



锌置换渣加压酸性浸出过程铁的物相转化及其影响

曹 磊, 廖亚龙, 史公初, 张 宇

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 研究了锌置换渣的加压酸浸过程 Fe 矿物相的浸出行为和浸出料浆过滤性能。利用 OM、SEM-EDS、XRD、FTIR、XPS 等检测手段, 对原料和典型浸出渣的成分及结构进行表征分析。结果表明: Fe 在锌置换渣中主要呈三价, 以多孔疏松的 $ZnFe_2O_4$ 形式存在; 在低酸浸出渣中主要呈三价, 是以外层包覆硅胶的密实 $ZnFe_2O_4$ 形式存在; 在高酸条件下, 二价和三价共存, 摩尔比约为 27:23, 主要以铁硅氧化物($FeO-ySiO_2$)形态存在。加压浸出可使原料中以 $ZnFe_2O_4$ 形态存在的 Fe 大部分进入溶液, 促使渣中残余 Fe 转化为铁硅氧化物形态, 避免渣中胶质 Si、Fe 共存、协同恶化浸出矿浆的过滤性能, 并最终与渣中的 Pb 沉淀重构, 形成具有孔道结构的物质 $FeO-xPbO-ySiO_2$, 有效改善了料浆的过滤性能。

关键词: 锌置换渣; 加压浸出; 铁酸锌; 物相转化; 过滤性能

文章编号: 1004-0609(2019)-02-0404-11

中图分类号: TF803.23

文献标志码: A

锌置换渣是湿法炼锌流程中浸出液加入焙砂预中和后, 再加入锌粉置换杂质产生的沉淀物, 除含铜、铅、铁等常见元素外, 还含镓、铟、锗等稀散金属。由于物相成分复杂, 回收其中有价金属的常规浸出工艺的分离效果差, 且浸出料浆黏性高、过滤性能差, 对后续单元操作造成严重影响。因此, 复杂物料中有价金属的分离和回收, 多采用加压浸出工艺进行。

加压条件下, 反应温度达 200~300 °C 时, 水处于亚临界状态, 物质在水中的物理和化学性能均发生较大改变。不仅反应活性提高, 反应速率大大加速, 某些特殊的氧化还原中间态、介稳相也易于生成^[1]。杨海龙等^[2]和 XU 等^[3-4]研究表明, 加压浸出过程有利于改善矿浆的过滤性能, 且过滤性能与 Fe、Si 的物相形态转变有关系。HE 等^[5-7]研究表明, 氧化铅锌矿的加压酸浸时, 锌浸出率较高, 且绝大部分的铅进入渣中, 浸出矿浆的过滤性能良好。XU 等^[8-9]的研究表明, 即便浸出硅酸锌矿或含有部分硅酸锌的闪锌矿, 加压酸性时铁的浸出效率高, 且浸出矿浆具有良好的过滤性能。

徐志峰等^[10]研究了铁闪锌矿低温加压酸浸过程中铁的行为, 认为浸出过程后期铁主要发生水解沉淀, 且形态可控。复杂硫化铜及铁闪锌矿加压浸出时, 提高浸出温度则溶液中的铁发生水解沉淀而残留于浸出

渣中^[11], 增加氧分压会导致铁水解沉淀时间提前^[12]。刘述平等^[13]研究表明, 加压酸性条件浸出铜铅锌多金属复杂硫化矿时, 铁不水解沉淀, 而是存在于浸出液中。研究表明^[14], 在低酸条件下 Fe 的水解产物为赤铁矿 Fe_2O_3 ; 在中酸条件下生成水合碱式硫酸铁 $Fe(OH)SO_4 \cdot H_2O$; 更高酸度下脱水形成碱式硫酸铁 $Fe(OH)SO_4$; 存在 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 的情况下转化为铁矾 $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ 。由于铁矾的不稳定性及环境不友好, 目前的关注点都集中在低酸条件下将 Fe^{2+} 转化为赤铁矿除去。研究显示^[15-19], 随着温度的提高, 亚稳态的 $FeSO_4$ 和 $Fe_2(SO_4)_3$ 都可以向赤铁矿转变, 高于 160 °C 后转变明显加快; 在高于 135 °C 的高温条件下, 铁矾也能逐渐转化为赤铁矿; 酸度增加明显不利于 Fe 的水解; Zn^{2+} 可以促进 Fe 的水解, Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 等金属阳离子对赤铁矿转变影响较小, 但过高浓度的金属离子会降低沉铁率。

艾进等^[20]的研究表明, 在 pH 为 3 的酸性条件下, 高浓度的 Fe^{3+} 离子对硅酸的凝聚过程有抑制作用。HUANG 等^[21]的研究表明, 氧压条件可强化 Fe、Si 的水解过程, 升高温度可促使 Fe_2O_3 由 γ 相向 α 相转变, 而较低温度下 $\gamma-Fe_2O_3$ 与 SiO_2 结合会恶化矿浆过滤性能。

综上所述, 研究加压浸出过程中铁的行为及其物相转化规律, 近来逐渐成为复杂锌资源回收利用的热点。但目前的研究多在纯物质的模拟溶液中进行, 少有涉及加压条件下高酸、高 Si 复杂体系下 Fe 的物相转化规律的研究, 特别是其物相转移规律对浸出矿浆过滤性能影响的研究。本文以锌置换渣加压酸浸过程为研究对象, 通过对不同硫酸浓度条件下的浸出渣进行表征分析, 研究 Fe 的浸出行为及其物相转化规律, 以及浸出渣中铁的存在形态, 并探讨其对浸出料浆过滤性能的影响。

1 实验

1.1 试剂及装置

H₂SO₄(98% AR, 国药集团), 锌置换渣(国内某湿法炼锌厂提供)。锌置换渣于烘箱中 105 °C 干燥 8 h 后破碎至完全通过孔径 < 0.075 mm 的标准筛, 粉料用于浸出试验。加压反应釜(GSH-2L, 威海化工机械有限公司), 三口烧瓶, 恒温油浴锅, 旋片真空泵(2XZ-4, 上海双鹅制冷设备有限公司), 电子天平(BL-H2, 宁波汉狮仪器有限公司), 电热鼓风干燥箱(101 型, 北京永光明医疗仪器有限公司)等装置。

1.2 浸出程序

加压浸出: 于高压釜中加入 1000 mL 所需浓度的稀硫酸溶液, 关闭釜盖后开启加热和搅拌(速率 600 r/min), 当温度升至所需温度时, 加入 100.00 g 锌置换渣及通入一定压力的氧气, 开始计时并保温反应一定时间后, 关闭氧气, 停止加热并通入冷却水降温, 矿浆温度低于 60 °C 后停止搅拌, 排出废气泄压, 打开釜盖, 取出浸出矿浆。

常压浸出: 加入 1000 mL 所需浓度的硫酸溶液于装配电动搅拌、温度计及冷凝装置的三口烧瓶, 置于恒温油浴中并开启加热和搅拌(速率 600 r/min), 当温度升至 90 °C 时, 加入 100.00 g 锌置换渣并开始计时。保温反应一定时间后, 降温到 60 °C 以下, 停止搅拌, 取出浸出矿浆。

