

氧化锌烟尘工艺矿物学研究^{*}

王万坤^{1,2}, 王福春^{1,2}, 尹雨悦^{1,2}, 乐南平^{1,2}, 蔡诚³, 刘冰^{*1,2}

(1. 贵州省轻金属材料制备技术重点实验室,贵州 贵阳 550003;2. 贵州理工学院 材料与冶金工程学院,贵州 贵阳 550003;3. 贵州理工学院 化学工程学院,贵州 贵阳 550003)

摘要:采用XRD、LPS、SEM和EDS等对氧化锌烟尘进行工艺矿物学研究,结果表明:氧化锌烟尘中的主要物相成分为ZnO和PbS;氧化锌烟尘的平均粒径为5.39 μm,比表面积为1.337 m²·cm⁻³,粒度小于3.13 μm的占50%;氧化锌烟尘在微观上呈现球体、针状、立方体、絮状团聚体等结构,其中球状颗粒为以ZnO为主的铅锌氧化混合物,立方状为PbS物相,絮状和针状的多为ZnO物相。建议采用微波等外场预处理氧化锌烟尘,促进其分解,以提高Ge等有价金属的浸出率,并对冶炼过程产生的废渣废水进行无害化处理。

关键词:氧化锌烟尘;锗;矿物学;铅;砷

中图分类号:TF89 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2018)04-0079-04

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.04.010

Study on the Mineralogy of Zinc Oxide Dust

WANG Wankun^{1,2}, WANG Fuchun^{1,2}, YIN Yuyue^{1,2}, LE Nanping^{1,2}, CAI Cheng³, LIU Bing^{*1,2}

(1. Key Laboratory of Light Metal Materials Processing Technology of Guizhou Provinces, Guiyang 550003, China; 2. School of Materials and Metallurgical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China; 3. School of Chemical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China)

Abstract: The mineralogy of zinc oxide dust was carried out by XRD, LPS, SEM and EDS characterization. The results show that the main components of zinc oxide dust are ZnO and PbS. The average particle size and the specific surface area of zinc oxide dust are 5.39 μm and 1.337 m²·cm⁻³, respectively, and there are 50% of the zinc oxide dust whose particle sizes are less than 3.13 μm. The microstructure of zinc oxide dust exhibits spheroid, needle like, cube, floc and so on. The spheroidal particles are the oxidation mixture of lead and zinc in which ZnO is the main phase. The cubic particles are PbS phase, and the floc and needle particles belong to ZnO phase. It is suggested that zinc oxide dust should be pretreated by microwave and other external fields to improve the leaching rate of Ge and other valuable metals. In addition, innocent treatment should be used to the produced waste residues and wastewater.

Key words: zinc oxide dust; germanium; mineralogy; lead; arsenic

* 收稿日期:2018-05-21

基金项目:国家自然科学基金项目(51504073,51404081);贵州省科技厅自然科学基金项目(黔科合 LH 字(2015)7095);贵州省教育厅自然科学基金项目(黔教科合 KY[2015]433);贵州理工学院高层次人才启动基金项目(XJG20141104);贵州理工学院创新创业项目

作者简介:王万坤(1985-),男,博士,副教授,主要研究方向为有色金属冶金,E-mail:wangwankun@foxmail.com。

通信作者:刘冰(1973-),男,博士,副教授,主要研究方向为资源综合利用,E-mail:411065166@qq.com。

引言

目前对氧化锌烟尘中有价金属的回收利用有较多研究,比如从氧化锌烟尘中回收锗^[1-5]、铟^[6-9]、锌/氧化锌^[10-11]等,另外对从氧化锌烟尘中除氟氯方面也有较多研究^[12-14],但对氧化锌烟尘的矿物学研究报道较少。本文通过对氧化锌烟尘的物相分析、粒度分析、微观形貌和能谱分析,找出氧化锌烟尘的物相、粒度分布、微观形貌特性和主要元素的赋存状态,可以为提高氧化锌烟尘的综合利用提供理论依据。

