



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104195345 B

(45)授权公告日 2017.03.15

(21)申请号 201410437114.2

G22B 19/30(2006.01)

(22)申请日 2014.09.01

C01B 17/033(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104195345 A

(56)对比文件

CN 101618860 A, 2010.01.06, 说明书第2页第2段-第2页倒数第2段、实施例3-4.

(43)申请公布日 2014.12.10

CN 1559885 A, 2005.01.05, 全文.

(73)专利权人 株洲起源科技有限责任公司

CN 101698904 A, 2010.04.28, 全文.

地址 412000 湖南省株洲市天元区黄河南路152号金谷公寓

CN 102633233 A, 2012.08.15, 全文.

CN 101481091 A, 2009.07.15, 全文.

(72)发明人 蒋晓云 欧文伟 何劲松 唐懿嘉 谭思 陈金球

US 4372782 A, 1983.02.08, 全文.

李振华等. 闪锌矿氧压酸浸渣中硫的回收研究.《矿业工程》.2008, 第6卷(第6期),

(74)专利代理机构 长沙新裕知识产权代理有限公司 43210

章青等. 湿法冶金渣中硫的化学回收.《有色金属科学与工程》.2013, 第4卷(第1期),

代理人 邓文武

杨天足等. 用二甲苯从湿法冶金残渣中提取元素硫.《中南矿业学院学报》.1990, 第21卷(第2期),

(51)Int. Cl.

G22B 7/04(2006.01)

G22B 11/00(2006.01)

G22B 13/00(2006.01)

G22B 19/00(2006.01)

审查员 章端婷

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

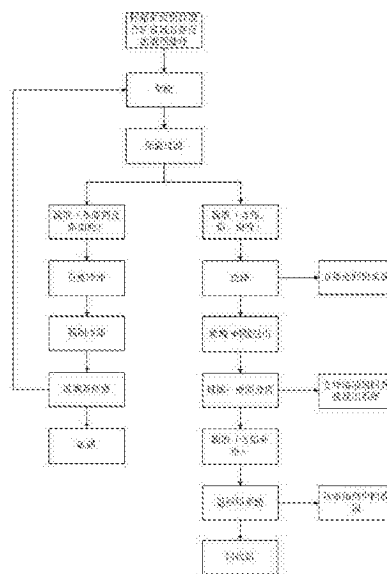
(54)发明名称

一种从锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出渣中回收硫磺和铅、锌、银的工艺

铅、银。

(57)摘要

本发明公开了一种从锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出渣中回收硫磺和铅、锌、银的工艺,将未加工处理或经过干燥、研磨、筛分预处理好的锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出渣加入预先装有按液固比8-15计量的萃硫剂和添加剂混合液的加热装置中,升温加热反应后,趁热过滤,滤液经冷却再过滤后得到硫磺产品,滤渣经萃硫剂和乙醇洗涤后返回铅系统回收铅、银,洗涤液经挥发冷却回收后返回使用,萃硫剂经过滤后再返回萃硫工序循环参与反应,含锌溶液经过滤后返回直接浸出系统。该工艺过程及设备简单,硫磺回收率及产品质量高,对环境无污染,既能在浮选硫渣中实现高效、经济地提取硫磺,也能在浮选硫渣中实现高效、经济地分别回收锌和



1. 一种从锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出渣中回收硫磺和铅、锌、银的工艺,其特征 在于:将未加工处理或经过干燥、研磨、筛分预处理好的锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出 渣加入预先装有按液固比8-15计量的萃硫剂和添加剂混合液的加热装置中,其中添加剂含 量为0-20%,萃硫剂是四氯乙烯、三氯乙烯、甲苯、二甲苯中的一种或几种的混合物,添加剂 是连二亚硫酸银钠、碳酸钠、氢氧化钠、焦炭粉的一种或两种的混合物;升温加热到80-120℃, 反应8-30分钟,趁热过滤,滤液经自然冷却和强制冷却再过滤后得到硫磺产品;滤渣经萃硫 剂和乙醇洗涤后加入到一个预先加入稀硫酸和硝酸混合溶液的加热装置中,加热搅拌反应 1-2小时,过滤后再返回铅系统回收铅、银,洗涤液经挥发冷却回收后返回使用;萃硫剂经过 滤后再再生返回萃硫工序循环参与反应;含锌溶液经过滤后返回直接浸出系统。

