

兰坪难处理氧化锌矿选冶工艺研究进展*

迟骋, 徐盛明, 王学军, 徐刚

(清华大学核能与新能源技术研究院, 精细陶瓷北京市重点实验室, 北京, 100084)

摘要:简要地回顾了兰坪难处理氧化锌矿的选、冶工艺研究现状, 并根据其最新的工艺研究结果, 指出了对该矿石采用选—冶联合处理工艺的优越性。

关键词:兰坪氧化锌矿; 浮选; 浸出; 联合工艺

中图分类号:TD923; TF111.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2011)06-0097-05

Advance on Flotation-hydrometallurgical Processes for Refractory Zinc

Oxide Ore in Lanping Lead-Zinc Mine

CHI Cheng, XU Sheng-ming, WANG Xue-jun, XU Gang

(Institute of Nuclear and New Energy Technology; Beijing Key Lab of Fine Ceramics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Flotation-hydrometallurgical processes for refractory zinc oxide ore in Lanping Lead-Zinc Mine were reviewed. And a choice principle-based on the current experimental results for the treatment process of the zinc ore was also suggested.

Key words: Lanping zinc oxide ore; flotation; leaching; combination process

兰坪铅锌矿储量在1 000万吨以上, 是我国最大的铅锌矿床^[1]。该矿具有储量大、金属品位高、储量集中、埋藏浅等优点, 同时也存在一些缺点。兰坪矿区氧化程度较高, 硫化矿仅占总矿量的44.6%, 这是兰坪矿区资源利用率低的主要原因。另外矿石中含有大量极易泥化的褐土、铅矾, 同时还含有相当量的可溶性盐^[2], 都严重影响选别效果。据统计, 兰坪矿区总矿量的40%为低品位氧化矿和混合矿, 处理难度很大。

很多学者针对兰坪氧化锌矿的特点, 进行了处理工艺的研究, 主要分为选矿工艺和冶金工艺两大类。选矿是将目标矿物和脉石分离的过程, 目前应用最广泛的是浮选法, 采用优先浮选的工艺先浮硫化矿, 再浮氧化矿; 冶金手段主要包括火法和湿法,

其中火法工艺因为能耗高、效率低, 已逐渐被淘汰, 湿法工艺又分酸浸和碱浸两种, 各自适用于不同种类的矿石。本文对上述工艺研究进行综述, 并根据研究的进展, 提出可能的研究方向建议。

1 选矿工艺

1.1 优先浮选

浮选法经济、简便, 是氧化锌矿处理的首选富集方法。处理氧化锌矿的浮选方法包括: 硫化—胺浮选法、硫化—黄药浮选法、螯合剂—中性油浮选法等, 其中硫化—胺法应用较广。工业应用一般采用先浮硫化矿、再浮氧化矿的优先浮选流程。

* 收稿日期: 2011-05-20; 修回日期: 2011-08-24

基金项目: 国家重点基础研究计划课题(2007CB613506, 2007CB613505)资助

作者简介: 迟骋(1986-), 男, 山东威海人, 硕士研究生, 研究方向: 化工冶金。通讯联系人: 徐盛明, 教授, 博士生导师。

李绍云等^[3]从流程方案、设备配置、技术经济三方面对兰坪铅锌矿的不同浮选流程进行了分析比较,并对磨矿细度、脱泥工艺、矿泥处理等条件进行优化,取消了氧化铅的浮选,最终确定了较为合理的选矿流程。该流程按照硫化铅—硫化锌—脱泥—氧化锌的顺序进行浮选,得到的硫化锌精矿品位 55.54%,氧化锌精矿品位 36.28%,锌精矿回收率为 76.32%。

张心平等^[4]在兰坪矿传统的浮选方法基础上,制订了优先浮选新工艺,采用 PN 作为新型捕收剂,用抑制剂 BD1、BD2 与六偏磷酸钠共同作用,强化了对脉石、黏土等的抑制,改善了浮选效果。该流程所得的锌总回收率为 80.17%,并且降低了总药剂用量。

