

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2022.09.010

锌精矿氧压浸出过程伴生硫铁矿的转化行为

邓志敢, 孙朴, 魏昶, 刘祖东, 李兴彬, 李旻廷

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘要:以硫铁矿为研究对象,研究浸出过程初始硫酸浓度、温度、氧分压、矿物粒度、反应时间对硫铁矿氧压浸出行为的影响。结果表明:硫铁矿氧压浸出过程反应初期为耗酸反应,硫酸的消耗速率大于硫酸的生成速率,反应后期主要是元素硫氧化转化生成硫酸;反应初期浸出液中的铁主要为二价铁离子,反应后期发生铁离子的氧化,且在高温酸性溶液中,三价铁离子可水解沉淀为赤铁矿和铁钒;硫铁矿中的硫元素在氧压浸出过程大部分转化为硫酸并以硫酸根的形式存在溶液中,而少部分以单质硫形式存在于浸出渣中,附着于浸出渣表面,形成包裹层。

关键词:硫铁矿;氧压浸出;氧化转化;溶解行为

中图分类号:TF813 文献标志码:A 文章编号:2095-1744(2022)09-0065-08

Transformation Behavior of Pyrite in Zinc Concentrate Oxygen Pressure Leaching Process

DENG Zhigan, SUN Pu, WEI Chang, LIU Zudong, LI Xingbin, LI Minting

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Taking pyrite as the research object, the effects of initial sulfuric acid concentration, leaching temperature, oxygen partial pressure, mineral particle size and reaction time on the oxygen pressure leaching behavior of pyrite were studied. The results show that the initial reaction of oxygen pressure leaching of pyrite is acid consuming reaction, and the consumption rate of sulfuric acid is higher than the generation rate of sulfuric acid. In the early stage of the reaction, the iron in the leaching solution is mainly divalent iron ion, and the oxidation of iron ion occurs in the later stage of the reaction, and the trivalent iron ion can be hydrolyzed and precipitated into hematite and iron vanadium in high temperature acidic solution. In the process of oxygen pressure leaching, most sulfur elements in pyrite are converted into sulfuric acid and exist in the leachate in the form of sulfate radical, while a small part exists in the form of elemental sulfur in the leaching residue, which attaches to the surface of the leaching residue and forms a coating.

Key words: pyrite; oxygen pressure leaching; oxidation transformation; dissolution behavior

收稿日期:2022-05-31

基金项目:云南省应用基础研究项目(202001AT070079);国家自然科学基金资助项目(51964029)

Found: Supported by the Yunnan Province Applied Foundation Research Programs(202001AT070079); National Natural Science Foundation of China(51964029)

作者简介:邓志敢(1983—),男,副教授,主要从事湿法冶金。

通信作者:魏昶(1962—),男,教授,主要从事有色金属冶金。

引用格式:邓志敢,孙朴,魏昶,等. 锌精矿氧压浸出过程伴生硫铁矿的转化行为[J]. 有色金属工程,2022,12(9):65-72.

DENG Zhigan, SUN Pu, WEI Chang, et al. Transformation Behavior of Pyrite in Zinc Concentrate Oxygen Pressure Leaching Process[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(9): 65-72.

锌的提取冶金以湿法炼锌为主,主要包含锌精矿沸腾焙烧的常规湿法浸出、热酸浸出和锌精矿的直接氧压浸出与常压富氧浸出^[1-2]。常规湿法炼锌工艺流程为焙烧—浸出(中性浸出+弱酸浸出)—净化—电积,浸出渣采用火法烟化挥发处理^[3-4]或热酸还原浸出^[5-7]、高温高浸出^[8-9]。氧压浸出工艺处理硫化锌精矿是在一定的温度、压力且通入氧气的条件下,对其进行直接浸出^[10]。

硫化锌精矿氧压浸出时,氧溶解至溶液中并与 ZnS 接触,发生氧化反应较为困难。实际上,铁对于 ZnS 的溶解至关重要,铁作为氧传递的载体,加速了 ZnS 的溶解^[11-12],只要浸出矿浆中含有足够的酸溶铁,即可满足硫化锌精矿浸出过程的需要,可加速浸出反应的进行。在氧压浸出的过程中,铁闪锌矿、黄铁矿和磁黄铁矿中的铁都可能在酸中溶出,传递

氧气^[13-14]。

为了研究锌精矿氧压浸出过程中硫铁矿的氧化转化行为,本文以硫铁矿为原料,采用氧压浸出技术,考察不同参数条件对硫铁矿氧化转化行为的影响,揭示硫铁矿的氧化转化行为规律以及铁、硫元素的走向,铁的溶解与沉淀行为及硫的氧化产酸机理,以期对锌精矿氧压浸出过程中硫铁矿的氧化转化及其在氧压浸出过程中成酸与氧传递作用提供一定的理论支持。

