

锌精矿浸出尾渣中有价金属回收闭环工艺探索

彭造伟

(青海湘和有色金属有限责任公司, 青海 西宁 811600)

[摘 要] 青海某锌冶炼厂有大量硫浮选尾渣堆存,该尾渣中含锌 2%~3%,含铅达 10% 以上,含铁高达 30% 左右,针对此情况,该厂配套建设了“火法+湿法”尾渣无害化处理工艺。尾矿渣和热滤渣混合制粒后经富氧侧吹炉冶炼,熔炼炉渣再进入烟化炉进行挥发,次氧化锌被富集进入烟尘;产出的次氧化锌经过两段浸出+萃取工艺可以回收锌及其他有价金属。该工艺中,烟尘中锌的回收率约为 80%,铜的回收率约为 75%;侧吹炉产生的烟尘可以回收处理,烟化炉产生的冶炼渣可用于制作水泥或是环保砖;湿法工艺的浸出液返回湿法炼锌系统,富集的金属及浸出渣外售。整个工艺不产生废弃物,实现了绿色冶金的目标。

[关键词] 湿法炼锌;硫浮选尾渣;热滤硫渣;金属回收;无害化处理;绿色冶金;“火法+湿法”联合工艺

[中图分类号] TF813; X758 [文献标志码] B [文章编号] 1672-6103(2022)01-0074-05
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.01.014

锌精矿常规湿法浸出工艺的浸出渣含锌一般为 18%~20%、含铅 5% 左右、含铁 10% 左右^[1-2],该浸出渣经过硫浮选作业后,得到的硫磺产品外售,产生的尾渣一般采取堆存处理,或是掩埋后植树造林还原生态环境。但该尾渣中含锌 2%~3%,含铅达 4% 以上,含铁高达 30% 左右,传统处理方法造成了有价金属的流失。

青海某锌冶炼厂采用氧压浸出工艺炼锌,浸出渣经过硫浮选工艺后产生大量硫浮选尾渣,每年产出尾渣约为 11 万 t,前期处置方法主要是委托环保单位无害化处理后堆存。公司为了实现尾渣无害化处理,并回收其中有价金属,配套建设了“火法+湿

法”尾渣无害化处理工艺。该工艺产生的火法冶炼渣可用于制作水泥或是环保砖,烟尘可以回收处理;湿法工艺的浸出液返回湿法炼锌系统,富集的金属及浸出渣外售。该工艺不仅实现了尾渣的无害化处理,而且回收了有价金属,符合绿色冶炼的理念,本文对其进行详细介绍和分析,以期同类企业提供参考。

1 原料

该工艺采用的主要原料为硫浮选工艺后产生的大量硫浮选尾渣和硫精矿在加热过滤过程中得到的高硫热滤渣。浮选尾渣的成分见表 1,高硫热滤渣的成分见表 2。

表 1 尾矿渣主要的化学元素

%

成分	Zn	Zn _水	Ag	Cd	Cu	Fe	H ₂ O	In	Pb	S
含量	2.37	0.99	0.02	0.01	0.04	28.20	21.36	0.03	4.04	11.11

注:Zn_水为水溶锌

经过硫浮选工艺得到的尾渣含锌一般为 2.6%~3.2%,高硫热滤渣中含锌有时可高达 12%~15%。为了回收这两种渣中的锌及其他有价金属,采取富氧侧吹炉+烟化炉火法冶炼工艺,产品为次氧化锌。火法处理工艺中两种渣的比例为 4:1。

[收稿日期] 2021-08-10 [修订日期] 2021-09-12

[录用日期] 2021-09-13 [出版日期] 2022-02-28

[作者简介] 彭造伟(1988—),湖南邵阳人,本科,中级工程师,从事湿法炼锌工艺技术研究及管理方面的工作。

[引用格式] 彭造伟. 锌精矿浸出尾渣中有价金属回收闭环工艺探索[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(1): 74-78, 89.

表 2 高硫热滤渣主要的化学元素 %

成分	H ₂ O	Zn	S	Ag	Fe	Pb	Cu	SiO ₂	As
含量	2. 26	10. 53	56. 07	0. 01	12. 16	0. 74	0. 41	6. 35	0. 15

2 火法处理工艺

火法处理尾矿渣和热滤渣的工艺流程见图 1。

尾矿渣和热滤渣按 4: 1 (重量) 混合后, 与适量石英石、氧化钙及焦粒制成直径为 8 ~ 10 mm 的小球, 然后送入侧吹炉。配料成分见表 3。

表 3 废渣配料成分分析 %

成分	H ₂ O	Zn	S	Ag	Fe	Pb	Cu	SiO ₂	CaO
含量	17. 54	4. 002	20. 102	0. 018	24. 992	3. 38	0. 114	15. 62	8. 68

