



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103301929 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 18

(21) 申请号 201310106140. 2

B03D 1/002 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 03. 29

B03D 103/02 (2006. 01)

(71) 申请人 云南金鼎锌业有限公司

地址 671401 云南省怒江傈僳族自治州兰坪县金顶镇文兴街

(72) 发明人 李四光 和金保 杨道群 刘条松 杨宏 周国灿 和支全 刘云贵 和云芝 赵柱元 熊春田 刘春雨 杨建华 汪银峰

(74) 专利代理机构 昆明大百科专利事务所 53106

代理人 何健 李云

(51) Int. Cl.

B03B 7/00 (2006. 01)

B03D 1/00 (2006. 01)

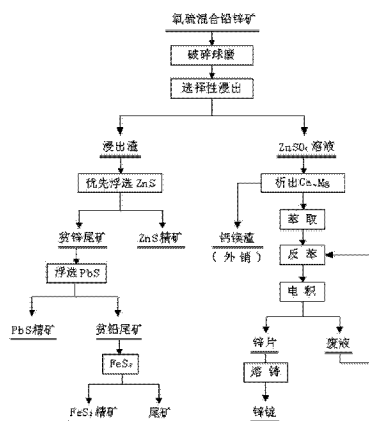
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

选择性浸出氧化锌与弱酸性浮选硫化锌的冷选联合工艺

(57) 摘要

选择性浸出氧化锌与弱酸性浮选硫化锌的冷选联合工艺, 该工艺是针对氧硫混合铅锌矿石, 将锌湿法冶炼工艺与锌浮选工艺相结合, 采用先湿法冶炼工艺将矿石中的氧化锌部分选择性浸出, 再用浮选工艺将矿石中的硫化锌部分浮选出来。本发明针对氧硫混合铅锌矿的处理难点, 提供了一种工艺流程短、技术可靠、易于操作和控制、生产物耗和能耗较低、金属回收率高、经济效益较好、实用性强的冷选联合工艺, 可大幅提高低品位复杂难选氧硫混合铅锌矿中铅锌金属的回收率, 铅锌总回收率可高达 90% 以上。



1. 选择性浸出氧化锌与弱酸性浮选硫化锌的冶选联合工艺,其特征在於,该工艺是针对氧硫混合铅锌矿石,将锌湿法冶炼工艺与锌浮选工艺相结合,采用先湿法冶炼工艺将矿石中的氧化锌部分选择性浸出,再用浮选工艺将矿石中的硫化锌部分浮选出来。

2. 根据权利要求 1 所述的选择性浸出氧化锌与弱酸性浮选硫化锌的冶选联合工艺,其特征在於,所述锌湿法冶炼工艺是用硫酸作为溶剂,将硫酸加入氧硫混合铅锌矿石的矿浆中,将矿浆中的氧化锌及其它氧化物溶解进入 $ZnSO_4$ 溶液中,同时产出含硫化锌及其它硫化物的浸出渣,实现选择性浸出氧化锌。

3. 根据权利要求 2 所述的选择性浸出氧化锌与弱酸性浮选硫化锌的冶选联合工艺,其特征在於,磨制的氧硫混合铅锌矿石矿浆中,磨矿粒度不大于 0.0018mm 的矿粉的重量占总矿粉量的 80% 以上,矿浆的重量百分比浓度为 35 ~ 50%。

4. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的选择性浸出氧化锌与弱酸性浮选硫化锌的冶选联合工艺,其特征在於,将选择性浸出氧化锌获得的 $ZnSO_4$ 溶液通过锌萃取、锌反萃、锌电积,得到锌产品。

5. 根据权利要求 4 所述的选择性浸出氧化锌与弱酸性浮选硫化锌的冶选联合工艺,其特征在於,将锌电积后产生的废液回送到锌反萃工序再次反萃后进行锌电积。

6. 根据权利要求 4 所述的选择性浸出氧化锌与弱酸性浮选硫化锌的冶选联合工艺,其特征在於,所述锌反萃为 3 ~ 6 级连续反萃,反萃剂为电解废液,反萃剂中 H_2SO_4 含量为 120 ~ 150 克 / 升, Zn 含量为 50 ~ 70 克 / 升。