过滤速率测量: 量取 200 mL 浸出矿浆置于 d 9 cm 布氏漏斗中, 在真空度 < 0.075 MPa 条件下抽滤, 测

定浸出液过滤速率以表征浸出渣的过滤性能。滤液和烘干后的滤渣进行化学成分及结构表征分析。

1.3 分析方法

采用美国 Pekin-Elmer 生产的 Optima-5300DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)检测原料、浸出渣及浸出液中的元素含量。采用荷兰帕纳科分析仪器公司生产的 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)分析原料和浸出渣中的物相组成; 采用美国贝克曼库尔曼公司生产的 LS13320 型激光粒度分析仪对浸出渣进行氮气吸脱附分析; 采用 FEI 电子光学公司生产的 FEI MLA 250 型矿物解离分析仪观察原料和浸出渣的元素分布及能谱(SEM-EDS); 采用日本电子株式会社生产的 JSM-7610F 型热场发射扫描电子显微镜对原料和浸出渣的表观形貌进行观察; 采用 Carl Zeiss 偏光热台显微镜对原料和浸出渣的宏观形貌进行观察; 采用 Bruker 公司生产的 T27-Hyperion 型傅里叶变换红外光谱仪测定原料和浸出渣的 FTIR 谱图; 采用日本 ULVAC-PHI 公司生产的 PHI Quantera SXM 扫描成像 X 射线光电子能谱仪测定原料和浸出渣的 XPS 谱图。

2 结果与讨论

2.1 浸出率及 ICP-AES 分析

锌置换渣的化学成分如表 1 所列, 主要含 Zn、Fe、Cu、Al、Pb, 以及少量的 Ga、Ge、Sn、Sb、As 等元素。加压浸出(温度 160 °C、时间 1.5 h、氧压 0.75 MPa、搅拌速率 600 r/min)及常压浸出(温度 90 °C、时间 1.5 h、搅拌速率 600 r/min)时不同硫酸浓度对 Fe 浸出率和浸出矿浆过滤性能的影响见图 1。典型初始硫酸浓度下常压及加压浸出时, 浸出渣的元素分析结果如表 2 所列。

从图 1 中可以看出, 低酸时即便采用加压浸出, 尽管 Fe 的浸出率不高, 但浸出矿浆过滤速率低; Fe 的浸出率和浸出矿浆的过滤速率皆随浸出液初始硫酸浓度升高而增大, 硫酸浓度大于 160 g/L 后, Fe 的浸出率超过 90%, 过滤速率可超过 450 L/(m²·h)。而常压浸出过程中 Fe 的浸出率在 60% 左右, 与硫酸浓度

表 1 锌置换渣主要化学成分

Table 1 Main composition of zinc replacement residue (mass fraction, %)

O	Zn	S	Fe	Cu	Si	Al	Pb	As	Ge	Sn	Sb	Ga
37.05	23.73	10.75	6.96	5.85	5.46	2.91	2.21	0.70	0.27	0.24	0.19	0.18

表2 浸出渣主要化学成分

Table 2 Main composition of leaching residue (mass fraction, %)

Sample No.	O	Fe	Si	S	Pb	Zn	Al	Sn	Sb	Others
1 (100 g·L ⁻¹ , NP*)	39.04	16.42	15.65	5.76	5.85	9.00	1.05	0.38	0.24	6.61
2 (100 g·L ⁻¹ , HP)	40.49	16.22	19.12	4.75	6.33	6.98	0.89	1.12	0.91	3.19
3 (160 g·L ⁻¹ , HP)	46.03	4.47	25.71	3.36	12.26	2.04	0.54	1.80	1.33	2.46
4 (220 g·L ⁻¹ , HP)	46.79	2.17	30.23	1.45	13.08	0.78	0.28	1.94	1.74	1.54

NP—Normal pressure; HP—High pressure

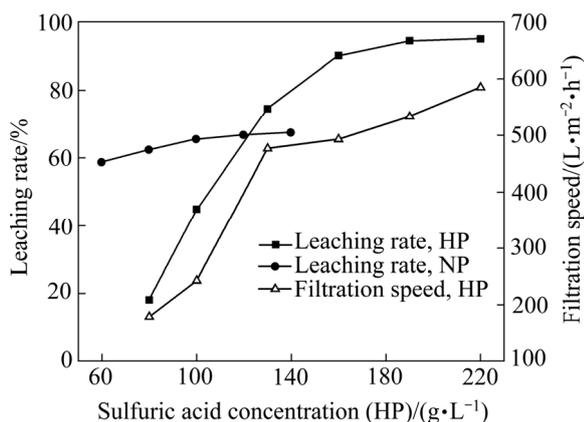


图1 初始酸度对Fe浸出率及料浆过滤性能的影响

Fig. 1 Effects of initial sulfuric acid on leaching rate of Fe element and filtration speed of leaching slurry

高低关联不大。此外，常压浸出料浆几乎无法过滤，故过滤速率未列于图中。这一现象与LIU等^[22-25]的研究结果基本吻合，在硫酸浓度为156 g/L的加压浸出中，锌渣中Fe大部分进入溶液中，加压浸出矿浆过滤速度较常压酸浸时提高近20倍。

2.2 XRD分析

如图2所示，XRD谱表明锌置换渣的物相成分复杂，主要有铁酸锌($ZnFe_2O_4$)、硅铁铜铅石($Cu_2Pb_2(Fe,Al)_2Si_5O_{17} \cdot 6H_2O$)^[26]，钙硅铅锌矿($(Ca,Pb)ZnSiO_4$)及少量的铅矾($PbSO_4$)。其中，Cu可能取代Zn以铁酸铜($CuFe_2O_4$)形式存在，Ge可能替代Fe形成锗酸锌($ZnGe_2O_4$)。原料的XRD小角衍射图谱(见图2右上角)显示在0.72°处有一较弱的衍射峰，表明原料颗粒中存在介孔结构。

图3所示为硫酸浓度160 g/L、温度160 °C、时间1.5 h、氧压0.75 MPa时浸出渣的XRD小角衍射谱，0.67°处出现强衍射峰，表明有介孔结构存在。与原料的XRD小角衍射谱(见图2)相比，浸出渣的衍射峰明显增高，表明加压浸出渣的结晶程度高，孔结构更完善。此浸出条件得到的浸出渣的孔结构数据(BET-BJH分析)为：比表面积242.677 m²/g，孔容0.367 cm³/g，孔

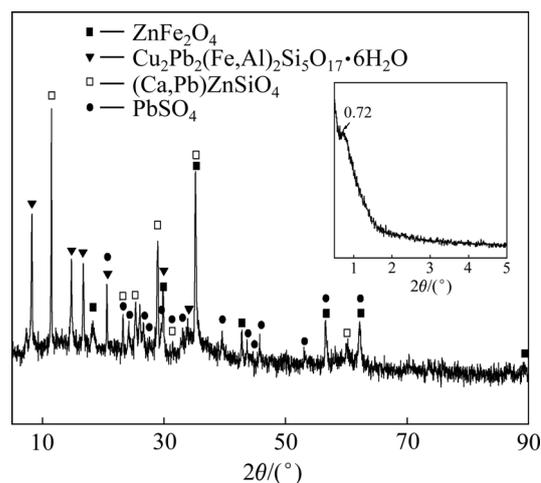


图2 锌置换渣的XRD谱

Fig. 2 XRD pattern of zinc powder replacement residue

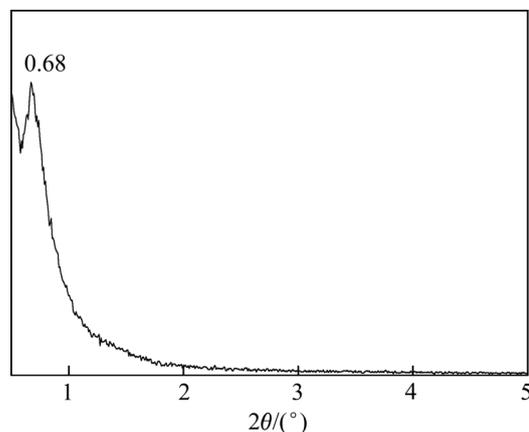


图3 浸出渣XRD小角衍射谱

Fig. 3 Small angle XRD pattern of leaching residue

半径20.259 nm。浸出渣中存在介孔结构，是浸出渣的过滤性能得以改善的重要原因。

常压及加压浸出过程中不同酸性条件的浸出渣的XRD谱见图4。常压条件下，因不同酸度得到的浸出渣的XRD谱基本相同，这里仅给出初始硫酸浓度为100 g/L时浸出渣的XRD谱；加压条件下，因初始硫酸浓度为80 g/L与100 g/L的浸出渣XRD谱基本相同，这里也只列出100 g/L时的XRD谱。

