



冶金工程本科生专业课程教学

# 锌冶金学

昆明理工大学锌冶金学教研组

李兴彬 魏昶 陈为亮 邓志敢 李旻廷 谢克强 魏奎先 罗兴国

昆明理工大学冶金与能源工程学院

# 第四章 锌浸出渣的湿法处理

- ❖ 4.1 概述
- ❖ 4.2 锌浸出渣的高温高酸浸出
- ❖ 4.3 黄钾铁矾法除铁
- ❖ 4.4 针铁矿法除铁
- ❖ 4.5 赤铁矿法除铁
- ❖ 4.6 湿法工艺除铁法比较

## ❖ 4.1 概述

硫化锌精矿焙烧-浸出-电积生产金属锌的常规湿法炼锌工艺是主流锌冶炼方法。由于硫化锌精矿焙烧过程生成的铁酸锌不溶于稀硫酸,在常规浸出过程的中性浸出(终点 pH 为 4.8~5.2)和弱酸性浸出(终酸为 1 g/L~5 g/L)两段浸出工艺过程中,焙烧矿中大部分的 ZnO 溶解进入中性上清液;而铁酸锌溶解率低(一般小于 3%),造成约 20%的锌留在浸出渣中,导致常规湿法炼锌工艺锌的浸出率较低。

锌浸出渣不仅含有焙烧矿中一部分的锌、铜,而且还富集了焙烧矿中绝大部分的镉、锗、银、铅、铁等有价值金属。

锌浸出渣中有价金属的综合回收与锌、铁分离是常规湿法炼锌工艺中的难点和关键点。

为提高锌及伴生有价值金属的回收率,须对浸出渣进行专门处理,处理方法包括火法处理工艺和湿法处理工艺。

### ➤ 4.1.1.1 锌浸出渣的火法处理

锌浸出渣的火法处理工艺是利用金属锌沸点较低的特点来实现锌与杂质成分分离。在高温条件下,利用焦炭、煤粉等还原剂将锌浸出渣中的铁酸锌还原分解为金属锌与铁氧化物(或金属铁)。利用金属锌沸点低、易挥发的特点,将锌以金属蒸气的形式挥发进入气相。进入气相的锌金属蒸气被空气中的氧气氧化为氧化锌,在收尘系统以氧化锌粉尘的形式将锌加以回收。

- 从渣中回收锌的火法工艺的缺点是能耗大、金属挥发损失大、对环境有污染、流程复杂等。
- 用回转窑处理含银与镓高的浸出渣时,其大部分银与镓残存在渣中,不能有效地综合利用。

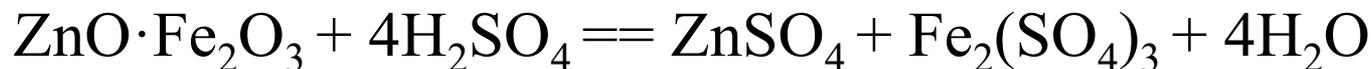
随着生产企业对资源综合回收、环保及能耗要求的日益严格,锌浸出渣的火法处理工艺的应用受到了一定限制。

### ➤ 4.1.1.1 锌浸出渣的湿法处理

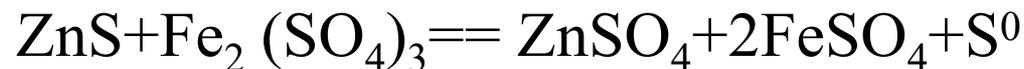
高温高酸(热酸)浸出工艺通过强化浸出条件,不仅有效提高了锌浸出渣中有价金属浸出率,而且减小了固体渣质量,将锌浸出渣中铅、银等不溶金属富集于高温高酸浸出渣中,为后续工艺中铅、银的回收创造了有利条件。

**热酸浸出的实质**是锌焙烧矿的中性浸出渣经高温、高酸浸出,在低酸中难以溶解的**铁酸锌**以及少量其它尚未溶解的锌化合物得到溶解,进一步提高锌的浸出率。

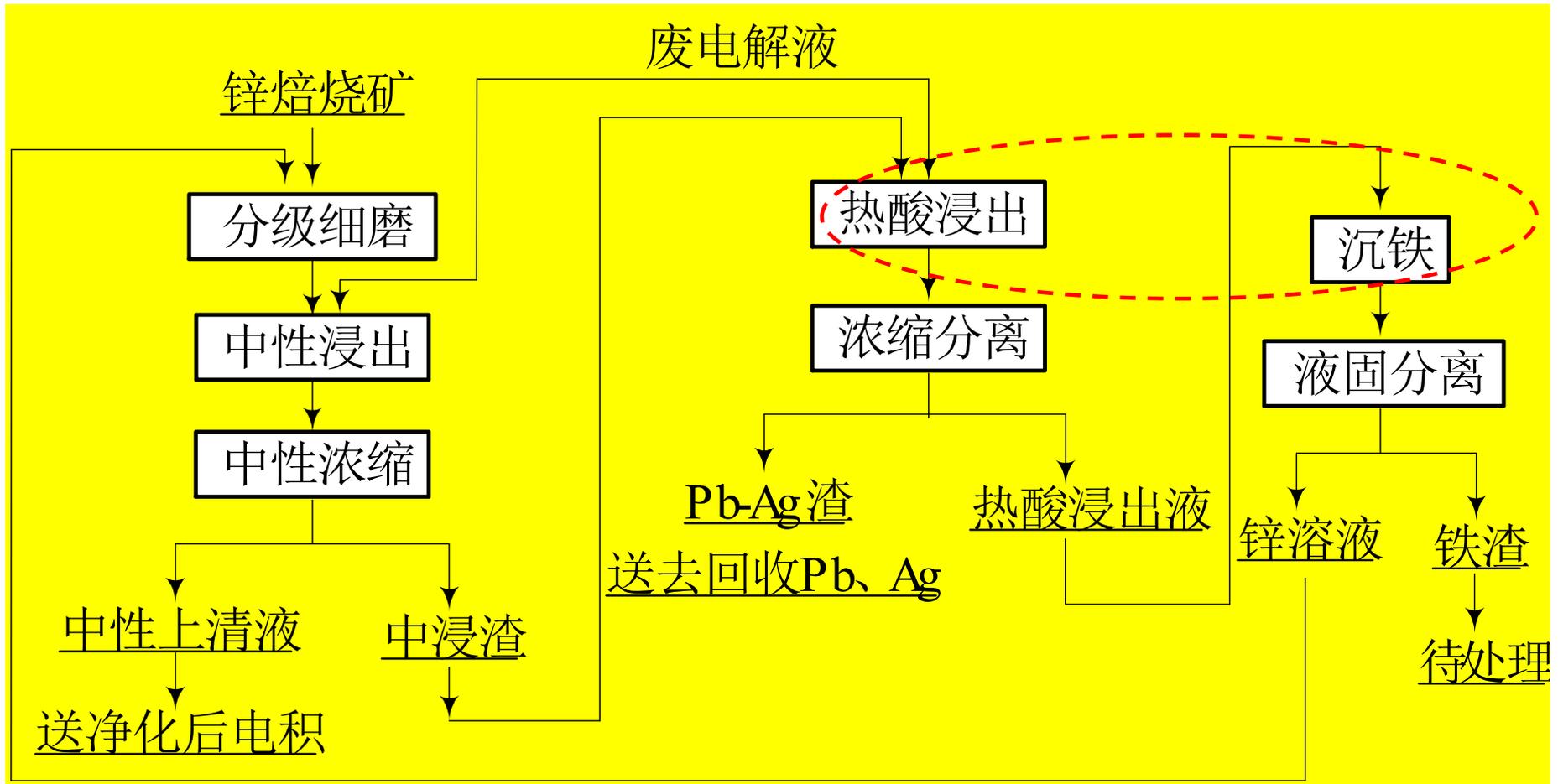
热酸浸出就是将中性浸出渣进行酸性浸出时,将浸出温度由一般酸性浸出的**50~70°C**提高到**90~95°C**,始酸**>150g/L**,终酸由**1~5g/l**提高到**40~60g/l**,使渣中的铁酸锌溶解的过程。



同时渣中残留的**ZnS**使**Fe<sup>3+</sup>**还原成**Fe<sup>2+</sup>**而溶解:



### ➤ 4.1.1.1 锌浸出渣的湿法处理



热酸浸出流程——浸出渣用热酸浸出-沉铁处理

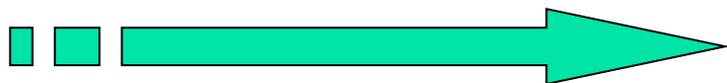
### ➤ 4.1.1.1 锌浸出渣的湿法处理

#### 热酸浸出的特点：

- ◆ 铁酸锌及其它锌化合物溶解，锌浸出率显著提高(97-98%)。
- ◆ 浸出终渣的数量减少，使渣中的铅、银、金等有价值金属得到较大的富集，有利于这些有价值金属的回收。

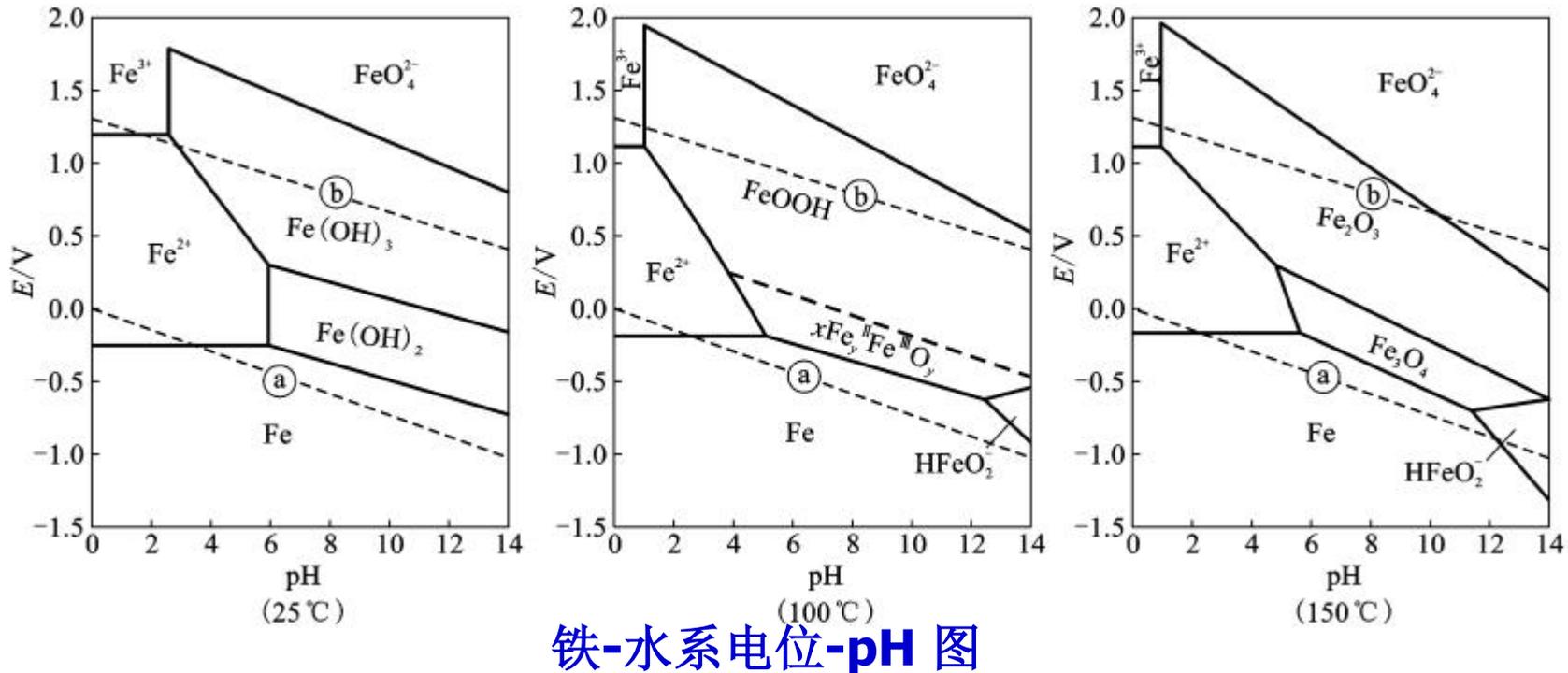
#### 热酸浸出带来的问题：

物料中的铁大量溶出，溶液中铁含量可达20~40g/L。若采用常规的中和水解除铁，因形成体积庞大的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶，无法浓缩与过滤。



需要新的除铁方法！

## ✓ 4.1.2 热酸浸出液中沉铁方法



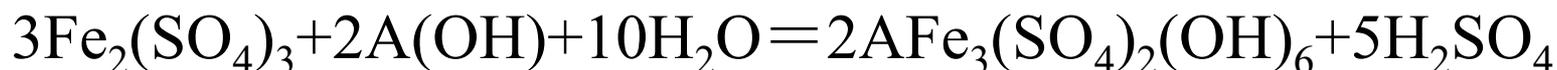
从高浓度 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中沉铁， $\text{Fe}^{3+}$ 的沉淀过程受温度的影响。低温下，控制一定的pH温度可生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，当温度升高到 $90^\circ\text{C}$ 以上时，控制一定的pH值可生成 $\text{FeOOH}$ (针铁矿)，当温度升高到 $150^\circ\text{C}$ 时，可生成 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (赤铁矿)



## ✓ 4.1.2 热酸浸出液中沉铁方法

根据沉淀铁的化合物形态不同，热酸浸出过程中采用的沉铁方法有：

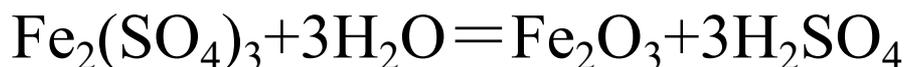
黄钾铁矾法、



针铁矿法



赤铁矿法



从含 $\text{Fe}^{3+}$ 高的浸出液中采用针铁矿法和赤铁矿法沉铁时，必须大大降低 $\text{Fe}^{3+}$ 的含量，

用 $\text{ZnS}$ 或 $\text{SO}_2$ 预先将 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ ，随后用空气将 $\text{Fe}^{2+}$ 缓慢氧化析出针铁矿或赤铁矿。