1 原料化学多元素分析

氧化锌烟尘原料取自云南某公司。该厂锌冶炼过程中产生大量的湿法炼锌酸浸渣,将其配以粉煤或其他还原试剂与空气混合鼓入烟化炉内,粉煤燃烧产生大量的热和 CO,使炉内保持 1 100 ℃以上的温度和一定的还原气氛,渣中的铅锌从其氧化物中被还原成金属蒸气挥发,并且在炉子的上部空间再次被炉内的 CO 或从三次风口吸入的空气所氧化^[15]。具体工艺^[16]如图 1 所示。目前该厂处理湿法炼锌酸浸渣 3 万 t/a,产出约 1 万 t/a 氧化锌烟尘。

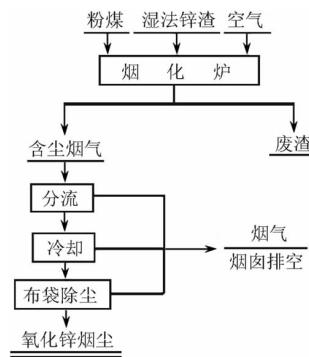


图 1 氧化锌烟尘生产工艺流程

Fig. 1 The production process flowchart of the zinc oxide dust

氧化锌烟尘的主要矿物相对含量分析结果如表 1 所示。

表 1 氧化锌烟尘主要矿物相对含量

Table 1 Relative content of the main minerals in zinc oxide dust

成分	ZnO	PbS	CuO	As ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃
含量/%	67.02	26.36	0.13	1.01	0.12	1.21
成分	SiO ₂	ZnCl ₂	Al ₂ O ₃	ZnS	GeO ₂	其他
含量/%	1.14	0.27	0.15	0.88	0.06	1.65

由表 1 可以看出,氧化锌烟尘中的化学成分复杂,主要成分是 ZnO 和 PbS,含量分别为 67.02% 和

26.36%,其他有价元素主要为 Ge,Ge 的相对含量为 0.06%。

2 物相组成分析

利用德国产 BRUKER D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)测定氧化锌烟尘的物相,得到的衍射图谱如图 2 所示。

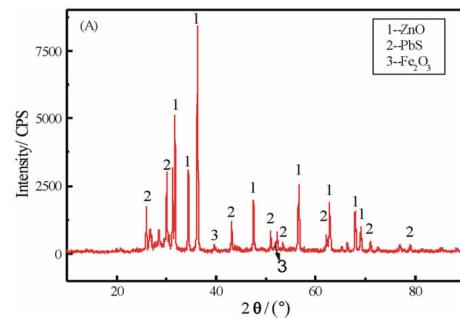


图 2 氧化锌烟尘的 XRD 图
Fig. 2 XRD of the zinc oxide dust

由图 2 可知,氧化锌烟尘的主要物相为 ZnO、PbS 和 Fe₂O₃。

3 粒度分布

氧化锌烟尘的粒度分析采用了 Rise - 2208 型全自动激光粒度分析仪(LPS)测定,分散介质为蒸馏水,测试溶液经超声波振荡分散 10 min。粒度分布如图 3 和表 2 所示,氧化锌烟尘比表面积为 1.337 m² · cm⁻³。

