

低品位氧化锌矿堆浸实验研究

杨大锦¹, 谢刚¹, 贾云芝², 杨德明², 彭建蓉²

(1. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 云南冶金集团总公司技术中心, 云南 昆明 650031)

摘要: 对含锌 11.49% 的低品位氧化锌矿以自然粒度筑堆, 堆高 1 m, 浓酸熟化、板结后, 采用间歇式喷淋(1/3 闲置), 喷淋强度 10~12 L/(m²·h), 堆浸温度 20~32 °C, 堆浸浸出液终点 pH 值控制在 1.0~1.5, 经过 13 周的堆浸后, 2 t 规模低品位氧化锌矿的锌堆浸浸出率大于 93%。堆浸渣石灰乳处理以消除其可能的环境污染。低品位氧化锌矿堆浸浸出工艺在技术上是可行的。

关键词: 低品位氧化锌; 浓酸熟化; 堆浸; 锌浸出率

中图分类号: TF803.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)01-0059-04

1 前言

近年来, 我国锌冶金工业发展迅速, 已成为生产锌的世界第一大国^[1]。随着锌矿资源的开发利用, 优质锌矿资源日渐减少, 锌原料进口逐年增加^[2]。为实现我国锌冶金工业健康持续发展, 开发利用各种锌资源特别是低品位氧化锌矿具有重要的意义。

云南省有许多低品位的氧化锌矿, 如文山地区的低品位氧化锌矿及我国最大的铅锌矿兰坪铅锌矿, 每年产出数十万吨的低品位氧化锌矿, 这些资源都没有被有效利用。因此, 开发新的工艺、综合利用低品位氧化锌矿资源显得十分必要。

利用低品位氧化锌矿的工艺方法较多^[3-5], 如还原挥发富集工艺^[6,7]、直接酸浸工艺^[8]、氨浸工艺^[9-15]、铁浴还原法^[16,17]、碱浸工艺等, 但这些工艺不能经济有效地处理低品位氧化锌矿, 主要原因是能耗高、环境污染

严重或产品品质差。因此, 需要开发新的经济有效的工艺, 才能实现低品位氧化锌矿的经济利用。堆浸-萃取工艺是一种经济有效地处理低品位矿石的工艺。本工作对低品位氧化锌矿的堆浸-萃取-电积工艺进行了研究, 为开发利用低品位氧化锌矿提供技术参考。

2 实验原料的理化性质

实验所用的低品位氧化锌矿原矿取自云南省滇南某矿山, 基本为土块且呈泥状, 其化学分析结果如表 1 所示。由表可知, 该低品位氧化锌矿中硫含量很低, 可以认为锌基本以氧化物形态存在, 氧化程度较高, 其中锌和铁的物相分析结果见表 2, 锌主要存在于硅锌矿、异极矿、菱锌矿及水锌矿中, 理论上酸可溶的锌占全锌的 92.95%。矿物中以闪锌矿形态和锌尖晶石形态存在的锌是酸不可溶锌。铁主要以硅酸盐和赤铁矿的形态存在, 在浸出过程中低酸可浸的铁含量较低。

表 1 低品位氧化锌矿化学分析结果

Table 1 Composition analysis of low-grade zinc oxide ore

Element	Zn	Fe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	CaO	MgO	As	Sb	Cd	Co	Ni
Concentration (%)	11.49	6.48	8.63	54.40	3.20	1.30	0.88	0.14	0.005	0.0086	0.012	0.009

表 2 低品位氧化锌矿中锌和铁物相分析

Table 2 Mineral composition of zinc and iron in low-grade zinc oxide ore

Zinc mineral	Willemite and hemimorphite	Calamine and hydrozincite	Marmatite	Franklinite and others	Total zinc
Zinc content (%)	8.66	2.02	0.70	0.11	11.49
Distribution rate (%)	75.37	17.58	6.09	0.96	100
Iron mineral	Magnetite	Silicate	Sulfide	Hematite and others	Total iron
Iron content (%)	0.37	2.62	0.90	2.66	6.55
Distribution rate (%)	5.65	40.00	13.74	40.61	100

低品位氧化锌矿的 XRD 分析结果见图 1。由图可知, 硅主要以石英形态存在, 因此大部分二氧化硅不影

响浸出过程与中和净化过程, 少量与锌结合形成硅酸锌、异极矿, 其在浸出过程中随着锌的浸出而进入溶液

收稿日期: 2005-03-04, 修回日期: 2005-05-30

基金项目: 云南省科技计划资助项目(编号: 2000KFZX-14)

作者简介: 杨大锦(1965-), 男, 四川省邛崃市人, 博士研究生, 教授级高工, 主要从事有色金属提取研究。

中. 如果在堆浸过程中能够对含硅较高的矿石进行有效处理, 这对于拓宽锌的冶金原料将有重要意义.

