

闪锌矿的耦合浸出与铁的分离

王兴尧, 康晓红, 谢慧琴, 卢立柱

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘要:提出了闪锌矿直接浸出与混合萃取分离耦合的操作模式,探讨了 $H_2SO_4-HNO_3-O_2-C_2Cl_4/P204$ 体系的耦合浸出原理与铁的分利用. 结果表明,耦合浸出过程的表现活化能为 19.6 kJ/mol , 锌的浸出分数达 0.946 , 大大高于普通浸出. 耦合浸出流程实现了锌、硫和铁的分, 并获得了氧化铁纳米粉.

关键词:闪锌矿; 萃取; 耦合浸出; 氧化铁纳米粉

中图分类号: TQ012 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2004)03-0228-05

1 前言

矿物的浸出属于固-液多相反应过程,其特点是反应发生在两相界面上. 目前硫化物矿的浸出存在两方面的问题,一是浸出过程中在矿粒的表面形成了一层固体硫层,阻碍了矿粒与浸出剂的有效接触^[1-6],降低了浸出速率;另一方面是有价金属损失、单质硫回收流程复杂、操作成本高和有毒铁渣堆砌对环境的污染等问题^[7,8]. 闪锌矿的耦合操作模式就是针对上述问题提出的,该操作模式是在同一设备中将矿浆的直接浸出与萃取分离结合在一起,完成锌的浸出与硫磺、铁的分.

本工作着重探讨 $H_2SO_4-HNO_3-O_2-C_2Cl_4/P204$ 体系中闪锌矿的耦合浸出原理与铁的分.

2 实验

2.1 硫化锌矿的组份分析

所用硫化锌矿经烘干、球磨,并用 200 目分样筛筛分,得到粒径 $\leq 74 \mu\text{m}$ 的矿粉,其组份分析见表 1. XRD 分析表明其主要矿物为闪锌矿.

表 1 锌精矿的组份分析
Table 1 Analysis of composition of sphalerite

Component	Zn	S	Fe	Pb	SiO ₂	As	Cu	Al ₂ O ₃	Mg	Cd	Mn	Ca	Ni	Co	Ag	Au
Content (% , ω)	50	31	7	3	2.65	2.05	0.8	0.62	0.35	0.45	0.14	0.02	0.01	<0.001	500 g/t	2.12 g/t

2.2 浸出实验

在 50 ml 自制的高压釜中,依次加入水、硫酸、矿和由萃硫剂四氯乙烯(C_2Cl_4)与萃铁剂磷酸二(2-乙基己基)酯(P204)组成的混合萃取剂($C_2Cl_4/P204$),将高压釜置于恒温水浴锅中加热约 1 h,加入硝酸,控制氧气的压力,并开启磁力搅拌器进入工作状态. 以上试剂中 P204 为化学纯,其它均为分析纯.

2.3 水热反萃实验

从浸出液中分离出有机相,将载铁有机相与蒸馏水按 7.5:1 引入高压釜内,在 200°C 下(压力约 0.9 MPa)进行反萃^[9],反应时间控制在 2 h.

收稿日期: 2003-05-06, 修回日期: 2003-07-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20276074)

作者简介: 王兴尧(1962-), 男, 山东省平度市人, 博士, 化学工艺专业, E-mail: wxyghw@163.net.

2.4 氧化铁粉末的纯度分析与表征

将所制得的氧化铁粉末用乙醇溶液超声清洗后,在 50°C 下进行干燥,用 XRF 测试其组成。

将清洗干净的部分氧化铁粉末在管式炉中加热至 500°C,保温 1 h 后随炉冷却。而后用 Rigaku D/max rA 型 X 射线衍射仪进行氧化铁粉末的衍射。

将分散好的氧化铁粉末悬浮液滴到微栅上,干燥后用 Hitachi H-8100IV 型透射电子显微镜(TEM)于 200 kV 加速电压下进行观察。

2.5 耦合过程操作流程

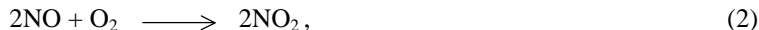
耦合过程操作流程示意图如图 1 所示。

3 结果与讨论

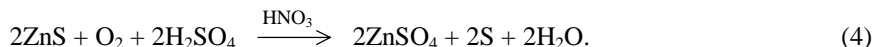
3.1 耦合浸出原理

闪锌矿的直接浸出与萃取分离耦合操作是在同一设备中同时完成的,硫化矿在不经焙烧直接进行浸出的同时,浸出过程产生的硫磺和铁离子不断被混合萃取剂($C_2Cl_4/P204$)萃取分离,实现了传统工艺难以实现的操作。

