

铜锌混合氧化矿回收锌生产实践

王恒利, 戴江洪, 丁淑荣

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 铜锌混合氧化矿属于复杂含锌矿物,采用浮选法对氧化矿中的铜矿物和锌矿物进行分离的效果比较差。某冶炼企业将铜锌混合氧化矿采用浸出-萃取-电积提取金属铜和金属锌,该工艺中除锌萃取技术外,其他技术均属于常规工艺。锌萃取工艺采取 P204 为萃取剂,260[#] 溶剂油为稀释剂,富锌液经除油工序后再经压滤,然后送锌电积工序。针对生产实践中的问题通过采取提高锌萃取原液的锌浓度、优化萃取工艺、加强设备防腐等措施均已得到解决,锌锭实际产能超过了设计产能,达到 1.3 ~ 1.4 万 t/a。该项目的成功运行实现了从铜锌混合氧化矿中综合提取金属铜和锌,为后续新建项目的设计及生产提供了经验。

[关键词] 铜锌混合氧化矿; 浸出-萃取-电积工艺; 锌萃取; 萃取渣; 锌回收率; 电解液杂质; 活性炭消耗量

[中图分类号] TF813

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2022)04-0025-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.04.004

随着矿产资源不断被开发利用,传统硫化锌矿物越来越少,氧化锌矿、锌浸出渣、含锌烟尘等低品位、复杂含锌矿物的开发利用已经成为发展趋势。针对这些矿物,研究者做了大量的工作,并成功将萃取法应用于回收锌的过程中^[1-6]。通过锌萃取工艺不仅可以原料液中低浓度的锌离子富集得到高浓度的富锌液,而且可以去除原料液中的杂质,使得到的富锌液满足锌电积的要求。同时,锌萃取过程采用无皂化萃取,可以充分利用萃余液中的酸,生产过程中的酸碱消耗小,运营成本低。

自然界中的锌一般与铅共生,铜锌混合氧化矿比较少见。由于采用浮选法对氧化矿中的铜矿物和锌矿物进行分离的效果比较差,所以直接通过浸出-萃取-电积从该类矿物中提取金属铜和金属锌的工艺得到了冶金工作者的关注^[7]。虽然铜萃取和锌萃取技术在单一矿物的提取过程中都得到了工业化应用,而且铜萃取技术已经比较成熟,但是锌萃取在

铜锌混合矿回收锌中的生产应用情况报道不多。由于铜萃取和锌萃取过程中均会产生大量的酸,所以设计铜锌混合矿综合提取金属铜和金属锌的工艺时,需要充分考虑萃余液中酸的利用,降低生产运营成本。同时,由于铜萃取和锌萃取采用的萃取剂类型不同,2种萃取剂混合后不仅会导致萃取分离系数的变化,影响金属分离效果,而且会加剧萃取剂的降解,增加萃取剂的消耗,严重影响萃取工序的正常生产。

某铜锌冶炼企业以铜锌混合氧化矿为原料,设计锌锭生产规模为 1.2 万 t/a,采用浸出-萃取-电积的工艺生产金属铜和金属锌。根据原料矿物中铜高、锌低(铜 4.6%, 锌 3.1%)的特点,采用高、低铜萃取工艺,高铜萃余液返回浸出过程,充分利用其中的酸;在低铜萃余液后设计锌萃取电积等锌回收系统,不仅减少了低铜萃余液中和除铁过程的石灰石消耗量,而且实现了铜回收主系统(高铜部分)和锌回收系统的有效分离。通过对铜萃余液和锌萃余液进行除油,进一步避免了 2 种萃取剂的互相干扰。该工艺中,除锌萃取技术外,其他技术均属于常规工艺,锌萃取工序不仅是连接铜回收系统和锌回收系统的重要环节,而且是决定铜锌混合矿综合提取金属铜和金属锌工艺成败的关键工序,下面针对该工

[收稿日期] 2022-05-15 [修订日期] 2022-06-28

[录用日期] 2022-07-01 [出版日期] 2022-08-28

[作者简介] 王恒利(1992—),河南开封人,硕士,工程师,主要从事有色金属萃取研究及工程设计工作。

[引用格式] 王恒利,戴江洪,丁淑荣.铜锌混合氧化矿回收锌生产实践[J].中国有色冶金,2022,51(4):25-29.

