

热酸浸出-仲针铁矿工艺回收中浸渣中铜的试验研究

吴 钧, 曾 鹏, 张少博, 杨全胜, 邱伟佳, 姜 艳

(云南铜锌业股份有限公司, 云南 昆明 650000)

[摘 要] 锌精矿中普遍含有0.5%~1.0%的铜,常规湿法浸出过程中残留在浸出渣中50%~70%的铜在火法挥发工序无法回收,只能残留在窑渣或炉渣中被贱卖。云南某湿法炼锌厂采用常规湿法浸出+回转窑挥发工艺处理浸出渣,产生的回转窑渣在铜价高时采用鼓风炉工艺处理,铜价低时外卖,利润较低。为回收浸出渣中的铜,该厂在大量试验研究的基础上,论证了热酸浸出-仲针铁矿工艺取代常规湿法浸出工艺的可行性,得出以下结论:热酸浸出-仲针铁矿工艺处理锌焙烧矿中浸渣,采用锌焙烧矿作为中和剂,试验结果为渣率32.51%、锌浸出率92.29%、铜浸出率74.33%,而常规湿法浸出工艺渣率46%、锌浸出率85%、铜浸出率40%;采用次氧化锌粉替代锌焙烧矿作为中和剂不经济;高酸浸出后增加一道超高酸浸出工序,铜回收率可提高5.72%,但投资回报率偏低。

[关键词] 湿法炼锌; 锌浸出渣; 回转窑渣; 常规湿法浸出; 热酸浸出-仲针铁矿工艺; 铜回收; 锌焙烧矿; 次氧化锌粉

[中图分类号] TF813; TF811 [文献标志码] B [文章编号] 1672-6103(2021)02-0035-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/lf.2021.02.006

云南某湿法炼锌厂(以下简称“冶炼厂”),始建于1992年,采用热酸浸出黄钾铁矾工艺处理浸出渣。2000年后由于面临铁矾渣堆存困难改为常规湿法浸出+回转窑挥发工艺处理浸出渣,该工艺回转窑窑渣外卖,产生的次氧化锌粉单独处理,实现了铜的回收,同时产出高品位的铅渣,不但解决了铁矾渣堆存的问题,同时锌的回收率及有价金属铜、铅的综合回收效益均得到提高。为了进一步增加效益,冶炼厂2010年增加了鼓风炉工艺来处理窑渣,以回收铜、银,但随着2015年铜价跌破5万元/t,鼓风炉处理窑渣变得无利可图,最终鼓风炉关停,窑渣恢复外卖。从而如何实现生产系统铜、银综合回收成为了冶炼厂的攻关课题。在行业内,采用浮选工艺可以实现银70%~80%的回收率,产出银精矿,但铜尚未找到合理经济的回收方法。

本文采用热酸浸出-仲针铁矿工艺回收中浸渣中的铜,根据公司实际生产的需要,以渣率、铜浸出率、锌浸出率为关注点开展试验研究,论证热酸浸出-仲针铁矿工艺取代常规湿法浸出工艺的可行性。

1 概述

锌精矿中普遍含有0.5%~1.0%的铜,经过沸腾焙烧后,铜主要以氧化铜的形式存在,在常规湿法浸出过程中浸出率30%~50%,通过金属锌粉置换以铜渣的形式回收,而残留在浸出渣中50%~70%的铜在火法挥发工序无法回收,只能残留在窑渣或炉渣中被贱卖。

为了提高铜回收率,常规湿法浸出必须改为热酸浸出,而热酸浸出根据除铁工艺的不同又分为黄钾铁矾法、仲针铁矿法(又称喷淋除铁法)、针铁矿法、赤铁矿法,这四种工艺各有优劣。黄钾铁矾法需要加入沉矾剂,产出的铁矾渣堆存环保隐患大,如果采用火法处理,则因其含硫高尾气脱硫成本高;针铁矿法需要先还原,然后再氧化,工艺条件苛刻;赤铁矿法需要高压釜,且蒸汽消耗大;仲针铁矿法不需要加沉矾剂,不需要还原和氧化,不需要高压釜,蒸汽

[作者简介] 吴钧(1982—),男,广西北流人,硕士,工程师,主要研究方向为锌冶金技术。

[通信作者] 曾鹏(1979—),男,广西来宾人,博士,教授级高级工程师,主要研究方向为锌冶金技术。E-mail:362139195@qq.com。

[收稿日期] 2020-08-12

[基金项目] 云南省科技创新人才计划(2019HC025)

