

锌浸渣还原焙烧-磁选回收铁

王纪明, 彭 兵, 柴立元, 李 密, 彭 宁

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 在查明锌浸渣工艺矿物学的基础上, 采用还原焙烧将铁酸锌分解为氧化锌和磁性氧化铁, 再通过磁选的方法回收铁, 达到锌、铁分离的目的。实验考查了焙烧温度、焙烧时间、还原剂用量对铁酸锌分解率、铁回收率和铁品位的影响。结果表明: 在焙烧温度为 950 °C、焙烧时间为 1 h 及还原剂添加量为 10%和 5%的条件下, 铁酸锌分解率达到 72.05%, 铁回收率可达到 91.79%, 精矿中铁的品位为 50%左右。焙烧及磁选过程中颗粒的团聚包裹是铁精矿品位不高的主要原因。

关键词: 锌浸渣; 铁酸锌; 还原焙烧; 磁选; 铁回收

中图分类号: X758

文献标志码: A

Recovery iron from zinc leaching residues by reduction roasting and magnetic separation process

WANG Ji-ming, PENG Bing, CHAI Li-yuan, LI Mi, PENG Ning

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Based on the process mineralogy, the zinc ferrite was decomposed into zinc oxide and ferroferric oxide by reduction roasting, and then recovery iron by magnetic separation. The effects of roasting temperature, roasting time and usage of reducing agent on the decomposition rate of zinc ferrite and recovery rate of iron were investigated. The results show that the decomposition rate of zinc ferrite reaches 72.05% and the recovery of iron reaches 91.79% after roasted at 950 °C for 1 h in 10% or 5% reducing agent. The iron concentrate grade only reaches 50%. The agglomeration of particles in the process of roasting and magnetic separation leads to the lower grade.

Key words: zinc leaching residue; zinc ferrite; reduction roasting; magnetic separation; iron recovery

自 2002 年以来, 我国锌产量、消费量均居世界第一, 现年产量已突破 400 万 t, 其中以湿法炼锌占总产量的 80%以上。湿法炼锌过程中产生大量的锌浸渣^[1-2], 每生产 1 t 电解锌产出 1~1.05 t 锌浸渣, 即目前每年产生的锌浸出渣超过 320 万 t。锌浸渣中含有大量的有价元素, 如 Zn、Fe、Pb、Ga、Ge、In、Ag 等, 不仅浪费了大量有价金属资源, 而且长期堆积在环境中, 经过雨水的淋洗, 其中的金属元素随着雨水流入江河, 对水体造成严重的重金属污染, 破坏水生环境, 危害人类健康。

为有效回收锌浸渣中有价元素, 前人开发了多种工艺^[3-9], 如回转窑烟化法、热酸浸出沉铁法、氯化烟化法、选冶联合法等。回转窑烟化法对锌的挥发率虽可达到 90%~95%, 但该工艺劳动强度大, 能耗高, 生产成本高; 热酸浸出法虽可以使 95%以上的锌被浸出, 但同时绝大部分铁也被溶出, 后续的除铁工艺繁杂; 氯化烟化法虽有自热、有价金属元素富集比高的优点, 但锌和铜的挥发率只有 60%~70%, 且该工艺对设备的腐蚀较大; 选冶联合法虽可以降低二次资源再利用加工的成本, 相应地提高了产品的回收率, 但在冶炼工

基金项目: 国家高技术研究发展计划重点资助项目(2010AA065205); 国家杰出青年科学基金资助项目(50925417); 国家自然科学基金重点资助项目(50830301); 湖南省科技重大专项资助项目 (2009FJ1008)

收稿日期: 2011-04-11; 修订日期: 2011-07-13

通信作者: 彭 兵, 教授, 博士; 电话: 0731-88830875; E-mail: pb@mail.csu.edu.cn

艺流程中出现的问题仍没有得到有效解决。锌浸渣中铁的含量(质量分数)为20%~25%,其中以铁酸锌形式存在的铁占总铁的80%以上,这部分铁如不回收利用^[10],不仅浪费了大量的铁资源,还因渣量增大对环境造成严重的污染。铁酸锌稳定是导致锌焙砂在浸出过程中锌浸出率不高的主要原因^[11-16],采用还原焙烧的方法可使铁酸锌分解生成氧化锌和磁性氧化铁,再通过磁选的方法将锌和磁性氧化铁分离^[17-18],同时解决在酸浸过程中铁的溶出问题并省去了后续繁杂的除铁工艺,还可回收铁资源。为此,本文作者基于锌浸渣中锌的化学物相组成,提出锌浸渣还原焙烧-磁选的工艺回收铁。

