

硫化锌精矿氧化浸出补锰在湿法炼锌中的应用

王张斌 王 昕 王红吉 李亚东 王 鹏 赵利兵 李承武

(甘肃厂坝有色金属有限责任公司成州锌冶炼厂, 甘肃 陇南 742500)

[摘要] 本文通过进行硫化锌精矿氧化浸出补锰的试验分析, 得出反应时间 8 h、反应温度 80 ~ 90 ℃、始酸浓度 160 ~ 180 g/L 的最佳反应条件。在工业化生产中应用该最佳反应条件, 锌、锰浸出率能达到 92% 以上, 湿法系统中锰离子含量提高到 4 g/L 以上, 满足了某湿法炼锌厂锰含量控制的标准要求。同时对该补锰工艺投入生产前后的浸出渣含锌量进行分析对比, 结果显示浸出渣含锌量并无明显差异。

[关键词] 补锰; 锌浸出率; 锰浸出率; 浸出渣含锌量; 锰离子

[中图分类号] TF813 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1008 - 5122(2022)04 - 0029 - 04

DOI: 10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.04.006

0 前言

湿法炼锌工业生产中, 锌电解液中的 Mn^{2+} 因其标准还原电势较负, 在电积过程中不会在阴极析出, 但在阳极上易被氧化, 大部分形成 MnO_2 , 少部分以 MnO_4^- 进入电解液中, 又继续与其中的 Mn^{2+} 反应生成 MnO_2 。电积过程形成的 MnO_2 , 小部分沉积于电解槽底部, 大部分吸附在阳极表面。吸附在阳极表面的 MnO_2 使其表面的 PbO_2 薄膜孔隙减少, 可有效防止阳极板腐蚀, 延长阳极板寿命, 同时降低阴极锌含铅量, 提升产品质量^[1]。若电解液中的 Mn^{2+} 浓度过低, 既影响沉铁效果, 还会加重阳极腐蚀程度^[2]。

湿法炼锌中锰的主要来源是加入的锰矿粉, 排出途径主要是浸出渣^[3]。但 Mn^{2+} 贫化的原因及其控制标准, 随工艺技术控制条件及杂质元素含量等条件的不同而各异。目前, 常见的补锰方式主要有硫酸亚铁间接补锰、锰盐(如硫酸锰、碳酸锰)直接补锰、硫铁矿与锰粉(或阳极泥)补锰或其他方式^[4-5]。硫酸亚铁补锰方式存在硫化亚铁与锰粉利用率低、硫酸亚铁加入量大等缺点,^[5]且锰粉含一定量的杂质, 使中上清液中白色悬浮物

增多, 影响中上清液质量; 采用锰盐直接补锰普遍存在锰化合物含锰量较低、价格昂贵的缺点, 且受锰盐化学性质的影响, 在浸出工序会使浓密机的澄清效果下降, 增加中上清液的含固量, 影响中上清液质量; 采用硫铁矿与锰粉(或阳极泥)的方式, 虽然锰的浸出率达到 83.6%^[6], 补锰效果较好, 但对于湿法炼锌而言, 只有系统含铁量高或缺锰时才会补锰, 硫铁矿使用量及使用频次较少, 采购难度加大; 也有企业在氧化锌烟气脱硫解吸工艺过程中加入锰粉进行补锰。

某企业采用碳酸锰补锰方式, 存在浓密机沉降效果较差、上清液质量不达标、补锰成本高的问题。本文通过进行锌精矿氧化浸出补锰工艺的实践探究, 提高系统锰含量, 使锰含量达到生产需求。

1 硫化锌精矿氧化浸出补锰试验探究思路

1) 称取一定量的锰粉及硫化锌精矿加入电解废液中进行加热反应, 探究在不同反应温度、时间及初始酸度条件下锌、锰的浸出效果, 并计算锌浸出率、锰浸出率, 为工业化生产摸索出最佳的工艺技术控制条件。锌浸出率、锰浸出率的计算公式如下:

锌浸出率(%) =

$$\frac{\text{上清液含锌量} \times \text{上清液体积} - \text{废液体积} \times \text{废液含锌量}}{\text{硫化锌精矿含锌量} \times \text{硫化锌精矿干量}} \times 100\% \quad (1)$$

[收稿日期] 2022 - 01 - 10

[作者简介] 王张斌(1990—), 男, 甘肃武都人, 本科, 主要从事湿法冶金技术工作。

[引用格式] 王张斌, 王昕, 王红吉, 等. 硫化锌精矿氧化浸出补锰在湿法炼锌中的应用[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(4): 29 - 32.

锰浸出率(%) =

$$\frac{\text{上清液体积} \times \text{上清液含锰量} - \text{上清液体积} \times \text{原液含锰量}}{\text{锰粉加入量} \times \text{锰粉含锰量}} \times 100\% \quad (2)$$

2) 在试验前对湿法系统的锰含量、硫化锌精矿、锰粉、电解废液进行化验分析,为试验总结提供基础数据。

3) 研究投入生产后,硫化锌精矿的加入是否会影 响浸出工序的浸出渣含锌量等问题。

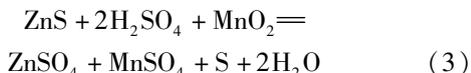
4) 探究硫化锌精矿氧化浸出补锰的优势及主系统补锰的效果。

5) 试验中,由于硫化锌精矿中铁含量较低,对硫化铁参与反应的量暂不考虑。

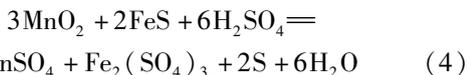
2 试验

2.1 试验机理

在锌焙砂酸性浸出工艺过程中,铁主要以 Fe^{3+} 的形式进入溶液,焙砂中不溶解的残硫与 Fe^{3+} 反应,将其还原生成 Fe^{2+} ,加入的锰粉与 Fe^{2+} 反应获得生产所需的 Mn^{2+} ,同时与锌焙砂中残余的不溶硫可直接反应生成 Mn^{2+} ,同样可补充正常生产所需 Mn^{2+} 。而硫化铁也可与锰粉反应生成 Mn^{2+} 补充生产所需。硫化锌精矿的主要成分是硫化锌,还有少量的硫化铁。在标准状态下,硫化锌氧化生成 Zn^{2+} 和 S^0 的电位与锰粉还原生成 Mn^{2+} 的电位差较大,并且酸度越高,电位差越大,反应热力学趋势较大。其反应方程式^[7]如下:



硫化铁与锰粉反应的化学方程式如下:



2.2 试验分析

2.2.1 不同反应时间对锌、锰浸出率的影响

在盛有 5 000 mL 电解废液的烧杯中分别加入硫化锌精矿 550 g、锰粉 800 g,并加热至 80 ~ 90 ℃。通过统计试验结果,分析不同反应时间条件下试验上清液中的 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 含量,计算锌、锰浸出率,结果如图 1 所示。

从图 1 可知,随着反应时间的延长,上清液中的锌、锰浓度同步增加,耗酸量逐渐增加;当反应 8 h 时,锌、锰浸出率均达到 92% 以上;当反应时间再延长时,锌、锰浸出率增幅较小。

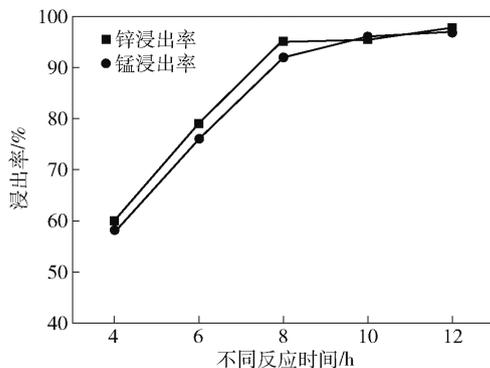


图 1 不同反应时间对锌、锰浸出率影响分析

2.2.2 不同反应温度对锌、锰浸出率的影响

在盛有 5 000 mL 电解废液的烧杯中分别加入硫化锌精矿 550 g、锰粉 800 g,反应 8 h。通过统计试验结果,分析不同反应温度下试验上清液中的 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 含量,计算锌、锰浸出率,结果如图 2 所示。

