



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109970105 A

(43)申请公布日 2019.07.05

(21)申请号 201910333517.5

(22)申请日 2019.04.24

(71)申请人 西南科技大学

地址 621010 四川省绵阳市涪城区青龙大道中段59号

(72)发明人 谭宏斌 马小玲 侯小强

(51)Int.Cl.

C01G 49/14(2006.01)

B82Y 40/00(2011.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种湿法炼锌工艺中清洁回收铁的方法

(57)摘要

本发明的目的是提供一种湿法炼锌工艺中清洁回收铁的方法,其特征是在含铁的硫酸锌溶液中,加入络合剂、螯合剂、黄铵铁矾晶种、碳酸铵和绿色中和剂进行沉矾,液固分离得到黄铵铁矾沉淀和硫酸锌溶液,黄铵铁矾沉淀通过快烧得到纳米硫酸铁。本发明可解决有价金属进入铁矾渣中的难题,得到清洁的铁矾渣。

1. 一种湿法炼锌工艺中清洁回收铁的方法,其特征在于,包括下述步骤:

在含铁的硫酸锌溶液中,加入络合剂、螯合剂、黄铵铁矾晶种、碳酸铵和绿色中和剂进行沉矾,液固分离得到黄铵铁矾沉淀和硫酸锌溶液,黄铵铁矾沉淀通过快烧得到纳米硫酸铁。

2. 根据权利要求1所述的一种湿法炼锌工艺中清洁回收铁的方法,其特征在于,所述络合剂为柠檬酸、顺丁烯二酸、酒石酸中的一种,加入量为黄铵铁矾质量的0.01-0.05%。

3. 根据权利要求1所述的一种湿法炼锌工艺中清洁回收铁的方法,其特征在于,所述螯合剂为甲基磺酸、乙内酰脲、亚氨基二磺酸铵中的一种,加入量为黄铵铁矾质量的0.01-0.05%。

4. 根据权利要求1所述的一种湿法炼锌工艺中清洁回收铁的方法,其特征在于,所述黄铵铁矾晶种为黄铵铁矾纳米晶粒,加入量为黄铵铁矾质量的0.1-0.5%。

5. 根据权利要求1所述的一种湿法炼锌工艺中清洁回收铁的方法,其特征在于,所述绿色中和剂为生物氧化铁、生物氢氧化铁中的一种,加入量为黄铵铁矾质量的20-50%。

6. 根据权利要求1所述的一种湿法炼锌工艺中清洁回收铁的方法,其特征在于,所述液固分离用设备为真空过滤机。

一种湿法炼锌工艺中清洁回收铁的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种湿法炼锌工艺中清洁回收铁的方法,具体涉及湿法炼锌溶液中黄钾铁矾法除铁。

背景技术

[0002] 湿法炼锌工艺主要包括硫化锌精矿焙烧、浸出、净化、电解、熔铸等五道主要工序。其中浸出工序是湿法炼锌的核心工序,是影响湿法炼锌工艺的产能及回收率指标的关键工序。几十年来,已成熟应用的有多种工艺,锌焙烧矿热酸浸出法是20世纪60年代后期随着各种除铁方法研制成功而发展起来的。由于热酸浸出可使铁酸锌溶解,进入溶液中的铁能用黄钾铁矾法、针铁矿法以及赤铁矿法从溶液中有效分离,因此,热酸浸出法在70年代后广泛应用[杨斌.对湿法炼锌中热酸浸出一黄钾铁矾工艺的探讨[J].甘肃冶金,2010,32(3):56-58]。

[0003] 热酸浸出黄钾铁矾法沉铁的特点是:既能利用高温高酸的方法浸出中性浸出渣中的铁酸锌,又能使溶出的铁从溶液中沉淀分离出来,黄铵铁矾沉淀为晶体(分子式: $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$,简称铁矾渣或铁矾),容易澄清过滤分离,碱试剂耗量少,为铁量的5-8%,铁矾带走一定量的硫酸根,有利于工厂的酸平衡,但此法存在渣量大,渣含锌高含铁低,难以利用,堆存时其可溶重金属污染环境等缺点[金忠.热酸浸出-黄钾铁矾工艺的改进与实践[J].有色冶炼,2002,(1):9-11]。