2. 根据权利要求1所述的一种从锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出渣中回收硫磺和 铅、锌、银的工艺,其特征 在于:所述的过滤是离心过滤,过滤时进行保温、密闭和排出气体 冷却回收处理;所述的洗涤是先用加热60-80℃的萃硫剂洗涤,再用乙醇洗涤。

3. 根据权利要求2所述的一种从锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出渣中回收硫磺和 铅、锌、银的工艺,其特征 在于:富含硫磺的萃硫剂采用先自然冷却,后强制冷却,使硫磺尽 可能析出,并完整结晶,析出硫磺后萃硫剂返回萃硫工序。

4. 根据权利要求1或2或3所述的一种从锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出渣中回收硫 磺和铅、锌、银的工艺,其特征 在于:所述的返回铅系统是脱硫后滤渣含锌、铅、银有价金属, 经萃硫剂和乙醇洗涤后直接返回铅系统回收铅、银。

5. 根据权利要求1或2或3所述的一种从锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出渣中回收硫 磺和铅、锌、银的工艺,其特征 在于:所述的返回铅系统是脱硫后滤渣含锌、铅、银有价金属, 先浸出回收锌后滤渣送铅系统回收铅银,含锌滤液返回直接浸出系统。

6. 根据权利要求1或3所述的一种从锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出渣中回收硫磺 和铅、锌、银的工艺,其特征 在于:所述的预处理是指对锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出 渣进行干燥使得水分小于或等于10%、研磨后过80~120目筛筛分。

7. 根据权利要求1或3所述的一种从锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出渣中回收硫磺 和铅、锌、银的工艺,其特征 在于:所述的加热装置是带夹套的搪瓷反应罐、搪玻璃反应罐、 不锈钢反应罐。

8. 根据权利要求1或3所述的一种从锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出渣中回收硫磺 和铅、锌、银的工艺,其特征 在于:所述的洗涤液经过滤处理后分别回收乙醇和四氯乙烯,脱 硫后萃硫剂返回循环使用,生产的硫磺产品采用无水乙醇洗涤后干燥包装。

## 一种从锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出渣中回收硫磺和铅、锌、银的工艺

### 技术领域

[0001] 本发明属于有色金属冶炼综合回收利用领域,具体涉及一种从锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出渣中回收硫磺和铅、锌、银的工艺。

### 背景技术

[0002] 当前锌80%以上采用火-湿联合工艺,即焙烧-浸出-净化-电积的工艺生产。该工艺具有工艺控制简单、操作方便、金属回收率高、设备要求不高等优点,但也存在焙烧烟气的二氧化硫污染问题,其产生的烟气需要制酸,而这对于硫酸消费不发达的地区,又导致硫酸难销、生产不经济的难题。而且,在焙烧过程中难免形成铁酸锌,焙砂浸出时锌浸出率不高(仅70-80%),造成大量锌残留在浸出渣中,同时浸出渣量大,吨锌产出的渣达0.9吨左右,工厂不得不大量堆存或采用挥发窑等工艺处理。此外,与锌伴生的有价金属如银、镉、锗不能高效综合利用,既造成环境污染隐患,又造成资源严重浪费。

[0003] 硫化锌精矿富氧直接浸出技术被普遍认为是锌冶金的又一次突破,号称第三代炼锌技术。富氧直接浸出工艺主要分两大类:富氧压力浸出(简称氧压酸浸)和常压富氧浸出。与传统炼锌工艺相比,少了精矿焙烧和制酸系统,有利于减少二氧化硫的空气污染,也有利于浸出渣中有价金属如In、Cu、Ge和Ga等的回收。