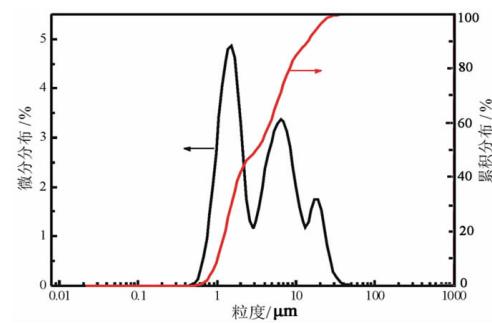


图 3 氧化锌烟尘的粒度分布图
Fig. 3 Particle size distribution of the zinc oxide dust

表 2 氧化锌烟尘的粒度分析结果

Table 2 The analysis results of particle size of zinc oxide dust

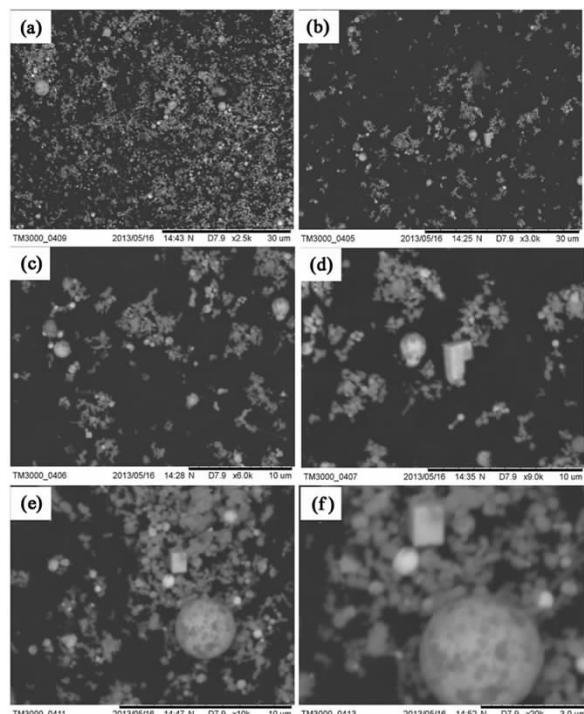
各粒级分布率/%					平均粒径/μm
-1.01 μm	-1.14 μm	-3.13 μm	-14.09 μm	-50 μm	
10	15	50	90	100	5.39

从图3和表2中可以看出原料的粒径都小于50 μm,分布区间在0.4~50 μm。主要分布区间在1~20 μm,其中1~2 μm区间和6~7 μm区间分布的最多。氧化锌烟尘的平均粒径为5.39 μm,粒径小于3.13 μm的占50%,粒径小于14.09 μm的占90%。

4 微观形貌和能谱分析

为了探明氧化锌烟尘的单体颗粒的微观形貌,以及单体颗粒的元素组成,对氧化锌烟尘采用扫描电子显微镜(SEM,日立台式显微镜,TM3000)进行了微观形貌分析和能谱分析仪(EDS,FEI,MLA650)进行了单体颗粒元素的分布分析。