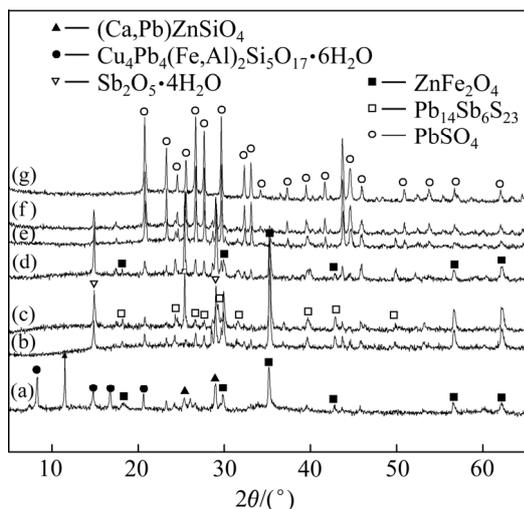


图 4 不同酸度条件下浸出渣的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of leaching residues at different sulfuric acid concentrations: (a) Replacement residue; (b) 100 g/L, NP; (c) 100 g/L, HP; (d) 130 g/L, HP; (e) 160 g/L, HP; (f) 190 g/L, HP; (g) 220 g/L, HP

由图 4 可知: 1) 原料中的 $\text{Cu}_2\text{Pb}_2(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{Si}_5\text{O}_{17} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 相和 $(\text{Ca}, \text{Pb})\text{ZnSiO}_4$ 相在常压、加压浸出中均能溶解, 原料中的 Si 大量进入溶液中、形成 H_4SiO_4 溶胶, 是低酸度条件下浸出矿浆难以过滤的主要原因。而在加压条件下, 则发生复杂的高温聚合脱水过程, 形成非晶态的 SiO_2 沉淀。2) 图中 $15^\circ \sim 30^\circ$ 之间的若干小峰是

Pb、Sb 的多种物质的重叠峰, 其中 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 较为稳定^[27], 其在低酸浸出时直接沉积到渣中, 在加压浸出时, 则在酸度大于 190 g/L 后才逐渐酸解; PbSO_4 相在原料和浸出渣中一直存在。3) 斜方硫锑铅矿相 ($\text{Pb}_{14}\text{Sb}_6\text{S}_{23}/\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$)^[28] 应该是 $(\text{Ca}, \text{Pb})\text{ZnSiO}_4$ 和 $(\text{Ca}, \text{Pb})\text{ZnSiO}_4$ 溶解后, 与部分 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在高温高压条件下转化形成。4) ZnFe_2O_4 相在低酸时难以酸解而进入渣中^[29], 在酸度增加至 130 g/L 逐渐酸解, 当酸度增加至 160 g/L 时则完全酸解。

硫酸浓度是影响铁浸出率及矿浆过滤性能的主要因素。在常压低酸 (< 130 g/L) 浸出时, 结构稳定的 ZnFe_2O_4 相难以溶解而残留于渣中, 并与硅溶胶共同作用, 恶化了过滤性能。加压浸出低酸条件下也无法酸解铁酸锌。铁酸锌酸解是低酸度条件下过滤性能的限制性因素, 在高酸度条件下, 加压浸出不仅能破坏 ZnFe_2O_4 的结构, 且浸出渣物相成分由 $\text{Pb}_{14}\text{Sb}_6\text{S}_{23}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 ZnFe_2O_4 及胶质硅转变为 PbSO_4 和非晶态的 SiO_2 , 渣的结构与性质均发生变化, 从而改善浸出渣过滤性能。

2.3 OM 及 SEM-EDS 形貌结构分析

使用偏光热台显微镜在 200 倍镜头下, 对原料和常压浸出(酸度 100 g/L、温度 90 °C、时间 1.5 h)、加压浸出(酸度 140 g/L、氧分压 0.75 MPa、温度 160 °C、时间 1.5 h)的典型浸出渣进行光学显微剖面形貌观察, 如图 5 所示。

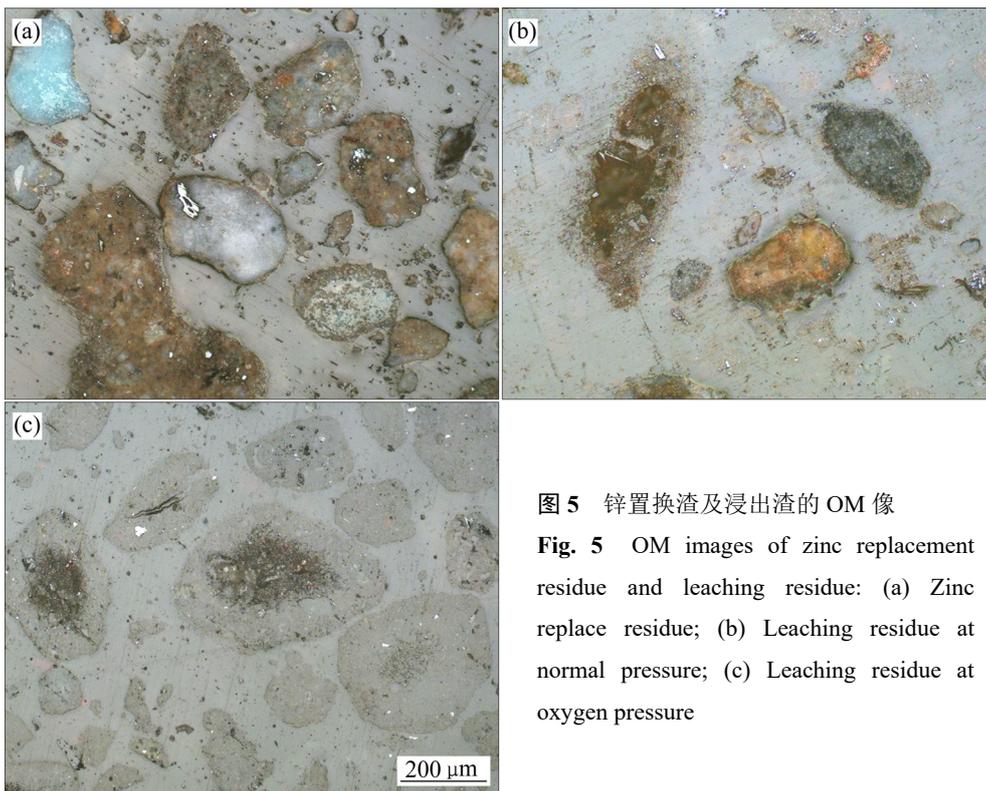


图 5 锌置换渣及浸出渣的 OM 像
Fig. 5 OM images of zinc replacement residue and leaching residue: (a) Zinc replace residue; (b) Leaching residue at normal pressure; (c) Leaching residue at oxygen pressure

在偏光反射下,原料颗粒剖面呈现复杂形态和不同色泽(见图 5(a)),表明锌置换渣由多种物相组成,结构复杂。常压浸出渣的 OM 像(见图 5(b))显示,较大颗粒表面被反应产物包裹,其内部大部分都未参与反应,且保留了原有物相的特征,表明常压浸出过程的不利于浸出反应的进行。加压浸出渣的 OM 像(见图 5(c))显示,原料颗粒绝大部分被浸出,呈灰色,仅有少部分颗粒中心部分反应不完全,但其形貌已发生较大改变,表明加压过程可以改善扩散条件,促进未反应核充分酸解。

