

高铁闪锌矿精矿加压浸出半工业试验研究

王吉坤, 周廷熙, 吴锦梅

(云南冶金集团总公司, 昆明 650051)

[摘要] 高铁闪锌矿经二段加压浸出, 锌浸出率 97.09%, 铁浸出率 15.2%, 元素硫产率 93%, 浸出液残酸 3.95 g/L, 经简单中和、净化, 生产合格硫酸锌新液供应锌电积。为了研究比较, 闪锌矿经一段加压浸出, 锌的浸出率 98.09%, 铁浸出率 37.88%, 元素硫产率 96%, 浸出液残酸高 (46.4 g/L), 可并入现有传统湿法炼锌工艺流程处理。

[关键词] 高铁闪锌矿; 加压浸出; 半工业试验; 元素硫

[中图分类号] TF813; TF803.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2005)01-0060-05

1 概述

高铁闪锌矿是我国重要的锌资源之一, 由于铁以类质同相取代闪锌矿中的锌, 故在选矿过程中无法有效实现锌和铁的分选。选矿获得的高铁闪锌矿精矿含锌低 ($\leq 45\%$), 含铁高 ($\geq 15\%$)。云南省有将近 1/3 的锌资源为高铁闪锌矿^[1]。采用传统湿法冶金工艺焙烧时大量生成铁酸锌, 焙砂浸出时锌浸出率低; 为了提高锌的浸出率和回收率, 浸出渣如果采用传统的全湿法流程, 则浸出液含铁高, 溶液净化除铁过程产生的各种渣污染环境, 同时由于溶液含铁高使生产成本增大; 如果采用浸出渣锌还原挥发工艺^[2], 则消耗大量固体还原剂和燃料, 造成环境污染。若采用火法炼锌工艺处理, 对精矿含铁也有一定限制, 需要进行配矿。

无论传统的湿法冶金流程还是火法冶金工艺处理高铁闪锌矿均产生 SO_2 , 或多或少污染环境。

加压浸出技术是加拿大 Sherritt Gordon Inc. 开发的, 最初是使硫化物中的硫转化为元素硫以消除硫化物焙烧所带来的 SO_2 环境污染。该技术于 1981 年在加拿大科明科的 Trial 锌冶炼厂投入工业

化, 现有四家工厂采用, 其中加拿大的 HBMS 电锌厂完全用该技术取代传统焙烧炉焙烧工艺。在锌冶金上, 加压酸浸技术主要处理闪锌矿精矿, 完全处理高铁闪锌矿精矿的加压浸出目前还没有, 而且我国目前锌冶金没有采用加压浸出技术^[3]。

加压浸出技术处理闪锌矿精矿时基本不考虑铁的浸出, 而处理高铁闪锌矿时必须考虑铁的行为, 使铁尽可能进入渣中, 实现铁的选择性浸出, 确保工艺流程畅通, 降低浸出液的处理成本, 因此对高铁闪锌矿的加压浸出工艺必须进行系统的研究。

笔者进行的实验室加压浸出试验研究表明^[4], 能有效浸出高铁闪锌矿中的锌, 选择合适的加压浸出技术, 能使铁残留在浸出渣中, 笔者还进行了半工业试验研究, 以验证实验室研究结果, 为产业化提供设计技术参数。

2 高铁闪锌矿精矿理化性质

加压浸出半工业试验采用云南澜沧铅锌矿浮选的高铁闪锌矿精矿和云南永昌股份有限公司浮选的闪锌矿, 粒度均为 98%, 小于 0.04 mm。高铁闪锌矿为典型的高铁闪锌矿精矿, Zn/Fe 重量比为 2.5, 闪锌矿质量一般。化学成分如表 1。

表 1 高铁闪锌矿和闪锌矿的化学成分

Table 1 Chemical analysis of sphalerite and high-iron sphalerite

矿物名称	Zn	Fe	S	Pb	Cu	Cd	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
高铁闪锌矿/%	37.90	15.22	28.59	3.18	0.64	0.38	1.67	0.98	0.40	2.42
闪锌矿/%	49.85	4.78	17.53	3.11	0.20	0.49	-	-	-	-
	Ni	Co	As	Sb	Ag	Au	Ge	F	Cl	-
高铁闪锌矿/g·t ⁻¹	20	28	8900	230	212.88	0.40	1.90	200	25	-
闪锌矿/g·t ⁻¹	120	72	-	540	35.38	-	4.50	20	110	-

