

1. 一种联合处理高硅铁复杂氧化锌贫矿选矿的方法,其特征在于:包括以下工艺步骤:

(1)湿式球磨:氧化锌矿经破碎后,送球磨机进行磨矿,至矿粒度达到 180~200 目占为 80~90% 矿浆,供选矿工序用;

(2)选矿 A:将磨矿处理后调整好矿浆,按 100-500g/t 原矿的量加入分散剂,按 1000-3000g/t 原矿的量加入活化剂,按 50-300g/t 原矿的量加入捕收剂,按 10-100g/t 原矿的量加入起泡剂,得到氧化锌精矿,精矿供浸出用,尾矿进行选铁;

(3)选矿 B:将选矿 A 的尾矿送入湿式磁选系统,得到铁精矿及尾矿,尾矿经过滤后送安全填埋场处置;

(4)浸出:将(1)步骤产出氧化锌精矿与锌电解废液一同投入反应槽内并开启搅拌,控制矿浆液固比:5~8:1,应温度为 60~90℃,搅拌反应时间:90~120min,最后溶液 PH 值逐渐上升,浸出终点 PH 值:1.0-3.5;

反应结束后的浸出液供沉镉工序用,浸出渣送下一步洗渣处理;

(5)沉镉富集:利用(4)步骤浸出液升温后,加入锌粉进行置换镉,温度:60~90℃,按 2-10kg/m³ 溶液的量加锌粉,得到镉渣送综合回收系统回收镉;

(6)洗渣:将(4)步骤的浸出渣与弱酸溶液一同投入反应槽并搅拌,洗渣时间:30~60min,反应温度:50~80℃,洗渣溶液返回湿法球磨,洗后的浸出渣送综合回收系统回收铅、银。

2. 根据权利要求 1 所述的联合处理高硅铁复杂氧化锌贫矿选矿的方法,其特征在于:工序(2)的步骤 A 是采用反浮选方式处理高硅铁复杂氧化锌贫矿,锌重量含量:5-15%,铅重量含量:1-5%,镉重量含量 50-200g/t,锗重量含量 50-150g/t;选矿矿浆浓度:25-35%,PH 值 8-~11,搅拌时间:6~10min;调整剂为石灰、碳酸钠、氢氧化钠中一种或几种;分散剂为六偏磷酸钠、腐殖酸钠中一种;捕收剂为十二~十八胺中一种或混合胺;起泡剂为松醇油;具体药剂种类选择及用量视矿石成分及性质而定。

3. 根据权利要求 1 所述的联合处理高硅铁复杂氧化锌贫矿选矿的方法,其特征在于:工序(2)的步骤 B 的浮选尾矿采取现有技术磁选方式选别铁矿物质。

4. 根据权利要求 1 所述的联合处理高硅铁复杂氧化锌贫矿选矿的方法,其特征在于:(2)步骤的氧化锌精矿作为该工序原料,反应温度为 60~90℃,反应时间:90~120min,浸出终点 PH 值:1.0-3.5,浸出液供沉镉工序用。

5. 根据权利要求 1 所述的联合处理高硅铁复杂氧化锌贫矿选矿的方法,其特征在于:工序(4)步骤浸出液升温到 60~90℃,加入锌粉进行置换镉,按 2-20kg/m³ 溶液的量加锌粉,反应时间:60~120min。

6. 根据权利要求 1 所述的联合处理高硅铁复杂氧化锌贫矿选矿的方法,其特征在于:工序(4)沉镉富集工序,是洗渣溶液返回湿法球磨,洗后的浸出渣送综合回收系统回收铅、银。

