

高铟闪锌矿在氧压酸浸中铟浸出动力学研究

范阳阳, 刘 燕, 牛丽萍, 张延安

(东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 铟是一种重要的多用途战略金属,具有较高的工业应用价值,但无独立可供开采的矿床,常伴生于铅锌等硫化矿中.因此,本文在传统电加热条件下进行了高铟闪锌矿氧压酸浸过程中铟浸出动力学实验的研究.结果表明:采用“有固态产物层的液-固相浸出反应动力学模型”对铟浸出动力学进行了研究,可知其浸出速率受到界面化学反应控制,其表观活化能为 69.735 kJ/mol,以及高铟闪锌矿氧压酸浸过程中铟浸出率随粒度减小、初始酸度增大、氧分压增大、浸出温度增大而增大.

关 键 词: 高铟闪锌矿;铟;浸出;氧压酸浸;动力学

中图分类号: TF 813

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2019)09-1257-06

Kinetics of Indium Leaching from High Indium Sphalerite in Oxygen Pressure Acid Leaching Process

FAN Yang-yang, LIU Yan, NIU Li-ping, ZHANG Ting-an

(Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multi-metal Intergrown Ores of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LIU Yan, E-mail: liuyan@smm.neu.edu.cn)

Abstract: Indium is an important multi-purpose strategic metal and has many potential high-valuable industrial applications. However, there are no independent deposits, often associated with sulfide ore such as lead and zinc. In this work, the indium leaching kinetics of oxygen pressure acid leaching were studied under a traditional electric heating condition. The effects of particle size, temperature, H_2SO_4 concentration, and oxygen partial pressure on leaching rate of indium were investigated. Indium leaching kinetics was studied using a "liquid-solid phase leaching reaction kinetics model with solid product layer". The results showed that indium leaching process was controlled by interfacial chemical reaction with the apparent activation energy of 69.735 kJ/mol. Moreover, the leaching efficiency of indium increased with the increase of the initial acid concentration, oxygen partial pressure, leaching temperature, and the decrease of particle size.

Key words: high indium sphalerite; indium; leaching; oxygen pressure acid leaching; kinetics

铟属于稀有金属,在自然界中,含铟矿物以微量分散在其他矿物中.这些多金属共生矿物通常低品位,有价值金属矿物分散,难分离和提取,以及综合利用低等^[1-4].采用传统的冶炼方法,难以达到理想的效果,而氧压酸浸工艺在处理这类矿产资源方面具有独特优势,其优势主要包括:1)对原料适应性强,能实现选择性浸出,优势十分明

显;2)硫在加压浸出过程中大都生成固态硫富集在渣中;3)与其他湿法冶金工艺如常压浸出、生物浸出等相比,其具有反应速度快、金属浸出率高等优势^[5-7]. Christopher 等^[8]进行了低铁闪锌矿与高铁闪锌矿的浸出机制对比研究. Vida Safari 等^[9]研究了硅酸锌硫酸浸出的动力学,提出其动力学过程符合收缩核模型. 谢克强等^[10]进行了多

收稿日期: 2018-11-07

基金项目: 国家自然科学基金-云南联合重点基金资助项目(U1402271, U1760120); 国家重点研发计划项目(2017YFC0210403-04, 2017YFC0210404).

作者简介: 范阳阳(1993-),男,河南郑州人,东北大学博士研究生; 刘 燕(1970-),女,湖南湘乡人,东北大学教授,博士生导师; 牛丽萍(1974-),女,河南周口人,东北大学教授,博士生导师; 张延安(1960-),男,河南周口人,东北大学教授,博士生导师.

