

方铅矿和软锰矿两矿法浸出工艺的研究

徐本军, 覃文庆, 邱冠周

(中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南长沙, 410083)

摘要:研究了软锰矿和浮选方铅矿精矿在盐酸溶液中浸出制备含锰溶液和高纯氯化铅的两矿法工艺, 通过对浸出过程中氯化钠浓度、搅拌速率、反应时间和盐酸用量的研究表明: 溶液中络合剂氯化钠的浓度对铅的浸出率影响最大, 而盐酸的用量对锰的浸出率影响最大。在方铅矿: 软锰矿: 水: 氯化钠 = 1: 1.6: 4: 2(w%)、盐酸浓度 0.375 mol/L、搅拌速度为 500 r/min、反应温度为 80℃、反应时间为 60 min 时, 软锰矿中的锰和方铅矿精矿中的铅的浸出率都达到了 90% 以上。以软锰矿代替三氯化铁作为方铅矿湿法浸出的氧化剂不但廉价而且同时解决了软锰矿火法工艺和方铅矿精矿火法工艺对环境污染的问题, 实现了软锰矿和方铅矿的共同浸出。

关键词: 方铅矿; 软锰矿; 两矿法浸出; 络合剂

中图分类号: TF111.31; TF812; TF792 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2005)03-0029-05

Study on simultaneously Leaching of Pyrolusite and Flotation Galena Concentrate

XU Ben-jun, QIN Wen-qing, QIU Guan-zhou

(School of Minerals Processing & Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan Province 410083, China)

Abstract: It is researched that leaching of pyrolusite and flotation galena concentrate in hydrochloric acid with two-ores method and preparation of manganese solution and lead chloride. The results of experimentation on concentration of sodium chloride, agitation rate, time of reaction and dosage of hydrochloric acid indicated that the prominent factor affecting the leaching rate of Pb is the concentration of sodium chloride as complexing-agent in solution and that the prominent factor for Mn is the dosage of hydrochloric acid. Under the optimum conditions, galena: pyrolusite: water: sodium chloride = 1: 1.6: 4: 2(w%), concentration of hydrochloric acid: 0.375 mol/L, agitation rate: 500 r/min, temperature: 80℃, time of reaction: 60 min, the leaching rate of Pb and Mn is above 90%. Replacing FeCl₃ with pyrolusite as oxidant of flotation galena concentration in hydrochloric acid is not only economic-friendly because of simultaneously leaching of two minerals, but also environment-friendly.

Key words: galena; pyrolusite; two-ores simultaneously leaching method; complexing-agent

目前, 铅及铅盐主要是通过方铅矿来提取。方铅矿生产铅及铅盐的方法有火法提铅和湿法提铅两

大类^[1-3]。火法提铅主要是采用烧结、焙烧—鼓风炉还原熔炼工艺^[4-6], 该工艺具有技术成熟、生产能

• 收稿日期: 2005-01-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50204013)

作者简介: 徐本军(1975-), 男, 贵州福泉人, 博士生, 主要从事电池材料研究。

力大的优点;但该工艺劳动强度大、能耗高,尤其是所产生的二氧化硫气体及含铅烟尘对环境的污染较为严重。湿法提铅是近年来研究的重点,它避免了二氧化硫气体及含铅烟尘的产生,同时对低品位及复杂铅精矿的适应性也较强,具有很大的发展前景。

湿法提铅的方法主要有 FeCl_3 浸出法^[7~12]、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浸出法、碱浸出法以及硅氟酸介质中的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浸出法。这些方法现都无法在工业上应用,主要原因是原料昂贵或设备要求高。在这四类方法中被研究得最为深入的是 FeCl_3 浸出法。该法以 FeCl_3 为氧化剂,对方铅矿进行氧化还原浸出得到 PbCl_2 产品。其优点是浸出速度比较快,但由于所用的氧化剂 FeCl_3 价格较贵,需要用氯气进行氧化回收加以利用。且 FeCl_3 对设备的腐蚀较强,因此该法较难在工业上推广应用。

