

高硅石煤氧压酸浸中硅的行为研究

樊刚, 李旻廷, 魏昶, 李存兄, 邓志敢
(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要:研究了在不同添加剂用量下,石煤氧压酸浸过程中硅的行为。试验结果表明:随着添加剂用量的增加, SiO_2 的Ⅰ段浸出率逐渐上升,而Ⅱ段浸出率则逐步降低。总体上 SiO_2 的两段浸出率呈现增加的趋势。其最大浸出率仅为0.75%左右,即在氧压浸出过程中 SiO_2 基本不被溶出。当滤液中 SiO_2 浓度超过2.0g/L时,矿浆过滤速率变得缓慢。

关键词:石煤;二氧化硅;浸出率;过滤速率

中图分类号:TF803.21 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2008)04-0006-03

湿法处理各种高硅矿石时,若溶液中有大量硅存在,会给液固分离带来很大困难。几十年来,冶金科研工作者为获得易过滤的 SiO_2 沉淀的方法进行了许多研究,但大部分的研究均集中在高硅锌矿上^[1-6],在工业上主要有中性浸出、结晶脱硅法和高分子絮凝法等,而对 SiO_2 的选择性浸出研究较少。有文献^[7]对低品位高硅氧化锌矿进行了常压和加压浸出实验,结果发现:在相同的条件下, SiO_2 的常温常压浸出率是加压浸出率的10~20倍, SiO_2 的加压浸出率仅为0.6%~0.85%,可以看出加压浸出对于抑制 SiO_2 的浸出是具有优势的。

近年来,从含钒石煤中提取 V_2O_5 引起人们广泛关注,对石煤提钒的工艺进行了许多试验研究,并取得了较好的成效。但关于硅在石煤氧压酸浸中的

行为却少有报道。由于石煤中通常含有较高的 SiO_2 ,在湿法处理该类矿石时,主要障碍是酸浸时会产生硅胶,极大影响过滤速率,或使过滤变得不可行。针对以上情况,本文对高硅石煤氧压浸出提钒过程中硅的行为进行了研究,为加压处理高硅石煤矿提供了可能。

1 实验部分

1.1 矿样化学成分

本试验用矿样来自贵州某地,主要物相为脉石,其中多数为石英,次要物相为金属铁、含钒硅铝铁酸钾、石墨。其主要化学成分如表1所示。

根据有关文献^[8]对黑色岩系岩石的划分,该石煤矿为典型的黑色泥质岩。原料中 SiO_2 含量较高,

表1 石煤矿样主要化学成分/%

Al_2O_3	C	CaO	Fe	Mg	Na_2O	S	SiO_2	V	K_2O
14.34	3.16	0.50	3.78	0.711	0.638	0.70	59.41	0.87	3.40

Abstract: It is generally accepted that ferric ions as an oxidant are effective for leaching chalcopyrite but ferrous ions contribute to the leaching only as a source of ferric ions. However, there are some research results which suggest that ferrous ions contribute to the copper extraction from chalcopyrite. In this paper, the authors have compared the differentia between Fe^{2+} and Fe^{3+} , and the effects of some factors, such as pH, dissolved oxygen and ferrous ions concentration on chemical leaching of chalcopyrite are analyzed.

Key words: Chalcopyrite; Chemical leaching; Low redox potential

收稿日期:2008-01-04; 改回日期:2008-03-03

基金项目:中国高技术研究发展计划(863计划)资助(项目编号:2006AA06Z130)

作者简介:樊刚(1965-),男,教授,研究方向为湿法冶金及材料制备。

达 59.41%, 属于高硅矿石。

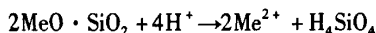
1.2 试验方法

试验所需试剂包括硫酸(分析纯)、氧化剂(工业纯氧)和添加剂 R(分析纯)。试验反应装置为 WHF-2T 小型永磁旋转搅拌高压釜。

称取原料 250g(-100 目), 保持一定的浸出温度、浸出时间、液固比、硫酸用量和添加剂用量, 进行 I 段浸出、I 段浸出一次洗涤、II 段浸出、II 段浸出三次洗涤等试验, 浸出过程通入氧气。反应结束后, 进行液固分离, 对渣相和液相中 SiO_2 含量进行测试, 计算其浸出率(液计), 并对矿浆的过滤速率进行分析。

1.3 硅的浸出行为

与硫酸反应的这部分 SiO_2 主要是以硅酸盐形态存在的, 其酸性浸出过程中的反应为:



溶解后所形成的硅酸的形态主要取决于介质中硫酸及硅酸的浓度。众所周知, 当 pH 值为 2 时(即二氧化硅的等电点), 硅酸处于最稳定状态, 此时矿浆易于过滤; 但当溶液中 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 的浓度增加时, 都将使硅酸的稳定性破坏而形成凝胶或凝聚物^[9], 形成凝胶或凝聚物后, 在很大程度上提高了溶液粘度, 使矿浆液固分离变坏或完全停顿。

2 实验结果及讨论

2.1 添加剂用量对 SiO_2 浸出率的影响

I 段浸出条件为: 浸出温度 150℃、浸出时间 3h、液固比 1.2:1、硫酸用量 25%、体系总压力 1.2MPa; II 段浸出条件为: 浸出温度 150℃、浸出时间 4h、液固比 1.2:1、硫酸用量 35%、体系总压力 1.2MPa; 两段浸出时都通入氧气。试验时, 分别考察了不同添加剂用量对 SiO_2 I 段、II 段以及两段浸出率的影响, 结果见图 1、图 2。

从图 1 看出, 随着添加剂用量的增加, SiO_2 的 I 段浸出率逐渐上升, 而 SiO_2 的 II 段浸出率则逐步降低。且 SiO_2 的 I 段浸出率比 II 段高, 添加剂用量越大, 这种趋势更加明显。这表明矿石中大部分可溶性硅在 I 段浸出时进入溶液, 而在 II 段浸出时溶解进入溶液的硅相对较少。

虽然添加剂用量对 SiO_2 I 段、II 段浸出率的影响关系相反, 但由于对 I 段浸出率的影响更大, 因此 SiO_2 的两段浸出率呈现增加的趋势(如图 2 所示)。

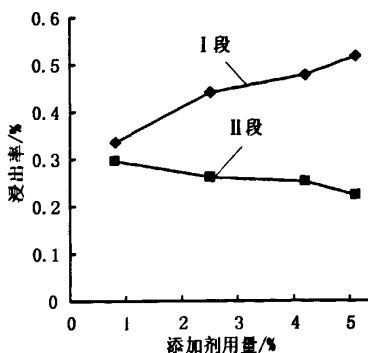


图 1 添加剂用量对 SiO_2 I 段、II 段浸出率的影响

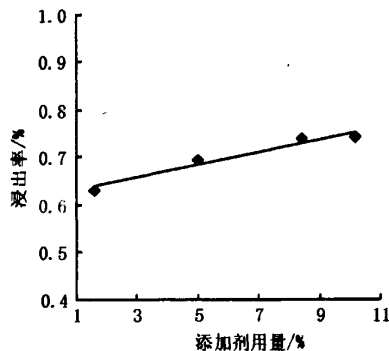


图 2 添加剂用量对 SiO_2 两段浸出率的影响

在试验用量范围内, SiO_2 的浸出率较低, 这表明矿石中可溶性的硅较少, 绝大部分的硅以石英的形式存在而不能溶于酸, 这与原料的物相分析是一致的(脉石主要是不溶于酸的石英)。 SiO_2 的两段浸出率仅为 0.63%~0.75%, 这与文献 7 的研究结果一致, 说明加压浸出高硅矿时, 矿石中的 SiO_2 基本不被溶出, 比常温常压浸出更具有优势。

2.2 添加剂用量对液相中 SiO_2 浓度的影响

溶液中 SiO_2 浓度的高低, 将对浆料的过滤产生极大的影响。因此, 试验考察了不同添加剂用量下, SiO_2 在各种溶液中的浓度。

试验结果表明: 随着添加剂用量的增加, SiO_2 在 I 段浸液中的浓度相对较高, 而在 II 段浸液中的浓度相对较低, 这一结果和 SiO_2 I 段、II 段浸出率与添加剂用量的关系的结论(图 1)是一致的。随着试验过程的进行, SiO_2 在各溶液中的浓度逐步降低。不同添加剂用量下, I 段浸液中 SiO_2 浓度最高, 达到 1.5~2.8g/L, 而三洗液中 SiO_2 浓度仅为 0.4g/L 左右。