1 试验

1.1 原料

试验用硫铁矿取自云南某湿法炼锌厂,其主要成分见表 1,矿物物相检测 XRD 图谱如图 1 所示。

表 1 硫铁矿主要化学成分

Elements	Fe	S	Ca	Si	Other
Contents	45.63	52.8	0.01	0.1	1.88

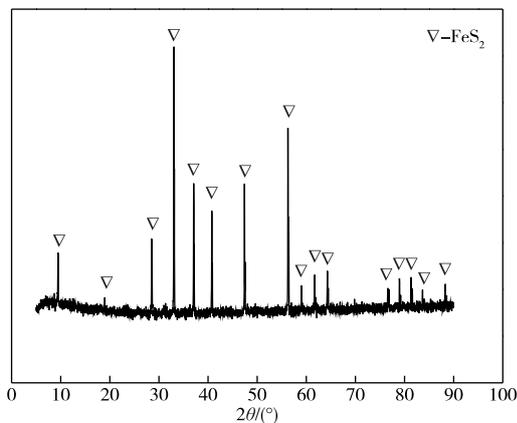


图 1 硫铁矿的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the pyrite

1.2 试验设备与方法

首先将一定体积、一定浓度的硫酸水溶液倒入 GSH-2L 钛制压力反应釜,密闭加热,待釜内温度达到所需试验要求时,通入氧气。设置氧分压,通过加料器加入一定质量的硫铁矿,开启搅拌进行反应并计时,利用热电偶、传感器、流量计及压力检测装置,监测反应过程的温度、压力。反应开始后,分别在反应时间分别为 20、40、60、120、180、240、300 min 时取样,矿浆采用真空过滤进行液固分离,滤液保存于密封锥形瓶,滤渣通过真空干燥烘干。

采用中和滴定法检测滤液中的硫酸浓度。采用重铬酸钾滴定法检测滤液中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度。采用扫描电镜 (SEM) 分析样品的微观形貌。采用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的物相。采用光电子能谱仪 (XPS) 分析样品的表面元素价态。

2 结果与讨论

2.1 初始硫酸浓度的影响

在反应温度 150 °C、氧分压 1.2 MPa、粒度 $-106 \sim -75 \mu m$ 、反应时间 5 h 反应条件下,初始硫酸浓度对硫铁矿氧化转化行为影响的结果如图 2 和表 2 所示。从图 2 可以看出,不添加硫酸情况下,体系有硫酸生成,浸出液中的二价铁离子浓度、三价铁离子浓度、硫铁矿分解速率等增长缓慢,硫铁矿氧化转化比较缓慢;添加硫酸后,虽然反应初期浸出液中的硫酸被消耗,但随着反应的进行,浸出液中的硫酸浓度逐渐增加,且反应初期浸出液中的铁主要为二价铁离子,表明硫铁矿氧压浸出反应初期需要消耗硫酸分解硫铁矿,随着反应的进行,铁、硫不断氧化,结合表 2 浸出渣中硫含量数据可知,大部分硫被氧化为硫酸,二价铁离子被氧化为三价铁离子,并发生高温水解沉淀,导致铁浓度不断降低。

