

[文章编号] 1004- 0609(2001)06- 1114- 04

浸出高硅锌焙砂中硅胶聚沉的规律^①

李 锋, 金作美, 王励生
(四川大学 化工学院, 成都 610065)

[摘 要] 考察了 pH 值、静置时间、CaO 快速中和以及添加 Fe^{3+} 离子对浸出高硅锌焙砂时硅胶聚沉的影响。发现 $\text{pH} = 2.0 \sim 4.8$ 是硅胶的稳定区, 此时浸出液过滤十分困难。加速硅胶聚沉以提高过滤速率的有效方法是: 用 CaO 或锌焙砂快速中和越过 $\text{pH} = 2.0 \sim 4.8$ 范围, 以达到 $\text{pH} = 5.0 \sim 5.5$; 延长静置时间; 在浸出锌焙砂时加入带有相反电荷的胶体, 均有利于硅胶的聚沉。实验条件下可使 Zn 浸出液和硅胶聚沉物分离的过滤速率提高 36~ 60 倍, 同时使锌的回收率达到 88%~ 90%。

[关键词] 高硅锌焙砂; 硅胶聚沉; 锌冶金

[中图分类号] TF 792

[文献标识码] A

目前国内外在锌冶炼中有 80% 采用焙烧-浸出-电积的湿法流程^[1]。精矿中 SiO_2 的标准允许含量是 3%, 但我国易选的闪锌矿富矿已日渐减少, 因而难选的高硅闪锌矿的应用已十分迫切。难选高硅闪锌矿经过精选, 其中 SiO_2 含量高达 10%。在焙烧高硅闪锌矿时, 其中的 SiO_2 将与焙烧产物氧化锌反应生成硅酸锌^[2], 在中性浸出时硅酸锌溶解, 形成难以浓缩和过滤的硅胶, 使生产不能顺利进行。解决此问题可从两个方面进行: 一方面是控制焙烧条件以降低锌焙砂中硅酸锌的含量, 作者已有文章论述; 另一方面是控制浸出高硅锌焙砂的条件, 破坏硅胶的稳定从而消除高硅导致的过滤困难, 这也是本文研究的目的。关于锌的氧化矿浸出研究已有不少^[3~7], 但对高硅锌焙砂浸出的研究较少。作者通过研究各种因素对高硅锌焙砂浸出的影响, 了解硅胶聚沉的规律, 为高硅锌焙砂浸出提供理论依据。

1 实验

1.1 实验原料

高硅闪锌矿精矿由 A 矿区提供, 其组成如表 1 所示。

将上述高硅闪锌矿在 900 °C 焙烧 2 h, 得到浸出用的锌焙砂, 粒度 < 100 μm , 烧失率为 14.47%, 因而测得锌焙砂中总锌为 58.46%。其物相组成见

表 2。除表 2 中锌的 3 种物相外, 尚有少量锌和铁结合生成铁酸锌。

表 1 高硅闪锌矿精矿主要成分(质量分数, %)

Table 1 Main composition of high-silica containing sphalerite concentrate

Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	S	SiO_2	$\text{Ag}/(\text{g} \cdot \text{t}^{-1})$
50.0	1.6	0.2	3.0	0.34	27.0	10.0	350

表 2 高硅锌焙砂中锌的物相组成(质量分数, %)

Table 2 Phase composition of zinc in high-silica containing zinc calcine

ZnSO_4	ZnO	Zn_2SiO_4
1.29	55.25	15.94

1.2 分析方法^[8]

- 1) 锌的测定: 以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 滴定。
- 2) 硅的测定: 采用钼兰分光光度法。
- 3) 铁的测定: 采用重铬酸钾滴定。
- 4) pH 测定: 采用 ZD-2 型自动滴定计。

2 高硅锌焙砂浸出过程的热力学分析

锌焙砂中性浸出的目的是使焙砂中的锌尽可能进入溶液, 同时希望其它组分不溶解, 或溶解后再

① [基金项目] 四川省基金资助项目(98697)

