

铁的化合物对铜锌硫化物 低温氯化焙烧的影响^①

徐家振 郎晓珍 叶国瑞 贺家齐 苏梨忠

(东北大学有色金属冶金系, 沈阳 110006)

王世维

(辽宁省电子产品检验所, 沈阳 110006)

摘 要 研究了 ZnS、CuS 和 ZnS-CuS 混合物在固体氯化剂低温氯化焙烧过程中添加 FeS、Fe₂O₃ 对铜、锌氯化率的影响规律。结果表明, 添加 FeS 或 Fe₂O₃ 对铜、锌的氯化有极大的促进作用。

关键词 铜锌硫化物 氯化焙烧 硫化物氯化

在有色金属硫化物的低温氯化焙烧研究中, 普遍存在着单一金属硫化物与固体氯化剂之间的氯化反应效果不佳的问题。用固体氯化物做氯化剂的低温氯化焙烧是靠固体氯化剂分解释放出氯气来完成的。然而固体氯化剂分解释放出氯气的反应必须借助于 SO₂ 的存在, 否则很难进行。

因此, 对于以固体氯化物做氯化剂的低温氯化焙烧, 几乎无一例外地要求焙烧原料中含有足够数量的能被氧化的硫。在低温氯化焙烧过程中, 由于受产物熔点的影响, 焙烧温度的提高受到限制, 致使硫化物难以快速充分进行氧化生成 SO₂, 因此也就难以得到理想的氯化效果。

虽然单一金属硫化物用固体氯化剂低温氯化效果较差, 但是在同样条件下复杂矿的氯化效果却很理想。例如 Mukherjee 等人^[1]用固体氯化剂低温氯化处理复杂硫化精矿, 焙烧矿中铜、镍浸出率均高于 95%; Prasad 等^[2]也用固体氯化剂低温氯化焙烧处理低品位铜精矿, 铜、锌浸出率分别为 95.5% 和 97.3%; 我们曾对转炉渣提钴过程中产出的钴冰铜进行了固体

氯化剂低温氯化焙烧处理, 铜、镍和钴的浸出率分别为 92.7%、97.02% 和 95.02%^[3]。

从以上研究得到启示, 某些物质的存在对金属硫化物的低温氯化有促进作用。为此, 本文进行了 FeS 和 Fe₂O₃ 对金属硫化物用固体氯化剂低温氯化焙烧过程中的催化作用研究。

1 试验

试验所用的硫化锌、硫化铜、硫化铁、三氧化二铁和氯化钠都是分析纯试剂。

试验在立式管状电炉内进行。将铁的化合物、金属硫化物和固体氯化剂按一定比例混合并研磨均匀后装入瓷坩埚。当炉温升至要求的温度并恒温后, 把盛有原料的坩埚放入炉内恒温带。同时以一定的流量通入空气。当达到规定的焙烧时间后取出坩埚。待冷却后, 将坩埚内焙烧产物倒入 250 mL 的烧杯中进行浸出。浸出时控制一定的液固比、温度和时间。浸出后, 进行液固分离, 然后取样分析。根据分析数据计算各种金属的浸出率, 以此浸出率作为衡量氯化效果好坏的指标。

^① 收稿日期: 1994-07-27; 修回日期: 1994-09-20

2 试验结果与讨论

2.1 添加 FeS 对单一 CuS、ZnS 氯化效果的影响

在温度 350 ℃, 时间 4 h, 空气流量 4 L/h, 氯化钠加入量为理论量 1.2 倍的条件下对试样进行焙烧。焙烧产物在液固比 20 : 1, 温度 75 ℃, 时间 1 h 条件下进行浸出。试验结果如图 1 所示。由图可知, FeS 的加入对 CuS、ZnS 的氯化效果均起着理想的促进作用。随着 FeS 加入量的增加, 铜、锌的浸出率几乎成直线上升。没有加 FeS 之前, 铜和锌的浸出率分别为 63.59% 和 7.54%。当加入的 FeS 量与被氯化的金属硫化物量之比为 1 : 1 时, 它们的浸出率分别达到 95.28% 和 98.77%。当加入的 FeS 量相同时, ZnS 焙烧产物中锌的浸出率比 CuS 焙烧产物中铜的浸出率提高的幅度大得多。

