



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108950241 A

(43)申请公布日 2018.12.07

(21)申请号 201810817296.4

(22)申请日 2018.07.24

(71)申请人 重庆东群科技有限公司

地址 400000 重庆市南岸区江溪路33号

(72)发明人 岳辉伟 李世川 龙忠祥 蒋涛
刘权锋

(51)Int.Cl.

G22B 19/20(2006.01)

G22B 3/14(2006.01)

G22B 3/44(2006.01)

G22B 19/34(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

一种利用含锌原矿生产氧化锌的方法

(57)摘要

本公开涉及一种利用含锌原矿生产氧化锌的方法,包括浸提步骤、任选的净化步骤、脱碳步骤、锌酸钡合成步骤、任选的漂洗步骤、煅烧步骤、钡锌分离步骤。本公开的方法将湿法浸出与合成工艺结合,实现超低品位锌矿的经济环保利用,适用范围广,无需蒸氨,简便易行,大大降低了工艺的能耗,还避免了蒸氨导致的水处理压力、高温高压安全隐患和设备腐蚀等多方面的问题,解决了氨循环工艺中因蒸汽带入富余水量影响工艺水平衡而面临的环保问题,解决了工艺回收率及精品品位问题,污染小,辅助物料可循环,首次实现了锌氨环境下的锌酸钡合成,并经由锌酸钡生产出氧化锌产品。

1. 一种利用含锌原矿生产氧化锌的方法,其特征在于,所述利用含锌原矿生产氧化锌的方法包括以下步骤:

浸提步骤:将磨细后的含锌原矿与浸提剂混合搅拌,然后过滤,得到浸出液,其中,所述浸提剂为氨和碳酸氢铵的混合水溶液,或氨和碳酸铵的混合水溶液,或氨、碳酸氢铵和碳酸铵的混合水溶液;

任选地,对所述浸提步骤中得到的浸出液进行净化;

脱碳步骤:向所述浸出液中加入氧化钙和/或氢氧化钙,搅拌,然后过滤,得到第一固体和第一滤液;

锌酸钡合成步骤:向所述第一滤液加入氢氧化钡和/或氧化钡,搅拌,然后过滤,得到第二固体和第二滤液;

任选地,用水漂洗所述第二固体;

煅烧步骤:取所述第二固体进行煅烧,煅烧温度为150~1050℃,优选150~350℃;

钡锌分离步骤:将所述煅烧步骤得到的煅烧产物与水混合,搅拌,过滤,得到第三固体和第三滤液,将所述第三固体干燥,得到氧化锌产品。

2. 根据权利要求1所述的利用含锌原矿生产氧化锌的方法,其特征在于,

所述浸提剂中的总氨的质量浓度为5%~15%,所述浸提剂中的有效碳酸根的摩尔浓度为:

$$C_{\text{浸提剂碳酸根}} = (n_{\text{原矿总锌}} - n_{\text{原矿碳酸锌}}) \times a / V_{\text{浸提剂}}$$

其中,

$C_{\text{浸提剂碳酸根}}$ 为所述浸提剂中的有效碳酸根的摩尔浓度,

$n_{\text{原矿总锌}}$ 为所述含锌原矿中的锌元素的物质的量,

$n_{\text{原矿碳酸锌}}$ 为所述含锌原矿中的碳酸锌的物质的量,

$V_{\text{浸提剂}}$ 为所述浸提剂的体积,

a 的取值范围为100%~600%,优选150%~250%。

3. 根据权利要求1或2所述的利用含锌原矿生产氧化锌的方法,其特征在于,在所述浸提步骤得到的所述浸出液中,锌氨络离子的浓度(以锌元素的质量计)为10~25g/L。

4. 根据权利要求1至3任一项所述的利用含锌原矿生产氧化锌的方法,其特征在于,在所述浸提步骤中,将过滤得到的所述浸出液中的锌氨络离子的浓度(以锌元素的质量计)调节为10~25g/L。

5. 根据权利要求1至4任一项所述的利用含锌原矿生产氧化锌的方法,其特征在于,在所述脱碳步骤中加入的氧化钙和/或氢氧化钙的物质的量为所述浸出液中的有效碳酸根的物质的量的100%至130%,优选100%至110%。

