

含汞加压浸出锌渣浮选硫精矿中 分离富集有价元素的工艺研究

常 军¹, 王子阳^{1*}, 张泽彪²

(1. 铜仁学院材料与化学工程学院, 贵州 铜仁 554300;
2. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要:利用 Na₂S 浸出-CO₂ 沉淀法从浮选硫精矿中分离和富集有价金属汞和锌, 并对元素硫的回收进行了研究。通过正交设计对影响浸出过程的 Na₂S 浓度、液固比、浸出时间和温度等因素进行优化。研究表明, 以浓度 1.5 mol/L Na₂S 溶液为浸出剂, 在 6:1 的液固比条件下常温浸出 30 min, 元素硫浸出率可达 98% 以上, 同时有价金属汞和汞在浸出渣中的质量分数为原矿石的 5 倍以上, 富集率高于 98%。向浸出液中通入 CO₂ 气体, 充分搅拌溶液, 在 CO₂ 流量为 200 mL/min、通气时间为 150 min 的条件下, 元素硫从溶液中析出, 回收率可达到 97.67%。

关键词:浮选硫精矿; 硫化钠浸出; 二氧化碳沉淀; 汞富集; 元素硫回收

中图分类号:TF111; TQ125.1+1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)08-0147-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.08.031

Separation and enrichment of valuable elements from flotation sulfur concentrate by sodium sulfide leaching-carbon dioxide precipitating in pressure leaching zinc process

CHANG Jun¹, WANG Zi-yang^{1*}, ZHANG Ze-biao²

(1. College of Material and Chemical Engineering, Tongren University, Tongren 554300, China; 2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: By using sodium sulfide leaching-carbon dioxide precipitating method, valuable metals including mercury and zinc are separated and enriched, and sulfur is recovered from flotation sulfur concentrate in pressure leaching zinc process. The optimization for influence factors such as sodium sulfide concentration, liquid/solid ratio, leaching time and temperature in the leaching process is made by orthogonal experiment design. It is indicated that more than 98% of elemental sulfur is leached out, higher than 98% of the average enrichment ratio for both mercury and zinc in the residue are realized under the optimal conditions that sodium sulfide concentration is 1.5 mol·L⁻¹, liquid/solid ratio is 6:1, and leaching time 30 min at room temperature. Both contents of mercury and zinc in leaching residue exceed 5 times that in raw ore. Sulfur precipitates from leaching solution after carbon dioxide flows at a rate of 200 mL·min⁻¹ into leaching solution for 150 min. The recovery efficiency of elemental sulfur can reach 97.67%.

Key words: flotation sulfur concentrate; sodium sulfide leaching; carbon dioxide precipitating; mercury enrichment; elemental sulfur recovery

随着社会的发展及资源的日益贫乏, 加强金属二次资源的循环利用在节约资源、减少能耗和改善环境方面具有明显效果和重要意义^[1]。有色金属冶炼行业每年都产生大量的固体废弃物, 这些废弃物的堆存不仅占用大片土地, 而且其中含有的镉、汞、砷、铬、铅等均为具有高迁移性的有毒有害元素, 对环境造成极大地污染和潜在威胁^[2]。特别是在锌冶炼行业中, 由于闪锌矿中常伴有亲硫的元素汞, 部分汞将随着冶炼烟气进入大气, 成为最重要的大气汞污染源之一^[3-4], 因此锌冶炼过程中释放汞所造成

的环境问题已经越来越受到人们的关注和重视。

近年来随着锌冶炼行业的技术改进和新技术开发, 加压浸出和常压富氧浸出等新工艺应用于锌冶炼企业^[5-6]。加压浸出没有常规浸出中硫化锌精矿的焙烧工序, 避免了产生 SO₂ 烟气制酸, 而含汞烟气制酸需要对冶炼烟气和产生的污酸除汞^[7-11]。加压浸出时元素汞和硫分别主要以稳定的硫化汞和单质硫的形式进入浸出渣中, 减少了对环境的污染。然而渣中元素硫与汞、锌等有价金属高度混合, 需要进一步处理才能综合利用。湿法冶金渣中回收元素硫

收稿日期: 2019-04-22; 修回日期: 2019-06-11

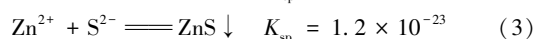
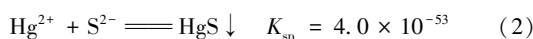
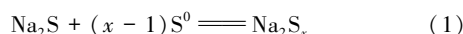
基金项目: 贵州省科技拔尖人才支持计划项目(KY[2017]090)