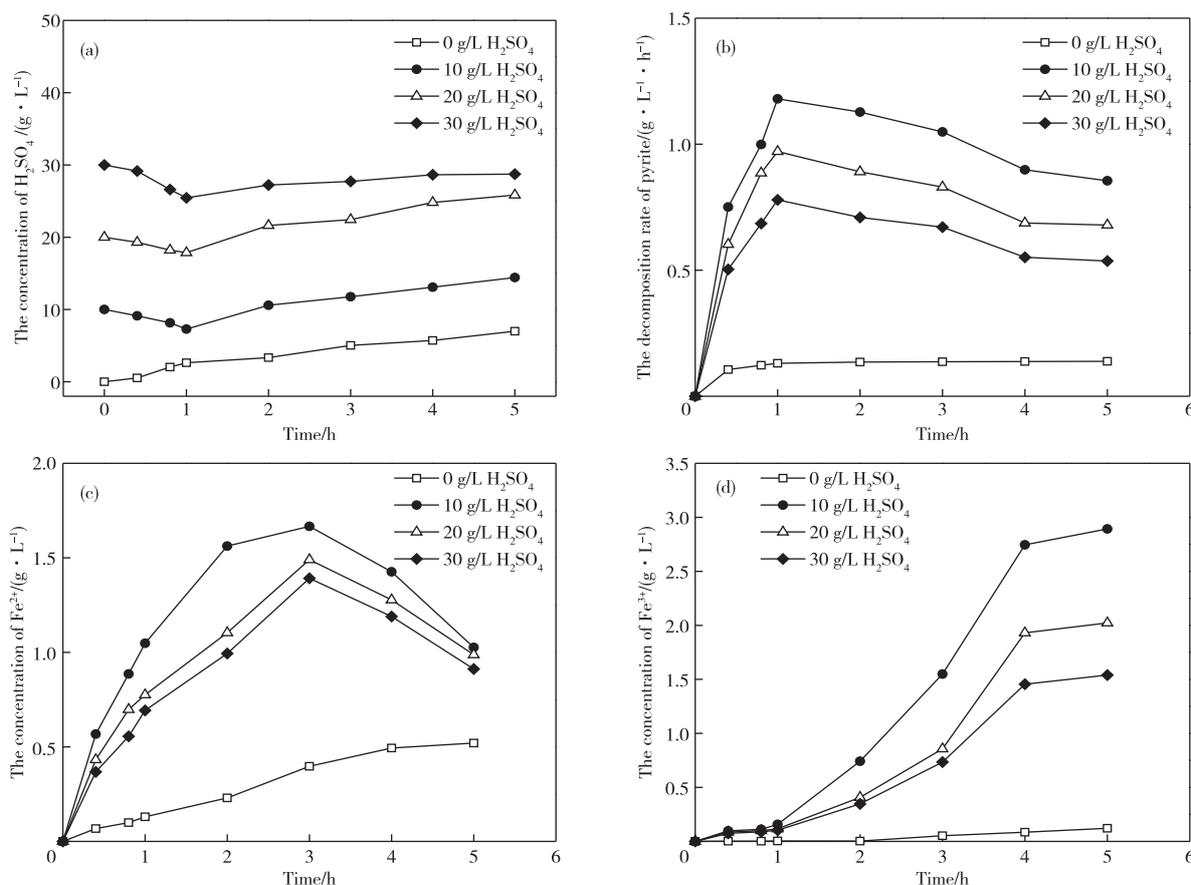


图 2 初始硫酸浓度对硫铁矿氧化转化的影响

Fig. 2 Effects of initial sulfuric acid concentration on oxidation transformation behavior of pyrite

表 2 不同初始硫酸浓度时浸出渣中单质硫含量

Table 2 Content of sulfur in the residues obtained under different initial sulfuric acid concentration

Initial sulfuric acid concentrations/(g · L ⁻¹)	0	10	20	30
Contents of sulfur in the residues/%	3.12	5.45	4.51	4.12

2.2 反应温度的影响

在硫酸浓度 10 g/L、氧分压 1.2 MPa、粒度 -106 ~ -75 μm、反应时间 5 h 条件下, 浸出温度对硫铁矿氧化转化的行为影响的结果如图 3 和表 3 所示。由图 3 可知, 在反应初期, 硫铁矿分解速度随温度升高而越快, 硫酸消耗增多, 溶解释放二价铁离子的速率显著增加; 当温度达到 140 °C 以上时, 浸

出液中的二价铁离子发生高温氧化并水解沉淀, 促进了硫铁矿中的硫氧化转化成酸, 使得反应后期浸出液中的硫酸浓度不断增加。同时图 3 表明反应前期浸出液中的硫酸浓度小于初始硫酸浓度, 反应后期浸出液中的硫酸浓度大于初始硫酸浓度, 进一步说明反应初期消耗硫酸, 反应后期生成硫酸。由表 3 可知, 温度越高, 硫转化为硫酸的比例越高。

表 3 不同温度时浸出渣中单质硫含量

Table 3 Contents of sulfur in the residues obtained at different temperature

Temperatures/°C	110	120	130	140	150	160	170
Contents of sulfur in the residues/%	5.32	4.61	3.59	3.11	2.48	1.58	0.81