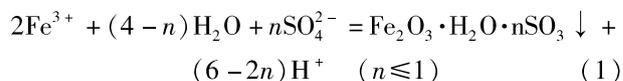
消耗与黄钾铁矾、针铁矿法相差不大,相对于其他三种工艺具有一定的优势。

据文献资料介绍^[1-2],早在1976年江苏冶金研究所根据西德专利提出喷淋除铁法,最终在温州冶炼厂实现了工业化,并且一直作为该厂的主流程工艺应用到2012年该厂关停,是国内唯一的一套热酸浸出-仲针铁矿湿法炼锌工艺流程。同时期,与仲针铁矿法一起引进国内的,还有黄钾铁矾法、针铁矿法,其中黄钾铁矾法得到了广泛的应用。白银有色的西北铅锌冶炼厂、陕西有色的汉中锌业、华锡集团的来宾冶炼厂、中色锌业、巴彦淖尔紫金有色金属有限公司等均采用该工艺。而针铁矿法在国内发展缓慢,通常只作为辅助工艺,比如在浸出渣火法处理产出次氧化锌粉时,为了回收其中的铜、镉、锗,才在次氧化锌粉湿法处理系统采用针铁矿法,而作为主流程工艺没有得到发展。黄钾铁矾法产出的铁矾渣不溶于酸,采用酸洗可以大幅度降低锌损失^[3-4],而仲针铁矿法产出的铁渣酸洗会返溶,铁渣含锌高需要增加火法处理才能回收锌,制约了仲针铁矿法的发展。但随着环保要求的提高,黄钾铁矾法产出的铁矾渣堆存压力越来越大,当铁矾渣也必须火法处理时,采用仲针铁矿法提高铜的回收率成为了最佳的选择。针对黄钾铁矾法存在的问题,杜敏等^[5]对此方法开展了试验研究,认为相对于黄钾铁矾法,仲针铁矿法可以大大降低渣含硫,降低了渣火法处理尾

气回收的压力,同时由于不需要加入铵、钠等阳离子,也降低了生产成本。

2 仲针铁矿工艺原理

仲针铁矿工艺流程:连续将 Fe^{3+} 溶液加入足够的除铁反应槽内,且槽内溶液已除铁合格,同时加入中和剂锌焙烧矿或氧化锌粉,保持恒定的pH值,并进行强烈的搅拌,以保证加入的 Fe^{3+} 能充分扩散,在两种溶液接触的瞬间,能将 Fe^{3+} 浓度降到1.0 g/L以下。分散的 Fe^{3+} 不会形成荷电的胶团,并迅速得到加热,利于其缩合脱水和结晶成长,主要化学反应见式(1)。



式(1)反应进行的条件为:pH=2.5~4.0,温度 $\geq 75^\circ\text{C}$,铁渣为水合氧化铁晶体($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{SO}_3$)。式(1)中的 n 与反应温度、 Fe^{3+} 溶液加入速度有关,温度越高 n 越小, Fe^{3+} 溶液加入速度越慢 n 越小,铁渣量越小。

2 试验介绍

2.1 原料与试验设备

2.1.1 试验原料

试验用的锌焙烧矿、次氧化锌粉、电解废液均为生产工区现取,成分见表1、表2。

表1 锌焙烧矿和次 ZnO 粉成分

成分	Zn	Cd	Co	Cl	Cu	Ni	Ag*	S	Ss
锌焙烧矿	53.76	0.71	0.0079	0.0035	0.61	0.0032	108.22	3.57	0.30
次 ZnO 粉	59.62	1.24	0.003	0.21	0.14	0.002	128.84	4.12	0.45
成分	Mg	Fe	Sb	F	Pb	Ge	In*	SiO ₂	CaO
锌焙烧矿	0.54	9.04	0.047	0.0036	2.08	0.0039	172.32	3.54	0.48
次 ZnO 粉	0.27	2.96	0.062	0.029	10.57	0.0058	1913.66	0.88	0.62