序的生产实践情况进行介绍。

1 原料及工艺介绍

1.1 原料

锌萃取过程的原料为来自除铜镉工序得到的压滤后液,流量约 160 m³/h,pH 值约 5.5,其成分见表 1。

表 1 原料-除铜镉压滤后液成分
Table 1 Raw material composition of copper and cadmium-removed press filtrate mg/L

成分	Zn	Fe	Cu	Co	Cd	Ca
含量	16 000	5	1	20	2	600

1.2 工艺概述

铜锌混合氧化矿采用的主要工艺流程如图 1 所示。

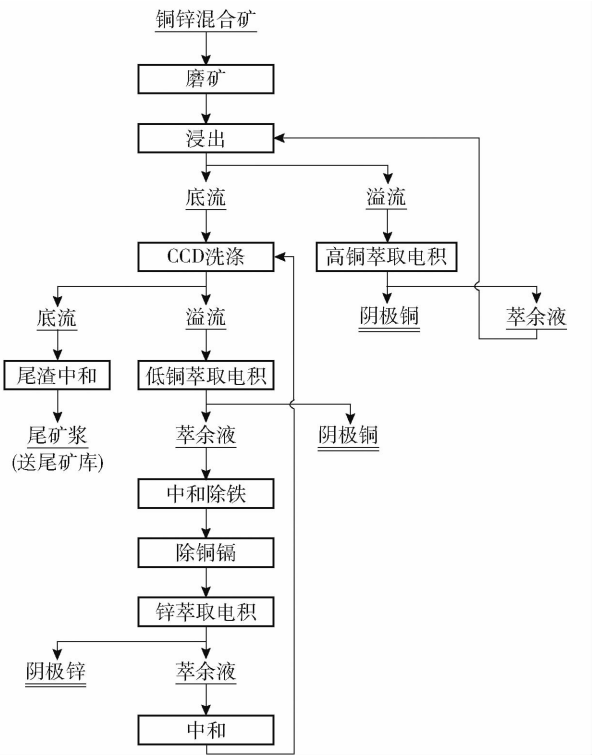


图 1 铜锌混合氧化矿处理工艺流程

Fig. 1 Process flow diagram of copper-zinc mixed oxide ore

1.2.1 锌萃取

来自除铜镉工序的压滤后液在锌萃取箱内进行逆流萃取,将溶液中的铁、锌及少量钙等萃取至有机

相中,铜、钴、镉及大量的钙等杂质留在萃余液中,萃余液送料液除油工序。萃取工序采用 P204 为萃取剂,260#溶剂油为稀释剂。P204 负载有机相采用锌废电积液和纯水配制的洗涤前液进行洗涤,洗涤后液并入萃余液。洗涤后有机相采用锌废电积液进行反萃,反萃得到的空白有机相返回萃取段循环使用,富锌液送料液除油工序。

1.2.2 料液除油

锌萃余液及洗涤后液先采用澄清槽进行静置澄清,使溶液中夹带的有机相上浮至水面,进一步减少溶液中的油含量,澄清得到的有机相返回萃取工序,水相再进行气浮除油,气浮后液自流至锌萃余液贮存池。

富锌液先采用澄清槽进行静置澄清除油,澄清得到的有机相返回反萃工序,水相再进行气浮除油,气浮后液再采用活性炭搅拌除油,除油后的溶液经压滤后送锌电积工序。

1.2.3 有机再生

由于锌萃取原液中含有少量的铁,而铁离子很难被硫酸反萃,为了实现空白有机相中铁的反萃,定期抽取部分 P204 空白有机相进行再生,采用 7% 草酸溶液作为铁的反萃剂,铁反萃后液送尾渣中和工序。再生后的有机相采用纯水进行洗涤,洗涤后液部分用于配制铁反萃前液,剩余部分并入铁反萃后液。萃取过程中产生的废弃物,经搅拌再生、离心机过滤后,液相返回萃取系统,渣相主要成分为铁、硅、铝及萃取剂分解的碳、氢、氧等,暂时堆存处理,后续考虑采用焚烧炉工艺进行无害化处理。