[收稿日期] 2000- 09- 12; [修订日期] 2000- 12- 04

[作者简介] 李 锋(1968-), 男, 硕士研究生。

沉淀入渣, 达到锌与杂质(主要是铁)比较完全分离的目的。分离溶液中的杂质通常采用中和沉淀法, 控制条件一般都借助电位—pH图。实验浸出模仿生产采用 80 ℃, 而文献[9]中只给出了 25 ℃时 $\text{Zn-H}_2\text{O}$ 系、 $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 系的电位—pH图。本文中首先进行了 80 ℃时 $\text{Zn-H}_2\text{O}$ 系、 $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 系的热力学计算, 并绘制了相应的电位—pH图, 分别见图 1 和 2。

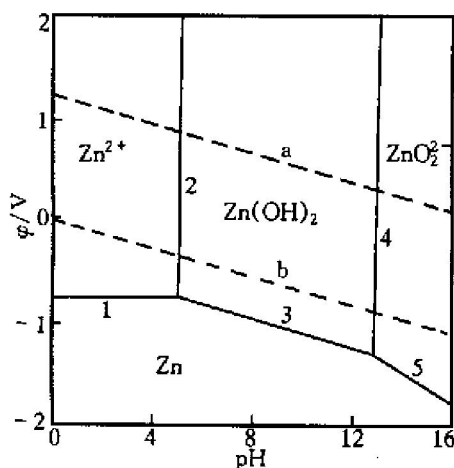


图 1 80 ℃ $\text{Zn-H}_2\text{O}$ 系电位—pH图

Fig.1 ϕ —pH diagram for $\text{Zn-H}_2\text{O}$ system at 80 ℃

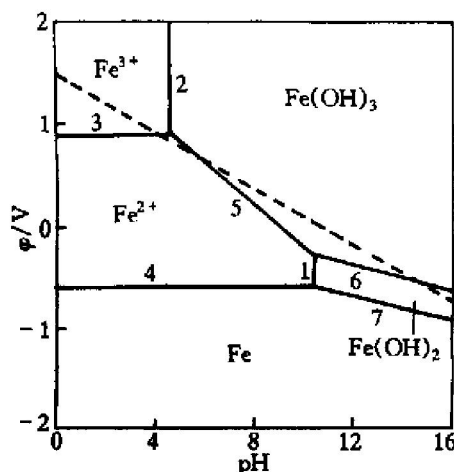


图 2 80 ℃ $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 系电位—pH图

Fig.2 ϕ —pH diagram for $\text{Fe-H}_2\text{O}$ system at 80 ℃

从 $\text{Zn-H}_2\text{O}$ 系电位—pH图可以看出, 在实际生产中浸出的锌浓度较高, 图中溶解度直线 2 将向左移动, 所以在实际中性浸出终了的 pH 值一般控制在 5.0~5.5, 使 Zn(OH)_2 不致析出。

浸出液中铁是主要杂质之一, 本实验在浸出液中加入氧化剂使电位提高至 0.8 V 以上, 使 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 从而使铁以 Fe(OH)_3 形式中和水解而和锌溶液分离(见图 2)。

3 结果与讨论

3.1 pH 值对高硅锌焙砂浸出的影响

仿锌生产中废电解液成分配制稀硫酸溶液浸出锌焙砂时, ZnSO_4 和 ZnO 能很好溶解于稀酸中, 一般硅酸锌也能溶于稀酸中, 但硅胶的稳定性和聚沉规律随 pH 值的大小而变化, 为此进行了试验。

在温度 80 ℃、浸出液 500 mL、搅拌 1 h 的条件下, 研究了不同化学计量的锌焙砂(控制 pH 值)对锌浸出率和过滤时间的影响, 结果见图 3。从图 3 可以看出, 高硅锌焙砂量为化学计量的 96%~99% 附近时, 溶液的 pH 值由 2.0 陡升至 4.8 左右, 过滤时间由原来的 40 s 急剧增加至 20 min, 2 h 甚至无法过滤, 滤液呈冻状。这是由于在此 pH 范围内硅胶比较稳定。当高硅锌焙砂量继续增加时, pH 保持在 5.0~5.5 不变, 过滤时间复又降至 30~40 s, 这是由于在 $\text{pH} = 5.0 \sim 5.5$ 时 SiO_2 形成聚凝胶, 在搅拌作用下形成疏松易过滤的聚沉物。为此宜将化学计量为 102%~103% 的高硅锌焙砂迅速中和浸出, 快速越过 $\text{pH} = 2.0 \sim 4.8$ 范围而进入 $\text{pH} = 5.0 \sim 5.5$ 范围, 达到符合锌焙砂浸出的 pH 条件, 可避免进入硅胶的稳定区域。

