁尽可能不附着在富锌颗粒表面;富铁颗粒在沉铁过程中作为模板晶种使铁更容易在其表面附着生长。沉铁渣中铁品位升高至60%~67%,可作为铁矿使用。



1. 一种湿法炼锌过程中降低沉铁渣中锌含量的方法,其特征在于,包括以下步骤:
步骤S1,用阳离子型表面活性剂预处理锌焙砂;
步骤S2,用阴离子型表面活性剂预处理富铁颗粒,得到富铁晶种;
步骤S3,在含铁的硫酸锌溶液中加入步骤S1预处理后的锌焙砂以及步骤S2的富铁晶种,进行除铁反应,得到浆料;
步骤S4,对步骤S3得到的浆料进行分级或重选,分别得到富锌渣浆料和富铁渣浆料;
步骤S5,富铁渣浆料经固液分离后,得到富铁渣;
步骤S6,水热处理富铁渣,得到锌含量低的沉铁渣。
2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述锌焙砂为+200目的锌焙砂。
3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述阳离子型表面活性剂包括但不限于十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、氯化月桂基吡啶、三乙醇胺硬脂酸酯中的一种或两种以上;所述阳离子型表面活性剂的用量为100~300ppm。
4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述阴离子型表面活性剂包括但不限于十二烷基苯磺酸钠、乙氧基化脂肪酸甲酯的磺酸盐、 α -烯基磺酸钠中的一种或两种以上;所述阴离子型表面活性剂的用量为100~300ppm。
5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤S3中,除铁反应的pH值为1.0~5.0,温度为60~120℃,时间为0.5~10h。
6. 如权利要求1或5所述的方法,其特征在于,在步骤S3的除铁反应中加入阳离子型表面活性剂作为添加剂。
7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤S3中,所述富铁晶种的加入量为2~10g/L。
8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤S6中,所述水热反应的温度为90~250℃,液固比为1~20,时间为2~10h。
9. 如权利要求8所述的方法,其特征在于,所述水热反应的溶液为硫酸溶液或氢氧化钠溶液或水。
10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤S5所述的富铁渣和/或步骤S6所述的沉铁渣返回步骤S2作为富铁颗粒。

湿法炼锌过程中降低沉铁渣中锌含量的方法

技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金技术领域,具体涉及湿法炼锌过程中降低沉铁渣中的锌含量的处理工艺。

背景技术

[0002] 硫酸锌溶液净化除铁是现代湿法炼锌工艺的关键工序之一。工业上常用的除铁方法有黄钾铁矾法、针铁矿法、赤铁矿法等。沉铁过程需要加入碱性中和剂,以达到沉铁所需的低酸度条件。工业上一般采用锌焙砂作为中和剂,但锌焙砂中往往含有一些难溶的含锌组分(如铁酸锌、硅酸锌),它们在沉铁的酸度条件下难以浸出,从而残留在沉铁渣中,使沉铁渣中含有较高含量的锌,沉铁渣需进一步分离回收锌。

[0003] 工业上,从铁渣中回收锌的方法(或铁渣的处理方法)主要是进行火法烟化处理,将铁渣中的锌以氧化锌烟尘形式挥发回收,能耗较高,工艺复杂。

[0004] 针对锌冶炼过程除铁渣中锌含量高,现有火法处理铁渣能耗高等问题,研究人员主要从以下两个方面着手解决:一方面是降低沉铁过程中铁渣的锌含量,另一方面是对沉铁渣进行湿法处理分离锌。

[0005] (1)降低沉铁过程中铁渣的锌含量

①选用锌焙砂之外的中和剂,避免焙砂中难溶的锌进入铁渣。如:用黄钾铁矾法沉铁,预中和硫酸锌溶液除去部分酸后,采用包括KOH、NaOH、 Na_2CO_3 及铵盐等中和剂;赤铁矿法中硫酸锌溶液预中和后采用石灰做中和剂。此外,还有用ZnO及碱式碳酸锌作为中和剂。非焙砂中和剂会引入其他杂质离子,对生产系统不利;或需要单独制备,成本较高。