2 生产实践

该项目于 2019 年 6 月完成施工图设计,由于疫情影响,2020 年 11 月建成投产,目前,运行情况良好,并已达产达标。虽然,在项目设计时已经充分考虑了锌萃取工艺的复杂性和工程难度,针对可能影响项目正常运行的环节进行了优化:为方便清理在洗涤和反萃过程中产生的石膏渣,在洗涤和反萃工序,设计了特殊结构的萃取箱(无潜室),石膏渣通过底部的排渣口自流排放;为防止锌萃取剂对铜萃取剂的影响及有机物对锌萃取过程的影响,对锌萃余液和富锌液进行多段除油;为避免长期运行后,P204 萃取能力下降,同时考虑再生试剂运输的方便,采用草酸对 P204 进行再生。但是,在生产试运

行过程中还是出现了一些问题,工作人员针对这些问题对设备及工艺进行了改进和优化,并取得了良好的效果。

2.1 存在的问题

2.1.1 石膏渣的产生

由于中和除铁过程中加入了大量的石灰石,锌萃取原液中钙离子达到饱和。在萃取过程中,少量的钙离子和锌离子一同被萃取至有机相中,这些钙离子在洗涤段和反萃段被转移至水相中,并在萃取箱中析出形成石膏渣。虽然在洗涤和反萃工序采用了特殊结构的萃取箱,但是,由于清理间隔时间长(一般3个月以上,极端情况2周左右),新形成的易清理石膏渣慢慢出现板结,石膏渣的流动性变差,无法通过重力自流的方式将石膏渣排出萃取箱,需要停产后,人工进行清理。同时,由于只设计了一条锌萃取生产线,因清理过程造成的停产,不仅降低了设备的利用率和产能,而且破坏了生产的连续性、稳定性。

2.1.2 锌回收率低

投产试运行过程中,发现锌回收率偏低,分析主要原因包括以下几方面:中和过程采用浓密机进行固液分离,浓密底流浓度仅约20%,大量的浸出液随中和浓密底流经尾渣中和进入尾矿库;由于试运行过程中,锌萃取原液中锌离子浓度比设计时高,锌萃取过程为无皂化萃取,导致锌萃余液的酸度增大,锌萃取率从设计时的75%降低至约65%,萃余液中的锌离子浓度上升,使得 CCD 洗涤效果变差,随底流进入尾渣中和的锌量增大。

2.1.3 电解液杂质超标

参考前期项目的经验及锌萃取原液成分,萃取箱材质选择 316 L。在洗涤和萃取段,由于水相酸度比较低,设备腐蚀情况不明显。但是在反萃段,硫酸浓度达到 180 g/L(特殊情况下达到200 g/L),虽然腐蚀速率仅为约 1 mm/a,可以达到设备防腐的要求,但是,反萃液在微弱的腐蚀 316L 不锈钢过程中,产生的少量镍等杂质进入反萃后液,会造成富锌液中杂质含量超标,无法达到锌电积工艺要求。

2.1.4 活性炭消耗量大

在设计时,富锌液采用澄清+气浮+活性炭搅拌的方式进行除油。为了改善气浮效果,采用多个压力释放器,避免了压力过早释放,能够在气浮槽中形成的气泡直径小、量大,气浮效果更好。但是,由

于富锌液为钙饱和溶液,在生产过程中发现释放器容易被石膏渣堵塞,不仅降低了设备处理量,而且富锌液的含油量增大,从而导致后续活性炭搅拌除油过程中的活性炭消耗量增大。

2.1.5 再生过程产生固体

由于锌萃取原液的 pH 值比较高,溶液中残留的铁离子量比较小,在开车后很长时间内,空白有机相未进行再生。但是,长时间运行后,有机相黏度变大,当现场将再生系统投入运行后,发现在再生萃取箱内产生了大量的白色沉淀,运行一段时间后出现堵塞级间管道和萃取箱混合室的情况。