一种联合处理高硅铁复杂氧化锌贫矿选矿的方法

技术领域

[0001] 本发明属于选矿技术及湿法冶金技术领域,特别是一种选冶联合处理高硅铁复杂氧化锌贫矿,并充分综合回收有价金属的方法。

背景技术

[0002] 据统计,在我国铅锌储量中,锌平均品位只有 4.66%,中低品位矿床储量基础、储量分别占全国比例的 77.15% 和 77.3%。工业上一般将品位低于 20% 的氧化锌矿称为低品位氧化锌矿,目前开采的矿床,锌平均品位 3.74%,矿石组分复杂,有的入选矿石由 30 多种矿物组成,而且不少矿石嵌布粒度细致,结构构造复杂,属难选矿石类型,给选矿富集带来了困难。由于氧化锌矿品位低,指标不理想,大量氧化锌资源被废弃或成为“呆矿”长期闲置,对于锌矿资源造成了极大的浪费。我国目前可利用的低品位氧化锌资源总量很大,采用直接湿法工艺对低品位氧化锌矿进行回收利用,具有广阔的推广应用前景。氧化锌矿一般都含有较高的硅酸盐类和一部分可溶于稀硫酸的硅酸锌矿和异极矿。如采用通常的火法冶炼,为满足其一定的渣成分,需配加大量的溶剂及消耗大量的燃料。而采用常规的湿法工艺处理,又会生成硅胶影响矿浆的固液分离。为此,如何才能更好的利用高硅氧化锌矿,既保证较高的锌回收率又可以得到较好的液固分离效果,也成了冶金工作者的研究热点。

[0003] 氧化锌矿处理方法主要有选矿和冶金法两大类。选矿法主要以浮选法为主,如硫化—黄药法、硫化—胺法、脂肪酸浮选法等方法。浮选法具有技术成熟、过程稳定的优点,但由于氧化锌矿成分复杂,造成流程复杂、金属回收率低、效益差等问题。氧化锌矿冶金处理方法分为火法和湿法两种,火法如土法炼锌、鼓风炉炼锌、烟化炉富集、铁浴熔融还原法、喷射炼锌法、等离子体法炼锌等方法,但在这些工艺中很多实质上只是锌的富集过程,得到的是粗级氧化锌,而不是金属锌,产出的氧化锌还需要用常规冶炼工艺处理生产金属锌,因此存在工艺复杂、流程长、设备庞大、能耗高、回收率不高,环境污染严重等缺点。并且这些工艺对原料的品位要求较高,还不能适应较低品位的氧化锌矿。湿法又分为酸法和碱法,酸法主要是连续浸出中和絮凝法、结晶除硅法、三分之一法、反浸法,这四种方法的共同之处在于均是采用稀硫酸溶液(或废电解液)直接浸出高硅氧化锌矿,使锌和硅分别以 $ZnSO_4$ 和 H_2SiO_4 形态进入溶液。所不同的是在解决矿浆的过滤问题上方法各异,但浸出过程酸耗均有增加。碱法主要有:氨水法、碳氨法、氯化铵法、 SO_2+NaCl 浸出、苛性钠浸出,但主要以氨法处理较多,氨法具有除杂过程简单、流程短、溶剂可循环利用、原料适应性强等优点,但该方法存在有常压下浸出率不高,氧化锌矿中伴生稀贵有价金属难以回收,造成金属损失的缺点。

[0004] 对于复杂氧化锌矿的处理,长期以来均以选冶分割方式,没有充分考虑选矿与冶炼流程优化组合的合理性,也充分考虑到矿石中锌与其他金属的物性特点,只是单纯考虑利用选矿技术获得高品位精矿,因此造成流程复杂、金属回收率低、效益差等问题。近几年来,国内部分企业株州冶炼厂、祥云飞龙和赤峰红烨公司等一些锌冶炼厂家把氧化锌矿和焙砂混合处理,浸出液经过净化生产电锌,锌金属品位可低至 20% 左右,锌浸出率达 90% 以上,取得较好经济指标。CN200910094204.5 专利也指出了一种选冶联合处理高钙镁低品位