3.2 静置时间对高硅锌焙砂浸出的影响

固定温度 80 ℃, 浸出液 500 mL, 高硅锌焙砂为化学计量, 搅拌浸出 60 min 后自然冷却, 静置不同时间后过滤, 结果见图 4。发现静置时间越长, 过滤时间越短。这是由于静置时间越长, 越有利于硅胶聚沉并形成易过滤的聚沉物。实验表明静置 1 h 和 6 h 的过滤速率分别比不静置时快 4.8 倍和 12.7 倍。

3.3 CaO 快速中和对高硅锌焙砂浸出的影响

为使高硅锌焙砂在浸出过程中避免落入硅胶稳定的 pH 值范围, 采用 CaO 快速中和的方法进行了试验。固定温度 80 ℃, 总反应时间 2 h, 在酸浸液中加入 92% 化学计量的高硅锌焙砂, 然后加入不同量的 CaO 进行快速中和, 结果示于图 5。可以看出, 加入不同 CaO/ 锌焙砂比的氧化钙, 过滤时间可由 32 min 降至 32 s, 锌滤液过滤速率提高 60 倍, 可达 $2900 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$, 最宜 CaO/ 锌焙砂之比在 0.018 左右。CaO 快速中和提高过滤速率的原因是快速改变了 pH 值(由 $\text{pH} = 2$ 提高到 $\text{pH} = 5.0 \sim 5.5$), 越过了硅胶的稳定区。

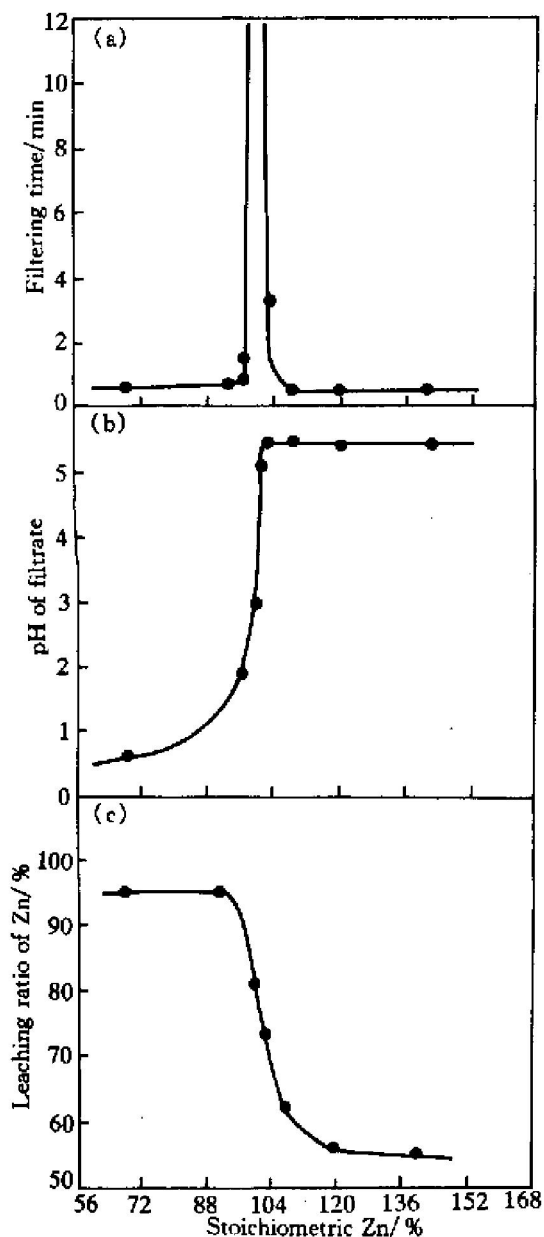


图3 不同化学计量焙砂对高硅锌焙砂浸出的影响

Fig.3 Effect of stoichiometric zinc calcine on high-silica containing zinc calcine leaching