6. 根据权利要求1至5任一项所述的利用含锌原矿生产氧化锌的方法,其特征在于,在所述锌酸钡合成步骤中,向所述第一滤液中加入氢氧化钡和/或氧化钡的物质的量与第一滤液中锌氨络离子的物质的量之比为1~1.2:2,优选1~1.1:2。

7. 根据权利要求1至6任一项所述的利用含锌原矿生产氧化锌的方法,其特征在于,向所述锌酸钡合成步骤得到的所述第二滤液通入二氧化碳,将通入了二氧化碳的第二滤液作为浸提剂,循环用于含锌原矿的浸提。

8. 根据权利要求1至7任一项所述的利用含锌原矿生产氧化锌的方法,其特征在于,所

述锌酸钡合成步骤的反应温度为15~90℃,优选30~60℃,或者优选15~25℃。

9. 根据权利要求1至8任一项所述的利用含锌原矿生产氧化锌的方法,其特征在于,在所述钡锌分离步骤中,向所述第三滤液通入二氧化碳,得到碳酸钡沉淀。

一种利用含锌原矿生产氧化锌的方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机化工技术领域,涉及低品位含锌原矿的资源化利用,特别涉及一种利用低品位氧化锌原矿生产氧化锌的方法。

背景技术

[0002] 我国锌的生产与消耗均居全球首位,国内锌资源不能满足生产,每年需进口大量的锌原料。我国是一个氧化锌资源比较丰富的国家,我国氧化锌矿中锌金属储量约为2800万吨,约占世界氧化锌矿中锌金属储量的27.7%。我国氧化锌矿总体上锌品位低,平均品位不足5%,目前尚不能经济利用的呆矿、贫矿储量占了绝大部分,其中现堆存含氧化锌3%~5%的采矿尾矿及选矿尾矿上亿吨。

[0003] 因此,高效开发利用低品位氧化锌矿资源,对于缓解国内锌原料供给不足的问题具有重要的战略意义。

[0004] 低品位氧化锌矿利用的主要工艺包括:火法生产次氧化锌,由于该工艺的高能耗与高污染,为国家产业政策所限制。

[0005] 浮选是目前处理氧化锌矿的主要工艺,但就氧化锌浮选工艺而言,国外氧化锌矿选别指标为:锌品位36%~40%,回收率60%~70%,最高达78%;我国氧化锌矿选别指标为:锌品位35%~38%,回收率平均为68%,最高达73%。因此选矿回收率低,精矿品位低等问题是国内外氧化锌矿选矿存在的共性问题,同时浮选氧化锌需要加入大量硫化钠进行硫化处理,硫化包裹后的锌需要经火法或加压氧化二次处理后才能直接作为生产金属锌或生产氧化锌的原料。

[0006] 就锌矿的湿法提取而言,现有技术中主要有硫酸浸出法、氯化钙法、氯化铵法等。硫酸浸出法选择性低,会将矿石中的可溶硅大量浸出,生成的胶态硅难以过滤,且酸浸法生成大量硫酸盐渣,造成极大的环保处理压力;硫酸浸出也无法有效地对矿石中的硅酸锌、铁酸锌等成分进行处理。氯化钙法无法有效处理原矿中硅酸锌、铁酸锌等成分的浸出,且浸出率不理想,需要高温浸出,综合经济效益不佳。而在氯化铵法中,对原矿进行浸出后,从浸出液中回收锌成分的过程非常困难,不适于工业应用。

[0007] 因此,现有的工艺对低品位含锌原矿的利用尚不能令人满意。

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 目前低品位氧化锌矿利用的工艺存在耗能高、选矿回收率低、造成严重环境污染、经济价值低等问题。本发明通过对氧化锌矿处理工艺的改进,解决氧化锌矿利用中存在的上述问题。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 为解决现有技术存在的问题,本公开提供一种利用含锌原矿生产氧化锌的方法,包括以下步骤:

[0012] 浸提步骤:将磨细后的含锌原矿与浸提剂混合搅拌,然后过滤,得到浸出液,其中,所述浸提剂为氨和碳酸氢铵的混合水溶液,或氨和碳酸铵的混合水溶液,或氨、碳酸氢铵和碳酸铵的混合水溶液;

[0013] 任选地,对所述浸提步骤中得到的浸出液进行净化;