在 FeCl_3 浸出法的思路上,作者采用廉价的软锰矿代替 FeCl_3 作为氧化剂,与方铅矿同时浸出得到化工铅产品和锰产品,既解决了方铅矿的氧化剂的问题,又解决了软锰矿还原浸出中还原剂的来源问题。软锰矿目前在工业上广泛采用火法来制取锰盐,也存在环境污染的问题。软锰矿的湿法工艺也是现今研究的重点^[14~18],其中研究得较为充分的是黄铁矿和软锰矿共同浸出制备锰盐。

软锰矿与方铅矿同时浸出除具有湿法无污染的优点外,还具有原料廉价、设备简单的特点,具有较大的工业应用潜力,目前对该工艺有少量的研究报道。作者讨论了浸出部分的几个因素对铅、锰浸出率的影响。

1 试验

1.1 试验原料

试验中所用的方铅矿是某矿山经过浮选得到的方铅矿精矿,粒度小于 0.074 mm 的颗粒达到 90%;该浮选精矿的化学元素分析结果列于表 1。另外经过 X 射线衍射对该矿物成分进行分析,可以看出该精矿的主要矿物成分是 PbS 和 FeS_2 。

表 1 铅精矿化学元素分析(w%)

Table1 Content analyses of flotation concentrate of galena

元素	Pb	Zn	Fe	Si	S	其它
含量	58.80	0.41	12.52	1.64	25.04	0.61

试验所用软锰矿为广西大新的化工锰粉,有 96% 的颗粒粒度小于 0.14 mm。软锰矿的主要成分列于表 2。另外经过 X 射线衍射对该矿物成分进行分析,可以得出该软锰矿主要构成成分有 MnO_2 、 SiO_2 及 Fe 的氧化物。

表 2 软锰矿成分元素分析(w%)

Table2 Content analyses of flotation concentrate of manganese dioxide

元素	Mn	Fe	Si	其它
含量	37.44	7.90	13.50	24.45

本试验所用其它化学试剂有:浓盐酸(35% ~ 36%),氯化钠(化学纯)。所用设备有电热恒温水浴槽、电子恒温搅拌机、精密 pH 计、循环水式多用真空泵、电子天平。

1.2 试验方法

试验在电热恒温水浴槽中进行,按一定的液固比,向配好的盐酸水溶液中加入方铅矿和软锰矿,同时加入氯化钠,在相应的条件下进行反应后立即过滤,得到渣样及含铅、锰的溶液。对含铅、锰的溶液冷却沉积可析出氯化铅晶体,再过滤得到氯化铅固体和含锰溶液。分析第一次过滤得到的渣样,计算相应元素在该反应条件下的浸出率。方铅矿和软锰矿两矿法浸出工艺试验流程如图 1 所示。

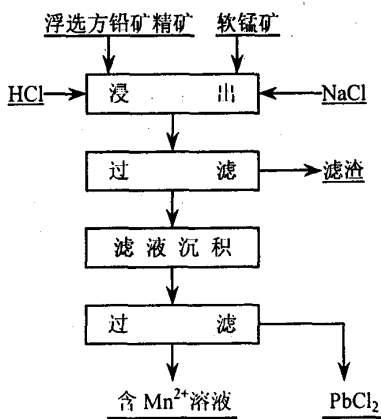


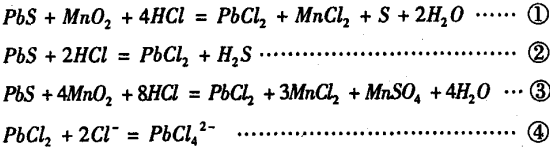
图 1 方铅矿和软锰矿两矿法浸出工艺试验流程

Fig.1 Experiment flow chart of leaching of manganese dioxide and flotation galena ore

1.3 理论分析

方铅矿和软锰矿两矿法浸出铅、锰的工艺中,涉

及的反应如下:



由于氯化铅在水溶液中的溶解度相当小,因此其在水溶液中是以固体形式存在的,而氯化铅在氯化钠溶液中的溶解度则受温度、氯化钠的浓度的影响较大^[19],所以利用它的这个性质来实现铅从浸出渣及含锰溶液中分离出来。

2 结果讨论

2.1 反应时间的影响

方铅矿:软锰矿:水:氯化钠 = 1:1.6:4:2:2 (w%),盐酸浓度 0.375 mol/L、搅拌速度为 500 r/min、反应温度为 80℃、反应时间分别为 10 min、20 min、30 min、60 min 时,试验结果如图 2 所示。

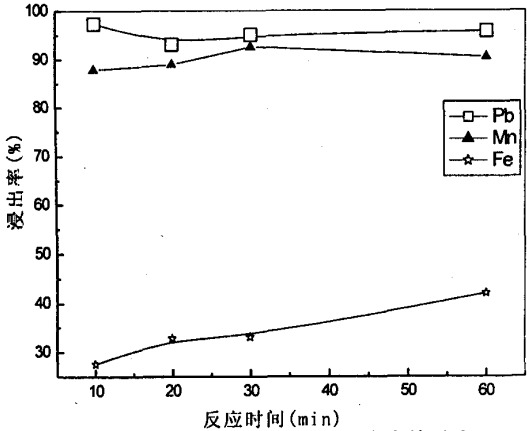


图 2 反应时间对 Pb、Mn、Fe 浸出率的影响

Fig. 2 Effect of time on leaching rate of Pb, Mn, Fe

从图 2 可以看出,随着反应时间的延长,铅的浸出率略有下降,维持在 90% 左右;锰和铁的浸出率一直增加。这是因为试验所用的铅精矿含有方铅矿和黄铁矿。方铅矿的还原性要比黄铁矿的还原性强,因此在反应初期主要是 PbS 被 MnO₂ 的氧化,当 PbS 基本反应完全后,此时在溶液中的主要反应为 FeS₂ 和 MnO₂ 的氧化还原反应,该反应生成的 SO₄²⁻ 与 Pb²⁺ 生成溶解度更低的 PbSO₄ 而留于渣中;所以延长反应时间对铅浸出率的提高效果不好,

适当增加反应时间有利于锰的浸出。在后续因素的考察中,为了避免时间对考察因素的影响,都选用反应时间为 60 min。

2.2 氯化钠浓度的影响

方铅矿:软锰矿:水 = 1:1.6:4 (w%),盐酸浓度 0.375 mol/L、搅拌速度为 500 r/min、反应温度为 80℃、反应时间为 60 min,氯化钠浓度分别为 0.34 mol/L、1.0 mol/L、1.6 mol/L、2.0 mol/L、2.4 mol/L 时,试验结果如图 3 所示。

