

[文章编号] 1004-0609(2000)05-0728-04

常压酸浸闪锌矿的条件对锌浸出率的影响^①

刘俊峰¹, 易平贵¹, 黄可龙²

(1. 湘潭工学院 化学工程系, 湘潭 411201; 2. 中南工业大学 化学化工学院, 长沙 410083)

[摘 要] 研究了在常压、通氧条件下, 用浓硫酸浸取闪锌矿制取硫酸锌时酸浸条件对锌浸取率的影响。实验表明, 当硫酸浓度为 40% (质量比), 液固比为 6~7:1 (质量比), 酸浸温度控制在 110~120 ℃, 浸取时间为 2 h, 氧流量为每升酸浸液 40~50 cm³/min 时, 锌浸取率大于 95%, 闪锌矿中所含的硫大部分以单质硫析出。

[关键词] 闪锌矿; 硫酸锌; 常压酸浸

[中图分类号] O642.4; TQ132.4

[文献标识码] A

目前世界上 80% 的锌是用焙烧-浸出-电积和直接氧化浸出两种方法生产。其中焙烧-浸出-电积法设备投资大, 环境污染严重; 直接氧化浸出由于取消了焙烧过程, 生产出便于运输和储存的元素硫, 在冶炼厂不排放烟气, 但需采用压热釜, 操作条件和设备要求较为苛刻。国内研究了用软锰矿和闪锌矿混合酸浸, 但存在酸浸液中锌和锰的分离问题, 只能将酸浸混合液用于电解^[1]; 也有研究采用硫酸铵-氨络合法处理多种氧化锌矿、锌烟尘及锌焙砂以制取等级氧化锌^[2]。国外采用添加高温炉渣于 90 ℃酸浸闪锌矿, 操作压力和生产成本有所降低^[3], 还有常压下用银催化浸取^[4]和在 130 ℃用浓硫酸酸熟化, 然后用水浸出黄铜矿中的铜^[5], 但尚未见到有关常压下直接用硫酸浸取闪锌矿以制取锌的研究报道。我们曾研究过在不通氧的情况下, 用浓硫酸常压浸取闪锌矿制取硫酸锌的工艺条件^[6]。本文中进一步讨论了在通氧条件下, 常压、浓酸浸取闪锌矿的浸取条件对锌浸出率的影响。

1 实验原理及方法

1.1 试剂与仪器

闪锌矿取自于湖南, 其主要成分为(质量分数, %): Zn 38.2, Fe 11.2, Cu 0.1, Pb 2.6, Cd 0.2, As 0.2, Mn 0.1, SiO₂ 3.8, S 21.9。

实验仪器主要有电磁搅拌器, 调温电炉, 温度控制仪和气体流量计。

1.2 实验原理

酸性介质中闪锌矿表面发生如下反应^[7]:



虽然氧化反应的热力学平衡电位较低, 但闪锌矿自身传导电子的能力很差, 因此, 氧化的动力学阻力较大, 其氧化电位=热力学平衡电位+氧化过电位。这表明低电位下闪锌矿表面没有硫生成, 只有在高电位下硫阴离子才可以失去电子变成单质硫。因此, 可以采用浓酸和升温以及通氧的方法提高浸取介质的电位值, 同时加入催化剂以加速闪锌矿中硫的氧化和锌的浸出。由于闪锌矿中含有大量铁, 为抑制铁的溶出, 加入溶锌沉铁剂 LH10, 加速锌的浸出又不致引起铁的溶出。

1.3 实验方法

将一定量闪锌矿和硫酸加入 2 000 mL 烧瓶中, 升温通入氧气并搅拌。

原料中各主要成分的分析采用 EDTA 滴定法和极谱法。浸取液及渣中锌的含量分析采用 EDTA 法, 同时测定渣中锌含量以确定锌的浸取率, 用分光光度法测定酸浸液中 Fe 的含量, 用常规化学方法测定浸取体系中单质硫的含量。

2 结果与讨论

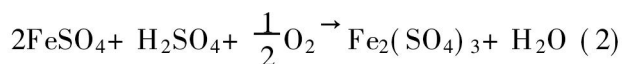
2.1 温度对浸出结果的影响

控制硫酸浓度为 40%, 液固比为 6:1, 氧流量为每升酸浸液 40 cm³/min, 酸浸时间为 2 h, 考察不同酸浸温度对锌浸取率和单质硫析出的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可见, 当温度低于 120 ℃时,