[0014] 脱碳步骤:向所述浸出液中加入氧化钙和/或氢氧化钙,搅拌,然后过滤,得到第一固体和第一滤液;

[0015] 锌酸钡合成步骤:向所述第一滤液加入氢氧化钡和/或氧化钡,搅拌,然后过滤,得到第二固体和第二滤液;

[0016] 任选地,用水漂洗所述第二固体;

[0017] 煅烧步骤:取所述第二固体进行煅烧,煅烧温度为150~1050℃,优选150~350℃;

[0018] 钡锌分离步骤:将所述煅烧步骤得到的煅烧产物与水混合,搅拌,过滤,得到第三固体和第三滤液,将所述第三固体干燥,得到氧化锌产品。

[0019] 在本公开进一步的实施方案提供的利用含锌原矿生产氧化锌的方法中,所述浸提剂中的总氨的质量浓度为5%~15%,所述浸提剂中的有效碳酸根的摩尔浓度为:

$$[0020] \quad C_{\text{浸提剂碳酸根}} = (n_{\text{原矿总锌}} - n_{\text{原矿碳酸锌}}) \times a / V_{\text{浸提剂}}$$

[0021] 其中,

[0022] $C_{\text{浸提剂碳酸根}}$ 为所述浸提剂中的有效碳酸根的摩尔浓度,

[0023] $n_{\text{原矿总锌}}$ 为所述含锌原矿中的锌元素的物质的量,

[0024] $n_{\text{原矿碳酸锌}}$ 为所述含锌原矿中的碳酸锌的物质的量,

[0025] $V_{\text{浸提剂}}$ 为所述浸提剂的体积,

[0026] a 的取值范围为100%~600%,优选150%~250%。

[0027] 在本公开进一步的实施方案提供的利用含锌原矿生产氧化锌的方法中,在所述浸提步骤得到的所述浸出液中,锌氨络离子的浓度(以锌元素的质量计)为10~25g/L。

[0028] 在本公开进一步的实施方案提供的利用含锌原矿生产氧化锌的方法中,在所述浸提步骤中,将过滤得到的所述浸出液中的锌氨络离子的浓度(以锌元素的质量计)调节为10~25g/L。

[0029] 在本公开进一步的实施方案提供的利用含锌原矿生产氧化锌的方法中,在所述脱碳步骤中加入的氧化钙和/或氢氧化钙的物质的量为所述浸出液中的有效碳酸根的物质的量的100%至130%,优选100%至110%。

[0030] 在本公开进一步的实施方案提供的利用含锌原矿生产氧化锌的方法中,在所述锌酸钡合成步骤中,向所述第一滤液中加入氢氧化钡和/或氧化钡的物质的量与第一滤液中锌氨络离子的物质的量之比为1~1.2:2,优选1~1.1:2。

[0031] 在本公开进一步的实施方案提供的利用含锌原矿生产氧化锌的方法中,向所述锌酸钡合成步骤得到的所述第二滤液通入二氧化碳,将通入了二氧化碳的第二滤液作为浸提剂,循环用于含锌原矿的浸提。

[0032] 在本公开进一步的实施方案提供的利用含锌原矿生产氧化锌的方法中,所述锌酸钡合成步骤的反应温度为15~90℃,优选30~60℃,或者优选15~25℃。

[0033] 在本公开进一步的实施方案提供的利用含锌原矿生产氧化锌的方法中,在所述钡锌分离步骤中,向所述第三滤液通入二氧化碳,得到碳酸钡沉淀。

[0034] 发明的效果

[0035] 本公开实现了以下一方面或多方面的有利技术效果：

[0036] 1) 将湿法浸出与合成工艺结合,实现超低品位锌矿的经济环保利用。

[0037] 2) 本公开的方法适用范围广,氨-碳铵浸出体系可以有效地对多种形式的含锌原矿进行提取和利用。

[0038] 3) 打破传统氨-碳铵法锌络合浸提工艺通过加热蒸发氨而破坏络合环境实现锌离子结晶分离的固有方法,本申请创造性地向碳铵-锌氨络合物体系中加入氧化钡或氢氧化钡,使锌氨络离子-锌离子-锌酸钡的平衡发生移动,在不破坏溶液氨环境的前提下通过平衡移动原理实现锌元素的选择性结晶分离,避免现有加热蒸氨法破坏氨环境导致杂质大量共沉淀的现象。本公开的工艺无需蒸氨,简便易行,大大降低了工艺的能耗,还避免了蒸氨导致的水处理压力、高温高压安全隐患和设备腐蚀等多方面的问题。