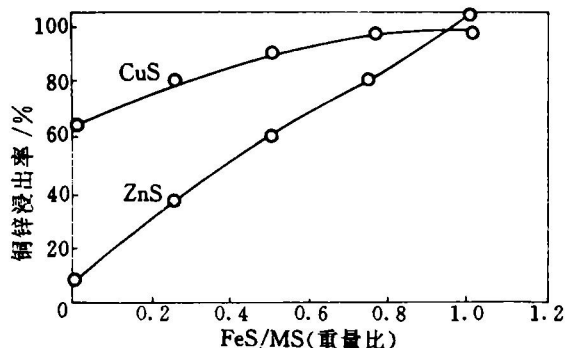
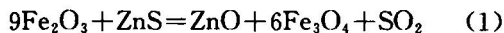


图1 铜、锌浸出率与 FeS 添加量关系曲线

2.2 添加 Fe₂O₃ 对单一 ZnS 氯化效果的影响

经热力学计算得知, 在 500 ℃ 以下 CuS 以及 Cu₂S 与 Fe₂O₃ 反应的标准自由焓变化为较大的正值, 故只考察 Fe₂O₃ 对 ZnS 氯化效果的影响。试验条件与添加 FeS 的条件相同, 试验结果如图 2 所示。从图中可以看出, 加入 Fe₂O₃ 后, ZnS 的氯化效果得到了明显的提高。Fe₂O₃ 对 ZnS 的氯化反应可能起着以下两个作

用: (1) Fe₂O₃ 是强氧化剂, 它与 ZnS 直接按下式反应, 所产生的 SO₂ 促进了 NaCl 的分解。



$$\Delta G_{573\text{K}}^0 = -74.82 \text{ kJ}, \Delta G_{673\text{K}}^0 = -40.59 \text{ kJ}, \Delta G_{773\text{K}}^0 = -14.76 \text{ kJ}.$$

(2) NaCl 的分解反应首先是在表面吸附 SO₃, 形成一种中间产物氯化硫酸盐 (NaSOCl), 随着温度升高, NaSOCl 分解为 Na₂SO₄ 和 Cl₂。SO₂ 与 O₂ 作用生成 SO₃ 的反应要在有催化剂存在时才能大量进行, Fe₂O₃ 的存在恰好起到催化剂的作用。

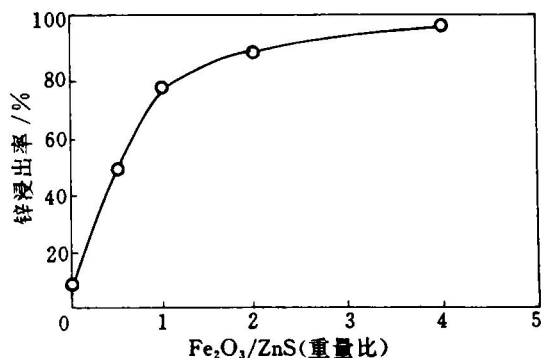


图2 锌浸出率与 Fe₂O₃ 添加量关系曲线

2.3 低温氯化过程中 CuS 与 ZnS 的相互影响

为了探明在铜-锌硫化矿氯化焙烧过程中, CuS 与 ZnS 是否对彼此的氯化反应有促进作用或抑制作用, 用分析纯 CuS 和 ZnS 进行了研究。试验条件如前, 试验结果如图 3 所示。由图可知, 由于 CuS 的存在使 ZnS 的氯化效果明显提高。相反, ZnS 的存在却抑制了 CuS 的氯化反应, 使焙烧产物中铜的浸出率随着 ZnS 的增多而急剧降低。可见在 CuS-ZnS 混合物进行低温氯化焙烧过程中, ZnS 可以优先氯化。