根据兰坪铅锌矿矿物岩性的不同可分为灰岩型和砂岩型两类,需要区别对待。李学清^[5]用优先浮选法进行了不同类型矿石的连选试验和小型试验,结果表明,单一北厂砂岩以及北厂砂岩、架崖山灰岩按 1:1.5 比例混合的混合矿可选性良好,单一架崖山灰岩可选性较差。汪兆龙等^[6]对灰岩矿和砂岩矿的选矿进行了扩大试验,灰岩矿采用重介质分选—浮选流程,锌回收率达 80.18%;砂岩矿采用浮选流程,在原矿品位较低(5.21%)的情况下获得锌回收率 67.14%的结果。张心平等^[7]研究了砂岩、灰岩 1:1.5 混合矿的低温浮选工艺,指出使用 TA 和 BK 的复合捕收剂可以在较低温度下(18~20℃)较好地浮选氧化锌,锌精矿品位为 31.77%,锌回收率 73.41%,对比试验证明该复合药剂浮选效果优于常规药剂十八胺,且无需加温。针对精矿氧化锌品位较低的问题,提出加入适量 WG 药剂的方法以提高氧化锌精矿品位和浮选效率。

1.2 矿泥处理

浮选过程中的矿泥包括天然的一次矿泥和处理过程中产生的二次矿泥。矿泥对浮选过程有很大的影响,主要表现在:污染氧化锌矿表面,改变其表面性质;罩盖矿物表面,阻碍目的矿物与捕收剂的结合及目的矿物表面的捕收剂与气泡发生作用;与浮选药剂结合,增大药耗。故一般流程在浮选前均需对矿泥进行脱除,而脱除矿泥又必然导致矿泥中的金属无法回收。

蒋明华等^[8]对兰坪氧化矿进行了 500 t/d 的工

业试验,锌总回收率仅为 56.79%。经分析发现,进入氧化锌浮选作业的锌金属量仅占原矿的 65.84%,虽然氧化锌浮选总作业回收率达 80.70%,但 30.22%的金属量在矿泥中损失而无法回收。降低矿泥的产率和回收矿泥中的金属是值得研究的课题。

张曙光等^[9]针对矿泥中的锌损失进行了研究。小型闭路浮选试验中的矿泥产率为 16.14%,Zn 含量 8.79%,其中的金属锌占总锌的 17.76%。为回收矿泥中的锌金属,采用硫酸浸出矿泥,锌的浸出率达 90.44%,占原矿总锌的 16.06%,且浸渣用常规过滤即可处理。采用酸浸法处理矿泥可有效提高锌的回收率至 88.18%。同时作者指出,实际生产中的矿泥量通常会成倍增加,因此该针对矿泥的处理方法值得进一步研究。

为彻底消除脱泥造成的锌损失,有学者提出不脱泥浮选的工艺。王仁东等^[10]通过实验室试验证明新药剂 Pr2000 作为氧化锌矿的捕收剂效果良好,并对云南难选氧化锌矿进行了 150 t/d 的不脱泥工业试验,得到的锌精矿品位 25.59%,回收率 74.31%,工业试验取得成功。李松春^[11]用水玻璃、六偏磷酸钠、D₆ 作为调整剂,采用硫化—胺法不脱泥处理某氧化铅锌矿,得到含锌 36.4%的锌精矿,锌回收率为 83.22%。谭欣等^[12]对云南某砂岩型低品位氧化铅锌矿的选矿新工艺进行了研究,先利用磁选工艺分选出对氧化矿浮选有影响的褐铁矿,后通过调整剂用量的优化,实现了不脱泥浮选,锌总回收率达 82.48%。何晓娟等^[13]在加温条件下,加入氧锌灵作为辅助捕收剂,用硫化—胺法对云南某氧化矿进行浮选,并对脱泥与不脱泥工艺进行了对比。结果表明,脱泥虽然提高了锌精矿品位,但也带走了大量金属锌;不脱泥浮选在精矿品位达到要求的前提下,氧化锌回收率比脱泥浮选高 12.70%,可达到 65.73%。

2 冶金工艺

由于浮选工艺处理氧化锌矿技术难度较大且回收率不高,有学者提出用其它手段,如冶金工艺处理氧化锌矿石,主要分火法和湿法两大类。其中湿法炼锌工艺是目前研究的主要方向。

2.1 火法炼锌工艺

火法炼锌是利用锌的沸点较低(906℃)的特

点,用还原剂将锌从锌的氧化矿物中还原成金属锌,以气态形式挥发出来,从而与其它杂质组分分离的方法。在此过程中镉和铅等易挥发金属也会以气态随锌一同进入冷凝系统,成为锌产品中的杂质。为了去除杂质,需要增加蒸馏过程用以提纯,最终浇铸成锌锭,成为产品。

