

低品位氧化锌矿新工艺研究

许晓阳,李黎婷,谢洪珍,丁文涛,郭金溢
(厦门紫金矿冶技术有限公司,福建 厦门 361101)

摘要:我国氧化锌矿储量丰富,但贫矿多、富矿少、难于选冶。由于低品位氧化锌矿品位低、杂质含量高、处理工艺复杂等,未能得到有效利用。采用在浆萃取工艺对低品位氧化锌矿进行研究,试验结果表明:采用在浆萃取工艺,矿浆浓度33%,初始硫酸浓度20 g/L,加入硫酸的同时加入萃取剂(30% P_{204} +70%煤油)进行边浸边萃,试验时间为60 min;负载有机相用200 g/L硫酸进行反萃,相比O/A=4,时间15 min。锌浸出率超过97%,萃取率大于99%;硫酸溶液反萃可获得较高反萃率。

关键词:低品位氧化锌矿;在浆萃取;酸性浸出;萃取

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.05.011

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)05-0052-04

随着锌冶炼行业的发展,硫化锌矿的枯竭,人们越来越重视氧化锌矿的开发利用^[1]。氧化锌矿一般可划分为富矿(含量25%~35%)和低品位氧化锌矿(含量<25%)^[2]。锌的氧化矿物相复杂、不易选别,浮选药剂的选择和矿物表面的改性都比较困难^[2]。而对于低品位氧化锌矿,由于品位低、杂质含量高、回收工艺复杂、处理成本高等原因,导致低品位氧化锌矿一直没有得到很好的利用。

在浆萃取^[3](边浸边萃)工艺是在矿物浸出过程加入有机相进行同时萃取,从而达到缩短工艺流程、较少试剂消耗及经济成本的提取工艺。低品位氧化锌矿采用边浸边萃工艺解决了因硅溶出带来的固液分离难题^[4],同时由于萃取过程 H^+ 被 Zn^{2+} 替代而进入水相,从而有利于减少酸浸的酸用量。该工艺具有工艺流程短、易于实现、生产成本低等优点。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

某低品位氧化锌矿经烘干、磨矿、缩分获得-0.074 mm 55%的矿样,对矿样进行多元素分析及物相分析,结果见表1、2。样品中含锌为2.08%,大部分为二氧化硅,同时含有部分碱性脉石。锌物相分析结果表明,样品中氧化物中的锌占绝大部分,硫

化锌中的锌占比仅有1.49%。

表1 原矿多元素分析/%

Table 1 Multi-element analysis of the raw ore

Zn	Pb	S	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	As	MgO	CaO
2.08	0.022	0.056	0.31	82.92	4.60	0.00	0.33	2.12

表2 锌物相分析

Table 2 Analysis of ziach phase

物相	硫化锌 中的锌	锌氧化物 中的锌	硫酸锌中 的锌	其它中 的锌	总锌
含量/%	0.031	1.79	0.22	0.043	2.08
占比/%	1.49	85.89	10.56	2.06	100.00

1.2 试验方法

采用在浆萃取工艺对低品位氧化锌矿进行处理。控制一定矿浆浓度,加入硫酸(控制初始浓度),浸出一段时间加入萃取剂(30% P_{204} +70%煤油)进行边浸边萃,控制一定相比O/A,试验一定时间后进行三相分离,渣相、水相送检计算浸出率和萃取率;负载有机相用硫酸进行反萃。

2 试验结果与讨论

2.1 浸出时间条件试验

矿浆浓度33%,初始硫酸浓度30 g/L,搅拌浸出一定时间,取样检测。试验结果见图1。随酸浸

收稿日期:2016-04-28;改回日期:2016-07-26

作者简介:许晓阳(1986-),男,硕士,主要从事稀贵金属综合利用技术研究工作。

时间的加长,锌浸出率增加,前期锌浸出速度较快,当浸出时间达到 60 min 时,锌浸出率达 85.67%, 120 min 时,锌浸出率为 88.96%。

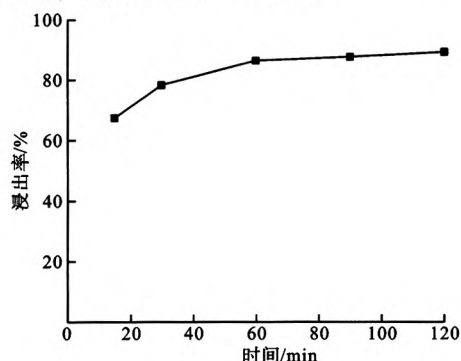


图1 直接浸出时间条件试验

Fig. 1 Condition test of direct leaching time

2.2 初始硫酸浓度条件试验

矿浆浓度 33%, 加入硫酸的同时加入萃取剂 (30% P_{204} + 70% 煤油) 进行边浸边萃, 相比 $O/A = 1$: 1, 试验时间为 60 min。试验结果见图 2。