注:*单位为g/t

表2 电解废液成分 g/L

成分	Zn	H ₂ SO ₄	Mg	Mn	Na	K
电解废液	38.23	165.45	16.78	4.23	3.51	0.78

2.1.2 试验设备

1)实验室用吸风搅拌装置为南昌海峰矿机设备有限公司制造的XFD II型变频调速单槽浮选机

改造而成,容积1.5 L,叶轮直径60 mm,叶轮转速2780 r/min(变频控制),电机功率120 W,用于中性浸出试验(简称中浸)。

2)德国IKA RCT基本(控制)型加热磁力搅拌器,用于酸浸、沉铁、酸洗等试验。

3)X荧光光谱仪,厂家荷兰帕纳科公司,型号PW4400,用于固样分析。

4) 电感耦合等离子体发射光谱仪, 厂家珀金埃尔默仪器(上海)有限公司, 型号 Optima 8000, 用于液样分析。

2.2 试验方法

2.2.1 工艺流程

为了得到更稳定、可靠的试验数据, 之前已经大量开展了条件摸索试验, 本次试验是闭路循环小型连续试验, 工艺流程见图 1。

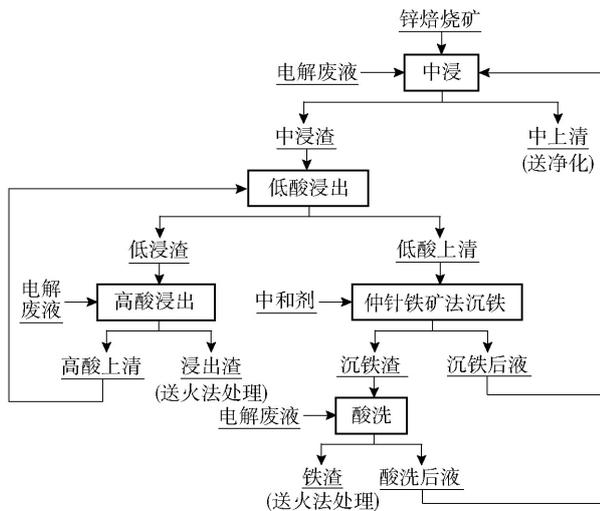


图 1 热酸浸出-仲针铁矿工艺流程图

2.2.2 工艺参数

- 1) 中浸操作方法、指标控制参照生产要求, 每轮循环中浸锌焙烧矿加入量 350 g。
- 2) 低酸浸出反应时间 2 h, 温度 85 ℃。
- 3) 高酸浸出反应时间 3 h, 温度 85 ℃。
- 4) 仲针铁矿法沉铁反应时间 2 h, 温度 92 ~ 95 ℃, 低酸上清加入速度 11 mL/min, 每轮循环留取

500 mL 矿浆作为下一轮循环的底液兼晶种。

5) 酸洗反应时间 1 h, 温度 80 ℃。

6) 液固分离采用絮凝沉降, 絮凝剂为聚丙烯酰胺, 最终的浸出渣底流、铁渣底流过滤, 再用 200 mL 热水渗洗。

3 试验结果与讨论

3.1 锌焙烧矿作为中和剂试验

以锌焙烧矿作为中和剂共开展了 14 轮闭路循环小型连续试验, 中浸锌焙烧矿加入量平均为 352.86 g, 中和剂锌焙烧矿加入量平均为 96.95 g, 即中和剂锌焙烧矿加入量占总锌焙烧矿加入量的 21.55%。表 3 为 14 轮循环试验低酸上清、高酸上清成分平均值, 表 4 为沉铁后液、酸洗后液成分平均值, 表 5 为浸出渣、铁渣成分平均值, 表 6 为各金属浸出率平均值。

表 3 低酸上清、高酸上清成分 14 轮循环平均值 g/L

分析样	H ₂ SO ₄	Zn	Cu	Fe	Fe ²⁺
低酸上清	24.25	77.53	0.84	13.53	1.09
高酸上清	52.76	70.44	0.58	18.25	0.38

表 4 沉铁后液、酸洗后液成分 14 轮循环平均值 g/L

分析样	pH	Zn	Fe	Cu	F*
沉铁后液	3.01	100.74	0.77	0.98	60.54
酸洗后液	2.5 ~ 2.8	47.12	0.42	0.52	43.56

注: * 单位为 mg/L。

表 5 浸出渣、铁渣成分 14 轮循环平均值 %

分析样	Zn	Cd	Fe	Cu	Mg	Pb	Ag*	In*	渣率
浸出渣	10.3	0.37	13.28	0.31	0.53	6.89	547.02	229.63	23.07
铁渣	15.93	0.43	29.67	0.7	0.52	2.45	202.2	749.47	66.88
浸出渣 + 铁渣	12.74	0.37	20.52	0.48	0.53	4.93	394.87	459.78	32.51