[0004] 目前在沉矾过程中为平衡酸常加入焙砂,未完全溶解的焙砂进入铁矾渣中,使渣中的有价金属锌含量增加。谭宏斌等人的专利虽然可以低成本的回收铁矾渣中的铁和硫,但对有价金属的回收成本较高[谭宏斌,侯小强,等.一种回收高浓度氧化硫气体的方法,中国,201710014134.2 [P]. 2017.01.09]。湿法炼锌的硫酸锌溶液中常含有微量的硫酸铟和硫酸银,在沉矾过程中这些贵金属容易进入黄铵铁矾中,影响其回收。在沉矾过程中,不用焙砂平衡酸,开发出新的中和剂,避免有价金属锌损失;加入外加剂(络合剂、螯合剂),避免贵金属在沉矾过程中流失;本发明有利于得到清洁的铁矾渣,对黄钾铁矾法的推广具有重要意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种湿法炼锌工艺中清洁回收铁的方法,可解决有价金属和贵金属进入铁矾渣中的难题,得到清洁的黄铵铁矾。

[0006] 一种湿法炼锌工艺中清洁回收铁的方法,其特征在于,包括下述步骤:

在含铁的硫酸锌溶液中,加入络合剂、螯合剂、黄铵铁矾晶种、碳酸铵和绿色中和剂进行沉矾,液固分离得到黄铵铁矾沉淀和硫酸锌溶液,黄铵铁矾沉淀通过快烧得到纳米硫酸铁。

[0007] 所述络合剂为柠檬酸、顺丁烯二酸、酒石酸中的一种,加入量为黄铵铁矾质量的0.01-0.05%。

[0008] 所述螯合剂为甲基磺酸、乙内酰胺、亚氨基二磺酸铵中的一种,加入量为黄铵铁矾质量的0.01-0.05%。

[0009] 所述黄铵铁矾晶种为黄铵铁矾纳米晶体,加入量为黄铵铁矾质量的0.1-0.5%。

[0010] 所述绿色中和剂为生物氧化铁、生物氢氧化铁中的一种,加入量为黄铵铁矾质量的20-50%。

[0011] 所述液固分离用设备为真空过滤机。

[0012] 相对于现有技术,本发明具有以下优点:

在硫酸锌溶液中加入络合剂,络合剂与镉形成络合物,在沉矾过程中稳定于溶液中,避免镉进入黄铵铁矾沉淀中。

[0013] 在硫酸锌溶液中加入螯合剂,螯合剂与银形成螯合物,在沉矾过程中稳定于溶液中,避免银进入黄铵铁矾沉淀中。

[0014] 在含铁的硫酸锌溶液中加入黄铵铁矾晶种,晶种粒径为1-100nm,加入晶种容易得到晶粒粗大的黄铵铁矾沉淀,容易液固分离。

[0015] 碳酸铵的加入量根据沉矾过程中黄铵铁矾的化学计量加入,确保铁完全沉淀。

[0016] 绿色中和剂为生物氧化铁或生物氢氧化铁,生物氢氧化铁为硫铁矿在氧化亚铁硫杆菌作用下所得,通过预处理,不含其它杂质;生物氧化铁为废金属铁在嗜铁菌的作用下所得,通过预处理,不含其它杂质。绿色中和剂加入硫酸锌溶液中不会带来新的杂质。绿色中和剂的粒径为纳米级(1-100nm),有利于在硫酸锌溶液中溶解。另外绿色中和剂表面进行了表面处理,加入了包裹剂,包裹剂为硬脂酸、石蜡或油酸中的一种,加入量为中和剂质量的0.1-1%。中和剂表面处理有利于其在溶液中分散,另外包裹剂可控制绿色中和剂的溶解速度,避免溶解过快影响黄铵铁矾晶粒的生长。本专利中的氧化亚铁硫杆菌、嗜铁菌均为常见微生物,微生物的数量为每公斤氧化铁或氢氧化铁约为 10^5 个,微生物的营养物为树枝或秸秆通过微生物作用产生的腐殖质;利用微生物得到纳米级氢氧化铁或氧化铁具有成本低的特点,该过程不污染环境,有利于实现绿色生产。