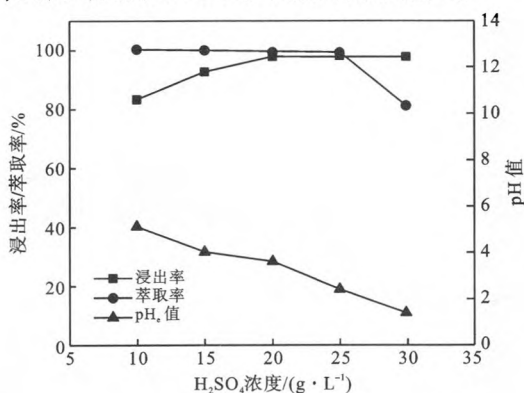


图2 初始硫酸浓度条件试验

Fig. 2 Condition test of primary sulfuric concentration

从图 2 可以看到,随着初始硫酸浓度的增加,锌的浸出率也逐渐增加,锌萃取率均较高,可达 99.9%,而 pH 值逐渐降低。当初始硫酸浓度上升到 20 g/L 时,锌浸出率趋于稳定,达 97.70%;当硫酸初始浓度达 30 g/L 时,由于 pH 值较低(pH 值为 1.37),导致锌萃取率下降,仅为 81.23%。另外,与直接浸出相比,边浸边萃锌浸出率要高出相同条件下直接浸出 8~9 个百分点。

2.3 矿浆浓度条件试验

选择一定矿浆浓度,初始硫酸浓度 20 g/L,加入硫酸的同时加入萃取剂 (30% P_{204} + 70% 煤油) 进行

边浸边萃,相比 $O/A = 1$: 1, 试验时间为 60 min。试验结果见图 3。

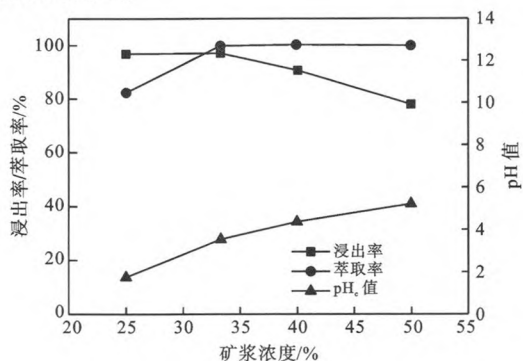


图3 矿浆浓度条件试验

Fig. 3 Condition test of pulp concentration

由图 3 可知,由于初始硫酸浓度固定,随矿浆浓度的加大,锌浸出率逐渐降低;当矿浆浓度较低时 (25%), 硫酸相对量较高,导致平衡溶液 pH 值较低,影响锌对萃取,当矿浆浓度升高,平衡溶液 pH 值随之升高,有机相获得高度锌萃取率。综合试验结果考虑,选择矿浆浓度为 33% 较为合适。

2.4 萃取时间条件试验

矿浆浓度 33%, 初始硫酸浓度 20 g/L, 浸出一段时间后加入萃取剂 (30% P_{204} + 70% 煤油) 进行边浸边萃, 相比 $O/A = 1$: 1, 试验时间为 60 min。试验结果见图 4。

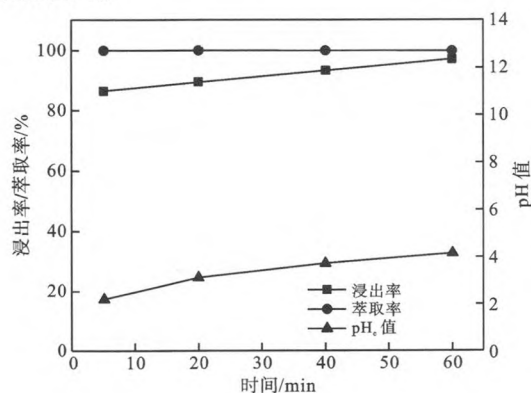


图4 萃取时间条件试验

Fig. 4 Condition test of extraction time

由图 4 可知,随萃取时间的加长,锌萃取率和平衡水相 pH 值均增加,即萃取剂越早加入越有利于锌的浸出回收。当加入硫酸后立即加入萃取剂,试验结束锌浸出率达 96.98%, 锌萃取率 99.9%。