2.3 溶液中 SiO_2 浓度对过滤速率的影响

试验采用真空抽滤,在 -5000kPa 下,考察了硫酸溶液体系中 SiO_2 浓度对矿浆过滤速率的影响,结果如图 3 所示。

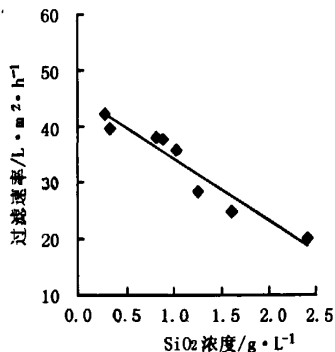


图 3 溶液中 SiO_2 浓度对过滤速率的影响

从图 3 看出,随着溶液中 SiO_2 浓度的增加,矿浆的抽滤速度降低。这是因为在本试验条件下,浸出液终酸度在 35g/L 以上,即 pH 值小于 0.15 ,属于强酸度条件。当 pH 值小于 1 ,溶液就逐渐向溶胶、凝胶、凝聚物过渡,使矿浆的过滤速率降低。结合试验现象,当 SiO_2 浓度超过 2.0g/L 时,矿浆抽滤变得缓慢,这表明在此酸度条件下 (pH 小于 0.15),溶液中 SiO_2 有形成溶胶或是凝聚物的趋势,使真空抽滤变得困难。

3 结 论

1. 随着添加剂用量的增加, SiO_2 的 I 段浸出率逐渐提高,而 SiO_2 的 II 段浸出率则有所降低, SiO_2 的两段浸出率则呈现增加的趋势。在添加剂试验用量范围内, SiO_2 最高浸出率为 0.75% ,表明加压浸出条件下, SiO_2 基本不被溶出,有利于浆料的固液

分离。

2. 随着添加剂用量增加, SiO_2 在 I 段浸液中的浓度相对较高,而在 II 段浸液中的浓度相对较低。不同添加剂用量下, I 段浸液中 SiO_2 浓度最高,达到 $1.5 \sim 2.8\text{g/L}$,而三洗液中 SiO_2 浓度仅为 0.4g/L 左右。

3. 矿浆过滤性能试验结果表明:在溶液酸度大于 35g/L 的条件下 (pH 值小于 0.15),溶液中 SiO_2 浓度增加,矿浆的过滤速率逐渐降低,当 SiO_2 浓度超过 2.0g/L 时,抽滤变得缓慢。

参考文献:

- [1] 李国明. 高硅氧化锌矿浸出脱硅工艺的研究[J]. 中国有色冶金, 2005, 34(6): 32 ~ 35.
- [2] 李锋, 金作美. 浸出高硅锌焙砂中硅胶聚沉的规律[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(6): 1114 ~ 1117.
- [3] 杜澍芝. 高硅氧化锌精矿直接酸浸—结晶法脱硅回收锌过程的研究[J]. 云南冶金, 1992(6): 39 ~ 45.
- [4] 李军旗. 湿法处理高硅氧化锌精矿的工艺研究[J]. 湿法冶金, 1996(4): 32 ~ 35.
- [5] Kinnar R. Biswas A K. Zinc recovery from azwar ancient siliceous slag[J]. Hydrometallurgy, 1986(15): 267 ~ 280.
- [6] 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.
- [7] 麦振海. 低品位高硅氧化锌矿加压浸出试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007.
- [8] 范德廉, 张焘, 等. 中国的黑色岩系及其有关矿床[M]. 北京: 科学出版社, 2004, 7 ~ 8.
- [9] 陈宗淇, 戴闽光. 胶体化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1985, 301 ~ 308.
- [10] 母育锋, 杨显万, 等. 硅在氧化铜矿酸浸中的行为[J]. 昆明理工大学学报, 1996, 21(6): 36 ~ 38.

Study on the Silicon Behavior in Oxygen Pressure Acid Leaching of Stone-coal

FAN Gang, LI Min-ting, WEI Chang, LI Cun-xiong, DENG Zhi-gan

(Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: The silicon behavior in oxygen pressure acid leaching of stone-coal under different dosage of additive was studied. The experimental results showed that with the increase of additive consumption the leaching rate of SiO_2 was also improved in first stage leaching, but it is decreased in second stage leaching. The total leaching rate of SiO_2 in two stages appeared incremental tendency. However, its maximum leaching rate only attained 0.75% , that is, the SiO_2 in this mineral was difficult to be leached. When the concentration of SiO_2 in leaching liquor exceeds 2.0g/L , the filtration rate of the pulp becomes slower.

Key words: Stone-coal; Silicon dioxide; Leaching rate; Filtration rate