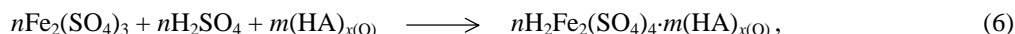
闪锌矿和浸出剂($H_2SO_4-HNO_3-O_2$)间涉及如下反应:



总反应可以表示为



与混合萃取剂($C_2Cl_4/P204$)有关的过程有:



由式(1)~(4)可以看出, H_2SO_4 既作为反应物又提供浸出液的酸度, HNO_3 作催化剂, O_2 作为氧化剂。浸出过程中,矿粒表面生成的硫磺固体层由于被萃硫有机溶剂 C_2Cl_4 萃取进入有机相,使反应颗粒表面暴露,降低了 Fe^{3+} 和 Zn^{2+} 的扩散阻力,提高了锌的浸出率,即产生所谓的耦合效应。浸出过程中产生的铁离子(锌精矿中含 7% 的铁,见表 1)由于反应(6)不断被萃铁有机溶剂 P204 萃取,这样既降低浸出体系的离子强度,又排除了杂质铁对浸出液的大部分污染(90% 以上的铁被萃取除去)。负载硫和铁的萃取剂有机相($C_2Cl_4/P204$)首先通过冰水冷却,其中 70%~80% 的硫以高品质针状硫磺粉(纯度达 99%)的形式产出。通过水热反萃反应(7)获得高质量的超细氧化铁粉末(95% 以上的铁被反萃),同时萃取剂有机相($C_2Cl_4/P204$)获得再生,并可循环使用。

3.2 浸出过程动力学

图 2 为 1.8 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L HNO_3 +0.1 MPa O_2 体系的普通浸出与 1.8 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L HNO_3 +0.1 MPa O_2 +6 ml C_2Cl_4 /4 ml P204 体系的耦合浸出两种情况下(液固比 10:1, $T=358$ K),锌的浸出分数 α 与时间的关系曲线,耦合浸出的浸出分数在 2 h 时已达到 0.90,在 4 h 时达到 0.946。

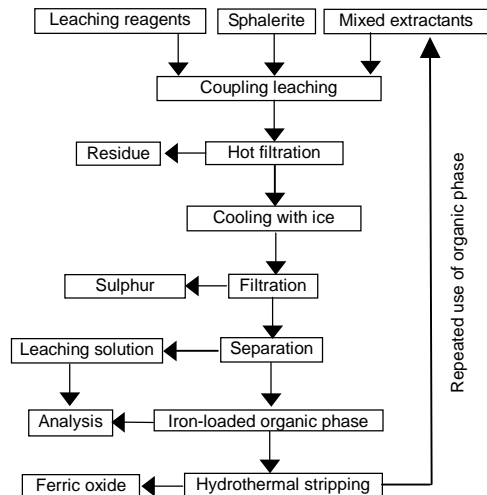


图 1 耦合过程操作流程示意图

Fig.1 Operational schematics of coupling process

产生固体反应物的固-液反应动力学(固体层扩散控制)用范伦希方程式^[10]描述:

$$[1+(z-1)\alpha]^{2/3}+(z-1)(1-\alpha)^{2/3}=2(1-z)\frac{M_R DC}{\sigma d_R r_0^2}t+z. \tag{8}$$

将式(8)应用于浸出反应(4), 得

$$z=\frac{1}{\sigma}\frac{d_{ZnS}M_S}{d_S M_{ZnS}}=0.66(\text{计量因子}\sigma=1). \tag{9}$$

令 $\frac{M_R DC}{\sigma d_R r_0^2}=k$ (浓度 C 固定时), 并将式(9)代入式(8), 得

$$(1-0.34\alpha)^{2/3}-0.34(1-\alpha)^{2/3}=kt+0.66. \tag{10}$$

图 3 是应用式(10)对图 2 中的实验结果所作的 $(1-0.34\alpha)^{2/3}-0.34(1-\alpha)^{2/3}$ 与时间 t 的关系图, 由此可以求出 $k_{\text{coupling}}/k_{\text{control}}=3.3$, 这说明耦合浸出的速率是普通浸出的 3 倍左右.