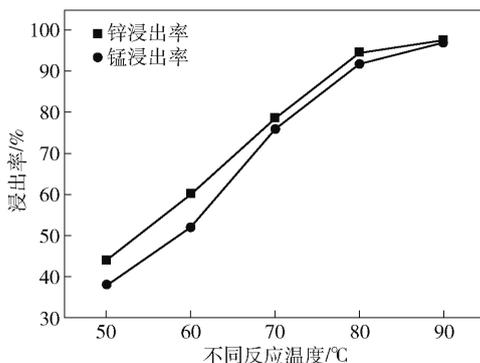


图 2 不同反应温度对锌、锰浸出率影响分析

从图 2 可知,随反应温度的增加,试验上清液中的 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度呈上升趋势,反应耗酸量增加,锌、锰浸出率上升,反应底渣含锌量下降。当反应温度达到 80 ℃ 以上时,锌、锰浸出率均达到 92% 以上。

2.2.3 不同酸度对锌、锰浸出率的影响

向电解废液中加入生产水调节不同浓度的反应始酸,按上述试验过程分别加入硫化锌精矿 550 g、锰粉 800 g,控制反应温度 80 ~ 90 ℃、反应时间 8 h。通过统计试验结果,分别分析不同始酸浓度条件下试验上清液中的 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 含量,计算其锌、锰浸出率,结果如图 3 所示。

从图 3 可知,随着始酸浓度的增加,锌、锰浸出率升高,始酸浓度控制在 160 ~ 180 g/L 时,锌、锰浸出率均达到 92% 以上;在不同始酸浓度条件下,锰的浸出率略高于锌浸出率,当始酸浓度达到 180 g/L 时,锌、锰浸出率基本相同。

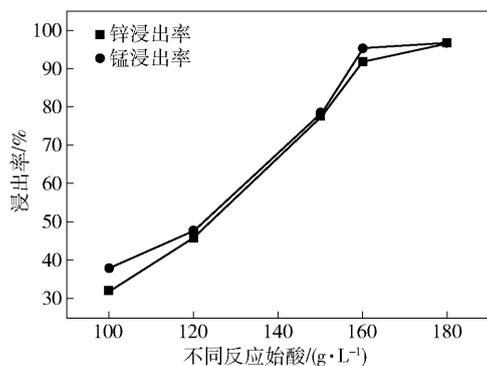


图3 不同始酸浓度对锌、锰浸出率的影响分析

2.3 试验结果

1) 根据 ZnS 与 MnO_2 的化学反应方程式, 其反应摩尔系数为 1:1, 分子量比约为 1:1.12, 在试验中硫化锌精矿、锰粉加入量分别为 550 g 和 800 g, 以其有效成分核算, 试验硫化锌精矿与锰粉加入比例为 1:1.1, 则反应实物加入量与理论加入量相吻合。

2) 根据上述不同反应时间、温度、始酸浓度对锌、锰浸出率的影响, 当反应时间控制在 8 h、反应温度在 80 ~ 90 °C、反应始酸浓度在 160 ~ 180 g/L 的工艺条件下, 锌、锰浸出率均在 92% 以上, 因而此条件可以确定为工业化生产的控制条件。

3) 根据试验上清液中 Mn^{2+} 浓度增加及锰浸出率情况, 采用锌精矿氧化浸出方法补充生产系统 Mn^{2+} 是可行的。

3 工业化生产实践

依据上述该生产系统 Mn^{2+} 贫化的原因剖析 MnO_2 参与反应少、利用率低的问题, 将硫化锌精矿氧化浸出后的矿浆直接输送至酸浸工序, 并将电解阳极泥一并送至该补锰系统, 使阳极泥中 MnO_2 尽可能参与反应, 节约锰粉使用量, 提高阳极泥利用率。其工艺流程如图 4 所示。