氧铅锌矿的方法,此方法主要适于高钙镁碱性脉石含量高的低品位氧化锌矿,先通过氨浸处理后再选别富集氨浸渣中硫化铅锌矿物。不论直接酸浸法,还是 CN200910094204.5 专利的方法都在选矿和冶炼方面为低品位氧化矿的处理利用提供了新方法和新工艺。但对于高硅铁型复杂低品位氧化锌矿,若采用直接酸浸,易造成酸耗高,溶液中硅铁难处理问题,若采用 CN200910094204.5 专利的方法,则选矿过程硅铁不易分离,影响精矿质量,故仍亦不适用。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种联合处理高硅铁复杂氧化锌贫矿选矿的方法,能够克服现有技术的缺点,工艺生产成本低、综合回收利用率高、投资成本低;不仅能够将锌含量为 5-15% 的矿中回收锌,还可以回收镉、锗、铅和银等有价金属。

[0006] 本发明的技术方案是这样实现的:

联合处理高硅铁复杂氧化锌贫矿选矿的方法,其特征在于:包括以下工艺步骤:

(1)湿式球磨:氧化锌矿经破碎后,送球磨机进行磨矿,至矿粒度达到 $-180\sim -200$ 目占为 $80\sim 90\%$ 矿浆,供选矿工序用;

(2)选矿 A:将磨矿处理后调整好矿浆,按 $100\sim 500\text{g/t}$ 原矿的量加入分散剂,按 $1000\sim 3000\text{g/t}$ 原矿的量加入活化剂,按 $50\sim 300\text{g/t}$ 原矿的量加入捕收剂,按 $10\sim 100\text{g/t}$ 原矿的量加入起泡剂,得到氧化锌精矿,精矿供浸出用,尾矿进行选铁;

(3)选矿 B:将选矿 A 的尾矿送入湿式磁选系统,得到铁精矿及尾矿,尾矿经过滤后送安全填埋场处置;

(4)浸出:将(1)步骤产出氧化锌精矿与锌电解废液一同投入反应槽内并开启搅拌,控制矿浆液固比: $5\sim 8:1$,应温度为 $60\sim 90^\circ\text{C}$,搅拌反应时间: $90\sim 120\text{min}$,最后溶液 PH 值逐渐上升,浸出终点 PH 值: $1.0\sim 3.5$ 。反应结束后的浸出液供沉镉锗工序用,浸出渣送下一步洗渣处理;

(5)沉镉锗富集:利用(4)步骤浸出液升温后,加入锌粉进行置换镉锗,温度: $60\sim 90^\circ\text{C}$,按 $2\sim 10\text{kg/m}^3$ 溶液的量加锌粉,得到镉锗渣送综合回收系统回收镉锗;

(6)洗渣:将(4)步骤的浸出渣与弱酸溶液一同投入反应槽并搅拌,洗渣时间: $30\sim 60\text{min}$,反应温度: $50\sim 80^\circ\text{C}$,洗渣溶液返回湿法球磨,洗后的浸出渣送综合回收系统回收铅、银。

[0007] 以上所述的工序(2)的步骤 A 是采用反浮选方式处理高硅铁复杂氧化锌贫矿,锌重量含量: $5\sim 15\%$,铅重量含量: $1\sim 5\%$,镉重量含量 $50\sim 200\text{g/t}$,锗重量含量 $50\sim 150\text{g/t}$;选矿矿浆浓度: $25\sim 35\%$,PH 值 $8\sim 11$,搅拌时间: $6\sim 10\text{min}$;调整剂为石灰、碳酸钠、氢氧化钠中一种或几种;分散剂为六偏磷酸钠、腐殖酸钠中一种;捕收剂为十二~十八胺中一种或混合胺;起泡剂为松醇油;具体药剂种类选择及用量视矿石成分及性质而定。

[0008] 以上所述的工序(2)的步骤 B 的浮选尾矿采取现有技术磁选方式选别铁矿物质。

[0009] 以上所述的(2)步骤的氧化锌精矿作为该工序原料,反应温度为 $60\sim 90^\circ\text{C}$,反应时间: $90\sim 120\text{min}$,浸出终点 PH 值: $1.0\sim 3.5$,浸出液供沉镉锗工序用。