1 实验

1.1 实验原料

本实验所用原料采用某湿法炼锌厂的锌浸渣,其ICP化学元素分析结果见表1,锌的物相分布见表2。从表1可以看出,锌和铁是锌浸渣中主要的化学元素,占总量的43.48%,其次是硫、硅、铅、钙、锰等。从表2可见,锌浸渣中的锌主要以铁酸锌的形式存在,含量超过了总量的一半,其次是ZnSO₄及少量的ZnO、Zn₂SiO₄、ZnS。传统锌冶炼酸浸过程中,铁酸锌难溶而残留在锌浸渣中,ZnSO₄粘附在渣上被带入到锌浸渣中,少量ZnO在浸出过程中未被浸出,Zn₂SiO₄和ZnS由于难溶而残留在锌浸渣中。锌浸渣XRD分析(见图1)显示主要物相为ZnFe₂O₄、Fe₃O₄、PbSO₄、Zn₂SiO₄、ZnSO₄、ZnS,表2中锌的物相均被XRD检测到,其中还含有未测得的Fe₃O₄、CaSO₄、PbS、PbSO₄、Pb₃SiO₅等。

表1 锌浸渣化学成分的ICP分析结果

Table 1 Chemical composition of zinc leaching residue measured by ICP (mass fraction, %)

Fe	Zn	S	Si	Pb	Ca
23.91	19.57	6.40	4.47	4.35	2.20
Mn	Al	Cu	As	Cd	K
1.53	1.15	0.80	0.52	0.31	0.24

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备

将锌浸渣在105℃下干燥3h左右,然后采用震荡磨样机磨样,经过筛分收集粒径小于74μm的锌浸渣用于分析和还原焙烧实验。

表2 锌浸渣中锌的物相分布

Table 2 Phase distributions of zinc presented in zinc leaching residue (mass fraction, %)

ZnSO ₄	ZnO	Zn ₂ SiO ₄	ZnFe ₂ O ₄	ZnS	Others	Total
22.86	6.87	4.98	54.32	9.3	1.6	100

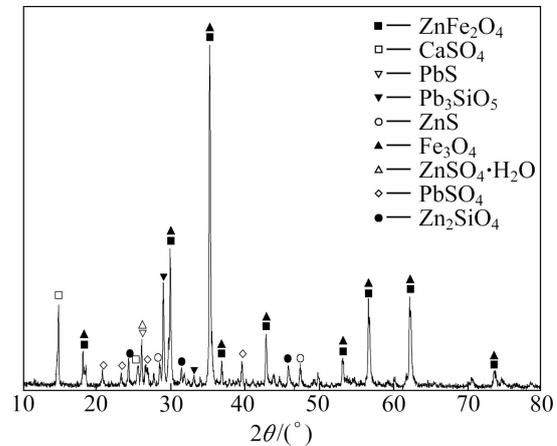


图1 锌浸渣的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of zinc leaching residue

1.2.2 焙烧试验

准确称取一定量的锌浸渣和木炭粉,充分搅拌均匀后置于坩埚内,盖上坩埚盖后放入马弗炉中,从马弗炉底部通入N₂赶尽炉内的空气并使还原焙烧过程在N₂保护下完成,待马弗炉升至设定温度开始计时,到达预定的焙烧时间后关闭马弗炉,温度降到200℃以下取出焙烧样用于铁酸锌分解率分析和磁选试验。

1.2.3 磁选实验

准确称取一定量的焙烧样放入烧杯中,加水搅拌后采用管式磁选机(型号为RK/CXG-&50)磁选实验,磁选电流设为1A,对应磁场强度80kA/m。收集磁选精矿用于分析铁的回收率。

