

陕西某锌冶炼厂锌冶炼渣综合利用

缙明亮, 夏丹

(陕西省地质矿产试验研究所有限公司, 陕西省矿产资源勘查与综合利用重点实验室,
陕西 西安 710054)

摘要: 陕西某冶炼厂锌渣储量大, 堆存多年一直无法处理, 占据很大场地。由于风吹扬尘及雨淋, 对周围环境及水系污染严重。一号线堆存量最大且铜、银品位高, 含铜 1.08%、含银 99.40 g/t、含铁 20.15%; 二号线和三号线铜、银含量低, 含铜 0.3 ~ 0.5%, 含银 40 ~ 50 g/t、含铁 29.32%。铜元素以黄铜矿形式存在, 银包裹在硫化银、方铅矿、黄铜矿等硫化物中。铁是黄铁矿演变而来, 褐铁矿、磁铁矿、及碳质铁型单质铁皆有之。在冶炼过程中, 由于焙烧原因黄铜矿晶体表面烧蚀严重, 但是核心仍然具有黄铜矿性质。铜、银、铁三种元素主要以共熔体结构存在。对于一号线锌渣从浮选铜元素入手, 兼顾回收银、铁; 对于二、三号线锌渣采用弱磁选单一回收铁元素。两种方案所产生尾矿销售给水泥厂作为配料。整个回收工艺, 实现无尾矿综合回收利用。

关键词: 旋流器; 充填; 净化; 撬装

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.04.025

中图分类号: TD926 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 04-0147-05

1 矿石性质 (一号线锌渣)

二、三号线锌渣按 1:1 配料, 除铜银铁含量有

较大区别, 其他差别不大。

原矿主要化学分析结果见表 1, 铜、银物相分析结果见表 2、3。

表 1 原矿主要元素化学分析结果 /%

Table 1 Analysis results of the raw ore

Au*	Ag*	Cu	Pb	Zn	Fe	S	Mo	As	P
0.10	99.39	1.08	0.43	1.54	20.12	3.81	0.0058	0.002	0.12
CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn	有机碳	/
4.41	2.22	2.08	21.63	3.10	0.80	3.50	1.47	21.70	/

* 单位为 g/t。

表 2 原矿铜物相分析结果

Table 2 Analysis results of the copper phase

相名	硫化相中铜	氧化相中铜	结合相中铜	相合
含量 /%	0.72	0.34	0.032	1.092
分布率 /%	65.93	31.14	2.93	100.00

表 3 原矿银物相分析结果

Table 3 Analysis results of the silver phase

相名	方铅矿中银	硫化银中银	硫化铜中银	硅酸盐中银	相合
含量 / (g·t ⁻¹)	22.01	44.91	19.91	12.55	99.39
分布率 /%	22.15	45.19	20.03	12.63	100.00

三种类型锌渣主要矿物为磁黄铁矿、闪锌矿、黄铁矿以及少量的镍黄铁矿、方铅矿。磁黄铁矿呈不规则、多空洞状态, 大多数在冶炼的过程中蚀变为褐铁矿、赤铁矿; 小部分黄铜矿蚀变为铜兰; 从砂薄片看, 脉石矿物为石英和绢云母。由于经过焙烧, 所以铜银铁多数以共熔体形式存在。也就是说, 若浮选回收铜银时铁元素也跟着进来。同时, 由于焙烧加入了助燃剂有机碳, 所以锌渣

收稿日期: 2019-06-18

基金项目: 陕西省科技厅重点科研项目 (2017GY-172)

作者简介: 缙明亮 (1963-), 男, 高级工程师, 主要从事选矿药剂及选矿工艺研究。

通讯作者: 夏丹 (1996-), 女, 助理工程师, 主要从事选矿试验研究及工程管理。联系方式: 18740450097

中残留大量有机碳，可浮性非常好。这两种因素导致浮选很难获得合格精矿品位。另外，碳不仅仅全是独立的有机碳，碳的还原作用使原来的铁元素形成碳陨铁，类似单质铁。也就是说，共熔体中铁既有褐铁矿、赤铁矿、磁铁矿、单质铁。也有黄铁矿、磁黄铁矿。这些铁矿物都是原来锌精粉中的黄铁矿、磁黄铁矿在有机碳参与的焙烧中形成。