[0004] 在常压/高压富氧酸浸工艺中,浸出渣中含有一定量的金属硫化盐和单质元素硫,其中主要是原矿中铅、银和未反应的锌以及反应产生的单质元素硫。有些工厂对浸出渣进行了处理,比如浮选回收分离出硫渣,但效果不好,能耗也大,硫渣含杂质高仍需要进一步处理;有些工厂则暂时堆存起来,造成资金积压和环境隐患。

[0005] 目前,回收硫化锌精矿或铅锌混合矿直接浸出渣中的单质硫的惯常方法主要有:热过滤法、高压倾析法、真空蒸馏法、浮选法、硫化铵提硫法、二甲苯提硫法、CS<sub>2</sub>提硫法、生物法等。以上方法都存在一定的缺点,比如浮选法分离不彻底,硫磺品位不高;热过滤法利用硫在125-158℃具有较好的流动性,能耗高,设备复杂,需要保温过滤,滤渣含硫高;高压倾析法在回收过程中因未反应的金属硫化物熔融在硫磺中,因此硫磺品位也不高;真空蒸馏法能耗高,设备密闭性要求高;硫化铵提硫法使用的原料味臭,操作环境恶劣;二甲苯提硫法、CS<sub>2</sub>提硫法的缺点是这些有机溶剂易燃易爆或有毒,设备安全性要求高;生物法是利用硫酸盐还原菌将硫酸盐还原成硫化氢气体,再通过克劳斯柳回收装置转化成硫磺,技术复杂,不可能得到广泛推广。

### 发明内容

[0006] 为了解决上述问题,本发明设计了一种从锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出渣中回收硫磺和铅、锌、银的工艺,可以高效、综合、经济地解决了能耗高、硫酸物污染、多种有价金属提取难的复杂性问题,有很好的经济效益和环保效益。

[0007] 本发明的目的是这样实现的:

[0008] 在锌精矿或铅锌混合矿的常压/高压富氧酸浸工艺中,浸出反应是在浸出原料硫化锌精矿颗粒表面进行多相反应,硫化锌精矿经常压富氧或氧压酸浸后,锌、铜等金属进入液相,经过滤分离得到浸出液和浸出渣。浸出液采用常规净化后送电积;浸出渣即使经过浮选,浮选硫渣除含有50-80%硫外仍含有一定量的锌、铅和银等有价金属,存在处理困难,资金积压和环境隐患等问题。

[0009] 本发明提供的是一种从锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出渣中回收硫磺和铅、锌、银的工艺,需将未加工处理或经过干燥、研磨、筛分预处理好的锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出渣加入预先装有按液固比8-15计量的萃硫剂和添加剂混合液的加热装置中,升温加热到80-120℃,反应8-30分钟,趁热过滤,滤液经自然冷却和强制冷却再过滤后得到硫磺产品,滤渣经萃硫剂和乙醇洗涤后返回铅系统回收铅、银,洗涤液经挥发冷却回收后返回使用,萃硫剂经过滤后再生返回萃硫工序循环参与反应,含锌溶液经过滤后返回直接浸出系统。

[0010] 更进一步的,富含硫磺的萃硫剂采用先自然冷却,后强制冷却,使硫磺尽可能析出,并完整结晶,同时减少萃硫剂损耗,降低成本。析出硫磺后萃硫剂返回萃硫工序,可以反复使用20次左右,萃硫率仍在95%以上,从而大幅度降低成本。

[0011] 更进一步的,滤渣先用加热60-80℃的萃硫剂洗涤,再用乙醇洗涤,洗涤后洗涤液经挥发冷却回收后返回使用,洗涤好的滤渣可以直接返回铅系统回收铅、银,也可以加入到一个预先加入稀硫酸和硝酸混合溶液的加热装置中,加热搅拌反应1-2小时,过滤后滤渣再返回铅系统回收铅、银。在整个过程中,过滤后的再生萃硫剂返回到萃硫工序中循环参与反应,含锌滤液返回直接浸出系统。

[0012] 更进一步的,所述的预处理是指对锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出渣进行干燥使得水分小于或等于10%、研磨后过80~120目筛筛分。