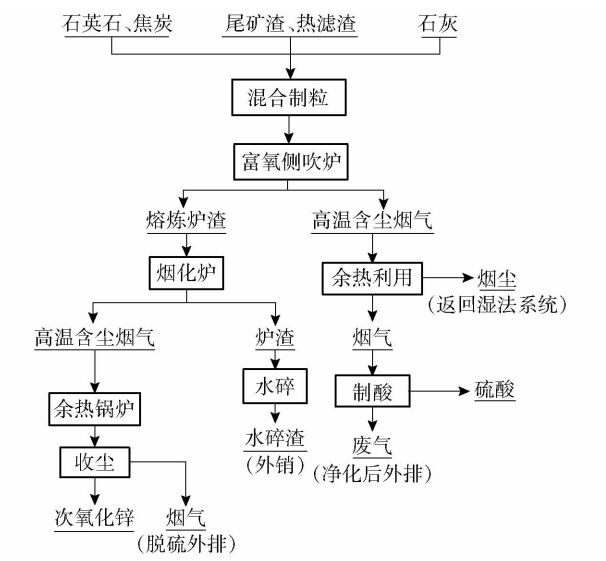


图 1 火法尾渣处理工艺流程简图

在氧化氛围环境下, 原料中的硫元素转化为二氧化硫进入烟气, 锌元素转化为氧化锌留在渣中。烟尘及烟气经余热锅炉换热后, 通过电收尘将粉尘捕集, 净化后烟气制硫酸。热炉渣排入烟化炉生产次氧化锌。

2.1 富氧侧吹炉主要工艺条件

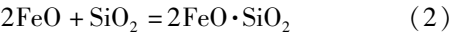
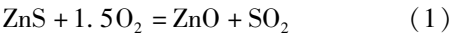
富氧侧吹炉工艺控制条件: 混合渣处理量 15 ~ 18 t/h; 富氧浓度为 65% ~ 70%; FeO/SiO₂ 1. 0 ~ 1. 5; CaO/SiO₂ 0. 4 ~ 0. 8; 总风量 6 000 ~ 7 000 Nm³/h; 氧气压力 0. 33 ~ 0. 36 MPa; 炉渣温度为 1 000 ~ 1 200 ℃; 炉顶温度为 950 ~ 1 150 ℃; 电收尘进口温度 280 ~ 360 ℃; 电收尘出口温度 220 ~ 280 ℃, 放渣时间 10 ~ 15 min/炉, 熔炼时间 1. 5 ~ 2. 0 h/炉, 烟气 SO₂ 浓度 15% ~ 20%。炉渣的主要成分如表 4 所示, 烟气中的主要成分为 SO₂ 和烟尘, 烟尘中的主要成分见下

文表 5。

表 4 炉渣主要成分 %

成分	Zn	S	Fe	Pb	SiO ₂	CaO
含量	9. 34	0. 07	39. 75	2. 69	14. 35	8. 17

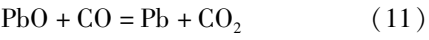
富氧侧吹炉生产过程中发生的主要反应见式 (1) ~ (3) ^[3-4]。



2.2 烟化炉工艺条件

烟化炉主要处理富氧侧吹炉熔渣。粉煤通过压缩空气鼓入炉内的熔渣中, 燃烧后产生热量及一氧化碳, 与渣中的金属氧化物发生反应生成金属锌。被还原出来的挥发物随烟气脱离熔池进入烟化炉余热锅炉的顶帽, 顶帽内的烟气含有大量的 CO、锌蒸气等。可燃物质在加料口处吸入的空气后燃烧放热, 同时生成金属氧化物烟尘产品次氧化锌。高温烟气在顶帽内二次燃烧, 经烟道及收尘设备后收集次氧化锌产品。尾气中含有二氧化碳、二氧化硫等高温烟气, 烟气通过余热锅炉 (余热发电) 后, 再经脱硫处理后外排。烟化炉内发生的主要反应见式 (4) ~ (11) ^[3-4]。





3 湿法工艺

3.1 烟气及烟尘的处理

富氧侧吹炉冶炼过程中产生的烟气通过炉口排出,经余热锅炉降温回收余热后进入收尘系统,除尘后的烟气通过风机送制酸系统,烟尘进入湿法系统

表 5 侧吹炉烟尘主要化学成分

	%										
成分	Zn	Fe	Pb	CaO	SiO ₂	S	F	Cl	Cu	In	As
含量	17.84	5.47	30.72	5.51	1.31	11.86	0.006	0.01	0.079	0.17	0.054