[0006] ②改进沉铁方法,使铁的沉淀过程避开锌焙砂。如:黄钾铁矾法中,硫酸锌浸出液先在低温条件下用焙砂中和大部分酸,分离渣后,再在较高温度加入KOH、NaOH、 NH_4OH 等沉铁,使沉铁体系中不含有焙砂。或者采用溶液局部中和的方式使沉铁过程与锌焙砂隔离开。采用这种方法,虽然铁渣中锌含量可由常规方法中的2~6%降低至0.25%,但铁矾渣量大;且增加预中和,系统溶液需反复加热与冷却,能耗高。此外,赤铁矿法中,先将硫酸锌溶液中的铁还原成 Fe^{2+} ,用锌焙砂先中和酸,然后在赤铁矿法的高温条件下加入氧化剂,使铁氧化成 Fe^{3+} ,并以赤铁矿的形式沉出。该方法需要先增加溶液中铁的还原过程,全部的硫酸锌溶液均经过高温处理,高温处理的物料量大,能耗大。

[0007] ③优化沉铁过程,使锌焙砂中和剂易反应组分充分反应。一般需要多次沉矾除铁,将二段除铁产物返回一段除铁循环利用,降低物料消耗,降低渣量,同时使锌焙砂中易反应的含锌物料充分反应,实现渣中锌含量的降低,但其锌含量降低限度有限,不溶性铁酸锌与部分硅酸锌仍然不能反应。

[0008] ④利用沉铁渣与锌焙砂颗粒之间的物理差异,在沉铁反应结束之后分离沉铁渣与锌焙砂残渣。比如,公开号为CN103194602A的专利文献采用100~400目的锌焙砂作为中和剂,沉铁反应结束后利用锌焙砂残渣与沉铁渣比重与粒度之间的差异,通过沉降分级使锌焙砂残渣与沉铁渣得到分离。但在沉铁过程中,铁易于在沉铁体系中未反应的焙砂表面沉

积,物理分选时铁与锌分离不彻底,需要后续硫酸溶液浸泡洗涤和焙烧以提高铁渣纯度。

[0009] (2) 铁渣湿法处理分离锌

在高温湿法条件下,用水或酸溶液处理沉铁渣,使沉铁渣中锌及其他杂质浸出,使渣中锌与铁分离,最终得到含铁量更高的铁渣。比如,公开号为CN109852803A的专利文献在高温高压下用稀硫酸浸出铁渣,使得渣中的锌以及部分有价金属浸出进入溶液,铁在高温下转变为赤铁矿,锌的浸出率可达98.5%,同时回收部分有价金属。然而,实际处理过程中,沉铁渣中粗颗粒含锌物质被铁渣包裹,反应不充分,需要的处理温度高、酸度高、时间长,或需要多步水热处理才能使锌含量<1%。

发明内容

[0010] 针对现有技术存在的问题,本发明的主要目的是提供一种湿法炼锌过程中降低沉铁渣中锌含量的方法。

[0011] 本发明所述的沉铁渣是指湿法炼锌过程中,硫酸锌溶液净化除铁时产生的渣相。

[0012] 当选用锌焙砂作为硫酸锌溶液的除铁中和剂时,锌焙砂中难溶的铁酸锌和硅酸锌在除铁条件下难以浸出,其浸出渣会与除铁渣一起进入渣相。

[0013] 发明人经过不断的研究发现:将锌焙砂进行预处理,改变其表面性质,增加锌焙砂表面与铁沉淀颗粒的表面的性质差异,使得沉铁过程中铁尽可能不附着在富锌颗粒表面;将富锌铁颗粒进行预处理,改善其表面性质,在沉铁过程中作为模板晶种使铁更容易在其表面附着生长;在沉铁过程中加入添加剂,使铁尽可能沉在铁矿物表面而不附着在富锌颗粒表面,强化锌焙砂浸出残渣与沉铁渣之间的分离度;最后简单分离出大部分的富锌颗粒,从而降低铁渣中的锌含量。

[0014] 本发明提供的湿法炼锌过程中降低沉铁渣中锌含量的方法,包括以下步骤:

步骤S1,用阳离子型表面活性剂预处理锌焙砂;

步骤S2,用阴离子型表面活性剂预处理富铁颗粒,得到富铁晶种;

步骤S3,在含铁的硫酸锌溶液中加入步骤S1预处理后的锌焙砂以及步骤S2的富铁晶种,反应一段时间后,得到浆料;

