

# 锌冶炼高铁酸浸渣预酸化-二氧化硫还原浸出研究

冉厚建 张国华 李云 俞凌飞  
(云锡文山锌铜冶炼有限公司, 云南 文山 663700)

**[摘要]** 针对目前 $\text{SO}_2$ 还原浸出工艺处理锌浸出渣存在的理论探索试验较少、工艺多样化研究不足等问题,开展了预酸化- $\text{SO}_2$ 还原浸出工艺处理高铁酸浸渣试验研究,分析了提前预酸化对 $\text{SO}_2$ 还原浸出锌浸出率、反应时间、还原后矿浆沉降性的影响。结果显示,在浓硫酸浓度 $100\text{ g/L}$ 、反应温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 $1.5\text{ h}$ 的条件下进行预酸化,再进行 $\text{SO}_2$ 还原浸出反应,锌浸出率可达 $96\%$ ,且 $\text{SO}_2$ 还原段反应时间可缩短至 $1.5\text{ h}$ ;当预酸化硫酸浓度在 $90\sim 110\text{ g/L}$ 时,还原后矿浆沉降性较好。

**[关键词]** 锌浸出渣;  $\text{SO}_2$ 还原浸出; 预酸化; 沉降

**[中图分类号]** TF813 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2024)01-0040-04

**DOI:** 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.01.007

## 0 前言

在现代工业生产中,锌金属应用广泛,是非常重要的金属。随着我国锌冶炼生产规模的扩大,原有高品位含锌矿物原料的逐渐减少,为满足市场对锌金属的需求,更多企业开始开发利用低品位、多种杂质金属共存的复杂锌矿物资源,同时也开发出了更为先进的冶金技术<sup>[1]</sup>。可以预见今后锌冶炼工艺发展趋势为:1)采取改善环境、发展绿色冶金技术、高效生产、不断简化工艺流程、提高有价金属回收率和节能降耗水平等举措,向冶炼规模大型化、设备机械化和自动化的方向发展;2)迫于原料的长期供应紧张,以资源节约和综合利用为核心的技术进步将受推崇,一些先进适用技术将受到关注和得到应用;3)湿法因工艺回收率高、环境友好等优势,仍是中国冶炼工业的主流技术方向。当前,我国锌冶炼企业生产中,锌浸出渣处理主要采用的工艺有两种,分别为回转窑还原挥发法和高温高酸浸出法<sup>[2-3]</sup>。随着绿色冶炼、可持续性

发展的理念深入人心,开发能耗低、废渣少、废水循环利用、对环境友好的湿法炼锌工艺才能提高竞争力<sup>[1]</sup>。

目前,湿法炼锌主要采用焙烧-浸出-电积-成品的工艺。在该工艺的高温焙烧环节,硫化锌精矿中的部分杂质铁与金属锌生成铁酸锌( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ )<sup>[4]</sup>,在常规浸出条件下(温度 $60\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ ,溶出终酸浓度 $1\sim 5\text{ g/L}$ ),铁酸锌的浸出率不高,一般仅有 $1\%\sim 3\%$ ,金属回收率较低。为此,行业内开展了大量的试验研究,探索出增强热酸体系中的还原气氛可有效促进铁酸锌在酸性体系中的溶解,从而有利于锌、铜等有价金属的回收。在赤铁矿法炼锌过程中,采用 $\text{SO}_2$ 还原浸出法处理中性锌浸出渣,通过控制浸出温度、酸度和反应时间来保证浸出的效果,并使用 $\text{SO}_2$ 还原溶液中的铁,在温度 $100\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 、终酸浓度 $30\sim 40\text{ g/L}$ 的条件下浸出 $2\sim 3\text{ h}$ ,锌浸出率可达 $95\%$ 以上<sup>[5-9]</sup>。该工艺已在云南云锡文山锌铜冶炼有限公司得到工业化应用<sup>[6]</sup>,但这是国内首家也是唯一一家工业化实践,对设备要求高,反应过程控制难度大,工艺多样化探索实践较少<sup>[10]</sup>。

