

低品位氧化锌矿的氨—铵盐浸出研究

刘亚川, 刘述平, 李 博, 李华伦, 沈明伟

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要:对某难选低品位氧化锌矿的氨法浸出进行了研究。结果表明,以 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 为浸出剂,在适宜的条件下浸出该低品位氧化锌矿,锌的浸出率可达 87.51%。该浸出过程所需温度为 35℃ 左右,能耗较低。

关键词: 锌; 低品位氧化锌矿; 氨—铵盐浸出

中图分类号: TF111.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2008)02-0003-04

氧化锌矿国外称之为“非硫化锌矿”。在氧化锌矿中,锌主要以菱锌矿、异极矿、硅锌矿等形态存在。矿石中尚含有大量的铅、镉、铜、铁、硅等杂质。氧化锌矿床中锌储量大约占世界已知锌储量的 10%^[1]。由于湿法冶金技术的进步,这类矿床近年来已成为引人注目的勘查靶区。在我国锌矿主要产地云南、四川、内蒙等省区,均储藏有较丰富的氧化锌矿资源。

氧化锌富矿(通常指锌含量 > 20% 的氧化锌矿)的酸浸工艺经过多年的研究,已成功用于工业生产中。如云南金鼎锌业公司等以 Zn 含量为 25% ± 的氧化锌矿为原料经硫酸直接浸出生产电锌。由于该矿石中铁、硅等杂质含量较高,故浸出渣量较大(渣率 72% ±),渣含锌 6% ±,锌回收率仅 78% ±。但氧化锌矿较为便宜,因此国内以氧化锌富矿为原料,采用硫酸直接浸出一净化—电积工艺生产电锌,仍可取得较好的经济效益。

低品位氧化锌矿(特别是易泥化的低品位氧化锌矿)较难用选矿方法富集。对 Zn 含量为 12% ± 的低品位氧化锌矿,可采用回转窑还原挥发,或采用鼓风炉熔矿—烟化炉挥发获得 ZnO 含量为 60% ± 的氧化锌粉,再将其进行常规湿法处理生产电锌或锌盐。但该工艺流程长,能耗高,且往往对环境造成危害,从而限制了该法的推广应用。

氧化锌矿的碱法浸出由于矿石中的 Ca、Mg、Fe、

Si 不进入溶液,可避免酸法浸出脱硅困难、渣量大、渣带失锌量高等缺点。对低品位氧化锌矿的碱法浸出,国内近年来开展了一些研究。李志华等^[2]研究了难选氧化锌矿的氨浸动力学。所用氧化锌矿锌含量为 10.57%,试验时每次取 10g 矿粉投入 500mL 氨水体系中,以保证整个浸出过程氨水浓度近似不变。该研究表明:氧化锌矿氨液浸出反应属不生成固体产物层的“未反应核缩减型”模型,浸出过程受扩散步骤所控制。刘三军等^[3]以锌含量为 18.34% 的氧化锌矿为原料,开展了碱法浸出研究。所用矿粉 - 200 目占 95%,选用氢氧化钠和氨水—碳酸氢铵两种浸出体系。以浓度为 5mol/L 的 NaOH 溶液为浸出剂,在液固比为 10:1、60℃ 下浸出 3h,锌的浸出率为 92.5%。以 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 为浸出剂,液固比为 15:1、浸出剂浓度为 5mol/L 的条件下,锌的浸出率可达 90% 以上。该浸出研究的液固比较高,浸出液 Zn^{2+} 含量低。张元福等^[4]对锌含量为 19.5%、 SiO_2 含量为 5.28%、S 含量为 0.2% 的氧化锌矿的氨—铵盐浸出进行了研究,结果表明:浸出剂浓度、浸出温度为显著性因素,浸出时间与液固比为不显著性因素。获得的较佳浸出条件为:浸出温度 90℃、液固比 3、时间 3h、 $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ 为 0.6。在该条件下,锌的浸出率达 95.13%。

本研究以某难选低品位氧化锌矿为原料,进行了以 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 为浸出剂的浸出试验研究,以期