1.2.4 铁酸锌含量及铁回收率测定

在电子天平上准确称量焙烧样,经乙酸溶液沸水震荡1h后过滤收集滤渣,滤渣再经硫磷混酸在沸水浴中震荡1.5h后收集滤液,将滤液稀释至一定倍数后用型号为TAS-990火焰原子吸收仪测定铁酸锌的含量,再通过对滤液中铁酸锌的含量计算出铁酸锌的分解率。磁选实验所得磁选精矿烘干后采用重铬酸钾滴定法滴定法分析精矿中铁的含量,并计算铁的回收率。

2 结果与讨论

2.1 焙烧时间对铁酸锌分解的影响

准确称取一定量的锌浸渣, 木炭添加量为锌浸渣量的 17.5%, 在 800 °C 的条件下还原焙烧, 考察铁酸锌分解率与焙烧时间的关系, 实验结果见图 2。

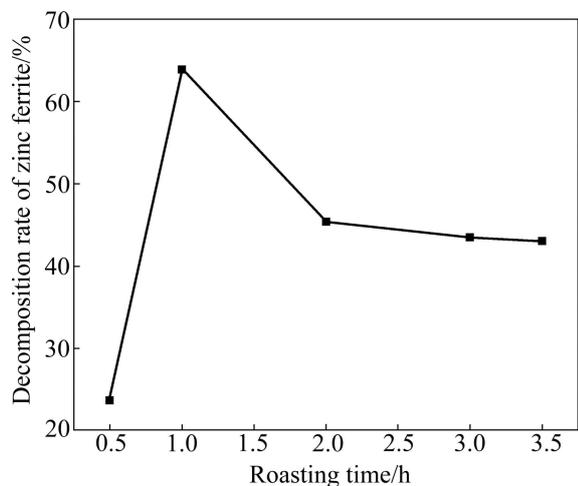


图 2 焙烧时间对铁酸锌分解率的影响
Fig. 2 Effect of roasting time on decomposition rate of zinc ferrite

从图 2 可以看出, 铁酸锌的分解率受焙烧时间的影响比较大。焙烧时间在 0.5~1 h 时, 铁酸锌的分解率明显提高, 接近 65%。当焙烧时间超过 1 h 时, 铁酸锌的分解率反而明显下降。焙烧时间在 1.5~3.5 h 时, 铁酸锌的分解率为 40%~45%。导致铁酸锌分解率降低的原因是, 随着焙烧时间的延长, 作还原剂的木炭被烧完(由图 3 所示 XRD 谱可知, 未发现碳峰), 使铁酸锌反应生成的氧化锌和铁氧化物在 800 °C 的温度下又重新生成铁酸锌^[11-12]。经热力学分析, 高温焙烧条件下氧化锌和铁氧化物反应生成 $n\text{ZnO}\cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的

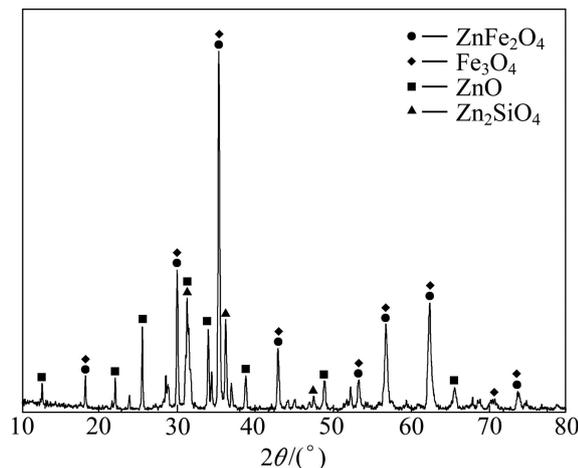


图 3 950 °C 还原焙烧样的 XRD 谱
Fig. 3 XRD pattern of zinc leach residue roasted at 950 °C

自由能均为负值, 平衡常数恒大于 1, 所以随着焙烧时间的延长又重新生成 $n\text{ZnO}\cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