3.4 添加铁盐对高硅锌焙砂浸出的影响

温度 80 °C, 浸出时间 1 h, 加入高硅锌焙砂为化学计量条件下研究了加入铁离子对锌浸出的影响。结果绘于图 6。

从图 6 可以看出, 加入不同 Fe/SiO_2 分子比的铁量, 过滤时间和加铁量呈低谷形变化。最宜 Fe/SiO_2 分子比在 0.05~ 0.22 之间, 可将过滤时间由 24 min 降至 40 s, 过滤速率提高 36 倍。超过此范围加大 Fe/SiO_2 分子比, 过滤时间又明显增加。这是由于二氧化硅胶体在 $\text{pH} \geq 3$ 时生成 H_4SiO_4 溶胶和凝胶, H_4SiO_4 溶胶带负电荷, 由于硅胶溶液中的颗粒都带有相同的电荷, 具有静电斥力, 硅溶胶稳定因此不易聚沉。加入的 Fe^{2+} 被溶液中 MnO_2 氧化成 Fe^{3+} , 当溶液的 pH 值达到一定值后, Fe^{3+} 以

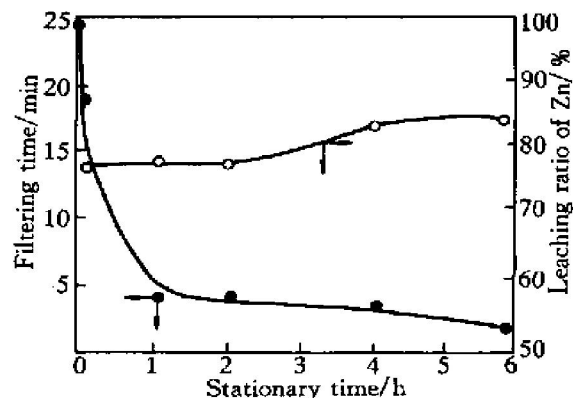


图4 静止时间对高硅锌焙砂浸出的影响

Fig.4 Effect of stationary state time on high-silica containing zinc calcine leaching

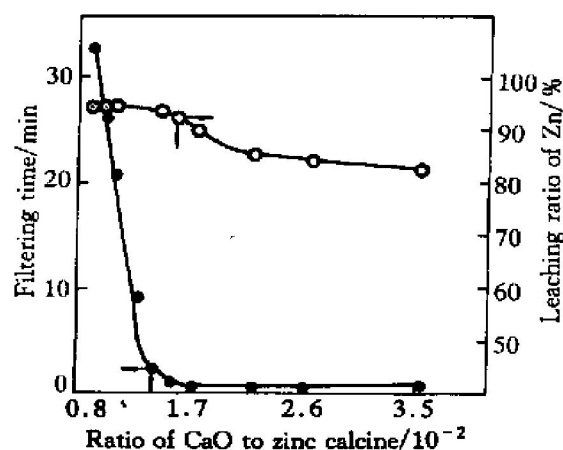


图5 CaO 快速中和对高硅锌焙砂浸出的影响

Fig.5 Effect of CaO fast neutralization on high-silica containing zinc calcine leaching

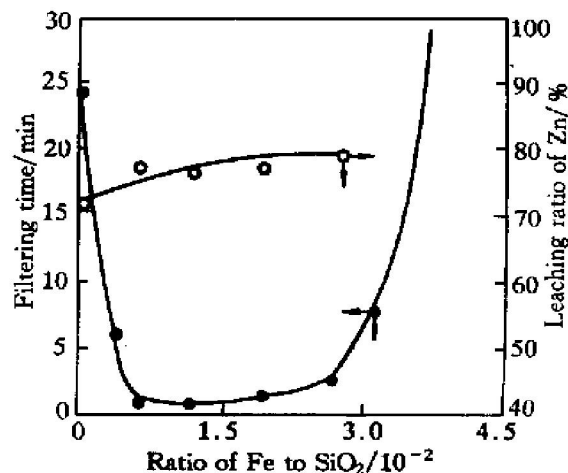


图6 添加铁盐对高硅锌焙砂浸出的影响

Fig.6 Effect of Fe^{3+} addition on high-silica containing zinc calcine leaching

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形式析出。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 是一种胶体, 等电点在 $\text{pH} = 5.2$ 左右, $\text{pH} < 5.2$ 时 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 带正电, 可使带有负电荷的硅溶胶发生电中和, 从而破坏硅胶的稳定性, 使硅胶易于聚集而发生聚沉, 但若加入