7. 根据权利要求 4 所述的选择性浸出氧化锌与弱酸性浮选硫化锌的冶选联合工艺,其特征在於,将选择性浸出氧化锌获得的 $ZnSO_4$ 溶液先进行 Ca、Mg 析出处理,然后再通过锌萃取、锌反萃、锌电积,得到锌产品。

8. 根据权利要求 7 所述的选择性浸出氧化锌与弱酸性浮选硫化锌的冶选联合工艺,其特征在於,所述对 $ZnSO_4$ 溶液进行 Ca、Mg 析出处理,是将 $ZnSO_4$ 溶液冷却降温至 $20^{\circ}C \sim 40^{\circ}C$,冷却过程中加入 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 晶种和活性添加剂,结晶析出 $CaSO_4$ 和 $MgSO_4$,形成钙镁渣。

9. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的选择性浸出氧化锌与弱酸性浮选硫化锌的冶选联合工艺,其特征在於,将选择性浸出氧化锌时形成的含有硫化锌的浸出渣用浮选工艺将矿石中的硫化锌部分进行浮选,浮选工艺是将浸出渣进行磨矿调浆,制成 pH 值为 1 ~ 7 的弱酸性矿浆,然后进行全矿浆浮选,得到 ZnS 精矿。

10. 根据权利要求 9 所述的选择性浸出氧化锌与弱酸性浮选硫化锌的冶选联合工艺,其特征在於,浸出渣的含水率不大于 28%,浸出渣中锌氧化率不大于 30%。

11. 根据权利要求 9 所述的选择性浸出氧化锌与弱酸性浮选硫化锌的冶选联合工艺,其特征在於,将全矿浆浮选得到 ZnS 精矿后产生的贫锌尾矿再进行浮选 PbS,得到 PbS 精矿后产生的贫铅尾矿又进行浮选 FeS_2 ,得到 FeS_2 精矿。

12. 根据权利要求 9 所述的选择性浸出氧化锌与弱酸性浮选硫化锌的冶选联合工艺,其特征在於,采用异戊基黄药作为浮选硫化锌的捕收剂。

选择性浸出氧化锌与弱酸性浮选硫化锌的冶选联合工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及铅锌矿湿法冶炼与浮选技术领域。

背景技术

[0002] 我国是锌金属第一生产大国和消费大国,锌矿资源紧缺问题已日益凸现,每年约有三分之一的锌原料需要进口,资源供应不足已成为制约社会可持续发展的重要因素。然而,我国锌矿资源尤其是低品位高杂质的锌矿由于缺乏有效的加工处理技术又没有得到合理利用。

[0003] 目前,我国至少有 5000 万吨以上的低品位难选复杂氧硫混合铅锌矿,特别是我国滇西的兰坪矿区有超过 4000 万吨该类矿石,潜在的经济价值超过 300 亿人民币,由于其矿石性质极其复杂,具有氧化率高,含泥量大且贫、细、杂等特点,一直没有有效的技术提取其中的锌,这些矿石只能废弃不用,不仅造成了资源的极大浪费,同时也给矿山安全环保形成了巨大的压力。因此,针对低品位难选复杂氧硫混合铅锌矿开发新的工艺技术,变成非常迫切而现实的问题。

[0004] 传统的处理氧硫混合铅锌矿石的方法是先采用浮选手段富集和提高铅锌金属品位,然后采用火法或湿法冶炼技术生产出锌锭和铅锭。这种先选后冶的工艺粗放单一,仅能开发利用部份含锌大于 15% 以上的氧化铅锌矿,大量品位低于 10% 的铅锌氧化矿和氧硫混合铅锌矿,难以用传统方法进行有效的开发利用。此外,现有技术有硫化锌浮选、氧硫混合铅锌矿石分段联合浮选、氧化铅锌矿火法预处理浮选工艺中,是先浮选硫化铅,后浮选硫化锌,最后再浮选氧化锌,以上三种浮选工艺都存在原料及粒度的适应范围小、工艺流程长、药剂种类多用量大、产生的尾气无害化处理难度大、PbS 精矿含锌较高、ZnO 精矿和 ZnS 精矿品位低、尾矿含锌高、铅和锌回收率低、ZnO 精矿含胺类有机物难以用常规的湿法冶炼生产电解锌等问题。