3 高铁闪锌矿精矿加压浸出半工业试验

在加压浸出半工业试验中，进行二段加压酸

浸，则与图 1 流程相同；如果仅进行一段加压浸出，则没有虚线内的工艺流程，浸出渣洗涤后的洗涤水直接返回一段浸出的调浆工艺中。

半工业试验的加压浸出反应釜为衬钛的卧式反应釜，总容积 3.24 m³。矿浆由法国 MAX ROY 加压计量泵加入。浸出液经过减压后放入 φ1200 mm × 1200 mm 的储槽后进行液固分离。

4 试验研究结果

4.1 一段加压浸出

一段加压浸出中使用的锌精矿为普通的闪锌矿精矿，用含锌 51.37 g/L、游离酸 140.12 g/L 的废电积液调浆，液固比 7.5:1，矿浆在加压釜外预热到 70~85℃，然后进入釜中浸出。釜中浸出的条件为：氧分压 0.70 MPa，平均浸出时间 1.5 h，浸出温度 150℃，浸出时搅拌强度 450 r/min。研究结果如表 2 和表 3。

从表 2 可见，半工业试验中，闪锌矿中的锌和镉很容易被浸出，Fe, Cu, As, Sb, Ni 和 Co 有不同程度的浸出，为综合回收这些有价金属创造了便利条件。

加压浸出过程中，硫化物中的 S 会被不同程度地氧化，形成硫酸盐，可补充系统中的硫酸消耗，减少外购硫酸的投入；如果控制浸出条件得当，则 S⁻²→S⁰ 转化率可达 96 %。

由表 3 结果可见，闪锌矿一段加压浸出所得浸出液含酸 40~50 g/L，Fe 和 As, Sb 等离子含量稍高；但经焙砂中和、氧化除去 Fe, As 和 Sb 后，就可按常规的净化工序来处理，或者，将浸出液直接并入传统湿法炼锌中的低酸浸出工序（本半工业试验采取此法），再随低酸浸出工序之后的传统湿法炼锌工艺进行处理。