① [收稿日期] 1999-11-08; [修订日期] 2000-03-15

[作者简介] 刘俊峰(1957-), 男, 副教授, 硕士。

锌浸取率随温度升高而增大, 但当温度超过 120 °C 时浸取率反而有所降低。在闪锌矿的酸浸过程中, ZnS 精矿只有在 Fe^{3+} 的作用下才能加速溶解:



生成的 Fe^{2+} 又被氧气氧化成 Fe^{3+} 。随着温度升高 Fe^{3+} 含量降低。温度升高时, 单质硫的含量增大, 但温度超过 135 °C 时, 单质硫的含量开始减少。温度过高, 可能由于二氧化硫和硫化氢的挥发度增大以及氧的溶解度降低而发生反应

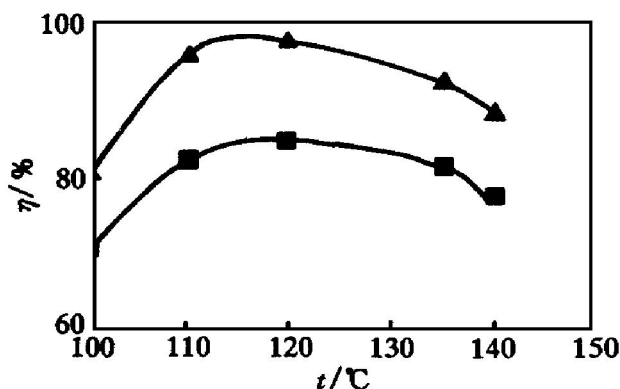
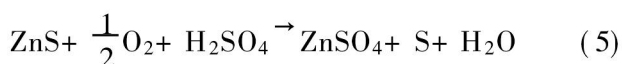


图 1 温度对浸出结果的影响

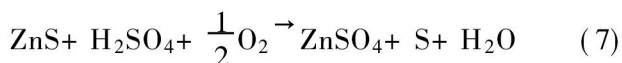
Fig. 1 Effect of temperature on leaching zinc

▲ —Leaching rate of zinc;

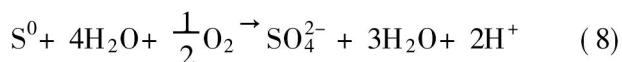
■ —Ratio of elemental sulphur to total sulphur

2.2 硫酸浓度对浸出结果的影响

控制液固比为 6:1, 酸浸温度为 110 °C, 氧流量为每升酸浸液 40 cm³/min, 酸浸时间为 2 h, 试验不同硫酸浓度对锌浸取率和单质硫析出的影响, 结果如图 2 所示。由图 2 可见, 随着硫酸浓度的升高, 锌浸出率提高; 但当硫酸浓度超过 40% 时, 锌浸取率随硫酸浓度升高变化不明显。开始时单质硫随酸浓度升高而增加, 但当硫酸浓度超过 40% 时, 其量反而减少。在高温和通氧的条件下, 闪锌矿和硫铁矿开始吸氧而溶出:



反应生成的单质硫会继续发生反应



在一定的酸度范围内, 低 pH 会抑制单质硫进一步氧化, 从而得到较高的 S 产率, 而 pH 高则使硫酸产率增加。

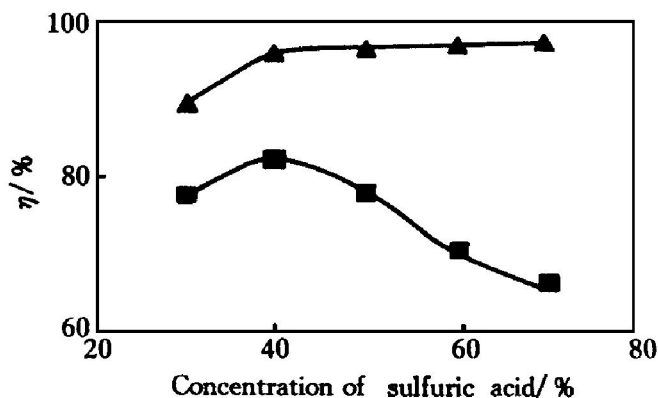


图 2 硫酸浓度对浸出结果的影响

Fig. 2 Effect of concentration of sulfuric acid on leaching zinc

▲ —Leaching rate of zinc;