图4为氧化锌烟尘原料的扫描电子显微镜形貌分析结果,放大倍数分别为2 500倍、3 000倍、6 000倍、9 000倍、10 000倍和20 000倍。



(a)~(f) 分别放大2 500、3 000、6 000、9 000、10 000和20 000倍

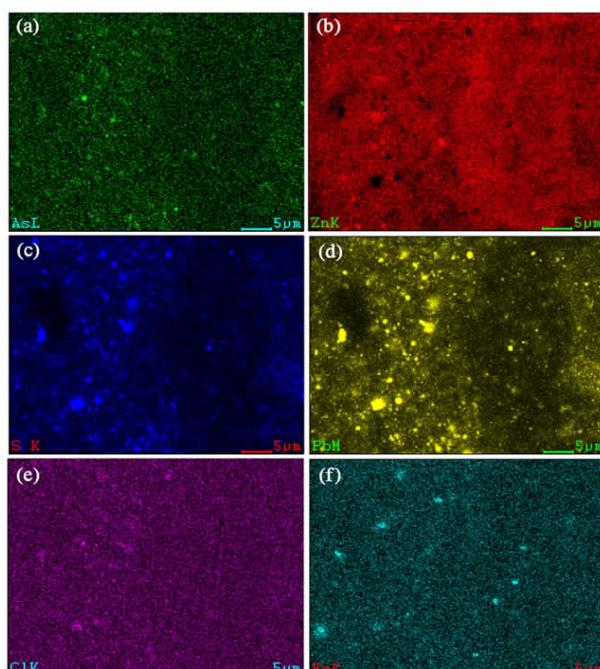
图4 氧化锌烟尘区域显微形貌

Fig.4 The area micro-structure of the zinc oxide dust

由图4可知,氧化锌烟尘的颗粒很小,在微观形貌下矿物单体颗粒大小介于1~50 μm之间。该原料在微观上呈现球体、针状、立方体、絮状团聚体等结构。

氧化锌烟尘中As、Zn、S、Pb、Cl和Fe的分布位

置如图5所示。

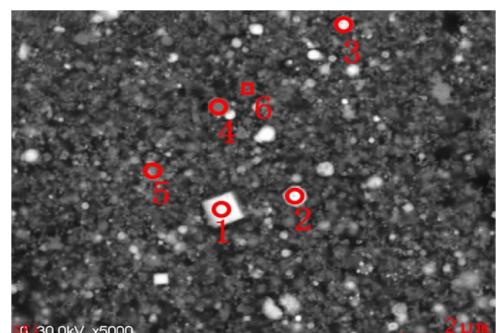


(a)~(f) 分别为As、Zn、S、Pb、Cl和Fe的元素分布图

图5 氧化锌烟尘中主要元素分布图
Fig.5 The distribution diagram of main elements in zinc oxide dust

图5(a)~图5(f)中的明亮区域分别对应As、Zn、S、Pb、Cl和Fe的所在位置,故从图5中可以清楚的看出As、Zn、S、Pb、Cl和Fe的分布位置,证实了主要元素为Zn、Pb和S,对比图5(c)和图5(d)可以发现,S与Pb的位置是重叠的,说明立方晶型为PbS物相。

氧化锌烟尘的扫描电子显微镜电子探针能谱单体颗粒的元素分析结果如图6所示,选取图中不同形貌的6个矿物单体颗粒进行能谱分析,对应的扫描能谱分析结果如表3所示。



(图中1~6的标号为6个矿物单体颗粒的电子探针编号)

图6 氧化锌烟尘的区域显微形貌

Fig.6 The area micro-structure of zinc oxide dust

表 3 电子探针点能谱成分分析结果
Table 3 Analytical results of electron probe micro-area point scanning

探针 编号	项目	含量/%							
		O	As	S	Pb	Zn	Si	Cd	Fe
1	Wt ^a			16.49	83.51				
	At ^b			56.07	43.93				
2	Wt	8.71	4.95	4.76	58.59	22.99			
	At	39.05	4.74	10.66	20.30	25.24			
3	Wt	16.46		3.70	7.03	59.74	13.06		
	At	40.23		4.52	1.33	35.73	18.19		
4	Wt	8.65		6.97	34.71	47.29		2.38	
	At	32.37		13.02	10.03	43.31		1.27	
5	Wt	12.78		3.40	11.79	72.04			
	At	38.71		5.13	2.76	53.40			
6	Wt	9.88	1.13	5.55	20.87	61.56		0.78	0.23
	At	32.96	0.81	9.24	5.37	50.24		1.17	0.22

注: Wt^a 表示元素的质量百分比(%) ; At^b 表示元素的原子数百分含量(%)。

根据图 6 和表 3 的分析结果可得出如下结论: 1 号位为立方体结构, 该单体是以 PbS 为主的颗粒; 2 号位为立方体结构, 该单体是以 ZnO 和 PbS 为主的混合颗粒; 3 号位为球状结构, 该单体是 ZnO、SiO₂ 和 PbO 的混合颗粒; 4 号位为球状结构, 该单体是以 ZnO 包裹 PbS 为主的混合颗粒; 5 号位为针状颗粒, 该单体是 ZnO 和 PbS 的混合颗粒。6 号位为絮状颗粒, 该单体是以 ZnO 为主的混合颗粒, 嵌布少量的 S、Pb、As、Cl 和 Fe 等元素。