在 MLA 矿物解离分析仪的二次电子成像中,原料中显示出两种典型颗粒,其 SEM-EDS 及 Fe 元素分布扫描图见图 6。从图 6 可以看到,颗粒 A 中 Fe 元素在颗粒表面分布较多;颗粒 B 中 Fe 在颗粒表面分布较集中,但其含量较颗粒 A 中偏低。图 6 中标注点的 EDS 检测结果见表 3 所列,颗粒 A 中 Fe 含量较多,主要成分应为表面包覆硅胶的 $ZnFe_2O_4$ 、 $CuFe_2O_4$ 及无定型的硫酸盐;颗粒 B 成分较单一, Pb 含量偏高,为含铅的复杂氧化物。

对加压(硫酸浓度 140 g/L、温度 160 °C、时间 1.5

表 3 锌置换渣的 EDS 成分分析结果

Table 3 Element contents of zinc replacement residue by EDS shown in Fig. 6

Point No.	x/%						
	O	Zn	Cu	Fe	Si	S	Pb
1	22.9	28.3	21.3	0.6	5.5	8.2	—
2	17.3	23.7	1.5	1.2	7.9	1.9	—
3	31.8	21.9	2.4	8.4	26.7	2.0	—
4	17.6	42.7	—	—	—	—	39.7
5	18.9	75.2	—	—	—	—	5.9

h、氧压 0.75 MPa、搅拌速率 600 r/min)及常压(硫酸浓度 140 g/L、温度 90 °C、时间 1.5 h、搅拌速率 600 r/min)条件浸出 1.5 h 得到的浸出渣喷金后进行 SEM 和 Fe 元素分布扫描,结果分别如图 7(a)和 7(b)所示。图 7 中标注点的 EDS 检测的元素分析结果见表 4 所列。

常压浸出渣(见图 7(a))可以看出其有明显的“核-壳”结构,“核”中间是未完全反应的原料,Fe 分布较集中,主要是难酸解的 $ZnFe_2O_4$;“壳”表层包裹着

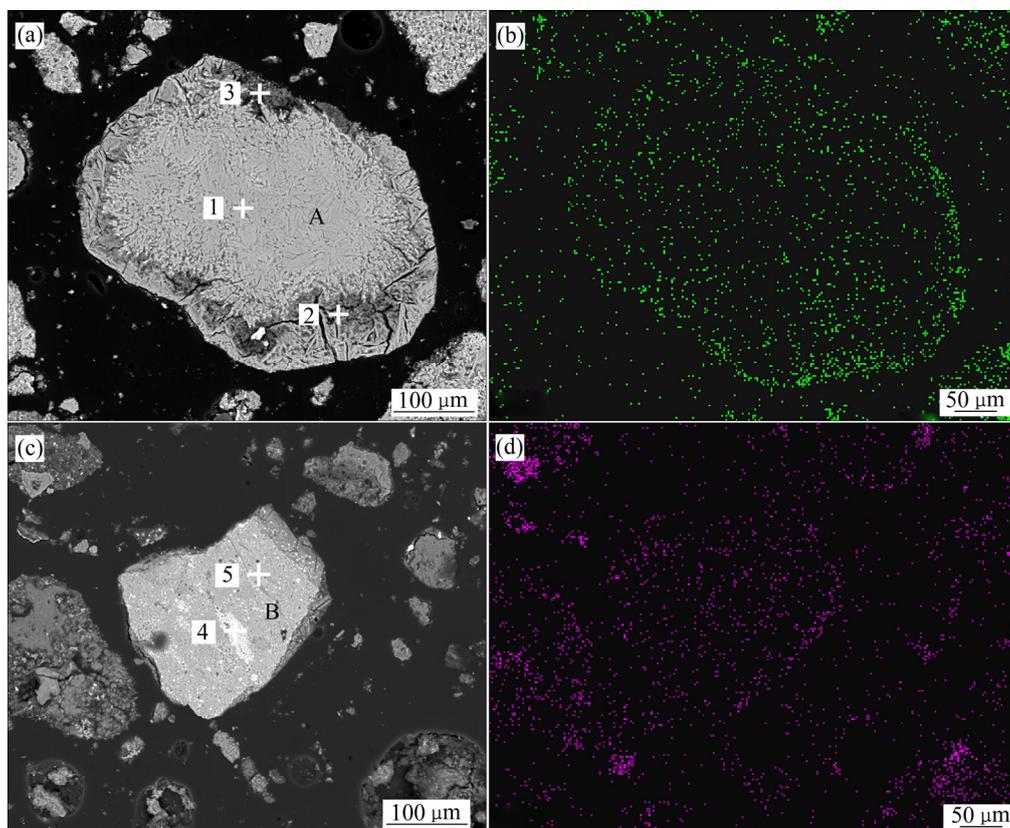


图 6 锌置换渣的 SEM-EDS 像及 Fe 元素分布图

Fig. 6 SEM-EDS image and Fe element maps in zinc replacement residue: (a) SEM of typical zinc residue particle A; (b) Fe element map of typical zinc residue particle A; (c) SEM of typical zinc residue particle B; (d) Fe element map of typical zinc residue particle B

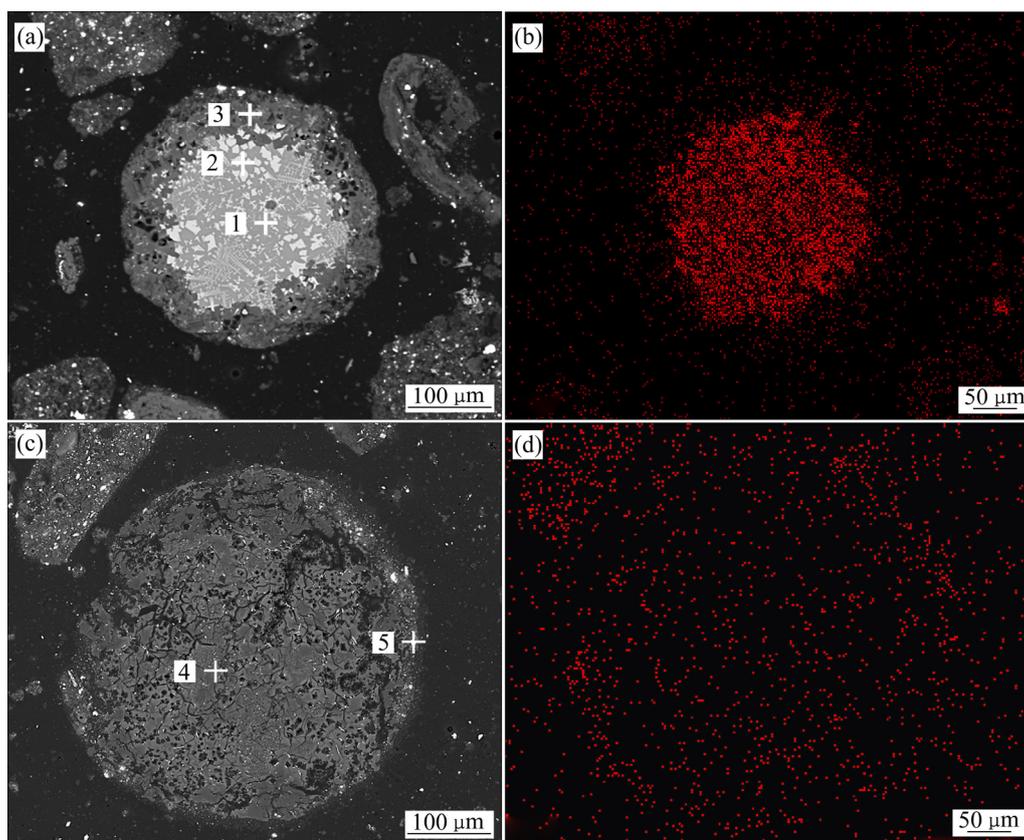


图7 浸出渣的SEM-EDS像及渣中Fe元素分布图

Fig. 7 SEM-EDS images and Fe element maps in leaching residues: (a) SEM of leaching residue at normal pressure; (b) Fe element map of leaching residue at normal pressure; (c) SEM of leaching residue at oxygen pressure; (d) Fe element map of leaching residue at oxygen pressure