金属硫化矿加压酸浸实验,研究得出合适的酸浸条件下 Zn,Cu,Fe 等元素的浸出率达到 90% 以上,由于锌浸出液 Fe 含量过高会给 Zn 电积带来困难,所以要抑制 Fe 的浸出。

氧压酸浸可以强化有价元素的提取,然而目前只关注主元素锌在高温高压溶出过程中的冶金行为及走向,而忽视了非主元素铜、银、钴在高温高压溶出过程中的冶金行为及走向,造成了一部分稀有金属资源的损失^[11]。故本文以云南高铜闪锌矿为研究对象,探究高温高压体系下非主元素铜在浸出过程的冶金行为。

1 实验材料和实验方法

1.1 实验原料

实验中用到的原料是昆明冶金研究院提供的高铜闪锌矿,样品被筛分为不同的粒度,如 42 ~ 48 μm,48 ~ 58 μm,58 ~ 75 μm,75 ~ 106 μm,其各个粒度下元素含量差异很小,可以忽略不计,主要化学成分见表 1。

表 1 高铜闪锌矿主要化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of the high indium sphalerite sample(mass fraction) %

Zn	S	Fe	Si	Mg	Pb	Ca	Cu	Al	In [*]
50.60	36.2	12.70	0.82	0.39	0.068	0.286	0.882	0.217	940

^{*} - g/t.

1.2 原理

高铜闪锌矿加压酸浸反应的化学方程式为
$$\text{Zn}_{0.721}\text{Fe}_{(0.279-x)}\text{In}_x\text{S} + (1+x/2)\text{H}_2\text{SO}_4 + (1/2+x/4)\text{O}_2 \rightarrow 0.721\text{ZnSO}_4 + (0.279-x)\text{FeSO}_4 + x/2\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + (1+x/2)\text{H}_2\text{O}.$$
 (1)

准稳态条件下,综合速率表达式为
$$-\frac{dn_A}{dt} = \frac{4\pi r_0^2 D_1 \rho_A}{\delta + \frac{r_0(r_0-r)D_1}{rD_s} + \frac{D_1 r_0^2}{k_r r^2}}.$$
 (2)

由于 $-\frac{1}{a} \times \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \times \frac{dn_B}{dt}$ 和 $r/r_0 = (1-x)^{1/3}$,
故

$$\frac{\delta}{3D_1}x + \frac{r_0}{2D_s}\left[1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3}\right] + \frac{1}{k_r}J[1 - (1-x)^{1/3}] = \frac{b\rho_{A0}}{a\rho_{B0}}t.$$
 (3)

式中:δ 为边界层厚度,m;D₁ 为边界层中的传质系数,m/s;x 为 In 的浸出率,%;r₀ 为高铜闪锌矿颗粒的平均半径,m;D_s 为固体产物层的传质系数,m/s;k_r 为界面反应速率常数;ρ_{A0} 为初始反应

物质量浓度,kg/m³;ρ_B 为闪锌矿的密度,kg/m³;t 为反应时间,min。

本实验为了满足反应模型,采用以下条件:1)液固比为 60:1,以保障反应物质量浓度 ρ_A 为常数;2)高铜闪锌矿半径为 r₀ 的单粒级颗粒体系。

1.3 实验方法

将一定体积的去离子水与一定质量的高铜闪锌矿加入到高压反应釜中,采用传统电加热方式,同时调节搅拌速度至 500 r/min,加热到设定温度,记录此时高压釜压力表示数值为 a,而后将一定体积的浓硫酸用氧气压入到反应釜中,使高压釜压力表示数达到某一值为 b(氧分压 = b - a)。采用中间取料的方式,在时间点 15,30,45,60,75,90 min 分别取 3 mL 浸出液进行分析,之后温度降至 40 ℃ 左右,反应结束。

2 结果与讨论

2.1 粒度的影响

浸出条件为液固比 60:1、浸出温度 150 ℃、初始酸度 120 g/L、氧分压 1.0 MPa、搅拌转速 500 r/min、木质素磺酸钙添加量为原矿质量的 1%,考察了不同粒度对高铜闪锌矿中铜浸出的影响,如图 1 所示。粒度对铜浸出率影响很大,粒度越小,In 的浸出率越高。当粒径在 42 ~ 48 μm 时,In 浸出率最高。故接下来的实验选定粒度为 42 ~ 48 μm。