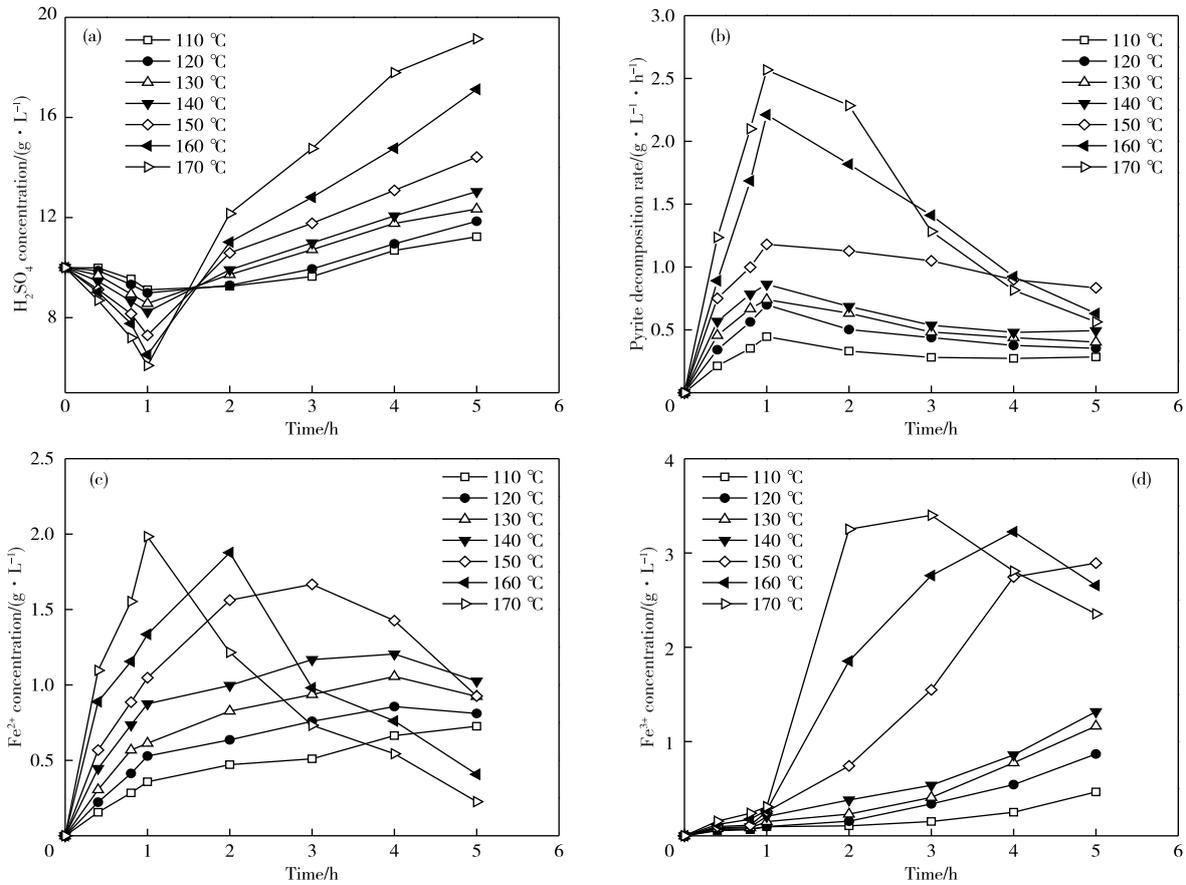


图3 温度对硫铁矿氧化转化的影响

Fig. 3 Effects of temperature on oxidation transformation behavior of pyrite

2.3 氧分压的影响

在初始硫酸浓度 10 g/L、温度 150 °C、粒度 -106 ~ -75 μm、反应时间 5 h 下,研究了氧分压

对硫铁矿氧化转化行为的影响,结果如图 4 和表 4 所示。

表4 不同氧分压时浸出渣中单质硫含量

Table 4 Contents of sulfur in the residues obtained under different oxygen pressure

Oxygen pressures/MPa	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
Contents of sulfur in the residues/%	5.61	2.63	1.67	1.11	0.87

在硫酸浓度一定时,溶液中溶解的氧量随氧分压的增大而增加^[15]。由图 6 可知,随着氧分压的增加,反应初期浸出液中的硫酸浓度下降程度变小,说明氧分压的提高促进了硫铁矿的分解以及硫铁矿中的硫氧化成酸,在初期消耗硫酸的同时,反应也生成了硫酸。且由表 4 可知,氧分压增大,渣中单质硫减少,更多的硫转化为硫酸。

反应后期浸出液中三价铁离子增加缓慢,

这是由于三价铁离子发生水解生成沉淀;浸出渣中单质硫随氧分压的增加而减小,这说明氧分压越高,生成的单质硫越少,进而生成的硫酸越多。

2.4 矿物粒度的影响

在初始硫酸浓度 10 g/L、温度 150 °C、氧分压 1.2 MPa、反应时间 5 h 下,研究了矿物粒度对硫铁矿氧化转化行为的影响,结果如图 5 和表 5 所示。

表5 不同矿物粒度时浸出渣中单质硫含量

Table 5 Contents of sulfur in the residues obtained under different particle size

Particle sizes/μm	-250~-150	-150~-120	-120~-106	-106~-75	-75~-58
Contents of sulfur in the residues/%	0.51	0.76	1.36	2.49	3.55