综上, 经过 EDS 能谱分析, 结果表明: 球状颗粒为以 ZnO 为主的铅锌氧化混合物, 立方状为 PbS 物相, 絮状和针状的多为 ZnO 物相。

5 氧化锌烟尘回收利用讨论

氧化锌烟尘中 Ge 的品位为 510 g/t, 虽然可以直接采用酸浸出回收锗, 但能耗较高。因氧化锌烟尘中 ZnO 和 PbS 的含量共计约 94%, 建议优先回收氧化锌烟尘中的 Zn 和 Pb, 不仅对 Zn 和 Pb 进行了综合回收, 实现了经济价值, 而且对 Ge 实现了富集, 从而降低回收 Ge 过程的矿物处理量和能耗等。建议将氧化锌烟尘放入微波、超声波等外场预处理, 促进其分解, 以提高 Ge 等有价金属的浸出率。另外氧化锌烟尘中含有少量 As、Cl 等有毒元素, 因此冶炼后的废渣废水要进行无害化处理。

6 结论

(1) 氧化锌烟尘中的主要物相成分为 ZnO、PbS 和 Fe₂O₃; 氧化锌烟尘的粒度分布范围在 0.4 μm 到

50 μm 之间。平均粒度为 5.39 μm, 比表面积为 1.337 m² · cm⁻³, 粒度小于 3.13 μm 的占 50%, 粒度小于 14.09 μm 的占 90%。

(2) 微观形貌和能谱分析表明: 氧化锌烟尘在微观上呈现球体、针状、立方体、絮状团聚体等结构。主要组分为 Zn、Pb、O 和 S 等元素, 其中球状颗粒为以 ZnO 为主的铅锌氧化混合物, 立方状为 PbS 物相, 絯状和针状的多为 ZnO 物相。

(3) 建议将氧化锌烟尘放入微波、超声波等外场预处理, 促进其分解, 以提高 Ge 等有价金属的浸出率, 建议对冶炼后的废渣废水进行无害化处理。

参考文献:

- [1] 常军, 张利波, 彭金辉, 等. 微波强化焙烧氧化锌烟尘提锗工艺优化研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(3):39–44.
- [2] 王万坤, 王福春, 梁杰. 微波碱性焙烧—水溶含锗氧化锌烟尘回收锗 [J]. 矿产保护与利用, 2017(6):26–31.
- [3] 李哲雄, 王成彦, 尹锡矛, 等. 从含锗氧化锌烟尘中提取锗 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(9):45–47.
- [4] Wang Wankun, Wang Fuchun, Lu Fanghai. Microwave alkaline roasting – water dissolving process for germanium extraction from zinc oxide dust and its analysis by response surface methodology (RSM) [J]. Metallurgical Research and Technology, 2018, 115(2):1–10.
- [5] 王万坤. 微波焙烧含锗氧化锌烟尘回收锗的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- [6] 罗虹霖. 氧化锌烟尘提取锗的工艺研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2017(1):17–22.

(下转第 88 页)

粗粒低碳产品、中粒高碳产品和细粒中碳产品,固定碳含量分别为 47.86%、78.09%、70.83%。采用不同的磨矿方式进行再磨,解决了常规工艺流程中大鳞片损失及细鳞片石墨浮选过程中药剂选择性差的问题。

(3) 采用“层压粉碎—混目粗选—分质分级—区别再磨再选”工艺流程,在适宜浮选条件下最终精矿指标为:正目高碳石墨固定碳含量 94.52%,正目中碳石墨固定碳含量 91.34%,负目高碳石墨固定碳含量为 94.38%,负目中碳石墨固定碳含量 91.21%,精矿总回收率为 88.18%,精矿正目回收率为 49.41%。

参考文献:

- [1] 郭佳欢,闫强,高天明. 石墨消费结构演变与贸易格局 [J]. 地球学报,2017,38(1):115–120.
- [2] 岳成林. 鳞片石墨再磨工艺改进研究 [J]. 化工矿物与加工,2001,30(8):8–10.
- [3] 佟红格尔,孙敬锋,王林祥,等. 预先选别法保护鳞片石墨选矿工艺研究 [J]. 矿产保护与利用,2010(6):37–39.
- [4] 岳成林. 鳞片石墨快速浮选试验研究 [J]. 非金属矿,2007,30(5):43–44,62.

