

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.10.013

硫化锌精矿氧压浸出过程中硫回收率的影响机制

陈龙义

(长沙有色冶金设计研究院有限公司,长沙 410019)

摘要: 锌氧压浸出特点是硫化锌精矿直接湿法浸出,硫不进入烟气,而是直接转化成单质硫回收。该工艺生产流程更简单,环境友好,综合能耗低,硫磺产品相对更容易储存、运输及销售。因此该技术的推广应用对锌冶炼行业节能减排乃至碳达峰碳中和目标的实现意义重大。从精矿矿物特征及金属的浸出率、浸出过程中硫元素的酸化率、硫磺结晶过程控制、硫浮选效率以及硫精矿热过滤温度等方面着手,研究其对硫磺回收率的影响机制。

关键词: 硫化锌精矿;氧压浸出;硫;回收率

中图分类号:TF813

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2024)10-0106-05

Influence Mechanism of Sulfur Recovery during Oxygen Pressure Leaching of Zinc Sulfide Concentrate

CHEN Longyi

(Changsha Engineering and Research Institute Ltd. of Nonferrous Metallurgy,
Changsha 410019, China)

Abstract: Zinc oxygen pressure leaching process is characterized by direct wet oxygen pressure leaching of zinc sulfide concentrate. Sulfur does not enter the flue gas, but is directly converted into elemental sulfur recovery. The production process is simpler, environmentally friendly, low comprehensive energy consumption, and the sulfur products are relatively easier to store, transport and sell. Therefore, the promotion and application of this technology is of great significance to the realization of energy conservation and emission reduction in zinc smelting industry and even the goal of emission peak and carbon neutrality. The effects of mineral characteristics, metal leaching rate, sulfur acidification rate, sulfur crystallization process control, sulfur flotation efficiency and thermal filtration temperature of sulfur concentrate on sulfur recovery were studied.

Key words: zinc sulfide concentrate; oxygen pressure leaching; sulfur; recovery

硫化锌精矿含锌~50%、含硫~30%、含铁5%~10%,还含有一定量的铜、铅、镉、砷、银等其他伴生金属元素及脉石,主要金属元素基本都以硫化物形态存在,主要物相为: $ZnS \cdot FeS$ 、 PbS 、 $CuFeS_2$ 、 Fe_7S_8 、 FeS_2 、 CdS 等。

以硫化锌精矿为原料的炼锌技术主要包括火法和湿法两大工艺流程^[1],其中湿法又分为沸腾焙烧—湿法浸出炼锌及直接氧压浸出炼锌两大类。目前湿法炼锌是最主要的锌冶炼工艺,其产量占锌总产量的90%。近年来,世界新建锌冶炼项目基本都

收稿日期:2024-05-23

基金项目:广西重大科技专项项目(桂科AA22068076)

作者简介:陈龙义(1983-),男,正高级工程师

是采用湿法炼锌工艺。且自2009年以来,直接氧压浸出湿法炼锌工艺技术得到快速发展。

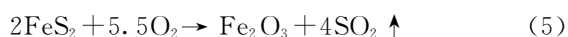
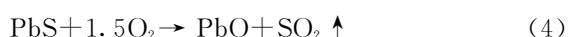
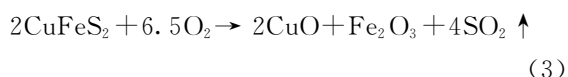
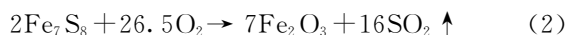
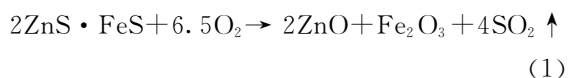
根据工艺技术特征,火法炼锌及沸腾焙烧—湿法浸出炼锌技术均需要火法脱硫,而直接氧压浸出炼锌技术则取消了火法脱硫过程,改为采用硫化锌精矿直接氧压强化浸出,过程中硫元素转化为单质硫。脱硫方式的不同,决定了硫化锌精矿中硫的回收方式。

1 硫化锌精矿中硫的回收机理

硫是硫化锌精矿中仅次于锌的第二组分,其走向及回收方式对工艺选择及后期生产运营影响较大。上述两种主流硫化锌精矿湿法冶炼工艺最大的区别之一就是硫回收方式的不同,其中沸腾焙烧—湿法浸出炼锌工艺是采用高温氧化焙烧脱硫,硫进入烟气中,再以硫酸形式进行回收;直接氧压浸出湿法炼锌工艺是在湿法浸出过程中将硫转化成单质硫,再通过浮选热滤等物理分离方式产出固体硫磺产品^[2]。

