

[文章编号] 1004- 0609(2001)05- 0906- 04

有机溶剂在浆萃取对锌精矿直接浸出的影响^①

康晓红, 谢慧琴, 卢立柱

(中国科学院 化工冶金研究所, 北京 100080)

[摘要] 研究了锌精矿直接浸出时的在浆有机溶剂萃取, 通过扫描电镜分析比较了浸出前矿粒以及两种不同浸出渣的表面形貌。结果表明, 四氯乙烯是一种非常有效的萃硫有机溶剂, 其加入时间控制为 0.5~ 1.5 h。当有机相与无机相(O/A)之比值小于 1/50 时, 锌浸出率随 O/A 比值的增大而增大; 但当 O/A 比值超过 1/50 时, 锌浸出率并不受相比的影响。

[关键词] 在浆萃取; 四氯乙烯; 浸出速率

[中图分类号] TF 111.31

[文献标识码] A

应用 FeCl₃-HCl 体系对硫化矿进行直接浸出具有浸出率高、可以在常压下进行等优点, 各国科研工作者为了谋求一种能极大提高浸出率的有效方法, 对其动力学进行了广泛的研究与探讨。一般认为浸出反应为表面扩散控制或表面化学反应控制, 或二者混合控制^[1~5]。究竟硫化矿在浸出过程中遵循哪一种反应机理还有待于进一步探讨。许多科研工作者提出硫磺的存在阻碍了矿粒与反应试剂的有效接触^[2, 6~9], 从而降低了浸出反应速率。虽然有人提出通过提高搅拌强度, 控制浸出温度或加入催化剂等解决办法^[10], 但效果并不明显。本文作者提出了在浸出的同时对硫磺进行在浆萃取, 以加速浸出反应速率的解决方案。

1 实验方法

锌精矿经烘干、球磨、筛分得到 74 μm 的矿粉, 其组成如表 1 所示, 此种矿主要由闪锌矿组成。采用 FeCl₃-HCl 体系湿法浸出, 锌精矿经表面

表 1 锌精矿成分分析

Table 1 Composition of zinc sulfide

concentrate								%
Zn	SiO ₂	Pb	Al ₂ O ₃	Fe	Cu	Mg	S	As
50	2.65	3	0.62	7	0.8	0.35	31	2.05
Mn	Ca	Cd	Ni	Co	Ag	Au		
0.14	0.02	0.45	0.01	< 0.001	500*	2.12*		

* -g/t

活性剂处理, FeCl₃ 溶液浓度 0.8~ 1 mol/L, 盐酸浓度 2~ 3 mol/L, 温度为 80~ 90 °C, 浸出时间 2~ 3 h, 反应器置于恒温水浴中, 采用磁力搅拌装置。

2 结果与讨论

2.1 有机溶剂的筛选

实验中分别选用四氯乙烯、四氯乙烷和煤油 3 种有机试剂作为萃硫有机相, 结果表明, 在反应体系中加入煤油后, 立即引起矿粉颗粒在煤油液滴上聚集并漂浮于反应体系的液面上, 这不仅没有起到剥离反应过程中矿粒表面的硫磺的目的, 而且还减小了矿粒表面与反应溶剂接触的面积; 而四氯乙烯和四氯乙烷的加入没有出现上述现象, 并且在后面的分离过滤中, 煤油较四氯乙烯和四氯乙烷更难与无机相分离。表 2 列出了采用不同的有机溶剂时的浸出率, 可以看出四氯乙烯在相同条件下较四氯乙烷、煤油具有较好的萃取性能。实验中也研究了四氯乙烯的回收再利用情况, 表 3 列出了四氯乙烯循环次数对浸出率的影响, 由表 3 可以看出, 四氯乙

表 2 有机溶剂种类对浸出率的影响

Table 2 Effect of organic solvent type on

Organic solvent	zinc recovery			%
	Tetrachloroethylene	Tetrachloroethane	Kerosene	
Extraction of zinc	67.87*	96.00	80.79	61.01

Note: θ= 85 °C; S/L= 10/1; O/A= 1/5; t= 3 h;

* -No organic solvent

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59934080)

[收稿日期] 2000- 11- 26; [修订日期] 2001- 02- 15

[作者简介] 康晓红(1973-), 女, 博士研究生。

表 3 四氯乙烯回收再利用

Recycling number	0	1	2	3	4
Extraction ratio of zinc	94.96	95.28	93.96	94.88	94.18