[0005] 针对上述低品位难选复杂氧硫混合铅锌矿的性质特点,从 2000 年至 2012 年,先后有昆明冶金研究院、北京矿冶研究总院、长沙矿冶研究院、广州有色金属研究院、昆明理工大学和中南大学等多所科研院所和高校与申请人及其相关单位联合,开展了大量的研究、技术攻关及工艺试验。研究试验了“矿石预处理—浮选”工艺、“优先浮选”工艺、“矿重介质—浮选酸浸联合”工艺、“先浮选硫化矿脱泥—氧化锌浮选”工艺、铅锌矿热压转化技术、“铅锌矿火法预处理—浮选”工艺等各种工艺方法。这些工艺方法或多或少都分别取得了一些阶段性的科研成果。但都还存在工艺流程长、设备设施多,尾气和尾矿渣无害化环保处理难度较大,不易于操作和控制,燃煤能耗高,金属回收率较低,生产成本相对较高,经济效益、环保效益和社会效益相对较低等不足。尤其是,用常规已有的“先浮选—后冶炼”的工艺处理低品位难选复杂氧硫混合铅锌矿,经多次小型试验和半工业生产试验,氧化锌矿浮选工艺生产指标相对较差,浮选的氧化锌精矿品位较低,Zn 含量仅能达到 17.85 ~ 26.47%,锌回收率仅为 53.02 ~ 68.86%,精矿中还含有大量的十二胺和十八胺有机物起泡剂,这些有机物会引起锌浸出过程中严重冒泡,严重影响锌电解析出,致使锌湿法冶炼难以

进行正常生产。浮选氧化锌精矿是难以进行直接酸浸—电解的冶炼作业和生产,一般必须经过“火法焙烧脱药”处理后,才能进入浸出和电解的湿法冶炼生产。这就使得锌冶炼工艺流程较长,设备设施较多,生产的热料和能耗过大,尾气无害化处理困难,生产技术难度大,不易操作和控制,成本较高,这既不经济又不环保。多年来国内外很多专家一致认为,这类低品位难选复杂氧化锌矿和氧硫混合铅锌矿的选矿工艺技术不仅是国内的难题,也是世界的难题。现有技术还有一种采用有机溶剂萃锌与湿法炼锌的联合工艺,如中国专利200610010938.7,其工艺中锌反萃后的反萃液还要回送到湿法炼锌流程的浸出工序,采用这种工艺,反萃剂中含 H_2SO_4 通常高达150~200克/升,不仅酸耗高,实际生产中还必须进一步净化处理,增加净化工序,延长了生产流程,增加了燃煤、净化剂等生产消耗,推高了生产成本。此外,现有技术的浮选通常是在矿浆pH值为8~11的弱碱性条件下进行硫化铅锌矿浮选,而在弱碱性条件下的浮选,不仅设备投资较大,可用的浮选药剂种类少、用量大,水、电消耗高,得到的硫化锌精矿和硫化铅精矿的品位及回收率也较低。

[0006] 长期以来,国内外都一直未能研发出一种工艺流程短、技术可靠、易于操作和控制、生产物耗和能耗较低、金属回收率高、经济效益较好、具有较好产业化前景的处理低品位难选复杂氧硫混合铅锌矿的工艺技术。

发明内容

[0007] 本发明的目的正是为了解决上述现有技术存在的不足,针对氧硫混合铅锌矿的处理难点,提供一种工艺流程短、技术可靠、易于操作和控制、生产物耗和能耗较低、金属回收率高、经济效益较好、实用性强的先湿法冶炼后浮选的选择性浸出氧化锌与弱酸性浮选硫化锌的冶选联合工艺。

[0008] 本发明的目的是通过如下技术方案实现的。

[0009] 选择性浸出氧化锌与弱酸性浮选硫化锌的冶选联合工艺,该工艺是针对氧硫混合铅锌矿石,将锌湿法冶炼工艺与锌浮选工艺相结合,先采用湿法冶炼工艺将矿石中的氧化锌部分选择性浸出,再用浮选工艺将矿石中的硫化锌部分浮选出来。

