

探讨机械活化下异极矿碱法浸出及性能的影响

董家起

晴隆县应急管理局 贵州省黔西南州 561400

摘要: 研究比较了不同的活化时间和活化方式,对贵州晴隆县用低质氧化锌碱性法浸出的影响。研究结果显示,当浸出液 NH_4Cl 浓度 2.0mol/L 、 $\text{NH}_3\cdot\text{HO}_2$ 浓度 1mol/L 、温度 30°C 、浸出液与浸出矿样液固比为 10L/g 时,未活化矿样浸出 90min 浸出率仅为 60.08% ,而活化 90min 矿样浸出 90min 的浸出率为 69.36% ,为可浸出含锌物相的 103.97% ;先磨后浸的强化效果优于边磨边浸。而不同的活化时间与激活方法不仅会导致矿物的样貌,颜色及其粒度的分布不同,同时,在球磨过程中也对矿物样品的均相变化产生着不同影响:当把活化方法和浸出过程分开时,由于球磨过程中产生的机械化学反应,矿物样品中的 ZnS 被氧化成有利于浸出的相,这比两级熔化的浸出效果要好。

关键词: 氧化锌矿;机械活化;氨水-氯化铵浸出;机械化学反应

近年来,中国锌冶金工业发展迅速,在锌产量方面已成为世界上最大的国家。随着锌资源的开发和利用,优质锌资源逐渐减少,锌原料进口逐年增加。为了实现中国冶金工业的健康可持续发展,开发和利用各种锌资源,特别是低品位氧化锌矿,意义非凡。

该设备浸出碱性溶液中的氧化锌矿不易腐蚀,固液分离方便,浸出液易于净化,是目前研究越来越有前景的处理方法。然而,矿场中含有少量的闪锌矿、异极矿石和锌铁尖晶石,大大限制了浸出速率的提高,导致资源浪费。因此,促进所有含锌物质浸出,提高低品位氧化物矿石的浸出率,已成为亟待解决的问题。

机械活化方法也是提高矿物浸出的最有效方法。据调查后证实,当浸出硝酸钆十分钟后未活化针状钆矿的浸出率仅为百分之一三,但在相同条件下活性针状钆矿的浸出率却高达百分之四十四。Achimovicova等人研究表明,含铈陨硫铁的机械活性淋失情况表明,对在直接浸出过程中几乎不能浸出的铈,机械活化三十分分钟后的最大浸出率可高达百分之二十九;赵县的李春学校长等人曾研究过球磨机、排行星磨机和混合球磨机中的简单轧压等几种设备的机械浸出状况,研究结果表明,含铈黄铁矿的机械活性浸出情况表明,在直接浸出流程中几乎没有浸出的铈,机械活化三十分分钟后的最大浸出量可高达百分之二十九;赵县李春学校长等人研究了球磨机、排行星磨机和混合球磨机中的简单轧制等各种装置的机械浸出情况,研究结果显示,不同的机械活化方法对钛铁矿的改良有不同的浸出效果。在这项工作中,首次对氧化锌矿石的碱性浸出进行了机械活化,并进行了先研磨再浸泡(Dry milling and leaching)、边磨边浸(Mechano-chemical leaching)两种活化途径对矿体形

态、粒径分布、热力学行为和锌浸出速率等理化性质的影响旨在提高低品位氧化锌矿的浸出速率,并揭示为什么两种活化浸出方法促进了不同的浸出效果。

1 原料与试剂

原料为贵州晴隆县氧化锌矿,查图表明锌含量低,为 7.54% 。经物理相分析后,锌相 ZnO 和 ZnCO 可浸出;总锌的 5.03% ,不易浸出的闪锌矿、异极矿与锌铁尖晶石占 2.51% ,可浸出锌理论最大值占含锌总量的 66.71% 。后文浸出率均指占矿物中含锌总量的百分比。

实验所用浸出液为氨水(AR,湖南株洲市化学工业研究所)-氯化铵(AR,河南焦作市化工三厂)溶液,两者以摩尔比 $2:1$ 配制,pH值维持在 10 左右。

2 实验方法

未活化氧化锌矿粒度 <70 目($212\mu\text{m}$),使用前在 65°C 下干燥 5 小时以上。机械活化在QM-ISP型行星球磨机中进行,行星磨直径为 8 厘米,高度为 7 厘米,速度为 400r/min 。

先磨后浸:取 20.00g 原矿,同时加入 400.0g 钢球(6个直径 18mm 、10个直径 12mm 及若干个直径 6mm),干磨一定时间(15, 30, 45, 60, 90min)、在 500mL 圆底烧瓶中加入 150mL 氨水-氯化铵浸出液,置于集热式恒温加热磁力搅拌器中预热,控温约在 30°C 。将球磨矿样 15.00g 加入圆底烧瓶,磁力搅拌(搅拌速度 30r/min),以防止矿样沉积在烧瓶底部,浸出时间与活化时间相同。真空抽滤,抽滤过程中用少量浸出液清洗,以免少量锌氨络合物附着在矿渣上,随后用蒸馏水冲洗 $2\sim 3$ 次。将所得下清液倒入量筒,用蒸馏水稀释至 500mL ,静置,直到浸出液与稀释蒸馏水充分混合,滴定。

边磨边浸:取 15.00g 原矿及 300.0g 钢球(5个直径

18mm、10个直径12mm及若干个直径6mm)放入球磨罐中,同时加入150mL浸出液,边活化边浸出一定时间(15, 30, 45, 60, 90min)后真空抽滤,浸出液抽滤和稀释定容过程与先活化后浸出的方法相同.该方式将机械活化与化学浸出合并为一个步骤.