2.2 焙烧温度对铁酸锌分解率的影响

准确称取一定量的锌浸渣, 在木炭添加量为 10%、焙烧时间为 1 h 的条件下, 考察铁酸锌分解率与焙烧温度的关系, 实验结果见图 4。

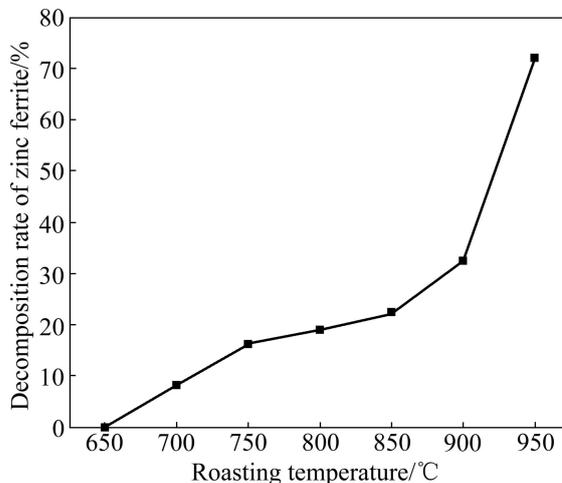


图 4 焙烧温度对铁酸锌分解率的影响
Fig. 4 Effect of roasting temperature on decomposition rate of zinc ferrite

从图 4 可以看出, 锌浸渣中铁酸锌的分解率随着焙烧温度的升高而逐渐提高, 但从 900 °C 到 950 °C, 铁酸锌的分解率有较大提高; 当焙烧温度达到 1 000 °C 时, 锌浸渣就会被焙烧成半熔融状, 冷却后成坚硬的块状, 给后续磨矿带来一定的困难, 从而影响磁选工艺的进行, 因此, 950 °C 为铁酸锌分解的最佳还原焙烧温度。

2.3 还原剂添加量对铁酸锌分解率的影响

准确称取一定量的锌浸渣, 在还原焙烧时间为 1 h 的条件下, 考察铁酸锌的分解率与木炭用量及焙烧温度之间的关系, 实验结果见图 5。

从图 5 可以看到, 在不同的焙烧温度条件下, 铁酸锌在 950 °C 条件下分解效果明显, 这也进一步说明 950 °C 是锌浸渣中铁酸锌分解的最佳焙烧温度。要使锌浸渣中铁酸锌完全分解, 所需要的理论木炭添加量仅为锌浸渣量的 1.67%。在 750~800 °C 焙烧温度下焙烧, 随着木炭量的增加铁酸锌的分解率逐渐提高, 而在 950 °C 时, 铁酸锌的分解率却有较明显的下降, 因在高温和过量的木炭条件下, 铁酸锌会按以下 4 步反应被还原分解成金属铁。反应如下:

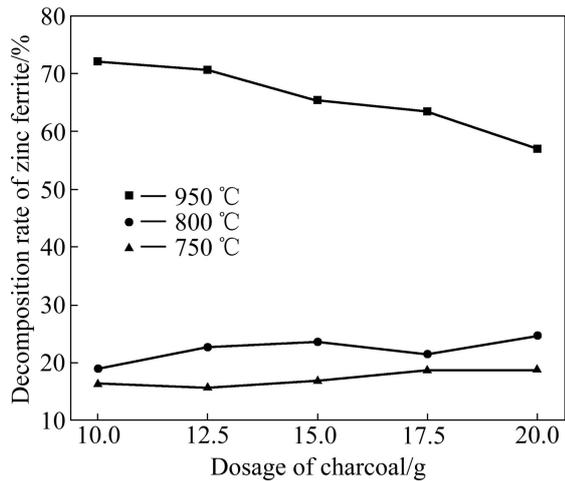
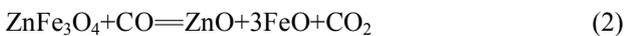


图5 不同焙烧温度下木炭添加量对铁酸锌分解率的影响

Fig. 5 Effect of dosage of charcoal on decomposition rate of zinc ferrite



反应表明,在950 °C条件下还原气氛非常强,锌浸渣中表层的铁酸锌被还原分解后又大量的木炭迅速还原成金属铁包裹在锌浸渣外层,导致还原剂不能与内层的铁酸锌接触而使铁酸锌的分解率下降。由图6所示SEM-EDS分析结果可知,在该条件下生成的金属铁是导致铁酸锌分解率下降的主要原因。