[0010] 本发明所述锌湿法冶炼工艺是用硫酸作为溶剂,将硫酸加入氧硫混合铅锌矿石的矿浆中,将矿浆中的氧化锌及其它氧化物溶解进入 $ZnSO_4$ 溶液中,同时产出含硫化锌及其它硫化物的浸出渣,实现选择性浸出氧化锌。磨制的氧硫混合铅锌矿石矿浆中,磨矿粒度不大于0.0018mm的矿粉的重量占总矿粉量的80%以上,矿浆的重量百分比浓度为35~50%。本发明将选择性浸出氧化锌获得的 $ZnSO_4$ 溶液通过锌萃取、锌反萃、锌电积,得到锌产品。本发明还将锌电积后产生的废液回送到锌反萃工序再次反萃后进行锌电积。本发明所述的锌反萃为3~6级连续反萃,反萃剂为电解废液,反萃剂中 H_2SO_4 含量为120~150克/升,Zn含量为50~70克/升。本发明可将选择性浸出氧化锌获得的 $ZnSO_4$ 溶液先进行Ca、Mg析出处理,然后再通过锌萃取、锌反萃、锌电积,得到锌产品。所述对 $ZnSO_4$ 溶液进行Ca、Mg析出处理,是将 $ZnSO_4$ 溶液冷却降温至20℃~40℃,冷却过程中加入 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 晶种和活性添加剂,结晶析出 $CaSO_4$ 和 $MgSO_4$,形成钙镁渣。

[0011] 本发明将选择性浸出氧化锌时形成的含有硫化锌的浸出渣用浮选工艺将矿石中的硫化锌部分进行浮选,浮选工艺是将浸出渣进行磨矿调浆,制成pH值为1~7的弱酸性矿浆,然后进行全矿浆浮选,得到ZnS精矿。本发明浮选时浸出渣的含水率不大于28%,浸

出渣中锌氧化率不大于 30%。本发明是将全矿浆浮选得到 ZnS 精矿后产生的贫锌尾矿浮选 PbS, 得到 PbS 精矿后产生的贫铅尾矿又进行浮选 FeS₂, 得到 FeS₂ 精矿。本发明采用异戊基黄药作为浮选硫化锌的捕收剂。

[0012] 本发明至少具有以下优点:

(1) 本发明打破了传统的先浮选后冶炼的工艺, 创新性地提出先湿法冶炼后浮选的工艺, 实现了冶选结合、紧密互助、互创技术条件。采用酸浸工艺选择性浸出氧化锌, 可以在充分回收氧化锌矿物的同时, 为后续的浮选预先拿走了碱性脉石, 降低了浮选难度, 也降低了浮选回水的含钙浓度, 利于浮选回水的循环利用。浮选工艺在充分回收硫化锌矿物后, 其浮选浸出渣本身就最终减少了浸出渣的堆存量, 降低了对环境的危害。

[0013] (2) 本发明对于含硫化锌的浸出渣, 在 pH 值为 1 ~ 7 的弱酸性条件下进行全矿浆浮选, 为提高酸浸浸出强度创造了工艺条件, 便于提高浸出率。本发明完全打破了常规的 pH 值为 8 ~ 11 弱碱性条件下的硫化铅锌矿浮选方式。弱酸性浮选过程无需破碎和粗磨、无需石灰调节矿浆 pH 值, 相比弱碱性浮选减少了设备投资和浮选药剂用量, 也减少了水、电的消耗, 节能降耗效果显著, 同时可显著提高硫化锌精矿和硫化铅精矿的品级率和回收率。由于在弱酸性条件下进行全矿浆浮选, 解决了在弱碱性条件下异戊基黄药不宜作为浮选硫化锌的捕收剂、只宜作为浮选氧化铅的捕收剂的技术难题, 充分利用异戊基黄药对硫化锌的捕收率在黄药类捕收剂中最强、用量又最少的突出优势, 首次成功采用异戊基黄药作为浮选硫化锌的捕收剂。

[0014] (3) 针对选择性浸出氧化锌产出的硫酸锌溶液含硫酸钙、硫酸镁较高, 在后续生产获取锌产品的工艺流程中会不断结晶析出带来危害的问题, 也为了降低生产成本, 本工艺采取冷却降温、加 CaSO₄ · 2H₂O 晶种、加聚乙二醇、多聚磷酸钠、(NH₄)₂SO₄ 等活性添加剂等方法让 CaSO₄ 和 MgSO₄ 结晶析出, 得到的钙镁渣还可作为产品出售。