本文以高铁酸浸渣为研究对象,采用预酸化-二氧化硫还原浸出工艺开展试验研究,论证此工艺的有效性及其浸出过程中的最优控制标准。

## 1 试验

### 1.1 试验原料

试验原料为从云南某冶炼厂锌冶炼流程中取出的高铁酸浸渣,其主要化学成分见表1。原料中锌和铁的物相分析结果见表2和表3。

**[收稿日期]** 2023-07-03

**[作者简介]** 冉厚建(1989—),男,云南文山人,本科,助理工程师,主要从事锌金属冶炼工作。

**[引用格式]** 冉厚建,张国华,李云,等. 锌冶炼高铁酸浸渣预酸化-二氧化硫还原浸出研究[J]. 绿色矿冶,2024,40(1):40-43.

RAN Houjian, ZHANG Guohua, LI Yun, et al. Study on pre-acidification and  $\text{SO}_2$  reduction leaching of high-iron acid leaching slag in zinc smelting[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(1): 40-43.

表1 试验原料化学组成

%

| 成分 | Zn    | Zn <sub>水</sub> | Fe    | In*    | Ag*   | S    | SiO <sub>2</sub> | Cu   | Pb   |
|----|-------|-----------------|-------|--------|-------|------|------------------|------|------|
| 含量 | 22.34 | 4.65            | 35.78 | 753.61 | 67.88 | 3.12 | 4.53             | 1.10 | 0.24 |

注: \* 单位为 g/t。

表2 试验原料中锌的物相组成

%

| 锌的物相 | 铁酸锌(ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) | 硫酸锌(ZnSO <sub>4</sub> ) | 氧化锌(ZnO) | 硫化锌(ZnS) | 硅酸锌(Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ) |
|------|--|-------------------------|----------|----------|--|
| 占比   | 16.97                                  | 1.65                    | 1.01     | 0.41     | 0.42                                   |

表3 原料中铁的物相组成

%

| 铁的物相 | 铁酸锌(ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) | 硫酸铁(Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ) | 赤铁矿(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 针铁矿等其他形态的铁 |
|------|--|---|--------------------------------------|------------|
| 占比   | 28.54                                  | 0.03  | 2.01                                 | 2.36       |

## 1.2 试验装置

试验装置包括一台容量 2 L、材质 2507 的加压釜、小型矿浆泵、恒温水浴锅、玻璃温度计、机械搅拌器、烧杯、瓶装 SO<sub>2</sub> 气体、1 000 mL 量筒,以及真空抽滤设备和干燥箱等。

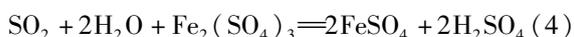
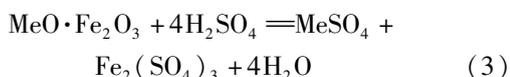
## 1.3 试验方法

取 150 g 高铁酸浸渣配置密度为 1.8 g/cm<sup>3</sup> 的矿浆,并配置不同酸浓度的硫酸溶液备用,用烧杯取一定量的硫酸溶液置于水浴锅中加热(剩余硫酸溶液加入加压釜内并加热至一定温度),待硫酸溶液加热至预定温度后加入配置好的矿浆,在 400 r/min 的搅拌速度下酸化浸出一定时间,然后使用矿浆泵将矿浆输送至加压釜内,并向釜内通入 SO<sub>2</sub>,控制加压釜温度 105 ℃,反应一定时间后加压釜降温泄压,取出矿浆抽滤,并用 1 L 蒸馏水冲洗湿渣 3 次,抽滤后矿浆使用干燥箱烘干后送检。

## 1.4 试验原理

还原浸出是在高温高酸条件下,尽可能将酸浸渣中的铁酸锌、铁酸钢分解,使主要有价金属锌、铁、钢、铜浸出进入溶液中,并利用 SO<sub>2</sub> 的还原性将溶液中的 Fe<sup>3+</sup> 还原为 Fe<sup>2+</sup>,以促进铁酸锌的分解,产出有利于后续工序的还原浸出液,而酸浸渣中的金属氧化物、硫酸盐、碳酸盐、硅酸盐等易溶于稀酸溶液中,在 SO<sub>2</sub> 还原浸出前采用预酸化处理,可有效地浸出这部分易溶于稀酸溶液的物质,缩短 SO<sub>2</sub> 还原浸出段的反应时间。

主要反应化学方程式见式(1)~(4)。



## 2 结果与讨论

### 2.1 预酸化参数

#### 2.1.1 预酸化硫酸浓度

在预酸化反应温度 85 ℃,预酸化反应时间 2 h,加压釜还原反应时间 2 h,加压釜理论初始酸度 110 g/L(如不进行预酸化浸出,使用硫酸溶液与矿浆计算混合初始酸度,下同)、液固比 8:1 条件下进行试验,考察预酸化酸度对 SO<sub>2</sub> 还原浸出效果的影响,结果如图 1 所示。