步骤S4,对步骤S3得到的浆料进行分级或重选,分别得到富锌渣浆料和富铁渣浆料;

步骤S5,富铁渣浆料经固液分离后,得到富铁渣;

步骤S6,水热处理富铁渣,得到锌含量低的沉铁渣。

[0015] 本发明所述的富铁颗粒包括但不限于针铁矿颗粒、氧化铁颗粒、氢氧化铁颗粒,亦可由步骤S5所述的富铁渣和/或步骤S6所述的沉铁渣返回步骤S2作为富铁颗粒。

[0016] 进一步地,在部分优选实施方式中,所述锌焙砂为+200目的锌焙砂。

[0017] 进一步地,在部分优选实施方式中,所述阳离子型表面活性剂包括但不限于十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、氯化月桂基吡啶、三乙醇胺硬脂酸酯中的一种或两种以上。将锌焙砂与水、阳离子型表面活性剂充分混合得到混合矿浆,即实现了对锌焙砂的预处理。

[0018] 进一步地,阳离子型表面活性剂的用量为100~300ppm。

[0019] 进一步地,在部分优选实施方式中,所述阴离子型表面活性剂包括但不限于十二

烷基苯磺酸钠、乙氧基化脂肪酸甲酯的磺酸盐、 α -烯基磺酸钠中的一种或两种以上。将富铁颗粒与水、所述阴离子型表面活性剂进行充分混合,然后过滤、干燥得到富铁晶种,即实现了富铁颗粒的预处理。

[0020] 进一步地,阴离子型表面活性剂的用量为100~300ppm。

[0021] 进一步地,在部分优选实施方式中,步骤S3中,反应体系的pH值为1.0~5.0,优选2.5~4.0;温度为60~120°C;反应时间为0.5~10h。

[0022] 进一步地,在部分优选实施方式中,在步骤S3的反应体系中加入阳离子型表面活性剂。所述阳离子型表面活性剂包括但不限于十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、氯化月桂基吡啶、三乙醇胺硬脂酸酯中的一种或两种以上,添加量为100~300ppm。

[0023] 进一步地,在部分优选实施方式中,步骤S3中,富铁晶种的加入量为2~10g/L。

[0024] 进一步地,在部分优选实施方式中,所述水热反应的温度为90~250°C,液固比为1~20,时间为2~10h。需要说明的是,本发明所述的液固比指液体体积L与固体质量kg的比值。

[0025] 进一步地,在部分优选实施方式中,用硫酸溶液水热处理富铁渣,硫酸溶液的浓度为10~35g/L,优选20~30g/L;水热反应温度为90~200°C,时间为1~5h。

[0026] 进一步地,在部分优选实施方式中,用氢氧化钠溶液水热处理富铁渣,氢氧化钠溶液的浓度为20~200g/L;水热反应温度为100~250°C,时间为1~5h。

[0027] 进一步地,在部分优选实施方式中,步骤S5所述的富铁渣和/或步骤S6所述的沉铁渣返回步骤S2作为富铁颗粒。

[0028] 进一步地,所述的富锌渣浆料经液固分离后得到富锌渣和滤液。富锌渣返回湿法炼锌的酸性浸出工序,回收锌。

[0029] 与现有技术相比,本发明具有以下有益技术效果:

1、采用全湿法流程实现除铁及沉铁渣中锌的高效分离,沉铁渣中锌含量低至0.5%以下,铁含量高达65%以上,避免了火法处理沉铁渣能耗高污染重的问题。

[0030] 2、采用预处理之后的锌焙砂矿浆物料作为中和剂,预处理之后的富铁颗粒作为晶种,并添加表面活性剂。一方面通过预处理改善了锌焙砂表面性质与富铁颗粒表面性质,同时在沉铁过程中加入添加剂进行强化,有利于提高锌焙砂浸出残渣与除铁渣颗粒之间的分离度,从而有利于后续铁渣处理过程。另一方面,因后续有分级或重选步骤,沉铁过程中焙砂的量不特别受限制,沉铁过程条件较宽松,溶液沉铁效率高,溶液净化彻底,可避免现有技术中复杂的预中和、还原及多步沉铁等过程。

