

菱锌矿湿法炼锌试验研究

寇建军, 吴萍, 刘述平

(中国地质科学院成都矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要 以某地菱锌矿为原料, 采用焙烧—浸出—净化—电解—熔铸的工艺流程进行试验研究, 获得了牌号为 Zn99.95 的锌锭产品, 锌的冶炼总收率达 95% 以上。本工艺流程技术可行, 经济上较为合理, 所需生产设备简单, 易于实现工业化生产。

关键词 菱锌矿; 湿法炼锌; 焙烧; 电解

中图分类号: TF111.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2005)02-0014-04

金属锌的用途甚广, 在金属材料的消耗中仅次于铁、铝和铜。锌的最重要用途是镀锌, 第二个重要用途是用于黄铜和青铜的生产, 第三大用途是锌基合金的生产。随着我国国民经济的发展, 锌的消耗量还将继续增加。生产金属锌的主要原料为硫化锌精矿, 随着现有锌冶炼企业的扩产及新的锌冶炼企业的建设, 导致硫化锌精矿的供应日渐紧张。积极寻找利用各种锌原料已成为许多锌冶炼厂的当务之急。

某地有一定储量的菱锌矿, 水电资源及煤炭资源比较丰富, 当地还有一容积为 35m³ 的闲置竖炉可供利用。菱锌矿经焙烧脱除

CO₂ 后, 可大大减少浸出设备容积, 也使浸出操作易于进行。我们采用焙烧—浸出—净化—电解—熔铸的工艺流程获得牌号为 Zn99.95 的锌锭产品。各工序锌直收率为: 焙烧 98.55%, 浸出 94.89%, 净化 96%, 电解 98%, 熔铸 95%; 一次浸出渣中锌的回收率 11.88%, 锌的冶炼总收率达 95.31%, 获得了较好的技术指标。

1 试验原料

试验原料为氧化锌矿, 其主要化学成分分析结果见表 1。

由工艺矿物学研究得知, 该氧化锌矿为

表 1 氧化锌矿化学分析结果/%

Zn	Pb	Cu	Cd	Co	Ni	Mn	Ga	In	Ge	As	Sb
40.45	3.52	0.010	0.30	0.0006	0.00086	0.040	0.0008	0.0001	0.0060	0.029	0.0012
TFe	FeO	S	CO ₂	F	Cl	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Ag*	
3.29	0.65	1.52	34.80	0.013	<0.03	0.71	0.13	3.15	3.21	20.83	

* 含量单位为 g/t。

典型的菱锌矿 (ZnCO₃), 脉石为白云石 [CaMg(CO₃)₂]。另外, 尚有少量的闪锌矿和方铅矿。其中菱锌矿呈大小不等的规则粒状碎屑, 颜色呈深棕、棕褐和浅棕色, 铁含

量较高。白云石呈大小不等的规则粒状碎屑, 少数沿解理破碎呈板状, 颜色多为无色透明、白色(微晶集合体)和淡红黄色。

收稿日期 2004-03-02

作者简介: 寇建军(1960-)男, 研究员, 主要从事冶金化工研究工作。

万方数据

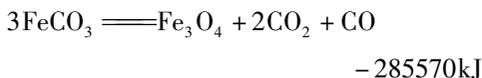
2 工艺流程简述

本次试验全流程分原矿破碎、焙烧、浸出、净化、电解、熔铸工序。原矿破碎至3mm左右进行焙烧,除去CO₂、结晶水及部分硫,焙砂磨矿粒度-80目占90%~94%,用稀硫酸和废电解液进行两次浸出,一次采用中性浸出,二次采用酸性浸出,二次浸出液返回一次浸出。获得的一次含锌高浓中性上清液,经净化除去铜镉等有害杂质后进行电解,阴极锌剥离熔铸成锌锭。废电解液及二次浸出渣洗液返回浸出工序,全流程基本无废水排放。

3 基本反应

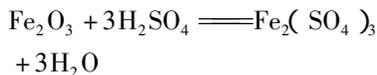
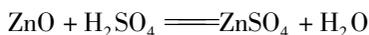
3.1 焙烧

菱锌矿的焙烧,实质上是煅烧。其目的是尽可能完全地分解碳酸盐,排除分解时产生的CO₂,驱除结晶水和吸湿水,使矿石具有孔隙。并且尽可能地挥发砷、锑、铅、镉,减少焙砂中有害杂质,以利于湿法炼锌。焙烧的主要反应是碳酸盐分解,其化学反应如下:



3.2 浸出

浸出是用稀硫酸和废电解液浸溶焙砂,使焙砂中的锌较完全地溶解于溶液中,而有害杂质铁、砷、锑等尽可能少溶。浸出时焙砂中各组分与溶液中硫酸作用生成硫酸盐和水。如:



其他如Pb、Cu、Cd、As、Sb、Ni、Co等多种金属的氧化物均可生成MeSO₄、Me₂(SO₄)₃型硫酸

酸盐。浸出过程中,添加适量软锰矿粉,将溶液中的Fe²⁺氧化为Fe³⁺。最后将溶液的pH值升高至5~5.3,铁、砷、锑等杂质相继沉淀除去。

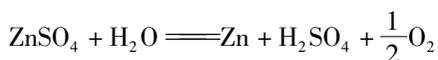
3.3 净化

欲将铜、镉置换出来,有多种较负电性的金属可供选择。但溶液中有大量锌,故选用锌粉置换溶液中的铜、镉。置换过程主要反应为:



3.4 电解

电解过程的实质是将已净化的硫酸锌溶液置于电解槽内,以铅或铅银合金板为阳极,铝板为阴极,通入直流电进行电积。总的电化学反应式为:



4 结果与讨论

4.1 焙烧

根据焙烧的基本反应可知:碳酸盐的分解反应是吸热反应,仅靠原矿中少量硫化物部分氧化放出的热量是远远不够的,焙烧必须消耗燃料,并在空气流中进行。为确定该矿适宜焙烧条件,进行了焙烧温度、焙烧时间试验。

4.1.1 焙烧温度对CO₂脱除率的影响

固定条件:矿石粒度3mm、保温时间1h。试验结果见图1。

从图1中可看出,随着焙烧温度的提高,二氧化碳的脱除率逐渐提高。温度提高到1000℃时,产生的焙砂出现少量的熔结物。综合考虑二氧化碳脱除率及能耗等因素,选择焙烧温度900℃为宜。

4.1.2 焙烧时间对CO₂脱除率的影响

固定条件:焙烧温度900℃,其他条件同

4.1.1. 试验结果见图2。

从图2可看出,随着时间的延长,二氧化

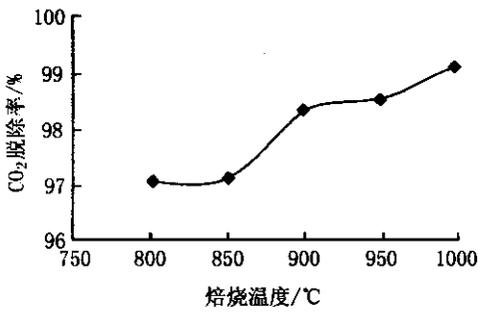


图1 焙烧温度与 CO₂ 脱除率的关系

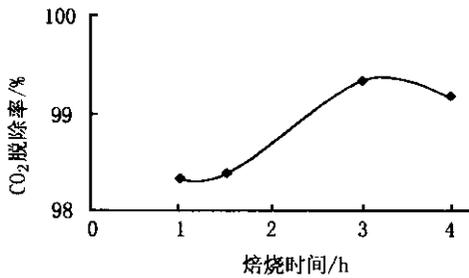


图2 焙烧时间与 CO₂ 脱除率的关系

碳脱除率逐渐增加。选择焙烧时间为 3h。

4.1.3 焙烧综合条件试验

根据焙烧试验选定的条件,控制焙烧温度 900℃,时间 3h,矿石粒度 3mm,进行综合条件试验。试验结果见表 2。

4.2 浸出

为达到有价金属最大限度地浸出进入溶液,而有害杂质尽可能地留于浸出渣中的目的。我们就浸出的主要影响因素浸出酸用量、浸出温度、浸出液固比、浸出时间进行了条件试验,并选择确定了浸出的最佳条件进行了浸出综合条件试验。其综合浸出试验条件为:

酸用量 120%,空气搅拌压力 1.2 ~ 1.4kg/cm²。

一次中性浸出条件:浸出液固比 7: 1,浸出时间 60min,浸出温度 65℃,终点 pH = 5 ~ 5.3。

表 2 焙烧综合条件试验结果/%

焙砂产率	CO ₂		S		Zn		Pb	
	成分	脱除率	成分	脱除率	成分	损失	成分	损失
69.45	0.23	99.54	2.06	5.88	57.40	1.45	3.77	25.62
焙砂产率	As		Sb		Cd		Ge	
	成分	挥发率	成分	挥发率	成分	挥发率	成分	挥发率
69.45	0.039	6.60	0.00115	33.44	0.385	10.87	0.0078	9.72