2.4 铁回收率与焙烧时间、焙烧温度和还原剂添加量的关系

实验通过木炭还原焙烧锌浸渣,在实现锌浸渣中铁酸锌分解的前提下,分别考查焙烧时间、焙烧温度和还原剂添加量对铁回收率的影响。

2.4.1 焙烧温度对铁回收率的影响

铁的回收率随着焙烧时间的延长而逐渐提高(见图7),最高达到95%以上。焙烧3.5 h后,铁的回收率逐渐下降,这是因为焙烧时间超过一定界限后,还原焙烧生成的氧化锌和磁性氧化铁又重新生成 $n\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$,使磁性减弱导致铁的回收率降低。

2.4.2 焙烧温度对铁回收率的影响

随着焙烧温度的提高,铁的回收率逐渐提高(见图8)。锌浸渣中铁的物相分析显示铁主要以弱磁性的铁酸锌形式存在,铁酸锌经木炭还原焙烧分解成磁性铁

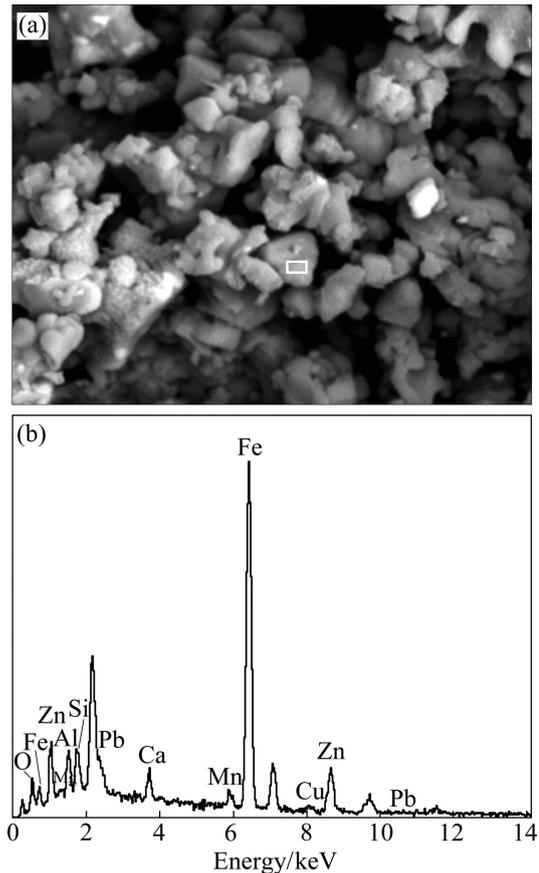


图6 950 °C还原焙烧样的SEM-EDS图

Fig. 6 SEM-EDS images of sample roasted at 950 °C for 1 h

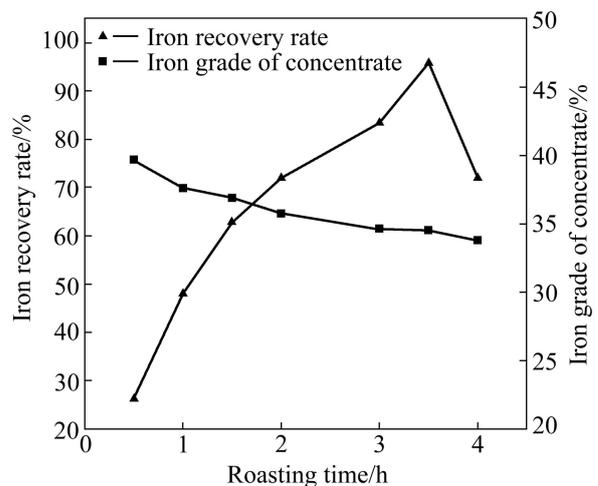


图7 焙烧时间对铁回收率和精矿铁品位的影响

Fig. 7 Effect of roasting time on iron recovery rate and iron grade of concentrate

氧化物,因此,铁酸锌的分解率越高越有利于铁的磁选回收。结合图4可知,随着铁酸锌分解率提高,相应地铁的回收率也逐渐提高,这说明要通过磁选回收锌浸渣中的铁应先将锌浸渣中的铁酸锌还原分解成具