[0015] (4) 本发明简化了锌萃取流程, 优化了工艺。本发明将锌反萃后的反萃液直接进行电积, 电解废液全部用于反萃工序, 反萃液、电解废液不再返到湿法炼锌流程的浸出工序, 相比现有湿法炼锌工艺减少了净化工序。通过增加反萃级数, 采用三级以上的多级连续反萃, 将主要为电解废液的反萃剂的 H₂SO₄ 含量降低至 120 ~ 150 克 / 升, Zn 含量提高至 50 ~ 70 克 / 升, 既确保了反萃率和反萃液含 Zn ≥ 75 克 / 升, 又达到降低酸耗和成本的目的。

[0016] (5) 由于萃取工序本身的选择性较强, 本发明得到的 ZnSO₄ 溶液中所含的 Co、Ni、As、Sb、F、Cl 等杂质在后续的萃取过程中不会被萃取而与反萃液隔断, 被微量萃取或萃取剂机械夹带的 Cd、Cu 杂质则在萃取工序前还可通过常温下加少量锌粉除去, 全部杂质无需经过除钴、高低温除镍镉等净化除杂质工序, 可大大缩短生产流程, 减少燃煤、净化剂的消耗, 有效降低生产成本。而传统用 ZnSO₄ 溶液生产电解锌的工艺必须通过加大量的锌粉等辅料并采用复杂的工序先去除 ZnSO₄ 溶液中所含的 Co、Ni、As、Sb、F、Cl 等杂质后才能电解得到锌。

[0017] (6) 本发明在浮选矿石中的硫化相金属时, 先浮选出硫化锌, 然后再浮选硫化铅和硫精矿, 具有原料及粒度适应范围广、工艺流程短、易于操作和控制、药剂种类和用量少、过程中不产新生废气和有害危险废渣等优点, 实现了资源利用和环境友好双赢。

[0018] 本发明可大幅提高低品位复杂难选氧硫混合铅锌矿中铅锌金属的回收率, 铅锌总回收率可高达 90% 以上, 相比常规的“先浮选 - 后冶炼”联合工艺的铅锌金属总回收率提高

了 20 ~ 30%。本工艺形成三类溶液闭路循环系统,一是浸出液,二是反萃液,三是浮选液,整个流程无废水产生。本发明工艺流程连续性好、生产流程短、操作控制容易,有利于在复杂难选氧硫混合铅锌矿的大规模工业生产中推广和应用。

附图说明

[0019] 图 1 为本发明的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0020] 如图所示,本发明的选择性浸出氧化锌与弱酸性浮选硫化锌的治选联合工艺是针对氧硫混合铅锌矿石,将锌湿法冶炼工艺与锌浮选工艺相结合,采用先湿法冶炼工艺将矿石中的氧化锌部分选择性浸出,再用浮选工艺将矿石中的硫化锌部分浮选出来。

[0021] 本发明所述锌湿法冶炼工艺是用硫酸作为溶剂,用选择性浸出的工艺技术处理原矿中的氧化物。具体为将硫酸加入氧硫混合铅锌矿石的矿浆中,矿浆在酸性、高温、搅拌的条件下,将矿浆中的氧化锌及氧化铜、氧化镉等氧化物完全溶解进入 $ZnSO_4$ 溶液中,同时产出含硫化锌及硫化物的浸出渣。 $ZnSO_4$ 溶液通过锌萃取、锌反萃、锌电积得到锌片,锌片经熔铸生产得到锌锭产品。