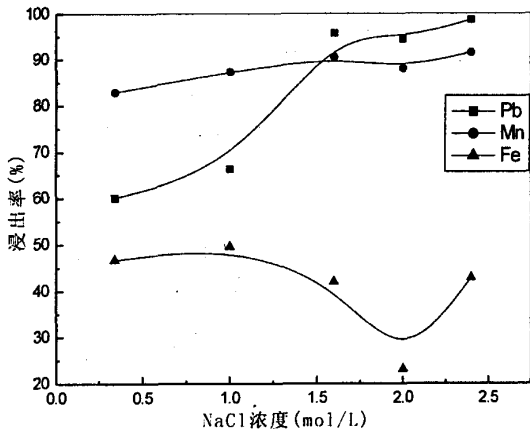


图 3 NaCl 浓度 Pb、Mn、Fe 浸出率的影响

Fig. 3 Effect of concentration of NaCl on leaching rate of Pb, Mn, Fe

从图 3 可以看出,随着氯化钠浓度的增加,铅的浸出率增加较大,氯化钠浓度增加到 1.6 mol/L 以上时,铅浸出率趋于稳定;铁的浸出率一直都非常平稳,但当氯化钠浓度达到 2.0 mol/L 时,铁的浸出率降至最低。这与反应生成产物 PbCl₂ 在 NaCl 溶液中的溶解度有关^[19];当 NaCl 浓度小于 1 mol/L 时 PbCl₂ 在 NaCl 溶液中的溶解度随 NaCl 浓度的增加而减小,当 NaCl 浓度大于 1 mol/L 时 PbCl₂ 在 NaCl 溶液中的溶解度随 NaCl 浓度的增加而增加。在 NaCl 溶液中 PbCl₂ 与溶液中的 Cl⁻ 形成易溶于水的 PbCl₄²⁻ 络合物。经过对 NaCl 用量分别为 0.34 mol/L 和 2.4 mol/L 条件下的渣样作 X 射线衍射分析,其结果也表明:当氯化钠用量较低时,反应生成的 PbCl₂ 绝大部分留于渣中,而当氯化钠用量达到 2.4 mol/L 时,渣中基本已无 PbCl₂。残留于渣中的 PbCl₂ 一方面覆盖于未反应的 PbS 表面,阻碍其氧化反应的进行;另一方面由于 PbCl₂ 极难溶于水,进

一步降低了 PbS 中的 Pb 浸出率。

2.3 搅拌速度对铅浸出率的影响

方铅矿:软锰矿:水:氯化钠 = 1:1.6:4:2 (w%), 盐酸浓度 0.375 mol/L、反应温度为 80℃、反应时间为 60 min, 搅拌器转速分别为 (r/min) 300、500、600、800 时, 结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 搅拌速度对铅的浸出率影响较大。尤其是当反应时间延长时, 搅拌速度对铅浸出率的影响更明显, 这是因为提高搅拌速度有利于反应生成物 PbCl_2 从 PbS 的表面扩散到溶液中, 同时也有利于增加 PbS 颗粒和 MnO_2 颗粒之间的接触从而有利于反应的继续进行。当反应时间延长时, 溶液中的 PbCl_4^{2-} 络合物浓度增加, 搅拌速度对反应生成物 PbCl_2 向溶液中的扩散的影响更加明显。

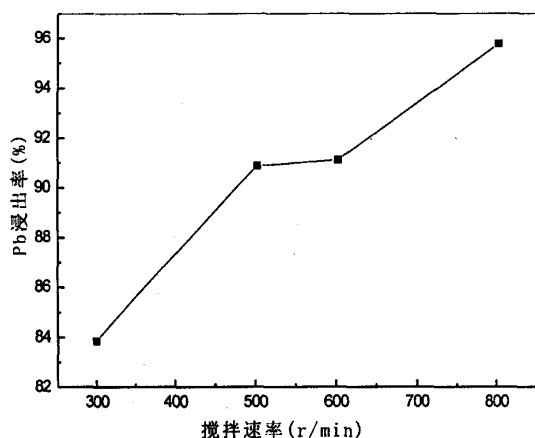


图 4 搅拌速度对 Pb 的浸出率的影响

Fig. 4 Effect of Speed of stirring on leaching rate of Pb

2.4 盐酸用量对浸出率的影响

在方铅矿:软锰矿:水:氯化钠 = 1:1.6:4:2 (w%)、搅拌速度为 500 r/min、反应温度为 80℃、反应时间为 60 min, 浓度为 1.5 mol/L 的盐酸用量分别为 20 ml、30 ml、40 ml、50 ml 时, 结果如图 5 和图 6 所示。

从图 5 和图 6 可以看出:随着盐酸用量的增加, 铅、锰的浸出率均在增加, 但其对铅的浸出率的影响不是很明显。盐酸用量对锰和铁的浸出率影响较大。

2.5 产品检测

在方铅矿:软锰矿:水:氯化钠 = 1:1.6:4:2 (w%)、盐酸浓度 0.375 mol/L、搅拌速度为 500 r/

min、反应温度为 80℃、反应时间为 60 min 的条件下, 由方铅矿和软锰矿按流程图 1 利用两矿法制备得到 PbCl_2 产品, 并对该产品进行了 X 射线衍射分析, 其结果如图 7 所示。由该图可知:该产品纯度很高; 对其化学成分的含量进行分析也得到了相应的结论, 分析结果 (w%) 为: PbCl_2 99.75%、Mn 0.0017%、Fe 0.0021%、Mg 0.0001%、Ca 0.0026%。