[0010] 以上所述的工序(4)步骤浸出液升温到 $60\sim 90^\circ\text{C}$,加入锌粉进行置换镉锗,按 $2\sim 20\text{kg/m}^3$ 溶液的量加锌粉,反应时间: $60\sim 120\text{min}$ 。

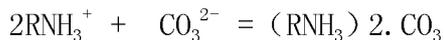
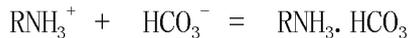
[0011] 以上所述的工序(4)沉铟锗富集工序,是洗渣溶液返回湿法球磨,洗后的浸出渣送综合回收系统回收铅、银。

[0012]

本发明主要工艺过程化学反应原理如下:

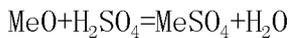
1、浮选工艺原理

将磨碎的矿石,在磨碎时或磨碎后加水及必要的药剂经搅拌槽调成矿浆后,注入开始搅拌的矿浆槽,向矿浆中导入空气,加入相关药剂,疏水性的矿物粒子附着于气泡上,并与气泡一起浮到矿浆表面,形成矿化气泡层,亲水性的矿物粒子不附着于气泡上,而留在矿浆中,将含有特定矿物的矿化气泡排出,反应式如下:

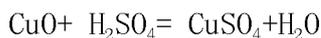
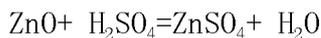


2、浸出过程的反应原理

当含有 H_2SO_4 的稀溶液与氧化锌矿矿石一道在浸出槽内搅拌浸出时,氧化锌矿中的各种金属氧化物将与 H_2SO_4 反应生成硫酸盐,一般反应方程式为:

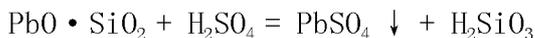
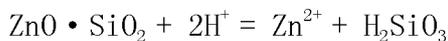


锌、铁、铜、镉、镍、钴等的氧化物将发生这类反应,生成易溶于水的硫酸盐,如:



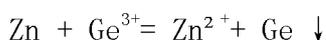
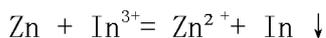
铅和钙也发生此类反应,但生成的硫酸盐难溶于水。

[0013] 氧化锌矿中硅有两种存在方式:游离态 SiO_2 和结合态 $\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$,游离态 SiO_2 不溶于稀硫酸水溶液,而结合态的硅酸盐在稀酸中即可溶解。主要反应如下:



3、锌粉置换铟锗反应原理

锌粉置换法的基本原理是利用标准电位较负的锌粉来置换溶液中标准电位较正的金属离子,以达到富集有价金属的目的。锌粉置换的反应如下:



本发明的有益效果是:

1、将选矿技术与冶炼技术有机结合,充分发挥了选矿技术与冶炼技术融合后在处理金属资源方面的优势,实现了选冶工艺技术的整体优化,构成了一种新处理流程。

[0014] 2、充分体现冶炼技术回收高硅铁复杂氧化锌贫矿中锌、铅、铟、锗、银有价金属的优势,提高了锌金属的回收率,同时也提高了资源利用率及有价金属综合回收率。

[0015] 3、有效利用低品位矿的资源 5-10% 的氧化锌矿,解决了高硅铁复杂氧化锌贫矿达到工业利用价值。

附图说明

[0016] 图 1 是本发明联合处理高硅铁复杂氧化锌贫矿的工艺流程图。

图中看到:先将氧化锌矿经破碎、球磨后送到浮选工序加入相关药剂进行分离,得到氧

化锌精矿,精矿作为浸出工序原料用,与硫酸溶液放入反应槽并搅拌反应,反应结束后的浸出液送回回收铟锆用,而浸出渣与弱酸溶液放入反应槽并搅拌反应,反应后溶液返回选矿磨矿工序,洗后的浸出渣送综合回收系统回收铅、银等有价金属;将浸出液控制好温度后,加入锌粉进行置换铟锆,溶液供锌系统用,得到铟锆渣送综合回收系统回收铟锆。

具体实施方式

[0017] 如图 1 所示:

实施例 1:

高硅铁复杂氧化锌贫矿原矿成分(重量%):Zn:12.88%、Pb:5.02%、Cu:0.068%、Cd:0.021%、Fe:23.74%、Ag:0.038%、In:0.012%、Ge:0.006%、SiO₂:24.88%、CaO:8.48%,锌氧化率 93%。

[0018] 将上述原料经下列工艺步骤:

(1) 将原矿湿式破碎、球磨,磨至矿粒度小于 -0.074mm 占 75-90%。

[0019] (2) 将上步磨矿处理后矿浆调整好浓度 32%,加入碳酸钠调整矿浆 PH=10,搅拌 10min,按 380g/t 原矿的量加入分散剂,按 1800g/t 原矿的量加入活化剂,按 220g/t 原矿的量加入捕收剂,按 38g/t 原矿的量加入起泡剂,通入空气进行搅拌浮选,得到氧化锌精矿。

[0020] (3) 将上步的尾矿送入湿式磁选系统,按现有成熟的磁选技术进行分选,控制磁强 T=1.5-2.0,得到铁精矿。

[0021] (4) 将 2 步骤产出氧化锌精矿与锌电解废液一起加入浸出槽内进行浸出作业,控制浸出条件为:矿浆液固比:5:1,应温度为 80℃,反应时间:90~120min,浸出终点 PH=2.0。进行液固分离,浸出液供沉铟锆工序用,浸出渣送下一步洗渣处理。

[0022] (5) 将上步的浸出液加热,控制温度:80℃,按 8kg/m³ 溶液的量加锌粉,进行液固分离,得到铟锆富集渣。

[0023] (6) 将 4 步的浸出渣与选矿溶液一同加入反应槽并搅拌,控制温度:60℃,时间:60min,进行液固分离,溶液返回湿法球磨。

[0024] 各主要指标如下:

锌选矿-浸出回收率:91.26%

锌浸出率:92.24%

渣:Zn:2.05%

过滤速度:50.17Kg/m².h

铁精矿含铁:50.49%

铟锆富集渣:In:0.14%、Ge:0.092%

实施例 2:

高硅铁复杂氧化锌贫矿原矿成分:Zn:8.8%、Pb:1.05%、Cd:0.02%、Fe:23.99%、Ag:0.016%、In:0.085%、Ge:0.012%、SiO₂:37.41%、CaO:9.24%,锌氧化率 96%。

[0025] 将上述原料经下列工艺步骤:

(1) 将原矿湿式破碎、球磨,磨至矿粒度小于 -0.074mm 占 85%。

[0026] (2) 将上步磨矿处理后矿浆调整好浓度 30%,加入碳酸钠调整矿浆 PH=10.5,搅拌 6min,按 520g/t 原矿的量加入分散剂,按 2200g/t 原矿的量加入活化剂,按 200g/t 原矿的

量加入捕收剂,按 30g/t 原矿的量加入起泡剂,通入空气进行搅拌浮选,得到氧化锌精矿。

[0027] (3) 将上步的尾矿送入湿式磁选系统,按现有成熟的磁选技术进行分选,控制磁强 $T=1.5-2.0$,得到铁精矿。

[0028] (4) 将 2 步骤产出氧化锌精矿与锌电解废液一起加入浸出槽内进行浸出作业,控制浸出条件为:矿将液固比:7:1,应温度为 75°C ,反应时间:90~120min,浸出终点 $\text{PH}=1.5$ 。进行液固分离,浸出液供沉铟锗工序用,浸出渣送下一步洗渣处理。

[0029] (5) 将上步的浸出液加热,控制温度: 85°C ,按 $5\text{kg}/\text{m}^3$ 溶液的量加锌粉,进行液固分离,得到铟锗富集渣。

[0030] (6) 将 4 步的浸出渣与选矿溶液一同加入反应槽并搅拌,控制温度: 60°C ,时间: 60min,进行液固分离,溶液返回湿法球磨。

[0031] 各主要指标如下:

锌选矿-浸出回收率:90.88%

锌浸出率:95.72%

渣:Zn:1.54%

过滤速度: $51.54\text{Kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$

铁精矿含铁:48.71%

铟锗富集渣:In:0.107%、Ge:0.19%。

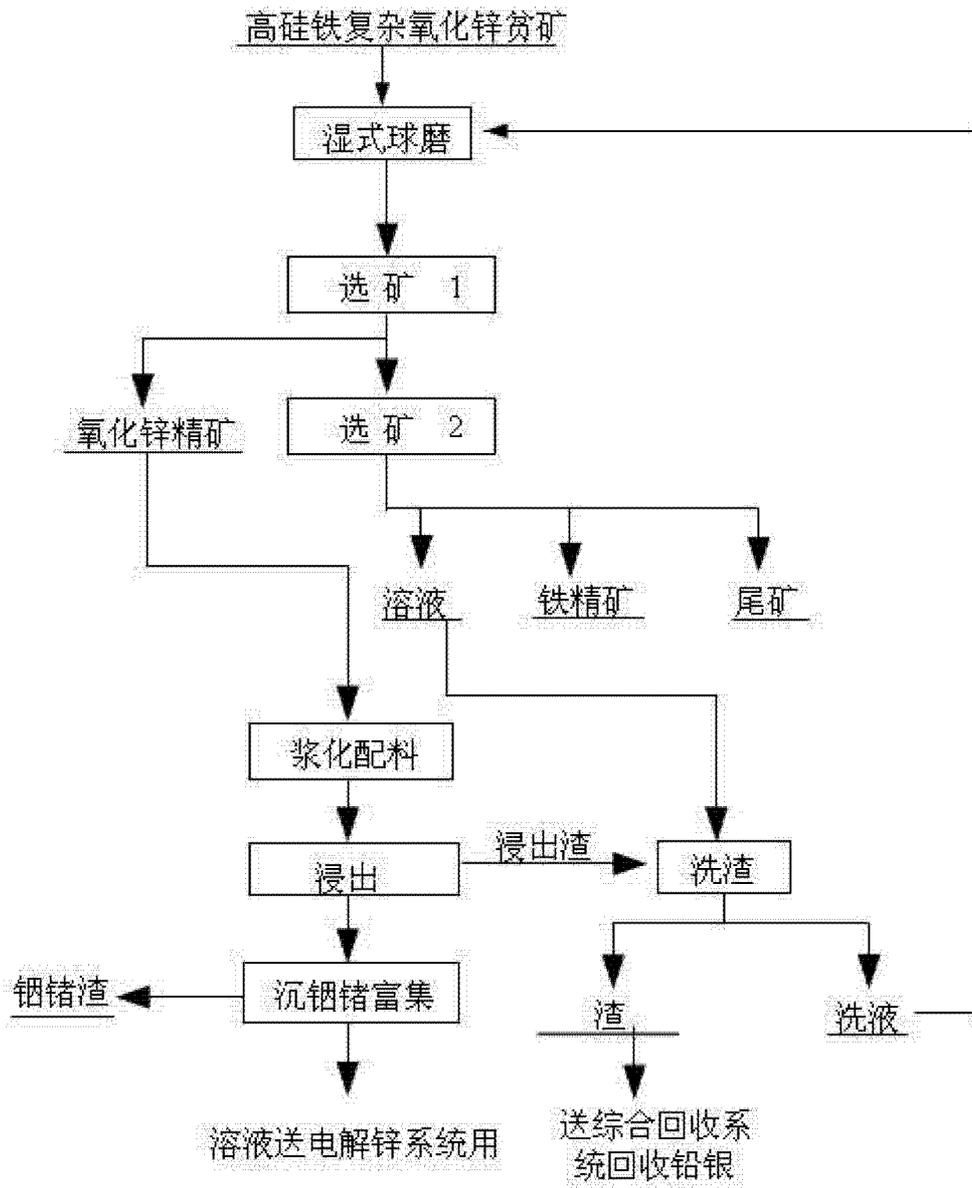


图 1