[0017] 本专利中,黄铵铁矾沉淀的晶粒粒径均大于 $20\mu\text{m}$ 。

[0018] 液固分离用真空过滤机,具有过滤速度快,成本低的特点。

[0019] 黄铵铁矾沉淀通过快烧得到纳米硫酸铁。快烧为铁矾渣与高温空气混合,高温空气温度为 $300-600^\circ\text{C}$,铁矾渣在10-30秒的时间内脱水、分解得到硫酸铁,该设备具有效率高、投资低、维护简单的特点。快烧的设备由打散机和热风管道构成,铁矾渣在进料口与热风进来的热风混合,向下运动通过打散机,再向上从出料口排除。热风管道内安装有螺旋导向叶片,有利于铁矾渣与热风混合,提高传热效率。铁矾渣在与热风同向运动过程中被加热脱水、分解,由于铁矾渣与热风接触时间短,得到的硫酸铁没有被烧结,粒径较细,粒径为1-100nm,纳米硫酸铁反应活性高,有利于后期利用。产生的含氨烟气,可与燃煤烟气中的二氧化碳反应得到碳酸铵,碳酸铵可用于沉矾。纳米级硫酸铁可与硫磺或硫铁矿混合燃烧,用于制备硫酸。纳米级硫酸铁也可以与硫酸铁质量0.1-0.5%的催化剂和硫酸铁质量1-5%的碳粉混合,通过间接加热产生高浓度二氧化硫烟气(SO_2 浓度大于20%),烟气用于制备硫酸;催化剂为废弃的天然脱硫催化剂,主要含硫和铁。

具体实施方式

[0020] 本发明一种湿法炼锌工艺中清洁回收铁的方法,包括:

在含铁的硫酸锌溶液中,加入络合剂、螯合剂、黄铵铁矾晶种、碳酸铵和绿色中和剂进行沉矾,液固分离得到黄铵铁矾沉淀和硫酸锌溶液,黄铵铁矾沉淀通过快烧得到纳米硫酸铁。沉矾的原料配方示于表1。

| 序号 | 黄铵铁矾 (kg) | 络合剂 (kg) | | | 螯合剂 (kg) | | | 黄铵铁矾晶种 (kg) | 绿色中和剂 (kg) | |
|----|-----------|----------|-------|------|----------|------|---------|-------------|------------|------|
| | | 柠檬酸 | 顺丁烯二酸 | 酒石酸 | 甲基磷酸 | 乙内酰胺 | 亚氨基二磷酸铵 | | 氧化铁 | 氢氧化铁 |
| 1 | 100 | 0.01 | | | 0.01 | | | 0.1 | 20 | |
| 2 | 100 | 0.05 | | | 0.05 | | | 0.5 | 50 | |
| 3 | 100 | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.2 | 30 | |
| 4 | 100 | 0.04 | | | 0.04 | | | 0.3 | 40 | |
| 5 | 100 | | 0.01 | | | 0.01 | | 0.4 | | 20 |
| 6 | 100 | | 0.05 | | | 0.05 | | 0.3 | | 50 |
| 7 | 100 | | 0.03 | | | 0.03 | | 0.3 | | 30 |
| 8 | 100 | | 0.04 | | | 0.04 | | 0.3 | | 40 |
| 9 | 100 | | | 0.01 | | | 0.01 | 0.3 | | 40 |
| 10 | 100 | | | 0.05 | | | 0.05 | 0.3 | | 40 |
| 11 | 100 | | | 0.03 | | | 0.03 | 0.3 | | 40 |
| 12 | 100 | | | 0.04 | | | 0.04 | 0.3 | | 40 |

[0021] 本发明实施例1-实施例12中,铁矾渣中有价金属锌的质量含量均小于0.5%,镉、银含量均小于5g/t。

[0022] 本发明的实施例均可实施并能达到发明目的,本发明不限于这些实施例。