4.2 二段加压浸出

所谓二段加压浸出即先低酸加压浸出段，后高酸加压浸出段。采用与一段加压浸出试验相同的加

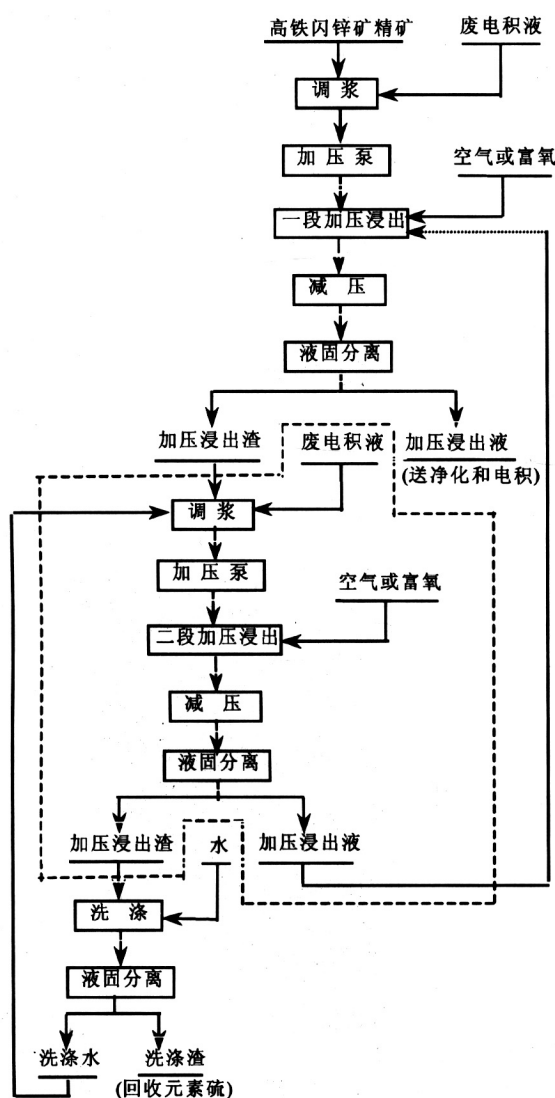


图 1 锌精矿加压浸出工艺流程

Fig.1 Flowsheet of pressure leaching of zinc concentrate

表2 闪锌矿一段加压浸出结果

Table 2 Results of one-stage pressure leaching on sphalerite

时间	精矿量 /kg	渣量 /kg	渣中 含锌/%	渣计元素浸出率/%								S ⁻² →S ⁰ 转化率/%
				Zn	Fe	As	Sb	Cu	Cd	Ni	Co	
2003-01-16	798.00	210.13	2.89	98.47	49.07	82.90	62.56	44.08	97.97	64.16	81.48	94.82
	794.58	207.41	1.35	99.29	30.55	79.90	45.36	78.33	97.74	75.03	93.60	79.07
	798.60	217.86	1.71	99.06	32.33	76.77	46.31	56.96	97.44	54.70	64.76	78.15
2003-01-17	787.96	207.91	1.77	99.06	23.17	76.64	59.02	50.94	97.36	57.17	67.55	83.23
	754.26	235.75	2.32	98.55	32.25	63.39	59.81	45.74	98.28	52.40	52.40	95.42
	784.75	188.25	2.01	99.03	64.30	81.07	50.14	71.77	97.13	70.69	81.30	68.90
2003-01-18	788.16	240.30	2.05	98.75	58.52	81.50	29.73	59.92	95.46	63.92	76.99	80.81
	748.24	240.05	2.04	98.69	53.77	72.04	28.78	65.56	94.80	59.82	64.92	61.57
	772.52	194.90	1.39	99.30	43.71	87.16	44.37	78.23	97.86	72.06	53.44	78.06
3天平均			1.95	98.09	37.88	78.13	30.02	61.15	97.13	63.37	70.96	79.93

表3 闪锌矿一段加压浸出时浸出液平均成分

Table 3 Average composition of the leachate from one-stage pressure leaching on sphalerite

时间	主元素/g·L ⁻¹				杂质元素/mg·L ⁻¹					
	Zn	Fe	Fe ²⁺	H ₂ SO ₄	As	Sb	Cu	Cd	Ni	Co
2003-01-16	124.92	5.17	2.19	48.40	194.8	19.4	241.07	717.39	14.5	10.56
	122.67	5.66	2.32	44.53	198.7	23.88	187.5	652.17	14	11.85
	124.67	4.96	2.43	39.74	70.13	18.85	135.56	487.5	13.43	8.66
2003-01-17	125.14	5.13	2.39	44.94	233.76	27.59	205.36	652.17	16.21	10.53
	123.90	5.27	2.64	46.58	214.28	24.14	146.43	652.17	14.21	11.93
	123.19	4.60	2.53	45.52	146.1	26.52	191.07	543.48	9.59	9
2003-01-18	123.54	5.07	2.91	52.07	136.36	22.96	203.7	681.82	13.8	11.75
	122.74	5.67	2.96	50.35	132.46	25.93	203.7	681.82	13.8	8.25
	123.97	4.69	2.14	46.55	132.46	24	183.1	480	13.18	7.88
3天平均	122.9	5.78	2.54	46.4	162.12	23.7	188.61	616.50	13.64	10.04

压釜。低酸加压浸出与高酸加压浸出分开进行，低酸加压浸出所产浸出渣达到一定的数量后进行高酸加压浸出。低酸加压浸出连续试验进行6天，高酸加压浸出连续试验进行4天。

低酸加压浸出连续试验的浸出条件：高铁闪锌矿用高酸浸出段所产浸出液（含锌 117.5g/L、游离酸 41.61 g/L）调浆，液固比 4:1，矿浆在加压釜外预热到 70~85℃，釜内氧分压 0.70 MPa，浸出温度 100℃，搅拌强度 450 r/min，平均浸出时间 1 h。目的是用高铁闪锌矿中和高酸浸出段浸出液的残余硫酸，以产出残酸低、含锌高的浸出液。

高酸加压浸出连续试验的浸出条件：低酸加压浸出段所产浸出渣（平均含锌 24.41%）用电解液（含锌 51.37g/L、游离酸 140.12g/L）调浆，液固比 5:1，矿浆在加压釜外预热到 70~85℃，釜内氧分压 0.70 MPa，浸出温度 150℃，搅拌强度 450 r/min，平均浸出时间 1.5 h。目的是浸出低酸浸出段所产浸出渣中锌，产出可弃渣。高铁闪锌矿二段加压浸出过程中以渣计的浸出率见表 4。

高铁闪锌矿在二段加压浸出过程中的第 1 段和第 2 段加压浸出的浸出液成分如表 5。在加压浸出过程中，浸出液每 1 h 取样进行分析，表 5 仅列出平均成分和偏差。

表 4 高铁闪锌矿二段加压浸出半工业试验研究结果

Table 4 Average composition of the leachate from two-stage pressure leaching on sphalerite %