注: * 单位为 g/t。

表 6 各金属浸出率 14 轮循环平均值 %

浸出率	Zn	Cd	Fe	Cu	Mg
中浸锌焙烧矿浸出率	95.58	88.05	66.12	88.22	77.47
中和剂锌焙烧矿浸出率	80.19	59.2	-119.48	23.41	35.03
总浸出率	92.29	83.07	0	74.33	68.23

采用常规湿法浸出工艺,渣率 46%,锌浸出率 85%,铜浸出率 40%,而采用热酸浸出-仲针铁矿工艺 14 轮闭路循环试验结果为渣率 32.51%,锌浸出率 92.29%,铜浸出率 74.33%,具体见表 7。按冶炼厂年产 10 万 t 锌锭,锌总回收率 96% 计算,采用热酸浸出-仲针铁矿工艺年减少渣量 2.61 万 t,从而减少渣火法处理成本 2 349 万元/a(渣火法处理成本按 900 元/t 计);因提高锌浸出率,年减少产出次氧化锌粉 1.14 万 t(渣火法处理锌回收率按 90%,次

氧化锌粉含锌按 60% 计),从而减少次氧化锌粉处理成本 342 万元/a(次氧化锌粉浸出加工费按 300 元/t 计);铜渣年产增加 405.76 t(按铜金属量计),增加收益 649.22 万元/a(铜价按 5 万元/t,铜渣铜计价系数按 72%,窑渣或炉渣铜计价系数按 40% 计)。该工艺合计创造效益 3 340.22 万元/a,而常规湿法浸出工艺改造成热酸浸出-仲针铁矿工艺预估投资 2 000 万元,即不用满一年即可收回全部投资。

表 7 两种工艺关键指标的对比(10 万 t 锌锭产能)

工艺类型	渣量/万 t	锌浸出率/%	铜浸出率/%	次 ZnO 粉产量/万 t
常规湿法浸出工艺	8.91	85	40	2.34
热酸浸出-仲针铁矿工艺	6.30	92.29	74.33	1.20

3.2 次氧化锌粉作为中和剂试验

在锌焙烧矿作为中和剂的试验中,从中浸加入的锌焙烧矿铜的浸出率为 88.22%,而作为中和剂的锌焙烧矿铜的浸出率仅为 23.41%,为了提高铜浸出率用次氧化锌粉替代锌焙烧矿作为中和剂,共开展了 4 轮闭路循环试验。中浸锌焙烧矿加入量平均为 352 g,中和剂次氧化锌粉加入量平均为 66.18 g,即中和剂加入量占比为 15.83%。表 8 为 4

轮循环试验沉铁后液、酸洗后液成分平均值,表 9 为铁渣成分平均值,表 10 为各金属浸出率平均值。

表 8 沉铁后液、酸洗后液成分 4 轮循环平均值
g/L

成分	pH	Zn	Fe	Cu	F*
沉铁后液	3.11	98.88	1.32	0.31	94.81
酸洗后液	2.5~2.8	59.66	1.7	0.42	100.04

注:*单位为 mg/L。

表 9 铁渣成分 4 轮循环平均值

成分	Zn	Cd	Fe	Cu	Mg	Pb	Ag	In	渣率
铁渣	5.82	0.19	30.53	0.92	0.35	13.49	185.46	3 132.01	69.22

注:*单位为 g/t。

表 10 各金属浸出率 4 轮循环平均值

成分	Zn	Cd	Fe	Cu	Mg
中浸锌焙烧矿浸出率	95.58	88.05	66.12	88.22	77.47
中和剂次氧化锌粉浸出率	93.24	89.67	-613.98	-358.5	9.63

按冶炼厂年产 10 万 t 锌锭,锌总回收率 96% 计算,锌焙烧矿消耗量 16.48 万 t/a,次氧化锌粉消耗量 2.62 万 t/a,合计每年产出铜渣 755.36 t(按铜金属量计)(其中锌焙烧矿浸出 886.86 t/a,铁渣带走 131.50 t/a,铜总回收率 75.14%),比用锌焙烧矿作为中和剂少产出铜渣 123.18 t/a,且自产次氧化锌粉只有 0.753 4 万 t/a,需要采购次氧化锌粉 1.866 6 万 t/a。根据试验数据,用次氧化锌粉替代锌焙烧矿作为中和剂,铜总回收率提高了 0.81%,但由于锌焙烧矿消耗量减少,铜渣产量反而减少 123.18 t,达