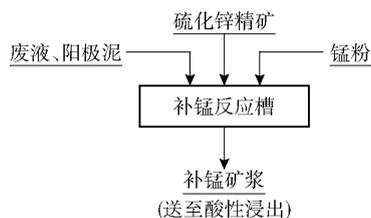


图4 锌精矿直浸补锰工艺流程图

3.1 生产实践分析

3.1.1 生产实践锌、锰浸出率分析

通过分析补锰反应槽产出矿浆中的 Zn^{2+} 、 Mn^{2+}

含量, 并依据补锰反应槽体积、原料成分分析计算锌、锰浸出率, 结果如图 5 所示。

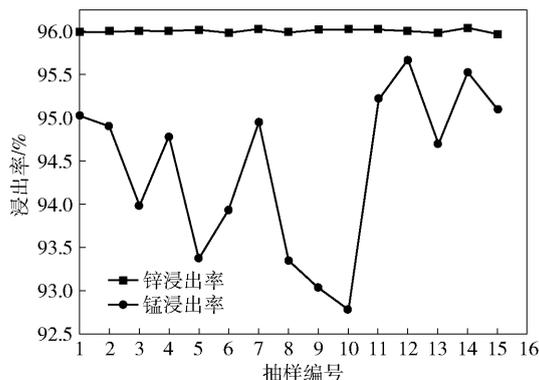


图5 工业化生产中抽样统计分析锌、锰浸出率

从图 5 可知, 实际生产中, 控制与试验过程相近的温度、酸度条件, 锌、锰浸出率均达到 92% 以上, 与试验结果一致。锌的浸出率稳定在 96% 左右, 而锰的浸出率波动较大, 但均大于 92%。锰浸出率波动较大的主要原因是阳极泥液固比不稳定造成有效 MnO_2 含量波动较大, 且加入硫化锌精矿量有限, 使其未完全反应。为尽可能保证生产系统的稳定, 提高补锰效率, 在锌精矿氧化浸出补锰反应过程中适当延长反应时间, 锌、锰浸出率大部分超过 92%。

3.1.2 锌精矿氧化浸出补锰对浸出工序浸出渣含锌量的影响

锌精矿氧化浸出补锰方式投入生产后, 跟踪分析浸出渣的含锌量变化, 结果如图 6 所示。

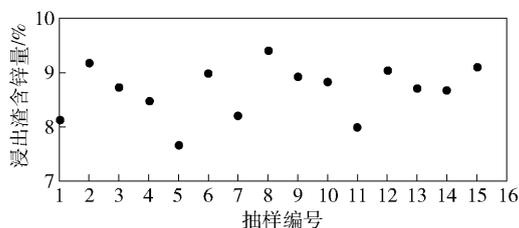


图6 工业化生产中浸出渣含锌量统计

从图 6 可知, 该补锰系统生产期间, 浸出渣含锌量与实际正常生产 4 个月月度浸出渣含锌量平均值 8.35%、9.06%、8.43%、8.78% 基本相近。补锰期间浸出渣含锌量平均为 8.67%, 较连续 4 个月月度浸出渣含锌量平均值分别增加 0.32%、-0.39%、-0.24% 和 0.11%, 说明该补锰方式投入生产后对浸出渣含锌量影响较小。

