

采用铅黄铁矾去除硫酸体系中的铁

何 静, 罗 超, 唐谟堂, 鲁君乐, 王小能, 王 涛

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 研究硫酸体系中铅黄铁矾的形成条件, 考察 pH 值、温度、 PbSO_4 用量、时间和晶种浓度对铅黄铁矾形成及除铁率的影响。结果表明: 当 $\text{pH} > 0.7$, 温度大于 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 形成铅黄铁矾; 在维持溶液 pH 为 1.3、温度 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 、硫酸铅的加入量为理论量的 1.2 倍、晶种浓度为 8 g/L 、时间 2.5 h 的最优条件下, 平均除铁率高于 95%; 得到的铅黄铁矾渣平均含 Pb 22.47%、Fe 23.74%、Zn 1.96%; 经硫酸化焙烧-水浸或直接用锌废电解液浸出锌和铁后, 浸出渣含 Pb 均大于 60%, 可返回作沉矾剂, 亦可作为炼铅的原料。

关键词: 铅黄铁矾; 形成条件; 硫酸铅; 晶种

中图分类号: TF813

文献标志码: A

Technique of ferrum-removal by lead jarosite from sulfuric acid solution

HE Jing, LUO Chao, TANG Mo-tang, LU Jun-yue, WANG Xiao-neng, WANG Tao

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

Abstract: The formation condition of lead jarosite was studied, the effects of pH, temperature, PbSO_4 dosage, time and seed concentration on the formation condition of lead jarosite and the precipitation rate of Fe were investigated. The results show that lead jarosite form under the following conditions, as $\text{pH} > 0.7$, temperature larger than $75\text{ }^\circ\text{C}$. The precipitation rate of Fe is larger than 95% under the following optimum conditions, as maintaining pH range 1.3, temperature $95\text{ }^\circ\text{C}$, 1.2 times of theoretical fraction of PbSO_4 , seed concentration 8 g/L . The contents of Pb, Fe and Zn in lead jarosite are 22.47%, 23.74% and 1.96%, respectively, after leaching of Zn and Fe with sulfation roasting before water leaching or zinc waste electrolyte directly, the lead content in the leaching residue is larger than 60%, can be returned to remove iron and used as raw material for lead smelting.

Key words: lead jarosite; formation condition; lead sulphate; seed

目前, 世界金属锌年产量的 80% 以上采用“焙烧-浸出-电积”的湿法工艺生产。在焙烧过程中, 闪锌矿中的锌大部分生成 ZnO , 采用废电解液即可溶解, 浸出液净化除杂后进行电积产出电锌并再生硫酸, 但还有相当部分锌与精矿中的铁结合生成铁酸锌, 必须在高温高酸的条件下才能浸出其中的锌, 铁也同时进入浸出液。目前, 湿法炼锌中常用的几种主要除铁方法有氢氧化铁沉淀法、黄钾铁矾法、针铁矿法和赤铁

矿法等^[1-4]。氢氧化铁沉淀法, 铁以氢氧化铁胶体析出, 其缺点是固液分离作业困难, 特别是当溶液含铁太高时, 甚至可能导致生产过程无法进行; 针铁矿法主要缺点是稀散金属随铁渣损失量大, 且中和剂耗量多^[5-7]。赤铁矿法要缺点是: 由于需要昂贵的钛材制造高压设备和附设 SO_2 液化工厂, 投资费用高; 需要一个用 SO_2 单独还原铁的阶段; 酸平衡问题用石灰中和解决, 石膏渣的销售在日本之外一般都存在市场问

题^[8]。黄钾铁矾法主要缺点是渣量大, 铁矾渣稳定性差, 堆存性不好, 不但占用宝贵的土地资源, 而且铁矾渣中的重金属在自然堆存条件下会不断溶出从而污染地下水和土壤^[9-11]。由此, 如何经济环保地除铁成为当今有色冶金工业面临的严峻挑战。作者认为研究铅黄铁矾的形成是解决湿法冶金过程中除铁问题的又一重要途径。