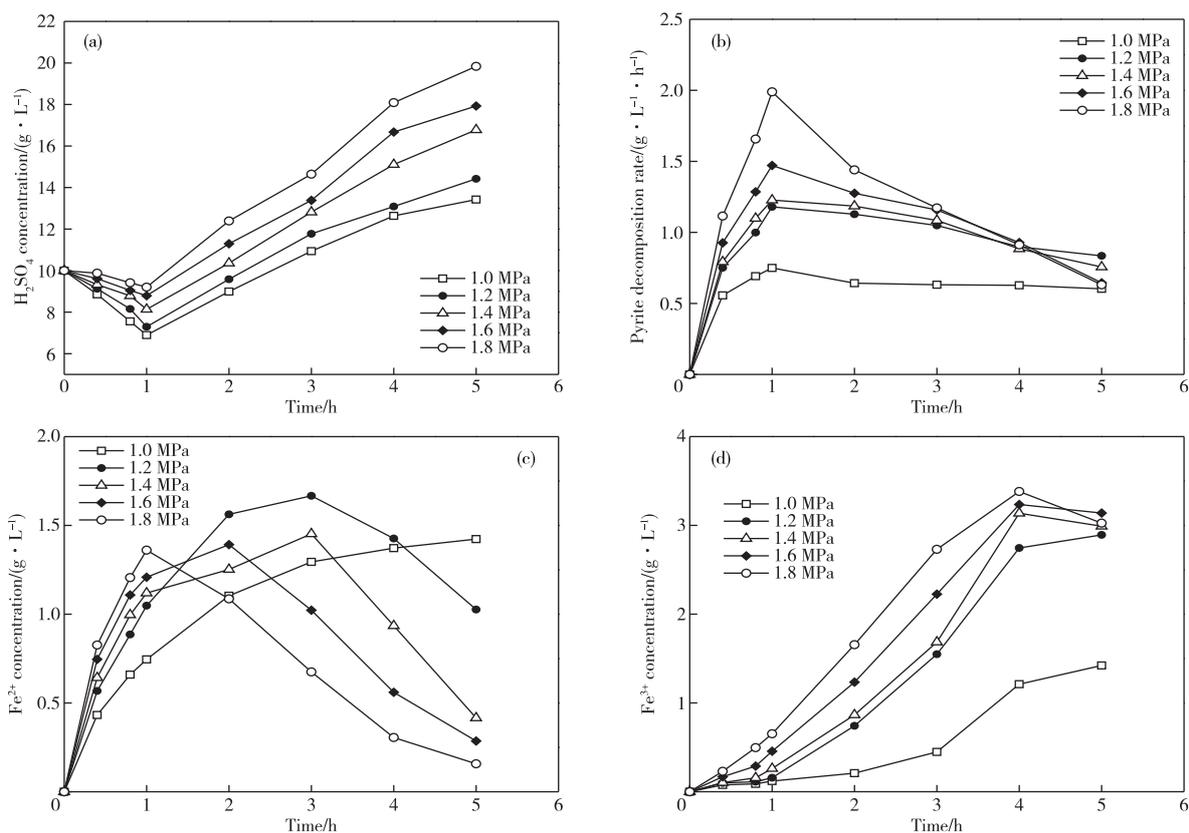


图 4 氧分压对硫铁矿氧化转化的影响

Fig. 4 Effects of oxygen pressure on oxidation transformation behavior of pyrite

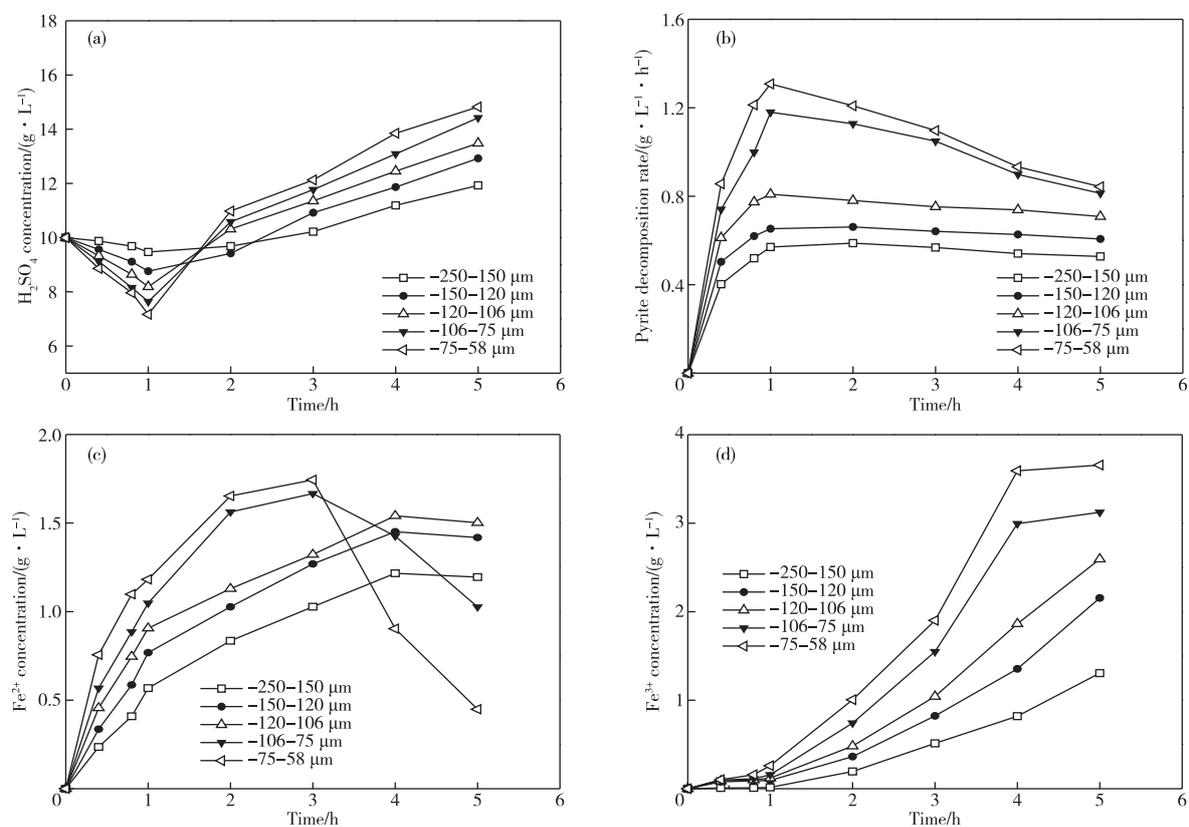


图 5 矿物粒度对硫铁矿氧化转化的影响

Fig. 5 Effects of particle size on oxidation transformation behavior of pyrite

由图 5 可知,随着矿物粒度的减小,溶液中酸浓度和三价铁含量明显增加,表明了硫铁矿的溶解与氧化速率随矿物粒度的减小而增加。由表 5 可知,粒度变化对硫铁矿的中硫的氧化转化成酸影响明显,细磨矿物,减小矿物粒度可促进氧压浸出反应快速进行,提升反应进行的程度。