1.1 沸腾焙烧—湿法浸出炼锌工艺硫回收反应机理

硫化锌精矿氧化焙烧脱硫过程主要反应^[3]:

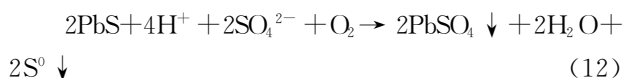
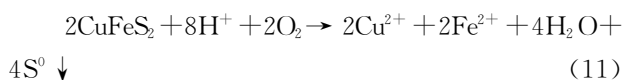
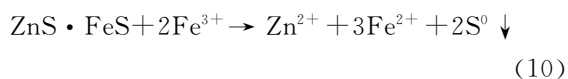
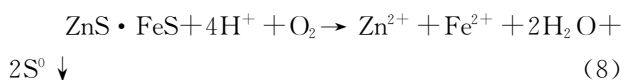


氧化焙烧 SO_2 烟气制酸过程主要反应:



1.2 硫化锌精矿直接氧压浸出炼锌工艺硫回收反应机理

硫化锌精矿直接氧压浸出脱硫过程主要反应^[4]:



从上述化学反应方程可以看出,沸腾焙烧—湿法浸出炼锌工艺硫回收需要先将矿物中硫氧化进入 SO_2 烟气中,再转化为 SO_3 后经过水(稀硫酸)吸收得到硫酸产品。目前通常的 SO_2 烟气制酸方式为“两转-两吸”工艺。而硫化锌精矿直接氧压浸出炼锌工艺硫回收是直接将硫化锌精矿进行强化浸出,浸出过程中硫化物中硫转化为单质硫进出浸出渣中,再通过浮选—熔硫—热过滤—制粒等纯物理过程获得固态硫磺产品。

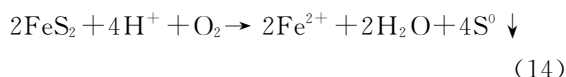
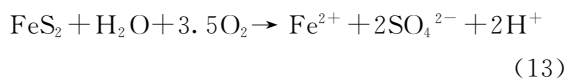
相较于沸腾焙烧将硫氧化焙烧进入烟气再通过烟气制酸得到硫酸,硫化锌精矿中的硫经直接氧压浸出转化为单质硫,再经物理方式回收硫磺产品工艺流程更简单,生产成本相对较低,没有气相 SO_2 尾气污染,且硫磺产品相对更容易储存、运输及销售。此外,沸腾焙烧过程矿物中负二价硫完全氧化 SO_2 气体,矿物潜热在焙烧过程中完全释放,而锌直接氧压浸出过程矿物中负二价硫仅部分氧化,大部分潜热仍保留在了浸出渣中的硫元素内,浸出渣火法熔炼可以实现自热而不需要添加燃料煤。因此硫化锌精矿直接氧压浸出技术的推广应用对锌冶炼行业节能减排乃至碳达峰碳中和目标的意义重大。

2 锌氧压浸出过程中硫回收率影响机制分析

硫化锌精矿直接氧压浸出过程影响硫回收率的主要因素包括精矿矿物特征及金属的浸出率、浸出过程中硫元素的酸化率、硫磺结晶过程控制、硫浮选效率以及硫精矿热过滤温度等。

2.1 矿物特征及金属浸出率对硫回收率的影响

硫化锌精矿中,铁是除锌为最主要的金属元素,铁在精矿中的物相形态,对金属浸出率产生较大的影响。适当的铁含量会在直接氧压浸出过程作为氧的传递介质,促进浸出反应的进行,具体反应机理详见化学反应方程式(11)。但根据目前掌握的生产情况,黄(白)铁矿通常情况下较难浸出,且浸出过程中硫主要转化为硫酸根,仅有少量转化为元素硫,主要化学反应:



某冶炼厂处理典型的高黄(白)铁矿型硫化锌精矿,其生产实践证明,该矿浸出速度慢、浸出低,从而

导致硫滤饼量增大、硫回收率降低。具体生产数据见表 1。

表 1 某冶炼厂不同矿物硫回收生产指标
Table 1 Production index of sulfur recovery from different minerals in a smelter