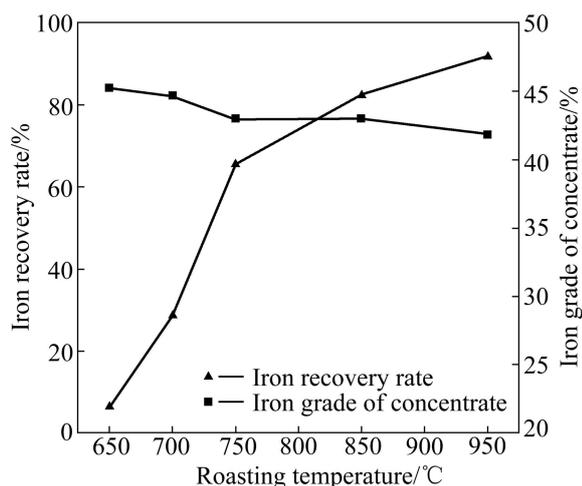


图 8 焙烧温度对铁回收率和铁品位的影响

Fig. 8 Effect of roasting temperature on iron recovery rate and iron grade of concentrate

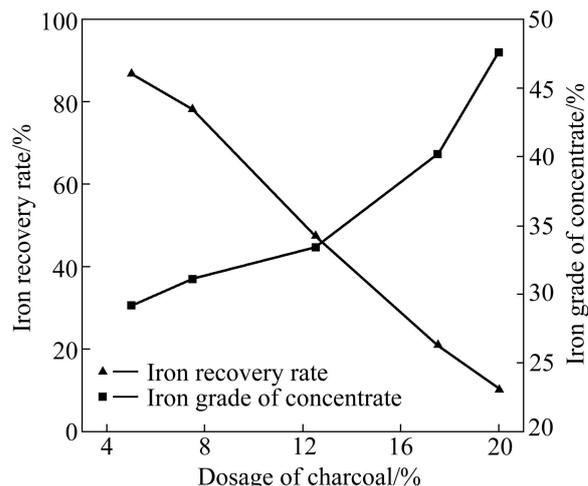


图 9 木炭用量对铁回收率和铁品位的影响

Fig. 9 Effect of amount of charcoal on iron recovery rate and iron grade of concentrate

有磁性的铁氧化物, 从而使磁选精矿中铁的品位处于一个稳定的水平。

2.4.3 还原剂用量对铁回收率的影响

铁的回收率随着木炭添加量的增加而下降(见图 9), 这是因为随着木炭用量的增加, 过量的木炭将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 而使焙烧样磁性减弱, 导致磁选时这部分铁由于失去磁性随尾矿流失, 铁的品位虽随着木炭添加量的增加有所提高, 但铁的回收率偏低, 而达不到回收铁的目的。

2.5 锌浸渣还原焙烧及磁选过程矿物学特征变化

采用 SEM 分别对锌浸渣、还原焙烧样、磁选精矿的形貌进行分析(见图 10)。由图 10 可见, 锌浸渣(见图 10(a)和(b))的粒度细小、表面疏松多孔、多呈棒状和不规则球状, 还原焙烧样(见图 10(c)和(d))显示颗粒发生团聚, 其中, 图 10(d)显示颗粒表面团聚紧密, 磁选样(见图 10(e)和(f))显示颗粒进一步发生团聚, 颗粒间团聚包裹严重。