2.1.6 萃取箱液位过高

在试运行阶段,现场操作人员发现当锌萃取原液流量达到 60 m³/h 后,萃取箱澄清室的有机堰中有机相高度与澄清室内高度相等,继续增大锌萃取原液流量后,澄清室内的液面高度不断升高,为防止澄清室冒槽,试运行初期将萃原液流量控制在 60 m³/h 以下。

2.2 改进措施

2.2.1 提高锌萃取原液的锌浓度

在锌萃取工艺中未添加碱性物质对萃取剂进行皂化,随着锌萃取原液中锌离子浓度的升高,经过萃取后得到的萃余液中氢离子浓度增大,而在较高酸度条件下,钙比锌的萃取率低,则通过共萃进入 P204 负载有机相的钙金属量减少,进一步地减少了在洗涤段和反萃段析出的石膏渣量,大大延长了停产清理的周期。通过将锌萃取原液的锌离子浓度从 10 g/L 提高至 16 g/L,成功将钙渣清理周期从 2 星期左右延长到 3 个月以上。

在设计过程中,为尽量节省投资,洗涤段和反萃段只设计了一条生产线。在后续项目中,也可以通过增加备用生产线或备用萃取箱解决因停产而造成的产能下降问题,这样可以缩短清理周期,并采用特殊结构的萃取箱直接将石膏渣排出,减轻现场清理劳动强度,减弱石膏渣产生对生产过程的影响。

2.2.2 优化萃取工艺

为减少中和除铁底流中的锌损失,将原设计的中和底流直接送尾渣中和和改为先经 CCD 洗涤,然后与 CCD 洗涤底流一同送尾渣中和。同时,由于 CCD 洗涤过程的 pH 值约为 2.0,为减少中和除铁底流中的铁、铝等杂质在 CCD 洗涤过程中被浸出,将中和底流送 CCD 洗涤的 CCD4 浓密机。通过该工艺的

优化,减少了随中和除铁底流带走的金属锌量,锌回收率从60%提高至约65%。

针对锌萃取率比较低的情况,将萃取工艺从萃取3级+洗涤3级+反萃2级改为萃取4级+洗涤2级+反萃2级,通过增加1级萃取,锌萃取率从约65%升高至约70%。但是,在运行一段时间后,发现锌电积出现烧板情况。分析原因发现,由于温度低、未添加砷盐或锑盐,因铜电积废液外排而向浸出液中引入的钴离子无法在除铜镉工序被除去。同时,因长时间未进行空白有机相的再生,铁离子在有机相中富集,而萃取剂在生产过程中不断降解,有机相的黏度变大,澄清效果变差。经过两级洗涤、两级反萃后,富锌液中的杂质离子含量无法达到锌电积工艺的要求。为保证锌电积工序的正常运行,将萃取工艺改回萃取3级+洗涤3级+反萃2级。为提高锌回收率,在后续项目中,计划调整锌萃余液中和工序的pH值,将萃余液中的锌以沉淀渣的形式进行回收,沉锌渣再返回浸出或低铜萃余液的中和工序。

2.2.3 加强设备防腐

为降低富锌液中的杂质含量,满足锌电积的要求,对现场所有接触电积液的设备进行防腐,防腐方法为在这些设备内部设置5 mm玻璃钢衬。通过加强设备防腐,电积液中的镍含量降低至0.1 mg/L以下,达到了锌电积工艺的要求。

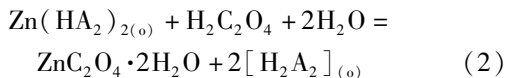
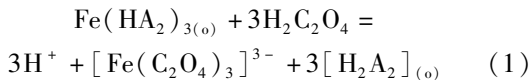
2.2.4 强化富锌液除油