## ❖ 4.2 锌浸出渣的高温高酸浸出

### ✓ 4.2.1 锌浸出渣的直接高温高酸浸出

直接高温高酸浸出是在无外加氧化剂或还原剂情况下，直接对锌浸渣进行高温高酸浸出，我国锌冶炼企业主要采用该方法处理锌浸出渣。

高温高酸（热酸）浸出的实质是在温度358K以上，终酸50g/L~60g/L条件下，对锌浸出渣进行强化浸出，目的是将锌浸出渣中难溶的物相如：铁酸锌等溶解，从而提高有价金属的浸出率。

锌浸出渣中除了有锌、铁氧化物，还含有其它有价金属（铜、镉、银等）氧化物。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 稳定区pH比 $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 稳定区大， $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 比 $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 更易于酸浸出；在硫酸溶液中，焙砂中镉、镓等稀散金属氧化物比锌难以溶出。

## ✓ 4.2.1 锌浸出渣的直接高温高酸浸出

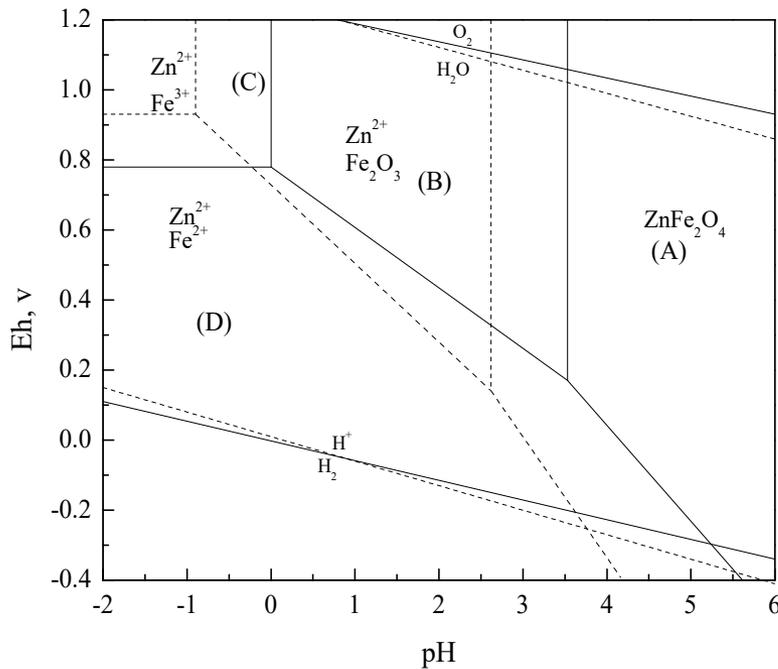
铁酸锌水系( $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系)有关反应在298K和373K的平衡条件

	反应式	平衡条件(298K)	平衡条件(373K)
1	$\text{Fe}^{3+} + 0.5\text{H}_2 = \text{Fe}^{2+} + [\text{H}^+]$	$\varphi_{25} = 0.776 + 0.0591 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$	$\varphi_{100} = 0.8602 + 0.0075 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$
2	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH}_{25} = 0.2407 - \frac{1}{3} \lg a_{\text{Fe}^{3+}}$	$\text{pH}_{100} = -0.9852 - \frac{1}{3} \lg a_{\text{Fe}^{3+}}$
3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi_{25} = 0.7297 - 0.1773 \text{pH} - 0.0591 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$	$\varphi_{100} = 0.6088 - 0.222 \text{pH} - 0.074 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$
4	$\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{pH}_{25} = 3.3754 - \frac{1}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$	$\text{pH}_{100} = 2.3271 - \frac{1}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$
5	$\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + 12\text{H}^+ + \text{H}_2 = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+$	$\varphi_{25} = 0.4702 - 0.0778 \text{pH}$	$\varphi_{100} = 0.3932 - 0.0982 \text{pH}$

锌浸渣中主要含锌矿物为铁酸锌，锌浸渣的浸出实质是铁酸锌的分解。

为了充分溶解锌浸出渣中的难溶的铁酸锌物相，提高有价金属浸出率，通常需要保证热酸浸出液有很高的终点硫酸浓度。

## ✓ 4.2.1 锌浸出渣的直接高温高酸浸出



铁酸锌水系电位-pH图  
(298K实线, 373K虚线)

热力学上，当控制氧化还原电位、pH值在区域（C）内，铁酸锌中锌、铁将分别以  $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 形态进入溶液，这是浸出过程发生的主要反应；

当控制氧化还原电位、pH值在区域（B）内，铁酸锌中锌将选择性进入溶液，而铁以  $Fe_2O_3$ 形态保留在渣中，这是一种理想反应，在实际浸出过程中难以实现；

当控制氧化还原电位、pH值在区域（D）内，铁酸锌中锌、铁将分别以  $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 形态进入溶液，溶液电位越低，越有利于此反应的进行。

体系氧化还原电位与pH值越低，越有利于铁酸锌的溶解。

在浸出过程中，体系氧化还原电位随着  $Fe^{3+}$ 离子浓度的升高逐渐升高；

溶液中  $H^+$ 离子活度系数随着  $Fe^{3+}$ 离子浓度的升高逐渐降低。这将导致铁酸

锌的热力学稳定区域逐渐增大，铁酸锌愈发难以溶解。

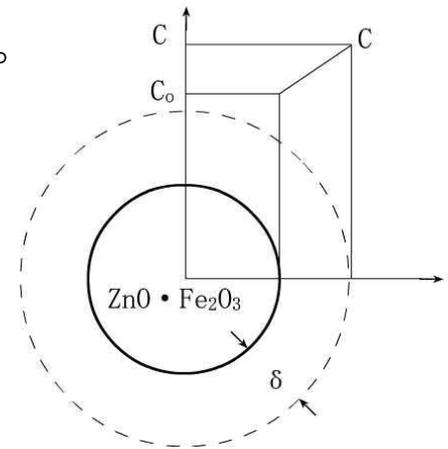
## ✓ 4.2.1 锌浸出渣的直接高温高酸浸出

在动力学上，锌浸出渣的溶解过程可用“收缩核模型”描述，受化学反应控制，随着锌浸出渣的溶解，大量 $\text{Fe}^{3+}$ 离子和 $\text{Zn}^{2+}$ 离子进入溶液，从而导致溶液中 $\text{H}^+$ 离子的活度降低，锌浸出渣的溶解速率降低。

锌浸出渣热酸浸出的宏观动力学方程为：

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = 0.4442[\text{H}^+]^n[\text{Fe}^{3+}]^m d_0^{-1} \exp(-45657/RT)$$

其中 $n$ ， $m$ 为反应级数， $\alpha$ 反应的浸出率。



铁酸锌溶解动力学模型

铁酸锌的溶解速率与矿物颗粒的比表面积成正比，其反应速率受固体表面的化学反应控制。矿物粒度对铁酸锌的溶解没有显著影响，但升高温度，提高硫酸浓度则显著提高了锌和铟的浸出效率。

## ✓ 4.2.1 锌浸出渣的直接高温高酸浸出

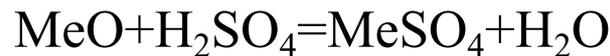
我国采用直接高温高酸工艺处理锌浸出渣的锌冶炼厂较多。工业生产中典型的一段热酸浸出的条件和技术指标为：始酸100g/L~150g/L，终酸30g/L~60g/L，温度358K~368K，液固比(6~10):1，浸出时间3h~4h，一般锌的浸出率可以达到97%。两段浸出一般是在热酸浸出后加一段超酸浸出，热酸浸出时温度为358K~368K，终酸为50g/L~60g/L；超酸浸出时温度为363K，终酸为100g/L~125g/L，浸出3h后锌的总浸出率可达99.5%。

在实际浸出过程中，随着锌浸出渣中高价铁氧化物的溶解，浸出液中 $\text{Fe}^{3+}$ 离子不断升高，溶液中 $\text{Fe}^{3+}$ 离子将抑制溶液中硫酸与锌浸出渣的溶解反应，降低有价金属浸出速率、延长浸出反应时间，增大能源消耗量，降低生产效率。物料中的铁大量溶出，溶液中铁含量可达20g/L~40g/L。含大量 $\text{Fe}^{3+}$ 离子的热酸浸出液中回收铜、镉等伴生金属的工艺流程长、回收率低，分离回收有价金属之前需先将 $\text{Fe}^{3+}$ 离子还原为 $\text{Fe}^{2+}$ 离子，避免 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶生成。

## ✓ 4.2.2 锌浸出渣与锌精矿的协同浸出

在锌浸出渣进行高温高酸浸出过程中同步将溶液中的 $\text{Fe}^{3+}$ 离子还原为 $\text{Fe}^{2+}$ 离子，不仅能够降低体系氧化还原电位，而且能够提高溶液中 $\text{H}^+$ 离子活度系数，从而达到促进锌浸出渣中难溶铁酸锌物相溶解的目的。

锌浸渣与锌精矿的协同浸出实际上是将锌浸渣中锌、铁进行高温高酸浸出的同时，利用锌精矿中硫化物的还原性，将浸出液中的 $\text{Fe}^{3+}$ 离子还原为 $\text{Fe}^{2+}$ 离子，并使精矿中的有价金属转化为简单离子进入浸出液。



$\text{ZnS}$ 为惰性还原剂，为加速其还原速率，采用接近沸腾的温度条件（ $368\text{K} \sim 373\text{K}$ ）。由于还原温度高， $\text{Fe}^{3+}$ 的稳定性低，为避免 $\text{Fe}^{3+}$ 的水解，还原过程就必须在高酸溶液中进行。

## ✓ 4.2.2 锌浸出渣与锌精矿的协同浸出

在协同浸出体系中，利用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{S}^0/\text{S}^{2-}$ 的氧化还原反应，不仅克服了浸出过程中 $\text{Fe}^{3+}$ 离子对铁酸锌溶解反应的不利影响，促进了锌浸出渣的溶解，实现有价金属的溶出和浸出液中三价铁离子的同步还原，而且实现了锌精矿的同步溶解。

德国达特伦（Datlen）电锌厂曾采用硫化锌精矿进行还原浸出。

典型的锌浸渣与锌精矿的协同浸出的条件和技术指标为：始酸 $120\text{g/L} \sim 150\text{g/L}$ ，终酸 $20\text{g/L} \sim 40\text{g/L}$ ，温度 $358\text{K} \sim 368\text{K}$ ，液固比 $(8 \sim 10):1$ ，浸出时间 $2\text{h} \sim 3\text{h}$ ，锌、铁、铜的浸出率可以达到96%以上。为进一步提高浸出率，将协同浸出渣进行高酸浸出，高酸浸出的始酸 $150\text{g/L} \sim 180\text{g/L}$ ，终酸 $80\text{g/L} \sim 120\text{g/L}$ ，温度 $358\text{K} \sim 368\text{K}$ ，液固比 $(10 \sim 12):1$ ，浸出时间 $3\text{h} \sim 4\text{h}$ ，经两段浸出后锌的总浸出率可达99%以上。

### ✓ 4.2.3 锌浸出渣的二氧化硫还原浸出

在高温高酸浸出过程中铁酸锌溶解导致溶液中三价铁离子含量过高，从而使溶液中的电位偏大， $H^+$ 活度降低，铁酸锌难以完全分解。

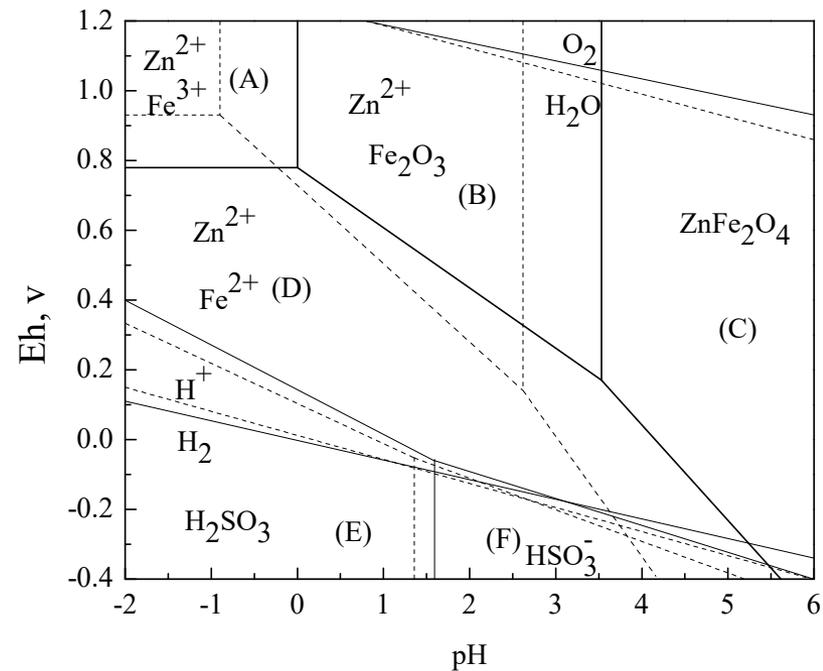
锌浸出渣的二氧化硫还原浸出是在硫酸溶液中通入二氧化硫，使铁酸锌在溶解的同时，利用二氧化硫作为还原剂，将三价铁离子还原为二价铁离子，有效降低溶液中三价铁离子浓度，降低溶液电位，促进铁酸锌分解，最终达到铁酸锌有效分解的目的。



在373K时，反应的  $\Delta_r G$  为-42kJ/mol，反应具有较大的热力学推动力。

### ✓ 4.2.3 锌浸出渣的二氧化硫还原浸出

当在硫酸溶液中通入SO<sub>2</sub>条件下，由于二氧化硫将溶液中的Fe<sup>3+</sup>被还原为Fe<sup>2+</sup>铁离子，降低了溶液电位促进了铁酸锌分解，从而降低溶液中的氧化还原电位，促进铁酸锌彻底溶解为Fe<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，根据热力学数据计算和生产实践表明在373K左右时，在通入二氧化硫后铁酸锌溶解反应更有利于进行，铁酸锌中的锌基本全部被浸出。



ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系的电位-pH图  
(298K实线，373K虚线)

还原浸出时ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>中锌和铁分别以Zn<sup>2+</sup>和Fe<sup>2+</sup>的形态进入溶液。

### ✓ 4.2.3 锌浸出渣的二氧化硫还原浸出

日本饭岛（Iijima）锌厂于20世纪70年代成功采用二氧化硫进行锌浸渣的还原浸出，获得了含铁30g/L~40g/L（其中三价铁小于1g/L）的还原浸出液，成为世界第一家采用该技术的锌冶炼厂。

国内某厂采用二氧化硫还原浸出、赤铁矿沉铁工艺，于2018年建设了规模为年产锌锭12万吨的湿法炼锌工厂，成为世界第二家、国内第一家采用二氧化硫还原浸出工艺处理锌浸渣的工厂。

典型的还原浸出技术条件及技术指标为：始酸100g/L~130g/L，终酸20g/L~40g/L，温度368K~383K，液固比(7~9):1，SO<sub>2</sub>分压0.1MPa~0.15MPa浸出时间2h~3h，锌、铁、铜的浸出率可以达到96%以上，浸出液中三价铁离子浓度小于1g/L。为进一步提高浸出率，将还原浸出渣进行高酸浸出，高酸浸出的始酸120g/L~150g/L，终酸80g/L~120g/L，温度358K~368K，液固比(10~12):1，浸出时间3h~4h，锌浸出率大于99%、镉浸出率大于98%、铜浸出率大于98%，渣含锌小于3%。

## ✓ 4.2.4 锌浸出渣的高温高酸浸出工艺比较

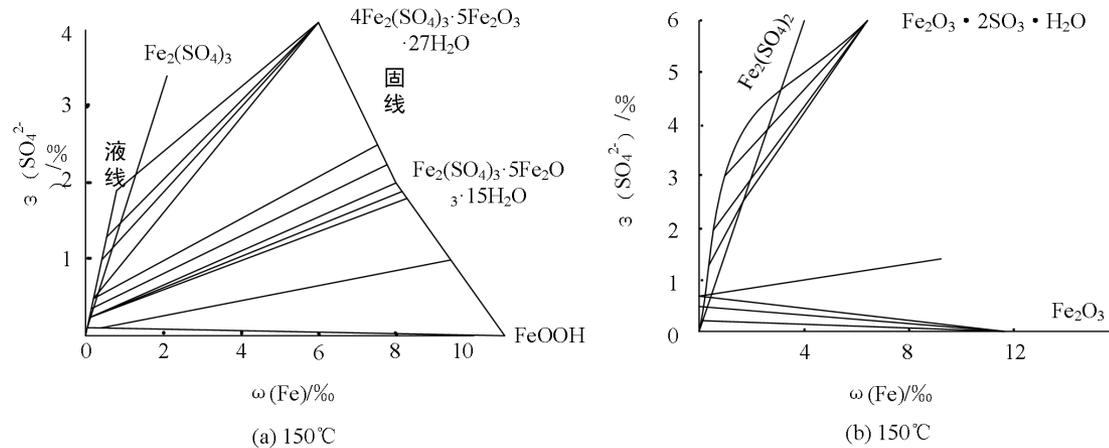
高温高酸浸出能够有效分解锌浸出渣的铁酸锌，使锌、铁进入溶液。而直接高温高酸浸出由于溶液中的铁多数以 $\text{Fe}^{3+}$ 的形式存在，还原浸出工艺可以解决溶液中 $\text{Fe}^{3+}$ 离子对锌浸出渣溶解过程的抑制作用，促进了锌浸出渣中金属氧化物的溶解、提高有价金属浸出率，同时，可以获得一个 $\text{Fe}^{3+}$ 离子含量低的溶液。

采用硫化锌精矿进行协同浸出，由于锌精矿的未经脱杂处理，会引入精矿中F、Cl、As等杂质，对后续工艺产生负担，同时硫化锌精矿协同浸出渣中含有大量的单质硫，需要对含硫磺的浸出渣进行处理。

采用二氧化硫作为还原剂可避免杂质的引入，不会给浸出系统带入其它种类杂质离子，但二氧化硫与 $\text{Fe}^{3+}$ 离子反应后生成的硫酸根离子，使浸出液中硫酸根离子浓度增加，整个湿法炼锌系统酸不平衡，需要对还原浸出液的酸进行中和处理，通常采用石灰石中和法产出石膏。

## ✓ 4.2.4 锌浸渣酸浸液中除铁

锌浸渣的湿法浸出技术是可以有效溶解铁酸锌，但由于铁酸锌的分解，锌浸出的同时铁亦被浸出，锌、铁、镉、铜等一同浸出到溶液中，使得浸出液中含铁较高，通常在20g/L~40g/L，若采用常规的中性浸出过程使用的中和水解法除铁，则会由于高浓度三价铁的水解而形成体积庞大的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶，无法浓缩、沉降、过滤，因此需要研究专门的除铁方法，将铁离子以易沉降且易过滤的晶体从锌浸出液中分离。



$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系平衡状态图

在高温水溶液中，不同的高价铁浓度范围内，相应温度下的三价铁会形成不同化学组成的化合物。

## ✓ 4.2.4 锌浸渣酸浸液中除铁

当温度373K左右，在溶液中三价铁离子浓度非常低时 ( $\text{Fe}^{3+} < 1\text{g/L}$ ) 可从溶液中析出 $\alpha\text{-FeOOH}$ （针铁矿）；

在溶液中三价铁离子浓度较高时 ( $\text{Fe}^{3+} > 20\text{g/L}$ ) 可从溶液中析出 $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ （草黄铁矾），

当用 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 取代 $(\text{H}_3\text{O})^+$ 形成更稳定的黄钾铁矾。

当提高温度至423K甚至更高时，可使铁离子在酸性溶液中析出，

从低浓度 $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{3+} < 15\text{g/L}$ ) 溶液中析出 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （赤铁矿），从高浓度 $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{3+} > 20\text{g/L}$ ) 溶液中析出 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （碱式硫酸铁）。

因此从高浓度三价铁溶液中除铁时，若采用针铁矿法和赤铁矿法时，需要大大降低初始溶液中三价铁的含量，将溶液中的三价铁还原为二价铁，再进行铁离子的高温沉淀。

## ❖ 4.3 黄钾铁矾法除铁

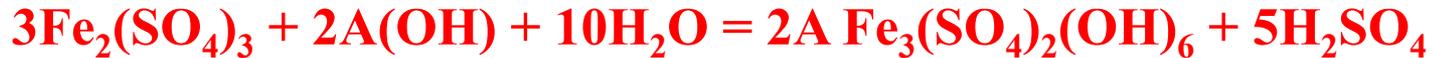
### ✓ 4.3.1 黄钾铁矾法的起源与发展

- ◆ 1960年 澳大利亚电解锌公司(Electrolytic Zinc Co of Australia Ltd. )在里斯顿(Risdon)的锌精炼厂成功开发。
- ◆ 1965年 挪威锌公司(Det Norske Zinc—Kompani A.S.)的埃特雷姆(Eitrheim)电锌厂和西班牙阿斯土列安公司(Asturiana de Zinc S.A.)也成功地开发了这种方法。
- ◆ 芬兰奥托昆普俄伊 (Outokumpu Oy of Finland) 于1973年发明了“转化法”。
- ◆ 20世纪90年代澳大利亚电锌有限公司研究成功了低污染黄钾铁矾法。
- ◆ 这三家公司均获得了这种方法的发明专利权，并在世界范围内推广应用。
- ◆ 1983年我国首次将黄钾铁矾法的工业实验引入国内，并获得良好的工业实验结果和较好的生产技术指标。

## ✓ 4.3.2 黄钾铁矾法沉铁的原理及工艺

黄钾铁矾法除铁是在一定酸度（pH1.0~1.5）和温度（358K~368K）下，热酸浸出液中的硫酸铁与碱金属或铵根离子相互反应一定时间后，生成难溶的铁矾类化合物 $\text{MeFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ，式中Me代表一价离子，如 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Tl}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ 等。

使三价铁以黄钾铁矾复盐的形式从弱酸溶液里沉淀出来，其基本反应为：



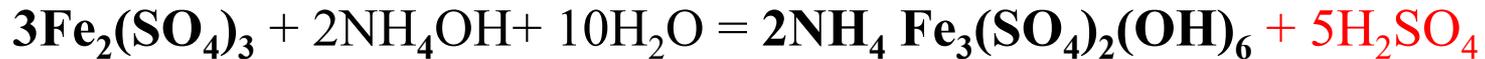
在沉铁过程中除发生一般浸出的化学反应外，还包括铁酸锌的溶解反应：



黄钾铁矾法的沉淀剂有 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 等，试剂的理论加入量为铁量的1/10，实际消耗量只为沉铁量的5~8%。

## ✓ 4.3.2 黄钾铁矾法沉铁的原理及工艺

黄钾铁矾沉矾过程中的反应：



条件：pH=1~1.5, 95°C, 加Na<sup>+</sup>或NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 4~5小时, 晶种。

黄钾铁矾是一种稳定的复杂难溶物质。

溶液中90~95%的铁可以黄钾铁矾形态沉淀出来，残存的铁可在后续采用中和水解方式进一步以Fe(OH)<sub>3</sub>沉淀。

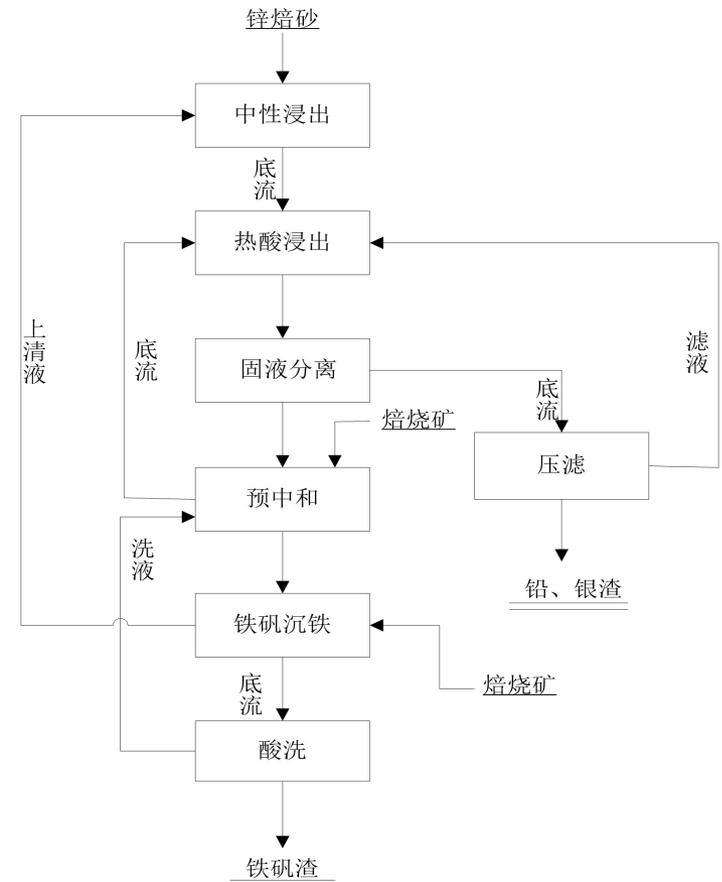
**存在的缺陷：**由于产生大量的酸，需要大量焙砂中和。

铁矾化合物在形成的同时会产生一定的酸，为保持沉铁pH值为1.5，需用焙砂作中和剂中和沉铁过程产出的硫酸，但焙砂中的铁酸锌的不溶解而留在铁矾渣中，致使这一过程中所用焙砂的锌浸出率不高，使锌的总回收率降低。

## ✓ 4.3.2 黄钾铁矾法沉铁的原理及工艺

世界各湿法炼锌厂所采用的黄铁矾法除铁的工艺流程差别不大。

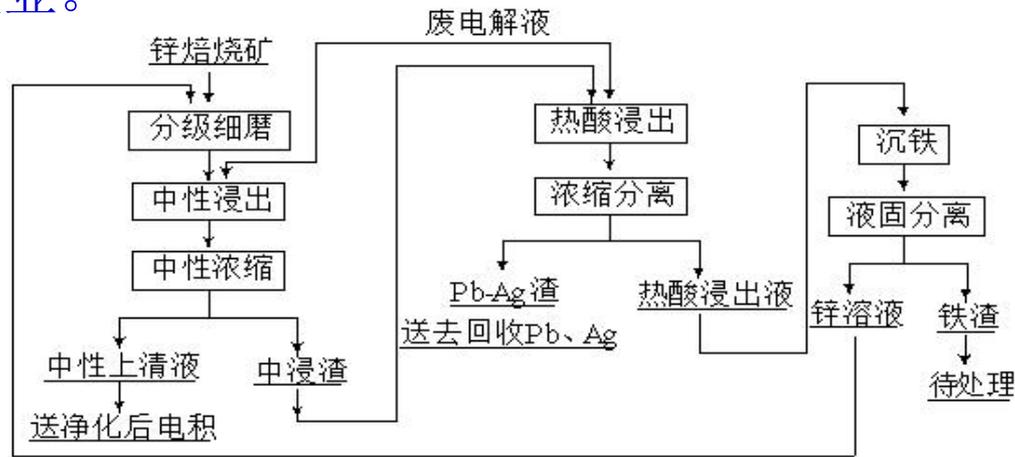
锌焙砂热酸浸出与黄钾铁矾除铁两部分构成了较为完整的湿法炼锌浸出系统。该流程通常由5个过程构成，即中性浸出、热酸浸出、预中和、沉矾和铁矾渣酸洗。经过中性浸出和热酸浸出后，锌焙砂中超过98%以上的锌会以离子的形式进入到溶液中，而铁的浸出率也高达70%以上，浸出渣中的锌含量在3%左右。铅、银在热酸浸出渣中得到了富集，成为回收铅、银的原料。