作者简介: 常军(1985-), 男, 博士, 副教授, 主要从事二次资源回收及湿法冶金提取研究, junchang85@163.com; 王子阳(1984-), 男, 博士, 副教授, 主要从事资源综合回收及粉末冶金研究, 通讯联系人, zywang1006@126.com。

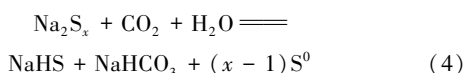
的方法有物理法和化学法^[12-14]。笔者采用硫化钠浸出浮选硫精矿,使元素硫溶解进入浸出液,汞和锌有价金属以其稳定的形态分离富集在浸出渣中,向溶液中通入二氧化碳回收元素硫。该方法具有操作容易、设备简单、反应试剂能循环使用及获得的元素硫纯度高等特点。

1 实验原理

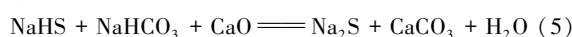
在一定条件下,元素硫与 Na_2S 结合后形成多硫化钠而转入溶液中,此外, S^{2-} 离子还可与物料中重金属离子 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 结合形成溶度积非常小的硫化物沉淀,从而实现浮选硫精矿中硫与有价金属的有效分离,反应式分别为^[15]:



利用多硫化钠在酸性环境下极不稳定的特性,向浸出完成后得到的滤液中通入 CO_2 气体,使溶液 pH 降至一定酸性程度,多硫化钠即可发生分解而析出元素硫,反应式为^[16-17]:



上述反应完成后经固液分离即得硫磺产品。滤液采用适量的氧化钙中和得到硫化钠溶液和碳酸钙固体,反应式为^[18]:



再生的硫化钠可返回浸出步骤循环使用,碳酸钙固体可经过焙烧分解为 CO_2 和 CaO 后返回反应式(4)和(5)中循环利用。整个过程中可实现试剂消耗量最小化和污染物零排放。但是,浸出过程中,过量的 S^{2-} 离子将与反应生成的 HgS 结合,形成可溶性的汞络阴离子 $[\text{HgS}_2]^{2-}$ 。

为了实现浮选硫精矿中硫的最大化回收和有价金属锌和汞的高效富集,对浸出过程中的重要工艺参数进行了系统研究,以期获取最佳工艺条件,为加压浸出锌渣浮选硫精矿中有价元素分离富集提供理论和工艺支撑。

2 实验研究

2.1 实验原料

实验所用锌加压浸出渣经浮选后的硫精矿取自丹霞某冶炼厂,其主要化学成分(质量分数)和 X 射线衍射(XRD)物相分析分别如表 1 和图 1 所示。试验所用的主要试剂有: $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 CaO

(分析纯)、瓶装液态 CO_2 (工业级)。

表 1 浮选硫精矿化学成分

元素	Zn	Fe	Pb	Ga	Cl
质量分数/%	5.95	2.07	0.35	0.003	0.10
元素	$\text{Hg} \times 10^{-4}$	$\text{Ag} \times 10^{-4}$	总 S	S^0	
质量分数/%	951.7	466.7	89.56	84.98	

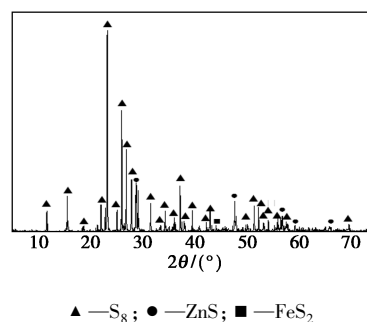


图 1 浮选硫精矿的 X 射线衍射图

由表 1 中可以看出,浮选硫精矿中元素硫的质量分数接近 90%, 锌的质量分数为 5.95%, 汞的质量分数为 951.7 g/t。由图 1 可以看出,元素硫的峰强度很高,印证了表 1 所体现出元素硫作为主要物相形式存在于浮选硫精矿中,锌主要以硫化锌形式存在,还有少量滞留在硫精矿中的硫酸锌。

2.2 试验方法

配置一定浓度的 Na_2S 溶液,称取 50 g 浮选硫精矿按一定液固比与 Na_2S 溶液混合于锥形瓶中,浸出过程辅以机械搅拌。反应一定时间后进行固液分离,浸出渣经洗涤干燥后称重计算锌和汞的富集率,所得浸出液置于自制的反应容器中,在搅拌条件下向其中通入 CO_2 气体,元素硫逐渐析出直至反应达到平衡。经固液分离得到硫磺产品,向滤液中加入一定量 CaO 后获得再生 Na_2S 溶液,返回浸出环节循环使用。