针对富锌液气浮除油过程中存在的堵塞问题,通过增加清理、检修频次的方式进行解决。针对气浮除油效果差的问题,现场操作人员在富锌液的气浮除油后增加了1台澄清槽,将澄清时间延长至约24 h,活性炭搅拌除油前液的含油量从约20 mg/L降至10 mg/L以下。同时,将活性炭搅拌除油的时间从2 h延长至4 h,吨锌活性炭消耗量从40 kg/t降低至30 kg/t以下;经活性炭搅拌除油后,富锌液的含油量小于1 ppm。

2.2.5 优化再生工艺

采用草酸进行空载有机相的再生时,草酸根离子和铁离子发生配合反应,形成三草酸合铁离子 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$,该配合物稳定常数比较大,在溶液中游离草酸浓度较高时,不会形成沉淀。结合草酸锌为微溶于水的白色物质,且草酸根与锌离子形成配合物的稳定常数比铁离子的小^[8],分析认为经过两级反萃后空载有机相还含有一定量的锌离子,这些

锌离子在再生过程中,被反萃至水相中。同时,由于再生过程的草酸量略少,锌离子与草酸根离子形成草酸锌沉淀,无法进一步形成配合物。在再生过程中发生的化学反应见式(1)~(2)。



现场通过增大再生前液(草酸)流量,减少了沉淀物的产生。同时,由于再生过程为间断作业,停车后及时进行沉淀物的清理,可以解决再生箱级间管道和设备堵塞的问题。但是,由于该方法使用过量的草酸进行锌和铁的反萃,不仅增加了草酸消耗量,而且再生后液送尾渣中和过程造成了锌的损失,降低了锌的回收率。为解决该问题,计划在后续的项目中针对有机相的再生,增加一段高酸反萃工序,先将空载有机相中残留的锌进行深度反萃,然后再采用草酸反萃除铁,深度反萃后液经除油后送浸出工序,充分利用其中的酸。

2.2.6 调整搅拌参数

针对萃取箱内液位过高的问题,研究发现有机堰内有机相高度和搅拌桨的转速、桨叶高度、直径、密封程度及2种液体的密度差等因素有关,其中转速、桨叶高度、直径等因素由搅拌器本身决定,一旦设计完成便无法改变,但是桨叶的密封程度和有机堰内有机相与混合室内油水混合物的密度差可以进行调整。为了降低萃取箱有机堰内的液位,将搅拌器桨叶与潜室板的距离从约30 mm调整至10 mm,提高了搅拌器的抽吸力,减少了混合室内油水混合物从搅拌桨叶上方自流至中心的回流量。同时,通过调节水相回流管道上的阀门,减少了溶液的回流量,从而降低了混合室内油水混合物的密度,减小了其有机堰内有机相的密度差。通过调整搅拌参数,在溶液量达到160 m³/h的情况下,有机堰内有机液位由澄清室内液位下降至比澄清室液位低300 mm,避免了萃取箱内液体溢出的风险。

3 结论

某冶炼企业将铜锌混合氧化矿采用浸出-萃取-电积提取金属铜和金属锌,该工艺中除锌萃取技术外,其他技术均属于常规工艺。本文对除锌萃取的工序进行了详细介绍,并对实际生产中遇到的问题

给出了解决措施。

1) 锌萃取工艺采取 P204 为萃取剂, 260[#] 溶剂油为稀释剂, 铁、锌及少量钙等萃取至有机相中, 铜、钴、镉及大量的钙等杂质留在萃余液中。富锌液经除油工序后再经压滤, 然后送锌电积工序。

2) 萃取过程中产生的废弃物, 经搅拌再生、离心机过滤后, 液相返回萃取系统, 渣相暂时堆存处理, 后续考虑采用焚烧炉工艺进行无害化处理。

3) 通过采取提高锌萃取原液的锌浓度、优化萃取工艺、加强设备防腐、强化富锌液除油、优化再生工艺等措施, 解决了生产中遇到的萃取箱形成石膏渣、锌回收率低、电解液杂质超标、活性炭消耗量大、再生过程产生固体等问题, 锌锭实际产能超过了设计产能, 达到 1.3 ~ 1.4 万 t/a。