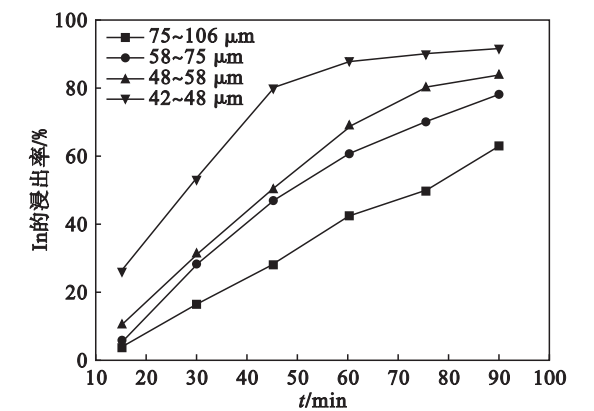


图 1 不同粒度对铜浸出的影响
Fig. 1 Effect of particle size on indium leaching

铜浸出过程中可能受到单一因素控制,随后本文采用尝试法来确定铜浸出过程中具体受到哪个步骤控制。图 2 和图 3 为不同粒度条件下浸出率与浸出时间的拟合,图 4 为不同动力学曲线拟合度比较的结果。

由图4结果可知,固体产物层扩散控制的动力学曲线拟合相对较差,故高钢闪锌矿氧压酸浸中钢浸出过程中浸出率的动力学方程曲线拟合选用 $1-(1-x)^{1/3}=kt$.把图3不同粒度下拟合直线的斜率 k 和矿粒半径 $1/r_0$ 进行直线拟合,得到图5的结果,由此得到的方程为

$$k=3.79047\times10^{-4}\frac{1}{r_0}-0.00147. \tag{4}$$

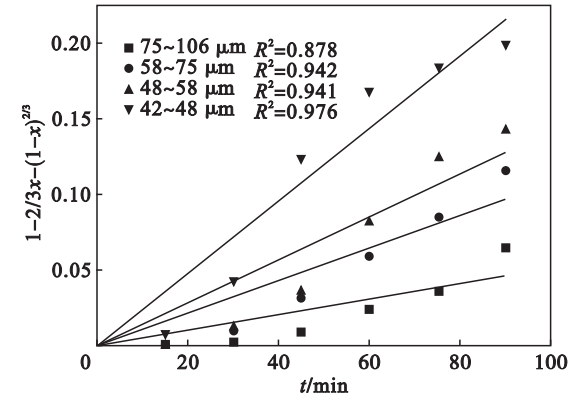


图2 不同粒度下 $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$ 与浸出时间的拟合
Fig. 2 Fitting of $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$ versus leaching time at different particle sizes

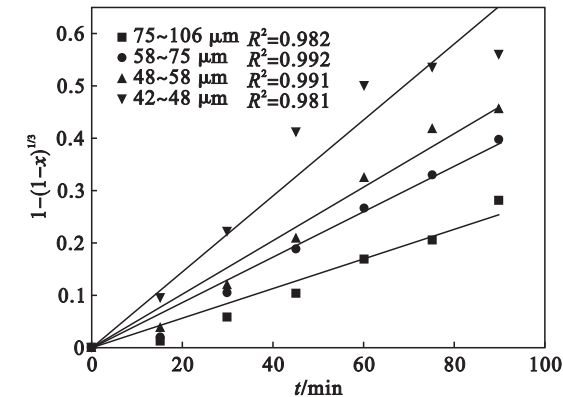


图3 不同粒度下 $1-(1-x)^{1/3}$ 与浸出时间的拟合
Fig. 3 Fitting of $1-(1-x)^{1/3}$ versus leaching time at different particle sizes