[0013] 更进一步的,所述的加热装置是带夹套的搪瓷反应罐、搪玻璃反应罐或不锈钢反应罐。

[0014] 更进一步的,所述的过滤为离心过滤,过滤时进行保温、密闭和排出气体冷却回收处理。

[0015] 更进一步的,所述的萃硫剂是四氯乙烯、三氯乙烯、甲苯、二甲苯中的一种或几种的混合物;渣含银量高时也可以考虑添加适量的添加剂,添加剂含量为0-20%。添加剂是连二亚硫酸银钠、碳酸钠、氢氧化钠、焦炭粉等的一种或两种的混合物,经反应过滤所得后,有条件的可以从添加剂中回收银。

[0016] 更进一步的,在本发明的萃硫工序中,锌精矿或铅锌混合矿富氧直接浸出渣中的单质硫和萃硫剂反应较快,要趁热过滤,但要求过滤时实施保温过滤、设备密闭、排出气体冷却回收等措施。

[0017] 本发明利用单质硫溶解于萃硫剂,在一定温度范围内硫在萃硫剂中的溶解度随着温度升高而增大,温度降低时溶解度降低,从萃硫剂中析出达到分离提纯目的。萃硫剂中的四氯乙烯沸点121.2℃,性质稳定,毒性小,不易挥发,不溶于水,可溶于无水酒精,硫在四氯乙烯中的溶解度受温度影响,其关系如下表:

[0018]

温度℃	30	50	60	70	80	90	100	110
-----	----	----	----	----	----	----	-----	-----

溶解度g/l	29.9	54.9	74.9	105	147	220	365	380
--------	------	------	------	-----	-----	-----	-----	-----

[0019] 从表中可知,随着温度升高,硫的溶解度增大,但硫回收率并不会随着温度升高而无限增大,温度接近其沸点时由于四氯乙烯开始部分挥发使得硫的回收率减小。因此,溶硫温度要适当控制。萃硫剂中的二甲苯,也具有类似效果。

[0020] 为了提高硫的一次回收率,萃硫滤液经自然冷却和强制冷却再过滤后得到硫磺产品,硫磺产品采用无水乙醇洗涤后干燥包装。由此,生产的硫磺品位在98%以上。洗涤后滤液经处理后分别回收乙醇和四氯乙烯。脱硫后,萃硫剂返回循环使用。

[0021] 在本发明中,用乙醇洗涤好的滤渣中含有锌、铅、银等有价金属,由于单质硫脱除了大部分,锌、铅、银的品位也相应大幅升高。通常,含锌不高时,脱硫后滤渣经萃硫剂和乙醇洗涤后可以直接返回铅系统回收锌、铅、银等有价金属;含锌高时,可以先浸出回收锌后滤渣送铅系统回收铅银,即加入一个预先加入稀硫酸和硝酸混合溶液的带夹套加热装置中,加热搅拌反应1-2小时,过滤后滤渣再返回铅系统回收铅、银,含锌溶液返回直接浸出系统。这样,既提高了锌在锌处理系统的直收率,也有利于铅系统回收铅和银,同时避免锌在铅系统的副作用。

[0022] 本发明工艺过程及设备简单,硫磺回收率及产品质量高,萃硫过程保持密封,对环境无污染,既能在浮选硫渣中实现高效、经济地提取硫磺,也能在浮选硫渣中实现高效、经济地分别回收锌和铅、银,特别适合于锌精矿或铅锌混合矿常压/高压富氧直接浸出浮选硫渣的再处理。因此,无论是从经济效益角度还是环保角度,本发明在回收残留渣中的有价金属和单质硫都着重大进步,尤其是有效实现了资源的综合利用和固废物的资源化,彻底解决了富含有价金属固废渣大量堆存带来的环境隐患问题。