热酸浸出黄钾铁矾法工艺流程图

## ✓ 4.3.2 黄钾铁矾法沉铁的原理及工艺

我国西北某铅锌冶炼厂是典型的采用热酸浸出-黄钾铁矾法除铁工艺的湿法炼锌企业。



西北某铅锌冶炼厂黄钾铁矾法除铁其技术条件及技术指标为：

控制温度368K左右，七槽连续反应6h，反应过程在第一槽和第三槽添加中和剂（氧化锌粉或锌焙砂）维持反应过程pH1.0~1.5，且添加中和剂要缓慢加入，防止中和剂加入时中和剂的周围局部溶液pH过高，形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体。除铁之后的溶液返回配置氧化液，除铁工序得到的铁渣（只浓密不过滤的底流）三分之一返回第一槽做晶种，其余进行酸洗，然后再进行过滤，洗涤后铁矾渣含锌约6%，含铁约25%。

## ✓ 4.3.3 黄钾铁矾法的特点

### (1) 主要优点

- 1) 铁矾带走一定的硫酸根，有利于保持酸的平衡；
- 2) 黄钾铁矾渣形成固体颗粒，易于沉降、过滤和洗涤；
- 3) 黄钾铁矾化合物仅含有少量的 $\text{Na}^+$ ， $\text{K}^+$ 或 $\text{NH}_4^+$ ，因此碱试剂的消耗较少；
- 4) 黄钾铁矾法沉淀铁化学反应析出的酸少，pH控制较低（约1~1.5），因此中和剂消耗少且得到有效利用；
- 5) 锌及其他有价金属回收率高。

### (2) 主要缺点

- 1) 黄钾铁矾渣渣量大（渣率40%），渣含锌高（3%~6%），渣中含铁低（25%~30%），难于利用，堆存时其中可溶重金属会污染环境。渣的堆存性能不好，对环境保护不利。例如以年产 $10 \times 10^4$ 吨电锌工厂、锌精矿含铁8%计算，每年产黄钾铁矾渣约 $5.3 \times 10^4$ 吨；
- 2) 脱砷、锑的效果不佳，也不利于稀散金属的回收；
- 3) 沉铁反应过程伴有中和反应，所得渣实际上是铁矾渣与中和渣混合渣。

### ✓ 4.3.4 混合型黄钾铁矾法

为提高其他有价金属的回收率和降低铁矾渣的污染，又发展出了混合型黄钾铁矾法（转化法）和低污染黄钾铁矾法。

混合型黄钾铁矾法又称转化法，其特点是在同一阶段完成铁酸锌的浸出和铁矾的沉淀，即将传统黄钾铁矾法流程中的热酸浸出、预中和及沉铁三个阶段在同一个工序完成，又称铁酸锌的一段处理法。其基本反应包括铁酸锌的浸出及沉铁两种，总反应为：

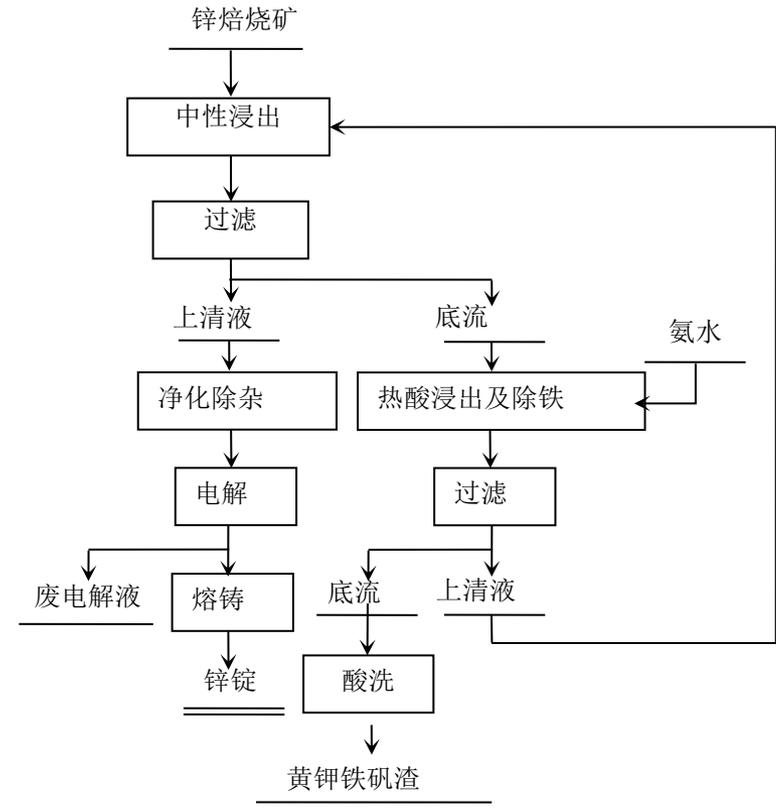


转化法在1973年被芬兰的奥托昆普科科拉锌厂应用于实际生产中，并取得了良好的工艺生产指标，其在处理含铁12%的锌焙砂时，所得黄钾铁矾含锌仅为1.6%左右，含铁可提高至30%左右。

## ✓ 4.3.4 混合型黄钾铁矾法

■ **优点：**转化法的沉铁率可达90%~95%。同时转化法具有流程短、投资省、过程稳定、操作容易的优点。

■ **缺点：**由于反应过程将浸出、预中和及沉铁三个过程合并进行，因此实际获得的沉铁渣是浸出渣和沉铁渣的混合渣，无法有效分离出Pb-Ag渣，后序仍需进一步处理，因此只适宜处理含铅、银低的锌精矿。



转化法黄钾铁矾法流程图

### ✓ 4.3.5 低污染黄钾铁矾法

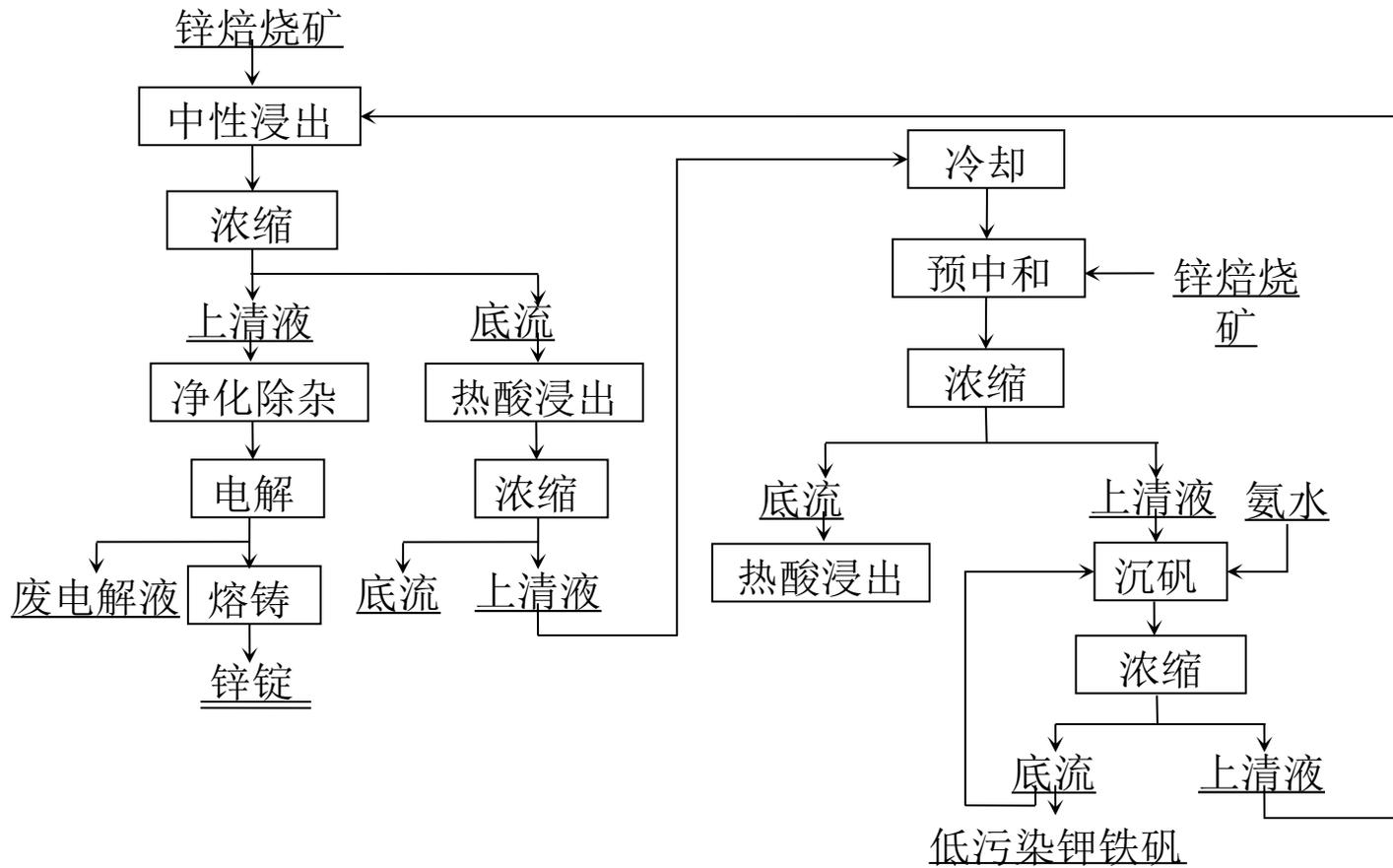
■为了改进黄钾铁矾法，降低铁矾渣中**Zn、Pb、Ag、Au、Cd**和**Cu**的损失，已研究成功在沉矾过程中不加中和剂，以减少有价金属在矾渣中的损失并改善矾渣对环境的污染，称为低污染黄钾铁矾法。

■低污染黄钾铁矾法的基本原理是在铁矾沉淀前调整溶液的成份，通过低温预中和或中性浸出液作稀释剂，也可以两者结合使用而实现。目的是使铁矾沉淀过程中不需要添加中和剂就能达到良好的除铁效果。

该法由澳大利亚电锌公司里斯顿（Risdon）锌厂首先研究成功，并在日产500吨电锌的中间工厂进行了试验，之后在生产厂改造中逐步引入低污染黄铁矾生产的关键工序及设备。国内多家单位在20世纪80年代开展了低污染铁矾法炼锌工艺的研究工作，取得了良好的结果，可使高酸浸液的铁含量由27g/L左右降到1g/L以下，并得到了几乎不被浸出残渣污染的纯铁矾渣，实现了无中和剂沉矾过程，于2005年在内蒙古某冶炼厂应用于工业生产。

## ✓ 4.3.5 低污染黄钾铁矾法

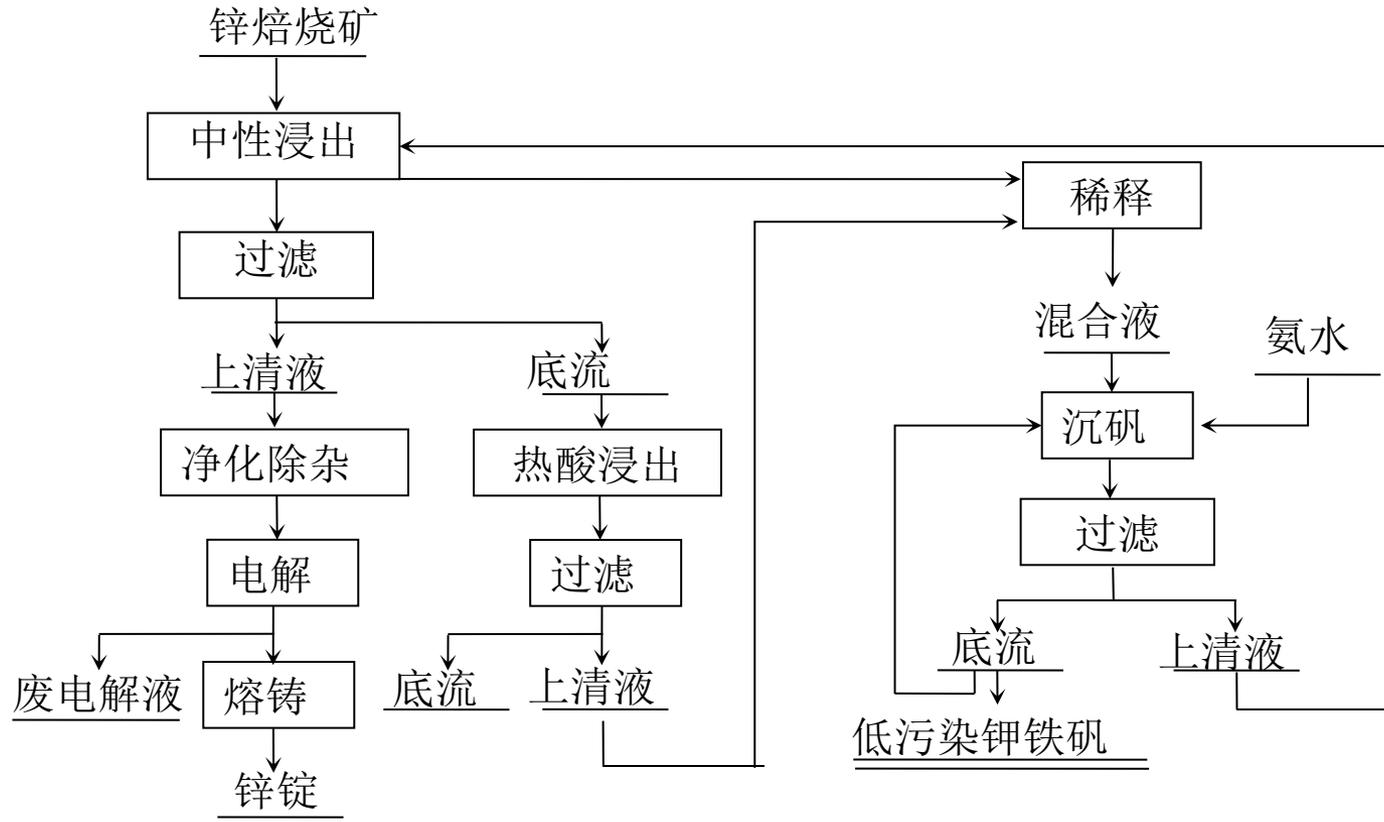
### 低污染黄钾铁矾法工艺流程



低温预中和低污染黄钾铁矾法流程图

## ✓ 4.3.5 低污染黄钾铁矾法

### 低污染黄钾铁矾法工艺流程



用中性浸出液作稀释剂的低污染黄钾铁矾法流程图

## ✓ 4.3.5 低污染黄钾铁矾法

### 低污染黄钾铁矾法的特点

#### 低污染黄钾铁矾法的优点：

- 1) 在沉矾过程中不需加中和剂，避免了沉铁过程伴随的中和剂的中和反应，也就避免了中和剂引起的中和渣，可沉淀出较纯铁矾渣，渣含铁较高，含有价金属较少；
- 2) 铁矾渣中有价金属的损失减少，可改善矾渣对环境的污染，且金属回收率高。