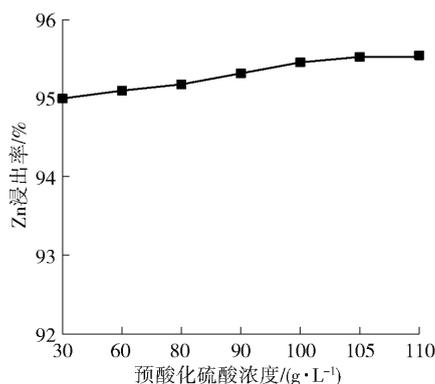


图1 预酸化浓硫酸浓度对 SO<sub>2</sub> 还原浸出锌浸出率的影响

由图 1 可知,随着预酸化硫酸浓度的增大,SO<sub>2</sub> 还原浸出的锌浸出率有一定的提高,但提高效果不明显,且当预酸化浓硫酸浓度大于 100 g/L 时,再增加硫酸浓度,浸出率受到的影响变小。这说明高铁酸浸出渣中的含锌物质(铁酸锌 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 主要在 SO<sub>2</sub> 还原浸出段反应分解。

#### 2.1.2 预酸化反应温度

在预酸化硫酸浓度 100 g/L、预酸化反应时间 2 h、加压釜还原反应时间 2 h、加压釜理论初始酸度 110 g/L、液固比 8:1 的条件下进行试验,考察预酸化反应温度对 SO<sub>2</sub> 还原浸出效果的影响,结果如图 2 所示。

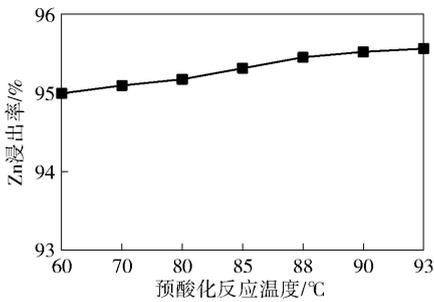


图2 预酸化反应温度对 $\text{SO}_2$ 还原浸出锌浸出率的影响

由图2可知, $\text{SO}_2$ 还原浸出的锌浸出率随着预酸化反应温度的提升有一定的提高;当温度提升至 $88\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时,对浸出率的影响变小。这说明高铁酸浸出渣在常压下可溶的物质较少,其含锌物质(铁酸锌  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ )主要在 $\text{SO}_2$ 还原浸出段反应分解。

### 2.1.3 预酸化反应时间

在预酸化硫酸浓度 $100\text{ g/L}$ 、预酸化反应温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、加压釜还原反应时间 $2\text{ h}$ 、进加压釜理论初始酸度 $110\text{ g/L}$ 、液固比 $8:1$ 的条件下,考察预酸化反应时间对 $\text{SO}_2$ 还原浸出效果的影响,结果如图3所示。

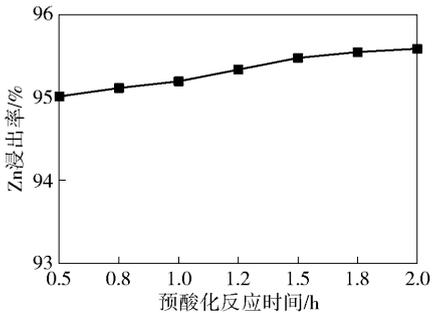


图3 预酸化反应时间对 $\text{SO}_2$ 还原浸出锌浸出率的影响

由图3可知, $\text{SO}_2$ 还原浸出的锌浸出率随着预酸化反应时间的延长有一定的提高,当反应时间延长至 $1.5\text{ h}$ 以上时, $\text{SO}_2$ 还原浸出的锌浸出率无明显变化,说明高铁浸出渣在常压条件下可溶的物质已反应完全,其含锌物质(铁酸锌  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ )主要在 $\text{SO}_2$ 还原浸出段反应分解。