项目	高黄(白)铁矿型硫化锌精矿	标准闪锌矿
Zn/%	54.4	53.1
Fe/%	4.8	8.7
Pb/%	3.2	4.3
Cu/%	0.13	0.07
SiO ₂ /%	2.68	0.49
S/%	30.8	32.2
铁的形式	40%在黄铁矿中	—
铁分布	混杂态	在闪锌矿中
锌浸出率/%	95	≥98
硫回收率/%	42	91
吨矿硫滤渣/kg	70~135	30~65

从表 1 可以看出,高含黄(白)铁矿的锌精矿锌浸出率、硫回收率显著低于标准闪锌矿,而硫化物滤饼量相应增加一倍以上。

国内某锌氧压浸出工厂 A 处理自产高锗锌精矿,在控制条件一致的情况下,该厂氧压浸出过程中硫的酸化率不到 5%,导致在氧压浸出生产过程中酸不足,需要补充一部分硫酸进入工艺系统,这种现象与行业普遍存在系统硫酸根膨胀现象截然相反。后经矿物物相分析,该矿含铁~8.5%,其中 95%以铁闪锌矿形态存在,黄铁矿形态(FeS₂)占比不到 1%。该厂锌浸出率超过 98%,浮选硫精矿品位最高达到 89%,硫磺回收率可达 80%,硫磺品质达到 99.9%以上,硫回收各项指标均处于国际领先水平。

此外,国内某锌氧压浸出工厂 B 在总体装置不变的情况下,实现将总体产能提升 50%,导致锌浸出率从之前的 98%下降到约 93%。锌浸出率下降后,该工厂浸出渣中残留硫化物大幅增加,浮选硫精矿品位大幅下降,滤渣产率大幅增加,最终导致硫磺回收率急剧下滑,甚至造成硫回收工序无法正常运行。

综上,矿物特征及金属浸出率对硫回收的影响主要体现在硫的转化机理及硫化物的浸出率两个方面,其一为部分矿物在直接氧压浸出过程中主要转化为硫酸而不是硫磺,硫元素过度酸化直接影响了硫磺的回收率;其二为直接氧压浸出过程金属浸出率低,导致浸出渣中残留硫化物过高,在浮选热过滤过程中带入过多杂质,导致热滤渣增多并带走大量单质硫,从而影响硫磺产率。

2.2 硫元素酸化率的影响

硫化锌精矿直接氧压浸出工艺生产实践表明,

氧压浸出过程中,硫化矿物中的硫有部分会被酸化,硫元素酸化会减少硫元素转化为单质硫的比例,从而影响硫磺回收率。此外,硫元素酸化率与锌浸出率也存在一定的关联性。根据研究表明,影响硫元素酸化率的主要因素包括段浸出温度、压力及时间等^[5]。

2.2.1 浸出温度对硫元素酸化率的影响

硫化锌精矿直接氧压浸出热力学反应机理及生产实践表明,随着硫化锌精矿浸出温度的提高,锌浸出率也会随之提高。当温度上升到 150℃后,温度对浸出率的影响不再明显,但硫元素的酸化率会随着反应温度的上升而持续上升,且温度达到 155℃后酸化率会快速提升。因此,硫化锌精矿直接氧压浸出选择的反应温度直接影响锌浸出率及硫磺回收率,通常选择 150℃左右作为最佳反应温度,既可保障锌浸出率,又能保障硫磺回收率。

国内某锌氧压浸出工厂 C 浸出温度控制在 160~165℃,该厂系统硫酸根膨胀严重,后续需要加入大量石灰进行中和,并产出大量的中和石膏渣。经测算,该厂氧压浸出过程中硫元素酸化率达到 15%以上,在酸化过程中还导致了氧气的大量消耗,氧气消耗量达到正常值的 1.5 倍以上,甚至还难以维持釜压。

2.2.2 浸出压力对硫元素酸化率的影响

硫化锌精矿生产实践表明,随着硫化锌精矿直接氧压浸出压力的提升,锌浸出率相应得到提高,但同时也会加速硫元素的酸化。因此,浸出压力的选择应在保证浸出率的前提下尽可能减少硫元素的酸化率。综合考虑,根据矿物特性的差异,选择浸出压力为 1.1~1.4 MPa 为优。