#### 低污染黄钾铁矾法的缺点：

在进行除铁之前，需将沉铁液稀释，增加沉铁液的处理量，使生产率降低。

## ✓ 4.3.6 黄钾铁矾法的国内外应用实践

热酸浸出-黄钾铁矾工艺的优点是工艺成熟可靠，易于操作控制，生产技术指标较为完善，投资成本低；锌浸出率相对火法炼锌大幅提高，一定程度上减少了有价金属的损失；黄铁矾是沉淀颗粒较大的晶体，较容易沉降过滤分离，铁矾渣沉降过程中会开路一部分的F、Cl离子，使电解液中这两种杂质离子的含量降低，对锌电积过程有利；在处理含硫酸盐高的锌焙砂过程中，循环系统中硫酸根过量时，黄铁矾生成会使溶液中硫酸盐保持平衡。

热酸浸出-黄钾铁矾工艺过程一些稀散金属如铟、镓、锗会进入铁矾渣中，形成难以浸出的矾共结晶，造成稀散金属的损失；铅银渣与铁矾渣共存，使得铅银渣量大，渣中铅银含量较低，不利于铅、银等有价金属的综合回收；铁矾渣渣量大，渣含铁低，难以经济利用，且渣中含有多种有毒有害元素和可溶性重金属（Cd、As、Zn），对环境存在危害，需要进一步进行无害化处理或建大面积堆场进行堆存处理。

## ✓ 4.3.6 黄钾铁矾法的国内外应用实践

热酸浸出-黄钾铁矾工艺的优点是工艺成熟可靠，易于操作控制，生产技术指标较为完善，投资成本低；锌浸出率相对火法炼锌大幅提高，一定程度上减少了有价金属的损失；黄铁矾是沉淀颗粒较大的晶体，较容易沉降过滤分离，铁矾渣沉降过程中会开路一部分的F、Cl离子，使电解液中这两种杂质离子的含量降低，对锌电积过程有利；在处理含硫酸盐高的锌焙砂过程中，循环系统中硫酸根过量时，黄铁矾生成会使溶液中硫酸盐保持平衡。

热酸浸出-黄钾铁矾工艺过程一些稀散金属如铟、镓、锗会进入铁矾渣中，形成难以浸出的矾共结晶，造成稀散金属的损失；铅银渣与铁矾渣共存，使得铅银渣量大，渣中铅银含量较低，不利于铅、银等有价金属的综合回收；铁矾渣渣量大，渣含铁低，难以经济利用，且渣中含有多种有毒有害元素和可溶性重金属（Cd、As、Zn），对环境存在危害，需要进一步进行无害化处理或建大面积堆场进行堆存处理。

## ❖ 4.4 针铁矿法除铁

### ✓ 4.4.1 针铁矿法的起源与发展

1965~1969年比利时老山公司（Vieille Montagne）研究成功了针铁矿法除铁工艺，简称V.M.法。该法先将硫酸锌溶液中的 $\text{Fe}^{3+}$ 采用ZnS精矿还原为 $\text{Fe}^{2+}$ ，再用空气缓慢氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ ，以针铁矿形式沉淀。针铁矿法1971年率先在比利时老山公司巴伦（Balen）厂投产，取得了较好的效果。

20世纪70年代澳大利亚电锌公司（Electrolytic Zinc）研究一种新的针铁矿法，简称E.Z.法。该方法是将高浓度 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液均匀缓慢地加入至不含铁的溶液中，要求溶液含 $\text{Fe}^{3+}$ 浓度 $<1\text{g/L}$ ，使 $\text{Fe}^{3+}$ 以针铁矿沉淀，又称稀释法。

我国对针铁矿法进行了广泛的研究，1973年以来，国内多家单位开始进行针铁矿法试验研究，获得了较好的试验结果。该法于1975年在湖南某冶炼厂投入工业生产，生产规模为 $2 \times 10^4\text{t/a}$ 电锌。

## ✓ 4.4.2 针铁矿法沉铁的原理及工艺

在较低酸度(pH=3~5)、低Fe<sup>3+</sup>浓度(<1g/l)和较高温(80~100°C)的条件下,浸出液中的铁可以呈稳定的化合物针铁矿(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O或α-FeOOH)析出。

为了防止在针铁矿沉铁的pH范围(3~5)内有其它杂质如胶状的氢氧化铁(Fe(OH)<sub>3</sub>)和碱式硫酸铁(Fe<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>10</sub>)生成,获得较为纯净的针铁矿渣,必须将溶液中Fe<sup>3+</sup>浓度保持在1g/L左右。

如果从含Fe<sup>3+</sup>浓度含高的浸出液中以针铁矿的形式沉铁,首先要将溶液中的Fe<sup>3+</sup>用SO<sub>2</sub>或ZnS还原成Fe<sup>2+</sup>,然后加ZnO调节pH值至3~5,再用空气缓慢氧化,使其以针铁矿的形式析出。

其基本反应如下:



沉铁技术条件为: 85~90°C, pH3.5~4.5, 分散空气, 添加晶种, Fe<sup>3+</sup>初始浓度1~2克/升, 3~4小时。

## ✓ 4.4.2 针铁矿法沉铁的原理及工艺

针铁矿沉铁法有两种实施方法，

即**V·M法**（氧化-还原法）和**E·Z法**（稀释法）。

**V·M法**[氧化-还原法，比利时老山公司（Vieille Montague）于1965～1969年研究成功]。

该法先将硫酸锌溶液中的 $\text{Fe}^{3+}$ 采用ZnS精矿还原为 $\text{Fe}^{2+}$ ，再用空气缓慢氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ ，以针铁矿形式沉淀。

**E·Z法**[部分水解法，20世纪70年代澳大利亚电锌公司(Electrolytic Zinc)开发成功]。

该方法是将高浓度 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液均匀缓慢地加入至不含铁的溶液中，要求沉铁溶液含 $\text{Fe}^{3+}$ 浓度 $<1\text{g/L}$ ，使 $\text{Fe}^{3+}$ 以针铁矿沉淀。

### ✓ 4.4.3 还原-氧化法沉铁原理及工艺

包括 $\text{Fe}^{3+}$ 的还原和 $\text{Fe}^{2+}$ 的氧化两个关键作业，沉铁率可达90%。

即把含 $\text{Fe}^{3+}$ 的溶液用过量15~20%的锌精矿（ $\text{ZnS}$ ）及亚硫酸锌（ $\text{ZnSO}_3$ ）在80~90°C下还原成 $\text{Fe}^{2+}$ 状态，其反应为：



当 $\text{Fe}^{3+}$ 被 $\text{ZnS}$ 还原的反应达平衡时，则 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{ZnS}}$ ，于是：

$$0.77 + 0.061 \lg(a_{\text{Fe}^{3+}}/a_{\text{Fe}^{2+}}) = 0.26 + 0.031 \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$$

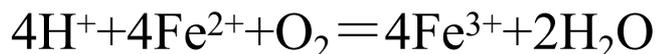
如果某热酸浸出液含锌60g/L，此时锌的活度系数为0.043，则代入上式得：

$$\lg(a_{\text{Fe}^{3+}}/a_{\text{Fe}^{2+}}) = -9.19$$

溶液中的 $\text{Fe}^{3+}$ 被 $\text{ZnS}$ 还原是很彻底的，但实际上还原过程非常缓慢。为了加快反应速度，采用近沸腾温度(90~95°C)，硫酸浓度高于50 g/L， $\text{ZnS}$ 的过剩量为12~20%，还原时间3~6h， $\text{Fe}^{3+}$ 的还原率达90%，溶液中残存 $\text{Fe}^{3+}$  1~2 g/L。

### ✓ 4.4.3 还原-氧化法沉铁原理及工艺

Fe<sup>2+</sup>的氧化针铁矿法普遍采用空气氧化剂，Fe<sup>3+</sup>还原后，在80~90℃以及相应Fe<sup>2+</sup>状态下中和pH值为2~3，用空气氧化沉铁，主要反应为：



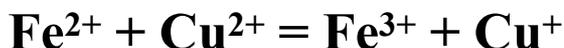
为了维持沉铁的pH条件，必须加焙砂边中和边氧化，沉铁总反应为：



温度升高有利于氧化反应的进行，但空气中的氧在溶液中的溶解度随之下降。

溶液中的Cu<sup>2+</sup>对Fe<sup>2+</sup>的氧化过程具有良好的催化作用。

当pH>2.5时能加速Fe<sup>2+</sup>的氧化过程，其反应为：



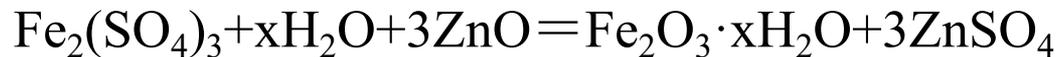
当溶液pH值及温度越高时，Cu<sup>2+</sup>的催化作用愈强。

生产实践中一般要求[Cu<sup>2+</sup>] >0.4 g/L。

加入晶种能加速针铁矿的水解沉淀。

## ✓ 4.4.4 稀释法沉铁工艺

- 由巴伦锌厂发展和应用的针铁矿法称氧化—还原法（即V.M）法。因动力消耗大、设备复杂，操作较麻烦。为了简化工艺，澳大利亚里斯顿锌厂发展应用的针铁矿法称为部分水解法（即E.Z.法），是采用**稀释法除铁工艺**。
- 将含大量三价铁的弱酸性浸出液，用喷淋的方式洒入搅拌均匀的含铁低于1g/L的近中性溶液中，并不断加入中和剂，保持溶液pH值3.5~5.0，即可得到良好的针铁矿沉淀。其反应式为：



- 与V.M.法相比，E.Z.法的优点是对高浓度 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液不需要进行还原处理。
- 将高浓度 $\text{Fe}^{3+}$ 的溶液与中和剂一道均匀地加入到加热且强烈搅拌的沉铁槽中， $\text{Fe}^{3+}$ 的加入速度等于针铁矿沉铁速度，故溶液中 $\text{Fe}^{3+}$ 的浓度低，得到的铁渣组成为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{SO}_3$ ，称为类针铁矿。

## ✓ 4.4.5 针铁矿法沉铁的优点

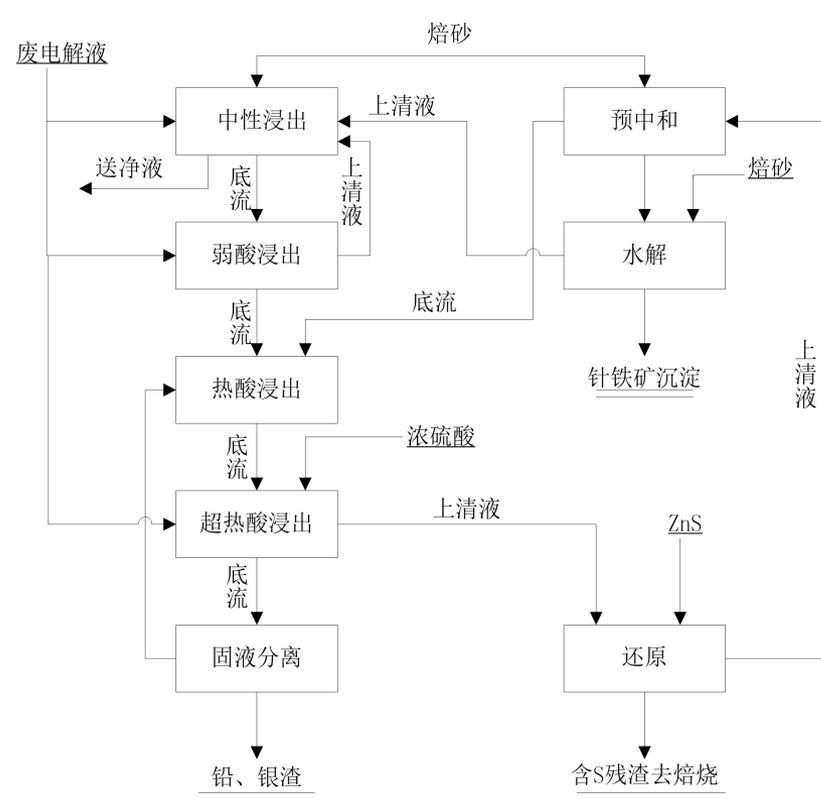
### ✓ 针铁矿法沉铁的优点：

- 1) 铁沉淀完全，溶液最后含 $\text{Fe}^{3+} < 1\text{g/L}$ ；
- 2) 铁渣为晶体结构，过滤性能好；
- 3) 沉铁的同时，可有效地除去As、Sb、Ge，并可除去溶液中大部分(60~80%)氯；