表 6 酸洗渣主要化学成分

	%					
成分	Zn	Fe	Pb	Cu	In	Ag
含量	2.15	2.65	46.06	0.001	0.007	0.15

烟化炉产生的烟气经余热锅炉降温回收余热后进入收尘系统,由于烟化炉是间断作业,烟气含硫高、尘高,而且成分波动大,根据此特性,收尘工艺采用空气冷却器降温粗收尘-袋式除尘器精收尘流程,除尘后的烟气送尾气处理系统。烟化炉烟尘的主要成分为次氧化锌,并含有其他有价值金属,进入湿法工艺进行回收处理。

3.2 富氧侧吹烟尘处理工艺

3.2.1 烟尘浸出工艺条件

富氧侧吹烟尘采用两段处理工艺,一段低酸浸出,二段酸洗,主要考察浸出工艺的优化条件。

对富氧侧吹烟尘进行了单条件试验,得出低酸浸出较优工艺参数:液固比 3:1,搅拌速度 140 r/min,反应温度 70 ℃,反应时间 1.5 h,终点 pH 值 0.5 ~ 2.0。在此条件下,锌浸出率可以达到 80% 以上。

3.2.2 浸出液的处理

由于烟尘自身含氟、氯、砷、锑等杂质离子较高,浸出液中杂质含量也较高,浸出液终点 pH 值为 1.52,主要成分分析如表 7 所示。

为回收浸出液中的锌,需要去除其他杂质元素。浸出液中的氟、氯可通过针铁矿法除去;将除氟、氯后浸出液返回氧压釜,砷可与氧压釜内的三价铁和二价硫离子反生反应生成硫化砷及砷酸铁沉淀^[5-6];锑离子可与二价铁离子发生反应,生成锑酸铁沉淀。砷、锑在氧压釜中发生的主要反应见式(12)~(15)^[7-8]。



回收有价值金属。

富氧侧吹烟尘的主要成分如表 5 所示。烟尘含锌及砷较高,在工艺选择上一段采用电解废液低酸浸出,二段酸洗处理,浸出液及酸洗液返回湿法炼锌系统,最终酸洗渣外售。该工序中,锌元素大部分进入溶液,锌浸出率约为 80%;铅及银全部进入浸出渣,酸洗渣的主要成分如表 6 所示。

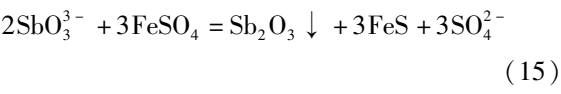
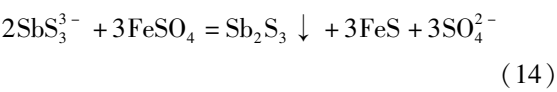
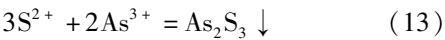


表 7 烟尘浸出液主要成分

	g/L						
成分	Zn	F ⁻	Cl ⁻	Fe ³⁺	Fe ²⁺	As ³⁺	Sb ³⁺
含量	85.21	0.038	0.75	9.22	17.95	0.032	0.57

3.2.3 浸出渣的处理

烟尘浸出渣的主要成分如表 8 所示。浸出过程中,由于锌、铁、铜等易浸出成分转化为硫酸盐溶液,渣中剩余难溶或不溶于硫酸的成分主要为铅、金、银等。由于公司目前没有铅、金、银冶炼配套设施,将酸洗渣作为铅银渣外售给铅冶炼企业。

表 8 烟尘浸出渣主要成分

	%					
成分	Zn	Pb	In	Fe	As	Sb
含量	3.5	45.23	0.035	6.15	0.2	0.077

3.2.4 烟尘浸出注意要点

低酸浸出后,采用压滤机进行液固分离,在压滤过程中由于烟尘粒度较细,导致压滤困难,加入明胶可以使得细小颗粒有效聚团。实践过程中,每立方浸出液中加入 0.5 kg 明胶可有效解决压滤不畅的问题。

低酸浸出产生的浸出渣中含锌达到 3% 左右,在堆存过程中结块现象严重。为了解决浸出渣结块问题,采用电解废液代替废酸进行浸出可有效降低由于反应热造成的物料结团,另外,对浸出滤渣进行酸洗可进一步降低渣含锌。