表4 浸出渣的EDS成分分析结果

Table 4 Element content of leaching residues by EDS shown in Fig. 7

Point No.	x/%				
	O	Zn	Fe	Si	Pb
1	26.46	3.06	25.44	26.22	—
2	20.65	2.90	72.40	—	—
3	43.57	—	3.09	53.34	—
4	42.82	—	—	57.18	—
5	19.73	—	—	9.09	71.18

SiO₂。加压浸出渣(见图7(b))颗粒的剖面整体均匀,主要为SiO₂; Fe元素主要以弥散状态在整个颗粒内部,另外在边缘部分有分散镶嵌的白色点状物质,EDS显示其几乎为纯的Pb和O,表明PbO镶嵌在SiO₂内部,而后覆盖在未反应的ZnFe₂O₄颗粒表面的。

使用热场发射SEM对原料及典型浸出渣表观形貌进行观察,结果如图8所示。可以看到,常压浸出

渣(酸度100 g/L、常压、温度90℃、时间1.5 h)的颗粒表面堆积凌乱、密实、易碎,此种形貌颗粒内部结构为封闭微孔;原料和加压浸出渣(酸度140 g/L、氧分压0.75 MPa、温度160℃、时间1.5 h)颗粒内部有较规整的孔道结构,且加压浸出渣的内部孔道更规整、更大。

2.4 FT-IR 分析

为表征渣中Fe的存在形态,对原料和典型浸出渣进行傅里叶红外光谱分析,结果如图9所示。

从图9看到,浸出渣谱线(②、③、④)中,630.72 cm⁻¹可能与Sn—O或Sb—O的伸缩振动有关^[30],原料谱线(①)中该峰不明显,主要是因为原料中Sn、Sb含量太低,而在浸出渣中富集后显现。原料谱线(①)中605 cm⁻¹处的峰是SO₄²⁺的不对称变角振动峰。原料谱线(①)中563.22 cm⁻¹处的峰被605 cm⁻¹处峰的干扰而发生变形,且有一定的左移,520~580 cm⁻¹和410~500 cm⁻¹范围内的较宽的吸收带应是Fe—O的伸

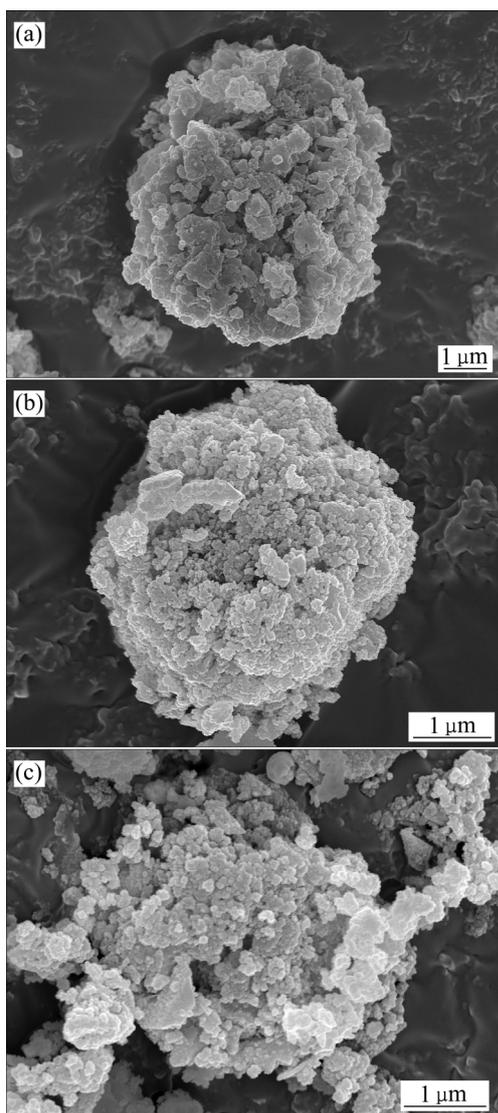


图8 浸出渣 SEM 像

Fig. 8 SEM images of replacement residue and leaching residue: (a) Zinc replace residue; (b) Leaching residue at normal pressure; (c) Leaching residue at oxygen pressure

缩振动,具体应归属于 $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$ 的振动^[31],由于原料中 Fe 含量偏少,导致其吸收峰较弱。低酸浸出渣的谱线(②、③)中 563.22 cm^{-1} 和 470.63 cm^{-1} 分别对应于 FeO_6 八面体和 FeO_4 四面体中的 Fe—O 的伸缩振动^[32-33],是典型的 $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$ 的振动。高酸浸出渣的谱线(④)中, 596.00 cm^{-1} 和 470.63 cm^{-1} 也应归属于 Fe—O 的伸缩振动^[34]。

从原料到加压高酸浸出渣,吸收峰逐渐增强,而且高酸浸出渣谱线(④)中 596.00 cm^{-1} 处的吸收峰相对于波数 563.22 cm^{-1} 发生了明显的蓝移,表明高酸浸出渣中 Fe—O 键的振动力常数增大,键长缩短,这是浸出渣结构发生转化造成的。结合浸出过程,认为随着

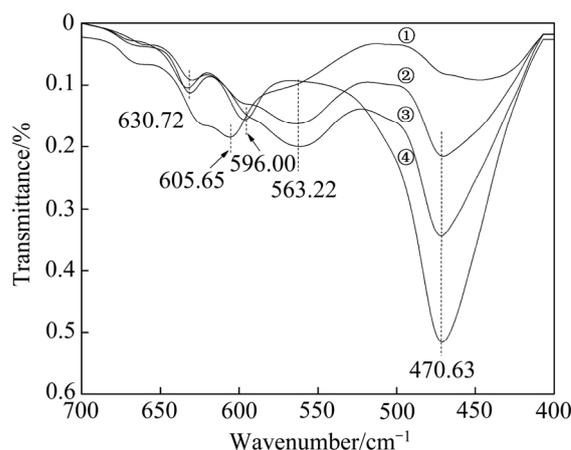


图9 锌置换渣和浸出渣的傅里叶转换红外光谱

Fig. 9 FTIR spectra of replacement residue and leaching residues: ① Zinc replace residue; ② Leaching residue at normal pressure, acidity 100 g/L, 90 °C, 1.5 h; ③ Leaching residue at oxygen pressure 0.75 MPa, acidity 100 g/L, 160 °C, 1.5 h; ④ Leaching residue at oxygen pressure 0.75 MPa, acidity 140 g/L, 160 °C, 1.5 h

有价元素浸入溶液,浸出渣的组成逐渐变为以 O、Si、Fe、Pb 为主,其中以 O—Si—O 为主要骨架结构,Fe—O 镶嵌在骨架结构中,在 Si—O 键的影响下 FeO_6 八面体中 Fe—O 的吸收峰发生了高频移动,可能是由于部分正三价 Fe 元素得到电子对,从而表现为正二价,也即 $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$ 已部分发生结构转化。