[0031] 3、利用简单的物理方法实现沉铁渣中铁和锌的分离(通常重选或分级分离前,铁渣中锌含量为9%~15%,铁含量为35%~45%,分离后的富铁渣中锌含量为3%~6%,铁含量为44%~50%),为后续铁渣的进一步除锌提供有利条件;分选过程将富锌组分与铁渣分离,留在铁渣中的含锌颗粒较细,反应活性高,可在较缓和的水热条件下分离锌,为铁渣中进一步降低锌提供有利条件。此外,由于有分选作为保障,沉铁过程锌焙砂的反应率不特别受限(可过量),使沉铁过程易于控制,且沉铁效率高。

[0032] 4、经分级或重选残留在铁渣中的含锌颗粒细且反应活性高,通过一步水热反应可实现锌的浸出,同时使铁渣中含铁组分转化为赤铁矿,减少铁渣中S等其它杂质,同时降低铁渣总量,提高铁渣中铁含量,为铁渣的进一步利用提供基础。经水热处理,铁渣中锌由原来的3~6%降低至0.3%~1%,铁渣中铁品位升高至60%~67%,可作为铁矿使用。

[0033] 5、沉铁过程加入富铁颗粒(可选择富铁渣或者最终的沉铁渣)作晶种,并可进一步加入表面活性剂,增大沉铁过程中锌焙砂表面和铁渣表面的差异,使铁尽可能沉在铁矿物颗粒表面,而少沉在锌焙砂表面,为锌铁的分选提供基础。

附图说明

[0034] 图1为本发明的处理工艺流程图。

具体实施方式

[0035] 下面结合附图对本发明进行详细描述,本部分的描述仅是示范性和解释性,不应对本发明的保护范围有任何的限制作用。

[0036] 需要注意的是,除非另有说明,本申请使用的技术术语或者科学术语应当为本发明所属领域技术人员所理解的通常意义。

[0037] 实施例主要采用如图1所示的处理流程:将预处理的锌焙砂、预处理的富铁晶种加入到含铁的硫酸锌溶液中,进行除铁反应,并加入添加剂,反应一段时间后分选或重选,上层浆液为富铁渣浆料,下层浆液为富锌渣浆料。富铁渣浆料经固液分离后得到富铁渣,富铁渣经水热处理后,得到沉铁渣。富锌渣浆料经固液分离后得到富锌渣,富锌渣进入湿法炼锌的酸性浸出工序回收锌。

[0038] 实施例中的锌焙砂来源于长沙某冶炼厂,成分含量如表1所示。

[0039] 表1 锌焙砂的组分(wt%)

Zn	O	Fe	S	Si	Cu	Pb	Ca
67.53	11.44	10.18	2.57	1.77	1.77	1.7	1.26

实施例1

步骤1,将+200目的锌焙砂与水按1:1的液固比混合,加入200ppm的十六烷基三甲基氯化铵,在85℃搅拌2h,得到混合矿浆。

[0040] 步骤2,将富铁颗粒与水按1:1的液固比混合,加入200ppm的十二烷基苯磺酸钠,在85℃搅拌2h,过滤、干燥得到富铁晶种。

[0041] 步骤3,向不含铁的硫酸锌底液中加入步骤(2)中的富铁晶种,富铁晶种的加入量为5g/l。在含铁的硫酸锌溶液中加入200ppm的十六烷基三甲基氯化铵。以步骤(1)所述的混合矿浆作为中和剂,将混合矿浆与含铁硫酸锌溶液按比例加入到不含铁的硫酸锌底液中,控制除铁体系的温度为85℃,pH值稳定在2.5左右,控制物料的加料速度使得约4h加料完毕,得到除铁浆液。

[0042] 步骤4,对步骤(3)所得除铁浆液进行重选,并对分选后浆液进行液固分离,得到富锌渣和细粒富铁渣。

[0043] 检测分析富铁渣的锌和铁的含量,结果为:Zn 3.6wt%,Fe 48.1wt%。

[0044] 富锌渣返回锌焙砂浸出系统,除铁后的净化液进入锌冶炼后续工序。

[0045] 步骤5,取步骤(4)得到的富铁渣10g与35g/l的硫酸溶液30ml进行水热处理(液固比3:1),控制温度为200℃,时间为240min,使细粒铁渣中残留的锌浸出进入溶液,并经液固分离、洗涤得到沉铁渣。