3.3 次氧化锌处理工艺

3.3.1 次氧化锌成分

烟化炉得到的次氧化锌的主要成分如表 9 所

示。从表 9 中可知,次氧化锌中含铅 20% 左右,含铟 0.4% 左右,含银 0.01% 左右,将次氧化锌按常规作为中和剂使用,将造成资源的浪费。

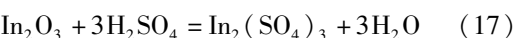
表 9 烟化炉产次氧化锌烟尘主要成分 %

成分	H ₂ O	Zn	Fe	Pb	In	F	Ag	As	Sb
含量	0.45	53.52	4.39	23.49	0.41	0.019	0.012	0.054	0.047

3.3.2 工艺流程

针对次氧化锌成分特点,选择两段浸出工艺,一段采用中性浸出,二段采用酸性浸出。中性浸出可以将锌浸出,将其他有价金属保留在渣中,然后将渣通过酸性浸出,将其他有价金属浸出后进行回收。

一段采用中性浸出的优势在于可将次氧化锌中的锌 80% 左右优先浸出,渣中的铟、银、铅等可有效的富集在渣中。二段采用低酸浸出,浸出液中铟的含量可达到 0.8 g/L 左右,这为铟的回收创造了有利的条件。二段浸出液使用 P204 + 煤油萃取后,萃余液返回一段使用,铟后期制作粗铟(产品),浸出渣中含铅 38%、银 0.09%,可作为铅银渣外销。主要工艺流程如图 2 所示,发生的主要化学反应见式(16)~(17)^[9-11]。



3.3.3 浸出条件

一段中性浸出控制终点 pH 值为 5,目的主要是控制锌以外的其他金属离子水解沉淀,主要元素水解 pH 值如表 10 所示^[12-14]。锌的水解 pH 值为 5.85,在 pH 值为 5 时仍然可以浸出。

表 10 部分金属离子的水解 pH 值(25℃)

金属离子	Fe ³⁺	In ³⁺	Ge ⁴⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺
水解 pH 值	1.617	2.883	4.8	4.604	5.85	6.645

中性浸出的较优条件为:液固比 2:1,反应温度 60℃,反应时间 1.5 h,终点 pH 值为 5.0;酸性浸出的较优条件为:液固比 1:1,反应温度 60℃,反应时间 1.5 h,终点 pH 值为 1.5。一段浸出锌的浸出率可达到 85% 左右,铟的浸出率仅为 10% 左右。

中性浸出后,浸出渣中各金属元素含量如表 11 所示。

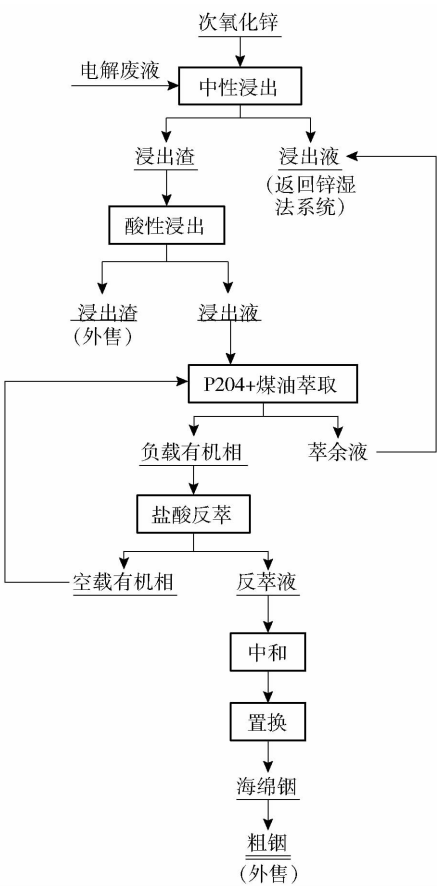


图 2 次氧化锌回收有价金属工艺流程图

表 11 次氧化锌中性浸出渣的主要成分 %

元素	Zn	Fe	Pb	In	As	Sb
成分	20.13	2.13	31.59	0.76	0.025	0.0073

3.3.4 中浸渣酸性浸出

将中浸渣酸性浸出的主要目的是将渣中剩余锌最大限度浸出,同时浸出铟。酸性浸出渣的主要成分如表 12 所示。酸浸液经过萃取、反萃、置换工序后得到海绵铟,再经电炉冶炼后得到粗铟。铟萃余液主要成分为硫酸锌,进行脱氯除油处理后返回湿法炼锌系统电解沉积锌。酸性浸出液的主要成分如表 13 所示,萃余液成分见表 14。

表 12 酸性浸出渣的主要成分						%
元素	Zn	Fe	Pb	In	As	Sb
成分	2.38	0.13	45.59	0.0016	0.005	0.001