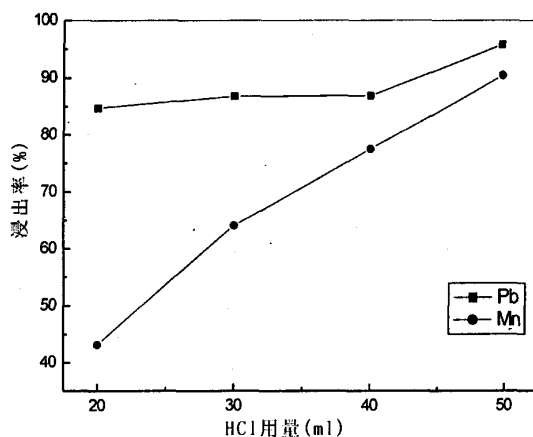


图 5 HCl 用量对 Pb、Mn 浸出率的影响

Fig. 5 Effect of dosage of HCl on leaching rate of Pb、Mn

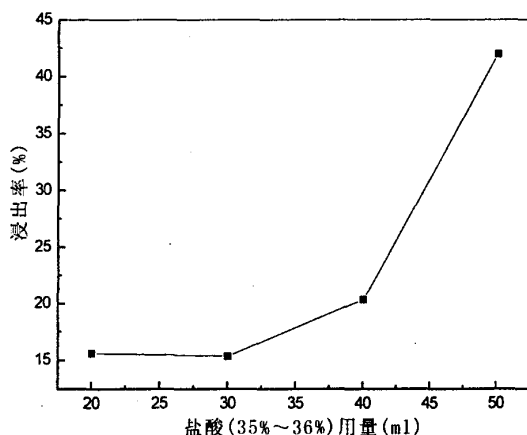
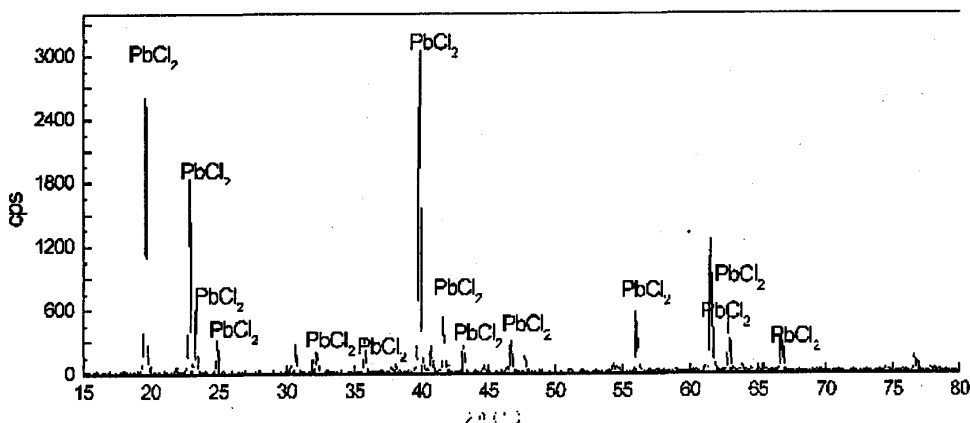