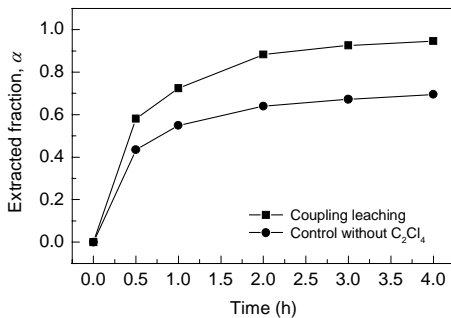


图 2 浸出分数与时间的关系
Fig.2 Relationship between fraction extracted and time

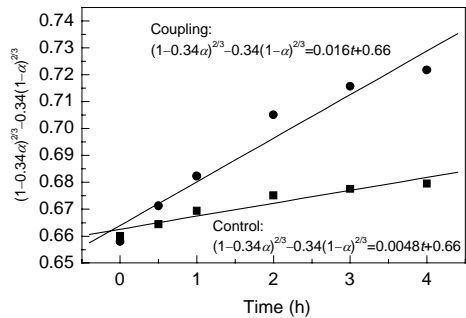


图 3 $(1-0.34\alpha)^{2/3}-0.34(1-\alpha)^{2/3}$ 与时间的关系
Fig.3 Plot of $(1-0.34\alpha)^{2/3}-0.34(1-\alpha)^{2/3}$ vs. time

3.3 耦合浸出过程的活化能

图 4 为 $1.8 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4+0.5 \text{ mol/L HNO}_3+0.1 \text{ MPa O}_2+6 \text{ ml C}_2\text{Cl}_4/4 \text{ ml P204}$ 体系(液固比 10:1)锌浸出分数 α 与温度的关系曲线. 由式(10)求出图 4 中不同温度的表观速率常数 k 列入表 2, 表观速率常数与温度的关系见图 5, 耦合浸出过程的 $k=19.3\exp(-19.6\times 10^3/RT)$, 表观活化能 19.6 kJ/mol .

表 2 不同温度下的 k 值
Table 2 Value of k at different temperatures

Temperature (K)	318	328	338	348	358
Extracted fraction, α	0.710	0.763	0.825	0.870	0.903
Apparent rate constant	0.0114	0.0141	0.0183	0.0222	0.0257

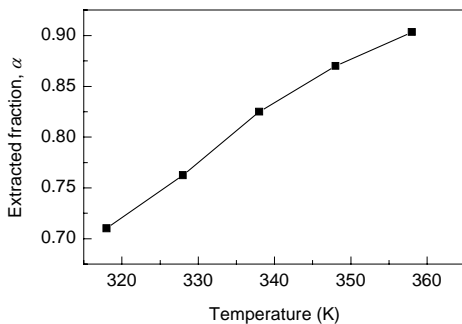


图 4 浸出温度对锌浸出分数的影响
Fig.4 Effect of temperature on extracted fraction of zinc

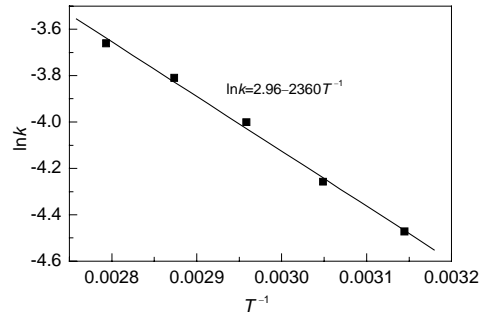


图 5 表观速率常数与温度的关系
Fig.5 Apparent rate constant as a function of temp.

3.4 混合萃取剂的影响

表 3 列出了不同比例 $C_2Cl_4/P204$ 的混合萃取剂对锌的浸出分数 α 和浸出液中铁的萃取分数 β 的影响. 混合萃取剂中的 C_2Cl_4 既萃取浸出过程中产生的硫, 又对 P204 稀释. 所以, 增大 $C_2Cl_4/P204$ 的比例有利于浸出, 但不利于浸出液中铁离子的萃取. 因此, 根据浸出的要求, 选择合适的 $C_2Cl_4/P204$ 比是必要的.

