

文章编号: 1673-0062(2010)02-0029-05

贫杂氧化铅锌矿制备铅锌精矿的新工艺

刘 清^{1,2}, 赵由才², 招国栋³

(1 南华大学 城市建设学院, 湖南 衡阳 421001; 2 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092
3 南华大学 核资源与核燃料工程学院, 湖南 衡阳 421001)

摘 要: 提出了贫杂氧化铅锌矿碱浸-沉淀法制备锌精矿和铅精矿的新工艺, 确定了硫化钠铅锌的工艺参数, 并进行小型综合实验验证该工艺的工业化可行性. 沉淀铅的最佳参数为: 硫化钠沉淀剂的加入量为铅质量的 1.8 倍、温度为 70℃、反应时间为 30 min. 沉锌的工艺条件为: 硫化钠沉淀剂的加入量为需沉淀锌质量的 2.4 倍、温度为 90℃、反应时间为 3 h. 实验表明: 铅和锌的回收率均达到 80% 以上, 得到的锌精矿锌含量 52%, 铅精矿铅含量 78%, 均达到行业标准.

关键词: 沉淀; Na_2S 铅精矿; 锌精矿

中图分类号: TF81 文献标识码: B

A Novel Process for Preparation of Zinc and Lead Concentrates by Lean Ores Bearing Zinc and Lead

LIU Qing^{1,2}, ZHAO You-cai², ZHAO Guo-dong³

(1. School of Urban Construction, University of South China, Hunan, Hengyang 421001, China
2. The State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China
3. School of Nuclear Resource and Nuclear Fuel Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract In this study, a novel and integrated process for production of zinc and lead concentrates by alkaline leaching and precipitation was reported and the optimum parameters of precipitation process was determined. It was found that the best condition of lead precipitation using sodium sulphide was as follows: the weight ratio of sodium sulphide/Pb 1.8, temperature of reaction 70℃, time of reaction 60 min. And the optimal process conditions of zinc precipitation was as follows: the weight ratio of sodium sulphide/Zn 2.4, temperature of reaction 90℃, time of reaction 3 h. Finally, a small comprehensive experiment was carried out to verify its industrial feasibility. The experimental results showed that the

收稿日期: 2009-12-07

基金项目: 南华大学博士科研启动基金资助项目 (2007XQD37); 湖南省科技计划基金资助项目 (2008FJ3087); 湖南省教育厅基金资助项目 (09C865)

作者简介: 刘 清 (1979-), 女, 湖南衡阳人, 南华大学城市建设学院讲师, 博士. 主要研究方向: 固体废物处理与资源化.

lead and zinc recovery both reached above 80% and the quality of lead and zinc concentrates met with the industry standard

Key words precipitation; sodium sulphide; lead concentrate; zinc concentrate

0 引言

传统的生产铅锌精矿的方法是硫化铅锌矿浮选工艺. 而硫化铅锌矿经多年的开采和冶炼, 其储量越来越少, 铅锌品位也越来越低^[1]. 氧化铅锌矿物成分简单, 但结构复杂, 选矿回收工艺复杂, 选别指标低、使用药剂多, 限制了氧化铅锌矿的利用. 国外氧化铅锌矿的选别指标为: 精矿含锌 36% ~ 40%, 回收率 60% ~ 70%, 最高达 78%. 我国锌精矿品位平均为 35% ~ 38%, 个别达到 40%, 回收率平均为 68%, 最高达 73%^[2]. 对低品位氧化铅锌矿的合理开发和综合利用将大大提高铅锌

资源的利用率, 解决目前铅锌行业原料短缺的危机, 对锌金属行业持续稳步发展和冶金行业环境保护起到非常重要的作用.

本文提出了贫杂氧化铅锌矿 NaOH 浸取 - Na₂S 沉淀法制备铅锌精矿的新工艺. 工艺流程简单, 铅、锌的回收率均达到 80% 以上, 制备的锌精矿和铅精矿达到 YS/T319 - 1997 和 YS/T320 - 1997 的行业标准.

1 原料与工艺流程

1.1 原料

原料取自云南某氧化铅锌矿, 化学成分如表 1

表 1 氧化铅锌矿的化学成分 (%)

Table 1 Chemical composition of oxidized lead-zinc ore (%)

成分	Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	Ni	Mn	Cr
含量	17.31	4.1	0.06	3.71	0.09	0.02	0.11	0.01
成分	As	Ba	Ca	Mg	Al	Co	water	
含量	0.11	0.65	4.05	1.28	0.77	-	4.96	

1.2 工艺流程

NaOH 浸取 - 沉淀法制备锌精矿和铅精矿的工艺流程如图 1 所示.