2.3 相关计算

分别采用管式炉燃烧法、原子荧光光谱法、原子吸收光谱法测定原料和浸出渣中元素硫、汞、锌的质量分数,并计算硫的浸出率、回收率及锌和汞的富集率:

$$E_s = [1 - (w_2 \times x_{s2}) / (w_1 \times x_{s1})] \times 100\% \quad (6)$$

$$R_s = [w_3 / (w_1 \times x_{s1})] \times 100\% \quad (7)$$

$$\eta_{\text{zn}} = [(w_2 \times x_{\text{zn}2}) / (w_1 \times x_{\text{zn}1})] \times 100\% \quad (8)$$

$$\eta_{\text{Hg}} = [(w_2 \times x_{\text{Hg}2}) / (w_1 \times x_{\text{Hg}1})] \times 100\% \quad (9)$$

式中: E_s 为元素硫的浸出率,%; R_s 为元素硫的回收率,%; η_{zn} 和 η_{Hg} 分别为有价金属锌和汞在渣中的富集率,%; w_1 、 w_2 、 w_3 分别为浮选硫精矿、浸出渣和溶

液中析出的硫磺质量, g; x_{S1} 、 x_{S2} 、 x_{Zn1} 、 x_{Zn2} 、 x_{Hg1} 、 x_{Hg2} 分别对应浮选硫精矿和浸出渣中元素硫、锌和汞的质量分数, %。

3 结果和讨论

3.1 Na_2S 溶液浸出研究

3.1.1 液固比对有价元素浸出的影响

在室温、1.5 mol/L Na_2S 溶液为浸出剂、反应时间为 20 min 的条件下,考察液固比对元素硫浸出率和有价金属汞与锌在渣中富集率的影响,结果如图 2 所示。

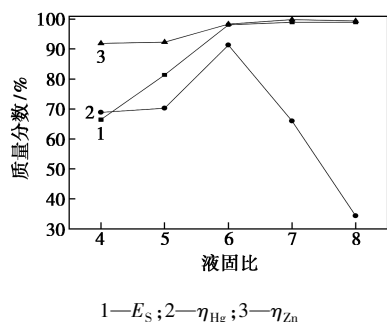


图 2 液固比对有价元素浸出的影响

从图 2 可以看出,液固比的增加对浮选硫精矿中元素硫的浸出有利,当液固比由 4:1 增加至 6:1 时,元素硫浸出率由 66.48% 升高至 98.98%。对于有价金属汞和锌在浸出渣中的富集率均随着液固比的增加逐渐上升,但是汞的富集率在液固比大于 6:1 之后显著降低。 Na_2S 溶液除了是元素硫的有效溶剂外,溶液中的 S^{2-} 还可以与 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 反应生成沉淀。液固比低时,元素硫浸出不完全,随着液固比的增加,虽然 S^{2-} 浓度不变,但其绝对数量增加,使得元素硫浸出率、锌和汞的富集率得到提高。但过高的液固比将导致过量的 S^{2-} 离子与 HgS 继续反应形成可溶性汞络合阴离子 $[\text{HgS}_2]^{2-}$ 而降低汞在渣中的富集率。综合考虑元素硫浸出率以及有价金属汞和锌的富集率,液固比选取 6:1 较为合适。

3.1.2 Na_2S 浓度对有价元素浸出的影响

浸出剂 Na_2S 浓度与化学反应速度和矿物的溶解程度之间有很大的关联,为此,在液固比为 6:1、室温、浸出时间为 20 min 的条件下,研究 Na_2S 浓度对元素硫浸出率和有价金属锌、汞在渣中富集率的影响,结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, Na_2S 浓度对有价元素浸出效果的影响与液固比的影响相似。 Na_2S 浓度由 0.5 mol/L 增加至 1.5 mol/L,元素硫的浸出率几乎