二次酸性浸出条件:浸出液固比 8: 1,浸出时间 120min,浸出温度 70℃,终点 pH = 2.5 ~ 3.5。

试验结果见表 3。

表 3 锌浸出综合条件试验结果

项目	一次中浸液	二次酸浸液	锌浸出率	锌平均浸出率
	Zn ²⁺ /g · L ⁻¹	Zn ²⁺ /g · L ⁻¹		
试验 1	128 ~ 130	93 ~ 110	96.70	
试验 2	132 ~ 135	100 ~ 110	94.83	94.89
试验 3	126 ~ 130	106 ~ 120	93.13	

由表 3 可知,焙砂采用一次中性浸出,二次酸性浸出锌浸出率达 94.89%,获得了良

好的浸出指标。一次中性浸出液含锌 130g/L,符合电解对浸出液锌含量的要求。

4.3 硫酸锌溶液的净化

在锌焙砂经一次中性浸出所得的硫酸锌溶液中,铁、砷、锑及稀散金属经过水解沉淀得到部分或全部的分离。但溶液中还含有铜、镉等杂质,这类杂质的存在,对电解过程极为有害。因此,在电解前必须对一次中性浸出液进行净化,将有害杂质除至规定限度。

通过铜镉比、锌粉用量、净化时间、净化温度、溶液 pH 值条件试验,确定除铜镉综合条件为:控制铜镉比为 1: 4,净化反应时间为 50min,净化温度 50℃,溶液 pH 值为 5.3,

锌粉用量为铜镉理论需要量的 4 倍。试验结果见表 4。

表 4 除铜镉综合条件试验结果

净液组份 /g · L ⁻¹		残存率 /%		净化率 /%		锌直 收率 /%
Cu	Cd	Cu	Cd	Cu	Cd	
0.00011	0.00042	0.095	0.052	99.91	99.95	96.00

由表 4 可知,铜镉净化率分别为 99.91%、99.95%,净化工序锌直收率达 96%。净化液杂质含量符合电解要求。

4.4 电解—熔铸

虽然锌的电解过程影响因素较多,但只要一次中性浸出液经过深度净化,有害杂质含量控制在规定限度以内,选择合理的技术条件,均能获得合格的电解锌产品。

电解产出的阴极锌经剥离熔铸,获得锌锭产品。其化学分析结果见表 5。

由表 5 看出,试验获得的锌锭产品达 GB/T470-1997 标准中牌号为 Zn99.95 的锌锭标准。

表 5 锌锭质量指标/%

项目	试验产品	GB/T470-1997 标准
Zn	99.97	≥99.95
Pb	0.014	≤0.02
Cd	0.0025	≤0.02
Cu	0.001	≤0.002
Fe	0.0002	≤0.01
Sn	0.0008	≤0.001

5 结 语

某地菱锌矿采用焙烧—浸出—净化—电解—熔铸的工艺流程,获得牌号为 Zn99.95 的锌锭产品,此湿法工艺流程与氧化锌矿的火法炼锌流程相比,具有产品质量好,锌冶炼回收率高,易于生产操作的优点。该工艺流程还适合于高硅氧化锌矿的湿法冶炼。

参考文献:

- [1]傅崇况. 有色冶金原理(修订版) [M]. 北京:冶金工业出版社,1993.
- [2]夏光祥,等. 中国专利 ZL 87104242.8.
- [3]梅光贵,王德润,等. 湿法炼锌学 [M]. 长沙:中南大学出版社,2001.

Experimental Research on Hydrometallurgical Extraction of Zinc from Smithsonite

KOU Jian-jun, WU Ping, LIU Shu-ping

(Chengdu Institute of Multipurpose Utilization of Mineral
Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: Using a smithsonite as raw material, the experimental research on the technological flow-sheet of "roasting-leaching-purification-electrolysis-smelting" is performed. The zinc ingot product obtained contains 99.95% Zn. The overall smelting recovery is >95%. The experimental results show that this technological flowsheet is technical feasible and economic reasonable, and the production equipment applied is simple and the technological flowsheet is amenable to commercial production.

Key words: Smithsonite; Hydrometallurgical extraction of zinc; Roasting; Electrolysis