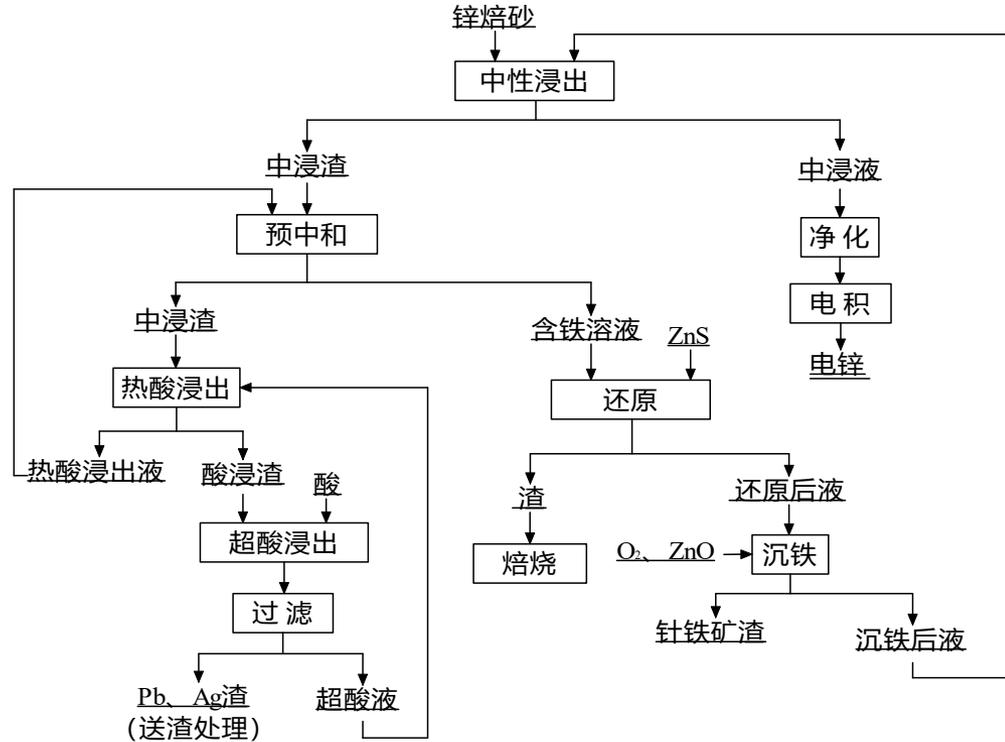
### ✓ 针铁矿法沉铁的缺点：

- 1) 渣中锌、硫含量较高，需返回火法处理。
- 2) 铁矿含有一些水溶性阳离子和阴离子(即12% $\text{SO}_4^{2-}$ 或6%Cl)，有可能在渣堆存时渗漏而污染环境；
- 3) 对沉铁过程pH值的控制要比黄钾铁矾法严格。
- 4) 基建投资和经营费用较黄钾铁矾法要高。

# ✓ 4.4.6 针铁矿法的国内外应用实践



巴伦厂V.M.法针铁矿法  
(氧化-还原法) 基本工艺流程

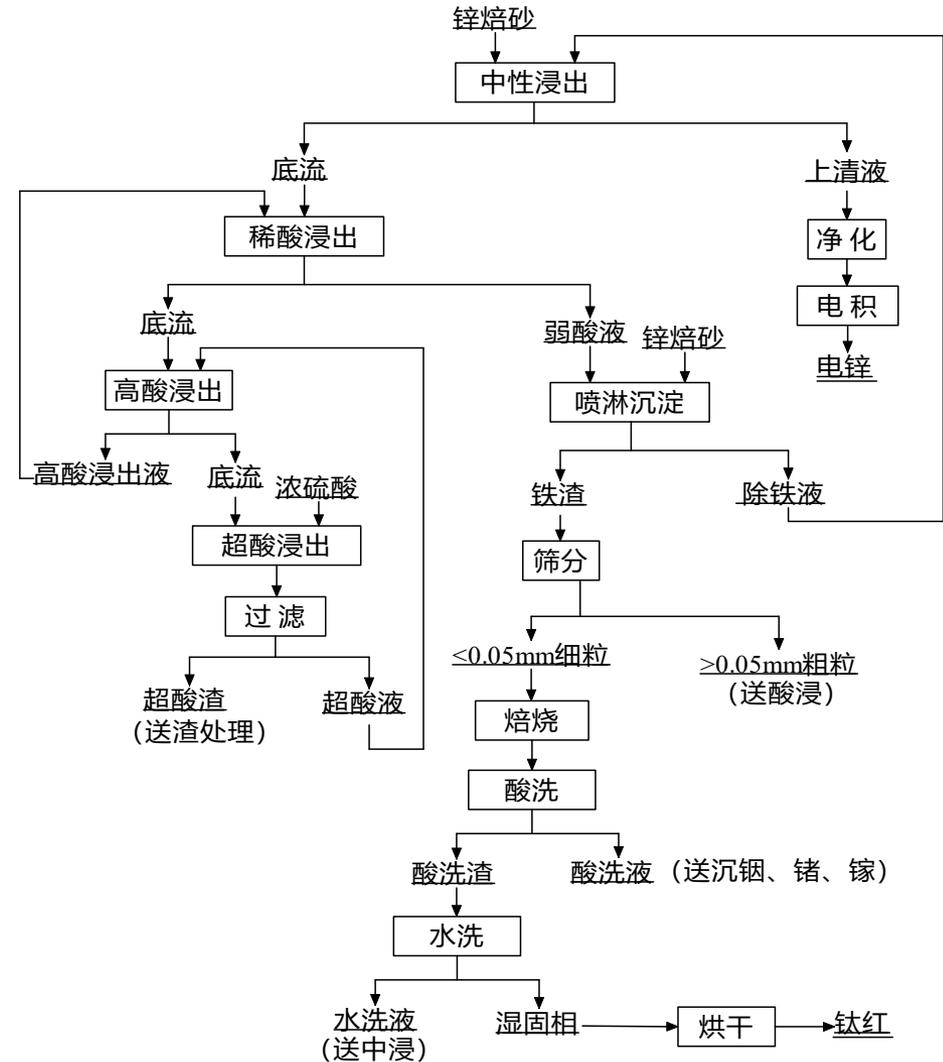


意大利维斯麦 (Samim) 公司  
E.Z.法针铁矿除铁工艺流程

## ✓ 4.4.6 针铁矿法的国内外应用实践

我国江苏某研究所与浙江某冶炼厂合作研究了喷淋除铁法，其原理即E.Z.法，1985年在冶炼厂投产，获得了良好结果。

韩国温山冶炼厂，在针铁矿法除铁基础上，采用奥斯麦特炉进行了火法处理针铁矿渣的工业生产实践。针铁矿渣经无害化处理后，不仅提高了锌的回收率，且产出稳定可外销的铁渣。该厂的热酸浸出后的渣量较少，渣中铅、银品位相对提高，有利回收于渣中铅和银。



浙江某冶炼厂喷淋法除铁工艺流程

## ❖ 4.5 赤铁矿法除铁

### ✓ 4.5.1 赤铁矿法的起源与发展

1968~1970年日本同和矿业公司成功研发赤铁矿法除铁工艺，并于1972年在日本饭岛（Iijima）炼锌厂投入生产。

20世纪80年代世界上第二个赤铁矿法炼锌厂Datlen冶炼厂在西德建成，但由于种种因素该厂于1994年停产。因此，长期以来，全世界只有日本饭岛冶炼厂一家企业应用赤铁矿法除铁工艺。

21世纪初期起，国内的多家科研院所和企业单位对赤铁矿法除铁技术开展了大量细致、系统的研究工作。

我国高铁闪锌矿资源丰富，昆明理工大学和云南文山锌铟冶炼有限公司、中国恩菲工程技术有限公司联合开发了湿法炼锌赤铁矿除铁新工艺和大型化成套装备，于2018年在云南省某厂成功建成了国内第一家以赤铁矿法除铁工艺为核心技术的年产12万吨锌的湿法炼锌工厂，技术经济指标处于国际领先水平，开创了赤铁矿除铁技术的新篇章。

## ✓ 4.5.2 赤铁矿法除铁的反应

赤铁矿法除铁是将湿法炼锌溶液中的铁在高温（473K左右）水解沉淀生成固相的三氧化二铁，是实现锌铁清洁高效分离的有效途径。赤铁矿除铁过程可根据溶液性质分为三价铁离子直接赤铁矿法除铁和亚铁离子氧化水解赤铁矿法除铁。

### 硫酸铁的水解沉淀

溶液体系的H<sup>+</sup>浓度决定水解产物的类型：

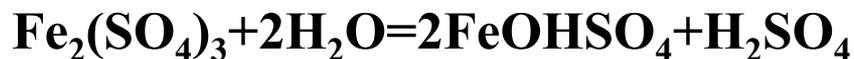
◆低酸浓度下的水解产物是Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



◆中等酸浓度下水解产物是结晶水系碱式硫酸铁



◆高酸浓度下水解产物是碱式硫酸铁



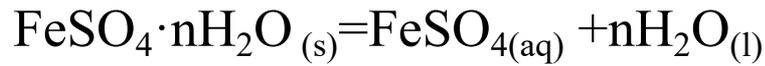
当溶液中有Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>时有铁矾生成，



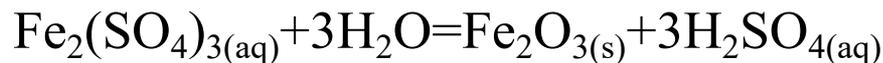
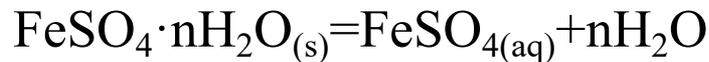
## ✓ 4.5.2 赤铁矿法除铁的反应

### 硫酸亚铁的氧化水解沉淀

硫酸亚铁的水解沉淀过程为氧化水解沉淀，且由于在高温条件硫酸亚铁溶解度较低，沉淀过程同时伴随硫酸亚铁的重溶解，其氧化沉淀初期由于溶液中不含酸，



后期由于沉铁过程产出硫酸，



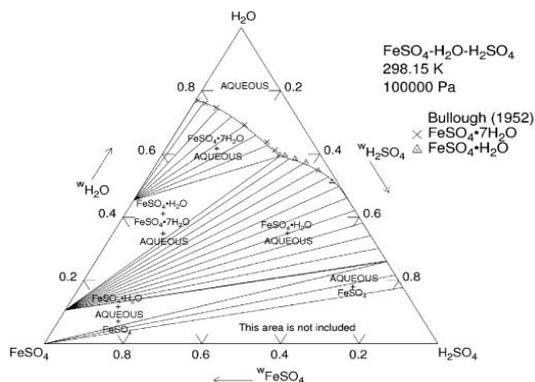
# ✓ 4.5.3 赤铁矿法除铁的原理

## 赤铁矿法除铁过程的热力学分析

### 理论基础：平衡相图

### 铁物相析出

### 边界条件

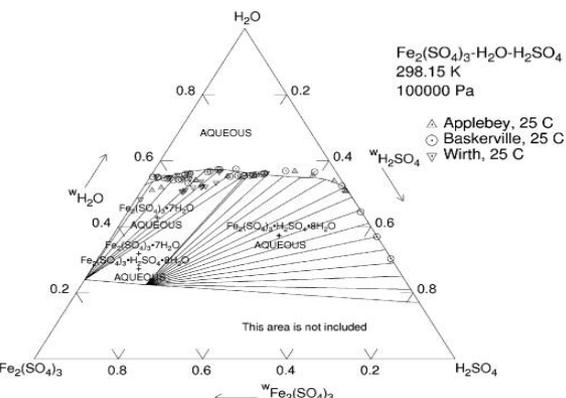


- **≤100°C**  
低酸环境：针铁矿 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O  
高酸环境：水铁矾 (H<sub>3</sub>O)Fe<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

- **185 ~ 200°C**  
低酸环境：赤铁矿 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
高酸环境：碱式硫酸铁 FeOHSO<sub>4</sub>