■ —Ratio of elemental sulphur to total sulphur

2.3 酸浸时间对浸出结果的影响

控制硫酸浓度为 40%, 液固比为 6:1, 氧流量为每升酸浸液 40 cm³/min, 酸浸温度为 110 °C, 试验不同酸浸时间对锌浸取率和单质硫析出的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 随着酸浸时间的延长, 锌浸取率提高, 单质硫的含量也增大。但酸浸时间超过 2 h 后, 锌浸取率和单质硫含量增大不太明显。所以, 酸浸时间以 2 h 为宜。

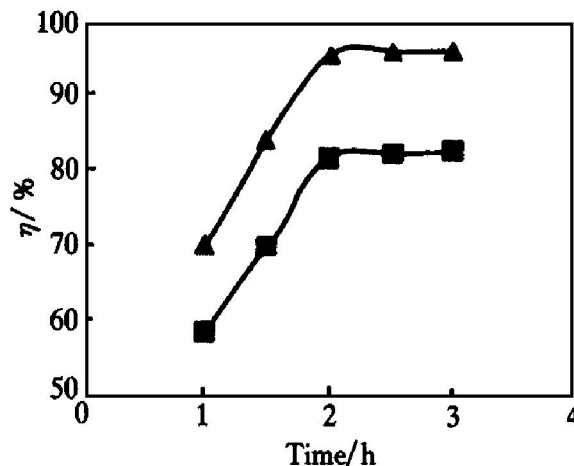


图 3 酸浸时间对浸出结果的影响

Fig. 3 Effect of leaching time on leaching zinc

▲ —Leaching rate of zinc;

■ —Ratio of elemental sulphur to total sulphur

2.4 液固比对浸出结果的影响

控制硫酸浓度为 40%, 氧流量为每升酸浸液 40 cm³/min, 酸浸温度为 110 °C, 酸浸时间为 2 h, 试验不同液固比对锌浸取率和单质硫析出的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可见, 锌浸取率随液固比的增大而提高, 液固比增大, 固液接触机会增多, 反应速率提高, 所以, 锌浸出率提高。但液固比起

过 7:1 以后, 锌浸取率增大不明显; 同时考虑到后续工段过量硫酸的中和, 酸浸过程中总液固比控制在 6~7:1 为宜。

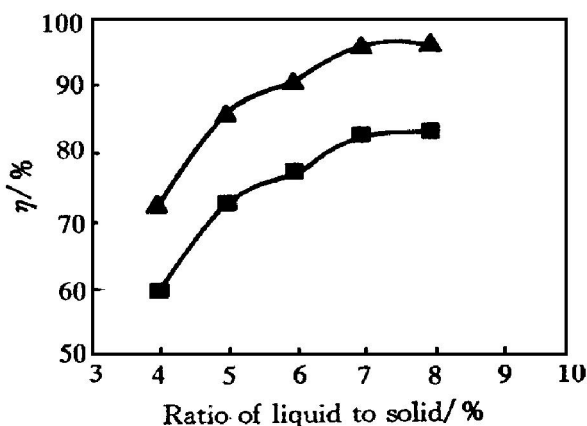


图 4 液固比对浸出结果的影响

Fig. 4 Effect of ratio of liquid to solid on results of leaching zinc

▲ —Leaching rate of zinc;

■ —Ratio of elemental sulphur to total sulphur

2.5 氧流量对浸出结果的影响

控制硫酸浓度为 40%, 液固比为 7:1, 酸浸温度为 110 °C, 酸浸时间为 2 h, 试验不同氧流量对浸取结果的影响, 如图 5 所示。由图 5 可见, 随着氧流量的增大, 锌浸出率提高, 单质硫的含量也随之增大。但当氧流量超过每升酸浸液 50 cm³/min 时, 锌浸出率和硫含量增大不明显。故氧流量控制在每升酸浸液 40~50 cm³/min 为宜。