[0039] 4) 通过碳酸根的循环实现锌的浸出及分离,解决氨循环工艺中因蒸汽带入富余水量影响工艺水平衡而面临的环保问题。

[0040] 5) 相对于氧化锌浮选工艺,本公开的方法解决了工艺回收率及精品品位问题,所得的产物可直接作为产品,也可作为工业原料。

[0041] 6) 本公开的方法污染小,辅助物料可循环,解决了现有的氧化锌处理工艺辅助原料带来的环境污染的问题。

[0042] 7) 本公开首次实现了锌氨环境下的锌酸钡合成,并经由锌酸钡生产出氧化锌产品;从锌氨络离子合成锌酸钡的反应选择性高,简单快速。

具体实施方式

[0043] 以下将详细说明本公开的各种示例性实施例、特征和方面。在这里专用的词“示例性”意为“用作例子、实施例或说明性”。这里作为“示例性”所说明的任何实施例不必解释为优于或好于其它实施例。

[0044] 另外,为了更好地说明本公开,在下文的具体实施方式中给出了众多的具体细节。在一些实例中,对于本领域技术人员熟知的方法、手段、试剂和设备未作详细描述,但本领域技术人员可以根据本领域的一般知识实现本公开的技术方案。

[0045] 本公开的方法的适用范围没有特别限定,可广泛适用于各种含锌原矿的利用。在以低品位氧化锌原矿为生产原料时,本文公开的方法的优点特别突出。例如,低品位含锌原矿可以是含锌量在3%~15%的含锌原矿;特别地,在本公开之前,含锌量在3%~6%的含锌原矿(贫矿、选矿尾矿)大量堆存,现有的各种工艺对无法对其实现有经济价值的利用,造成很大的处理压力,而本公开的方法不仅在技术上实现了对此类低品位含锌原矿的有效的利用,而且工艺简便易行,成本低廉,具有很高的经济价值。

[0046] 在本公开中,含锌原矿中锌成分的存在形式没有特别限制,例如锌成分可以以包括但不限于氧化锌、碳酸锌、硅酸锌等的一种或多种形式存在。

[0047] 名词解释

[0048] 在本文中,除非另有说明,“碳酸氨合锌”是锌氨络离子与碳酸根形成的化合物的总称,包括 $[Zn(NH_3)_4]CO_3$ (碳酸四氨合锌)、 $[Zn(NH_3)_3]CO_3$ (碳酸三氨合锌)、 $[Zn(NH_3)_2]CO_3$ (碳酸二氨合锌)、 $[Zn(NH_3)]CO_3$ (碳酸一氨合锌)等。

[0049] 在本文中,除非另有说明,“锌氨络离子”是各级氨合锌络离子的总称,包括 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (四氨合锌离子)、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ (三氨合锌离子)、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ (二氨合锌离子)、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}$ (一氨合锌离子)等。

[0050] 在本文中,除非另有说明,溶液(包括但不限于浸提剂、浸出液等各种液体)中的“有效碳酸根”是指该溶液中碳酸根与碳酸氢根的总和。

[0051] “任选的”或“任选地”表示随后所述的步骤可以进行,或者可以不进行,并且该表述包括随后所述的步骤进行的情形和随后所述的步骤不进行的情形。

[0052] 化学反应式

[0053] 1. 浸提

[0054] a. 氧化锌浸提

[0055] 氨与碳酸氢铵作为浸提剂

[0056] $\text{ZnO} + (i-1)\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_i]\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (i为1至4的整数)

[0057] 氨与碳酸铵作为浸提剂

[0058] $\text{ZnO} + (i-2)\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_i]\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (i为2至4的整数)

[0059] b. 氢氧化锌浸提

[0060] 氨与碳酸氢铵作为浸提剂

[0061] $\text{Zn}(\text{OH})_2 + (i-1)\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_i]\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

[0062] (i为1至4的整数)

[0063] 氨与碳酸铵作为浸提剂

[0064] $\text{Zn}(\text{OH})_2 + (i-2)\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_i]\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

[0065] (i为2至4的整数)