3.2 生产实践辅料消耗

电解阳极泥消耗约 10 m³/d; 硫化锌精矿消耗量

约 4 t/d; 锰粉消耗量约 1.5 t/d。

3.3 生产实践效果分析

1) 通过生产实践, 湿法系统锰含量由原来的 2.18 g/L 上升到 4.81 g/L, 达到该厂湿法炼锌工艺企业标准控制要求。

2) 采用硫化锌精矿氧化浸出补锰能解决系统 Mn^{2+} 贫化的问题, 且锌、锰浸出率较高, 能达到 92% 以上。

3) 通过统计分析补锰期间及补锰后浸出渣含锌量, 渣含锌量稳定在 8% 左右, 与补锰前浸出渣含锌量相近, 说明该补锰方式对浸出渣含锌量影响较小。

4) 将电解阳极泥补入替代部分锰粉, 可降低锰粉使用量, 提高阳极泥利用率。

5) 对湿法炼锌工业而言, 硫化锌精矿是湿法锌冶金的主原料, 采用该补锰方式, 不仅原料充裕、使用方便, 且较硫铁矿、硫酸亚铁、硫酸锰、碳酸锰等补锰方法而言, 不存在单独采购及额外增加成本的问题。

4 结论

硫化锌精矿氧化浸出补锰试验以及工业生产实践证明, 在控制反应时间 8 h、反应温度 80 ~ 90 °C、始酸 160 ~ 180 g/L 的工艺条件下, 锌、锰浸出率均

达到 92% 以上; 该厂湿法系统锰含量由原来 2.18 g/L 上升到 4.81 g/L, 满足该厂生产需求, 且补锰前后浸出渣含锌量基本一致, 不会增加锌金属在浸出渣中的损失, 对主系统生产未产生不良影响。同时该补锰方式具有工艺流程短、补锰效率高、原料充裕、使用方便、无需采购额外原辅材料、成本低等优势, 可在湿法炼锌补锰生产中推广应用。

[参考文献]

- [1] 熊德强. 湿法炼锌中锰的作用及其平衡分析[J]. 重冶学委会 2000 年学术年会论文集, 2000, 114 - 116.
- [2] 严远忠, 湛菁. 湿法炼锌中锰离子的平衡管理[J]. 湖南有色冶金, 2013, 29(6): 32 - 34.
- [3] 孙国记, 段宏志, 李志强. 湿法炼锌厂系统锰平衡的研究[J]. 甘肃冶金, 2014, 36(1): 43 - 45.
- [4] 邓海波. 湿法炼锌中锰离子的作用及控制[J]. 全国“十二五”铅锌冶金技术发展论坛暨驰宏公司六十周年大庆学术交流会议论文集: 96 - 101.
- [5] 杨志锋, 任杰. 过硫酸铵在湿法锌冶炼系统中除锰的研究与应用[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(2): 76 - 78.
- [6] 袁庆云. 湿法炼锌中补锰新方法的研究[J]. 有色矿冶, 2005, 21(6): 30 - 32.
- [7] 赵永, 蒋开喜, 王德全. 添加锌电解阳极泥对 ZnS 浸出过程的影响[J]. 东北大学学报(自然科学报), 2006, 27(1): 61 - 64.

Application of Manganese Supplementation by Oxidation Leaching of Zinc Sulfide Concentrate in Zinc Hydrometallurgy

WANG Zhang-bin, WANG Xin, WANG Hong-ji, LI Ya-dong, WANG Peng, ZHAO Li-bin, LI Cheng-wu

Abstract: Based on the experiment analysis of manganese supplementation in the oxidation leaching of zinc sulfide concentrate, the optimum reaction conditions were obtained, including reaction time of 8 h, reaction temperature of 80 - 90 °C and initial acid concentration of 160 - 180 g/L. Applying these optimum reaction conditions in industrial production, the leaching rate of zinc and manganese can reach more than 92%, and the content of manganese ions in the hydrometallurgical system can be increased to more than 4 g/L, which meets the standard requirements of manganese content control in a zinc hydrometallurgical plant. At the same time, the zinc content of the leaching residue before and after the manganese supplement process was adopted was analyzed and compared. The results showed that there was no significant difference in the zinc content in the leaching residue.

Key words: manganese supplement; zinc leaching rate; manganese leaching rate; zinc in leaching residue; manganese ion