硫酸体系中铅黄铁矾形成的关键在于将 Pb^{2+} 加入到硫酸铁溶液中时, 有效地控制条件, 使得 $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ 优先于 PbSO_4 生成; 或者是将 PbSO_4 加入到硫酸铁溶液中时, 有效地控制条件, 使得 PbSO_4 转化成 $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ 。DUTRIZAC 等^[12-16]率先于 1980 年用可溶性铅盐(硝酸铅、乙酸铅等)在硫酸体系和氯盐体系合成铅黄铁矾, 但是合成时间长达 20 h。DUTRIZAC 等^[12-16]还研究了在高压釜中用硫酸铅合成铅黄铁矾, 但时间较长(24 h), 温度高达 150 °C, 设备昂贵。为此, 本文作者研究用硫酸铅作沉矾剂除铁, 考察了 pH、温度、时间、硫酸铅用量、品种浓度对铅黄铁矾的形成及除铁率的影响, 取得了较好的试验结果。

1 实验

1.1 试剂

试验用试剂有硫酸(工业硫酸 98%)、硫酸铁(分析纯)、硫酸铅(分析纯)、氧化锌(分析纯)。

本研究采用日本 Rigaku 公司所产 D/max-2500 型 X 射线衍射仪对沉铁试验所得铅黄铁矾渣的晶体结构进行表征。衍射条件为: $\text{Cu K}\alpha_1$ 靶($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), 石墨单色器滤波片, 管电流 100 mA, 管电压 50 kV, 扫描速度 $1^\circ/\text{min}$, 起始扫描角度 $2\theta=5^\circ$, 终止扫描角 $2\theta=80^\circ$ 。采用日本 JEOL 公司所产 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜对铁渣微观形貌和粒径进行表征。

1.2 试验方法

实验在 500 mL 的三口平底烧瓶中进行, 试验装置示意图如图 1 所示。

首先配制含 $\text{Fe}^{3+} 10 \text{ g/L}$ 的酸性硫酸铁溶液, 量取 150 mL 的硫酸铁溶液, 将其加入三口烧瓶中, 在 DF-2 集热式磁力加热搅拌器上油浴加热并搅拌, 开启冷却水, 使挥发出来的水蒸气冷凝回流。待温度恒定于预定值后, 加入一定量的硫酸铅, 并开始计时, 每 15 min 测溶液的 pH, 加氧化锌中和, 保持溶液酸度不变, 达到预定时间后, 过滤、洗涤, 量取滤液体积, 分析其

中 Fe^{3+} 的含量。矾渣在 FN101-2A 型鼓风干燥箱中干燥脱水后(温度 50 °C), 称取质量, 取样做 XRD 和 SEM 等分析。

铁的浓度用重铬酸钾法测定, 用 pHS-818-S 酸度计测定溶液 pH 值。除铁率以液计为准, 液计沉铁率 R 的计算式如下:

$$R = 1 - \frac{m_L(\text{Fe})}{m_T(\text{Fe})} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $m_L(\text{Fe})$ 是沉铁后溶液中铁的含量; $m_T(\text{Fe})$ 是原液中铁的含量。

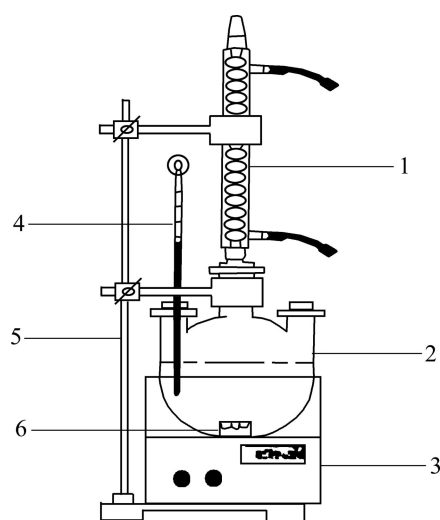


图 1 锌渣浸出试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of two counter-current acid leaching set-up of zinc residue: 1—Condenser pipe; 2—Florence flask; 3—Thermostat with water bath; 4—Thermometer; 5—Iron support; 6—Magnetic stir bar

2 铅黄铁矾形成原理

50 °C 时 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 三元系相平衡如图 2 所示^[17-20]。按照平衡固相来分类, 相图大致可分成以下 3 类区域:

1) 平衡固相是氧化铁的水化物, 即三角形 1。此区域远离组分 SO_3 , 表示系统酸度非常低, 高铁以氢氧化铁和针铁矿的形态从溶液中析出需要符合这种情况。铅黄铁矾除铁必须偏离这个区域, 即必须使溶液保持一定酸度。

2) 平衡固相是碱式盐或碱式盐和氧化铁水合物的混合物(三角形 2-7)。在此区域内除三角形 7 外, 随着体系中 SO_3 含量的增加, 平衡母液相的铁含量均随之不断增加, 一直达到液相线顶点为止。

3) 平衡固相是正盐、酸式盐或它们的混合物(三角形 9~13)。本区域内的平衡液相具有较高的 SO_3 含量, 且随着体系中 SO_3 含量的增加, 平衡母液相的铁含量急剧下降。

铅黄铁矾法除铁的操作条件主要位于图 2 的三角形 2 和 3, 与它们相应的平衡固相草黄铁矾 ($[\text{H}_3\text{O}]_2\text{O} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 不论在成分上还是物理化学性质上都和铅黄铁矾 ($\text{PbO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 非常相近。在此区域内, 随着溶液酸度的减小, 草黄铁矾趋于不稳定, 并将转化为含水氧化铁。为使高铁以铁矾析出, 必须使溶液保持一定酸度。

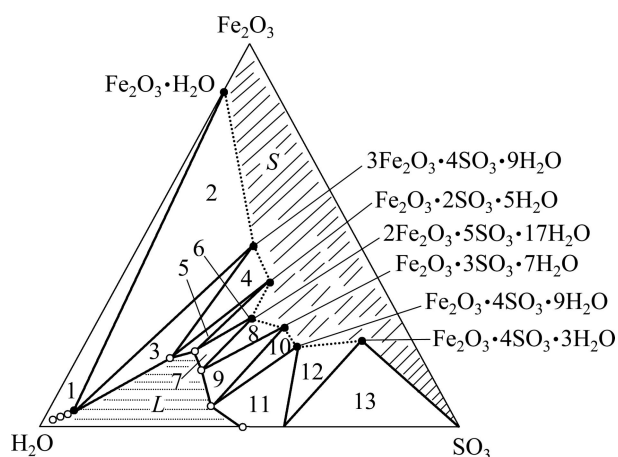
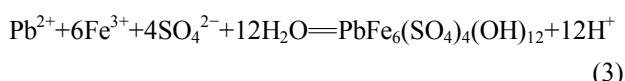


图 2 Fe_2O_3 - SO_3 - H_2O 三元体系相平衡

Fig. 2 Phase equilibrium of Fe_2O_3 - SO_3 - H_2O ternary system at 50 °C

从硫酸铁溶液中沉淀铁矾的反应如下^[21]:



铅黄铁矾形成时, 产生硫酸。必须将酸中和, 反应才能继续进行。

根据 DUTRIZAC^[22]对铁矾种类对黄钠铁矾形成影响的研究表明: 铅黄铁矾比黄钾铁矾更易形成, 更稳定。

3 结果与讨论

3.1 除铁条件试验

采用单因素试验方法, 考察了 pH、温度、时间、硫酸铅的用量、品种浓度 5 个条件对铅黄铁矾的形成及除铁率的影响。

3.1.1 pH 的影响

在温度 95 °C、反应时间 3 h、10 g/L Fe^{3+} 、硫酸

铅用量为 1.4 倍理论量、不加晶种、ZnO 作中和剂的固定条件下, 改变 pH 以考察其对铅黄铁矾的形成及除铁率的影响, 结果如图 3 所示。

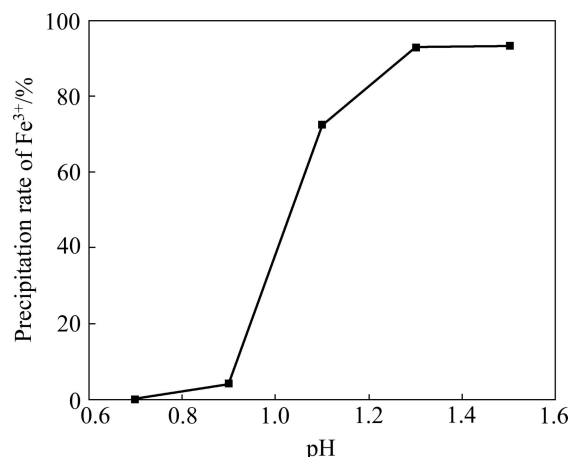


图 3 pH 值对除铁率的影响

Fig. 3 Effect of pH on precipitation rate of Fe^{3+}

由图 3 可知, pH 对沉矾过程影响较为显著。pH 在 0.7 以下不能形成铅黄铁矾, pH 的增大有利于铅黄铁矾的形成; 除铁率随着 pH 的增大而显著升高, 当 pH 由 0.9 提高到 1.3 时, 除铁率由 4.17% 上升至 92.72%, 此后继续增大 pH, 除铁率基本保持恒定。从除铁率、 Fe^{3+} 的水解 pH 等方面综合考虑, 选择最优 pH 为 1.3。

3.1.2 温度的影响

在 pH=1.3、反应时间 3 h、10 g/L Fe^{3+} 、硫酸铅用量为 1.4 倍理论量、不加晶种、ZnO 作中和剂的固定条件下, 改变温度以考察其对铅黄铁矾的形成及除铁率的影响, 其结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 温

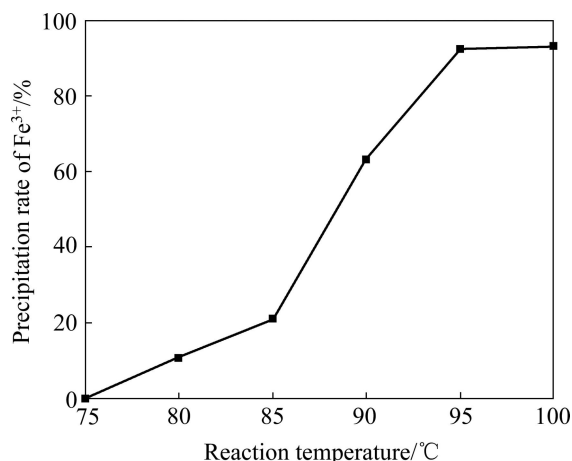


图 4 温度对除铁率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on precipitation rate of Fe^{3+}

度在 75 °C 下, 不能形成铅黄铁矾, 温度的升高有利于铅黄铁矾的形成; 温度从 75 °C 升高到 95 °C 时, 除铁率从 0 上升到 92.72%, 此后继续提高温度, 除铁率基本保持恒定, 从除铁率和节能降耗等方面综合考虑, 选择最佳沉矾温度为 95 °C。

3.1.3 硫酸铅用量的影响

在 pH=1.3、温度 95 °C、反应时间 3 h、10 g/L Fe^{3+} 、不加晶种、ZnO 作中和剂的固定条件下, 改变硫酸铅用量以考察其对铅黄铁矾的形成及除铁率的影响, 其结果如图 5 所示。

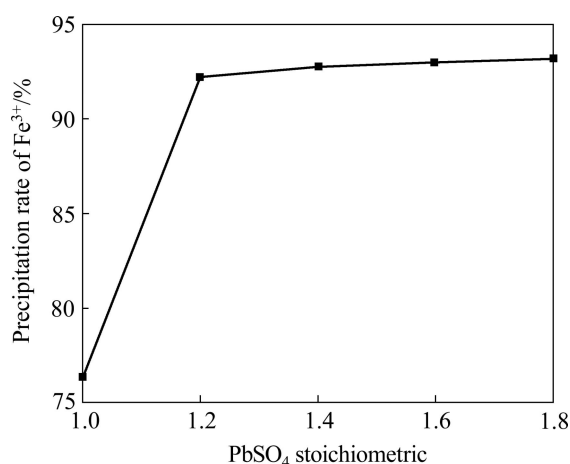


图 5 硫酸铅用量对除铁率的影响

Fig. 5 Effect of PbSO_4 stoichiometric on precipitation rate of Fe^{3+}

由图 5 可知, 随着硫酸铅用量的增加, 除铁率随之快速上升, 硫酸铅加入量由 1.0 倍增至 1.2 倍时, 除铁率则由 76.35% 上升至 92.18%, 此后继续增大硫酸铅的用量, 除铁率趋于稳定。因此, 选择最佳硫酸铅用量为 1.2 倍的理论量。