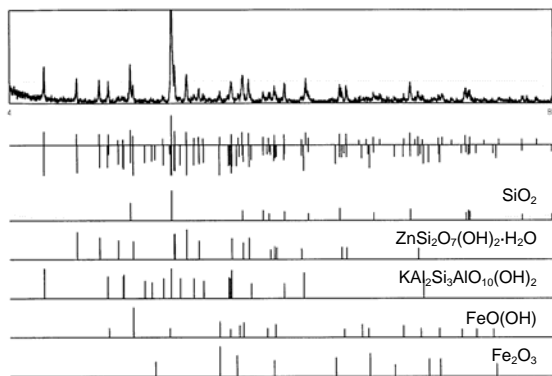


图1 低品位氧化锌矿的 XRD 分析结果
Fig.1 XRD result of low-grade zinc oxide ore

3 浸出实验与结果讨论

3.1 锌的浸出性能实验

通过条件实验, 确定了低品位氧化锌矿的锌浸出条件为: 矿石粒度 -1 mm , 液固比 $L/S=5:1$, 硫酸浓度 60 g/L , 温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$. 于 500 mL 烧杯中进行浸出性能研究, 搅拌速度为 $60\sim 90\text{ r/min}$, 使低品位氧化锌矿颗粒悬浮于溶液中, 浸出结果见表 3. 由表可知, 低品位氧化矿的锌最大浸出率为 $95\%\sim 96\%$. 浸出时间延长并不能提高锌的浸出率, 却明显加快铁的浸出. 与锌物相的理论最大浸出率 92.95% 相比略有增加, 说明物相分析结果误差不大, 锌的可浸性能好.

表3 浸出时间对低品位氧化锌矿锌浸出率的影响

Table 3 Results of zinc leaching rate in different times

Leaching time (h)	Composition of solution after leaching (g/L)		Zinc leaching rate (%)
	Zn	Fe	
2	11.63	0.01	95.23
4	11.64	0.02	95.23
6	11.78	0.73	95.55
8	12.10	1.81	95.90
24	12.09	3.92	95.80

3.2 低品位氧化锌矿堆浸实验

虽然低品位氧化锌矿易于被细磨, 在搅拌浸出过程中锌能被有效浸出, 但大规模工业生产处理此矿时需要大量搅拌、洗涤设备和液固分离设备, 明显增大固定资产的投入和生产的运行费用; 同时, 搅拌浸出过程或浸出液处理时易形成胶体, 使液固分离十分困难, 甚至变得不可能, 采用搅拌浸出无法实现低品位氧化锌矿中锌

的回收. 而堆浸可以大规模地利用低品位资源. 因此, 开展低品位氧化锌矿的堆浸研究是必要的.

与搅拌浸出相比, 堆浸过程的影响因素不易控制, 主要体现在堆浸时各固体颗粒在溶液中扩散不完全相同, 只能以浸出的结果检验堆浸的平均结果. 实验中的堆浸参数为: 矿石粒度为自然粒度, 矿石堆比重 1.30 g/cm^3 , 矿堆层厚约 1 m , 采用堆锥四分缩样混样技术进行矿石铺堆, 每次堆高约为 30 cm , 分 3 次将约 2 t 的矿铺完. 喷淋方法为间歇喷淋(洒)法. 在低品位氧化锌矿的堆浸过程中, 由于泥化阻塞溶液流通的通路, 溶液在矿石中渗透速度不大. 如果连续喷淋, 溶液不能完全渗透, 只能采用微小液滴进行连续喷淋, 这会增大溶液的自然蒸发量, 造成水消耗高; 同时, 间歇式喷淋时空气进入矿堆中, 其中的氧会氧化溶液中的 Fe^{2+} 等, 降低这些杂质的浸出率, 从而降低堆浸液的处理费用. 堆高 1 m 时, 溶液渗透完全大约需 8 h . 为使空气能够进入整个矿堆, 将矿堆闲置 8 h , 即喷淋时每天闲置 $1/3$ 时间. 堆浸溶液通过高位槽流至输液总管并在此分配至干管和喷淋头. 喷淋尽量均匀, 溶液成细雨滴而不雾化. 为此, 需选择性能较好的喷头. 喷淋强度 $10\sim 12\text{ L/(m}^2\cdot\text{h)}$, 温度 $20\sim 32\text{ }^\circ\text{C}$.

堆浸时先向第 1 次铺的 $1/3$ 矿堆喷入一定量的酸性溶液进行酸化处理, 待溶液的 pH 值稳定后, 再第 2 次铺矿至总高度的 $2/3$ 处进行酸化处理, 待溶液酸度稳定后, 完成第 3 次铺堆和酸化. 酸化的目的是使矿堆中形成部分板结块, 以提高矿堆的稳定性和溶液的渗透速度, 同时使矿石中的可溶性硅转化为不可溶的硅. 为避免大量铁的溶出, 堆浸过程中始终保持溶液 pH 值在 $1.0\sim 1.5$. 溶液自上而下向深部渗透, 由自行设计的溶液循环自动控制系统控制完成.