该项目的成功运行实现了从铜锌混合氧化矿物中综合提取金属铜和锌, 为后续新建项目的设计及生产提供了经验。

[参考文献]

- [1] 路永锁, 宁建平, 阮海丰, 等. 从次氧化锌烟尘中湿法回收锌及去除氟氯[J]. 湿法冶金, 2016, 35(5): 422 - 426.
LU Yongsuo, NING Jianping, RUAN Haifeng, et al. Hydrometallurgical recovery of zinc and removal of chlorine and fluorine from zinc oxide dust[J]. Hydrometallurgy of China, 2016, 35(5): 422 - 426.
- [2] 沈庆峰, 杨显万, 舒毓璋, 等. 从氧化锌矿浸出渣中回收锌[J]. 资源再生, 2009(8): 42 - 43.
SHEN Qingfeng, YANG Xianwan, SHU Yuzhang, et al. Recovering zinc from zinc oxide leach residue[J]. Resource Recycling,

2009(8): 42 - 43.

- [3] 陈远望. 氧化锌矿溶剂萃取—电积工艺实现工业化[J]. 世界有色金属, 2003(9): 66.
CHEN Yuanwang. Industrialization of solvent extraction-electrowinning process in zinc oxide ore [J]. World Nonferrous Metals, 2003(9): 66.
- [4] 彭造伟. 锌精矿浸出尾渣中有价金属回收闭环工艺探索[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(1): 74 - 78, 89.
PENG Zaowei. Exploration on closed-loop process for recovery of valuable metals from zinc concentrate leaching residue[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(1): 74 - 78, 89.
- [5] 唐双华. 低品位氧化锌矿浸出萃取工艺基础研究[D]. 湖南: 中南大学, 2008.
TANG Shuanghua. Basic study on leaching and extraction process of low-grade zinc oxide ore[D]. Hunan: Central South University, 2008.
- [6] 李四光. 兰坪难处理硫硫混合铅锌矿冶选联合工艺[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(2): 49 - 53, 63.
LI Siguang. Combined process of hydrometallurgy and beneficiation for the refractory oxygen-sulfur mixed lead-zinc ore in Lanping mine[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(2): 49 - 53, 63.
- [7] 吴筱. 溶剂萃取法应用于混合铜锌原料的处理[J]. 中国有色冶金, 2013, 42(4): 1 - 4.
WU Xiao. Solvent extraction applied to mixed copper and zinc bearing materials[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2013, 42(4): 1 - 4.
- [8] J. A. 迪安. 兰氏化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 1991, (5 - 72) - (5 - 92).
J. A. Dian. Lange's handbook of chemistry[M]. Bei Jing: Science Press, 1991, (5 - 72) - (5 - 92).

Production practice of zinc recovery from copper-zinc mixed oxide ore

WANG Heng-li, DAI Jiang-hong, DING Shu-rong

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: Copper-zinc mixed oxide ore is complex zinc-bearing ore, and the separation effect of copper minerals and zinc minerals in oxide ore by flotation is poor. In a smelting enterprise, copper and zinc were extracted from copper-zinc mixed oxides by leaching-extraction-electrowinning. Except for zinc extraction technology, the other technologies belong to conventional processes. In the zinc extraction process, P204 is used as extractant, 260[#] solvent oil is used as diluent. The zinc-rich solution is subject to oil removal, pressure filtration, and then zinc electrowinning process. Through measures such as increasing zinc concentration in zinc extraction stock solution, optimizing extraction process and strengthening equipment corrosion-resistance, the problems in production practice have been solved. The actual output of zinc ingot exceeded the designed capacity, reaching 13 000 ~ 14 000 t/a. The successful operation of the project has realized the comprehensive extraction of copper and zinc from copper-zinc mixed oxide ore, which offered the experience for the design and production of subsequent new projects.

Key words: copper-zinc mixed oxide ore; leaching-extraction-electrowinning process; zinc electrowinning; electrowinning residue; zinc recovery; electrolyte impurity; activated carbon consumption