## 附图说明

[0023] 图1为本发明的最佳工艺流程图。

## 具体实施方式

[0024] 实施方式一

[0025] 硫渣成分(已加工过100目筛,干基):铅1.22%,锌4.75%,铜0.0029%,银0.0569%,硫74.83%。

[0026] 称取5.0000克硫渣,1.0000克A#添加剂,62.5ml(100克)四氯乙烯,100℃水浴加热30min,立即过滤,得残渣3.2126克,降温至27.5℃,得硫磺A 1.8410克,继续降温至9℃,得硫磺B 0.3033克。洗涤好的滤渣直接返回铅系统回收铅、银,铅、银、铜、锌的回收率分别为110%、34%、89%、113%。

	物料名称	物料质量(g)	S	Zn	Pb	Ag	In
原料	硫渣	5.0000	74.83	4.75	1.22	0.0569	0.0029
[0027] 产出	硫磺 A	1.8410	99.88	硫回收率 (%): 49			
	硫磺 B	0.3033	99.44	硫回收率 (%): 8			
	残渣	3.2126	24.28	8.38	2.09	0.0301	0.0040
		回收率 (%)		21	113	110	34

[0028] 实施方式二

[0029] 硫渣成分(已加工过100目筛,干基):铅1.22%,锌4.75%,铟0.0029%,银0.0569%,硫74.83%。

[0030] 称取10.0000克已加工试样硫渣,2.0000克A#添加剂,125ml四氯乙烯与甲苯的混合物,100℃水浴加热25min,立即过滤,得残渣6.3962克,降温至27.5℃,得硫磺A 3.6703克,继续降温至9℃,得硫磺B 0.6098克。先将洗涤好的滤渣加入到一个预先加入稀硫酸和硝酸混合溶液的带夹套加热装置中,加热搅拌反应1-2小时,过滤后滤渣再返回铅系统回收铅、银,铅、银、铟的回收率分别为114%、30%、79%;含锌溶液返回直接浸出阶段,锌的回收率为116%。

	物料名称	物料质量(g)	S	Zn	Pb	Ag	In
原料	硫渣	10.0000	74.83	4.75	1.22	0.0569	0.0029
[0031] 产出	硫磺 A	3.6703	98.21	硫回收率 (%): 49			
	硫磺 B	0.6098	99.66	硫回收率 (%): 8			
	残渣	6.3962	23.96	8.62	2.17	0.0270	0.0036
		回收率 (%)		20	116	114	30

[0032] 实施方式三

[0033] 硫渣成分(已加工过120目筛,干基):铅1.22%,锌4.75%,铟0.0029%,银0.0569%,硫74.83%。

[0034] 称取5.0000克已加工试样硫渣,62.5ml三氯乙烯,100℃水浴加热8min,立即过滤,得残渣1.8395克,降温至27.5℃,得硫磺A 1.7453克,继续降温至9℃,得硫磺B 0.3878克。洗涤好的滤渣直接返回铅系统回收铅、银,铅、银、铟、锌的回收率分别为95%、96%、69%、106%。

[0035]

	物料名称	物料质量(g)	S	Zn	Pb	Ag	In
原料	硫渣	5.0000	74.83	4.75	1.22	0.0569	0.0029
产出	硫磺 A	1.7453	98.78	硫回收率 (%): 46			
	硫磺 B	0.3878	99.66	硫回收率 (%): 10			
	残渣	1.8395	24.28	13.66	3.15	0.1485	0.0054
		回收率 (%)	21	106	95	96	69

[0036] 实施方式四

[0037] 硫渣成分(已加工过80目筛,干基):铅1.22%,锌4.75%,铟0.0029%,银0.0569%,硫74.83%。

[0038] 称取10.0000克已加工试样硫渣,125ml三氯乙烯与二甲苯的混合物,100℃水浴加热15min,立即过滤,得残渣3.7631克,降温至27.5℃,得硫磺A 4.2913克,继续降温至9℃,得硫磺B 0.1941克。先将洗涤好的滤渣加入到一个预先加入稀硫酸和硝酸混合溶液的带夹套加热装置中,加热搅拌反应1-2小时,过滤后滤渣再返回铅系统回收铅、银,铅、银、铟的回收率分别为114%、108%、79%;含锌溶液返回直接浸出阶段,锌的回收率为116%。