从图 10 可知, 由于锌浸渣经还原焙烧及磁选过程

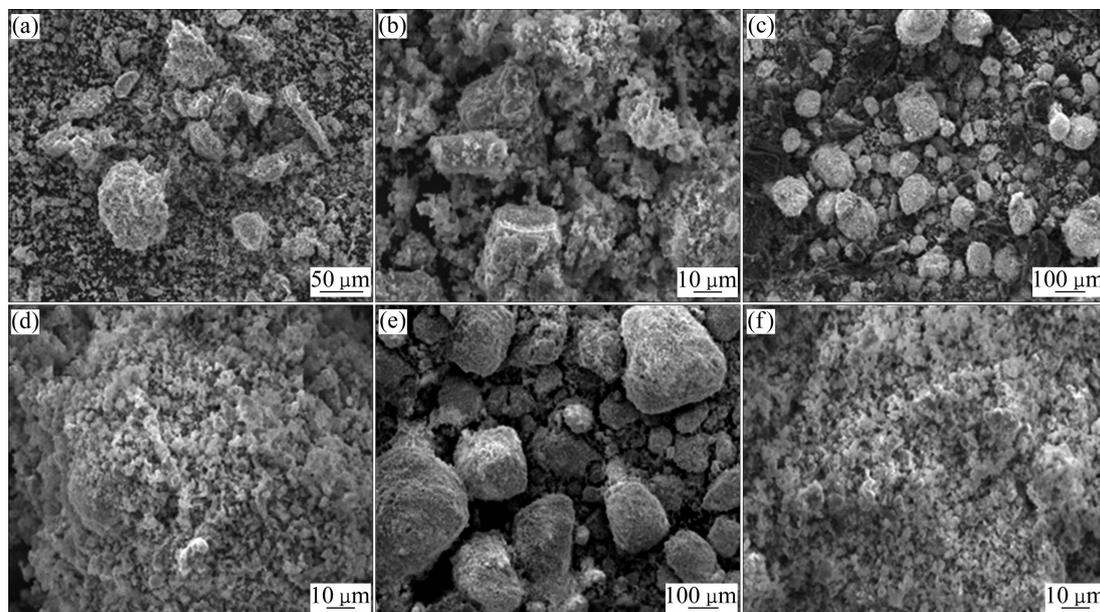


图 10 锌浸渣的 SEM 像

Fig. 10 SEM images of zinc leaching residue: (a), (b) Zinc leaching residues; (c), (d) Reduction roasting samples; (e), (f) Magnetic concentrate

中颗粒间发生团聚、相互包裹,这就导致在磁选时一部分非磁性物质与磁性物质一同被选出,这也是铁的品位始终不高的主要原因。因此,分散还原焙烧样、破坏颗粒间的团聚长大是提高铁品位的关键。

3 结论

1) 锌浸渣中主要由锌和铁组成,其中54%以上的锌和80%以上的铁都是以铁酸锌的形式存在。

2) 采用木炭还原焙烧分解锌浸渣中的铁酸锌,焙烧温度和焙烧时间是影响铁酸锌分解的关键因素,其最优分解率达72.05%;木炭添加量和焙烧温度是影响铁回收率的主要因素,最高铁回收率为91.79%。