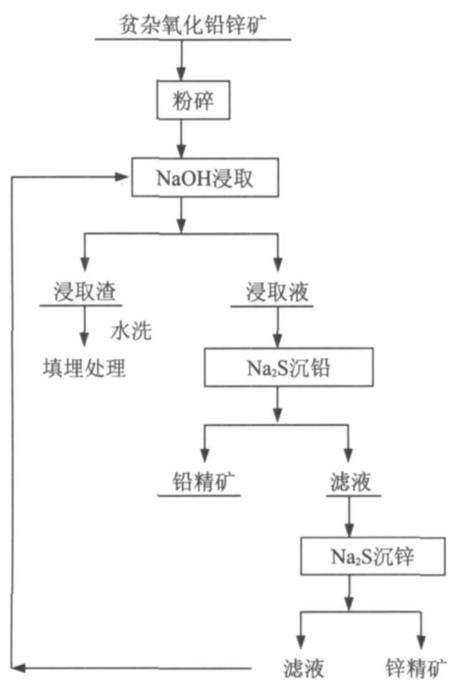


图 1 制备铅锌精矿的工艺流程

Fig 1 The flow sheet of production of lead and zinc concentrates

2 实验方法

2.1 NaOH 浸取

浸取工艺参数: 初始碱浓度为 240 g/L, 恒温 90 °C 搅拌 2 h. 浸取液的化学成分及各元素的浸取率见表 2. 由表 2 可见, 锌和铅的浸取率可达到 85% 以上, Cu、Fe、Ni、Mg、Ca、Al 等金属元素不溶于氢氧化钠溶液, 在浸取液中含量均低于 50 mg/L, 从而保证了铅锌精矿的质量.

2.2 沉铅工艺段

取 200 mL 浸取液于 300 mL 的烧杯中, 加入 Na₂S 固体, 盖上表面皿, 磁力搅拌器上搅拌, 静置. 取上清液用 ICP 分析铅浓度, 分别考察 Na₂S 加入量、温度、反应时间、碱浓度对沉铅效果的影响, 结果见图 2~图 5.

2.3 沉锌工艺段

取 200 mL 沉铅后溶液 (Zn 28.80 g/L, NaOH 199.26 g/L) 于 300 mL 的烧杯中, 加入 Na₂S 固体, 盖上表面皿, 在磁力搅拌器上恒温 90 °C 搅拌, 静置. 取上清液用 EDTA 络和滴定与酸碱滴定联合测定法分析锌和碱浓度^[3], 分别考察 Na₂S 加入量、反应时间对沉锌效果的影响, 结果见图 6~图 8.

表 2 浸取液的化学成分及各元素的浸取率

Table 2 Chemical composition of the leach solution and the leaching rate of the elements

成分	游离碱 $/(g \cdot L^{-1})$	Pb $/(g \cdot L^{-1})$	Zn $/(g \cdot L^{-1})$	Fe $/(mg \cdot L^{-1})$	Cd $/(mg \cdot L^{-1})$	Ni $/(mg \cdot L^{-1})$	Mn $/(mg \cdot L^{-1})$
浓度	160.57	7.28	29.63	13.51	2.05	0.49	4.45
浸取率 %	-	88.34	85.14	0.18	1.13	1.22	2.06
成分	As $/(mg \cdot L^{-1})$	Ba $/(mg \cdot L^{-1})$	Ca $/(mg \cdot L^{-1})$	Mg $/(mg \cdot L^{-1})$	Al $/(mg \cdot L^{-1})$	Cr $/(mg \cdot L^{-1})$	
浓度	70.17	11.37	138.06	14.29	34.49	0.12	
浸取率 %	31.73	0.87	1.70	0.56	2.23	0.60	

3 实验结果及分析

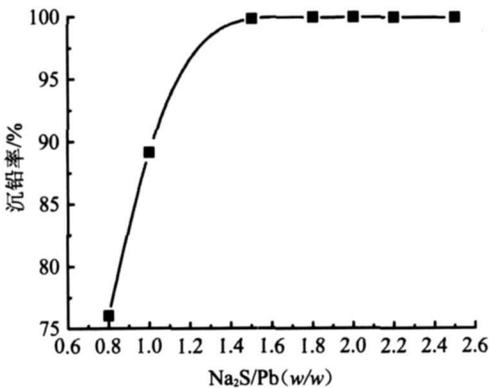
沉铅(锌)率按下式计算:

$$\eta = (C_1 - C_2) / C_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中 η 代表沉铅(锌)率, C_1 为浸取液或沉铅后溶液中铅(锌)的浓度, C_2 为上清液的铅(锌)浓度. 上式忽略了溶液体积变化.