实验过程中随时测定 pH 值, 由此调整堆浸溶液的 pH , 同时测定溶液的蒸发量等, 以便定期补充溶液的损失, 保证浸出液总体积为 300 L (堆浸氧化锌矿中含有水分未计入浸出液中, 其数量约为 600 L). 堆浸的溶液含 $\text{Zn } 10\sim 20\text{ g/L}$, $\text{Fe } 0.5\sim 5\text{ g/L}$, pH 值 $1.5\sim 2.0$ 时送溶液处理. 经过 3 个月的浸出实验, 投入矿石总锌量为 229.8 kg , 浸出量 214.29 kg , 锌浸出率已达到 93.25% , 浸出实验结果见表 4. 由表可知, 在前 4 周内, 锌每周浸出率为 $7\%\sim 7.5\%$, 第 5 周开始锌的浸出率增加, 到第 6~9 周, 锌的浸出率约为 10% , 到第 9 周, 锌的累计浸出率达到 78.14% . 此后, 锌的周浸出率逐渐降低, 到第 13 周时锌的浸出率仅为 1.4% .

表 4 2 t 低品位氧化锌矿堆浸实验结果

Table 4 Heap leaching results of low-grade zinc oxide ore in a 2 t scale

Leaching week	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Leaching solution volume (L)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
Zinc concentration in solution (g/L)	23.93	22.60	26.20	33.97	27.53	34.67	32.83	31.47	27.27	20.03	15.13	10.53	4.67
Zinc leached quantity per week (%)	16.27	15.81	18.06	23.42	18.98	23.9	22.64	21.69	18.8	13.81	10.43	7.26	3.22
Total zinc leached quantity (%)	16.27	32.08	50.14	73.56	92.54	116.44	139.08	160.77	179.57	193.38	203.81	211.07	214.29
Zinc leaching rate per week (%)	7.18	6.78	7.86	10.19	8.26	10.4	9.85	9.44	8.18	6.01	4.54	3.16	1.4
Total zinc leaching rate (%)	7.18	13.96	21.82	32.01	40.27	50.67	60.52	69.96	78.14	84.15	88.69	91.85	93.25

低品位氧化锌矿在渗滤性好的条件下,其浸矿速率明显好得多,在酸化期间因渗滤性差,浸出效果也较差。从第 3 周开始,随着杂质等的溶出,溶液相对稳定,此时浸矿速度明显加快,到可浸锌浸出后,锌的浸出率降低,即从第 9 周开始锌的浸出率逐渐降低。

经过 3 个多月的浸出后,浸出率已达到 93.25%,考虑到浸出终结时堆浸渣中溶液所含的锌量 2.80 kg (600 L×4.67 g/L=2.80 kg),锌的浸出率实际高达 94.47%,与搅拌浸出的锌浸出率 95%~96%及锌最大酸可浸出率 95.90%基本相当,表明堆浸可基本将酸可溶的锌浸出,堆浸工艺处理低品位的氧化锌矿在技术上是可行的,具有很高的锌浸出率。

3.3 存在问题分析

在低品位氧化锌矿堆浸过程中,由于氧化锌矿受溶液和矿石压力的作用,矿石泥化,泥化的细颗粒矿物使矿石颗粒间的空隙和矿石内孔道阻塞,堆浸溶液不能顺利通过矿石,从而延长低品位氧化锌矿的浸出过程;此外低品位氧化锌矿含有碱性脉石如碳酸钙等,在堆浸溶液中酸的作用下形成石膏,使矿堆板结,也减弱了堆浸溶液的渗透性能,降低锌的堆浸速度。

为了解决堆浸过程中矿石的泥化,改善堆浸过程中溶液的渗透性能,在堆场设计上需要考虑堆浸液和细颗粒的自然液固分离,确保堆浸浸出液中悬浮物含量低,同时在筑堆时进行矿石预处理,采用浓酸熟化处理,形成少量的熟化板结块作为矿堆的支撑骨架,降低矿堆自然压力对矿石的挤压作用,从而减少堆浸过程的泥化,提高溶液的渗透速度和堆浸速度。

低品位氧化锌矿堆浸完后,矿堆中存在一定水可溶的锌(矿堆本身为弱酸性),锌等严重超过国家允许的排放要求,明显造成环境污染。为了消除堆浸过程的环境污染,在堆浸后期用清水洗涤矿堆,使其中的锌尽可能被洗涤和回收,洗涤的溶液用以补充堆浸过程溶液的挥发等消耗。但无论如何洗涤,也不可能将矿堆中已经溶出的锌全部洗涤出来,总有少量残留在矿堆中,可能造成环境污染。因此,用石灰乳液喷淋矿堆至喷淋浸出液的 pH=9~11,此时溶液中的所有金属元素沉淀到堆浸矿