通过对图1~图3的分析可知,随着浓硫酸浓度的增加、预酸化温度提升、反应时间的延长, $\text{SO}_2$ 还原浸出锌浸出率有一定的提升,但提升效果有限,绝大部分反应还需在加压釜内 $\text{SO}_2$ 还原气氛下进行。当预酸化浓硫酸浓度增加至 $100\text{ g/L}$ 、反应时间延长至 $1.5\text{ h}$ 、反应温度提升至 $88\text{ }^\circ\text{C}$ 以上后,再继续增加硫酸浓度与反应时间已无明显效果,说明在此反应环境下可溶锌含量已降至极低,其余大量不溶锌需在加压釜内 $\text{SO}_2$ 的还原气氛下才能分解。

## 2.2 加压釜内 $\text{SO}_2$ 还原浸出

在预酸化硫酸浓度 $100\text{ g/L}$ 、预酸化反应温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、预酸化反应时间 $1.5\text{ h}$ 、进加压釜理论初始酸度 $110\text{ g/L}$ 、液固比 $8:1$ 、加压釜还原反应时间 $2.5\text{ h}$ 的条件下进行试验。同时,不进行预酸化,在加压釜理论初始酸度 $110\text{ g/L}$ 、液固比 $8:1$ 、加压釜还原反应时间 $2.5\text{ h}$ 的条件下开展对比实验,考察预酸化对 $\text{SO}_2$ 还原浸出时间的影响,结果如图4所示。

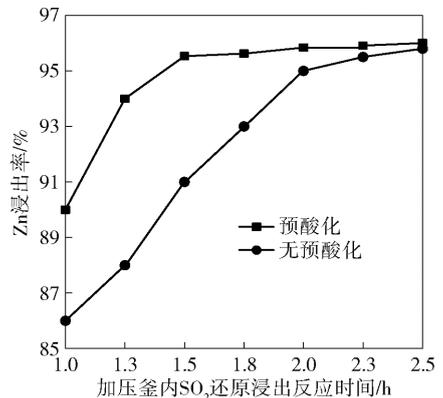


图4 高铁酸浸渣预酸化与无预酸化试验对比

由图4可知,高铁酸浸渣如果未进行预酸化, $\text{SO}_2$ 还原浸出段需反应 $2.5\text{ h}$ 左右,锌浸出率达到约 $96\%$ ;而高铁酸浸渣进行预酸化 $1.5\text{ h}$ 后, $\text{SO}_2$ 还原浸出段只需要 $1.5\text{ h}$ 左右,锌浸出率可达 $96\%$ 左右。由上述对比结果可知,高铁酸浸渣预酸化可减少 $\text{SO}_2$ 还原浸出段的反应时间,提前预酸化可溶解酸浸渣中的部分金属(锌、铜、铁等)氧化物、硫酸盐、碳酸盐、硅酸盐等物质,硫酸溶液与渣充分融合进行预酸化处理可有效提高 $\text{SO}_2$ 还原浸出效率。

### 2.3 还原后矿浆沉降性

在预酸化反应温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、预酸化反应时间 $1.5\text{ h}$ 、加压釜内 $\text{SO}_2$ 还原浸出反应时间 $1.5\text{ h}$ 、进加压釜理论初始酸度 $110\text{ g/L}$ 、液固比 $8:1$ 条件下,反应完成后用量筒取 $1000\text{ mL}$ 矿浆加入 $5\text{ mL}$ 浓度 $2\%$ 的絮凝剂并搅拌,然后静置 $10\text{ min}$ ,使用抽滤泵对矿浆进行液固分离,考察预酸化硫酸浓度对 $\text{SO}_2$ 还原浸出矿浆沉降性能的影响,结果见表4。

由表4可知,在高铁浸出渣预酸化- $\text{SO}_2$ 还原浸出工艺中,预酸化硫酸浓度为 $30\sim 80\text{ g/L}$ 时,还原后矿浆抽滤后上清液浑浊、悬浮物较多,抽滤时间较长且不彻底,对还原后矿浆的固液分离影响较大;当预酸化硫酸浓度在 $90\sim 110\text{ g/L}$ 时,还原后矿浆沉降性能较好,抽滤时间短,上清液透亮,有利于还原后矿浆的固液分离。

表4 还原后矿浆物理质量

| 预酸化硫酸浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 30   | 60  | 80    | 90   | 100  | 105  | 110 |
|---------------------------------------|------|-----|-------|------|------|------|-----|
| 渣层/mL                                 | 470  | 750 | 450   | 300  | 280  | 260  | 255 |
| 抽滤时间/h                                | 2.5  | 3   | 2     | 0.27 | 0.25 | 0.22 | 0.2 |
| 上清液状态                                 | 悬浮物多 | 浑浊  | 部分悬浮物 | 清亮   | 清亮   | 清亮   | 清亮  |