[0066] c. 碳酸锌(菱锌矿)浸提

[0067] $\text{ZnCO}_3 + i\text{NH}_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_i]\text{CO}_3$ (i为1至4的整数)

[0068] d. 硅酸锌浸提

[0069] 氨与碳酸氢铵作为浸提剂

[0070] $\text{ZnSiO}_3 + (i-1)\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_i]\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$

[0071] (i为1至4的整数)

[0072] 氨与碳酸铵作为浸提剂

[0073] $\text{ZnSiO}_3 + (i-2)\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_i]\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$

[0074] (i为2至4的整数)

[0075] 2. 脱碳

[0076] 石灰与水反应

[0077] $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$

[0078] 沉淀

[0079] $\text{Ca}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

[0080] $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{HCO}_3 = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

[0081] $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_i]\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_i](\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3 \downarrow$

[0082] (i为1至4的整数)

[0083] 可能发生的副反应:



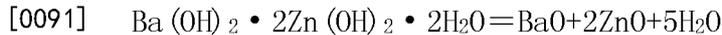
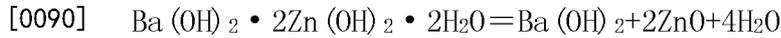
[0085] (i为1至4的整数)

[0086] 3. 锌酸钡合成



[0088] (i为1至4的整数)

[0089] 4. 煅烧



[0092] 具体工艺步骤

[0093] 步骤1浸提

[0094] 将磨细后的低品位含锌原矿与配制好的浸提剂按一定比例混合进行搅拌浸出。浸提剂可以选自：氨和碳酸氢铵的混合水溶液；氨和碳酸铵的混合水溶液；氨、碳酸氢铵和碳酸铵的混合水溶液。

[0095] 浸提剂中的总氨浓度和有效碳酸根浓度没有特别限制，本领域技术人员可根据原矿成分、品位等因素，结合实际需要进行选择。

[0096] 在优选的方案中，浸提剂中总氨的质量浓度为5%~15%，更优选6%~8%，优选的浓度范围可达到充分的浸提效果，又避免过多的氨造成浪费和环保问题。

[0097] 在优选的方案中，浸提剂中有效碳酸根的量是在络合锌理论碳酸根耗用量减去原料中碳酸锌带入的碳酸根量所得之差的基础上增加0~500%，更优选浸提剂中有效碳酸根的量在络合锌理论碳酸根耗用量减去原料中碳酸锌带入的碳酸根量所得之差的基础上增加50%~150%。络合锌理论碳酸根耗用量是指将原矿中的锌元素完全转化为碳酸氨合锌所耗用的碳酸根的量。因此，浸提剂中有效碳酸根的摩尔浓度可以按下式计算：

[0098] $C_{\text{浸提剂碳酸根}} = (n_{\text{原矿总锌}} - n_{\text{原矿碳酸锌}}) \times a / V_{\text{浸提剂}}$

[0099] 其中， $C_{\text{浸提剂碳酸根}}$ 为浸提剂中有效碳酸根的摩尔浓度， $n_{\text{原矿总锌}}$ 为含锌原矿中的锌元素的物质的量， $n_{\text{原矿碳酸锌}}$ 为含锌原矿中的碳酸锌的物质的量， $V_{\text{浸提剂}}$ 为浸提剂体积， a 为系数， a 的取值为100%~600%，优选150%~250%。浸提剂中碳酸根的质量浓度可根据摩尔浓度换算。

[0100] 优选的浸提剂有效碳酸根浓度可使原矿中的锌浸出完全，并且可实现碳酸根在工艺中的循环，又能避免过多的碳酸根对后续工艺处理造成压力。

[0101] 浸提剂与含锌原矿粉的重量比没有特别限制，只要锌成分可以被浸出即可。优选浸提剂与含锌原矿粉的重量比为3:1至5:1，既可得到满意的浸提效果，又避免浸提剂的浪费。

[0102] 浸提的温度没有特别限制，只要使原矿中的锌成分被浸出即可。优选在常温下进行浸提，例如在15~30℃下进行浸提；也可在稍高的温度下(如30~55℃)进行浸提。也可根据实际条件选择合适的温度。