表 3 $C_2Cl_4/P204$ 比对浸出的影响
Table 3 Effect of $C_2Cl_4/P204$ on leaching of sphalerite

$C_2Cl_4/P204$	2/3	1/1	3/2	7/3	4/1	10/0
α	0.605	0.650	0.903	0.891	0.874	0.888
β	0.942	0.813	0.737	0.649	0.555	0

Note: $[HNO_3]=0.5 \text{ mol/L}$, $[H_2SO_4]=1.8 \text{ mol/L}$, $C_{\text{sur}}=1 \text{ g/L}$, $S/A=1:10$, $T=85^\circ\text{C}$, $P_{O_2}=0.1 \text{ MPa}$.

表 4 列出了混合萃取剂有机相(6 ml $C_2Cl_4/4 \text{ ml P204}$)循环使用次数 n 对锌浸出分数以及铁萃取的影响. 可以看出, 萃取剂在经多次循环使用后, 对锌的浸出分数减小, 但对铁的萃取能力变化不大. 由于 C_2Cl_4 的沸点(121°C)低于 P204 的沸点(209°C), 经过多次使用之后, 混合萃取剂中 C_2Cl_4 的比例逐渐减少, P204 比例在逐渐增大. 10 ml 的混合萃取剂连续使用 3 次(经过 2 次循环)后的体积减少到约 9 ml, 对锌的浸出分数为 0.83, 这时应适当补加 C_2Cl_4 .

表 4 萃取剂的循环对浸出的影响
Table 4 Effect of the recycled solvent on the leaching

Solvent recycled times, n	0	1	2	3	4
α	0.903	0.868	0.830	0.798	0.643
β	0.737	0.744	0.751	0.789	0.835

3.5 氧化铁粉末的纯度

表 5 给出了载铁有机相经水热反萃所得氧化铁粉末的纯度分析结果. 表中 1 号样品是从普通浸出的溶液中萃取铁后, 将载铁有机相直接经水热反萃所得的氧化铁粉末. 2 号样品是将普通浸出得到的载铁有机相用微酸性溶液进行充分清洗后, 再经水热反萃所得的氧化铁粉末. 3 号样品是耦合浸出获得的有机相经水热反萃所得的氧化铁粉末. 可见, 耦合浸出获得的氧化铁粉末的纯度(基本上不含 As, Mg, Zn, Ca)优于普通浸出获得的氧化铁粉末的纯度(1 号样品), 而通过用微酸性溶液清洗载铁有机相可以获得纯度更高的氧化铁粉末(2 号样品中含 S 量大大下降). 所以, 如果用微酸性溶液清洗耦合浸出获得的载铁有机相后再进行反萃, 将获得纯度高于 97.36% 的氧化铁粉末.

表 5 氧化铁粉末的组份分析
Table 5 Analysis of the composition of stripped iron oxide powder (%)

Sample	Fe_2O_3	SO_3	SnO_2	SiO_2	As_2O_3	Sb_2O_3	P_2O_5	Cl	TiO_2	MgO	ZnO	CaO
1	94.70	2.21	1.20	0.62	0.27	0.08	0.08	0.07		0.58	0.11	0.07
2	97.36	0.71	0.84	0.27	0.28	0.29	0.05	0.10				
3	95.88	2.74	0.86	0.22		0.10	0.03	0.07	0.09			

3.6 氧化铁粉末的表征

图 6 为耦合浸出所得氧化铁粉末(3 号样品)的 XRD 图谱, 与标准谱图对比, 其特征峰均与三氧化二铁的特征峰一致. 图 7 为氧化铁粉末的透射电镜图, 可以看出粉末的粒径在纳米范围(5~30 nm).