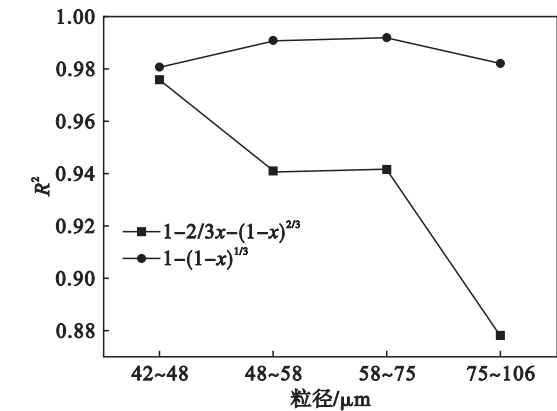


图4 不同动力学曲线拟合度比较
Fig. 4 Comparison of different kinetic curve fittings

2.2 初始酸度的影响

本实验浸出条件为液固比 60:1、浸出温度 150 ℃、氧分压 1.0 MPa、搅拌转速 500 r/min、木质素磺酸钙添加量为原矿质量的 1%、粒度 42 ~ 48 μm,考察了不同初始酸度对高钢闪锌矿中钢浸出的影响,如图6所示.当初始酸度为 120 g/L 时,In 的浸出率达到最高;而初始酸度达到 150 g/L 时,In 浸出率反而降低.故选定最优的初始酸度为 120 g/L.

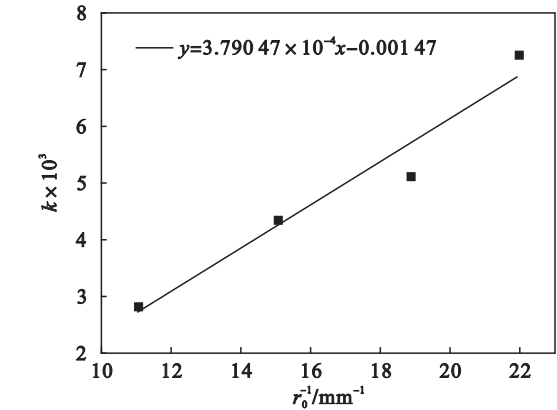


图5 不同粒度下 k 和 $1/r_0$ 的拟合关系
Fig. 5 Relationship between k and $1/r_0$ of indium leaching at different particle sizes

图7为不同初始酸度条件下钢浸出率与浸出时间的拟合;图8为不同初始酸度条件下拟合直线的斜率对数 $\ln k$ 和 $\ln c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 的直线拟合.

由图8可知,不同初始酸度条件下拟合直线的斜率对数 $\ln k$ 和 $\ln c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 进行直线拟合的效果不好,拟合度 $R^2=0.591$.由图6可知,当初始酸度为 150 g/L 时,钢浸出率反而降低.一般条件下,钢的浸出率随着 H_2SO_4 浓度增加而不断增大,而图6却出现例外.查阅文献可知,一种说法是:当实验加入 H_2SO_4 量是消耗量的两倍后,产

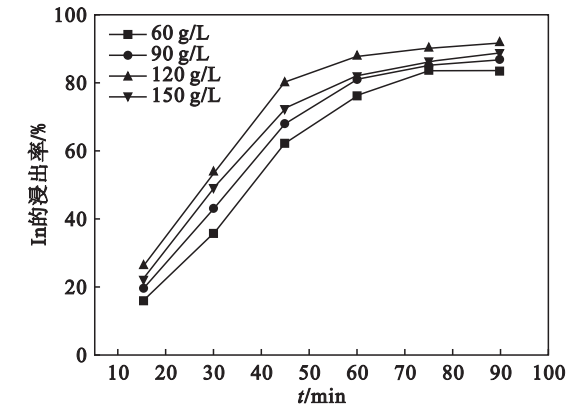


图6 不同初始酸度对钢浸出的影响
Fig. 6 Effect of initial acid concentration on indium leaching

生较多 H_2S , 对钢的浸出产生抑制作用, 会导致钢浸出率降低^[12]. 另一种说法是: Habashi^[13] 认为氧气的平衡浓度与硫酸溶液浓度成反比, 随着初始酸度的增大, 导致氧气平衡浓度降低, 最终导致钢浸出率下降.

