问题讨论

加压酸浸过程中铟与铁的关系研究

罗文波[1],王吉坤[1,2],甘 胤[3]
(1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院,云南 昆明 650093,
2. 云南冶金集团总公司,云南 昆明 650031,
3. 云南黄金矿业集团股份有限公司,云南 昆明 650224)

摘要:用硫铁矿与硫酸铟模似高铟高铁闪锌矿的加压酸浸,对影响浸出的始酸浓度、温度、时间、压力等因素进行考察,得出铟会随黄钾铁矾、氢氧化铁胶体、赤铁矿的生成而随铁一起进入渣中,其中赤铁矿晶形较好,铟随其进入渣量最少。为了使浸出过程中铟尽可能少入渣,应减少浸出过程中铁的沉淀,铁的沉淀最好以赤铁矿的形式存在。

关键词:加压酸浸;铟;铁;浸出率
doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2016.03.023
中图分类号:TD952 **文献标志码**:A **文章编号**:1000-6532(2016)03-0097-04

铟属于稀散金属,量少且分散,没有独立可供开采的矿藏,多存在于铅锌矿物中,铟主要以类质同象取代其他金属而进入矿物中[1-3]。高铁闪锌矿是铟伴生的一个主要载体,也是提取铟的主要矿物[4,5]。

云南都龙高铁闪锌矿铟含量较高,一般为300~500 g/t[6],为实现资源的高效综合回收利用,采用了加压酸浸工艺处理都龙高铟高铁硫化锌矿,取得了较好的试验结果,其中锌、铟的回收率分别达到99%和90%以上[7],但是加压浸出试验,铟的浸出率不是特别高,而且与浸出过程中铁的关系非常密切,因此弄清楚加压浸出过程中铟与铁的关系,可以了解铟浸出的形为,为提高铟的浸出率提供依据。

1 试 验

1.1 试验原料

试验原料中的硫酸,硫酸铟为分析纯,而硫铁矿的化学分析见表1,硫铁矿的XRD分析结果见图1。

由图1可知,硫铁矿的主要物相成分为FeS_2,$BaSO_4$,SiO_2,ZnS,和$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$。其中铁的主要物相与高铁闪锌矿铁的主要物相一致,因此可以用硫铁矿来模拟高铁闪锌矿中铁的浸出行为。

表1 硫铁矿的化学成分分析/%

Table 1 Chemical composition of pyrite

Fe	S	Si	Zn	Ba	Al
42.8	35.3	10.0	3.00	3.00	1.00
Sb	Pb	Mn	Cu	Ag	
0.10	0.50	0.10	0.03	0.003	

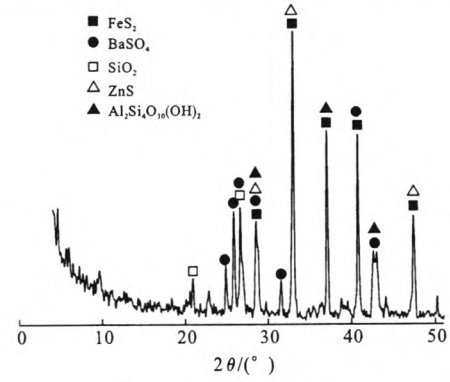

图1 硫铁矿的XRD

Fig. 1 XRD pattern of pyrite

1.2 试验方法

将硫铁矿,硫酸铟和一定浓度硫酸浸出剂加入

收稿日期:2015-08-21;**改回日期**:2015-09-22
作者简介:罗文波(1983-),男,博士研究生,主要研究方向湿法冶金。

万方数据

2 L 加压釜钛胆中，然后加压釜加盖密封，通入氧气至设定压力，同时开始升温，开启搅拌，至温度达到设定温度时开始计时，持续搅拌并保持釜内压力和温度为设定值左右至规定时间。反应结束后通入冷却水使釜内温度降至 90℃ 左右，卸压同时停止搅拌，开启釜盖后取出矿浆进行过滤，取滤液和浸出渣送样分析。

1.3 试验原理

在加压酸浸硫铁矿过程中，根据热力学原理分析可知，首先发生如下化学反应[8-9]：

$$FeS_2+H_2SO_4+0.5O_2 \longrightarrow FeSO_4+2S+H_2O \quad (1)$$

溶解进入溶液中的二价铁与溶液中的溶解氧反应生成三价铁，三价铁再与硫铁矿按如下反应进行：

$$FeS_2+Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2FeSO_4+ZnSO_4+S \quad (2)$$