[0022] 在选择性浸出过程中,在磨矿制浆时,控制磨矿粒度 $\leq 0.0018mm$ 的矿粉的重量占总矿粉量的 80% 以上,矿浆的重量百分比浓度控制在 35 ~ 50%,调制矿浆溶液时尽可能用 $ZnSO_4$ 萃余液来调浆。选择性浸出工艺包括中性浸出、酸性浸出和浆化水洗三个工艺段,浸出剂为硫酸和萃余液。首先将磨制好的浓度为 35 ~ 50% 的矿浆进行中性浸出,中性浸出起始点酸 pH 值为 1.5 ~ 2.5,终点酸 pH 值为 4.5 ~ 5.2,浸出方式可采用间断浸出方式,也可以采用连续浸出方式,将中性浸出终了的矿浆泵入到浓密机自然沉降和浓缩以实现液固分离,溢流出的上清液即含 $ZnSO_4$ 的溶液。在选择性浸出过程中, $ZnSO_4$ 溶液含锌离子浓度低,需采用锌萃取和锌反萃将 $ZnSO_4$ 溶液锌离子浓度富集提高至 75g/L 以上,再经过锌电积得到电解锌片,锌片经熔铸生产得到锌锭产品。 $ZnSO_4$ 溶液最好先进行 Ca、Mg 析出处理,先结晶析出其中的硫酸钙、硫酸镁,防止在后续生产获取锌产品的工艺流程中 Ca、Mg 不断结晶析出给获取锌产品带来不利影响,得到的钙镁渣可作为产品出售,为企业创造效益。对 $ZnSO_4$ 溶液进行 Ca、Mg 析出处理,是将 $ZnSO_4$ 溶液冷却降温至 20 °C ~ 40 °C,冷却过程中加入 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 晶种和活性添加剂,结晶析出硫酸钙和硫酸镁,形成钙镁渣。所述活性添加剂可采用聚乙二醇、多聚磷酸钠、 $(NH_4)_2SO_4$ 中的一种或几种,也可以采用其他有同样作用的活性添加剂。 $ZnSO_4$ 溶液经 Ca、Mg 析出处理后,再通过锌萃取、锌反萃、锌电积得到锌片,进一步熔铸得到达标合格的锌锭产品。浓密机底流进行酸性浸出,进一步完全溶解浸出渣中的其它氧化物,使其它氧化物以硫酸盐形式进入溶液中,以便回收和提取矿石中的其它有价金属。酸性浸出工艺段起始点的酸 pH 值为 0.5 ~ 1.5、终点酸 pH 值为 2.0 ~ 3.5,酸性浸出后的压滤液返回到中性浸出段。酸性浸出后的压滤渣用萃余液再次浆化水洗,以降低酸浸渣中的氧化物,浆化水洗后的压滤液返到酸性浸出工艺段,压滤渣即浸出渣进入浮选。压滤后的浸出渣含 $H_2O \leq 28\%$,浸出渣中锌氧化率 $\leq 30\%$,以为后续的弱酸性全矿浆浮选生产,创造必要作业条件。锌萃取主要采用 P204 作为萃取剂,用 260# 煤油作为稀释剂,配制成 P204 含量 30% 的有机萃剂,来萃取富集和提高 $ZnSO_4$ 溶液中的锌离子浓度。锌反萃

是使用含 Zn50 ~ 70 克 / 升、 H_2SO_4 120 ~ 150 克 / 升的锌电解废液作为反萃剂,反萃锌负载有机相,反萃液直接送到锌电解工序。本发明的 $ZnSO_4$ 中性上清液,无需用现有技术的经过高温锌粉净化工艺技术及手段除 Cu、Cd、Co、Ni 等杂质,可减少燃煤消耗和锌粉用量,可有效提高锌金属回收率和降低消耗及生产成本。本发明可将锌电积后产生的废液回送到锌反萃工序再次反萃后进行锌电积。本发明的锌反萃采用 3 ~ 6 级连续反萃,将反萃剂的 H_2SO_4 含量降低至 120 ~ 150 克 / 升, Zn 含量提高至 50 ~ 70 克 / 升,既确保了反萃率和反萃液含 $Zn \geq 75$ 克 / 升,又达到降低酸耗和成本的目的。所用反萃剂主要为电解废液。由于萃取工序本身的选择性较强, $ZnSO_4$ 溶液中所含的 Co、Ni、As、Sb、F、Cl 等杂质在后续的萃取过程中不会被萃取而与反萃液隔断,被微量萃取或萃取剂机械夹带的 Cd、Cu 杂质则在萃取工序前还可通过常温下加少量锌粉除去,全部杂质无需经过除钴、高低温除镍镉等净化除杂质工序,可大大缩短生产流程,减少燃煤、净化剂的消耗,有效降低生产成本。本发明的锌萃取、锌反萃、锌电解、熔铸锌锭、析出 Ca、Mg 均可采用现有技术。