2.5 反应时间的影响

根据不同条件下硫铁矿氧化转化过程中浸出液中 Fe 和浸出渣中元素 S 的变化规律,研究了初始硫酸浓度 10 g/L、反应温度 150 °C、氧分压 1.2 MPa、矿物粒度 $106 \sim 75 \mu\text{m}$ 条件下的浸出过程,不同反应时间获得浸出渣的形貌及物相组成变化结果如图 6~8 所示。

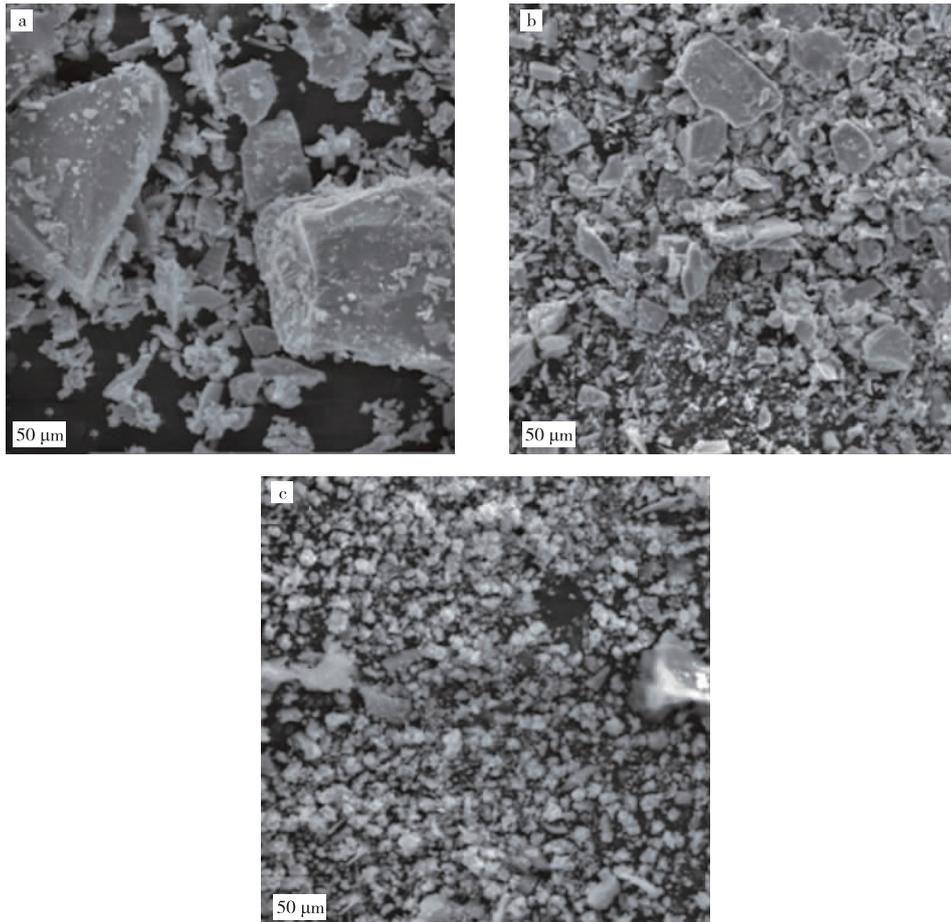


图 6 硫铁矿原矿与浸出渣的 SEM 图像(a)硫铁矿原矿;(b)反应 3 h 的浸出渣;(c)反应 5 h 的浸出渣
Fig. 6 SEM images of the pyrite and leaching residues(a)pyrite;(b)residues after leaching 3 h;(c)residues after leaching 5 h

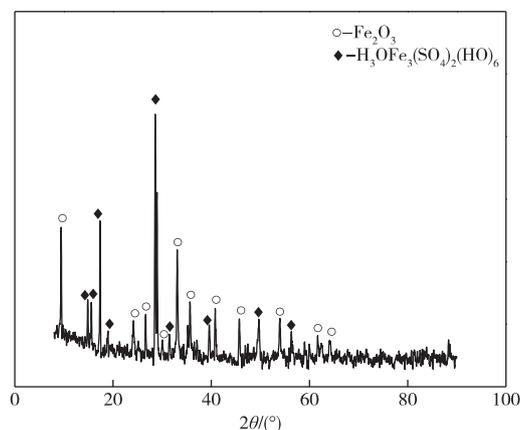


图 7 浸出渣的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD pattern of the leaching residue