反应(2)生成的亚铁离子再与溶液中的溶解氧反应生成三价铁，因此可知溶液中的铁起到了传递氧的催化剂作用，加快了硫铁矿的溶解。

在加压酸浸过程中，溶液中的三价铁会以黄钾铁矾或赤铁矿及少量的氢氧化铁胶体形式生成沉淀[10,11]。

$$3Fe_2(SO_4)_3+12H_2O+M_2SO_4 \longrightarrow M_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}+6H_2SO_4 \quad (3)$$

$$Fe_2(SO_4)_3+3H_2O \longrightarrow Fe_2O_3+3H_2SO_4 \quad (4)$$

$$Fe_2(SO_4)_3+6H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_3+3H_2SO_4 \quad (5)$$

其中氢氧化铁沉淀为无形的胶状物，胶体有巨大的比表面积，吸附力很强，会吸附大量的 As、Sb、In 等微量元素；黄钾铁矾沉淀对微量元素的吸附比氢氧化铁要少，但比生成赤铁矿沉淀要多。黄钾铁矾沉淀为晶形沉淀，吸附能力较弱，铟等一些杂质元素主要通过取代铁矾晶格中的 Fe^{3+} 而进入铁矾物相，生成铟铁矾晶体，铟铁矾晶体沉淀的铟较氢氧化铁胶体吸附沉淀的铟量要少得多；赤铁矿沉淀为晶形较好的一种沉淀，表面积小，吸附能力极弱，且铟较难取代赤铁矿晶格中的 Fe^{3+}，因此铟很难随赤铁矿沉淀而进入渣中[12-14]。

在高温时黄钾铁矾和氢氧化铁沉淀都会分解向生成赤铁矿的方向进行[10]。

$$M_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12} \longrightarrow 3Fe_2O_3+M_2SO_4+3H_2SO_4+3H_2O \quad (6)$$

$$2Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3+3H_2O \quad (7)$$

2 结果及讨论

模拟高铟高铁闪锌矿的浸出过程，按比例加入硫铁矿和硫酸铟，现分别考察初始酸浓度、温度、时间、压力等影响因素，分析铟随铁变化的关系。

2.1 初始酸浓度的影响

采用湿式棒磨机，将硫铁矿磨至 -0.038 mm 96%，进行初始酸浓度的影响试验，固定试验条件为：硫铁矿 50 g，0.1 g 硫酸铟，浸出温度 150℃，液固比 8∶1，浸出时间 1.5 h，浸出压力 1.2 MPa，搅拌速度 650 r/min，木质素磺酸钠 0.3%。试验结果见图 2。

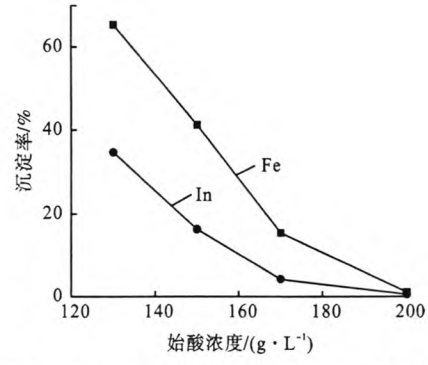

图 2 铟铁沉淀率与始酸浓度的关系

Fig. 2 The relationship between indium and iron precipitation rate and initial acidity concentration

由图 2 可以看出，随着始酸浓度的增加铟、铁的沉淀率降低，这是由于始酸浓度低时，终酸浓度也较低，这会使溶液中的三价铁易以黄钾铁矾和少部分氢氧化铁胶体沉淀的形式进入渣中，铟随铁的沉淀也进入渣中。

2.2 温度的影响

固定试验条件为：硫铁矿 50 g，0.1 g 硫酸铟，初始酸浓度 170 g/L，液固比 8∶1，浸出时间 1.5 h，浸出压力 1.2 MPa，搅拌速度 650 r/min，木质素磺酸钠 0.3%。浸出温度试验结果见图 3。

由图 3 可以看出，随着浸出温度的增加，铟、铁的沉淀率也在增加，这是因为随着温度的增加，黄钾铁矾开始生成所要求的酸度也在增加，也即是说黄钾铁矾更容易生成了。文献资料也有相关报道，在常温时黄钾铁矾生成要求的 PH 值在 2.60 ~ 3.10，温度在 90℃ 时要求的 PH 值为 1.20 ~ 3.10[15]，因此在相同的酸度时高温更有利于黄钾铁矾的生成，这与试验的现象相符。