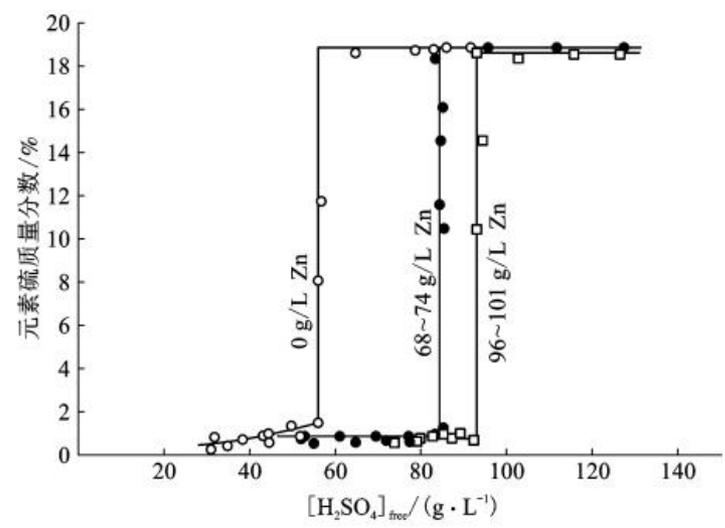
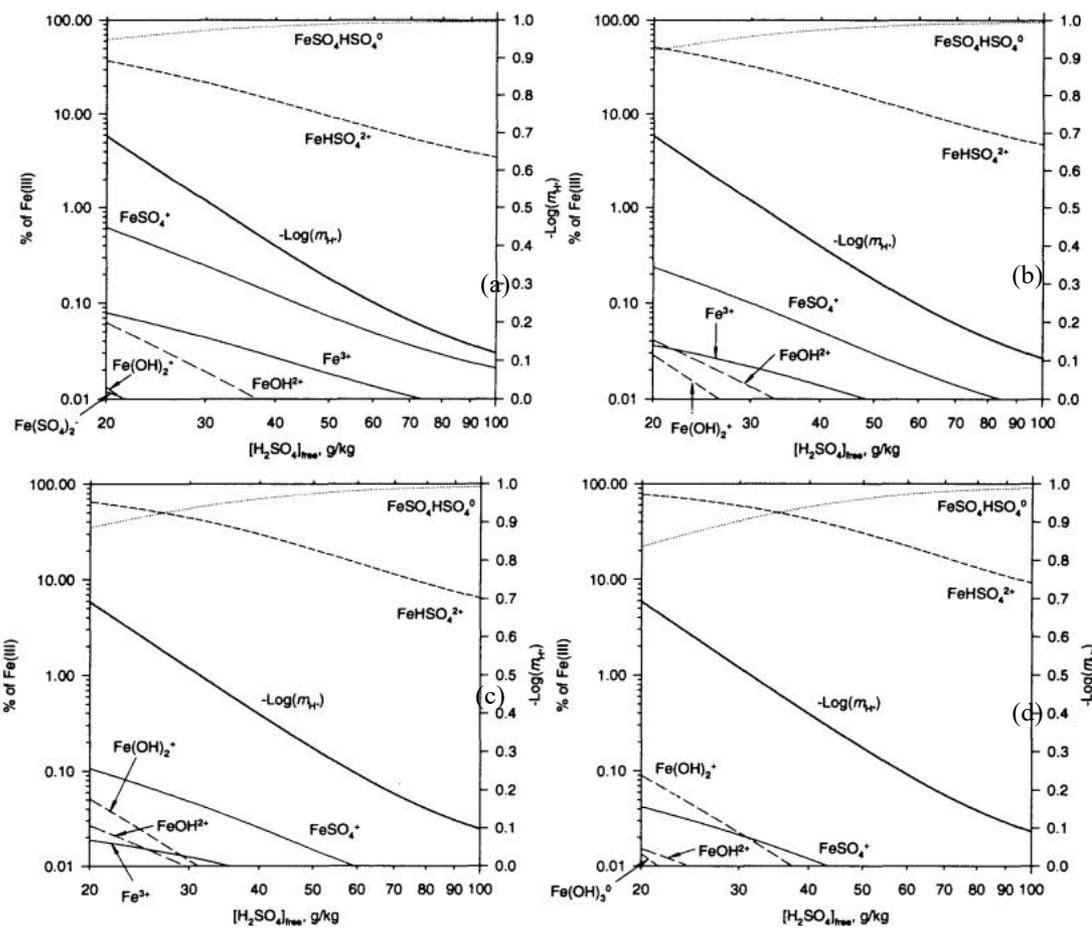
- **稀溶液**  
≤130°C：针铁矿 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O  
> 130°C：析出赤铁矿 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- 硫酸锌增大赤铁矿的稳定区域
- 升温降低赤铁矿的溶解度
- 200°C，无硫酸锌存在时，赤铁矿稳定存在的硫酸浓度上限 **65g/L**；有 **72 ~ 75g/L** 锌离子时，酸浓度上限 **99g/L**
- 硫酸盐降低游离的 H<sup>+</sup> 浓度



# ✓ 4.5.3 赤铁矿法除铁的原理

## 赤铁矿法除铁过程的热力学分析

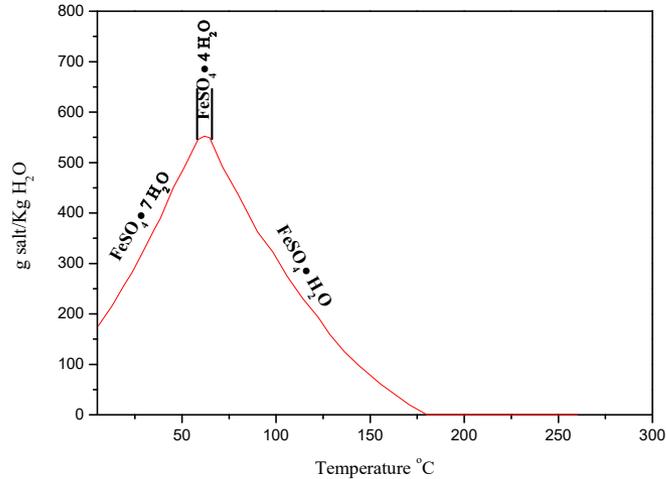


初始 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度过高是水解过程中产生赤铁矿和碱式硫酸铁的原因。

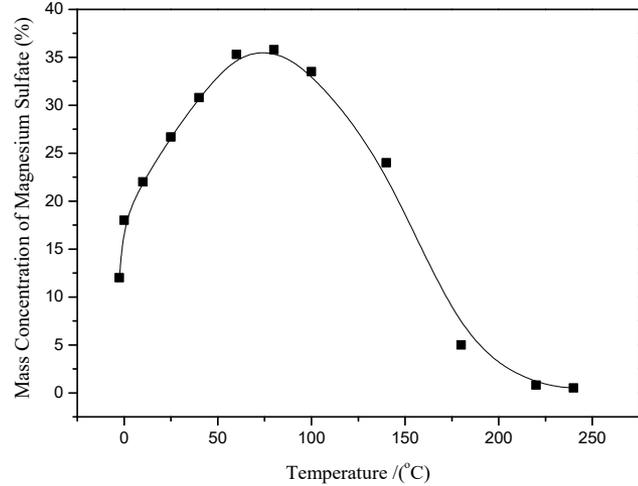
- 硫酸盐含量的增加赤铁矿的溶解度将降低。
- 硫酸锌可增大赤铁矿的稳定区域，抑制碱式硫酸铁的析出。

# ✓ 4.5.3 赤铁矿法除铁的原理

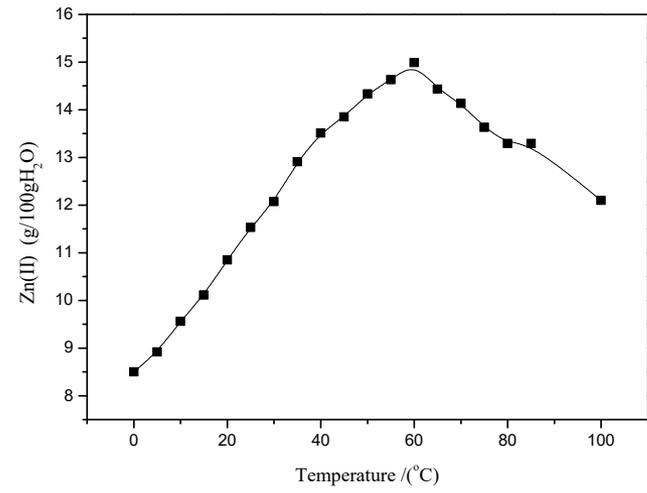
## 赤铁矿法除铁过程的动力学分析



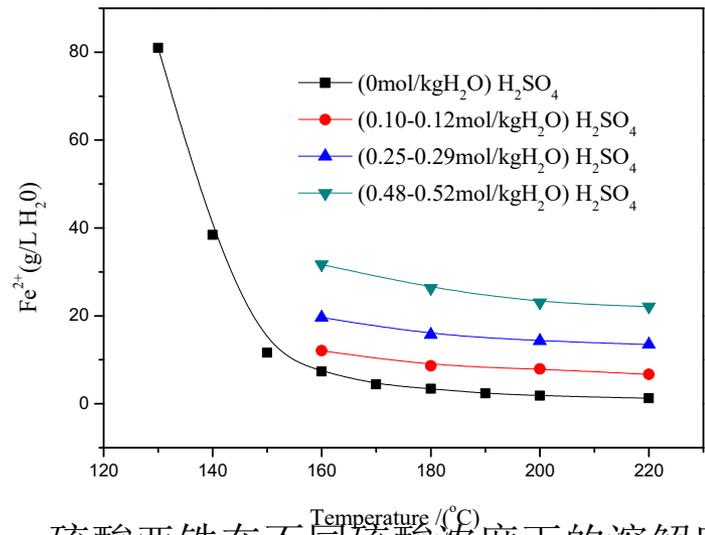
FeSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O体系溶解度图



MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O体系溶解度图



ZnSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O体系溶解度图



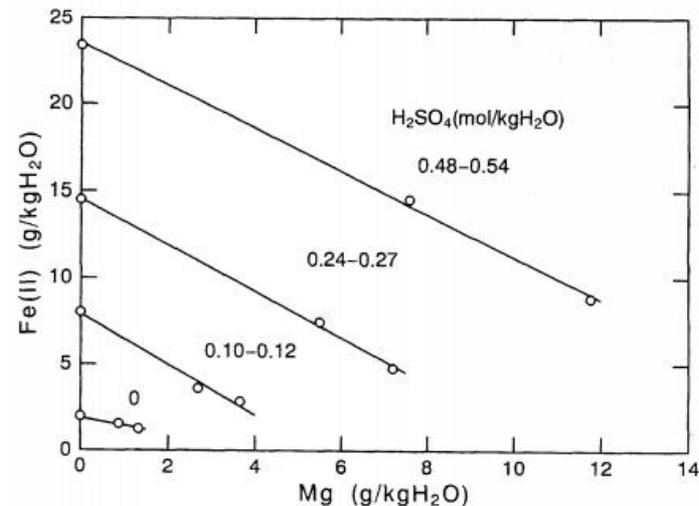
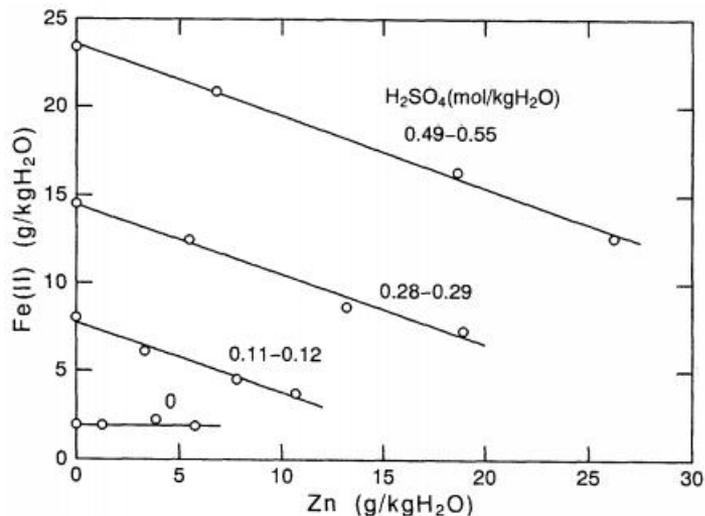
硫酸亚铁在不同硫酸浓度下的溶解度与温度的关系

硫酸亚铁的溶解度与溶液中的其他硫酸盐类电解质有关，ZnSO<sub>4</sub>与MgSO<sub>4</sub>等硫酸盐会引起硫酸亚铁溶解度降低。

## ✓ 4.5.3 赤铁矿法除铁的原理

### 赤铁矿法除铁过程的动力学分析

硫酸盐在水中的溶解度随温度升高逐渐增加，并在328K~338K达到最大值；温度继续升高，溶解度则迅速降低。温度为473K时，硫酸亚铁几乎全部结晶析出硫酸亚铁结晶（ $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）， $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体的重溶速率比较缓慢，导致赤铁矿法除铁反应过程受到未溶解的 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体的限制。主要原因是硫酸亚铁溶解度受到硫酸浓度及硫酸盐浓度的影响。



473K不同硫酸浓度下硫酸锌和硫酸镁对硫酸亚铁溶解度的影响

酸性溶液中硫酸亚铁的氧化水解沉淀过程的限制性环节.

## ✓ 4.5.4 赤铁矿法除铁的影响因素

沉铁前液中的钾钠影响赤铁矿渣含铁量，沉铁前液中的硫酸根含量影响除铁后液中的铁含量，沉铁前液中的锌含量影响除铁后液中的亚铁含量。赤铁矿沉铁过程生成大量铁矾，是导致铁渣含铁低主要原因。但有利于系统钾、钠的开路与平衡，稳定运行后，钾、钠的影响将消除，同时可维持体系较低的钾、钠含量。另外赤铁矿除铁过程，可有效促进F的平衡。

随着工业湿法炼锌溶液中锌离子浓度的降低，渣含铁升高，含硫和含锌降低，沉铁率提高。降低赤铁矿沉铁前液的pH值，铁渣含铁低，沉铁渣中主要是碱式硫酸铁。增加 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度，除铁率和渣含铁都不同程度的降低。升高温度会增加除铁率，渣含铁也会增加，延长反应时间除铁率和渣含铁都会增加，但当反应时间超过4h时其变化不明显。

## ✓ 4.5.4 赤铁矿法除铁的影响因素

赤铁矿晶体的形貌与晶体的长大速率和聚合速率有关。晶种存在时，赤铁矿晶体的定向长大速率大于晶核聚集的速率，此时晶体颗粒的长大过程占主导地位，因而溶液中的 $\text{Fe}^{3+}$ 会扩散至晶种颗粒表面，并在晶种表面定向排列长大，最终形成为晶形较大，且表面光滑的赤铁矿晶体。

除铁矾中的硫酸根外，渣中其余硫酸盐在赤铁矿表面以不可逆化学吸附形态存在。晶种含量变化可以减少 $\text{SO}_4^{2-}$ 在渣中的吸附，主要与赤铁矿渣的物理形貌有关。晶种的存在可以显著改善赤铁矿渣的物理形貌，获得的赤铁矿晶体外观呈明显的纺锤状，颗粒大小均匀，晶体颗粒表面致密且相对光滑，这种物理形貌可有效减少硫酸根离子在晶体表面的吸附作用，降低渣中S含量。

# ✓ 4.5.5 赤铁矿法除铁的工艺及设备

## 赤铁矿法除铁关键技术

赤铁矿工艺工业化应用历程：1972年-至今，日本同和矿业公司秋田冶炼厂采用SO<sub>2</sub>还原+CaCO<sub>3</sub>中和；1979年~1990年，德国Ruhr-Zink 锌厂硫化锌精矿还原+焙砂中和。2018年中国云锡文山锌铟冶炼有限公司采用SO<sub>2</sub>还原+CaCO<sub>3</sub>中和

- 关键步骤1：三价铁的还原 (110°C、90°C)



Akita Zinc 云锡文山  
二氧化硫还原  
Ruhr-Zink  
硫化锌精矿还原

- 关键步骤2：中和&选择性沉淀 (pH≈4)



Akita Zinc  
副产品硫酸钙

- 关键步骤3：亚铁的氧化水解 (200°C, 氧分压0.1-0.5MPa)