烯经多次循环使用并不影响浸出率。

2.2 浸出速率

控制盐酸浓度 2~3 mol/L, 液固比 10:1, 在常压下反应 5 h, 观察萃硫有机相的加入对浸出速率的影响。有机相四氯乙烯的加入极大地提高了反应速率, 在开始反应的 2 h 内, 加萃硫有机相的体系反应速率远远高于不加萃硫有机相的, 前者可达到后者的 2~5 倍。随着反应的进行, 加萃硫有机相的体系反应速率迅速下降, 逐渐趋于 0, 而不加萃硫有机相的体系在一个较低的速率下反应, 反应速率以非常缓慢的趋势趋于零点。图 1 分别给出了加入和不加入四氯乙烯条件下的浸出速率与时间关系曲线。由图 1 看出, 四氯乙烯的加入提高了浸出率, 缩短了浸出时间。

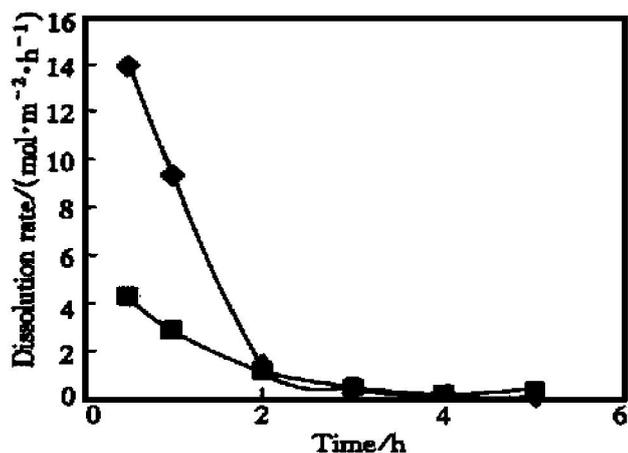


图 1 浸出速率与时间关系曲线

Fig. 1 Relationship between dissolution rate and leaching time

◆—With tetrachloroethylene; ■—No tetrachloroethylene

2.3 四氯乙烯加入时间对浸出率的影响

保持盐酸浓度 2~3 mol/L, 液固比 10:1, 在常压下反应 3 h, 分别在不同时间加入萃硫有机相。图 2 给出了四氯乙烯加入时间与浸出率的关系曲线, 由图 2 可以清楚看出四氯乙烯加入时间对锌精矿浸出率有一定影响, 加入时间控制在 0.5~1.5 h 之间, 原因可能是在反应初期, 矿粒表面并不存在阻碍矿粒快速浸出的硫磺层, 有机相的过早加入不但起不到剥离硫磺层加速浸出速率的目的, 反而因为

有机相的存在而阻碍了反应的顺利进行; 当有机相加入过晚, 硫磺层已经紧附于矿粒表面, 从而减缓了矿粒的快速浸出, 因此, 存在四氯乙烯的最佳加入时间, 此时加入萃硫有机相能有效提高浸出速率。

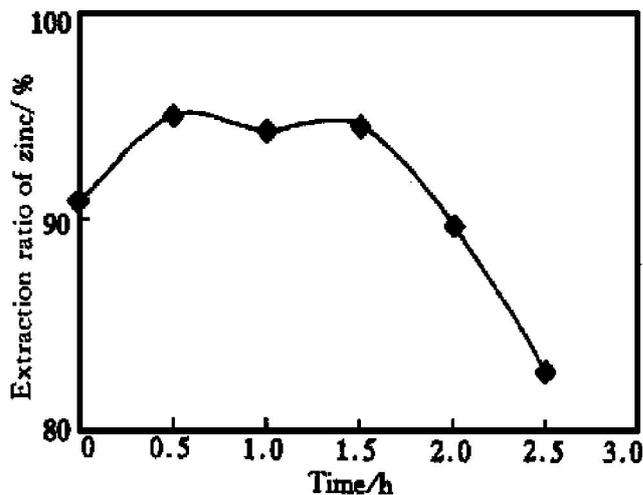


图 2 四氯乙烯加入时间对浸出率的影响

Fig. 2 Effect of C₂Cl₄ addition time on zinc recovery

2.4 四氯乙烯加入量对浸出率的影响

图 3 所示为四氯乙烯加入量与锌精矿浸出率的关系曲线, 由图明显可以看出, 为了确保具有较高的浸出率, 四氯乙烯的加入量不能低于 2 mL。对于硫磺在四氯乙烯中的溶解情况我们也进行了初步研究, 结果表明: 在 80~90 °C 每毫升四氯乙烯约溶解 0.1572 g 硫磺, 结合表 1 可知, 要想溶解 10 g 锌精矿中的硫磺需加入约 20 mL 四氯乙烯。而图 3 所示的结果表明四氯乙烯加入量在不小于 2 mL 情况下并不影响浸出率, 这足以说明四氯乙烯在反应中起到了催化剂的作用, 它始终处于如下的动态平衡:

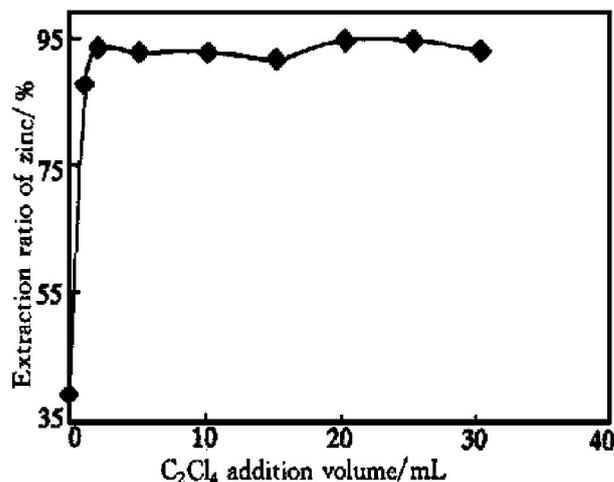
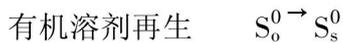
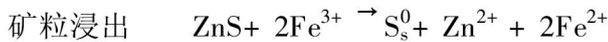


图 3 四氯乙烯加入量与浸出率关系

Fig. 3 Effect of C₂Cl₄ addition volume on zinc recovery



这样使得反应生成的硫磺能够源源不断的被移离矿粒表面，使矿粒新鲜表面得以暴露，增多了矿粒表面与反应溶剂接触的机会，降低了反应溶液穿过硫磺层扩散至矿粒表面的阻力，从而更有利于浸出反应的快速进行。但是当四氯乙烯加入量太小，即小于 2 mL 时，就不能及时有效地使得硫磺层得以剥离，从而限制了浸出反应的快速进行。

2.5 形貌分析

对锌精矿原料未加入有机相直接浸出时所得浸出渣以及加入 20 mL 四氯乙烯时所得浸出渣分别进行了表面形貌分析，如图 4 所示。由图 4 可以看出，浸出前矿粒表面除一些凹痕之外，表面基本上很光滑平坦，但经过浸出之后，在不加入萃硫有机相的情况下，矿粒表面附满硫磺，掩盖了矿粒表面（见图 4(b)）；而加入萃硫有机溶剂所得的矿渣表面并没有出现紧附于矿粒表面的硫磺层，而是呈现凸凹不平表面（见图 4(c)），这就进一步证明萃硫有机溶剂的加入有效地移走了附于矿粒表面的硫磺，从而有利于矿粒表面活性点与反应溶剂的有效接触，加速了浸出反应的快速进行。

3 结论

1) 四氯乙烯是一种有效的在浆萃硫有机溶剂，与四氯化乙烷及煤油相比，在相同条件下，提高了浸出率，缩短了浸出时间，同时四氯乙烯又可很好地得到回收再利用。

2) 四氯乙烯的及时加入是提高浸出速率的有效方法之一，加入时间最好控制在 0.5~ 1.5 h 之间。

3) 当有机相与无机相(O/A)之比值小于 1/50 时，锌浸出率随 O/A 比值增大而增高，但当 O/A 比值大于 1/50 时，锌浸出率并不受 O/A 比值的影响。四氯乙烯能不断移离矿粒表面的硫磺，使矿粒表面不断得以更新，同时硫磺结晶析出，得以再生，从而推动浸出反应快速进行。

4) 浸出前矿粒、未加入萃硫有机相所得浸出渣以及加入萃硫有机相所得浸出渣，其表面形貌差别很大，浸出前表面虽有凹痕，但以平坦光滑为主，而浸出后不加萃硫有机相矿渣表面附满硫磺，掩盖了矿粒表面，加入萃硫有机相的矿渣表面无大