3.1 沉铅工艺段

由图 2 可见, 当硫化钠与铅的质量比达到 1.8 倍以上, 沉铅率保持在 99.9% 左右, 因此确定硫化钠的加入量与溶液中铅的质量比为 1.8



$T = 90^{\circ}C$; Time = 1 h

图 2 Na_2S 的加入量对铅沉淀的影响

Fig 2 Effect of the Na_2S addition amount on the precipitation of lead

由图 3 可知温度的升高对铅沉淀是有利的. 温度达到 $70^{\circ}C$ 后, 铅的沉淀率才能达到 99.9%. 因此, 确定温度为 $70^{\circ}C$.

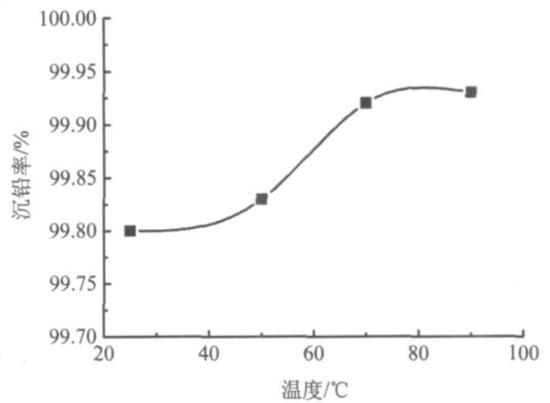
由图 4 可见, 反应时间对铅沉淀影响不大, 确定反应时间为 0.5 h

由图 5 可见, 碱浓度对沉铅率没有明显影响, 因此在碱浸取之后无需调整碱浓度即可直接进行沉铅工艺.

3.2 沉锌工艺段

沉锌后溶液如还含有 S^{2-} 离子, 则在循环到

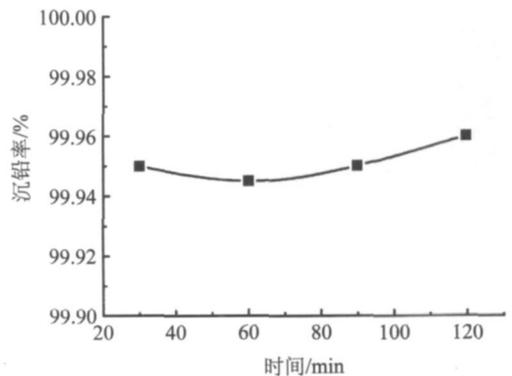
浸取段时 S^{2-} 将与溶解出来的锌生成沉淀, 将严重影响锌的浸取率. 为防止上述情况的发生, 在溶液中留 $4 \sim 5 g/L$ 的锌. 由图 6 可见, 当硫化钠与锌的质量比为 2.4 时, 沉锌率为 95%, 当比值为 2.8 时, 沉锌率超过 100%, 即将预留的锌也沉淀了. 因此确定硫化钠的加入量与需要沉淀的锌的质量比为 2.4



Time = 1 h $Na_2S/Pb(w/w) = 1.8$

图 3 温度对铅沉淀的影响

Fig 3 Effect of temperature on the precipitation of lead

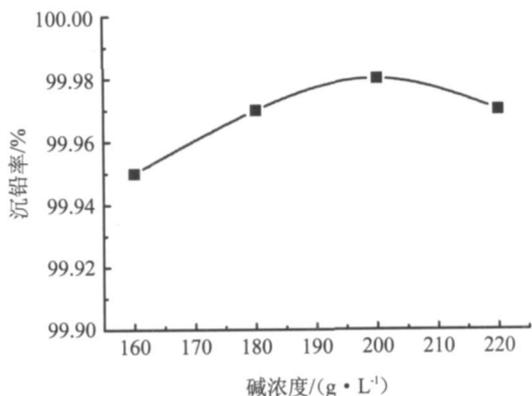


$T = 90^{\circ}C$; $Na_2S/Pb(w/w) = 1.8$

图 4 反应时间对铅沉淀的影响

Fig 4 Effect of reaction time on the precipitation of lead

由图7可见,反应时间对锌沉淀没有显著的影响,但反应时间却对碱再生有明显的影响,因此,确定最佳的反应时间为3h。



$T = 90^{\circ}\text{C}; T_{\text{in e}} = 1 \text{ h } N_{\text{a}_2\text{S}}/\text{Pb}(w/w) = 1.8$