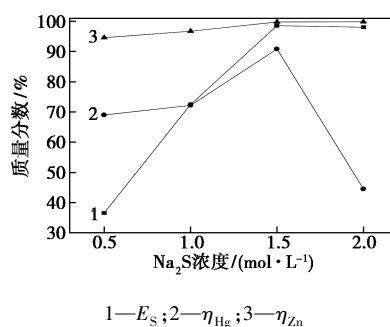


图 3 Na_2S 浓度对有价元素浸出的影响

呈直线增长的趋势;继续增加 Na_2S 浓度,元素硫的浸出率趋于稳定。当 Na_2S 浓度小于 1.5 mol/L 时,有价金属锌和汞的富集率随着 Na_2S 浓度的增加而提高;当 Na_2S 浓度超过 1.5 mol/L 后,由于 Na_2S 溶液溶硫饱和后多余的 S^{2-} 与 HgS 沉淀反应使汞溶解转入溶液中,汞的富集率急剧降低。

3.1.3 反应时间对有价元素浸出的影响

浸出反应通常需要一定时间才能达到平衡。反应时间过短将导致有价元素浸出率低;而反应时间过长有可能滋生其他不良反应。因此,保持 Na_2S 浓度为 1.5 mol/L、液固比为 6:1 不变,考察不同反应时间对元素硫浸出率和有价金属锌和汞在渣中富集率的影响,结果如图 4 所示。

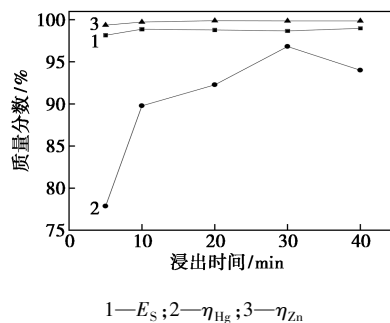


图 4 浸出时间对有价元素浸出的影响

由图 4 可以看出, Na_2S 溶液对硫的溶解速率非常快,反应进行 5 min 即可使元素硫的浸出率达到 98% 以上,此后随浸出时间的延长,硫的浸出率变化不大,硫的浸出率在 10 min 时已完全达到平衡。汞的富集率随着时间的延长而快速增加,反应进行到 30 min 时富集率达到 96.82%,继续延长反应时间将为 S^{2-} 与 HgS 结合创造有利条件,反而会降低汞富集率。 Na_2S 溶液不能溶解浮选硫精矿中的锌,所以锌的富集率接近 100%。为将汞尽可能多地保留在渣中,浸出时间以 30 min 为宜。

3.2 正交设计优化^[19-21]

在单因素实验的基础上,进一步考察了各因素

对有价元素浸出和富集效果影响的主次关系及确定最佳工艺参数,采用正交设计方法优化 Na_2S 溶液浸出过程。用 A 表示液固比; B 表示 Na_2S 溶液浓度, mol/L ; C 表示浸出时间, min ; D 表示温度, $^\circ\text{C}$, 选择 $L_9(3^4)$ 正交表进行参数优化实验,方案如表 2 所示,实验结果及数据分析分别如表 3 和表 4 所示。

表 2 正交试验的因素水平

水平	A	B	C	D
1	5:1	1.0	10	20
2	6:1	1.5	20	30
3	7:1	2.0	30	40

表 3 正交实验结果

序号	因素				$E_s/\%$	$\eta_{\text{Zn}}/\%$	$\eta_{\text{Hg}}/\%$
	A	B	C	D			
1	1	1	1	1	64.95	90.57	71.31
2	1	2	2	2	79.75	92.34	91.95
3	1	3	3	3	91.30	99.09	90.57
4	2	1	2	3	71.55	94.86	91.06
5	2	2	3	1	98.54	99.62	99.79
6	2	3	1	2	98.72	99.80	43.64
7	3	1	3	2	86.98	95.86	76.25
8	3	2	1	3	98.81	99.61	71.95
9	3	3	2	1	98.73	99.81	29.97

表 4 正交实验数据分析

有价元素	因素	\bar{K}_{j1}	\bar{K}_{j2}	\bar{K}_{j3}	离差平方和 S	自由度 f	均方差 V	F	显著性
S	A	78.67	89.60	94.84	408.61	2	204.31	146.46	>0.01
	B	74.49	92.37	96.25	807.89	2	403.95	289.57	>0.01
	C	87.49	83.34	92.27	119.82	2	59.91	42.95	>0.05
	误差(D)	87.41	88.48	87.22	2.79	2	1.40		
Zn	A	94.00	98.09	98.43	36.46	2	18.23	6.89	
	B	93.76	97.19	99.57	51.07	2	25.54	9.65	>0.10
	C	96.66	95.67	98.19	9.67	2	4.84	1.83	
	误差(D)	96.67	96.00	97.85	5.29	2	2.65		
Hg	A	84.61	78.16	59.39	1030.05	2	515.03	2.01	
	B	79.54	87.90	54.73	1785.78	2	892.89	3.48	
	C	62.30	70.99	88.87	1101.11	2	550.56	2.15	
	误差(D)	67.02	70.61	84.53	512.84	2	256.42		