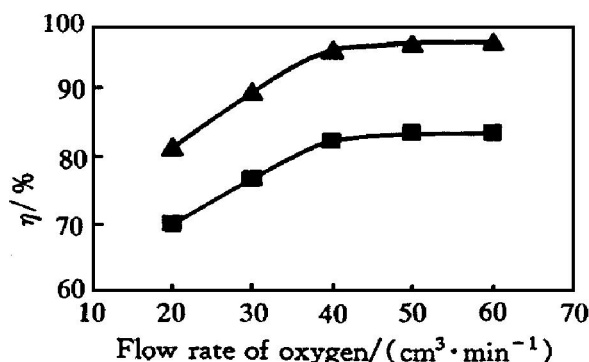


图 5 氧流量对浸出结果的影响

Fig. 5 Effect of flux of oxygen on results of leaching zinc

▲ —Leaching rate of zinc;

■ —Ratio of elemental sulphur to total sulphur

2.6 过量硫酸的处理

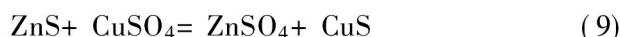
闪锌矿酸浸终了时, 剩余硫酸的存在会给后续工段带来不便。采用加入闪锌矿 3~4 倍量的红锌矿(含 ZnO 38%)精矿继续与过量硫酸反应, 酸浸终

了时溶液 pH 值约为 1, 两步锌总浸出率大于 95%。

2.7 铁浸出的抑制

闪锌矿中的铁主要以磁黄铁矿和黄铁矿形式存在, 其在硫酸溶液中的溶解顺序为: 磁黄铁矿>闪锌矿>黄铜矿>黄铁矿, 与 Wells R. C. 的测试结果相似。

实验表明, 当锌精矿中铁含量大于 4% 时即可获得好的浸出效果。但对于高铁锌矿的浸取, 铁浸出太多, 后续工段除铁负荷加重, 所以浸出过程中必须采取措施抑制铁的浸出。溶液中铁离子浓度的有效控制, 主要取决于浸出剂的酸度。实验发现, 采用分批加酸的方法, 控制整个浸取过程中溶液的酸度, 同时加入少量硫酸铜溶液, 可引发反应



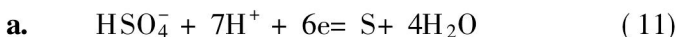
再加入溶锌沉铁剂 LH10, 铁的溶出受到抑制, 锌的浸出率提高。

2.8 除铁方法^[8]

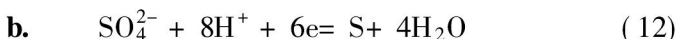
酸浸液经过滤, 用黄钾铁矾初步除去溶液中的铁, 过滤分离黄钾铁矾, 控制温度为 80~85 °C, pH 为 3~4, 再加 H₂O₂ 深度氧化除铁, 除铁率大于 99%, 溶液中最终铁离子浓度低于 0.5 mg/L。

2.9 硫化氢的排放量控制与处理

在闪锌矿酸浸过程中, 溶液存在含硫化合物之间的平衡, 25 °C 时, 在 S-H₂O 体系中有列反应, 其电极电位分别为:



$$\varphi = 0.338 - 0.0693 \text{ pH} + 0.0098 \lg[\text{HSO}_4^-]$$



$$\varphi = 0.357 - 0.0788 \text{ pH} + 0.0098 \lg[\text{SO}_4^{2-}]$$



$$\varphi = 0.142 - 0.059 \text{ pH} - 0.0295 \lg[\text{H}_2\text{S}]$$

根据上列各式作出的 S-H₂O 体系 φ -pH 图中, 有一生成 S 的稳定区域, 浆液酸度越大, 单质硫的稳定区域越大。当 pH ≤ 0 时, 氧化剂氧化电极电位范围为 0.35 V ≥ φ ≥ 0.15 V, 单质硫能稳定存在。所以, 控制一定的硫酸浓度、通氧速度和温度, 可以促使反应朝生成单质硫的方向进行。实验结果表明, 当硫酸浓度为 40%, 液固比为 6~7:1, 酸浸温度控制在 110~120 °C, 浸取时间为 2 h, 氧流量为每升酸浸液 40~50 cm³/min, 闪锌矿中所含的硫大部分以单质硫析出, 1 g 闪锌矿的硫化氢排放量小于 20 cm³(即硫化氢排放量小于总硫量的 10%)。少量硫化氢气体可用石灰水吸收处理或用三氯化铁水