图 6 盐酸用量对铁的浸出率的影响

Fig. 6 Effect of dosage of HCl on leaching rate of Fe

3 结论

(1) 两矿法浸出方铅矿的浸出产物主要为难溶于水的 PbCl_2 , 因此氯化剂的用量是影响铅浸出率的最主要因素。

图7 PbCl_2 产品 X 射线衍射图Fig. 7 X-ray diffraction patterns of PbCl_2 samples

(2)影响铅、锰的浸出率的因素还有搅拌速率、反应时间以及盐酸用量。

(3)采用该法在方铅矿:软锰矿:水:氯化钠 = 1:1.6:4:2 (w%)、盐酸浓度 0.375 mol/L、搅拌速度为 500 r/min、反应温度为 80℃、反应时间为 60 min 条件下,实现了方铅矿和软锰矿同时浸出,得到了很纯的氯化铅产品和含锰溶液。

参考文献:

- [1] Holmes, P. R., Crundwell, F. K. Kinetic aspects of galvanic interactions between minerals during dissolution[J]. Hydrometallurgy, 1995, 39(1-3): 353-375.
- [2] Hall, G. E. M.; Vaive, J. E., Beer, R. Hoashi, M. Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1996, 56(1): 59-78.
- [3] Bang, Sookie S. Deshpande, Sandeep S. Han, Kenneth N. The oxidation of galena using Thiobacillus ferrooxidans [J] Hydrometallurgy, 1995, 37(2): 181-192.
- [4] 陈世瑄. 铜锌铅火法冶金现状及 21 世纪初展望[J]. 上海有色金属, 1997, 18(3): 135-141.
- [5] 陈世瑄. 铜锌铅火法冶金现状及 21 世纪初展望(续)[J]. 上海有色金属, 1997, 18(4): 178-181.
- [6] 徐爱明, 宗复凡. 传统法炼铅技改方案的探讨[J]. 有色金属(冶炼部分), 1996, (3): 2-6.
- [7] Baláz, P. Influence of solid state properties on ferric chloride leaching of mechanically activated galena[J]. Hydrometallurgy, 1996, 40(3): 359-368.
- [8] D. Mortn, et al. Representation of the kinetics of leaching of galena by FeCl_3 in concentrated sodium chloride by a modified mixed kinetics model[J]. Metall Trans., 1985, 16(1): 31-39.
- [9] J. E. Dutrizac. The dissolution of in ferric chloride media [J]. Metall Trans., 1986, 117B.
- [10] M. C. Fuerstenau, C. C. Chen, K. N. Han, et al. Kinetics of galena dissolution in ferric chloride solutions [J]. Metallurgical Transactions B, 1986, (9): 415-459.
- [11] J. E. Dutrizac, T. T. Chen. The effect of the elemental sulfur reaction product on the leaching of galena in ferric chloride media [J]. Metallurgical Transactions B, 1990, (21): 935-942.
- [12] M. Kobayashi, J. E. Dutrizac, J. M. Togugui. A critical review of the ferric chloride leaching of galena [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1990, 29(3): 201-211.
- [13] Okuwaki, A., Chida, T. Reaction and rates of leaching Manganese nodules by sulphite solution [J]. Nippon Kagaku Kaishi, 1980, (8): 1230-1242.
- [14] 袁明亮, 梅贤功, 庄剑鸣, 等. 软锰矿两矿法选择性浸出 [J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(3): 22-25.
- [15] Barner, H. E., et al. Obtaining base metals from manganese containing ores [J]. Ger. Offen., 1974, (2): 359-366.
- [16] D. Grimaldis, et al. Leaching of a rich Greek manganese ore by aqueous solution of sulphur dioxide [J]. Hydrometallurgy, 1992, (3): 139-146.
- [17] 覃文胜. 软锰矿和黄铁矿在硫酸介质中的浸出 [J]. 矿冶工程, 1993, 13(4): 52-55.
- [18] Gabrichidze, O. A. and Ivanova, T. A. Cotreatment of manganese and pyrite ores with sulfuric acid for their chemical beneficiation [J]. Tr. Gruz. Politekh. inst, 1972, 59-94.
- [19] M. C. Fuerstenau, C. C. Chen, et al. Kinetics of galena dissolution in ferric chloride solutions [J]. Metallurgical transactions (B), 1986, (17): 415-421.