[0023] 将选择性浸出氧化锌时形成的含有 ZnS 、还含有 PbS 、 FeS_2 的浸出渣用浮选工艺将矿石中的硫化锌部分进行浮选,浮选工艺是将浸出渣进行磨矿调浆,制成 pH 值为 1 ~ 7 的弱酸性矿浆,进行全矿浆浮选,得到 ZnS 精矿。将全矿浆浮选得到 ZnS 精矿后产生的贫锌渣再进行浮选,得到 PbS 精矿和硫精矿。弱酸性全矿浆浮选的矿浆浓度为 25 ~ 35%。浮选的主要药剂有水玻璃、六偏磷酸钠、松油、硫酸铜、硫化钠、异戊基黄药、丁基黄药,均可从市场直接采购。用异戊基黄药或丁基黄药作为捕收剂,用松油作为起泡剂,用硫酸铜、硫化钠、稀硫酸作为活化剂,用水玻璃、六偏磷酸钠作为矿泥分散剂。捕收剂优选使用异戊基黄药,加入量为 85 ~ 120g/t 矿,可比现有技术减少 25 ~ 35 % 的捕收剂用量。六偏磷酸钠的加入量为 150 ~ 200g/t 矿,水玻璃用量为 50 ~ 100g/t 矿,松油用量为 10 ~ 20g/t 矿,硫酸铜用量为 50 ~ 80g/t 矿,硫化钠用量为 500 ~ 1500g/t 矿。由于在弱酸性条件下进行全矿浆浮选,解决了在弱碱性条件下异戊基黄药不宜作为浮选硫化铅、锌的捕收剂、只宜作为浮选氧化铅、锌的捕收剂的技术难题,首次成功采用异戊基黄药作为浮选硫化铅锌的捕收剂。同时解决了在偏碱性条件下六偏磷酸钠不宜作为杂质和脉石的抑制剂,只宜作为浮选氧化铅锌的抑制剂的技术难题,首次成功采用六偏磷酸钠作为浮选硫化铅锌的抑制剂。浮选采用优先浮选 ZnS 、再选 PbS 、最后选 FeS_2 三段浮选流程,三段浮选均采用一次粗选、两次扫选、三次精选流程,浮选出的硫化物矿浆经压滤后成为 ZnS 、 PbS 、 FeS_2 精矿产品,浮选尾矿送入尾矿库堆存。在生产过程中,由于浸出渣粒度 ≤ 80 目的已占 92.31%,无需使用破碎和粗磨设备,只需一台棒磨机搅拌调浆。相应减少了破碎和粗磨两段的设备投资和生产能耗,在作业过程中,也无需加石灰粉调节矿浆 pH 值到 8 ~ 11,可有效减少浮选药剂种类及用量,流程电耗和新水量较少,达到节能降耗的目的,同时可有效提高硫化锌和硫化铅精矿的品位和回收率。品位可达 $Zn \geq 30\%$,回收率可提高至 93 ~ 98%;硫化铅精矿的品位可达 $Pb \geq 30\%$,回收率可提高至 90 ~ 95%。本发明中,磨矿调浆、粗选、扫选、精选等方法均可采用现有技术。

[0024] 申请人采用本发明工艺按 100 吨 / 天兰坪低品位难选氧硫混合铅锌矿进行了工业性试生产。

[0025] 试生产使用兰坪铅锌矿现存的低品位难选氧硫混合铅锌矿的原矿主要成分如下:

元素	Zn	Fe	Pb	CaO	MgO	SiO ₂	S	氧化率
含量(%)	7.72	4.13	1.97	13.65	1.55	39.91	2.90	75.97

原矿在选择性浸出过程中,中性浸出产出的 ZnSO₄ 溶液锌离子浓度较低,只达到 Zn 离子 13 ~ 27 克 / 升,达不到锌湿法冶炼锌的电解液 Zn 离子 ≥ 75 克 / 升要求,需采用锌萃取和多级锌反萃手段来富集提高 ZnSO₄ 溶液的锌离子浓度,以达到锌电解液所需的锌离子浓度要求。经 3 ~ 5 级反萃后,锌离子浓度得到富集,实现反萃液含 Zn ≥ 75 克 / 升,反萃液直接送入锌电积工序得到阴极锌片和电解废液,电解废液全部用于反萃工序,锌片经熔铸生产出含锌 ≥ 99.99% 的标准锌锭产品。ZnSO₄ 溶液经萃取后,萃余液返回到浸出工序,循环使用。萃余液含 Zn 5.5 ~ 13.7 克 / 升、H₂SO₄ 12.7 ~ 23.68 克 / 升。