王树楷等^[14]基于兰坪地区缺乏冶金燃料及还原剂却有丰富电力资源的考虑,采用电炉低温还原铅、高温蒸馏锌的工艺处理兰坪氧化铅锌矿,对影响金属回收率的各项因素和设备操作制度等进行了研究。结果表明该法在2 h内可以使70%的锌蒸出,以ZnO单体形态进入收尘阶段。延长作业时间可以提高锌回收率,但会导致成本上升。

火法工艺由于能耗高、效率低、环境污染严重、兰坪地区缺乏燃料及还原剂等原因,在兰坪氧化锌矿的处理中应用较少。

2.2 湿法炼锌工艺

与火法炼锌工艺相比,湿法炼锌具有产品质量好、锌回收率高等诸多优点,在锌冶炼中占据主导地位,目前用湿法炼锌工艺生产的锌占世界锌产量的80%~90%。湿法炼锌工艺包括酸法浸出和碱法浸出。酸法浸出在氧化锌矿的处理中有较多的研究^[15~17],但由于兰坪氧化锌矿具有高硅、高铁、高碱性脉石的特点,用酸浸法处理会产生浸出液难过滤、难除杂、碱性脉石大量耗酸等问题,处理技术难度大,难以产生经济效益。而碱法浸出中的氨浸法由于浸出选择性好、浸出液易净化、固液分离容易等优点^[18],已逐渐应用于氧化锌矿处理^[19,20]。氨浸法的原理是利用锌的两性,用氨水和铵盐(NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 等)作浸出剂,使锌以锌氨络离子的形式溶出。

李志华等^[21]对兰坪难选氧化锌矿的氨浸动力学进行了研究,指出氨浸过程属于不生成固体产物层的“未反应核缩减型”模型,表观活化能为7.05 kJ/mol,浸出过程为边界层控制,提高氨水浓度、降低矿石粒度可以加速反应的进行。

DING Zhi-ying等^[22]利用氨浸方法处理兰坪异极矿,考察了氨—铵盐比例、颗粒比表面积、铵盐阴离子类型、氨浸温度和总氨浓度对试验的影响,结果表明,锌的浸出率随着颗粒比表面积、浸出温度和总氨浓度的升高而升高。另外铵盐的阴离子类型对

反应过程也有显著的影响,几种铵盐对反应促进作用的顺序为 $\text{NH}_4\text{HCO}_3 < \text{NH}_4\text{NO}_3 < (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 < (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 < \text{NH}_4\text{Cl}$ 。作者还指出该过程为化学反应控制,活化能为57.6 kJ/mol。

刘三军等^[23]研究了用NaOH体系和氨—碳铵体系浸出兰坪氧化锌矿,氨—碳铵体系的研究结果表明在浸出剂浓度5 mol/L、温度25℃、液固比15:1的条件下浸出1 h,锌的浸出率可以达到91.3%。

王瑞祥等^[24]进行了低品位氧化锌的 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系浸出研究,在最优条件下浸出率可以达到88.9%,杂质离子含量较少,经锌粉一次除杂后进行电积,电流效率为96.35%,得到的电锌中锌质量分数为99.999%,电解液补充氨后返回浸出循环利用。

FENG Lin-yong等^[25]将兰坪氧化锌矿与5%的水泥混合,制粒并固化用于氨浸。试验考察了浸出剂浓度、pH、固化时间、初始锌浓度等对浸出的影响,结果表明,固化时间3天的颗粒浸出率可达92.2%。动力学研究证明该氨浸过程受到浸出溶剂通过脉石层的扩散控制。

ZHANG Yu-mei等^[26]研究了超声波对兰坪氧化锌矿氨浸过程的影响,结果表明超声波辐射明显缩短了反应时间,有超声波辐射时Zn浸出率达到61.8%仅需20 min,比无超声波辐射缩短了60 min。另外反应温度、浸出剂浓度、氨—铵盐比等对该强化过程有显著影响。采用超声波辐射可望降低氨浸过程的反应温度和浸出剂浓度,且对锌的浸出具有较高选择性。

YUAN Tie-chui等^[27]对云南兰坪异极矿的氨法浸出工艺进行了研究,指出采用干磨和化学机械研磨(研磨和氨浸过程合为一步)会对矿物的粒度分布和晶型结构产生影响,进而影响锌的浸出率。另外延长磨矿时间会提高浸出率,并且化学机械活化研磨效果要优于干磨。

3 联合工艺

兰坪氧化锌矿矿物组成复杂、氧化程度高,且有相当量的矿石以混合矿的形式存在。单一的浮选、浸出、重选等流程难以妥善处理混合矿中以不同形态存在的金属锌。有学者针对云南兰坪矿石的特点,进行了重选—浮选、磁选—浮选、浸出—浮选等联合流程工艺的研究,取得了良好的效果。