[0103] 将氧化锌原矿与浸提剂混合后进行搅拌，搅拌时间没有特别限制，只要使原矿中的锌成分被浸出即可，优选搅拌时间为1~4小时，更优选1~2小时。

[0104] 在浸提过程中，原矿中的锌元素转化为锌氨络离子(浸提过程中形成的锌氨络离子主要为各级锌氨络离子)，进入液相中。浸提后进行过滤，过滤后得到含有锌氨络离子的

浸出液。浸出液可用于后续的脱碳过程。浸出液中的锌氨络离子浓度没有特别限制,但优选浸出液中的锌氨络离子浓度(以锌元素的质量计)为10~25g/L,可使工艺的处理效率最优,在后续的锌酸钡合成步骤中得到良好的收率和纯度,综合经济效益最佳。如果原始浸出的液体中锌氨络离子浓度不在优选范围内,也可任选地将浸出的液体进行浓缩或稀释,将浸出液中的锌氨络离子浓度调节为优选的10~25g/L范围。

[0105] 步骤2净化

[0106] 步骤2为任选的步骤,在有必要时选择进行步骤2。将浸出液按公知方法进行净化,去除铁、锰、铅、铜等杂质元素。一种示例性的净化方法是添加锌粉进行置换从而除去重金属污染物,但也可以使用其他各种公知的净化方法。净化步骤有助于提高终产品的纯度。

[0107] 步骤3脱碳

[0108] 在脱碳步骤中,向含有锌氨络离子的浸出液中加入氢氧化钙和/或氧化钙,将浸出液中的碳酸根/碳酸氢根转为碳酸钙。如果浸出液中锌氨络离子浓度过高,则有可能同时发生浸出液中锌氨络离子-锌离子-氢氧化锌的平衡移动,极少的一部分锌成分可能以氢氧化锌的形式与碳酸钙共沉淀。

[0109] 在脱碳步骤中,氢氧化钙和/或氧化钙的添加量大致匹配浸出液中有效碳酸根的含量,例如,脱碳步骤加入的氢氧化钙和/或氧化钙的物质的量为浸出液中有效碳酸根的物质的量的100%至130%,更优选100%至110%。适量地添加氢氧化钙和/或氧化钙,有助于控制工艺成本,也有助于改善成品锌产品的纯度和品质。

[0110] 在脱碳步骤中,向浸出液中加入氢氧化钙和/或氧化钙,搅拌进行反应,生成固体沉淀。反应的温度没有特别限制,特别优选在常温下进行反应(例如15~25℃),一方面节约能源,另一方面也减少氨挥发造成的环境污染。搅拌时间没有特别限制,只要获得沉淀即可,优选搅拌1~2小时。

[0111] 搅拌后进行过滤,得到第一固体和第一滤液。第一固体的主要成分为碳酸钙,如果浸出液中锌氨络离子的浓度较高,则第一固体中也可能存在一些与碳酸钙共沉淀的氢氧化锌。第一滤液继续用于后续的锌酸钡合成。第一固体中的碳酸钙则可被煅烧为氧化钙和二氧化碳,实现循环利用。

[0112] 步骤4锌酸钡合成

[0113] 向步骤3得到的第一滤液加入氢氧化钡和/或氧化钡,搅拌进行反应。本步骤中加入的氢氧化钡和/或氧化钡的物质的量与第一滤液中锌氨络离子的物质的量之比优选1~1.2:2,更优选1~1.1:2。反应温度没有特别限制,可以是例如15~90℃,优选20~90℃,进一步优选30~60℃;或者也优选15~25℃的反应温度,该温度范围具有无需加热、节能且减少氨挥发的优点。

[0114] 反应0.5~2小时(优选0.5~1小时)后即可进行过滤,无需长时间的反应和陈化过程。过滤得到以锌酸钡为主要成分的第二固体和第二滤液,可向第二滤液通入二氧化碳,然后循环用于含锌原矿的浸提。

[0115] 步骤5锌酸钡漂洗

[0116] 步骤5为任选的步骤,在有必要时选择进行步骤5。在步骤5中,对于以锌酸钡为主要成分的第二固体,加水进行漂洗,液固比为5~10:1,漂洗次数为1-2次。

[0117] 步骤6煅烧

[0118] 在本步骤中,取第二固体进行煅烧,使锌酸钡分解。煅烧温度为150~1050℃,优选150~350℃。煅烧得到的产物为混合物,如果在150~350℃下煅烧,则煅烧产物主要成分为氧化锌和氢氧化钡;如果在较高的温度下煅烧,则氢氧化钡可能进一步转化为氧化钡。