2.5 XPS 分析

进一步考察 Fe 在渣中的价态,对原料及典型浸出渣进行 XPS 分析,结果如图 10 所示。

图 10 所示为原料及浸出渣中 Fe 2p(见图 10(a))和 Fe 3p(见图 10(b))的 XPS 谱。Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 的结合位能在 711.3 eV 和 724.2 eV 附近; Fe 3p 的结合位能在 56 eV 附近,这是 Fe 的特征峰^[35],归属于渣中的 $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2+}$;从图 10 中可以看到,相对于低酸浸出渣谱线(②、③),高酸浸出渣谱线(④)中的 Fe 2p、Fe 3p 的结合位能都有明显左移,即结合位能增大,表明高酸浸出过程的产物更稳定。而谱线②和③的试验条件基本一致,表明温度对浸出渣中 Fe 的形态影响较小,酸度是决定 Fe 形态的主要条件。图 10-①谱线中(原料)Fe 的峰强几乎不可见;图 10-②谱线、10-③谱线中(低酸浸出渣)Fe 的峰强较明显,图 10-④谱线中(高酸浸出渣)Fe 的峰强稍弱。结合原料及浸出渣的成分(见表 1 和表 2)可知,峰强与 Fe 元素在渣中的含量相关。

根据文献[36]的研究, Fe_2O_3 中 Fe^{3+} 的 XPS 谱中会

出现伴峰, 其位置应该在 718.8 eV 左右。而图 10(a) 中 Fe 的伴峰出现在 714.9 eV 附近, 符合文献[34]中测定的 Fe_2SiO_4 中的 Fe^{2+} 的伴峰位置。因此, 认为浸出渣中都存在有 2 价铁。

由于图 10(b)-①谱线中(原料)Fe 3p 结合位能强度较弱, 识别较困难, 而图 10(b)-②和 10(b)-③谱线中峰型接近, 利用 XPSPEAK41 分峰软件仅对图 10(b)-③和 10(b)-④谱线进行解析处理, 得到 Fe 的分峰 XPS 谱如图 11(a)和(b)所示, 所用到的分峰拟合数据及结果如表 5 所列。

由图 8、图 10、图 11 和表 5 可知, Fe 在原料中以多孔状疏松的 ZnFe_2O_4 形式存在, 在低酸浸出渣中的价态主要以 Fe^{3+} 为主, 主要是以外层包覆硅胶的较密实的 ZnFe_2O_4 形式存在, 仅有少量的 Fe^{2+} ; 在高酸浸出渣中 2 价和 3 价的 Fe 离子共存, 二者的摩尔比

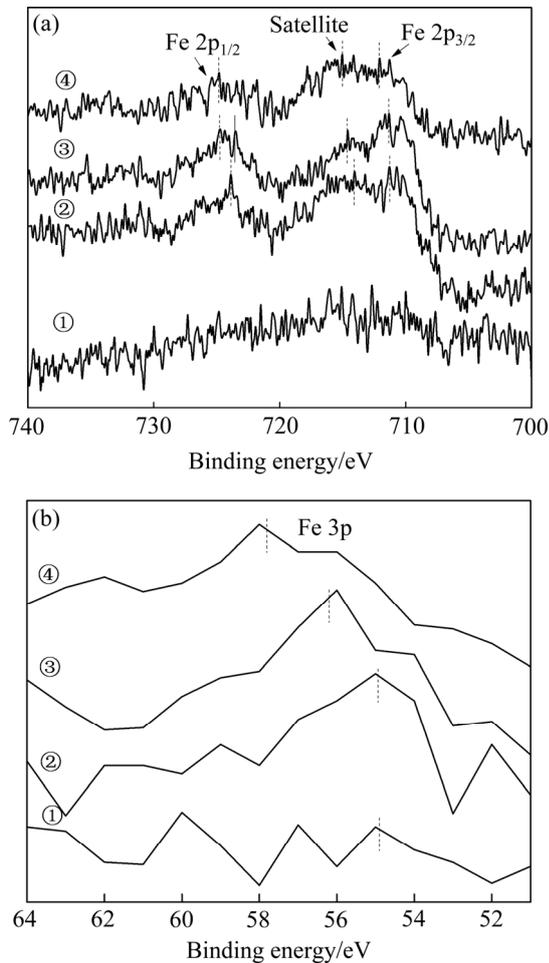


图 10 锌置换渣及浸出渣中 Fe 2p 和 Fe 3p 的 XPS 谱
 Fig. 10 XPS spectra of Fe 2p(a) and Fe 3p(b) from replacement residue and leaching residue: ① Zinc replace residue; ② Leaching residue at normal pressure, acidity 100 g/L, 90 °C, 1.5 h; ③ Leaching residue at oxygen pressure 0.75 MPa, acidity 100 g/L, 160 °C, 1.5 h; ④ Leaching residue at oxygen pressure 0.75 MPa, acidity 140 g/L, 160 °C, 1.5 h

表 5 分峰数据及拟合结果

Table 5 Data and results of XPS peak fitting graph for Fe 3p

Spectrum No.	Peak1- Fe ³⁺ /eV	Area/ %	Peak2- Fe ²⁺ /eV	Area/ %	Fe ³⁺ / FeT	χ ²
③	56.3	93.5	54.1	6.5	0.94	2.14
④	57.9	46.2	55.9	53.8	0.46	1.23

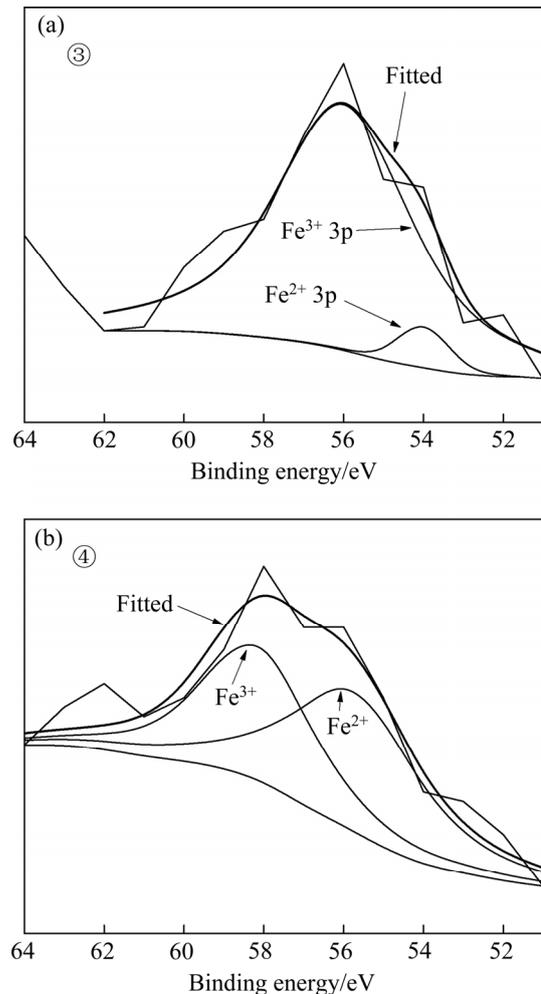


图 11 低酸浸出渣及高酸浸出渣中 Fe 3p 的 XPS 分峰拟合图
 Fig. 11 XPS peak fitting graph of Fe 3p from low acid leaching residue③(a) and high acid leaching residue④(b)

约为 27:23, 除了少量未反应完全的 ZnFe_2O_4 , 渣中的 Fe 以 Fe^{2+} 形态存在于某种形式的硅铁氧化物中, 可表示为 $\text{FeO} \cdot \gamma \text{SiO}_2$ 。