溶液吸收氧化而变成硫, 吸收液可进一步电解氧化再生同时制取氢^[9]。

3 结论

1) 采用通氧、常压浓硫酸浸取闪锌矿, 过量的硫酸和足够高的温度推动反应朝生成单质硫和硫酸锌的方向进行, 其适宜的浸取条件为: 硫酸浓度为 40% (质量比), 液固比 6~7:1 (质量比), 酸浸温度控制在 110~120 °C, 浸取时间 2 h, 氧流量为每升酸浸液 40~50 cm³/min, 过量的硫酸加入 3~4 倍闪锌矿量的红锌精矿进行中和处理, 两步锌总浸取率大于 95%, 闪锌矿中所含的硫大部分以单质硫析出, 便于硫的回收。

2) 加入溶锌沉铁剂 LH10, 同时采用分批加酸法可以抑制铁的浸出, 铁总浸出率小于 30%。分别用生成黄钾铁矾和过氧化氢氧化法可以除去浸取液中的铁, 溶液中最终铁含量小于 0.5 mg/L。

[REFERENCES]

- [1] LI Jun-qi (李军旗). 硫化锌精矿与软锰矿同时浸出动力学因素的研究 [J]. J Guizhou Institute of Technology (贵州工学院学报), 1988, 17(3): 119.
- [2] TANG Mo-tang (唐谟堂) and OU Yang-min (欧阳民). 硫酸法浸取等氧化锌 [J]. The Chinese Journal of

Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(1): 118.

- [3] Volosnikova Lidiya M. Acid leaching for recovery of zinc from sintered cakes containing zinc territe [P]. USSR1749277 (Cl. 22B3/08), 1992.
- [4] JIN Zhou-mei (金作美) and Liu Heng (刘恒). 银在浸出黄铜矿中的催化作用 [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 1990, 7(6): 43.
- [5] LI Dong-lian (李冬莲), SUN Jia-shou (孙家寿), LUO Hu-hua (罗惠华), et al. 硫化铜精矿制硫酸铜工艺试验研究 [J]. Inorganic Chemicals Industry(无机盐工业), 1999, 31(4): 10.
- [6] LIU Jun-feng (刘俊峰) and YI Ping-gui (易平贵). 常压酸浸闪锌矿制取硫酸锌工艺研究 [J]. Inorganic Chemicals Industry(无机盐工业), 1995, 6(6): 13.
- [7] SUN Shu-yu (孙水裕), Wang Di-zuo (王淀佐) and LI Bo-dan (李伯淡). 闪锌矿的电化学调控浮选 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1992, 2(2): 21-25.
- [8] LIU Jun-feng (刘俊峰), YI Ping-gui (易平贵) and HUANG Nian-dong (黄念东). 炼铜烟灰批式滴加酸浸锌与两步氧化除铁工艺 [J]. Engineering Chemistry & Metallurgy(化工冶金), 1999, 20(4): 385.
- [9] LIU Chang-qing (刘常青), WEI Qing (危青), ZHANG Ping-min (张平民), et al. 氧化吸收硫化氢回收硫和氢的影响因素 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(4): 687.

Effects of conditions of soaking blende with sulfuric acid on rate of leaching zinc in oxygen and at normal pressure

LIU Jun-feng¹, YI Ping-gui¹, HUANG Ke-long²

(1. Department of Chemical Engineering,

Xiangtan Polytechnic University, Xiangtan 411201, P. R. China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] Zinc sulfate was produced in process of soaking blende with sulfuric acid of high concentration in oxygen and at normal pressure. The effects of leaching conditions with sulfuric acid on the rate of leaching zinc has been discussed. The results show that the rate of leaching zinc is above 95% and sulfur among blende mostly become elemental sulfur under the conditions of the concentration of sulfuric acid of 40% (in mass), the ratio of liquid to solid of 6~7:1 (in mass), the temperature of the soaking process controlled from 110 °C to 120 °C, the soaking time 2 h, and the oxygen flux through each liter leaching liquid 40~50 cm³/min.

[Key words] blende; zinc sulfate; soaking condition

(编辑 龙怀中)