[0046] 检测分析沉铁渣中锌和铁的含量,结果为:Zn 0.35wt%,Fe 65.3wt%。

[0047] 可见,经过锌焙砂预处理、富铁晶种预处理、沉铁、铁渣分选和铁渣水热处理后,沉铁渣中的铁含量非常高,锌含量非常少,可以直接作为铁矿处理。

[0048] 实施例2

步骤1,将+300目的锌焙砂与水按1:2的液固比混合,加入300ppm的氯化月桂基吡啶,在60℃搅拌1h,得到混合矿浆。

[0049] 步骤2,将富铁颗粒与水按1:2的液固比混合,加入300ppm的 α -烯基磺酸钠,在60℃搅拌1h,过滤、干燥得到富铁晶种。

[0050] 步骤3,向不含铁的硫酸锌底液中加入步骤(2)中的富铁晶种,富铁晶种的加入量为8g/l。在含铁的硫酸锌溶液中加入300ppm的氯化月桂基吡啶。以步骤(1)所述的混合矿浆作为中和剂,将混合矿浆与含铁硫酸锌溶液按比例加入到不含铁的硫酸锌底液中,控制除铁体系的温度为100℃,pH值稳定在4.0左右,控制物料的加料速度使得约4h加料完毕,得到除铁浆液。

[0051] 步骤4,对步骤(3)所得除铁浆液进行重选,并对分选后浆液进行液固分离,得到富锌渣和细粒富铁渣。

[0052] 检测分析富铁渣的锌和铁的含量,结果为:Zn 3.8wt%,Fe 46.4wt%。

[0053] 富锌渣返回锌焙砂浸出系统,除铁后的净化液进入锌冶炼后续工序。

[0054] 步骤5,取步骤(4)得到的富铁渣10g与50g/l的氢氧化钠溶液30ml进行水热处理(液固比3:1),控制温度为150℃,时间为5h,使细粒铁渣中残留的锌浸出进入溶液,并经液固分离、洗涤得到沉铁渣。

[0055] 检测分析沉铁渣中锌和铁的含量,结果为:Zn 0.31wt%,Fe 67.3wt%。

[0056] 可见,经过锌焙砂预处理、富铁晶种预处理、沉铁、铁渣分选和铁渣水热处理后,沉铁渣中的铁含量非常高,锌含量非常少,可以直接作为铁矿处理。

[0057] 实施例3

步骤1,将+400目的锌焙砂与水按1:1的液固比混合,加入300ppm的三乙醇胺硬脂酸酯,在80℃搅拌1h,得到混合矿浆。

[0058] 步骤2,将富铁颗粒与水按1:2的液固比混合,加入300ppm的、乙氧基化脂肪酸甲酯的磺酸盐,在80℃搅拌1h,过滤、干燥得到富铁晶种。

[0059] 步骤3,向不含铁的硫酸锌底液中加入步骤(2)中的富铁晶种,富铁晶种的加入量为4g/l。在含铁的硫酸锌溶液中加入300ppm的三乙醇胺硬脂酸酯。以步骤(1)所述的混合矿浆作为中和剂,将混合矿浆与含铁硫酸锌溶液按比例加入到不含铁的硫酸锌底液中,控制除铁体系的温度为120℃,pH值稳定在4.0左右,控制物料的加料速度使得约4h加料完毕,得到除铁浆液。

[0060] 步骤4,对步骤(3)所得除铁浆液进行重选,并对分选后浆液进行液固分离,得到富锌渣和细粒富铁渣。

[0061] 检测分析富铁渣的锌和铁的含量,结果为:Zn 2.9wt%,Fe 49.5wt%。

[0062] 富锌渣返回锌焙砂浸出系统,除铁后的净化液进入锌冶炼后续工序。

[0063] 步骤5,取步骤(4)得到的富铁渣10g与30ml的水进行水热处理(液固比3:1),控制温度为250℃,时间为10h,使细粒铁渣中残留的锌浸出进入溶液,并经液固分离、洗涤得到

沉铁渣。

[0064] 检测分析沉铁渣中锌和铁的含量,结果为:Zn 0.40wt%,Fe 69.1wt%。

[0065] 可见,经过锌焙砂预处理、富铁晶种预处理、沉铁、铁渣分选和铁渣水热处理后,沉铁渣中的铁含量非常高,锌含量非常少,可以直接作为铁矿处理。

[0066] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。



图1