3.1.4 晶种用量的影响

在 pH=1.3、温度 95 °C、反应时间 3 h、10 g/L Fe^{3+} 、硫酸铅用量为 1.4 倍理论量、ZnO 作中和剂的固定条件下, 改变晶种用量以考察其对铅黄铁矾的形成及除铁率的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, 随着晶种浓度的增加, 除铁率不断增加。晶种加入量由 0 增至 8 g/L 时, 除铁率则由 71.61% 上升至 89.87%, 此后继续增大晶种的用量, 除铁率趋于稳定。因此, 选择最佳晶种用量为 8 g/L。

3.1.5 时间的影响

在 pH=1.3、温度 95 °C、10 g/L Fe^{3+} 、硫酸铅用量为 1.4 倍理论量、ZnO 作中和剂的固定条件下, 改变反应时间以考察其对铅黄铁矾的形成及除铁率的影响, 其结果如图 7 所示。由图 7 可知, 随着反应时间

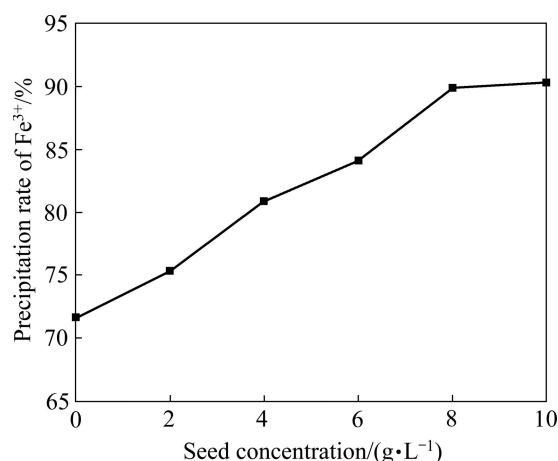


图 6 晶种浓度对除铁率的影响

Fig. 6 Effect of seed concentration on precipitation rate of Fe^{3+}

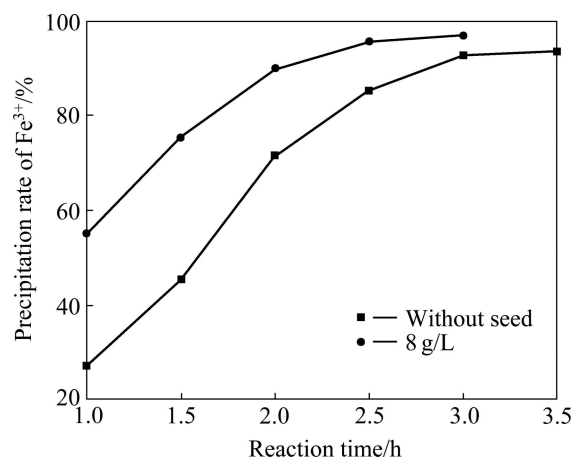


图 7 不同晶种浓度时时间对除铁率的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on precipitation rate of Fe^{3+} at different seed concentrations

的延长, 除铁率不断增加; 晶种的加入加速了铅黄铁矾的形成, 2.5 h 时, 除铁率达到 95.69%, 此后继续延长反应时间, 除铁率趋于平稳。因此, 选择最佳反应时间为 2.5 h。

3.2 最佳除铁条件

根据单因素条件试验结果, 确定沉铁的最佳条件为 pH=1.3、沉矾温度 95 °C、硫酸铅的加入量为理论量的 1.2 倍、晶种浓度为 8 g/L、反应时间 2.5 h、ZnO 作中和剂。在此最优条件下, 进行 4 次重复除铁试验, 其结果如表 1 所列。由表 1 可知, 沉铁后溶液含 Fe^{3+} 在 1 g/L 以下, 平均除铁率高于 95%; 铅黄铁矾渣平均含 Pb 22.47%、Fe 23.74%、Zn 1.96%。