注: \bar{K}_{j1} 、 \bar{K}_{j2} 、 \bar{K}_{j3} 分别代表对应因素 j 的 1 水平、2 水平、3 水平的实验测定结果平均值; F 检验法中: $F_{0.10}(2,2)=9.00$, $F_{0.05}(2,2)=19.00$, $F_{0.01}(2,2)=99.00$ 。

从表 4 中的方差分析结果可以看出, Na_2S 溶液浓度是影响浮选硫精矿中有价元素浸出效果的重要因素, 温度对浸出效果影响很小。 Na_2S 溶液浓度对元素硫浸出率有极显著影响 ($F > F_{0.01}$), 对锌浸出率影响较显著 ($F > F_{0.10}$), 汞浸出率影响不显著。另外, 液固比也是影响元素硫浸出率的极显著因素 ($F > F_{0.01}$), 浸出时间影响显著 ($F > F_{0.05}$), 液固比和浸出时间对锌和汞的浸出率影响不显著。根据离差平方和与实验指标影响程度呈正相关的原则, 通过比较各因素的离差平方和可确定影响元素硫浸出率的主次关系为: $B > A > C > D$, 浸出元素硫较为合适的工艺条件为 $A_3B_3C_3D_1$; 各因素对汞富集率的影响程度由高到低为: $B > C > A > D$, 较为合适的工艺条件为 $A_1B_2C_3D_3$; 各因素对锌富集率的影响程度由大到小与元素硫的浸出一致, 较为合适的工艺条件为 $A_2B_3C_3D_1$ 。

浸出过程中, 元素硫溶解进入溶液中需要一定

量的 S^{2-} , Na_2S 溶液浓度或液固比过低, 元素硫浸出不完全。同时, S^{2-} 还要与溶液中可溶的 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 反应生成难溶的硫化物沉淀, 但是, 过量的 S^{2-} 能与 HgS 继续反应生成可溶性络合阴离子, 降低汞在渣中的富集率。因此, 为满足有价元素的选择性浸出, 必须控制好溶液浓度和液固比, 综合考虑, 试验最优的工艺条件为 $A_2B_2C_3D_1$ 。

3.3 CO_2 沉淀析出元素硫研究

浮选硫精矿在最佳工艺条件下经 Na_2S 溶液浸出后, 向所得浸出液中通入 CO_2 气体调节溶液 pH, 考察通气量、通气时间及搅拌情况对元素硫析出效果的影响, 结果如表 5 所示。

从表 5 中可以看出, 浸出液在没有搅拌的情况下, 通气时间为 180 min 时, 元素硫回收率随着 CO_2 流量的增大而逐渐升高, 但回收率很不理想, CO_2 流量为 800 mL/min 时, 仅为 66.06%。在充分搅拌条件下通入 CO_2 时, 气体流量对元素硫的回收率影响

表5 元素硫析出试验结果

编号	CO ₂ 流量/ (mL·min ⁻¹)	通气时间/ min	搅拌 与否	析出硫 质量/g	元素硫回收率 R _s /%
1	400	180	无	21.63	50.91
2	600	180	无	26.16	61.57
3	800	180	无	28.07	66.06
4	200	150	有	41.49	97.67
5	400	150	有	41.52	97.72

不大,但搅拌条件下,元素硫回收率比无搅拌条件下提高了30%。这是因为通入溶液中的CO₂气体,一方面在溶液机械力作用下被分割成更多的微小气泡,增大了气液接触面积;另一方面,微小气泡随溶液旋转,延长了气液接触时间,同时搅拌也加快了气体的溶解,从而使气液反应速率加快,提高了元素硫回收率^[18]。

3.4 Na₂S溶液的再生和循环

析出元素硫后的溶液为NaHS和NaHCO₃的混合溶液,使用一定量的CaO中和后,溶液再生为Na₂S溶液,由于有极少量的元素硫未从浸出液中析出,再生溶液中含有少量的不饱和的链长小的多硫化钠。因此,需要采用一定的方法对溶液中的S²⁻和S_x²⁻浓度进行测定,然后根据工艺条件向溶液中补充一定量的硫化钠试剂,配好的溶液返回最初的浸出过程循环使用。