收稿日期:2007-06-11

作者简介:刘亚川(1957-),男,研究员,主要从事矿产资源综合利用研究工作。

逐步完善低品位氧化锌矿的碱法浸出工艺。

1 矿样性质及试验方法

1.1 矿样的矿物组成

矿样的矿物组成分析表明,该矿石的矿物组成为:菱锌矿、异极矿、水锌矿、红锌矿、白铅矿、铅黄、铅丹、铅矾、褐铁矿、针铁矿、赤铁矿、闪锌矿、方铅

矿、黄铁矿、黄铜矿、蓝铜矿、石英、长石、玉髓、粘土矿物等。

该矿样矿物组成复杂,含铁矿物主要为褐铁矿,其含量较高。

1.2 矿样的化学成分

该低品位氧化锌矿化学成分分析结果见表 1。

1.3 矿粉粒度组成

表 1 矿样的化学成分分析结果/%

Zn	Cu	Cd	Pb	Fe	S	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	As	Ag*
14.71	0.004	0.11	2.22	21.58	0.92	8.87	0.25	1.16	8.50	0.22	6.0

* 含量单位为 g/t。

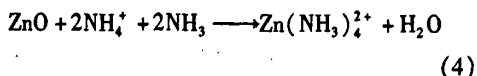
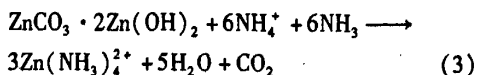
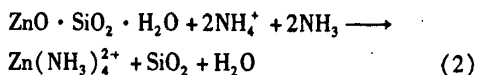
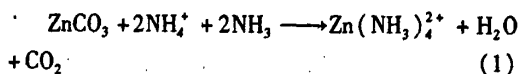
经过探索性浸出试验,确定矿粉粒度 90% 左右通过 150 目筛即可。制备出的矿样经测定,其 -150 目占 91%。

1.4 试验方法

将经称量的氯化铵放入烧杯,加入一定量的水及氨水,搅拌。氯化铵溶解后,调节溶液温度至规定值。然后加入矿粉,加盖,搅拌浸出。浸出毕,过滤、洗涤滤渣,取样进行化学分析。

2 浸出基本原理

氧化锌矿中的锌主要以 ZnCO_3 、 $\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 H_2O 、 $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 ZnO 形态存在,它们分别是菱锌矿、异极矿、水锌矿、红锌矿的主要成分,可与氨-铵盐溶液反应,锌呈锌氨络离子进入溶液。主要反应为:



此外,矿石中的 Cu、Cd 等杂质也能生成氨络合物进入溶液,但 Mn、Mg、Si、Fe 等成分则很难溶解而留在浸出渣中,因此铵盐浸出具有一定的选择性。

3 试验结果及讨论

3.1 NH_3 - NH_4Cl 浓度对锌浸出率的影响

研究表明^[5],锌在 NH_3 、 NH_4^+ 摩尔浓度比为 1 的溶液中具有较高的溶解度。因此固定 NH_3 、 NH_4^+ 摩尔浓度比为 1,并在反应温度为 60℃、液固比为 2.5:1、浸出时间为 4h 的条件下,考察了浸出剂浓度对锌浸出率的影响,结果如图 1 所示。

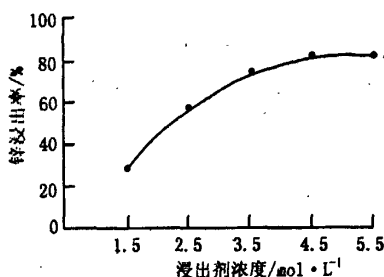


图 1 浸出剂浓度对锌浸出率的影响

由图 1 可知,当浸出剂浓度为 4.5 mol/L 时,锌的浸出效果较好,进一步增大浸出剂浓度,锌的浸出率变化不大。因此,选择浸出剂浓度为 4.5 mol/L。

3.2 浸出时间对锌浸出率的影响

在 NH_4Cl 及 NH_3 浓度为 4.5 mol/L、液固比为 2.5:1、反应温度为 60℃ 的条件下,考察了浸出时间对氧化锌矿锌浸出率的影响,结果见图 2。

由图 2 可知,在本试验条件下,氧化锌矿中锌的浸出速度较快,浸出 30min 后,锌的浸出率随浸出时间的增加变化不大。为了使反应进行得较为充分,可选择浸出时间为 1h。

3.3 浸出温度对锌浸出率的影响

在 NH_4Cl 及 NH_3 浓度为 4.5 mol/L、液固比为 2.5:1、浸出时间为 1h 的条件下,考察了浸出温度对氧化锌矿锌浸出率的影响,结果见图 3。