表 1 最佳沉铁试验结果

Table 1 Results of Fe precipitation by PbSO₄ under optimum conditions

Experiment No.	Pregnant solution			Precipitation rate of Fe/%	Mass fraction of jarosite residue/%		
	Volume/mL	$\rho(\text{Fe})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Pb})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$		Pb	Fe	Zn
1	155	0.47	0.016 5	95.15	22.38	23.52	1.95
2	160	0.40	0.016 1	95.72	22.86	23.60	1.88
3	161	0.38	0.016 3	95.96	22.09	24.12	2.03
4	154	0.48	0.016 6	95.12	22.56	23.73	1.97
Average	157	0.43	0.016 4	95.74	22.47	23.74	1.96

3.3 铅黄铁矾渣的 XRD 谱和扫描电镜图

在 pH=1.3、温度 95 ℃、硫酸铅的加入量为理论量的 1.2 倍、晶种浓度为 8 g/L、反应时间 2.5 h、ZnO 作中和剂的最优条件下得到的铅黄铁矾渣呈橘黄色，在 60 ℃下干燥 24 h，对其进行 XRD 和 SEM 分析，其结果如图 8 和 9 所示。

由图 8 可知，矾渣物相主要是铅黄铁矾和少量的硫酸铅。硫酸铅包括过量的硫酸铅和被铅黄铁矾包裹的硫酸铅两部分。

图 9 所示为铅黄铁矾渣的 SEM 像。由图 9 可知，矾渣形貌为斜六面体粒子，是共生晶体，直径为 0.5~2.0 μm。

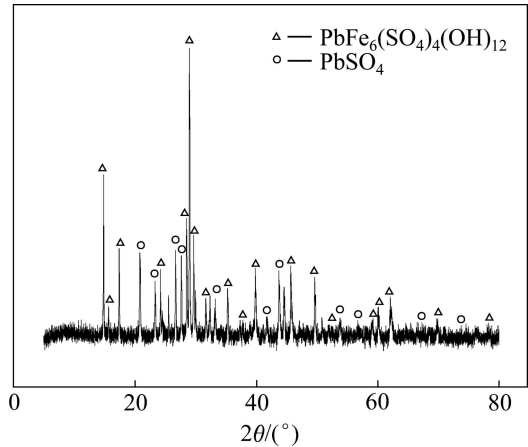


图 8 铅黄铁矾渣的 XRD 谱
Fig. 8 XRD pattern of lead jarosite residue

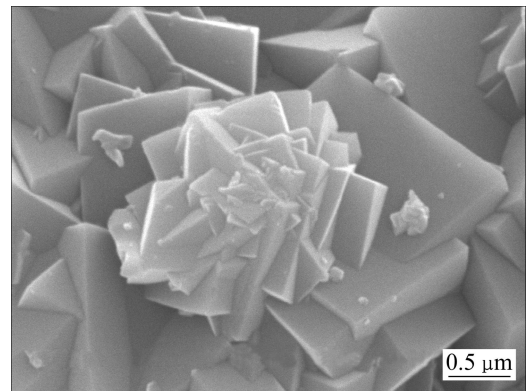


图 9 铅黄铁矾渣的 SEM 像
Fig. 9 SEM image of lead jarosite residue

4 结论

- 1) 铅黄铁矾形成的条件为初始 pH>0.7，温度大于 75 ℃。时间的延长、硫酸铅含量的增加和晶种的加入都有利于铅黄铁矾的形成。
- 2) 除铁的最佳条件为 pH=1.3、温度 95 ℃、硫酸铅的加入量为理论量的 1.2 倍、晶种浓度为 8 g/L、时间 2.5 h。在此最优条件下，平均除铁率高于 95%。
- 3) 得到的铅黄铁矾渣平均含 Pb 22.47%、Fe 23.74%、Zn 1.96%，经硫酸化焙烧-水浸浸出锌、铁后，浸出渣含 Pb 大于 60%，可返回作沉矾剂，亦可作为炼铅的原料。
- 4) 用硫酸铅作沉矾剂，即不带入 K⁺或 Na⁺等新的杂质，且可循环使用。

REFERENCE

[1] 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.
XU Cai-dong, LIN Rong, WANG Da-cheng. Physical chemistry of zinc metallurgy[M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Press, 1979.