2 结果及讨论

2.1 一号线锌渣浮选铜银试验结果

在锌渣的形成过程中，由于有焙烧 + 硫酸浸出作业，锌渣中的矿物表面特性完全不是普通矿石中的样子，黄铜矿可浮性变得很差。整个锌渣呈酸性。经过大量调整剂、捕收剂及工艺流程对比条件试验，最终制定出浮选铜银工艺流程。闭路流程见图 1，试验结果见表 4。

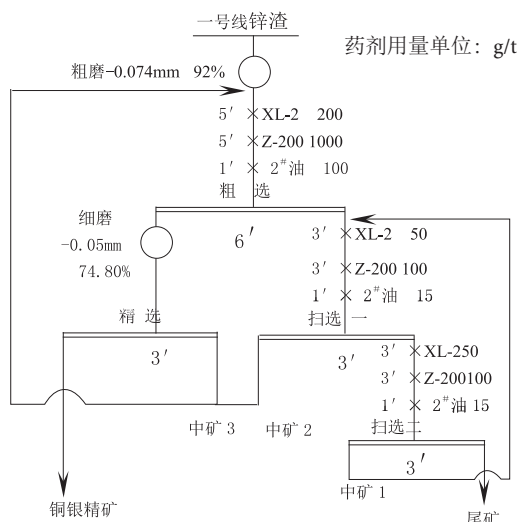


图 1 浮选铜银 闭路试验工艺流程

表 4 回收铜银闭路试验结果

Table 4 Results of the closed-circuit test

产品名称	产率 /%	品位 /%		含量 /%	
		Cu	Ag*	Cu	Ag
精矿	22.99	2.85	240.00	59.82	55.51
尾矿	77.01	0.57	57.43	40.18	44.49
原矿	100.00	1.09	99.41	100.00	100.00

* 单位为 g/t。

所用捕收剂 Z-200 为硫化铜矿常用捕收剂，XL-2 为氧化铜矿捕收剂。二者协同作用加强对铜银回收。

2.2 浮选精矿主要元素分析

浮选精矿主要元素分析结果见表 5。

表 5 浮选精矿主要元素分析结果 /%

Table 5 Analysis results of the floatation concentrate

Au*	Ag*	Cu	有机碳	S	SiO ₂
0.34	240	2.85	49.91	10.64	1.23

* 单位为 g/t。

由表 5 可以看出，浮选精矿品位很难提高的主要原因是，原锌渣中含有大量的有机碳，这部分碳可能是在焙烧时作为助燃剂加入，焙烧后未能彻底燃烧。有机碳本身可浮性很好，容易混入精矿。有机碳既有单体存在，也有共熔体中和铁以碳陨铁形式存在。

2.3 浮选精矿磁选试验

磁选试验的目的是除掉浮选精矿中的有机碳及脉石杂质。通过锌渣的工艺矿物学分析知，铜银铁主要以共熔体形式存在，利用铁矿物的磁性，达到铁碳分离。由于共熔体中铜银与褐铁矿、赤铁矿、磁铁矿、单质铁、黄铁矿、磁黄铁矿都有关系，所以采用强磁选，提高磁选过程中铜银回收率。在这里首先对浮选精矿第三次超细磨，然后采用高梯度脉冲强磁选机磁选，试验条件及流程见图 2，磁选结果见表 6。