由图3可知,当反应温度低于30℃时,锌的浸出率随浸出温度的升高快速增加。当浸出温度高于30℃时,锌的浸出率随温度的升高变化不大。因此,该低品位氧化锌矿的氨-铵盐浸出可在35℃±的较低温度下进行。

3.4 浸出液固比对锌浸出率的影响

浸出液固比对低品位氧化锌矿中锌浸出率的影响分别见图4、图5。

由图4可见,在 NH_4Cl 、 NH_3 用量固定的条件下,锌的浸出率随浸出液固比的不同而有所变化。当液固比为2.5:1时,锌的浸出率较高。

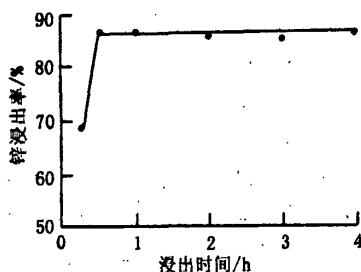


图2 浸出时间对锌浸出率的影响

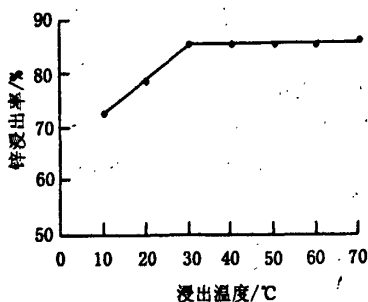


图3 浸出温度对锌浸出率的影响

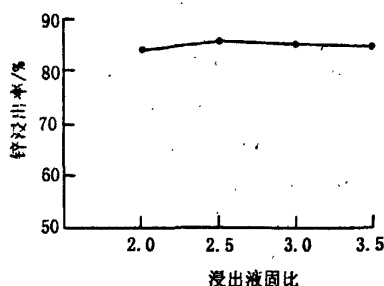
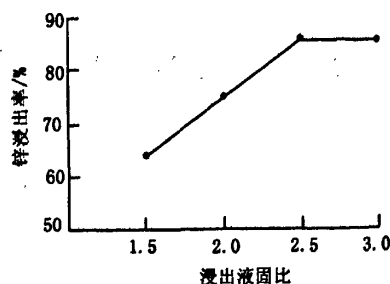


图4 浸出剂用量恒定时浸出液固比对锌浸出率的影响



5 浸出剂初始浓度恒定时浸出液固比对锌浸出率的影响

图5所示的浸出试验条件为: NH_4Cl 及 NH_3 浓度各为4.5mol/L、浸出温度35℃,浸出时间1h。由图5可知,当浸出液固比较低时,由于 NH_4Cl 、 NH_3 用量不足,锌的浸出率较低。当浸出液固比大于2.5时,锌的浸出率变化不大。因此,选择浸出液固比为2.5较为适当。

3.5 综合条件试验

通过上述试验可知,以 NH_3 - NH_4Cl 为浸出剂浸出该低品位氧化锌矿,其最佳浸出条件为: NH_4Cl 及 NH_3 浓度各为4.5mol/L、浸出温度35℃、浸出时间1h、浸出液固比2.5。

在上述条件下进行了该低品位氧化锌矿的浸出,最终获得了锌浸出率为87.51%的技术指标。

4 结 语

采用氨-铵盐溶液浸出工艺处理低品位氧化锌矿具有浸出温度低、浸出速率快、液固相易于过滤分离、锌浸出率较高、浸出过程对环境较友好、浸出液净化除杂较为容易等优点。其浸出液既可用于生产电锌,也可用于生产锌化工产品。因此,深入开展低品位氧化锌矿氨-铵盐浸出工艺的研究,将对湿法炼锌工艺技术的进步起到积极的推动作用。

参考文献:

- [1]戴自希.世界铅锌资源的分布、类型和勘查准则[J].世界有色金属,2005(3):15~23.
- [2]李志华,薛怀生,姚耀春.兰坪难选氧化锌矿氨浸动力学[J].云南冶金,2003(4):22~24.
- [3]刘三军,欧乐明,冯其明,等.低品位氧化锌矿的碱法浸出[J].湿法冶金,2005(1):23~25.
- [4]张元福,梁杰,李谦.铵盐处理氧化锌矿的研究[J].贵州工业大学学报(自然科学版),2002(1):37~41.