[2] 梅光贵, 王德润, 周敬元, 王 辉. 湿法炼锌学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2001.
MEI Guang-gui, WANG De-run, ZHOU Jin-yuan, WANG Hui. Hydrometallurgy of zinc[M]. Changsha: Central South

- University Press, 2001.
- [3] 陈国发. 重金属冶金学[M]. 北京: 北京工业出版社, 2000.
CHEN Guo-fa. Heavy metals metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000.
- [4] 陈 阳. 湿法炼锌中铁的行为、作用及控制[J]. 湖南有色金属, 2006, 22(3): 30–32.
CHEN Yang. Iron's acts, role and control methods in the zinc hydrometallurgy[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2006, 22(3): 30–32.
- [5] CHENG T C, DEMOPOULOS G P, SHIBACHI Y, MASUDA H. The precipitation chemistry and performance of the akita hematite process-An integrated laboratory and industrial scale study[C]// Proceedings of the TMS Fall Extraction and Processing Conference. Vancouver BC: TMS, 2003: 1657–1674.
- [6] CLAASSEN J O, MEYER E H O, RENNIE J, SANDENBERGH R F. Iron precipitation from zinc-rich solutions: Defining the zincor process[J]. Hydrometallurgy, 2002, 67(1/3): 87–108.
- [7] LOAN M, NEWMAN O M G, COOPER R M G, FARROW J B, PARKINSON G M. Defining the Paragoethite process for iron removal in zinc hydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy, 2006, 81(2): 104–129.
- [8] Van Niekerk, CHRISTOFFEL J. Thermal precipitation of iron from sulphate solutions[J]. Mining & Metallurgical Inst of Japan, 1985, 33(10): 691–706.
- [9] DUTRIZAC J E. Effect of seeding on the rate of precipitation of ammonium jarosite and sodium jarosite[J]. Hydrometallurgy, 1996, 42(3): 293–312.
- [10] ELGERSMA F, WITKAMP G J, Van ROSMALEN G M. Incorporation of zinc in continuous jarosite precipitation[J]. Hydrometallurgy, 1993, 33(3): 313–339.
- [11] KENDALL D S. Toxicity characteristic leaching procedure and iron treatment of brass foundry waste[J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(2): 361–371.
- [12] DUTRIZAC J E, KAIMAN S. Synthesis and properties of jarosite-type compounds[J]. Can Mineral, 1976, 14: 151–158.
- [13] DUTRIZAC J E, DINARDO O, KAIMAN S. Factors affecting lead jarosite formation[J]. Hydrometallurgy, 1980, 5(4): 305–324.
- [14] DUTRIZAC J E, DINARDO O. The co-precipitation of copper and zinc with lead jarosite[J]. Hydrometallurgy, 1983, 1(1): 61–78.
- [15] DUTRIZAC J E, JAMBOR J L. Formation and characterization of argentojarosite and plumbojarosite and their relevance to metallurgical processing[J]. In Applied Mineralogy, 1985: 507–530.
- [16] DUTRIZAC J E. The precipitation of lead jarosite from chloride media[J]. Hydrometallurgy, 1991, 26(3): 327–346.
- [17] 陈家铺, 余淑秋, 伍志春. 湿法冶金中铁的分离与利用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991.
CHEN Jia-yong, YU Shu-qiu, WU Zhi-chun. Separation and utilization of iron in hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991.
- [18] 马荣骏. 湿法冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
MA Rong-jun. Principle on hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.
- [19] 马 莹, 何 静, 马荣骏. 三价铁离子在酸性水溶液中的行为[J]. 湖南有色金属, 2005, 21(1): 36–39.
MA Ying, HE Jing, MA Rong-jun. Fe(III) behaviores in acid solution[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2005, 21(1): 36–39.
- [20] CASAS J M, CRISÓSTOMO G, CIFUENTES L. Speciation of the Fe(II)-Fe(III)-H₂SO₄-H₂O system at 25 and 50 °C[J]. Hydrometallurgy, 2005, 80(4): 254–264.
- [21] FORRAY F L, SMITH A M L, NAVROTSKY A, WRIGHT K, HUDSON-EDWARDS K A, DUBBIN W E. Synthesis, characterization and thermochemistry of a Pb-jarosite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74(1): 215–224.
- [22] DUTRIZAC J E. The effectiveness of jarosite species for precipitating sodium jarosite[J]. JOM, 1999, 51(12): 30–32.

(编辑 李艳红)