万方数据

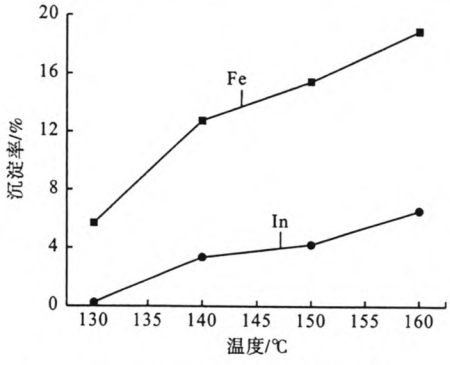

图3　铟铁沉淀率随温度变化的关系

Fig 3　The relationship between indium and iron precipitation rate and temperature

对150℃的浸出渣进行XRD分析,结果见图4。

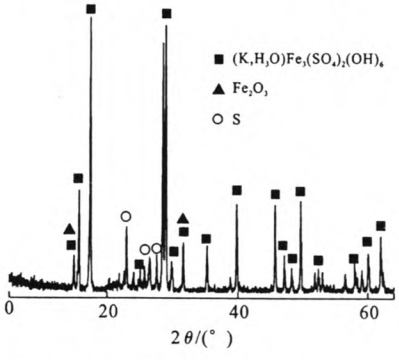

图4　150℃时浸出渣的XRD谱

Fig 4　XRD pattern of leaching residue at leaching temperature of 150℃

由图4的XRD谱也可以看出,浸出渣中的铁主要以黄钾铁矾的形式生成沉淀,同时有一部分铁以赤铁矿的形式存在。

2.3　浸出时间的影响

固定试验条件为:硫铁矿50 g,0.1 g硫酸铟,初始酸浓度170 g/L,液固比8∶1,浸出温度150℃,浸出压力1.2 MPa,搅拌速度650 r/min,木质素磺酸钠0.3%。浸出时间试验结果见图5。

由图5可以看出,随着时间的增加,铟、铁的沉淀率在减小,这是由于黄钾铁矾盐和氢氧化铁胶体沉淀在高温时会分解和脱水,转化生成赤铁矿沉淀,发生了反应式(6)、(7)。黄钾铁矾在转化为赤铁矿时会有硫酸生成,增加了溶液的酸度,从而使部分生成的黄钾铁矾又重新溶解,因此铁的沉淀率会有所降低;同时由于赤铁矿的晶形较好,溶液中的微量元素随赤铁矿沉淀较黄钾铁矾和氢氧化铁胶体少得多,因此随着黄钾铁矾的分解和氢氧化铁胶体的脱水,部分铟也重新进入到溶液中。

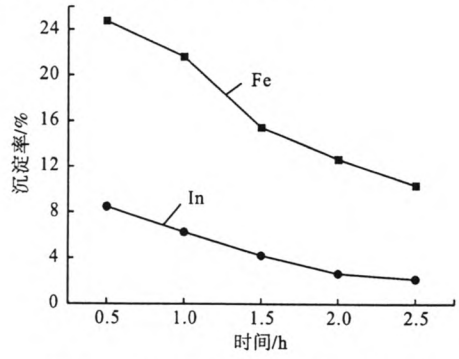

图5　铟铁沉淀率与时间的关系

Fig 5　The relationship of indium and iron precipitation rate and time

2.4　压力的影响

固定试验条件为:硫铁矿50 g,0.1 g硫酸铟,初始酸浓度170 g/L,液固比8∶1,浸出温度150℃,浸出时间1.5 h,搅拌速度650 r/min,木质素磺酸钠0.3%。压力试验结果见图6。

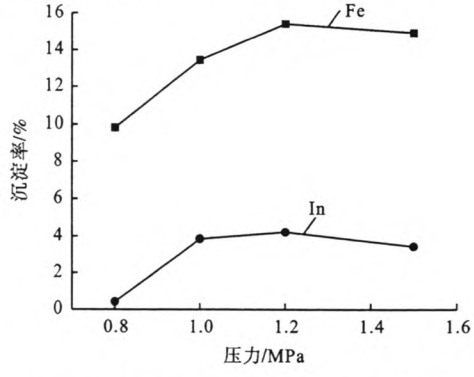

图6　铟铁沉淀率与压力的关系

Fig 6　The relationship of indium and iron precipitation rate and pressure

由图6可以看出,随着压力的增大,铟、铁的沉淀率先是增加然后慢慢的下降。这是由于当前期压力升高时,黄钾铁矾的生成量在增加,因此前期随着压力的升高铟、铁的沉淀率也增加。当压力大于1.2 MPa后,随着压力的增加沉淀率出现缓慢下降,这是由于黄钾铁矾的分解速率大于了黄钾铁矾的生成速率,同时黄钾铁矾的分解产生硫酸,部分黄钾铁矾又重新溶解,因此出现了铁沉淀率的下降;渣中的铟也随着黄钾铁矾转化成赤铁矿和黄钾铁矾的部分水解而进入溶液。