2.5 萃取剂相比条件试验

矿浆浓度 33%, 初始硫酸浓度 20 g/L, 加入硫酸的同时加入萃取剂 (30% P_{204} + 70% 煤油) 进行边浸边萃, 试验时间为 60 min。试验结果见图 5。

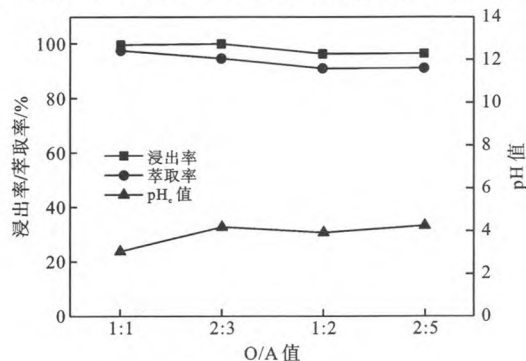


图 5 相比条件试验

Fig. 5 Contrast condition test

由试验结果可知, 随相比 O/A 降低, 即有机相加入量减少, 锌浸出率和萃取率有所降低, 但仍可维持在一个较高水平。试验中发现, O/A 为 1/2 和 2/5 两组实验完成后, 尽管三相分离, 但有机相存在恶化现象, 变得粘稠, 移出后用硫酸浸泡后可恢复。

2.6 反萃试验

通过边浸边萃获得一批负载有机相, 用于反萃试验, 其中, 负载有机相锌浓度为 12.36 g/L。选用 200 g/L 硫酸溶液, 控制相比 O/A = 4, 反萃时间 15 min, 同一反萃液对多组负载有机相进行反萃 (第 2 次反萃后反萃液补入等量浓硫酸), 试验结果见图 6。

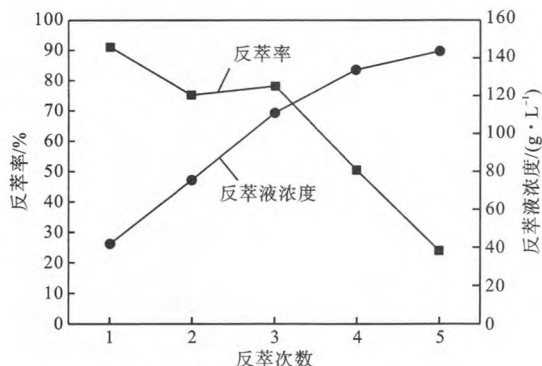


图 6 反萃试验结果

Fig. 6 Anti-extraction test results

由图 6 可知, 选用 200 g/L 硫酸溶液反萃负载有机相, 反萃率为 91.13%, 反萃液锌浓度 41.33 g/L; 反萃液经 5 次连续反萃可获得 143.71 g/L 的锌

溶液, 可满足电积要求。

2.7 综合试验

矿浆浓度 33%, 初始硫酸浓度 20 g/L, 加入硫酸的同时加入萃取剂 (30% P_{204} + 70% 煤油) 进行边浸边萃, 试验时间为 60 min, 试验结束后进行三相分离; 负载有机相用 200 g/L 硫酸进行反萃, 相比 O/A = 4, 时间 15 min。

表 3 综合试验结果

Table 3 Comprehensive test results

液 Zn/ (g·L ⁻¹)	渣 Zn /%	浸出率 /%	萃取率 /%	反萃液 Zn/ (g·L ⁻¹)	反萃率 /%
0.030	0.050	97.73	99.20	37.08	92.03

试验结果见表 3, 尾渣含锌 0.05%, 尾液含锌 0.03 g/L, 锌浸出率为 97.73%, 萃取率为 99.20%, 反萃液锌浓度达 37.08 g/L, 反萃率 92.03%。

3 结 论

(1) 当控制初始酸度 20 g/L, 萃取剂 30% P_{204} + 70% 煤油, 相比 1:1, 萃取剂与硫酸同时加入, 浸出萃取总反应时间 60 min, 锌浸出率超过 97%, 萃取率大于 99%; 200 g/L 硫酸进行反萃, 锌反萃率为 92.04%。

(2) 萃取剂在开始浸出时加入对浸出较为有利。 P_{204} 萃取锌过程, 反应可产生 H^+ , 该部分 H^+ 可补充浸出反应消耗的酸, 因此同等酸度条件下越早加入萃取剂对浸出越有利。