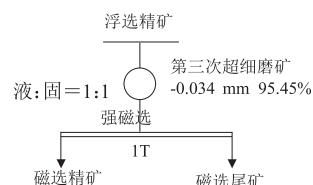


图 2 磁选试验工艺流程

表 6 磁选试验结果

Table 6 Test results of the magnetic separation

产品名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
		Cu	Ag*	Cu	Ag
磁选精矿	33.90	6.62	590.00	78.32	83.03
磁选尾矿	66.10	0.94	61.70	21.68	16.97
浮选精矿	100.00	2.86	240.88	100.00	100.00

* 单位为 g/t。

由表 6 可以看出，经过磁选，磁选精矿中铜品位由原来的 2.86% 提高到 6.62%。银品位由原来的 240 g/t 提高到 590 g/t，效果很好。说明达到了磁选富集铜银铁共熔体的目的。但是这样的铜精矿依然不够品位要求而无法销售，必须采用化学方法把铜元素从铜银铁共熔体中分离出来。

2.4 磁选精矿的焙烧 + 硫酸浸出试验

所得磁选精矿通过物理办法已经无法再提高铜银品位，因为铜银铁矿物以共熔体结构存在。所以不得不采用焙烧 + 第四次超细磨 + 硫酸浸出的化学选矿工艺。通过条件试验确定工艺流程见图 3。焙烧温度 560℃，焙烧时间 3 h，硫酸用量 300 kg/t。试验结果见表 7。

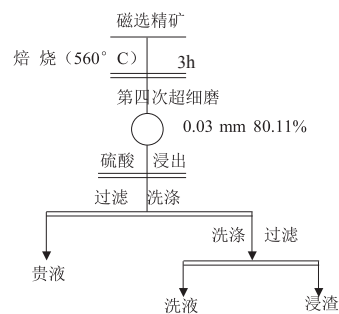


图 3 焙烧温度试验工艺流程

表 7 磁选精矿焙烧 + 硫酸浸出试验结果

Table 7 Results of roasting + sulphuric acid leaching test

焙烧温度 /℃	焙烧产品		硫酸浸渣		铜浸出率 /%
	Cu	Ag*	Cu	Ag*	Cu
560	7.39	730	0.56	903	92.42

* 单位为 g/t。

由表 7 知，通过焙烧、第四次超细磨，硫酸对铜元素浸出率为 92.42%，效果很好。试验中发现，焙烧 + 超细磨矿是必须工艺，否则硫酸很难浸出其中的铜元素。

2.5 硫酸浸渣化学分析

对硫酸浸出铜元素之后的浸渣化学分析，分析结果见表 8。

表 8 硫酸浸渣主要元素分析结果 /%

Table 8 Analysis results of main elements of the sulphuric acid leaching residue

Au*	Ag*	Cu	Fe	有机碳	S	SiO ₂
0.34	903	0.78	53.32	3.20	0.14	1.94

* 单位为 g/t。

由表 8 知，所得浸渣含银 903 g/t，含铁 53.32%。其中的银元素采用氰化物无法浸出，即时再次焙烧 + 超细磨，也很难氰化浸出。建议卖给冶炼厂采用火法冶炼回收。火法冶炼所得废渣可以作为铁精矿销售。

2.6 二、三号线锌渣磁选回收铁试验

二、三号线锌渣含铜 0.3% ~ 0.5%，含银 40 ~ 50 g/t、含铁 29.32%。鉴于铜银回收工艺复杂而且成本高，故将二、三号锌渣按 1:1 配料，通过弱磁选单一回收铁元素。

2.6.1 弱磁选试验

回收铁试验，目标矿物为其中的磁铁矿和碳质铁型单质铁，试验条件及工艺流程见图 4，试验结果见表 9。

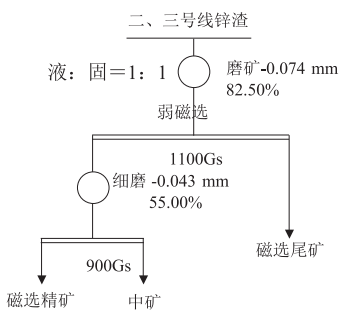


图 3 焙烧温度试验工艺流程

表 9 二、三号锌渣磁选试验结果

Table 9 Magnetic separation test results of zinc and zinc slag of No.2 and No.3

产品名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
		Fe	S	Fe	S
磁选精矿	15.87	81.50	2.40	43.26	8.17
磁选中矿	9.70	48.21	7.96	15.66	16.55
磁选尾矿	74.43	16.50	4.70	41.08	75.28
给矿	100.00	29.89	4.65	100.00	100.00