试验阶段	时间	渣率	渣含锌	渣计元素累计浸出率								S ⁻² →S ⁰ 转化率
				Zn	Fe	As	Sb	Cu	Cd	Ni	Co	
低酸加压浸出 第 1 段	2002-12-22	79.92	25.23	46.80	-1.1	-4.4	15.20	10.4	47.5	24.9	45.0	43.9
	2002-12-23	81.80	24.96	46.09	-15.0	-17.0	3.05	-7.60	34.2	12.8	55.9	46.7
	2002-12-24	84.36	23.40	47.99	9.39	4.9	20.2	23.2	42.8	18.0	24.0	41.6
	2002-12-25	76.50	24.85	49.94	2.14	15.7	-6.0	8.18	38.3	-5.6	8.6	43.5
	2002-12-26	84.87	22.59	49.47	-10.0	-72.0	-1.9	9.3	61.6	-21	3.04	51.8
	2002-12-27	82.30	27.20	41.14	-15.0	-109	14.6	-49	36.5	25.3	34.4	48.1
高酸加压浸出 第 2 段	2002-12-29	61.43	2.43	93.87	21.7	8.5	7.47	40.9	93.2	6.5	19.3	74.6
	2002-12-30	64.79	2.23	94.28	32.8	42.6	41.8	76.4	68.7	56.3	82.6	112.9
	2002-12-31	59.11	2.17	94.76	23.4	50.2	39.3	59.3	95.8	37.9	49.6	79.3
	2003-01-01	59.32	1.98	95.16	3.50	26.70	22.2	37.7	95.2	53.4	55.7	53.2
2 个阶段合计		61.43	2.18	97.09	15.2	18.7	30.7	60.7	93.5	35.8	57.4	93

表 5 高铁闪锌矿二段加压浸出的各段浸出液的平均成分

Table 5 Average composition of leachates from each stage of the two-stage pressure leaching on high-iron sphalerite

段数	特征	主元素/g·L ⁻¹					杂质元素/mg·L ⁻¹							
		Zn	Fe	Fe ²⁺	Mn	H ₂ SO ₄	As	Sb	Cu	Cd	Ni	Co	F	Cl
第 1 段	平均	145.05	2.65	1.61	14.4	3.95	127.5	20.6	561	684	9.6	7.1	17.9	317
	最大	151.36	5.21	2.68	15.9	6.30	281	38.60	1101	857	14.0	4.4	50	460
	最小	134.23	1.19	0.97	11.7	1.81	52.5	10.4	250	568	4.1	12.9	5	261
第 2 段	平均	117.5	9.22	4.0	-	41.61	286	21	370	472	10.9	5.2	18.1	371
	最大	125.53	11.0	6.10	-	62.74	510	31	808	714	27.4	9.1	19	485
	最小	111.56	7.5	2.6	-	30.67	117	11	216	286	6.7	1.4	14	317

从表 4 可见，高酸加压浸出阶段能产出含锌低的可弃渣。由表 5 可见，低酸加压浸出阶段能产出残酸低、含锌高的浸出液，经简单中和后可供净化工序生产出供锌电积的合格硫酸锌新液。

从表 4 可见，低酸加压浸出时高铁闪锌矿中锌的浸出率仅在 50 % 左右，其他杂质的浸出率也不高。相反，杂质中 Fe 和 As 在渣中有一定的增加，说明高酸加压浸出液返回作为低酸加压浸出时的调浆液，其中 Fe 和 As 转化形成稳定的化合物沉淀，结果这两种杂质的浸出率不高；低酸加压浸出时形成的 Fe 和 As 稳定化合物在高酸加压浸出时基本不被浸出。除 As 和 Fe 外，锌和杂质的浸出率与闪锌矿一段加压浸出相比，总体水平相当，但二段加压浸出有利于降低浸出液中的杂质 As 和 Fe 的含量。

加压浸出过程中，高酸加压浸出液中 Cl⁻ 明显

高于低酸加压浸出液中 Cl⁻ 浓度，表明在低酸加压浸出过程中，Cl⁻ 可能形成稳定化合物或被其他的矿物吸附，使浸出液中 Cl⁻ 含量降低；F⁻ 含量变化不大，加压浸出时浸出液中 F 没有从溶液转到浸出渣中。但确定 Cl 和 F 的准确行为还需研究。