(3) 采用硫酸溶液作为反萃剂, 可将负载有机相中的锌反萃下来; 反萃液经补酸多次反萃可获得高浓度硫酸锌溶液, 经净化除杂可并入电积系统。

(4) 本试验研究了氧化锌矿的在浆萃取工艺, 对低品位氧化锌矿的提取提供新的思路与方向。

参考文献:

- [1] 夏志美, 陈艺峰, 王宇菲. 低品位氧化锌矿的湿法冶金研究进展[J]. 湖南工业学报: 自然科学版, 2010(6): 9-13.
- [2] 蒋继穆, 王忠实. 中国治锌现状[J]. 有色冶炼, 1996(6): 1-5.
- [3] 康晓红, 谢慧琴, 卢立柱. 有机溶剂在浆萃取对锌精矿直接浸出的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 906-909.
- [4] 徐红江, 张延安. 低品位氧化锌矿冶金进展[J]. 有色冶炼, 2009, 25(2): 28-30.

(下转 62 页)

- [3]郭如新. 镁资源、镁质化工材料现状与前景[J]. 无机盐工业, 2012, 44(10): 1-7.
- [4]于传敏. 低品位菱镁矿选矿脱硅技术研究[J]. 轻金属, 2007(1): 4-8.
- [5]张一敏. 低品级菱镁矿提纯研究[J]. 金属矿山, 1990(10): 39-42.
- [6]程建国, 余永富. 海城三级菱镁矿浮选提纯的研究[J]. 矿冶工程, 1993(4): 21-28.
- [7]周文波, 张一敏, 肖志东. 伊朗隐晶质菱镁矿磁浮联合选矿试验研究[J]. 非金属矿, 2003, 26(5): 43-45.
- [8]姚金, 印万忠, 王余莲, 等. 油酸钠浮选体系中菱镁矿与白云石和石英的交互影响[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2013, 34(9): Vol. 34, 1330-1334.

Experimental Study on Flotation Reducing Impurities Technique For Low-grade Magnesite Ore from Liaoning Province

Sun Qianyu, Fu Yafeng, Yao Jin, Li Dong

(College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: The magnesium ore resource reserve is abundant in Liaoning, but Magnesite miscellaneous purification is a reality problem. According to the characteristic of high content of calcium and magnesium in some magnesite in Liaoning, we adopted the technical process of "reverse-direct flotation" to reduce impurities of calcium and silicon in the magnesite, and to carry out purification and impurity reducing test on the magnesite. Through conditional tests, the grinding fineness of -0.074 mm was determined to be 70%. For reverse flotation, mixed amine was used as the collector and the dosage was 150g/t; for direct flotation, sodium carbonate was used as the pH regulator and the dosage was 800g/t, water glass and sodium hexametaphosphate were used as the mixed inhibitors with the ratio of 4:1 and the mixed dosage was 600g/t, sodium oleate was used as the collector and the dosage was 1200g/t. Finally, the recovery rate of the magnesite was 68.21% using the technical process of two-time reverse flotation and two-time direct flotation, the grade of the magnesite MgO was raised to 46.87% from 41.78%, and the contents of SiO₂ and CaO were reduced to 0.41% and 0.91% from 4.21% and 3.15%, respectively. The results of this study can provide practical reference bases for purification and reducing impurity of low-grade magnesite.

Keyword: Reduction silicon and elimination calcium; Low-grade magnesite; Reverse-direct flotation; Mixed amine collector;

(上接 54 页)

Study on New Process for a Low-grade Zinc Oxide Ore

Xu Xiaoyang, Li Liting, Xie Hongzhen, Ding Wentao, Guo Jinyi

(Xiamen Zijin Mining and Metallurgy Technology Co., Ltd., Xiamen, Fujian, China)

Abstract: The resource reserve of zinc oxide ore in China is abundant, while the ores are almost refractory ores, and the rich ores are rare. Because of the low grade, high impurity content and complicated recovery processing, the low grade zinc oxide ore is not used effectively. Zinc was recovered from low grade zinc oxide ore applying the process of solvent extraction in pulp. The results show that the zinc leaching rate is above 97%, extraction rate is above 99%, and high stripping rate can be obtained by sulfuric acid solution. And the optimum process conditions of extraction and stripping were as follows: the pulp density was 33%, initial sulfuric acid concentration was 20 g/L, extractant (30% P₂₀₄ + 70% kerosene) and sulfuric acid were added into the pulp at the same time, and extraction time was 60 min, stripping agent was sulfuric acid with the concentration of 200 g/L, the phase rate (O/A) was 4:1, stripping time was 15 min.

Keyword: Low-grade zinc oxide ore; Solvent extraction in pulp; Acid leaching; Stripping