[0119] 步骤7钡锌分离

[0120] 鉴于氧化锌难溶于水,而氢氧化钡易溶于水(或者氧化钡与水反应生成氢氧化钡而溶于水),故可利用氧化锌与氢氧化钡的水溶解度差,实现氧化锌与氢氧化钡的分离。

[0121] 在本步骤中,将步骤6得到的煅烧产物与水混合,搅拌,过滤,得到第三固体和第三滤液。第三固体的主要成分为氧化锌,第三滤液中的溶质主要为氢氧化钡。将第三固体干燥,得到氧化锌产品。而对于第三滤液,可以向其通入二氧化碳得到碳酸钡沉淀,也可回收第三滤液供其他用途。

[0122] 下面将结合实施例对本公开的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本公开,而不应视为对本公开的范围的限定。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0123] 实施例1

[0124] 云南某地锌矿,锌含量5.6%,原矿氧化率96.3%,该矿中的锌成分以碳酸锌为主要存在形式。

[0125] 取300克含锌原矿,放入900毫升的氨-碳铵混合液(总氨质量浓度10%,碳酸根质量浓度3%)中进行搅拌浸提,浸提温度常温,搅拌时间为2小时,然后进行过滤,过滤后的液体中含锌(以氧化锌当量计)1.632%,液体中碳酸根质量浓度4.23%,增加部分为原矿中的碳酸锌带入。根据检验数据,浸提过程原矿中可溶锌回收率为90.79%,总锌回收率为87.43%。

[0126] 将过滤得到的含有锌氨络离子的浸出液进行净化处理。

[0127] 取600毫升净化后的浸出液,加入14.55克氧化钙,用于沉淀碳酸根,反应1小时后进行过滤。

[0128] 取过滤后的液体500毫升,加入6.6克氧化钡用于锌酸钡的合成,搅拌进行反应,反应1小时后进行过滤,过滤后得到以锌酸钡为主要成分的固体。

[0129] 将锌酸钡固体在105℃下进行干燥2小时,再经300℃煅烧2小时,锌酸钡分解为氧化锌与氢氧化钡。

[0130] 向氧化锌与氢氧化钡加入300倍质量的水,搅拌1小时,然后进行过滤,过滤后的氧化锌在105℃下干燥2小时,进行检验分析,产品中氧化锌的含量为99.73%。

[0131] 实施例2

[0132] 重庆某地锌矿,锌含量4.7%,原矿氧化率95.52%,该矿中的锌成分以硅酸锌为主要存在形式。

[0133] 取300克氧化锌原矿,放入900毫升的氨-碳铵混合液(总氨质量浓度10%,碳酸根质量浓度3%)中进行搅拌浸提,浸提温度常温,搅拌时间为2小时,然后进行过滤,过滤后液体中按氧化锌1.367%,液体中碳酸根质量浓度3.54%,增加部分为原矿中的碳酸锌带入。根据检验数据,浸提过程原矿中可溶锌回收率为91.35%,总锌回收率为87.26%。

[0134] 将过滤得到的含有锌氨络离子的浸出液进行净化处理。

[0135] 取600毫升净化后的浸出液,加入12.18克氧化钙,用于沉淀碳酸根,反应1小时后进行过滤。

[0136] 取过滤后的液体500毫升,加入5.44克氧化钡用于锌酸钡的合成,搅拌进行反应,反应1小时后进行过滤,过滤后得到以锌酸钡为主要成分的固体。

[0137] 将锌酸钡固体在105℃下进行干燥2小时,再经300℃煅烧2小时,锌酸钡分解为氧化锌与氢氧化钡。

[0138] 向氧化锌与氢氧化钡加入300倍质量的水,搅拌1小时,然后进行过滤,过滤后的氧化锌在105℃下干燥2小时进行检验分析,产品中氧化锌的含量为99.56%。

[0139] 以上已经描述了本公开的各实施例,上述说明是示例性的,并非穷尽性的,并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下,对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。本文中所用术语的选择,旨在最好地解释各实施例的原理、实际应用或对市场中的技术改进,或者使本技术领域的其它普通技术人员能理解本文披露的各实施例。