严小陵等^[28]研究了兰坪架崖山南部矿段的处理工艺,对浮选、重选、重介质预选—混合浮选、重介质预选—分别浮选四个流程进行了考察,结果证明先重介质预选后浮选的两个流程结果令人满意,使架崖山氧化矿金属回收率超过 80%。两个方案的选别指标大致相同,在流程、选矿成本等方面有所差别。

汪兆龙^[29]分析了兰坪灰岩矿石的重选情况,采用重选—浮选联合流程弥补了重选和浮选各自的不足,通过重选工艺可得到优质精矿和低品位尾矿,浮选工艺可以回收褐铁矿中的金属,减少矿泥造成的金属损失,提高回收率。

周廷熙^[30]总结了兰坪氧化矿难选的原因,提出了一种处理兰坪铅锌矿的选矿—冶炼联合处理工艺新方案。该工艺首先进行重介质脱废,尽可能脱除灰岩型矿石中的钙、镁废石;然后将 -1 mm 灰岩氧化矿、砂岩氧化矿与重产品合并进行硫化矿浮选;最后用酸浸—溶剂萃取工艺处理氧化矿。该法可将锌回收率提高到 90% 以上,并且有利于工程化。

王玉芳等^[31]针对兰坪某灰岩氧化矿品位低、氧化不完全的特点,提出了原矿直接氨浸、浸出渣浮选的工艺流程。考察了氨水浓度、浸出时间、碳酸铵用量等对浸出的影响,在最优条件下氨性搅拌浸出的锌浸出率可达 67% 以上;浸出渣分两种流程进行浮选,浮选结果的对比表明,方案 1 效果较好,浮选的锌精矿品位为 7.61%,总锌回收率为 84.03%。

笔者^[32]对兰坪某难选混合矿进行了处理工艺的小型实验室研究,物相分析表明该矿氧化率仅为 61% 左右。单一的浮选或者氨浸工艺均无法全面回收混合矿中的锌。采用浮选和氨浸的联合流程对该矿进行处理,结果表明:先浮选后氨浸工艺的处理效果优于先氨浸后浮选;浮选阶段一步粗选可以得到锌品位和回收率分别为 31.47% 和 35.94% 的硫化锌精矿;氨浸阶段可以得到锌回收率为 53.66% 的浸出液,并可通过循环浸出提高浸出液锌浓度;该工艺总锌回收率为 89.60%。

4 结语

兰坪铅锌矿矿物种类复杂,嵌布粒度细,风化、泥化严重,处理难度较大。其中硫化锌矿因较易选别而作为工业炼锌的主要原料被大量开采,储量日益减少。大量低品位氧化矿和混合矿尚未得到有效

利用,这部分矿石的处理工艺是目前研究的重点和难点。

浮选法成本低廉,应用最广。但对某些难选氧化矿来说,尽管经过了很多的研究和改进,仍存在回收率不高、矿泥难以处理等问题;重选、磁选、浸出等工艺对某些特定矿石处理结果较好,但单独处理混合矿的效果不理想,很多研究停留在实验室阶段。选—冶联合工艺通过不同工艺之间的结合,取长补短形成优势互补,可以弥补单一工艺存在的一些缺点,综合处理效果较好、针对性强,可能是兰坪矿物处理工艺未来研究的发展方向。

参考文献:

- [1] 张俊辉. 浅谈氧化铅锌矿的浮选现状[J]. 四川有色金属, 2004(4): 13-17+22.
- [2] 梁冬云, 何晓娟, 徐晓萍, 等. 兰坪氧化铅锌矿石中石膏的发现以及对选矿工艺的影响[J]. 有色金属(选矿部分), 2005(5): 1-3.
- [3] 李绍云. 兰坪铅锌矿选矿工艺流程的设计[J]. 云南冶金, 2001, 30(5): 14-20.
- [4] 张心平, 周秀英, 王淑秋, 等. 兰坪氧化铅锌矿浮选新工艺研究[J]. 矿冶, 1995, 4(3): 38-43.
- [5] 李学清. 兰坪难选氧化铅锌矿选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2003(1): 1-2, 13.
- [6] 汪兆龙, 严小陵. 兰坪铅锌矿选矿扩大试验[J]. 云南冶金, 2003, 32(S1): 70-74.
- [7] 张心平, 邵广全, 吴沛然, 等. 氧化铅锌矿石低温浮选工艺研究[J]. 矿冶, 2003, 12(1): 21-25, 47.
- [8] 蒋明华, 杨世中, 杨建宇. 兰坪铅锌矿氧化矿选矿工业试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2007(3): 5-7.
- [9] 张曙光, 李晓阳, 张杰. 兰坪难选氧化铅锌矿浮选工艺研究[J]. 云南冶金, 2005, 34(5): 11-13, 27.
- [10] 王仁东, 杨小峰, 邓毅, 等. 氧化锌矿全泥浮选新药剂工业试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2008(3): 46-48.
- [11] 李松春. 某氧化铅锌矿选矿试验研究与生产实践[J]. 有色矿山, 2002, 31(2): 25-28.
- [12] 谭欣, 何发钰, 吴卫国, 等. 某砂岩型低品位氧化铅锌矿选矿工艺[J]. 有色金属, 2010, 62(3): 115-122.
- [13] 何晓娟, 徐晓萍, 付广钦. 云南某难选氧化铅锌矿浮选试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2010(6): 16-19.
- [14] 王树楷, 邓白刚, 朱广会. 电炉熔炼法处理兰坪氧化铅锌矿[J]. 有色冶炼, 1986(1): 15-23.
- [15] 李存兄, 魏昶, 樊刚, 等. 高硅氧化锌矿加压酸浸处理

- [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(9): 1678 - 1683.
- [16] 谢美求, 陈志飞, 冯剑, 等. 氧化锌矿湿法浸出提锌工艺研究[J]. 矿冶工程, 2004, 24(1): 67 - 69.
- [17] 蓝卓越, 胡岳华, 黎维中. 低品位氧化锌矿硫酸浸出工艺研究[J]. 矿冶工程, 2002, 22(3): 63 - 65.
- [18] HARVEY T G. The hydrometallurgical extraction of zinc by ammonium carbonate: A review of the Schnabel process [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2006, 27(4): 231 - 279.
- [19] MOGHADDAM J, SARRAFAMMOORY R, YAMINI Y, ABDOLLAHY M. Determination of the optimum conditions for the leaching of nonsulfide zinc ores (high - SiO_2) in ammonium carbonate media[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44(24): 8952 - 8958.
- [20] YANG Sheng - hai, TANG Mo - tang. Thermodynamics of $\text{Zn(II)} - \text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2000, 10(6): 830 - 833.
- [21] 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, 32(4): 22 - 24.
- [22] DING Zhi - ying, YIN Zhou - lan, HU Hui - ping, et al. Dissolution kinetics of zinc silicate (hemimorphite) in ammoniacal solution [J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(2): 201 - 206.
- [23] 刘三军, 欧乐明, 冯其明. 氧化锌矿的碱法浸出研究[J]. 矿产保护与利用, 2004(4): 39 - 43.
- [24] 王瑞祥, 唐漠堂, 刘维, 等. $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系浸出低品位氧化锌矿制取电锌[J]. 过程工程学报, 2008, 8(S1): 219 - 222.
- [25] FENG Lin - yong, YANG Xian - wan, SHEN Qing - feng, et al. Pelletizing and alkaline leaching of powdery low grade zinc oxide ores[J]. Hydrometallurgy, 2007, 89(3 - 4): 305 - 310.
- [26] ZHANG Yu - mei, LI Jie, CHEN Qi - yuan, et al. Influence of ultrasonic irradiation on ammonia leaching of zinc from low - grade oxide zinc ore[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(5): 960 - 966.
- [27] YUAN Tie - chui, CAO Qin - yuan, LI Jie. Effects of mechanical activation on physicochemical properties and alkaline leaching of hemimorphite [J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(2): 136 - 141.
- [28] 严小陵, 汪兆龙. 兰坪铅锌矿架崖山南部矿段矿石合理选矿工艺流程研究[J]. 云南冶金, 1987(1): 28 - 33, 37.
- [29] 汪兆龙. 兰坪铅锌矿灰岩氧化矿石重选工艺研究的进展[J]. 有色金属(选矿部分), 1997(4): 6 - 11.
- [30] 周廷熙. 兰坪氧化铅锌矿的处理工艺探讨[J]. 国外金属矿选矿, 2004(4): 10 - 13, 18.
- [31] 王玉芳, 谭欣, 王海北, 等. 低品位氧化锌矿处理新工艺研究[J]. 矿冶, 2010, 19(1): 44 - 46, 56.
- [32] 迟骋. 兰坪难选氧化锌矿的选冶新工艺研究[D]. 北京: 清华大学, 2011.