对焙烧产物做相分析发现, CuS 相已不存在, 而铜、锌是以 ZnS、ZnCl₂、Cu₂S 及少量 CuCl 和 CuO 存在。这表明在焙烧条件下, CuS 自身热分解生成 Cu₂S 和元素硫。而硫氧化生成的 SO₂ 促进了 NaCl 的分解, 为 ZnS 的氯化提供了氯气。可见在 CuS-ZnS 混合物的

氯化焙烧过程中, ZnS 可望得到较好的氯化效果, 而 CuS 却不能。甚至于不如单一 CuS 时的氯化效果。

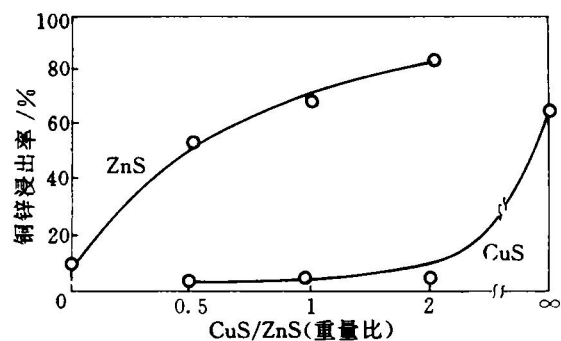


图3 铜、锌浸出率与 CuS/ZnS 的关系曲线

2.4 添加 FeS 对 CuS-ZnS 混合物氯化效果的影响

在 CuS-ZnS 混合物中 CuS/ZnS 为 1 : 1 时, 在前述的条件下进行了向体系中添加 FeS 的氯化焙烧试验。试验结果如图 4。由图可知, 铜、锌的浸出率随 FeS 添加量的增加而增大。当 FeS/(CuS+ZnS) 超过 80% 时, 铜、锌的浸出率随 FeS 添加量的增加变化不大。同时还可以看出, 在 CuS-ZnS 体系中添加 FeS 虽然对两者的氯化都有促进作用, 但是对 CuS 的促进作用大于对 ZnS 的促进作用。FeS 的存在为体系提供了 SO_2 , 同时也为 SO_2 转化为 SO_3 提供了催化剂 (Fe_2O_3)。可以认为这就是单一 CuS、ZnS 和 CuS-ZnS 混合物氯化效率低, 而有铁的化合物存在的复杂矿铜、锌氯化效率高的原因所在。

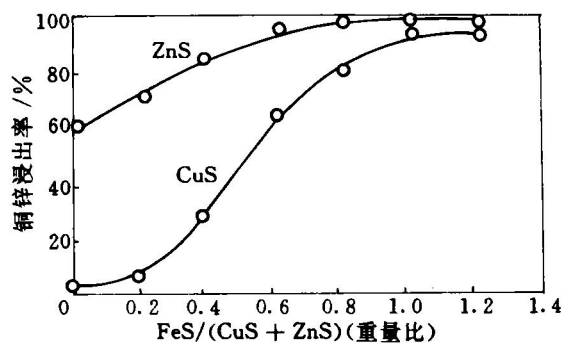


图4 FeS 添加量与铜、锌浸出率关系曲线

3 结论

(1) 在单一 CuS、ZnS 低温氯化焙烧体系中添加 FeS 能够提高铜、锌的氯化效率, 而且 ZnS 氯化效率提高的幅度比 CuS 大得多。

(2) 在单一 ZnS 低温氯化焙烧体系中添加 Fe_2O_3 对锌的氯化有显著的促进作用。

(3) CuS-ZnS 混合物低温氯化效果不理想, 但是添加适量的 FeS, 能使铜、锌达到理想的氯化效果。

参考文献

- 1 Mukherjee T K. Journal of Metals, 1985, (6): 28.
- 2 Prasad P M. Hydrometallurgy, 1989, (21): 359.
- 3 Xu Jiazhen, Ye Guorei *et al.* In: Proceedings of the Second International Conference on Hydrometallurgy. Changsha, 1992: 186.