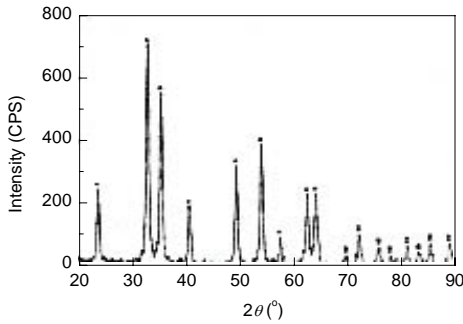
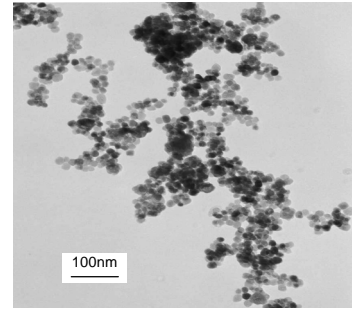
图 6 Fe_2O_3 样品的 XRD 谱图Fig.6 X-ray diffraction patterns for Fe_2O_3 powders

图 7 氧化铁粉末的透射电镜图

Fig.7 TEM photograph of Fe_2O_3 powders

4 结论

(1) 闪锌矿的耦合浸出过程中, C_2Cl_4 通过溶解矿粒表面生成的硫磺固体层加快了浸出剂通过固体层的扩散, 提高了整体的浸出速度. 在其它条件(1.8 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L HNO_3 +0.1 MPa O_2) 相同的情况下, 闪锌矿的耦合浸出分数可达 0.946, 比普通浸出高 36%, 耦合浸出过程的活化能为 19.6 kJ/mol.

(2) 混合萃取剂 $\text{C}_2\text{Cl}_4/\text{P204}$ 中, P204 萃取浸出液中的铁离子形成载铁有机相, 用水反萃可以制备纳米级 Fe_2O_3 粉末(纯度为 95.88%). 用微酸性溶液清洗载铁有机相再进行反萃, 粉末的纯度可望高于 97.36%.

参考文献:

- [1] Bobeck G E, Su H. The Kinetics of Dissolution of Sphalerite in Ferric Chloride Solution [J]. Metall. Trans. B, 1985, 16B: 413-424.
- [2] Dutrizac J E. Elemental Sulphur Formation During the Ferric Chloride Leaching of Chalcopyrite [J]. Hydrometallurgy, 1990, 23: 153-176.
- [3] Jin Z, Warren G W, Henein H. Reaction Kinetics of the Ferric Chloride Leaching of Sphalerite-an Experimental Study [J]. Metall. Trans. B, 1984, 15B: 5-12.
- [4] Saxena N N, Mandre N R. Mixed Control Kinetics of Copper Ore Using Chloride [J]. Hydrometallurgy, 1992, 28:111-117.
- [5] Zhang B S S, Chol W K, Torma A E. Kinetics of Leaching of a Zinc Sulfide Flotation Concentrate with HCl/ FeCl_3 [J]. Metall., 1988, 42: 881-884.
- [6] Dutrizac J E, Chen T T. Effect of the Elemental Sulfur Reaction Production the Leaching of Galena in Ferric Chloride Media [J]. Metall Trans. 1990, 21: 935-993.
- [7] Lochmann J, Pedlik M. Kinetic Anomalies of Dissolution of Sphalerite in Ferric Sulfate Solution [J]. Hydrometallurgy, 1995, 37: 89-96.
- [8] Lin H K, Rao P D, Li S. Sulphur Recovery from Leaching Residue of a Chalcopyrite Concentrate [A]. Preprint: Society of Mining Engineers of AIME [C]. 1991. 91-114.
- [9] Wang X Y, Kang X H, Xie H Q, et al. Studies of Heterogeneous Hydrothermal Stripping from Iron-loaded Naphthenic Acid-Alcohol-Kerosene [J]. 过程工程学报, 2003, 3(2): 109-115.
- [10] 蒋汉. 湿法冶金过程物理化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 97-100.

Coupling Leaching of Sphalerite and Separation of Iron

WANG Xing-yao, KANG Xiao-hong, XIE Hui-qin, LU Li-zhu

(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Coupling treatment of oxidation leaching and extraction separation of sphalerite has been put forward, and the mechanisms of leaching with oxidation reagents (H_2SO_4 - HNO_3 - O_2) and mixed extractive reagents of tetrachloroethylene and 2-ethylhexyl 2-ethylhexylphosphate are discussed. The results show that the process activation energy of coupling leaching is 19.6 kJ/mol and the extracted fraction of zinc is 0.946, which is much higher than that with common leaching. The separation of zinc, sulfur and iron (the iron was obtained in the form of Fe_2O_3 nano-powder) was completed in the coupled leaching process with Fe_2O_3 nano-powder obtained.

Key words: sphalerite; extraction; coupling leaching; Fe_2O_3 nano-powder