引用格式:牛敏,刘磊,陈龙,等.层压粉碎—分质分选技术用于保护大鳞片石墨的研究[J].矿产保护与利用,2018(4):83–88.

NIU Min, LIU Lei, CHEN Long, et al. Study on the protection of large scale graphite by particle bed breakage – grading separation technology [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(4):83–88.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn

(上接第 82 页)

- [7] 常军. 微波–超重力联合提取氧化锌烟尘中铟的基础理论及工艺研究 [D]. 昆明:昆明理工大学,2016.
- [8] 罗文波,王吉坤,王国卫. 从氧化锌烟尘中加压浸出铟的动力学 [J]. 湿法冶金,2016(2):106–109.
- [9] 王大伟,刘维,覃文庆,等. 高效提取氧化锌烟尘中铟新工艺研究 [J]. 有色金属(冶炼部分),2015(11):26–29.
- [10] 孙强强,王书民. 氨法浸出氧化锌烟尘制取活性氧化锌 [J]. 材料科学与工艺,2017(5):68–74.
- [11] 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(5):422–426.
- [12] Zhiqiang LI, Jing LI, Libo ZHANG, et al. Response surface optimization of process parameters for removal of F and Cl

引用格式:王万坤,王福春,尹雨悦,等.氧化锌烟尘工艺矿物学研究[J].矿产保护与利用,2018(4):79–82,88.

WANG Wankun, WANG Fuchun, YIN Yuyue, et al. Study on the mineralogy of zinc oxide dust [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(4):79–82, 88.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn

- [5] 何培勇,张凌燕,邓成才. 非洲某大鳞片石墨矿选择性磨浮试验研究 [J]. 硅酸盐通报,2016,35(9):2826–2831.
- [6] 劳德平,申士富,李崇德,等. 鳞片石墨矿阶段磨浮—预先分目工艺流程研究 [J]. 中国非金属矿工业导刊,2014(6):32–35.
- [7] 肖伟丽. 某石墨矿提高精矿大片产率及品位的浮选工艺研究 [J]. 硅谷,2012(8):110–111.
- [8] 岳成林. 鳞片石墨大片破坏及磨浮新工艺研究 [J]. 非金属矿,2002,21(1):36–37.
- [9] 方和平. 鳞片石墨浮选速率的试验研究——减少尾矿中大鳞片石墨损失初探 [J]. 非金属矿,1987(6):29–33.
- [10] 刘磊,曹进成,吕良,等. 不同破碎方式下磨矿技术效率 [J]. 中国有色金属学报,2015,25(9):2565–2574.
- [11] 谢朝学. 不同磨矿介质磨矿效果的比较 [J]. 河北冶金,1987(6):66–70.
- [12] 陈涛,高惠民,任子杰,等. 不同嵌布粒度鳞片石墨的再磨工艺研究 [J]. 矿产保护与利用,2017(4):48–52.
- [13] 袁慧珍. 保护大鳞片石墨的磨矿研究 [J]. 有色金属(选矿部分),1995(5):18–20.
- [14] 余悦,袁树礼,任佳. 搅拌磨机用于高品位石墨精矿再磨提纯的试验研究 [J]. 有色金属(选矿部分),2017(4):71–74.
- [15] 王韩生. 石墨精矿再磨设备的选择 [J]. 矿产保护与利用,1995(2):35–37.