综上所述, ZnFe_2O_4 结构致密稳定、难以酸解。在常压低酸反应过程中, 有硅胶包覆层存在的情况下, ZnFe_2O_4 颗粒难以接触硫酸而无法继续反应, 导致溶液中形成大量的以未反应 ZnFe_2O_4 颗粒为核心的致密胶粒, 致使浸出料浆难以过滤。而加压条件可以增加反应物的活性, 提高反应速率, 同时促进 H_4SiO_4 的水解和 ZnFe_2O_4 的酸解及硅铁氧化物相形成, 而 PbO 呈

颗粒状镶嵌在硅铁氧化物主体结构中,最后 Si、Fe、Pb 的三种沉淀共同组成了料浆的固渣的主体部分,并在高温高压水热条件下发生转化、重构,形成具有孔道结构的物质,可表示为 FeO-xPbO-ySiO_2 。这种多孔的浸出渣及其在过滤过程中形成的滤饼的结构和性质,成为显著改善过滤性能的一个关键因素。

3 结论

1) SEM、XRD、FT-IR 和 XPS 结果显示,Fe 在原料中主要呈三价、以多孔状疏松的 ZnFe_2O_4 形式存在,在低酸浸出渣中主要呈三价、以外层包覆硅胶的较密实的 ZnFe_2O_4 形式存在,在高酸浸出渣中二价和三价共存(摩尔比约为 27:23)、以铁硅氧化物(FeO-ySiO_2)形态存在。

2) 硫酸浓度是影响 Fe 物相转化的主要因素。 ZnFe_2O_4 的酸解是低酸度条件下过滤性能的一个限制性因素,浸出过程中结构稳定的 ZnFe_2O_4 难以溶解而进入渣中,高酸度条件则能显著破坏 ZnFe_2O_4 的结构。

3) 低酸度条件下未反应的 ZnFe_2O_4 与聚沉的硅胶共同作用,恶化了料浆过滤性能;加压浸出可以提高反应物的活性,使 ZnFe_2O_4 易于酸解,并促使渣中残余 Fe 转化为铁硅氧化物形态,渣中 Si、Fe、Pb 发生转化和重构,形成比表面积较高、具有孔道结构的物质(FeO-xPbO-ySiO_2),能有效改善料浆的过滤性能。

REFERENCES

- [1] 蒋开喜. 加压湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2016: 1-15.
JIANG Kai-xi. Pressure hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2016: 1-15.
- [2] 杨海龙, 李存兄, 魏 昶, 李旻廷, 李兴彬, 邓志敢, 樊 刚. 压力下纯异极矿高温酸转化研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2015, 40(5): 10-16.
YANG Hai-long, LI Cun-xiong, WEI Chang, LI Min-ting, LI Xing-bin, DENG Zhi-gan, FAN Gang. Research on high temperature acid conversion of pure hemimorphite under pressure[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2015, 40(5): 10-16.
- [3] XU Hong-sheng, WEI Chang, LI Cun-xiong, FAN Gang, DENG Zhi-gan, ZHOU Xue-jiao, QIU Shuang. Leaching of a complex sulfidic, silicate-containing zinc ore in sulfuric acid solution under oxygen pressure[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 85: 206-212.
- [4] LI Cun-xiong, XU Hong-sheng, DENG Zhi-gan, LI Xing-bin, LI Min-ting, WEI Chang. Pressure leaching of zinc silicate ore in sulfuric acid medium[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(3): 913-928.
- [5] HE Shan-ming, WANG Ji-kun, YAN Jiang-feng. Pressure leaching of synthetic zinc silicate in sulfuric acid medium[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(4): 171-176.
- [6] 贺山明, 王吉坤, 闫江峰, 张向阳, 巨 佳. 氧化铅锌矿加压酸浸试验研究[J]. 湿法冶金, 2010, 29(3): 159-162.
HE Shan-ming, WANG Ji-kun, YAN Jiang-feng, ZHANG Xiang-yang, JU Jia. Experimental study on pressure acid leaching of lead-zinc oxide ore[J]. Hydrometallurgy of China, 2010, 29(3): 159-162.
- [7] 贺山明, 王吉坤, 闫江峰, 包崇军. 高硅氧化铅锌矿加压酸浸中锌的浸出动力学[J]. 中国有色冶金, 2011, 40(1): 63-66.
HE Shan-ming, WANG Ji-kun, YAN Jiang-feng, BAO Chong-jun. Leaching kinetics of zinc extracted from pressure leaching of high silica Pb-Zn oxide ore in sulfuric acid medium[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2011, 40(1): 63-66.
- [8] XU Hong-sheng, WEI Chang, LI Cun-xiong, FAN Gang, DENG Zhi-gan, LI Min-ting, LI Xing-bin. Sulfuric acid leaching of zinc silicate ore under pressure[J]. Hydrometallurgy, 2010, 105(1/2): 186-190.
- [9] XU Hong-sheng, WEI Chang, LI Cun-xiong, DENG Zhi-gan, FAN Gang, LI Min-ting, LI Xing-bin. Selective recovery of valuable metals from partial silicated sphalerite at elevated temperature with sulfuric acid solution[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(4): 1373-1381.
- [10] 徐志峰, 江庆政, 王成彦. 铁闪锌矿低温加压浸出过程中锌、硫、铁的行为[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(7): 6-11.
XU Zhi-feng, JIANG Qing-zheng, WANG Cheng-yan. Behavior of zinc, sulfur and iron in low temperature pressure leaching process of marmatite[J]. Nonferrous Metals of China (Metallurgy division), 2012(7): 6-11.
- [11] 徐志峰, 李 强, 王成彦. 复杂硫化铜矿热活化——加压浸出工艺[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(12): 2412-2418.
XU Zhi-feng, LI Qiang, WANG Cheng-yan. Heat activation pretreatment and pressure leaching of complex copper sulfide ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(12): 2412-2418.
- [12] 徐志峰, 邱定蕃, 王海北. 铁闪锌矿加压浸出动力学[J]. 过程工程学报, 2008, 8(1): 28-34.
XU Zhi-feng, QIU Ding-fan, WANG Hai-bei. Pressure leaching kinetics of marmatite[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(1): 28-34.
- [13] 刘述平, 李 博, 王昌良, 唐湘平. 从铜铅锌复杂多金属精矿中两段加压浸出锌铜铁试验研究[J]. 湿法冶金, 2013, 32(5): 297-301.
LIU Shu-ping, LI Bo, WANG Chang-liang, TANG Xiang-ping. Study on two stages pressure leaching of Zn, Cu and Fe from