的 Fe^{3+} 过多, 就会使浸出液中产生带正电荷的胶体, 又复使过滤性能恶化, 难以过滤。

4 结论

1) 进行了 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $\text{Zn-H}_2\text{O}$ 系, $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 系的有关热力学计算, 绘制了相应的电位—pH 图。

2) 在高硅锌焙砂浸出中 pH 值在 2.0~4.8 范围时硅胶稳定, 呈冻胶状, 使过滤性能恶化。因此在浸出时应快速越过此 pH 范围, 使浸出终了 pH 值控制在 5.0~5.5。在此 pH 范围过滤性能良好。

3) 高硅锌焙砂浸出后, 延长静置时间有利于硅胶溶液的凝聚和聚沉, 从而显著提高过滤速率。

4) 在高硅锌焙砂浸出液中加入少量 Fe^{3+} , 使 Fe/SiO_2 分子比在 0.05~0.22 之间, 可使过滤速率提高 36 倍。

5) 用 CaO 进行快速中和可提高过滤速率 60 倍, 最宜 CaO/ 锌焙砂之比在 0.018 左右。这是由于 CaO 快速中和使其快速越过了硅胶稳定的 pH 值范围。

[REFERENCES]

[1] Group of Heavy Nonferrous Metals at the North-East College of Technology(东北工学院有色重金属冶炼教

研室). Zinc Metallurgy(锌冶金) [M]. Beijing: Metallurgical industry press, 1978. 424.

[2] ZHAO Tiancong(赵天从). Heavy Metal Metallurgy(重金属冶金学) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981. 2- 7.

[3] Terry B. The acid decomposition of silicate minerals [J]. Hydrometallurgy, 1985, 10: 151- 171.

[4] Kumar R, Biswas A K. Zinc recovery from zawar ancient siliceous slag [J]. Hydrometallurgy, 1986, 15: 267- 280.

[5] OU Shu-zhi. The practice of new process for direct acid leaching of siliceous zinc ore [A]. CHEN Jia-yong. ICHM' 92 [C]. Beijing: International Academic Publishers Ltd, 1992. 403- 408.

[6] Malthew I G, Elsner O. The hydrometallurgical treatment of zinc silicate ores [J]. Metall Trans B, 1977, 8: 73- 83.

[7] Dufresne R E. Quick leach of siliceous zinc ores [J]. J of Metals, 1988, 2: 8- 13.

[8] Beijing Research Institute of Mineral and Metallurgy(北京矿冶研究总院). Analysis in Cu, Pb and Zn Metallurgy(Cu、Pb、Zn 冶金分析) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1980. 202- 208.

[9] XU Cai-dong(徐采栋), LIN Rong(林 蓉). Physicochemistry of Zinc Metallurgy(锌冶金物理化学) [M]. Shanghai: Shanghai Sci & Tech Press, 1979. 214- 218.

Silica gel aggregation under acidic leaching of high-silica containing zinc calcine

LI Feng, JIN Zuo-mei, WANG Li-sheng

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China)

[Abstract] The effects of pH values, stationary state time, addition of Fe^{3+} ion and CaO fast neutralization on the polymerisation and aggregation behavior of silica gel under acidic leaching of high-silica containing zinc calcine were investigated. It is found that the dissolved silica is present as a stable colloidal solution at pH around 2.0~4.8. During above pH area the filterability of the slurry is greatly reduced. Several effective methods to speed silica aggregation in order to precipitate readily filterable silica were developed, in which 88% ~ 90% zinc recovery was achieved.

[Key words] high-silica containing zinc calcine; silica gel aggregation; zinc metallurgy

(编辑 袁赛前)