表 13 酸性浸出液的主要成分						g/L
元素	Zn	Fe	In	As	Sb	
成分	96.15	2.13	0.78	0.15		0.076

表 14 萃余液的主要成分						g/L
元素	Zn	Fe	In	As	Sb	
成分	95.16	1.83	0.003	0.13		0.068

4 结 论

针对大量硫浮选尾渣的堆存问题,青海某锌冶炼厂配套建设了“火法+湿法”尾渣无害化处理工艺。尾矿渣和热滤渣混合制粒后经富氧侧吹炉冶炼,熔炼炉渣再进入烟化炉进行挥发,次氧化锌被富集进入烟尘;产出的次氧化锌经过两段浸出+萃取工艺可以回收锌及其他有价金属。该工艺侧吹炉产生的烟尘可以回收处理,烟化炉产生的冶炼渣可用于制作水泥或是环保砖,湿法工艺的浸出液返回湿法炼锌系统,富集的金属及浸出渣外售,实现了绿色冶金的目标。

1) 富氧侧吹炉主要工艺条件为富氧浓度 65%~70%、FeO/SiO₂ 1.0~1.5、CaO/SiO₂ 0.4~0.8、炉渣温度为 1 000~1 200℃,在此条件下,烟气 SO₂ 浓度 15%~20%,烟尘中锌含量 17.84%,炉渣中锌 9.34%。

2) 烟化炉得到的次氧化锌烟尘中锌含量达到 53.52%,还含有 0.41% 铟。

3) 次氧化锌烟尘经过两段浸出及萃取后,浸出

渣中含锌 2.38%,含铟 0.001 6%;萃余液中含锌 95.16%,含铟 0.003%。

4) 该工艺中,烟尘中锌的回收率约为 80%,铟的回收率约为 75%,产生的铅银渣可提供给铅冶炼企业,获得了丰厚的经济效益。

[参考文献]

[1] 贺菊香等.湿法炼锌浸出渣处理方式的分析[J].四川有色金属,2014(2):45-46.

[2] 魏烈旭,刘生长.奥斯麦特熔炼炉+富氧侧吹还原炉搭配处理锌浸出渣的设计[J].中国有色冶金,2020,49(2):21-24.

[3] 唐谟堂.火法冶金设备[M].湖南:中南大学出版社,2003.

[4] 王志超.富氧侧吹熔炼炉余热锅炉结焦分析及预防[J].有色矿冶,2018,34(4):38-40.

[5] 田文增,陈白珍,仇勇海.有色冶金工业含砷物料的处理及利用现状[J].湖南有色金属,2004,20(6):11-13.

[6] 刘伟锋,孙百奇,邓循博,等.含铋难处理金矿选择性脱除铋[J].中南大学学报(自然科学版),2018,49(4):786-793.

[8] 李俊明.含铋废水处理方法研究[J].中国有色冶金.2011,40(2):54-56.

[9] 成世雄,熊卫江,陈峰,等.氧化锌系统铟回收过程中铁的行为和控制[J].中国有色冶金,2017,46(3):33-36.

[10] Liang Zhuojian, Lu Yichun. Critical role of redox mediator in suppressing charging instabilities of lithium-oxygen batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(24): 74-83.

[11] 刘伟.铟反萃液中和渣回收铟的工艺改进实践[J].四川冶金,2019,41(3):23-25,28.

[12] 彭造伟,王铎泰,陈昭云.低酸浸出锌冶炼含铟烟尘回收铟[J].矿冶,2020,29(6):56-61.

[13] 俞小花,谢刚,王吉坤.从含铟加压浸出液中和沉淀铟[J].有色金属,2008,60(1):71-73.

[14] 彭建蓉,王吉坤,杨大锦,等.从含铟加压浸出溶液中回收铟试验[C]//2010年全国冶金物理化学学术会议专辑(下册),2010:268-272.

Exploration on closed-loop process for recovery of valuable metals from zinc concentrate leaching residue

PENG Zao-wei

(Qinghai Xianghe Non-Ferrous Metals Co. Ltd., Xining 811600, China)

Abstract: There is a large stockpile of sulfur flotation tailings in a refinery in Qinghai, which contain 2%~3% of Zn, more than 10% of Pb and about 30% of Fe. To address this issue, this plant has adopted, as supporting measure, the pyrometallurgical + hydrometallurgical process to harmlessly treat the tailings. The tailings and hot filtration residue are mixed, pelletized, and smelted in an oxygen-enriched side-blowing furnace, the smelting slag is then fed into a fuming furnace to be volatilized, and the Zn hypoxide is enriched to enter off-gas dust; the produced Zn hypoxide is subject to two stages of leaching plus extraction process to recover Zn and other valuable metals. In