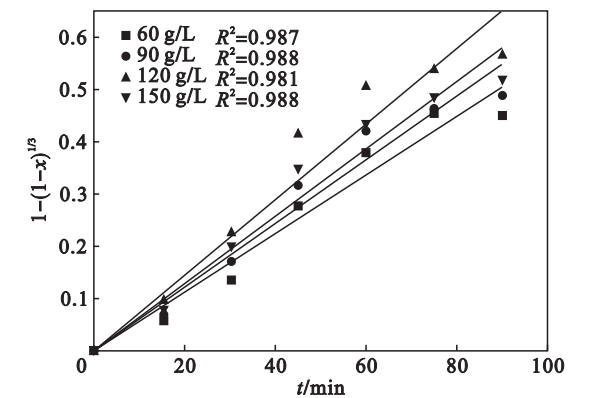


图 7 不同初始酸度下钢浸出率与浸出时间的拟合
Fig. 7 Fitting of indium leaching rate and leaching time under different initial acid concentration

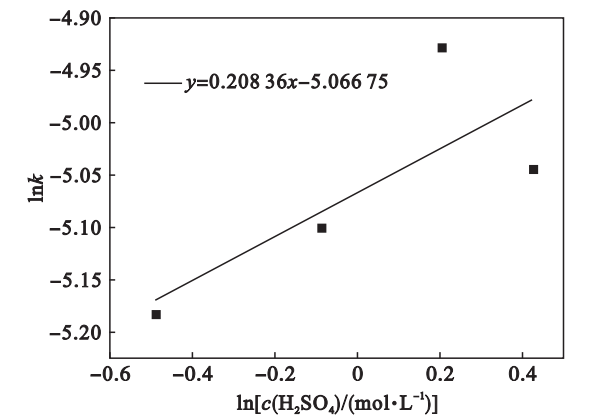


图 8 不同初始酸度下 $\ln k$ 和 $\ln c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 的拟合关系
Fig. 8 Relationship between $\ln k$ and $\ln c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ of indium leaching under different initial acid concentration

为了得到不同酸度下钢浸出速率方程, 故重新拟合不同初始酸度条件下 (不包括 150 g/L) 拟合直线的斜率对数 $\ln k$ 和 $\ln c(\text{H}_2\text{SO}_4)$, 舍弃最后一个点, 如图 9 所示, 得到的直线方程为

$$\ln k = +0.35716 \ln c(\text{H}_2\text{SO}_4) - 5.02636. \quad (5)$$

2.3 氧分压的影响

本实验浸出条件为液固比 60:1、浸出温度 150 ℃、初始酸度 120 g/L、搅拌转速 500 r/min、木质素磺酸钙添加量为原矿质量的 1%、粒度 42 ~ 48 μm , 考察了不同氧分压对高钢闪锌矿中钢浸出的影响, 如图 10 所示. 随着氧分压增大, \ln 的浸出率逐渐增大. 当氧分压为 1.0 MPa 时, \ln 浸出率最高. 故钢浸出动力学选定最优的氧分压为 1.0 MPa.

图 11 为不同氧分压条件下钢浸出率与浸出

时间的拟合, 图 12 为不同氧分压条件下拟合直线的斜率对数 $\ln k$ 和 $\ln p$ 进行直线拟合, 所得的方程为

$$\ln k = 0.4111 \ln p - 4.9515. \quad (6)$$

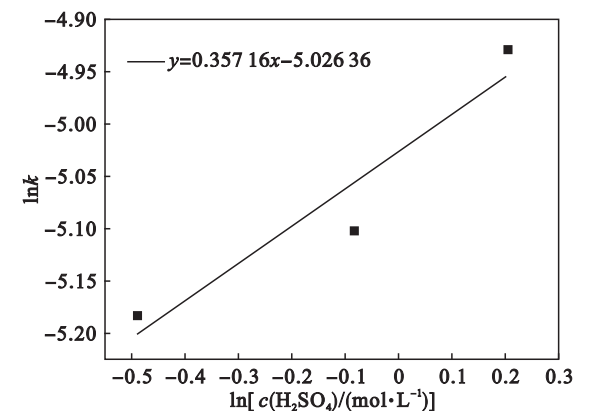


图 9 不同初始酸度下 $\ln k$ 和 $\ln c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 的拟合关系
Fig. 9 Relationship between $\ln k$ and $\ln c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ of indium leaching under different initial acid concentration