万方数据

3 结 论

(1)从上述试验可以得到铟在加压酸浸过程中与铁的关系,对含铟铁的硫化矿物的加压浸出有较好的指导意义。加压酸浸过程中铁以黄钾铁矾、氢氧化铁、赤铁矿的形式生成沉淀,铟会随铁的沉淀而进入渣中。

(2)为了提高矿石中铟的浸出率,使溶液中的铁不生成沉淀。应控制的条件为:增加始酸浓度,适当降低浸出温度,增加浸出时间,降低压力。

(3)如果生成黄钾铁矾及氢氧化铁胶体不可避免,应转化成晶形较好的赤铁矿。

参考文献:

[1]王树楷. 铟冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2007.

[2]Benzaazoua M, Marion P, Pinto A, Migeon H and Wagner I. 2003. Tin and indium mineralogy within selected samples from the Neves Corvo ore deposit(Portugal): A multidisciplinary study[J]. Minerals Engineering, 16:1291-1302.

[3]Sinclai W D, Kooiman G J A, Martin D A and Kjarsgaard I M. 2006. Geology, geochemistry and mineralogy of indium resources at Mount Pleasant, New Brunswick, Canada[J]. Ore Geology Review, 28:123-145.

[4] Murao S, Furuno M. Indium-bearing ore from the Goka Mine: Naegi district, Southwesten Japan[J]. Mining Geol, 1990, 40:35-42.

[5]Roskill. The economics of indium[M]. Roskill Information Services Ltd, 1996, 111.

[6]刘大春,杨冰,戴永年,等. 云南省铟资源菜其产业发展[J]. 广东有色金属学报,2005,15(1):1-3.

[7]王吉坤,彭建蓉,杨大锦,等. 高铟高铁闪锌矿加压酸浸工艺研究[J]. 有色金属:冶炼部分,2006(2):30-32.

[8]HARVEY T J, TAI YEN W, PATERSON J G. A kinetic investigation into the pressure oxidation of sphalerite from acomplex concentrate[J]. Minerals Engineering, 1993, 6: 949-967.

[9]XIE Ke-qiang, YANG Xian-wan, WANG Ji-kun etc. Kinetic study on pressure leaching of high iron sphalerite concentrate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17:187-194.

[10]邹学功. 黄钾铁矾除铁理论分析[J]. 冶金丛刊,1998(6):18-20.

[11]周顺桂,周立祥,黄焕忠. 黄钾铁矾的生物合成与鉴定[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(9):1140-1143.

[12]章莉娟,郑忠. 胶体与界面化学[M]. 广州:华南理工大学出版社,2007.

[13]蒋继波,王吉坤,贺山明,等. 铁矾法从富铟高铁硫化锌精矿加压浸出液中沉铟研究[J]. 有色金属:冶炼部分,2010(5):5-8.

[14]石书柳,吴丽梅,廖立兵. 赤铁矿对模拟污水中重金属铬(Ⅵ)离子的吸附及固定化[J]. 化工进展,2013,32(8):1949-1954.

[15]王长秋,马生凤,鲁安怀,等. 黄钾铁矾的形成条件及其环境意义[J]. 岩石矿物学杂志,2005,6(24):607-611.

Research on Relationship between Indium and Iron in Pressure Acid Leaching Process

Luo Wenbo[1], Wang Jikun[1,2], Gan Yin[3]

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China;

2. Yunnan Metallurgy Group Parent Company, Kunming, Yunnan, China;

3. Yunan Gold & Mining Group Co., Ltd, Kunming, Yunnan, China;)

Abstract: The marmatite with high indium and iron contents pressure acid leaching process was simulated with pyrite and indium sulfate. The initial acid concentration, temperature, time, pressure and other factors affecting the leaching were investigated. The conclusions drawn are that the indium goes into the slag residues together with the jarosite, iron hydroxide colloid, and hematite generation, in which the crystalline hematite is better, indium absorbed by the slag is minimum. In order to make the indium absorbed by the slag as little as possible, the precipitation of iron should be reduced, and the precipitation of iron preferably presents in the form of hematite.

Keywords: Pressure acid leaching; Indium; Iron; Leaching efficiency;

万方数据