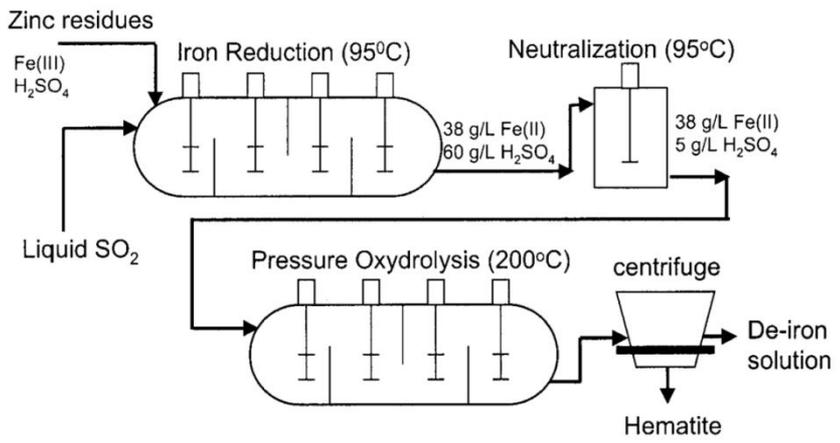


铁渣资源化

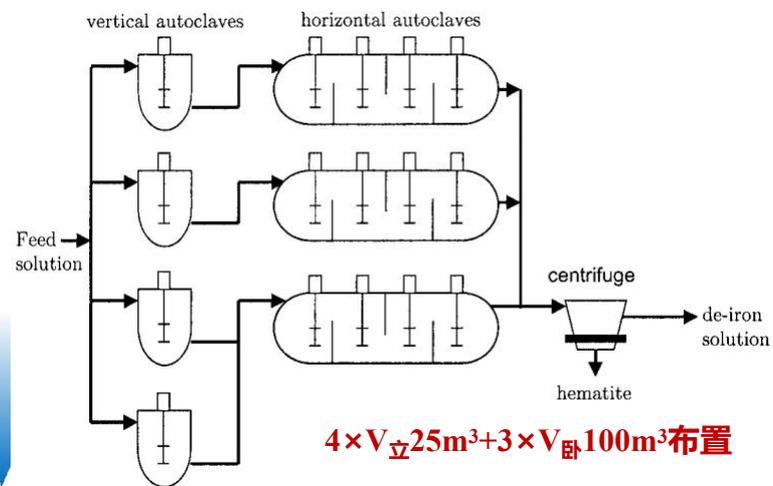
# ✓ 4.5.5 赤铁矿法除铁的工艺及设备

## 赤铁矿法除铁炼锌设备配置

### 还原浸出



### 赤铁矿法除铁



4 × V<sub>立</sub>25m<sup>3</sup> + 3 × V<sub>卧</sub>100m<sup>3</sup> 布置

除铁前液成分 g/L

Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
80	40	<5

除铁效率84%-90%

残余Fe 4-6g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 70g/L

Step 1 还原浸出 (105°C, SO<sub>2</sub>加压)

Step 2 两段石灰石 (CaCO<sub>3</sub>) 中和

第1段 pH=1 产出可销售的石膏

第2段 pH=4 有价金属Ga、In和对赤铁矿过程有害的Al与石膏共沉淀

Step 3 赤铁矿沉淀

## ✓ 4.5.6 赤铁矿法除铁工艺的特点

赤铁矿法除铁工艺，锌及伴生金属浸出率高、综合回收好、产渣量少、渣含铁较高可直接利用。无论饭岛冶炼厂或者中国云南云锡文山锌铟冶炼有限公司都可以实现铁渣的资源化利用，赤铁矿渣被作为水泥或者炼铁的原料，实现含铁渣的零排放。

赤铁矿法除铁反应器需用高压釜，蒸气消耗多，因此，赤铁矿法除铁技术因设备投资高等原因使其在湿法炼锌领域的应用受到质疑。但其对于提高锌精矿中伴生有价金属回收率、生产无害铁渣并实现铁资源化利用方面存在巨大技术优势。

赤铁矿法除铁工艺对原料的适应性强，操作过程除要求高温外，酸度宽泛，条件较易控制，且赤铁矿法除铁渣含铁高（55%~60%），具有资源化利用的潜在优势，可实现湿法炼锌工艺铁渣的无害化、减量化和资源化。

伴随冶炼行业对环保要求的日益提高，以及我国加压设备设计与制造水平的不断提高，赤铁矿法除铁技术的优势越显突出

## ✓ 4.5.7 赤铁矿法的国内外应用实践

### 赤铁矿法除铁的工程化应用

赤铁矿法除铁炼锌工艺产业化应用实例：3家



**日本秋田饭岛冶炼厂**

1972-至今，成功运行50  
年产能21万吨电锌



**德国鲁尔锌厂(1929)**

1979-1990采用赤铁矿工艺  
1991-1994改为氧压浸出工艺



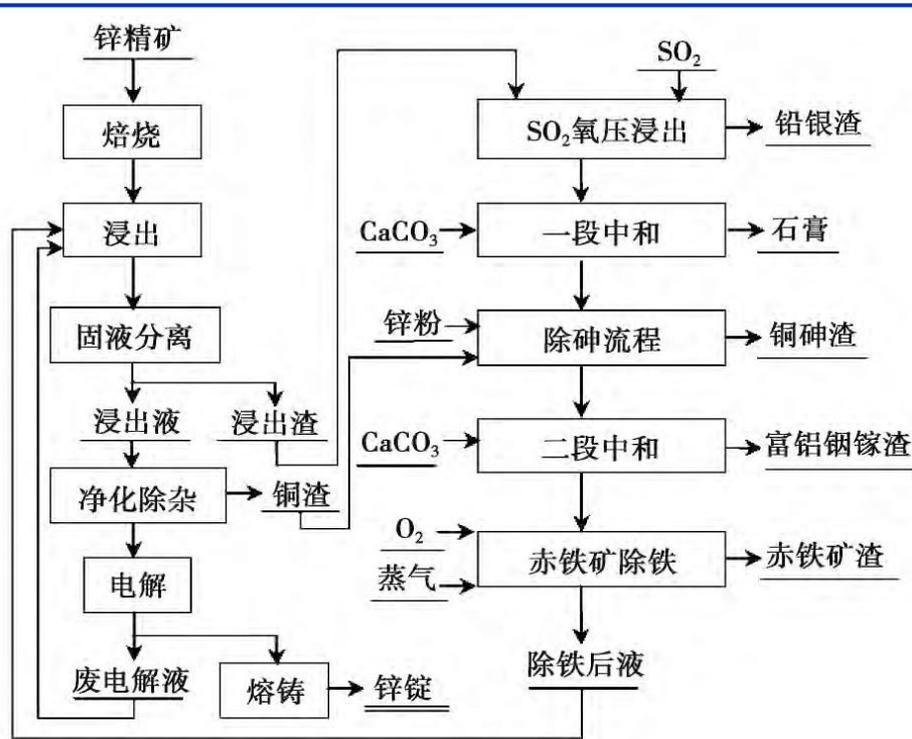
**中国云锡文山锌铟冶炼有限公司**

2018-至今，产能12万吨电锌  
利润2~3亿/年

## ✓ 4.5.7 赤铁矿法的国内外应用实践

### 日本饭岛冶炼厂

#### 日本饭岛锌厂



饭岛冶炼厂赤铁矿法炼锌工艺流程

日本Iijima（饭岛）冶炼厂于1971年首家建成采用赤铁矿除铁的湿法炼锌工厂，生产规模21万吨/年，工厂建成一直生产至今50余年。主体工艺流程为硫化锌精矿沸腾焙烧，含硫烟气制酸，锌焙砂经中性浸出，中性上清液送净化、电积及熔铸生产电锌。中性浸出渣采用二氧化硫酸还原浸出-高酸浸出，产出铅银渣送铅银冶炼。还原浸出液经过预中和、中和沉砷、赤铁矿沉铁，产出赤铁矿外售水泥厂。砷渣用于回收砷，石膏渣外售。

#### 主要技术参数：

- (1) 4台立式高压釜， $V_{\text{有效}}=25\text{m}^3/\text{台}$ ，3台卧式高压釜， $100\text{m}^3/\text{台}$
- (2) 除铁温度 $180\sim 200^\circ\text{C}$ ，压力 $1.8\sim 2.0\text{MPa}$
- (3) 锌精矿含铁 $7\sim 8\%$
- (4) 除铁前液含铁 $38\sim 46\text{g/L}$ ，除铁后液含铁 $3.5\sim 6\text{g/L}$
- (5) 赤铁矿渣含铁 $56\sim 58\%$ ，含锌 $0.5\sim 1\%$ 。



## ✓ 4.5.7 赤铁矿法的国内外应用实践

### 云锡文山锌铟冶炼有限公司

#### 工艺流程及技术指标

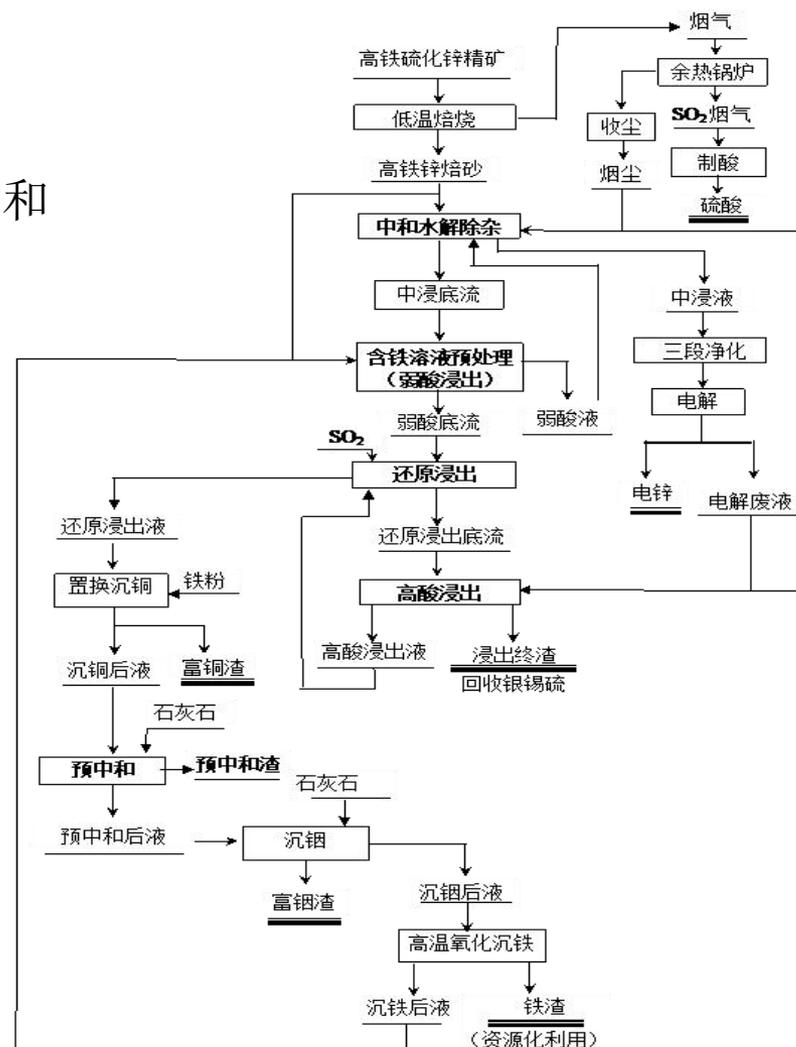
锌浸出渣还原浸出-铁粉置换沉铜脱砷-预中和-中和沉铟-赤铁矿沉铁为主体新工艺路线。

锌浸出率大于 99%、铟浸出率大于 95%、铜浸出率大于 90%；

浸出液中三价铁离子浓度小于 1 g / L, 渣含锌小于 3.5%。

赤铁矿含铁高于58%，含硫低于3.5%，含锌低于0.6%，含砷低于0.01%。

综合能耗为 516 kg 标准煤/ t 锌锭, 远远优于行业准入标准 900 kg 标准煤/ t 锌锭。



## ✓ 4.6 除铁方法比较

操作条件	黄钾铁钒法	针铁矿法	赤铁矿法
pH值	1.5-2	2-4.5	硫酸达2%
温度/K	353-373	343-363	453-473
时间/h	3	1.5	3
添加剂	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$	无	无
残渣量/电锌量	0.8	0.5	0 (外售)
除铁率/%	90-95	90	90
渣含铁/%	30	40	60-67
锌回收率/%	97.3	97.7	98.4
渣含锌/%	6	8.5	0.45
镉回收率/%	93	85	99
基建要求	中	较高	很高
操作要求	较容易	较难	较难
酸平衡	能分离出酸	不易平衡	需要中和剂中和
铁渣的过滤性能	很好	很好	很好
铁渣的可能用途	几乎没有	几乎没有	水泥、陶瓷和炼铁的原料或添加剂

# 本章思考题

- 1. 对于常规湿法炼锌工艺产出的锌浸出渣, 采用热酸浸出的原理及主要反应方程式是什么?
- 2. 对于常规湿法炼锌工艺产出的锌浸出渣, 采用锌浸出渣与锌精矿的协同浸出的原理及主要反应方程式是什么?
- 3. 对于常规湿法炼锌工艺产出的锌浸出渣, 采用二氧化硫还原浸出的原理及主要反应方程式是什么?
- 4. 从含铁高的湿法炼锌浸出渣高温酸浸液中除铁的方法有哪些? 其工艺控制过程的关键因素是什么?
- 5. 论述黄钾铁矾法除铁的原理及其优缺点。
- 6. 论述针铁矿法除铁的原理及其优缺点。
- 7. 比较 V·M 法与 E·Z 法两种针铁矿法除铁的优缺点。
- 8. 论述赤铁矿法除铁的原理及其优缺点。
- 9. 简述赤铁矿法除铁的影响因素。
- 10. 从资源综合利用角度和过程控制的难易程度分析比较三种除铁方法中哪种更具有优势。
- 11. 简述国内企业应用赤铁矿法除铁技术的工艺流程。