5 结论

1) 闪锌矿一段加压浸出时，锌的浸出率 98.09%，铁浸出率 37.88%，硫化物中硫转化成元素硫产率可达 96%；浸出液残酸高(46.4 g/L)，可并入现有传统湿法炼锌工艺流程中处理。

很适合现有传统湿法炼锌工厂 [现有焙烧(制酸)一浸出一净化一电积工艺流程及其装置] 进行技术改造扩大产能一采用加压釜取代新建焙烧炉(或扩建旧炉)和制酸装置来清洁扩大生产，炼锌

工艺技改成为：(原有)焙烧(制酸)+(新建)一段加压浸出—(焙砂)浸出—净化—电积的工艺流程；特点是：沸腾焙烧(制酸)装置与一段加压浸出装置在一个厂里并存。

可挖掘现有工艺系统装置的潜能(如焙烧工序能力不足，而浸出和电积工序生产能力富余)。

可根据硫酸市场状况来灵活决定是产硫酸还是产硫磺，从而，既确保锌锭生产不受硫酸市场供求、销售影响，又从附产的硫制品(硫酸或硫磺)中获取最大的经济效益。

2) 高铁闪锌矿二段加压浸出，锌浸出率 97.09%，铁浸出率 15.2%，硫化物中硫转化成元素硫产率 93%，浸出液残酸(3.95 g/L)很低，经简单中和、净化，生产合格硫酸锌新液供应电积。

高铁闪锌矿精矿二段加压浸出时铁浸出率(15.2%)明显低于闪锌矿一段加压浸出时铁浸出率(37.88%)，而闪锌矿一段加压浸出时的铁浸出率(37.88%)又明显低于传统湿法炼锌中高酸浸出工序的铁浸出率(90%)，说明了二段加压浸出技术，在含铁高(15%~20%)的铁闪锌矿精矿浸出过程中，能实现铁的选择性浸出，让铁残留在浸出渣中。

可见，二段加压浸出的结果与传统湿法炼锌工艺中焙烧(制酸)—浸出所起的作用一致，可用二段加压浸出工艺取代传统的焙烧(制酸)—浸出。

对拟新建湿法炼锌工厂而言，二段加压浸出(熔铸硫磺)—净化—电积新工艺(简称新工艺))与传统的焙烧(制酸)—浸出—净化—电积都是可行性的湿法工艺方案。

对供给以高铁闪锌矿精矿为主要原料的拟新建湿法炼锌工厂而言，新工艺是唯一可行的方案。

对周围地区缺乏本地硫酸需求、或距硫酸消费市场太远、季节性硫酸消费明显等特点的拟新建湿法炼锌工厂而言，新工艺是可行的最佳工艺选择。

对在环境保护要求特别严格和敏感的地区中拟新建炼锌工厂而言，新工艺在“三废”治理方面是能满足环保要求严格的最佳工艺选择。

可见，这种一段加压酸浸工艺具有高技术产业化推进应用前景和现实的重大意义。

参考文献

- [1] 王吉坤, 冯桂林, 徐晓军. 有色金属选矿冶金和加工技术 [M]. 昆明: 云南省科技出版社, 2001
- [2] 董英. 高铁硫化锌精矿冶炼工艺探讨 [J]. 云南冶金, 2000, (8): 26~29
- [3] 《化工百科全书》编辑委员会, 化学工业出版社《化工百科全书》编辑部编. 化工百科全书. 18卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 1~29
- [4] 王吉坤, 周廷熙, 吴锦梅. 高铁闪锌矿精矿加压酸浸新工艺研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2004, (1): 5~8

Semi-industrial Tests of Pressure Leaching on High-iron Sphalerite Concentrate

Wang Jikun, Zhou Tingxi, Wu Jinmei

(Yunnan Metallurgical Group, Kunming 650051, China)

[Abstract] High-iron sphalerite was subjected to two-stage pressure leaching. The leaching rate of zinc and iron was 97.09% and 15.2% respectively. The yield of elemental sulphur was 93%. The residual acid in the leachate was 3.95 g/L. By easy neutralization and purification, zinc sulphate solution was obtained, which would be sent to the zinc electrowinning operation. For the purpose of comparison, one-stage pressure leaching on average sphalerite was conducted. Leaching rate of zinc and iron was 98.09% and 37.88% respectively, and the yield of elemental sulphur was 96%. The leachate with higher acid content (46.4 g/L) could be integrated into the existing traditional hydrometallurgical process of zinc

[Key words] high-iron sphalerite; pressure leaching; semi-industrial tests; elemental sulphur