- Cu-Pb-Zn complex polymetallic ore[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2013, 32(5): 297-301.
- [14] 杨凡, 邓志敢, 魏昶, 李存兄, 李兴彬. 采用赤铁矿去除高铁闪锌矿浸出液中的铁[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(9): 2387-2392.
- YANG Fan, DENG Zhi-gan, WEI Chang, LI Cun-xiong, LI Xing-bin. Iron-removal by hematite from leaching liquor of high iron sphalerite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(9): 2387-2391.
- [15] DUTRIZAC J E, CHEN T T. Precipitation of hematite directly from ferric sulphate solutions[J]. *World of Metallurgy- Erzmetall*, 2011, 64(3): 134-150.
- [16] 杨凡, 邓志敢, 魏昶, 李兴彬, 李存兄, 邱伟佳, 朱如龙. 高铁闪锌矿赤铁矿法除铁中锌离子和镁离子的影响及存在机理[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(11): 2906-2913.
- YANG Fan, DENG Zhi-gan, WEI Chang, LI Xing-bin, LI Cun-xiong, QIU Wei-jia, ZHU Ru-long. Effect and existence mechanism of zinc ion and magnesium ion in iron removal from high iron sphalerite by hematite process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(11): 2906-2912.
- [17] FLEURIAULT C M, ANDERSON C G, SHUEY S. Iron phase control during pressure oxidation at elevated temperature[J]. *Minerals Engineering*, 2016, (98): 161-168.
- [18] 王益昭, 李存兄, 魏昶, 邓志敢, 李兴彬, 樊刚, 易烁文. 湿法炼锌过程中赤铁矿生成及硫的吸附转化[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(10): 2145-2153.
- WANG Yi-zhao, LI Cun-xiong, WEI Chang, DENG Zhi-gan, LI Xing-bin, FAN Gang, YI Yue-wen. Production of hematite and conversion of adsorption S in zinc hydrometallurgy process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(10): 2145-2153.
- [19] 李存兄, 魏昶, 邓志敢, 李兴彬, 樊刚, 王益昭, 易烁文, 李旻廷. $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中水热赤铁矿沉铁及亚稳态铁物相转变行为[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(3): 628-635.
- LI Cun-xiong, WEI Chang, DENG Zhi-gan, LI Xing-bin, FAN Gang, WANG Yi-zhao, YI Yue-wen, LI Ming-ting. Hydrothermal hematite precipitation and conversion behavior of metastable iron phase in $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(3): 628-635.
- [20] 艾进, 申星梅, 李辽沙. Fe^{3+} 离子对硅酸体系聚合行为的影响[J]. *过程工程学报*, 2013, 13(6): 998-1002.
- AI Jin, SHEN Xing-mei, LI Liao-sha. Effect of Fe^{3+} ion on polymerization behavior of silicic acid system[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2013, 13(6): 998-1002.
- [21] HUANG Fei-rong, LIAO Ya-long, ZHOU Juan, WANG Yi-yang, LI Hui. Selective recovery of valuable metals from nickel converter slag at elevated temperature with sulfuric acid solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 156: 572-581.
- [22] LIU Fu-peng, LIU Zhi-hong, LI Yu-hu, WILSON B P, LUNDSTRÖM M. Recovery and separation of gallium(III) and germanium(IV) from zinc refinery residues: Part I: Leaching and iron(III) removal[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 169(3): 564-570.
- [23] LIU Fu-peng, LIU Zhi-hong, LI Yu-hu, LIU Zhi-yong, LI Qi-hou, ZENG Li. Extraction of gallium and germanium from zinc refinery residues by pressure acid leaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 164(6): 313-320.
- [24] 刘付朋, 刘志宏, 李玉虎, 刘智勇, 李启厚, 文达敏. 锌粉置换镓渣硫酸浸出过程[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(4): 908-918.
- LIU Fu-peng, LIU Zhi-hong, LI Yu-hu, LIU Zhi-yong, LI Qi-hou, WEN Da-min. Sulfuric leaching process of zinc powder replacement residue containing gallium and germanium[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(4): 908-918.
- [25] 刘付朋, 刘志宏, 李玉虎, 刘智勇, 李启厚. 锌粉置换镓渣高压酸浸的浸出机理[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 14(4): 1091-1098.
- LIU Fu-peng, LIU Zhi-hong, LI Yu-hu, LIU Zhi-yong, LI Qi-hou. Leaching mechanism of zinc powder replacement residue containing gallium and germanium by high pressure acid leaching[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 14(4): 1091-1098.
- [26] FROST R L, XI Y. Vibrational spectroscopic study of the mineral creaseyite $\text{Cu}_2\text{Pb}_2(\text{Fe},\text{Al})_2(\text{Si}_3\text{O}_{17})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -A zeolite mineral[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 94: 6-11.
- [27] ABDEL-GALIL E A, EL-KENANY W M, HUSSIN L M S. Preparation of nano-structured hydrated antimony oxide using a sol-gel process. Characterization and applications for sorption of La^{3+} and Sm^{3+} from aqueous solutions[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, 88(8): 1351-1360.
- [28] BIAGIONI C, DINI A, ORLANDI P, Y MOËLO, PASERO M, ZACCARINI F. Lead-Antimony sulfosalts from tuscan (Italy). XX. Members of the jordanite-geocronite series from the pollone mine, valdicastello carducci: Occurrence and crystal structures[J]. *Mineral*, 2016, 6(1): 1-14.
- [29] TONG L F. Reduction mechanisms and behaviour of zinc ferrite-Part 1: Pure ZnFe_2O_4 [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2001, 110(1): 14-24.
- [30] 刘小珍, 桑文斌, 陈捷, 王均其. Nd和Sb掺杂 SnO_2 导电粉体的红外光谱研究[J]. *光谱实验室*, 2005, 22(3): 395-397.
- LIU Xiao-zhen, SANG Wen-bin, CHEN Jie, WANG Jun-qi. Study on IR of Nd and Sb doped SnO_2 conductive powder[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2005, 22(3): 395-397.
- [31] 柯以侃, 董慧茹. 分析化学手册: 3B·分子光谱分析[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2016: 512-528.
- KE Yi-kan, DONG Hui-ru. Handbook of analytical chemistry. 3B. Molecular spectroscopy analysis[M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2016: 512-528.

- [32] SUGIMOTO T, MURAMATSU A. Formation mechanism of monodispersed α -Fe₂O₃ particles in dilute FeCl₃ solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 184 (2): 626–638.
- [33] MULLET M, KHARE V, RUBY C. XPS study of Fe(II)-Fe(III) (oxy)hydroxycarbonate green rust compounds[J]. Surface and Interface Analysis, 2008, 40(3/4): 323–328.
- [34] MOHAPATRA M, ROUT K, MOHAPATRA B K, ANAND S. Sorption behavior of Pb(II) and Cd(II) on iron ore slime and characterization of metal ion loaded sorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2/3): 1506–1513.
- [35] YAMASHITA T, HAYES P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(8): 2441–2449.
- [36] MOULDER J F, STICKLE W F, SOBOL P E, BOMBEN K D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy[M]. Minnesota: Physical Electronics, 1995: 80–81.

Phase transformation of iron and its effect in pressure acid leaching process for zinc replacement residue

CAO Lei, LIAO Ya-long, SHI Gong-chu, ZHANG Yu

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The leaching behavior of ferrous phase and the filtration performance of leaching slurry of zinc replacement residue under oxygen pressure acidity leaching process were explored. The composition and structure of raw material and typical leaching residues under different sulfuric acid concentrations were analyzed and characterized in more detail by element analysis, OM, SEM-EDS, XRD, FTIR, XPS, and etc. The results show that, in the zinc replacement residue, the iron exists as trivalent ion in the form of porous ZnFe₂O₄, and in the low acid leaching residue it presents as trivalent ion in the form of dense ZnFe₂O₄ coated with silica gel, and in the high acid leaching residue the bivalent and trivalent ion coexisted ($n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{Fe}^{3+})=27:23$) in the form of a kind of complex silicon/iron oxide (FeO- γ SiO₂). The pressure leaching process can make most of iron elements, in form of ZnFe₂O₄, enter the solution, and at the same time the residual iron elements in the slag are transformed into FeO- γ SiO₂, and then the deterioration of the leaching slurry filtration performance can be avoided due to the absence of the coexistence of colloidal Si and Fe in the slag. Finally, the silicon/iron oxide with the lead precipitation is reorganized into a kind of material with pore structure (FeO- x PbO- γ SiO₂), which effectively improves the filtration performance of the leaching slurry.

Key words: zinc replacement residue; pressure leaching; zinc ferrite; phase transformation; filtration performance

Foundation item: Projects(21566017, 21266011) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2017-12-18; **Accepted date:** 2018-04-25

Corresponding author: LIAO Ya-long; Tel: +86-871-65198154; E-mail: liaoylsy@163.com

(编辑 何学锋)