4 结论

(1)利用Na₂S浸出-CO₂沉淀法从含汞加压浸出锌渣浮选硫精矿中回收元素硫和分离富集有价金属汞和锌是可行的,富集后的浸出渣可进一步综合回收利用。

(2)通过正交实验对浸出过程进行优化,得出Na₂S浓度对有价元素分离和富集的影响最为显著,在最佳浸出工艺条件下,浮选硫精矿中元素硫几乎全部溶解,有价金属锌和汞在渣中的富集率分别为99.48%和98.13%,锌和汞的质量分数相比原料分别提高5.23倍和5.32倍。

(3)向浸出液中通入CO₂气体,充分搅拌溶液,在CO₂流量为200 mL/min,通气时间为150 min条件下,元素硫从溶液中析出,回收率可达到97.67%。

参考文献

[1] 王成彦,邱定蕃,徐盛明.金属二次资源循环利用意义、现状及

亟需关注的几个领域[J].中国有色金属学报,2008,18(1):s359-s366.

- [2] 闵小波,柴立元,柯勇,等.我国有色冶炼固体废物处理相关技术及政策建议[J].环境保护,2017,(20):24-30.
- [3] Pacyna E G, Pacyna J M, Sundseth K, et al. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020 [J]. Atmospheric Environment, 2010, 44: 2487-2499.
- [4] Nriagu J O, Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soil by trace metals [J]. Nature, 1988, 333: 134-139.
- [5] 施友富,蒋开喜,王海北.采用加压浸出工艺优化传统湿法炼锌流程研究[J].有色金属(冶炼部分),2012,(5):11-14.
- [6] 李若贵.株冶常压富氧直接浸出搭配锌浸出渣炼锌[J].中国有色冶金,2011,(3):1-4.
- [7] 胡泽亚.株冶锌I硫酸系列的生产及改造实践[J].硫酸工业,2008,(5):29-32.
- [8] 唐冠华.碘络合一电解法除汞在硫酸生产中的应用[J].有色冶金设计与研究,2010,31(3):23-25.
- [9] Shigehiro K, Hiroyuki M, Masahiro I, et al. Selective removal of mercury(II) from wastewater using polythioamides [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175: 1113-1115.
- [10] Chai Liyuan, Wang Qingwei, Wang Yunyan, et al. Thermodynamic study on reaction path of Hg(II) with S(II) in solution [J]. Journal of Central South University, 2010, 17(2): 289-294.
- [11] 王庆伟,柴立元,王云燕,等.锌冶炼含汞硫酸生物制剂处理新技术[J].中国有色金属学报,2008,18(1):s416-s421.
- [12] Halfyard J E, Hawboldt K. Separation of elemental sulfur from hydrometallurgical residue: A review [J]. Hydrometallurgy, 2011, 109: 80-89.
- [13] Peng Peng, Xie Huiqin, Lu Lizhu. Leaching of a sphalerite concentrate with H₂SO₄-HNO₃ solutions in the presence of C₂Cl₄ [J]. Hydrometallurgy, 2005, 80: 265-271.
- [14] 孙培梅,魏岱金,李洪桂,等.铜渣氯浸渣中有价元素分离富集工艺[J].中南大学学报(自然科学版),2005,36(1):38-43.
- [15] Wang Ziyang, Cai Xiaolan, Zhang Zebiao, et al. Separation and enrichment of elemental sulfur and mercury from hydrometallurgical zinc residue using sodium sulfide [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(2): 640-646.
- [16] 张启卫,章永化.从软锰矿与黄铁矿硫酸浸出渣中回收硫磺的研究[J].中国锰业,2002,20(1):8-10.
- [17] 王子阳,张泽彪,刘能生,等.锌加压浸出渣浮选硫精矿汞分离富集研究[J].中南大学学报(自然科学版),2013,44(3):901-906.
- [18] 王子阳.湿法炼锌废渣中硫的提取及汞的富集研究[D].昆明:昆明理工大学,2013.
- [19] 江科,康瑞海,姚中亮,等.基于正交试验的充填集料配比优化研究[J].矿业研究与开发,2019,39(1):28-31.
- [20] 王宇斌,彭祥玉,张小波,等.基于正交实验的红土镍矿酸浸条件优化[J].无机盐工业,2017,49(6):29-32.
- [21] 任壮,赵基思,郑钧源,等.超声波协同酶法提取海带多糖工艺优化及海带饮料配制[J].现代化工,2018,38(3):182-186. ■