2.2.3 浸出时间度对硫元素酸化率的影响

从化学反应动力学角度考虑,延长浸出反应时间有利于浸出反应的进行,根据硫化锌精矿直接氧压浸出生产实践,随着硫化锌精矿浸出时间的延长,锌浸出率相应得到提高,但同时也会提高硫元素的酸化率,增加生产成本。因此,应在保证浸出率的前提下尽可能缩短反应时间,从而减少硫元素酸化率,实现锌浸出率及硫回收率综合指标最大化。综合考虑选择浸出反应时间 3 h 为优。

2.3 浸出矿浆中硫磺结晶过程控制

硫化锌精矿直接氧压浸出过程中,直接产出硫酸锌溶液和单质硫磺,单质硫磺熔点在 112~118℃,低于该温度区间会结晶沉固态单质硫磺,而硫磺结晶过程的控制对氧压浸出工艺产生重大影响,当结晶

过程过快、结晶颗粒过大时,硫磺结晶可能对硫化锌精矿产生包裹现象,影响金属锌的浸出率及浮选硫精矿的品位,降低了锌和硫磺的回收率,硫磺对浸出渣包裹模型如图 1 所示。此外,还可能导致氧压釜及调节槽“压槽”,最终导致生产的中断^[6]。

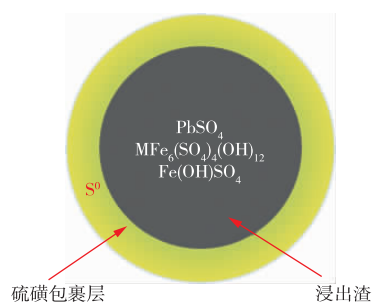


图 1 硫磺对浸出渣包裹模型

Fig. 1 Model of sulfur wrapping leaching residue

添加剂木质素作为一种阴离子型聚电解质表面活性剂,可以改变硫化矿物和元素硫表面性质和表面能,消除浸出中熔融态元素硫对硫化矿物颗粒的包裹。在硫化锌精矿直接氧压浸出过程中加入木质素可使元素硫表面张力降低、增大其在硫化锌矿物颗粒表面的接触角、降低液态硫在硫化锌矿物颗粒表面的黏附功、控制硫磺结晶颗粒度^[7],从而在保障硫化锌精矿反应更加完全,浸出率得到提高的同时,改善硫磺结晶条件,因此也更有利于硫磺与浸出渣的分离,提高了浮选硫精矿品位及硫回收率。

2.4 热过滤温度的影响

硫化锌精矿直接氧压浸出渣硫浮选产出的硫精矿还含有部分尾渣等其它杂质成分,要得到合格的硫磺产品,需要进一步熔融热过滤来分离其中的杂质成分。热过滤后的液态精硫制粒后得到含硫 99.5% 以上的合格硫磺产品。

液态硫磺的黏度受温度影响大,而硫磺黏度会影响到硫磺热过滤速度及热滤渣含硫量。硫磺黏度越小,热过滤速度越快,液体硫磺与渣的分离效果越好,热滤渣含硫相应下降,从而提高热过滤过程硫磺直收率;当硫磺黏度增大时,热过滤速度随之下降,液体硫磺与渣的分离效果变差,热滤渣含硫则会随之升高,从而导致热过滤过程硫磺直收率下降。硫磺温度在 140~150 °C 时黏度最小,流动性最强,因此硫精矿熔融热过滤最佳温度为 140~150 °C。

2.5 硫浮选效率

硫化锌精矿直接氧压浸出的浸出渣硫浮选率及浮选硫精矿品位直接影响硫磺回收率。在浮选过程

中跑尾的硫磺直接进入尾渣中损失无法得到回收^[8];而如果浮选过程中选入过多的尾渣等非硫元素,在热过滤过程中会导致硫磺随热滤渣损失。根据生产实际情况,硫精矿热过滤产出的热滤渣含硫在 55%~58%,因此当浮选硫精矿品位降到 70% 时,剩余 30% 其它物质至少带走硫精矿中 36.7% 的硫元素。在上述情况下,在热过滤过程中每吨硫精矿最多产出 0.33 t 硫磺,大部分硫元素都会被热滤渣带走,严重影响到硫磺回收率。因此,为保障硫磺回收率,应尽可能提高浮选硫精矿品位,主要通过提高浸出率来减少浸出渣中硫化物残留、改善硫磺结晶过程减少硫磺包裹以及优化硫浮选过程技术指标来实现。当硫精矿品位提升到 80% 以上时,可取得较好的热过滤过程硫磺回收率。