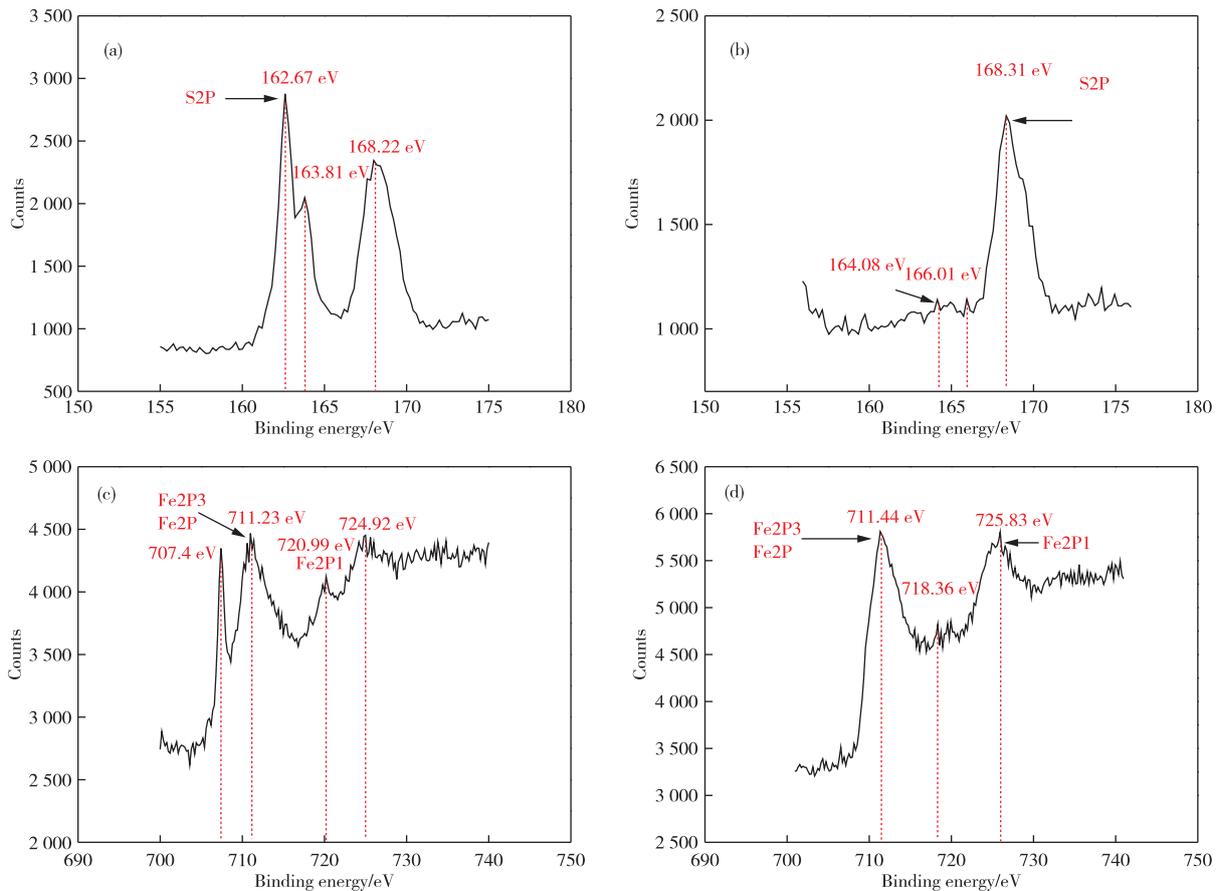


图 8 浸出渣的 XPS 图谱 (a) 3 h 浸出渣中元素硫; (b) 5 h 浸出渣中元素硫; (c) 3 h 浸出渣中元素铁; (d) 5 h 浸出渣中元素铁

Fig. 8 XPS spectra of the leaching residues (a) S in residues after leaching 3 h;

(b) S in residues after leaching 5 h; (c) Fe in residues after leaching 3 h; (d) Fe in residues after leaching 5 h

由图 6 可知, 随反应时间的延长, 硫铁矿逐步分解, 未反应的硫铁矿渣表面出现包裹层, 根据表 2~5 可知, 形成包裹的主要原因是渣中存在一定量的单质硫。

由图 7 可知, 浸出渣中主要物相为赤铁矿以及少量铁钒, 证明了反应后期铁离子在高温酸性溶液中被氧化水解沉淀形成了赤铁矿。

从图 8 可知, 反应 3 h 的浸出渣中存在未反应的硫铁矿, 浸出渣表面存在单质硫的生成。反应 5 h 硫铁矿基本消失, 浸出渣中主要为氧化铁和单质硫^[16]。结合图 6~8 可知, 硫铁矿氧压浸出过程中, 硫铁矿分解速率下降, 反应后期铁离子氧化水解沉淀生成赤铁矿和铁钒。

3 结论

1) 硫铁矿氧压浸出过程反应初期为耗酸反应, 硫酸的消耗速率大于硫酸的生成速率, 反应后期主要是元素硫氧化转化生成硫酸。

2) 反应初期浸出液中的铁主要为二价铁离子,

反应后期发生铁离子的氧化, 且在高温酸性溶液中三价铁离子可水解沉淀为赤铁矿和铁钒。

3) 硫铁矿中的硫元素在氧压浸出过程大部分转化为硫酸并以硫酸根的形式存在溶液中, 而少部分以单质硫形式存在于浸出渣中, 附着于浸出渣表面, 形成包裹层。

参考文献:

[1] 魏昶, JONIQULOV Amirkhon, 简单, 等. 湿法炼锌浸出渣减量化浸出工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(5):1-7.
WEI Chang, JONIQULOV A, JIAN Dan, et al. Decrement leaching process of zinc leaching residue[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2022(5):1-7.