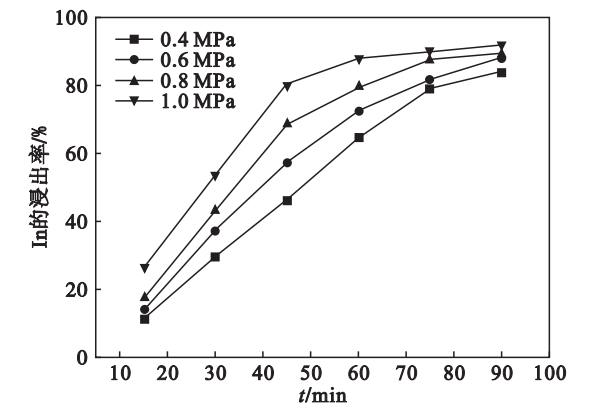


图 10 不同氧分压对钢浸出的影响
Fig. 10 Effect of oxygen partial pressure on indium leaching

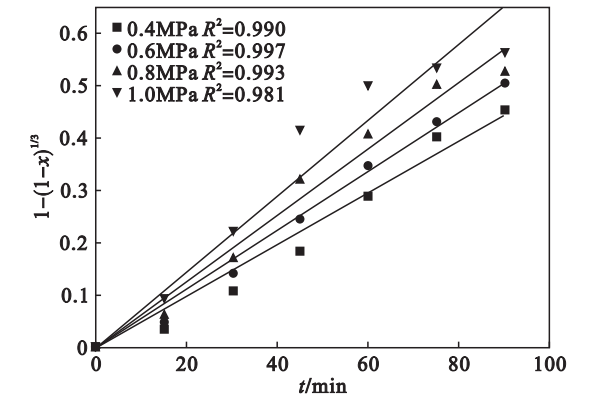


图 11 不同氧分压下钢浸出率与浸出时间的拟合
Fig. 11 Fitting of indium leaching rate and leaching time at different oxygen partial pressure

2.4 浸出温度的影响

本实验浸出条件为液固比 60:1、初始酸度 120 g/L、氧分压 1.0 MPa、搅拌转速 500 r/min、木

质素磷酸钙添加量为原矿质量的 1%、粒度 42 ~ 48 μm,考察了不同浸出温度对高钢闪锌矿中钢浸出的影响,如图 13 所示.随着浸出温度增大,ln 的浸出率逐渐增大.当浸出温度为 150 ℃时,ln 浸出率最高.故钢浸出动力学选定最优的浸出温度为 150 ℃.

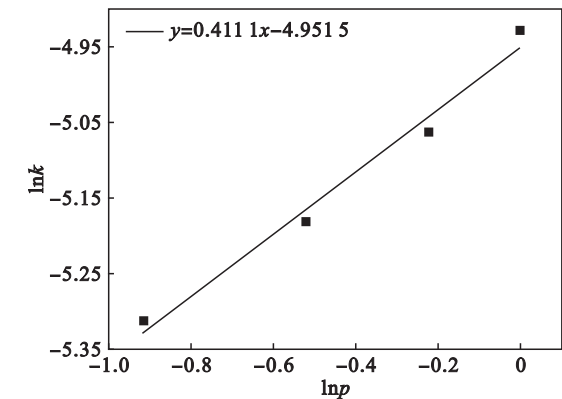


图 12 不同氧分压下 lnk 和 ln p 的拟合关系
Fig. 12 Relationship between lnk and ln p of indium leaching at different oxygen partial pressure

图 14 为不同浸出温度条件下钢浸出率与浸出时间的拟合,图 15 为不同浸出温度条件下拟合直线的斜率对数 lnk 和 1/T 进行直线拟合.

由图 15 结果可知,浸出温度与反应速率的关系可表达为

$$\ln k = -8.3877 \times 10^3 \times \frac{1}{T} + 14.94169. \quad (7)$$

由阿仑尼乌斯 (Arrhenius) 公式,可得到高钢闪锌矿氧压酸浸过程中钢浸出的表观活化能为 69.735 kJ/mol,当浸出速率受到界面化学控制时反应表观活化能一般为 40 ~ 300 kJ/mol,故高钢闪锌矿氧压酸浸过程中钢浸出过程受到界面化学控制.