堆中,锌等杂质含量降低到可以排放的要求。即使在自然条件如大雨等作用下,可溶锌的含量低,渗透出的水对环境基本没有污染。

4 结论

通过对低品位氧化锌矿堆浸的实验研究,得出如下结论:

(1) 采用堆浸工艺回收低品位氧化锌矿中的锌是可行的,可以达到较高的锌浸出率。

(2) 为降低低品位氧化锌矿堆浸过程中矿石的泥化,改善渗透速度,在堆场设计上充分考虑细颗粒矿泥的分离,在筑堆时需要进行浓酸熟化处理,使矿堆存在少量板结的支撑骨架。

(3) 堆浸完后的矿堆用清水洗涤,再用石灰乳喷淋至碱性,以减少堆浸对环境的影响。

参考文献:

- [1] 冯君从. 锌市场最低迷的时期已经过去 [J]. 中国金属通报, 2004, 442(46): 13-15.
- [2] 黄仲权. 我国铅锌工业发展的现状与对策建议 [J]. 世界有色金属, 2004, 308(8): 4-6, 63.
- [3] 王凤琴. 国内外氧化锌矿处理方法 [J]. 有色矿冶, 1994, 10(1): 31-33.
- [4] 韩昭炎. 氧化锌矿生产氧化锌的实践 [J]. 有色金属(冶炼部分), 1988, (4): 7-10.
- [5] 陈世明, 瞿开流. 兰坪氧化锌矿石处理方法探讨 [J]. 云南冶金, 1998, 27(5): 31-35.
- [6] 李时晨, 朱玉芹. 回转窑高温还原挥发处理难选低品位氧化锌矿 [J]. 云南冶金(县乡矿业版), 1992, (4): 13-15, 21.
- [7] 刘特明. 电炉炼锌工艺实践与探讨有色冶炼 [J]. 有色金属(冶炼部分), 1998, (5): 11-15.
- [8] 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(2): 63-65.
- [9] 姚耀春, 王平. 难选氧化锌矿氨浸的动力学研究 [J]. 云南冶金, 2001, 31(3): 22-24.
- [10] 姚耀春, 朱云, 王平. 难选氧化锌矿氨浸的动力学研究 [J]. 有色金属, 2004, 56(3): 49-51.
- [11] 张元福, 梁杰, 李谦. 铵盐法处理氧化锌矿的研究 [J]. 贵州工业大学学报(自然科学版), 2002, 31(1): 37-41.
- [12] 朱云, 胡汉, 苏云生, 等. 难选氧化锌矿氨浸动力学 [J]. 过程工程学报, 2002, 2(1): 81-85.
- [13] 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, 33(4): 22-24.
- [14] 张保平, 唐谟堂, 杨声海. 氨法处理氧化锌矿制取电锌 [J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 2003, 34(6): 619-623.
- [15] 张祥富. 高炉瓦斯灰(泥)中锌的萃取利用 [J]. 环境工程, 1999, 17(5): 48-49.
- [16] 郭兴忠, 张丙怀, 阳海彬, 等. 氧化锌矿火法处理新工艺—铁浴熔融还原法 [J]. 有色冶炼, 2002, (2): 18-22.
- [17] 郭兴忠, 张丙怀, 阳海彬, 等. 熔融还原处理低品位氧化锌矿的研究 [J]. 矿冶工程, 2003, 23(1): 57-60.

Study on Heap Leaching of Low-grade Zinc Oxide Ore

YANG Da-jin¹, XIE Gang¹, JIA Yun-zhi², YANG De-ming², PENG Jian-rong²

(1. Faculty of Mater. & Metall. Eng., Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China;

2. Technology Center of Yunnan Metallurgy Group Company, Ltd., Kunming, Yunnan 650031, China)

Abstract: The heap leaching of zinc oxide ore with the zinc concentration range of 5%~15% is technically feasible. The zinc leaching rate is >93% in 13 weeks when zinc oxide is firstly cured with concentrated sulfurous acid in the heap leaching, the heap is set up with natural granules, heap height is 1 m, solution spraying is intermittent (1/3 time is idle), solution spraying intensity is 10~12 L/(m²·h), heap leaching temperature is 20~32 °C, leaching solution is kept at pH=1.0~1.5, and the zinc concentration in low-grade zinc oxide ore is 11.49%. The contamination of slag from heap leaching of zinc oxide ore can be eliminated by method of liming of leaching slag.

Key words: low-grade zinc oxide ore; curing with sulfur acid; heap leaching; zinc leaching rate