[2] 孙朴, 邓志敢, 魏昶, 等. 复杂高铅低铁硫化锌精矿氧压浸出[J]. 有色金属工程, 2021, 11(10):54-63.
SUN Pu, DENG Zhigan, WEI Chang, et al. Oxygen pressure leaching behavior of complex high lead and low iron zinc sulfide concentrate[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(10):54-63.

- [3] 李强,刘三平,张学东,等. 锌浸出渣挥发锌铅镉试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(12):27-30.
LI Qiang, LIU Sanping, ZHANG Xuedong, et al. Study on volatilization of zinc, lead and indium from zinc leaching residue [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(12):27-30.
- [4] 王振银,高文成,温建康,等. 锌浸出渣有价金属回收及全质化利用研究进展[J]. 工程科学学报, 2020, 42(11):1400-1410.
WANG Zhenyin, GAO Wencheng, WEN Jiankang, et al. Research progress in the recovery of valuable metals from zinc leaching residue and its total material utilization[J]. Chinese Journal of Engineering, 2020, 42(11):1400-1410.
- [5] ZHANG Fan, WEI Chang, DENG Zhigan, et al. Reductive leaching of zinc and indium from industrial zinc ferrite particulates in sulphuric acid media[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(9):2495-2501.
- [6] 郑宇,邓志敢,樊刚,等. 二氧化硫还原分解铁酸锌及锌浸渣工艺[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(1):170-178.
ZHENG Yu, DENG Zhigan, FAN Gang, et al. Reductive decomposition of zinc ferrite and zinc residues by sulfur dioxide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(1):170-178.
- [7] 邓志敢,樊光,魏昶,等. $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系中锌浸渣还原浸出锌和镉[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(5):1-9.
DENG Zhigan, FAN Guang, WEI Chang, et al. Reduction leaching of Zn and In from zinc leaching residue in $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ system[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(5):1-9.
- [8] 蒋应平,赵磊,王海北,等. 从浸锌渣中高压浸出镓锗的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(8):27-29.
JIANG Yingping, ZHAO Lei, WANG Haibei, et al. Study on leaching gallium and germanium under pressure from zinc leached residues [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2012(8):27-29.
- [9] 付维琴,杨大锦,邹维,等. 常压-加压联合浸出工艺从含锗氧化锌烟尘中高效浸出锌、锗[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(8):48-51.
FU Weiqin, YANG Dajin, ZOU Wei, et al. Study on high-efficient leaching of zinc and germanium from zinc oxide dust bearing germanium with atmospheric-pressure leaching process [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(8):48-51.
- [10] 凡杰,谢刚,田林,等. 闪锌矿加压浸出工艺及动力学试验研究[J]. 湿法冶金, 2020, 39(6):483-489.
FAN Jie, XIE Gang, TIAN Lin, et al. Leaching and kinetic analysis of sphalerite using sulfuric acid by oxygen pressure[J]. Hydrometallurgy of China, 2020, 39(6):483-489.
- [11] LI Cunxiong, WEI Chang, XU Hongsheng, et al. Oxidative pressure leaching of sphalerite concentrate with high indium and iron content in sulfuric acid medium[J]. Hydrometallurgy, 2010, 102(1/2/3/4):91-94.
- [12] 邓孟俐. 硫化锌精矿加压浸出元素硫的形成机理及硫回收工艺的研究[J]. 工程设计与研究, 2008(2):14-18.
DENG Mengli. Study on formation mechanism of elemental sulfur and sulfur recovery process in pressure leaching of zinc sulfide concentrate [J]. Engineering desing and research, 2008(2):14-18.
- [13] 刘野平,胡东风,周东风. 硫化锌精矿氧压浸出过程硫的酸化研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019, (8):35-37.
LIU Yepin, HU Dongfeng, ZHOU Dongfeng. Study on sulfation of elemental sulfur during oxygen pressure leaching of zinc sulfide concentrates [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019(8):35-37.
- [14] 刘祖东. 镍钼矿中黄铁矿氧化转化及作用行为研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2018.
LIU Zudong. Oxidation transformation and action behavior of pyrite in Ni-Mo ore [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018.
- [15] TROMANS D. Temperature and pressure dependent solubility of oxygen in water: A thermodynamic analysis[J]. Hydrometallurgy, 1998, 48(3):327-342.
- [16] MATTILA S, LEIRO J A, LAAJALEHTO K. Surface XPS core-level shifts of FeS_2 [J]. Applied surface science, 2003, 212:97-100.

(编辑 王爱平)