3 结论

1) 硫化锌精矿直接氧压浸出工艺过程中影响硫回收的因素主要有:矿物特征及精矿浸出率、浸出过程中硫元素的酸化率、硫磺结晶过程控制、硫浮选效率以及硫精矿热过滤温度等。

2) 硫化锌精矿的矿物特征会影响氧压浸出过程中锌浸出率及浸出过程中硫元素的化学反应方式,其中适量的铁有助于浸出率的提高,浸出率的提升有助于硫磺回收率的提高;但黄(白)铁矿的存在会影响锌浸出率、增加浸出过程中硫元素的酸化率,相应降低了硫磺的回收率。

3) 氧压浸出过程中,硫元素有部分会被酸化,硫元素酸化越少,硫回收率会相应提高。控制浸出温度 150 °C,浸出压力 1.1~1.4 MPa,浸出时间 3 h,可取得较高的浸出率及较低的硫元素酸化率,有利于提高硫磺回收率。

4) 氧压浸出过程中,生成的硫磺易对矿物及浸出渣形成包裹,影响锌浸出率及浮选效率。浸出过程中加入适当的分散剂木质素,有利于控制硫磺结晶过程及粒度,抑制硫磺包裹现象发生,从而提高硫磺回收率。

5) 液态硫磺黏度受温度影响大,140~150 °C 时硫磺黏度最小,硫精矿熔融热过滤控制在该温度下进行,有利于液态硫磺与固体渣之间的分离,降低热滤渣带走的硫磺量,从而提高硫磺回收率。

6) 浸出渣硫浮选的选矿率越高,硫磺跑尾损失越少,硫磺回收率相应越高。硫浮选精矿品位越高,热滤渣带走的硫磺越少,当硫精矿品位不低于 80% 时,可取得较好的热过滤过程硫磺回收率。

参考文献

- [1] 中国有色金属学会重有色金属冶金学术委员会. 锌冶金[M]. 长沙:中南大学出版社,2005.
Academic Committee of Heavy Nonferrous Metallurgy of China Nonferrous Metals Society. Zinc metallurgy[M]. Changsha:Central South University Press,2005.
- [2] 张延安,吕国志,张子木,等. 加压湿法冶金及装备技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2019.
ZHANG T A,LYU G Z,ZHANG Z M,et al. Pressure hydrometallurgy and equipment technology [M]. Beijing:Metallurgical Industry Press,2019.
- [3] 陈龙义. 锌常规法—氧压浸出联合冶炼技术研究[J]. 世界有色金属,2021(19):182-184.
CHEN L Y. Study of zinc smelting technology combing conventional method with oxygen pressure leaching[J]. World Nonferrous Metals,2021(19):182-184.
- [4] 陈龙义. 硫化锌精矿氧压浸出过程中的沉铁机理[J]. 世界有色金属,2018(3):195-196.
CHEN L Y. The analysis of Fe behavior in the zinc pressure leaching[J]. World Nonferrous Metals,2018(3):195-196.
- [5] 刘野平,胡东风,周东风. 硫化锌精矿氧压浸出过程硫的酸化研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(8):35-37.
LIU Y P,HU D F,ZHOU D F. Study on sulfation of elemental sulfur during oxygen pressure leaching of zinc sulfide concentrates[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2019(8):35-37.
- [6] 陈龙义. 调节槽冒槽机理分析及解决方案[J]. 湖南有色金属,2017,33(6):44-35.
CHEN L Y. The mechanism and solution of the conditioning tank overswelling[J]. Hunan Nonferrous Metals,2017,33(6):44-35.
- [7] 谢冰,陈龙义,全一喆,等. 一种控制硫化锌精矿加压浸出物料粒径的方法:ZL201210474376. 7[P]. 2012-11-21.
XIE B,CHEN L Y,TONG Y Z,et al. A method of controlling the particle size of material from pressure leaching of zinc sulfide concentrate;ZL201210474376. 7[P]. 2012-11-21.
- [8] 王琪森,谢廷芳,于洋,等. 工业回水体系下硫化锌氧压浸出渣中硫磺和含银矿物分选回收实验研究[J]. 矿冶,2023,32(6):35-43.
WANG Q M,XIE T F,YU Y, et al. Flotation separation and recovery of sulfur and silver-containing minerals from a residue produced by oxygen pressure leaching process of zinc sulfide ore using industrial backwater[J]. Mining and Metallurgy, 2023, 32 (6): 35-43.