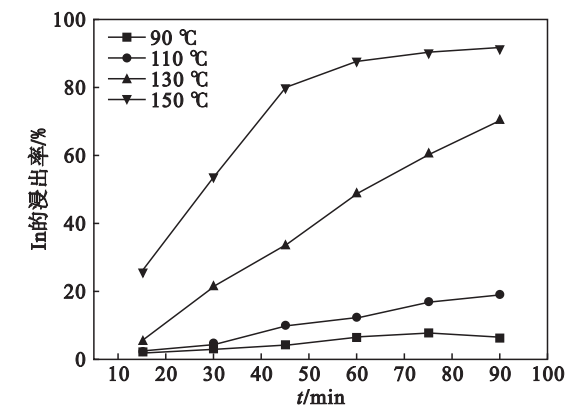


图 13 不同浸出温度对钢浸出的影响
Fig. 13 Effect of leaching temperature on indium leaching

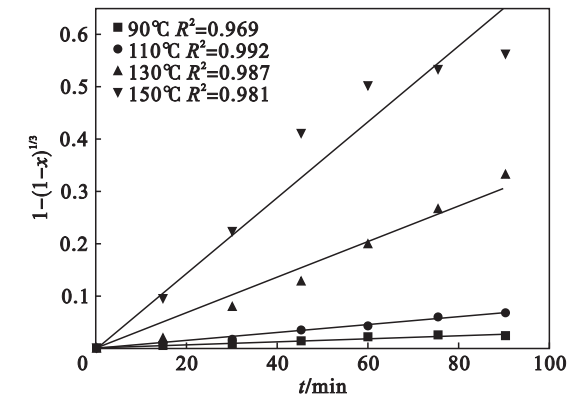


图 14 不同浸出温度下 $1 - (1 - x)^{1/3}$ 与浸出时间的拟合
Fig. 14 Fitting of $1 - (1 - x)^{1/3}$ and leaching time at different leaching temperature

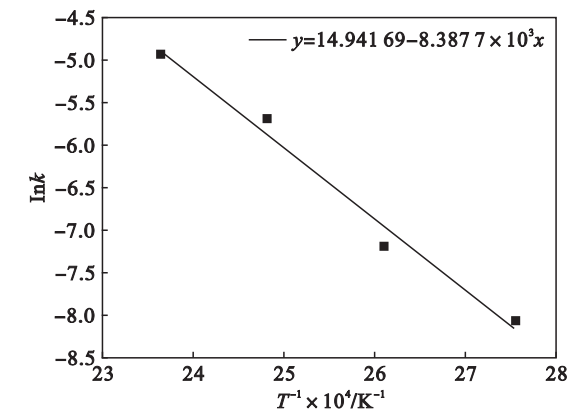


图 15 不同浸出温度下 lnk 和 T^{-1} 的拟合关系
Fig. 15 Relationship between lnk and T^{-1} of indium leaching at different leaching temperature

2.5 数学动力学模型的建立

钢浸出的数学动力学模型可表示为

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = \frac{A_0}{\rho} \times r_0^{-1} \times c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{n_1} \times p_{\text{O}_2}^{n_2} \times \exp\left(\frac{-E}{RT}\right). \quad (8)$$

将 $1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}$ 与 $r_0^{-1} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{n_1} p_{\text{O}_2}^{n_2} e^{(-E/RT)} t$ 进行拟合,结果见图 16,虽然其中的点有一定的分散性,但拟合的直线的相关系数超过了 0.985.因此,从图 16 中可以得到 A_0/ρ 为 48.87×10^{-3} .基于上述所得到的动力学数据,最终钢浸出的数学动力学方程可以表示为

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = 48.87 \times 10^{-3} \times r_0^{-1} \times c(\text{H}_2\text{SO}_4)^{5.026} p_{\text{O}_2}^{0.411} \times \exp\left(\frac{-69735}{8.314 T}\right). \quad (9)$$