图5 碱浓度对铅沉淀的影响

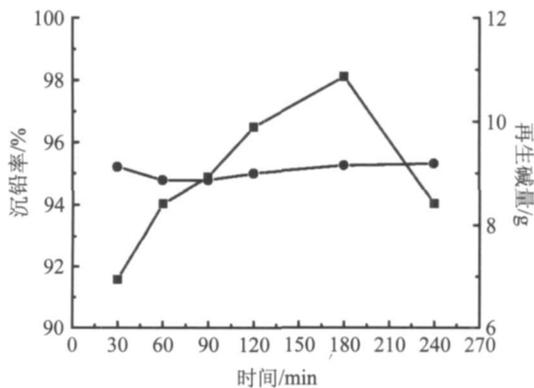
Fig 5 Effect of a kaline concentration on the precipitation of lead

浸取时,初始碱浓度为240 g/L,沉锌后溶液碱浓度可达到244 g/L。可见沉淀工艺段再生的碱

等于浸取段消耗的碱,即整个工艺理论碱耗为零。

3.3 铅精矿和锌精矿的质量

根据上述确定的沉铅和沉锌工艺参数,制备得到铅锌精矿,其化学成分见表3。铅精矿质量远优于行业标准YS/T319-1997的一级标准,锌精矿也能达到行业标准YS/T320-1997的三级标准。



$T = 90^{\circ}\text{C}; T_{\text{in e}} = 1 \text{ h}$

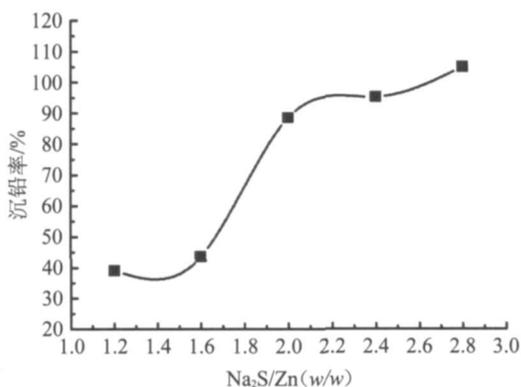
图6 Na₂S的加入量对锌沉淀的影响

Fig 6 Effect of the Na₂S addition amount on the precipitation of zinc

表3 铅精矿和锌精矿质量及行业标准(%)

Table 3 Quality and industry standard of lead and zinc concentrates(%)

化学成分	Pb	Zn	As	Cu	MgO	Al ₂ O ₃
铅精矿	82.8	1.9	0.01	0.02	0.13	0.06
YS/T319-1997 一级标准	> 70	≤ 4	≤ 0.2	≤ 1.2	≤ 1.0	≤ 2.0
化学成分	Zn	Pb	As	Cu	Fe	SO ₂
锌精矿	47.05	0.20	0.01	0	0.02	0.08
YS/T320-1997 三级标准	> 45	≤ 2.0	≤ 0.5	≤ 1.0	≤ 12	≤ 5.5



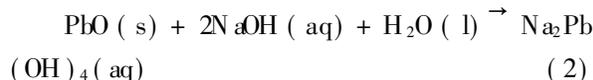
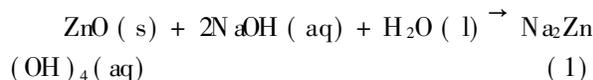
$T = 90^{\circ}\text{C}; N_{\text{a}_2\text{S}}/\text{Zn}(w/w) = 2.4$

图7 反应时间对锌沉淀及碱再生的影响

Fig 7 Effect of reaction time on the precipitation of zinc and regeneration of alkaline

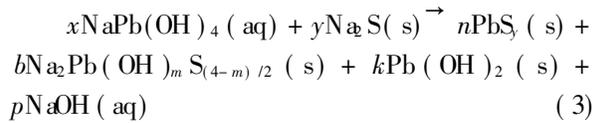
3.4 基本原理的分析

浸取工艺段是NaOH溶液溶解贫杂氧化铅锌矿中锌和铅的过程,主要反应如下:

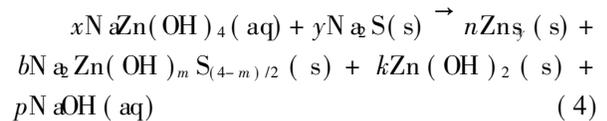


铅锌分离是铅锌资源回收利用的技术核心。ZnS和PbS均为难溶物,在中性和弱碱性溶液中,两者选择差异小,加入硫化钠后,锌和铅会同时沉淀。在前期的研究工作中发现:当NaOH浓度达到100~440 g/L时,只要加入的Na₂S与Pb的质量比适当,Pb会优先Zn而沉淀,从而实现了铅锌分

离^[4-5]。上述实验表明: $N_{\text{a}}\text{S}$ 与铅反应的质量比为 1.5~2.0 可知得到的铅的硫化物并不是简单的 PbS , 其可能的反应式为:



$\text{N}_{\text{a}}\text{S}$ 与锌反应的质量比为 2.4 可能的反应为:



4 小型综合工艺实验

取贵州某矿的贫杂氧化锌矿进行 1.2 kg 规模的, 实验条件和实验结果见表 4。

表 4 小型综合实验各项指标 (%)
Table 4 Results of comprehensive tests (%)

原料品位		浸取率		沉铅		沉锌			
铅	锌	铅	锌	沉铅率	铅精矿质量		沉锌率	锌精矿质量	
					铅	锌		铅	锌
4.94	15.91	89.12	85.45	99.88	78.84	1.80	98.86	52.38	0.2
锌总回收率				铅总回收率				碱耗 /g	
81.0				83.01				187.20	

通过对实验过程及表 4 中数据的分析可知: 锌和铅的流失主要是在浸取率和固液分离中液体损失这两方面。而碱的消耗除加热时溶液的挥发外, 最主要的是固液分离时液体的损失和精矿夹带的碱。本实验采用的是滤布自然过滤, 溶液损失较大, 碱夹带量大, 严重影响了铅锌回收率和碱耗。如应用于工业化生产, 固液分离的过程采用的压滤机或离心机, 技术经济指标将能得到进一步的提高。贫杂氧化铅锌矿碱浸-沉淀法制备锌精矿和铅精矿工艺可在中试的基础上工业化推广, 建成铅锌精矿选矿厂。

5 结论

1) 提出了贫杂氧化锌矿碱浸-沉淀法制备锌精矿和铅精矿的新工艺, 确定了沉铅和沉锌的工艺参数。沉铅工艺条件为: 硫化钠沉淀剂的加入量为浸取液中铅质量的 1.8 倍、温度为 70℃、反应时间为 30 min。沉锌工艺条件为: 硫化钠沉淀剂的加入量为需沉淀的锌质量的 2.4 倍、温度为 90℃、反应时间为 3 h。

2) 进行了小型综合实验, 得到的锌精矿锌含量 52%, 铅精矿铅含量 78%, 铅和锌的回收率均达到 80% 以上。

3) 该工艺流程简单, 无外排污染, 铅锌回收

率较高, 适应原料广泛, 可进行工业化推广。

参考文献:

- [1] 郭保建. 我国战略性有色金属矿产资源保障对策探讨 [J]. 中国矿业, 2005, 15(2): 9-12
- [2] 毛素荣, 杨晓军, 何 剑, 等. 氧化锌矿浮选现状及研究进展 [J]. 国外金属矿选矿, 2007(4): 4-6
- [3] 刘 清, 赵由才, 招国栋, 等. EDTA 络合滴定与酸碱滴定联合测定含锌碱性溶液中的游离碱、锌和碳酸钠 [J]. 冶金分析, 2006, 26(6): 10-13
- [4] ZHAO You-cai Stanforth R. Production of Zn powder by alkaline treatment of smithsonite Zn-Pb ores [J]. Hydrometallurgy, 2000, 56: 237-249
- [5] ZHAO You-cai Stanforth Robert Selective separation of lead from alkaline zinc solution by sulfide precipitation [J]. Separation Science and Technology, 2001, 36(11): 2561-2570
- [6] Oscar Ruiz Camen Clemente Manuella Insausti et al Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(7): 33-36
- [7] ZHANG Cheng-long ZHAO You-cai GUO Cui-xiang et al Leaching of zinc sulfide in alkaline solution via chemical conversion with lead carbonate [J]. Hydrometallurgy, 2008, 90(3): 19-25