[0026] 含硫化物的浸出渣主要成分如下:

元素	H ₂ O	Zn	Zn _水	Pb	CaO	MgO	SiO ₂	S	氧化率
含量(%)	26.98	2.80	0.83	1.87	15.11	0.55	33.26	2.90	30.27

浸出渣在弱酸性全矿浆浮选过程中,产出的硫化锌精矿含 Zn ≥ 27.3%、Pb ≤ 4.29%、S ≥ 26.75%、锌浮选回收率达 93 ~ 98%,产出的硫化铅精矿含 Pb ≥ 31.76%、Zn ≤ 5.37%、S ≥ 29.79%,产出的硫精矿含 S ≥ 48.54%、Fe ≥ 35.62%。

[0027] 工业性试生产中,本发明湿法冶炼浸出氧化锌和浮选硫化锌的总回收率达到 91 ~ 93%。

[0028] 通过试验性生产初步证明,本发明工艺实现了冶选有机结合,扬长避短,既发挥了酸浸能够充分回收氧化锌矿物的优势,又发挥了浮选能够充分回收硫化锌矿物优势,整体上可实现充分利用低品位难选复杂氧硫混合铅锌矿、扩展可利用锌资源,同时不增加生产废气、废水,达到资源的有效利用和环境友好的双重目标。

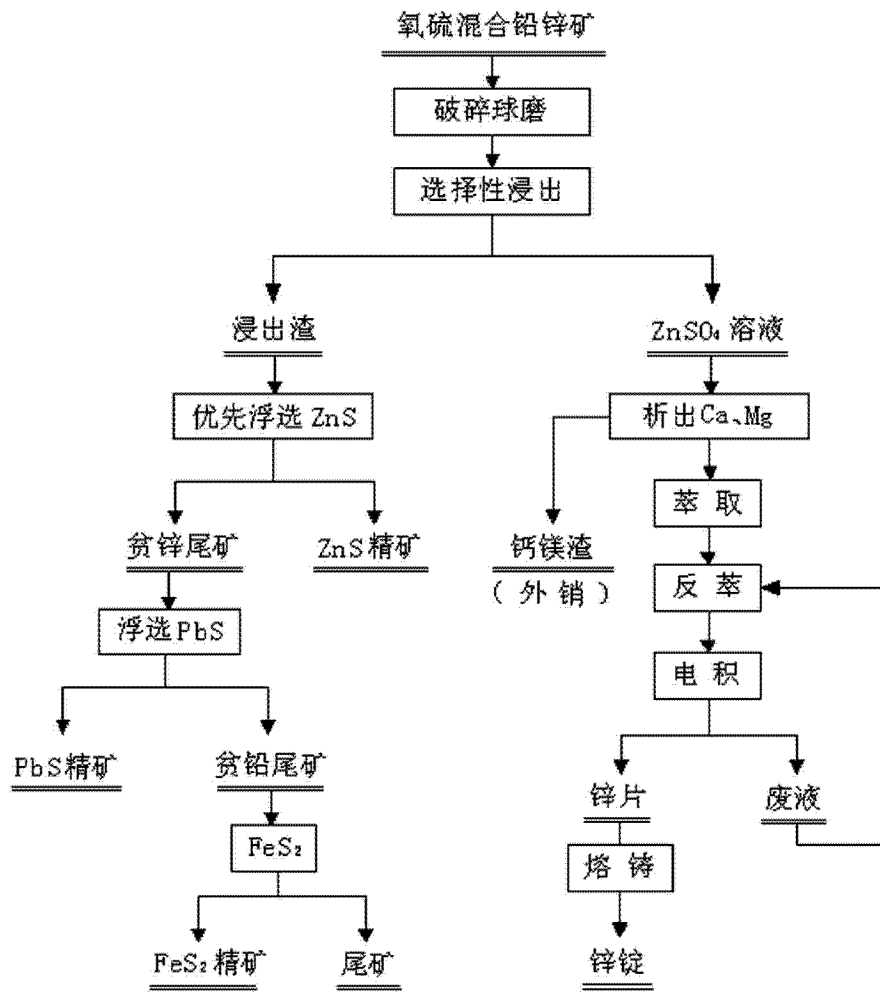


图 1