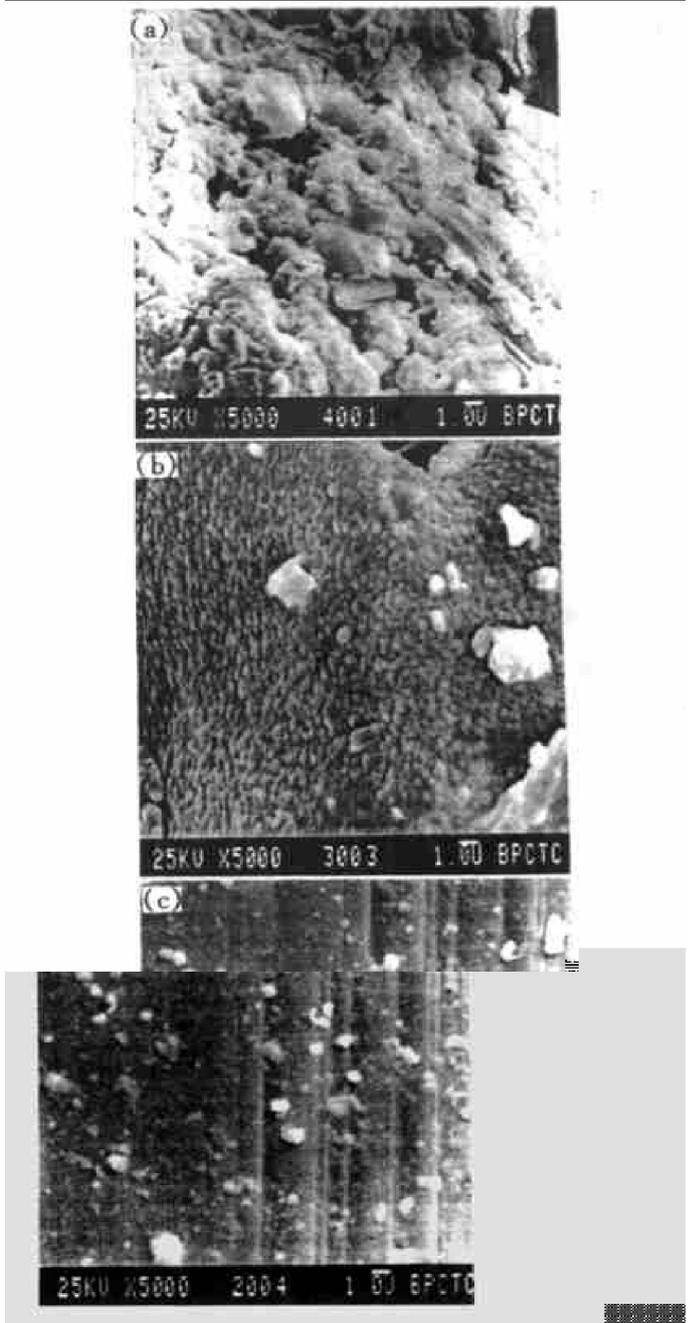


图 4 锌精矿和浸出渣的 SEM 图

Fig. 4 Microstructures of zinc sulfide concentrate (a) and leaching residue ((b) and (c))

- (a) —Zinc sulfide concentrate;
- (b) —Without tetrachloroethylene;
- (c) —With tetrachloroethylene

量硫磺紧附表面，而是呈现凸凹不平的表面形貌。

[REFERENCES]

- [1] Bobeck G E, Su H. The kinetics of dissolution of sphalerite in ferric chloride solution [J]. Metallurgical Transactions B, 1985, 16B: 413- 424.
- [2] JIN Zuomei, Warren G W, Henein H. Reaction kinetics of the ferric chloride leaching of sphalerite—an experimental study [J]. Metallurgical Transactions B, 1984, 15B: 5- 12.

- [3] Saxena N N, Mandre N R. Mixed control kinetics of copper ore using chloride [J]. *Hydrometallurgy*, 1992, 28: 111– 117.
- [4] ZHANG S, Chol W K, Torma A E. Kinetics of leaching of a zinc sulfide flotation concentrate with HCl/FeCl₃[J]. *Metall*, 1988, 42: 881– 884.
- [5] Pesic B, Olson F A. Leaching of bornite in acidified ferric chloride solution [J]. *Metallurgical Transactions B*, 1983, 14B: 577– 588.
- [6] Dutrizac J E. Elemental sulphur formation during the ferric chloride leaching of chalcopyrite [J]. *Hydrometallurgy*, 1990, 23: 153– 176.
- [7] 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 Annual Meeting [C]. Denver: Society of Mining Engineers of AIME Littleton Co, 1991. 91– 114.
- [8] Dutrizac J E, Chen T T. Effect of the elemental sulfur reaction production the leaching of galena in ferric chloride media [J]. *Metallurgical Transactions*, 1990, 21: 935– 993.
- [9] Dutrizac J E. Elemental sulphur formation during the ferric chloride leaching of chalcopyrite [J]. *Hydrometallurgy*, 1990, 23: 153– 176.
- [10] Lochmann J, Pedlik M. Kinetic anomalies of dissolution of sphalerite in ferric sulfate solution [J]. *Hydrometallurgy*, 1995, 37: 89– 96.

Effects of solvent extraction in pulp on leaching of sphalerites with FeCl₃-HCl

KANG Xiao-hong, XIE Hui-qin, LU Li-zhu

(Institute of Chemical Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China)

[Abstract] The effects of solvent extraction in pulp on the leaching of sphalerites with FeCl₃-HCl were investigated. It is found that tetrachloroethylene is an effective organic solvent for sulphur. It is better to add the organic solvent from 0.5 to 1.5 h after the start of the leaching. When the phase ratio O/A is less than 1/50, the zinc recovery increases with the increase of O/A . After that point, the O/A has little effect on the zinc recovery. The mechanism of SIP in the improvement of leaching recovery of sphalerites was identified by SEM morphology analysis.

[Key words] leaching in pulp; solvent extraction; leaching rate

(编辑 龙怀中)