[0039]

	物料名称	物料质量(g)	S	Zn	Pb	Ag	In
原料	硫渣	10.0000	74.83	4.75	1.22	0.0569	0.0029
产出	硫磺 A	4.2913	98.56	硫回收率 (%): 57			
	硫磺 B	0.1941	99.44	硫回收率 (%): 3			
	残渣	3.7631	35.82	13.59	3.22	0.1640	0.0061
		回收率 (%)	18	116	114	108	79

[0040] 从实施方式一至四可知,采用加工至80-120目的样品,第一次硫磺的回收率在44%-57%,两次总回收率在52%-60%,残渣中含硫约20%,主要是未反应的硫化物或硫酸盐中的硫,在四氯乙烯或三氯乙烯的混合溶液中尚有20%左右未析出。按残渣中其他元素含量计算回收率:Zn100%,Pb100%,Ag100%,In80%。加A#添加剂的对银的回收方式影响大,加A#添加剂后Ag留在渣中占30%,其余部分进入A#添加剂,未加A#添加剂时银则100%留在渣中,实例中渣含银由569g/t提高到1640g/t,证明A#添加剂的添加对银可以直接从A#添加剂中回收,不添加A#添加剂也可以在铅系统中回收。这里的A#添加剂为连二亚硫酸银钠、碳酸钠、氢氧化

钠、焦炭粉等的一种或两种的混合物。

[0041] 实施方式五

[0042] 称取5.0000克未加工试样硫渣(其中铅0.04892g, 锌0.1905g, 铟0.0001163g, 银0.002281g, 硫3.0001g), 1.0000克A#添加剂, 62.5ml使用回收的四氯乙烯, 100℃水浴加热30min, 立即过滤, 得残渣4.2834克, 降温至27.5℃, 得硫磺A 1.5573克, 继续降温至9℃, 得硫磺B 0.2876克。先将洗涤好的滤渣加入到一个预先加入稀硫酸和硝酸混合溶液的带夹套加热装置中, 加热搅拌反应1-2小时, 过滤后滤渣再返回铅系统回收铅、银, 铅、银、铟的回收率分别为120%、49%、92%; 含锌溶液返回直接浸出阶段, 锌的回收率为113%。

[0043]

	物料名称	物料质量 (g)	S	Zn	Pb	Ag	In
原料	硫渣	5.0000	3.0001	0.1905	0.04892	0.002281	0.0001163
产出	硫磺 A	1.5573	99.29	硫回收率 (%): 52			
	硫磺 B	0.2876	99.46	硫回收率 (%): 10			
	残渣	4.2834	39.16	5.02	1.37	0.0259	0.0025
		回收率 (%)		56	113	120	49

[0044] 实施方式六

[0045] 称取10.0000克未加工试样硫渣(其中铅0.09784g, 锌0.3810g, 铟0.0002326g, 银0.004562g, 硫6.0002g), 2.0000克A#添加剂, 125ml使用回收的四氯乙烯、甲苯与二甲苯的混合物, 100℃水浴加热8min, 立即过滤, 得残渣5.7586克, 降温至27.5℃, 得硫磺A 5.1962克。洗涤好的滤渣直接返回铅系统回收铅、银, 铅、银、铟、锌的回收率分别为78%、27%、89%、101%。

[0046]

	物料名称	物料质量 (g)	S	Zn	Pb	Ag	In
原料	硫渣	10.0000	6.0002	0.3810	0.09784	0.004562	0.0002326
产出	硫磺 A	3.0962	99.67	硫回收率 (%): 51			
	硫磺 B	未实验		硫回收率 (%):			
	残渣	5.7586	27.31	6.71	1.33	0.02180	0.0036
		回收率 (%)		26	101	78	27

[0047] 从实施方式五、六可知, 采用未加工样品、回收的四氯乙烯溶液, 硫磺的回收率约40%-60%, 残渣中含硫约20-50%。按残渣中其他元素含量计算回收率: Zn100%, Pb100%, Ag30-100%, In80%。通过对比试验, 硫渣采用未加工样品、回收的四氯乙烯, 硫磺的回收率50%左右。