由表 9 知, 经过弱磁选之后可以获得高品位磁选精矿。含铁 81.50%, 回收率 43.26%。但是含硫 2.40%, 不符合行业标准。磁选精矿 X- 衍射分析结果见表 10。

表 10 磁选精矿 X- 衍射分析结果

Table 10 X-diffraction analysis results of the magnetic concentrate

矿物名称	磁铁矿	单质铁	针铁矿	石榴石	纤锌矿
含量 /%	50	22	11	9	8

由表 10 知, 磁选精矿有效矿物为磁铁矿、单质铁、针铁矿, 含量分别为 50%, 22%, 11%。纤锌矿分子式为 ZnS , 属于硫化矿。

2.6.2 磁选精矿焙烧脱硫试验

通过条件试验, 确定在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 焙烧时间 30 min, 脱去磁选精矿的硫元素。试验结果见表 11。

表 11 磁选精矿焙烧脱硫试验结果

Table 11 Desulfurization test results of magnetic concentrate roasting

焙烧温度 / $^{\circ}\text{C}$	焙烧时间 /min	增重率 /%	品位 /%	
			Fe	S
850	30	21.01	67.00	0.15

由表 11 知, 经过焙烧之后, 铁精矿品位 67.00%; 同时增重 21.01%。这时精矿含硫 0.15%, 达到了行业标准。焙烧精矿 X- 衍射分析结果见表 12。

表 12 焙烧精矿 X- 衍射分析结果

Table 12 X-diffraction analysis results of the bake concentrate

矿物名称	磁铁矿	赤铁矿	石榴石	氧化锌
含量 /%	59	26	9	6

由表 12 知, 焙烧之后铁精矿中的铁矿物转变成磁铁矿和赤铁矿。焙烧后纤锌矿转变成氧化锌。

2.6.3 铁精矿质量分析

铁精矿质量分析结果见表 13。

表 13 铁精矿质量分析结果 /%

Table 13 Analysis results of the iron concentrate quality

Fe	S	Cu	As	SiO_2	Pb	P	Zn
67.00	0.15	0.67	0.38	3.04	0.56	0.12	1.26

由表 13 知, 所得铁精矿符合行业标准。

3 结 论

(1) 在锌渣形成过程中由于焙烧 + 硫酸浸出作业, 其中的铜银矿物尽管晶体核心依然保留原来性质, 但是表面可浮性很差。另外锌渣的共熔体特性, 使铜银铁单体解离变得困难。

(2) 通过大量条件试验, 最终制定出浮选铜银工艺流程, 试验指标良好。缺点是药剂用量大, 成本相对较高。

(3) 对于低品位铜银冶炼渣采取弱磁选单一回收铁元素, 工艺流程简单而且效果很好。

(4) 由于共熔体因素, 两种工艺均需要超细磨矿 + 焙烧过程。该因素导致锌冶炼渣综合回收成本增加。

(5) 两种工艺所得尾矿可以卖给水泥厂作为配料, 反馈良好。所以整个综合回收实现无尾矿回收。

参考文献:

- [1] 吕良, 马驰, 郭珍旭, 等. 豫西某高硫低铜铁矿石铜硫回收试验 [J]. 金属矿山, 2014(11): 62-66.
- [2] Lv L, Ma C, Guo Z X, et al. Copper sulfur recovery experiment of a high sulfur and low copper ore in Western Henan province [J]. Metal Mine, 2014(11): 62-66.
- [3] 牛艳波, 初静波, 何章辉, 等. 某富银铅锌矿选矿试验研究 [J]. 矿产综合利用, 2013(4): 29-31.
- [4] Niu Y B, Chu J B, He Z H, et al. Experimental study on mineral processing in a silver-rich lead-zinc mine [J]. Comprehensive Utilization of mineral Resources, 2013(4): 29-31.
- [5] 凌石生. 江西某铜钨多金属矿选矿工艺 [J]. 矿产综合利用, 2013(4): 33-36.
- [6] Ling S S. Mineral Processing technology of a Copper-tungsten polymetallic ore in Jiangxi province [J]. comprehensive Utilization of mineral Resources, 2013(4): 33-36.
- [7] [4] 俞建树, 霍晓燕, 周世平, 等. Cu 对 Ag-Ce 合金组织与结构之研究 [J]. 贵金属, 2013(3): 37-40.
- [8] Yu J S, Huo X Y, Zhou S P, etc. Cu to Ag - Ce alloy organization and structure of the study [J]. precious metals, 2013 (3): 37-40.

Study on Comprehensive Utilization of Zinc Smelting Slag in a Zinc Smelter in Shaanxi Province

Gou Mingliang, Xia Dan

(Shaanxi Laboratory Institute of Geology and Mineral Resources Co., Ltd., Shaanxi Province Key Laboratory of Exploration and Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Xi'an, Shaanxi, China)

Abstract: A smelter in Shaanxi has a large reserve of zinc slag, which has been stockpiled for many years and cannot be disposed of. Due to the dust and rain, the surrounding environment and water system are seriously polluted. Line 1 has the largest stock and high copper and silver grades, containing 1.08% copper, 99.40g/t silver and 20.15% iron. The copper and silver content of Line 2 and Line 3 is low, containing 0.3-0.5% of copper, 40 ~ 50g/t of silver and 29.32% of iron. The copper element exists in the form of chalcopyrite, and the silver is encapsulated in sulfides such as silver sulfide, galena, chalcopyrite, and the like. Iron is the evolution of pyrite, which is found in limonite, magnetite, and carbon-iron-type iron. During the smelting process, the surface of the chalcopyrite crystal is ablated severely due to roasting, but the core still has chalcopyrite properties. The three elements of copper, silver and iron mainly exist in a co-melt structure. For zinc slag of line 1, the flotation of copper elements should be started, and both silver and iron should be recovered. Weak magnetic separation was used to recover iron from zinc slag of line 2 and line 3. The tailings produced by the two schemes are sold to cement plants as ingredients. The whole recovery process realizes the comprehensive recovery and utilization without tailings.

Keywords: Smelting plant zinc slag; Roasting; Copper-silver-iron; Ablation; Co-melt; Ultra-fine grinding

////////////////////////////////////
(上接 155 页)

Experiment of Preparing Feldspar Glass-ceramics and Luminescence Properties

Sun Qiangqiang¹, Kang Xiaohong²

(1. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources(Shangluo University), Shangluo, Shaanxi, China; 2. Xi'an Changda Highway Maintenance Technology Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi, China)

Abstract: Calcium feldspar glass-ceramics were prepared by sintering with molybdenum tailings, iron tailings and copper tailings as main raw materials. X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimeter (DTA) were used to characterize the structure and performance of Eu^{3+} . The results showed that the one-step method was used to prepare calcium feldspar glass-ceramics: the optimal melting temperature was 1450 °C, Eu_2O_3 had the best fluorescence intensity when the doping concentration was 0.1%, Eu_2O_3 had the strongest fluorescence intensity when the crystallization temperature reached 1050 °C, Eu^{3+} had the effective excitation wavelength of 415 nm, and the emission wavelength of orange - red light was 591 nm.

Keywords: Feldspar; Glass-ceramic; Fluorescence; Rare earth Eu^{3+}