3) 在焙烧和磁选过程中,颗粒间的相互团聚包裹是铁精矿品位不高的主要原因,阻止或分散颗粒间的团聚包裹是提高铁精矿品位的关键。

REFERENCES

- [1] 王福生,车欣. 锌浸渣综合利用现状及发展趋势[J]. 天津化工,2010,24(3): 1-3.
WANG Fu-sheng, CHE Xin. Comprehensive utilization status and development trend of zinc-leaching residue [J]. Tianjin Chemical, 2010, 24(3): 1-3.
- [2] 黄柱成,蔡江松,杨永斌,邓国芳,郭宇峰,李光辉,张登凯. 锌浸渣中有价元素的综合利用[J]. 矿产综合利用,2002(3): 46-48.
HUANG Zhu-cheng, CAI Jiang-song, YANG Yong-bin, DENG Guo-fang, GUO Yu-feng, LI Guang-hui, ZHANG Deng-kai. Comprehensive recovery of valuable elements from zinc-leaching residue [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2002(3): 46-48.
- [3] 李光辉,董海刚,姜涛,黄柱成,郭宇峰,杨永斌. 锈蚀法从锌浸渣还原铁粉中分离镓锗的基础与应用[J]. 中国有色金属学报,2004,14(11): 1941-1943.
LI Guang-hui, DONG Hai-gang, JIANG Tao, HUANG Zhu-cheng, GUO Yu-feng, YANG Yong-bin. Fundamentals and applications of separating Ga and Ge from ferrous powder reduced from zinc leach residues by corrosion process [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(11): 1941-1943.
- [4] 赵天成. 重金属冶金学(下册)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981: 42-46.
ZHAO Tian-cheng. Heavy metals metallurgy (book 2) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981: 42-46.
- [5] LEE H Y, KIM S G, OH J K. Process for recovery of gallium from zinc residues [J]. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, 1994, 103(4): 76-78.
- [6] NISHIHAMA S, HIRAI T, KOMASAWA I. Separation and recovery of gallium from simulated zinc refinery residue by liquid-liquid extraction [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999, 38(3): 1031-1038.
- [7] 周敬元. 谈谈用威尔兹发处理湿法炼锌浸出渣[J]. 湖南有色金属, 1988, 4(1): 37-39.
ZHOU Jing-yuan. Talk about using Weier Zi deal with leaching residue of the hydrometallurgy zinc [J]. Hunan Nonferrous Metal, 1988, 4(1): 37-39.
- [8] 王辉. 锌挥发窑废渣物理分选回收工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2007, 35(1): 31-34.
WANG Hui. Study of recovery of value metals from waelz clinker by physical separation [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2007, 35(1): 31-35.
- [9] 蔡江松,杨永斌,张亚平,姜涛,黄柱成,郭宇峰,李光辉. 从锌浸渣中回收镓和锗的研究及实践[J]. 矿产保护与利用, 2002(5): 34-37.
CAI Jiang-song, YANG Yong-bin, ZHANG Ya-ping, JIANG Tao, HUANG Zhu-cheng, GUO Yu-feng, LI Guang-hui. The research and practice of recovery of gallium and germanium from zinc residues [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2002(5): 34-37.
- [10] ISMAEL M R C, CARVALHO J M R. Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy [J]. Minerals Engineering, 2003, 16: 31-38.
- [11] 陈少纯,周令治,邹家炎. 铁酸锌的还原分解和其中锗的行为研究[J]. 广东有色金属学报, 1991, 1(1): 26-30.
CHEN Shao-chun, ZHOU Ling-zhi, ZOU Jia-yan. Studies on reducing decomposition of zinc ferrite and the behavior of germanium in the process [J]. Journal of Guangdong Non-ferrous Metals, 1991, 1(1): 26-30.
- [12] 窦明民. 锌冶金中铁酸锌生成及理解机理的研究[J]. 云南冶金, 2003, 32: 63-65.
DOU Ming-min. Study on the formation and mechanism of zinc ferrite in zinc metallurgy [J]. Yunnan Metallurgy, 2003, 32: 63-65.
- [13] 彭海良. 常规湿法炼锌中铁酸锌的行为研究[J]. 湖南有色金属, 2004, 20(5): 20-22.
PENG Hai-liang. Study on the behavior of zinc ferrite in conventional hydrometallurgical zinc production process [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2004, 20(5): 20-22.
- [14] CHEN T T, DUTRIZAC J E. Mineralogical changes occurring during the fluid-bed roasting of zinc sulfide concentrates [J]. JOM, 2004, 56: 46-51.
- [15] 刘俊峰,易平贵,黄可龙. 常压酸浸对闪锌矿的条件对锌浸

- 出率的影响[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 728-731.
- LIU Jun-feng, YI Ping-gui, HUANG Ke-long. Effects of conditions of soaking blende with sulfuric acid on rate leaching zinc in oxygen and at normal pressure [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(5): 728-731.
- [16] 康晓红, 谢慧琴, 卢立柱. 有机溶剂在浆萃取对锌精矿直接浸出的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 906-908.
- KANG Xiao-hong, XIE Hui-qin, LU LI-zhu. Effects of solvent extraction in pulp on leaching of sphalerites with $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 906-908.
- [17] 肖永忠, 翟勇, 朱德庆, 潘建, 崔瑜, 徐栋梁. 超微细贫赤铁矿直接还原-磁选实验研究[J]. 金属矿山, 2008(4): 47-49, 98.
- XIAO Yong-zhong, ZHAI Yong, ZHU De-qing, PAN Jian, CUI Yu, XU Dong-liang. Test research on direct reduction-magnetic separation of super-fine lean hematite ore [J]. Metal Mine, 2008(4): 47-49, 98.
- [18] 朱德庆, 翟勇, 潘建, 崔瑜, 唐艳云, 徐栋梁. 煤基直接还原-磁选超微细贫赤铁矿新工艺[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2008, 39(6): 1132-1139.
- ZHU De-qing, ZHAI Yong, PAN Jian, CUI Yu, TANG Yang-yun, XU Dong-liang. Beneficiation of super microfine low-grade hematite ore by coal-based direct reduction-magnetic concentration process [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2008, 39(6): 1132-1139.

(编辑 何学锋)