### 3 结论

1) 针对高铁酸浸渣进行预酸化处理,在预酸化浓硫酸浓度  $100\text{ g/L}$ 、反应温度  $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间  $1.5\text{ h}$  的条件下, $\text{SO}_2$  还原浸出的锌浸出率可达  $96\%$ ,且  $\text{SO}_2$  还原段反应时间可缩短至  $1.5\text{ h}$ ,说明预酸化处理可溶解酸浸渣中的部分金属(锌、铜、铁等)氧化物、硫酸盐、碳酸盐、硅酸盐等物质,提升  $\text{SO}_2$  还原浸出的效率。

2) 在高铁酸浸渣预酸化- $\text{SO}_2$  还原浸出工艺中,预酸化硫酸浓度为  $30\sim 80\text{ g/L}$  时,对还原后矿浆的沉降性能影响较大,存在大量悬浮物,不利于矿浆的液固分离;预酸化硫酸浓度在  $90\sim 110\text{ g/L}$  时,还原后矿浆沉降性较好。

#### [参考文献]

[1] 蒋继穆. 我国铅锌冶炼现状与持续发展[J]. 中国有色金属学报,2004(S1):52-62.  
 [2] 解立群. 铁酸锌的分解及铁资源的综合利用工艺研究[D]. 昆明理工大学,2011.

[3] 黄柱成,郭宇峰,杨永斌,等. 浸锌渣回转窑烟化法及镓的富集回收[J]. 中国资源综合利用,2002,20(6):13-15.  
 [4] 朱北平,邓志敢,张帆,等. 热酸浸出富铜锌浸渣提取锌铜的研究[J]. 矿冶,2016,25(3):45-49.  
 [5] 俞凌飞,朱北平,王私富,等. 锌冶炼高铁酸浸渣  $\text{SO}_2$  还原浸出研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(1):5-8.  
 [6] 周东林,王邦伟,许志杰,等. 还原浸出炼锌系统提升铜回收率的生产实践[J]. 中国有色金属,2021,50(5):54-58.  
 [7] 王私富,曾淑琴,李鹏,等. 伴生铜锌精矿浸出渣中铜的优化浸出试验研究[J]. 云南冶金,2022,51(2):60-64.  
 [8] 邓志敢,樊光,魏昶,等.  $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  体系中锌浸渣还原浸出锌和铜[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(5):1-9.  
 [9] 郑宇,邓志敢,樊刚,等. 二氧化硫还原分解铁酸锌及锌浸渣工艺[J]. 中国有色金属学报,2019,(1):170-178.  
 [10] 戴江洪,秦明晓. 赤铁矿除铁工艺在锌冶炼生产中的应用[J]. 中国有色冶金,2020,49(2):1-4.

## Study on Pre-acidification and $\text{SO}_2$ Reduction Leaching of High-iron Acid Leaching Slag in Zinc Smelting

RAN Houjian, ZHANG Guohua, LI Yun, YU Lingfei

(Yunxi Wenshan Zinc Indium Smelting Co., Ltd., Wenshan 663700, China)

**Abstract:** In view of the problems of less theoretical experiments and insufficient research on process diversification in the treatment of zinc leaching residue by  $\text{SO}_2$  reduction leaching process, the experimental study on the treatment of high-iron acid leaching residue by pre-acidification and  $\text{SO}_2$  reduction leaching process was carried out to explore the effect of pre-acidification on the zinc leaching rate of  $\text{SO}_2$  reduction leaching, the reaction time of  $\text{SO}_2$  reduction leaching section and the sedimentation of pulp after reduction. The results show that the leaching rate of zinc can reach  $96\%$  and the reaction time of  $\text{SO}_2$  reduction section can be shortened to  $1.5\text{ h}$  under the conditions of concentrated sulfuric acid concentration of  $100\text{ g/L}$ , reaction temperature of  $90\text{ }^\circ\text{C}$  and reaction time of  $1.5\text{ h}$ . When the concentration of pre-acidified sulfuric acid is  $90\sim 110\text{ g/L}$ , the slurry sedimentation after reduction is better.

**Key words:** zinc leaching residue;  $\text{SO}_2$  reduction leaching; pre acidification; subside