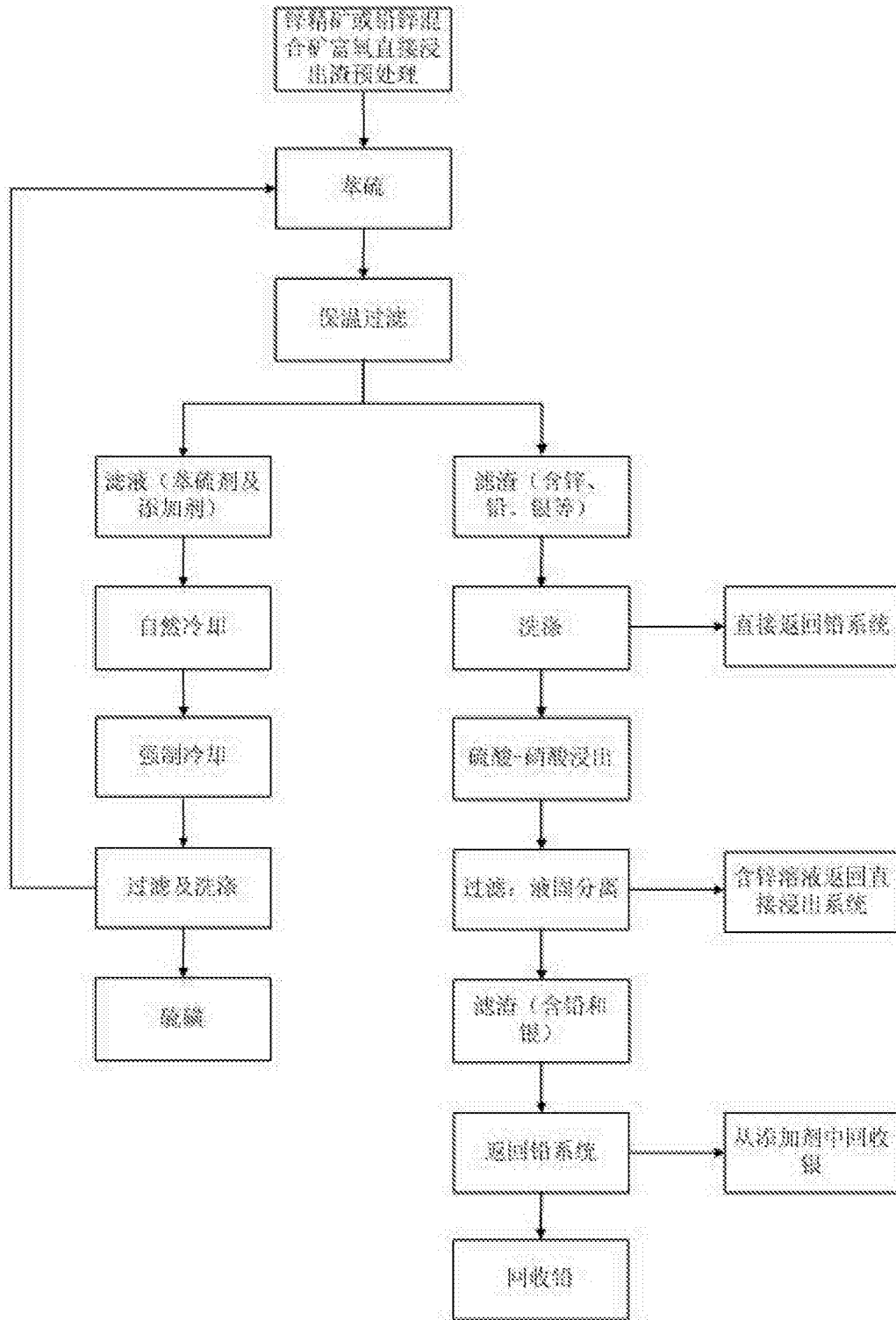


图1