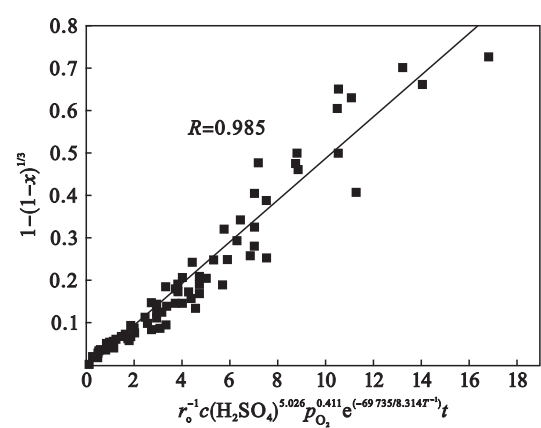


图 16 $1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}$ 与 $r_0^{-1} c(\text{H}_2\text{SO}_4)^{5.026} \times p_{\text{O}_2}^{0.411} \times e^{(-69735/8.314 T - 1)} t$ 的拟合关系

Fig. 16 Relationship between $1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}$ and $r_0^{-1} c(\text{H}_2\text{SO}_4)^{5.026} \times p_{\text{O}_2}^{0.411} \times e^{(-69735/8.314 T - 1)} t$

3 结 论

1) 采用“有固态产物层的液 – 固相浸出反应动力学模型”对钢浸出动力学进行了研究,得出其浸出速率受到界面化学反应控制,其表观活化能为 69. 735 kJ/mol.

2) 高钢闪锌矿氧压酸浸过程中钢浸出率随粒度减小、初始酸度增大、氧分压增大、浸出温度增大而增大,最终建立了高钢闪锌矿氧压酸浸过程中钢浸出的动力学方程:

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = 48.87 \times 10^{-3} \times r_0^{-1} \times c(\text{H}_2\text{SO}_4)^{5.026} \times p_{\text{O}_2}^{0.411} \times \exp\left(\frac{-69735}{8.314 T}\right) \cdot t$$

参考文献:

[1] Schmuhl R, Smit J T, Marsh J H. The influence of microwave pre-treatment of the leach behaviour of disseminated sulphide ore[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(3) :157 – 164.

[2] Virolainen S, Ibane D, Paatero E. Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 107(1) :56 – 61.

[3] Alfantazi A M, Moskalyk R R. Processing of indium; a review[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(8) :687 – 694.

[4] Al-Harashsheh M, Kingman S W. Microwave-assisted leaching—a review [J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 73 (3) : 189 – 203.

[5] Bayca S U. Microwave radiation leaching of colemanite in sulfuric acid solutions [J]. *Separation & Purification Technology*, 2013, 105(105) :24 – 32.

[6] Haque K E. Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1999, 57(1) :1 – 24.

[7] Xie K Q, Yang X W, Wang J K, et al. Kinetic study on pressure leaching of high iron sphalerite concentrate [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17 (1) :187 – 194.

[8] Christopher G, Weisener R S C S, Gerson A R. A comparison of the kinetics and mechanism of acid leaching of sphalerite containing low and high concentrations of iron[J]. *Mineral Processing*, 2004, 74(4) :239.

[9] Safari V, Arzpeyma G, Rashchi F, et al. A shrinking particle-shrinking core model for leaching of a zinc ore containing silica[J]. *Mineral Processing*, 2009, 93(1) :79.

[10] 谢克强, 杨显万, 舒毓璋, 等. 多金属硫化矿浮选精矿加压酸浸研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2006, 4(6) :6 – 9. (Xie Ke-qiang, Yang Xian-wan, Shu Yu-zhang, et al. Study of acid leaching under pressure on polymetallic sulphide flotation concentrate [J]. *Nonferrous Metal (Extractive Metallurgy)*, 2006, 4(6) :6 – 9.)

[11] Zhang L, Mo J, Li X, et al. A kinetic study of indium leaching from indium-bearing zinc ferrite under microwave heating [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy & Materials Processing Science*, 2013, 44 (6) :1329 – 1336.

[12] Jan R, Hepworth M, Fox V. A kinetic study on the pressure leaching of sphalerite [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1976, 7(3) :353 – 361.

[13] Habashi F. Discussion of kinetic study on the pressure leaching of sphalerite [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1977, 8(3) :699 – 700.