不到冶炼厂预期目的。

3.3 增加超高酸浸出试验

在锌焙烧矿作为中和剂的试验中,中浸加入锌焙烧矿铜的浸出率为 88.22%,浸出渣含铜 0.31%。为了进一步提高铜的浸出,在超高酸浸出后面再增加一道超高酸浸出工序,反应时间 3 h,反应温度 85 ℃,共开展了 4 轮闭路循环试验。表 11 为 4 轮循环试验超高酸上清成分平均值,表 12 为浸出渣成分平均值,表 13 为各金属浸出率平均值。

增加一道超高酸浸出后,铜的总浸出率为

80.05%,提高了5.72%,能多回收铜渣67.61 t/a(按铜金属量计),多创造效益108.18万元/a。而多增加一道超高酸浸出预估需要增加500万元投资,接近5年可收回成本。

在理论上,继续强化超高酸浸出条件,降低浸出渣渣率,浸出渣可以作为炼铅原料外售继续减少渣火法处理成本。实际上由于浸出渣含铅大于20%炼铅厂才愿意采购,而冶炼厂没有自己的矿山依靠

采购维持生产,难以保证原料足够的含铅量。

表11 低酸上清、高酸上清、超高酸上清成分
4轮循环试验平均值 g/L

分析样	H ₂ SO ₄	Zn	Cu	Fe	Fe ²⁺
低酸上清	19.03	76.02	0.72	12.07	1.16
高酸上清	37.35	70.57	0.49	13.91	0.26
超高酸上清	77.11	62.38	0.25	8.95	0.15

表12 浸出渣成分4轮循环试验平均值 %

成分	Zn	Cd	Fe	Cu	Mg	Pb	Ag*	In*	渣率
浸出渣	6.21	0.41	6.75	0.16	0.3	9.49	698.37	120.83	17.09

注:*单位为g/t。

表13 各金属浸出率4轮循环试验平均值 %

浸出率	Zn	Cd	Fe	Cu	Mg
中浸锌焙烧矿浸出率	98.03	90.25	87.15	95.65	90.41
中和剂锌焙烧矿浸出率	80.19	59.2	-119.48	23.41	35.03
总浸出率	94.18	83.54	0	80.05	78.45

4 结论

为了回收锌焙烧矿中浸渣中的铜,冶炼厂采用热酸浸出-仲针铁矿工艺做了大量工业试验,得出以下结论。

1)热酸浸出-仲针铁矿工艺处理锌焙烧矿中浸渣,采用锌焙烧矿作为中和剂,试验结果为渣率32.51%、锌浸出率92.29%、铜浸出率74.33%,较常规湿法浸出工艺渣率46%、锌浸出率85%、铜浸出率40%,综合效益显著。

2)采用次氧化锌粉替代锌焙烧矿作为中和剂,所有的锌焙烧矿均在中浸加入,铜总回收率提高了0.81%,但由于锌焙烧矿消耗量减少,铜渣产量反而减少123.18 t,达不到冶炼厂预期目的。

3)在高酸浸出后增加一道超高酸浸出工序,铜回收率可提高5.72%,投资回收期5年左右,对于资金充裕的企业,也是一项不错的选择。

[参考文献]

- [1] 王运健. 喷淋沉淀除铁工艺的应用[J]. 有色冶炼,1999,28(4):9-12.
- [2] 胡鹏飞. 湿法炼锌的热酸浸出工艺流程综述[J]. 工程设计与研究,1998(99):12-16.
- [3] 罗虎成. 铁矾渣酸洗工艺的改造实践[J]. 中国有色冶金,2010,39(6):36-39.
- [4] 赵巨宏,金忠. 高温高酸浸出一黄铁矿工艺改进实践[J]. 甘肃冶金,2003(25):79-81.
- [5] 杜敏,吴玉席. 针铁矿法喷淋除铁试验研究[J]. 中国有色冶金,2012,41(3):78-81.

Experimental research on the recovery of copper from the zinc leaching residue by the hot acid leaching-class goethite process

WU Jun, ZENG Peng, ZHANG Shao-bo, YANG Quan-sheng, QIU Wei-jia, JIANG Yan

Abstract: Zinc concentrate generally contains 0.5% - 1.0% copper, and 50% - 70% of the copper remaining in the leaching residue during the conventional leaching process cannot be recovered in the fire volatilization process, and can only be left in the kiln slag or other slag. A zinc hydrometallurgy plant in Yunnan adopts the conventional leaching and rotary kiln volatilization process to treat the zinc leaching residue. The rotary kiln slag produced is

(下转第48页)