3 机械活化对浸出过程的影响

3.1 活化对浸出率的影响

结合活化矿样形貌、粒度及晶体结构的变化可知,随球磨时间增加,固体颗粒粒度变小,晶格结构受破坏程度增加,矿样表面产生越来越多的无定型物质,一方面使矿物晶体不断产生缺陷,另一方面使矿物晶体的生成吉布斯自由能增大而处于高能状态,使反应所需活化能大大降低.在液固浸出过程中,存在内扩散控制时,固体颗粒的内表面利用率是影响宏观反应速率的重要参数.在机械活化作用下,固体颗粒表面产生高度分散的无定型物质,浸出剂直接与之反应,扩散速率大大提高,内表面利用率增加,从而使整个过程得以强化.故而活化时间越长,矿样表面的无定型物越多,使矿物的浸出率越高.

3.2 机械活化方式对浸出过程的影响

浸出液按 NH_4Cl 3.0mol/L, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.5mol/L配制,直接浸出、先磨后浸及边磨边浸所得的氧化锌矿浸出率随时间的变化而变化,先磨后浸与边磨边浸均能使氧化锌矿的浸出率有一定提高.

未经活化的矿样直接浸出90min,浸出率为70.36%,而采用上述2种方式活化后则分别提高到72.63%和72.11%,对可浸出锌的浸出比例达108.71%, 108.09%,即都有部分不易浸出的锌物相被浸出.虽然三者90min时的浸出率差距不大,但球磨能提高矿样的反应活性,加快浸出速度,如在30min时,直接浸出率只有63.18%,而经两种方式活化处理后锌的浸出率分别达到71.82%和69.4%,大大缩短了浸出时间.

比较2种活化方式的浸出方式,先磨后浸的强化效果更加明显,这与文献报道矛盾.如Balaz等[15]比较了2种方式对碱性溶液Na和S中僵尸岩浸出的影响表明与传统的第一个球的研磨和过滤方法相比,网格的振动,网格中的缺陷以及机械活化过程中形成的新表面都处于不稳定状态.这些不稳定的情况有不同的放松时间.如果激活在2个阶段中从浸出分离出来,许多非常兴奋的状态在浸出之前会失去效率;如果把活化和浸出放在一起比较起来,在活化过程中产生的第二种稳定的状态不仅可以参与所有反应.并且渗液可用作球型磨合的增强剂,从而提高机械活化效率.然而,根据实验表,活化浸出

法对氧化锌矿的影响恰恰相反.

3.3 矿样形貌取决于活化的时间和活化的方式

不规则多边形块就是原矿物样品,而且结构较致密还不规则,干磨和湿磨引起大块不规则块开裂,造成表面不光滑,有很多小颗粒遮住,但这两种效果都不太一样,干磨90min后矿样出现了明显的大块团聚体,很多薄片状的无定型物就是湿磨后的固体颗粒表面所产生的.

3.4 活化时间、方式对矿样粒度分布的影响

原矿粒度很大,遍布都是,顶尖都不一样;干磨后粒度分布曲线左移,覆盖率变小,出现较多小于1um的粒子,且呈现两种顶尖遍布,说明干磨时由于原粒度对罐,球的粘度高等原因造成球磨覆盖率不一样;湿磨后矿样的粒度迅速变小,顶尖变得整齐一致,且覆盖率达到最小,说明浸出液的分散作用使球磨均匀.

球型磨损对矿物的碾碎作用具有明显的效果性,即刚开始的破碎尤为明显,时间增加破碎速度反而降低,如果磨损时间持续不断则会出现逆粉碎,这与文献报道一致.如干磨在15min内使矿样的中位粒径由33.412um迅速降至4.746um,若球磨时间继续增加,粒度分布曲线开始右移,出现逆粉碎现象.水磨也有相同的变化效果,唯一不一样的在于90min左右才出现逆粉碎现象,说明湿磨能有效防止分散的颗粒聚到一起,延缓逆粉碎的发生,这与采用不同方式球磨后的矿样形貌一致.

3.5 机械活化对氧化锌矿样热行为的影响

在393℃处出现失重拐点,失重急剧增加,该失重主要是 ZnCO_3 ,分解析出 CO_2 ,生成了 ZnO ,这与文献报道的结果一致.在715℃左右又有1个明显的失重拐点,为所含异极矿的羟基逸出,晶格破坏,部分形成 $\beta\text{-ZngSiO}_4$ 造成的.活化后峰位置前移,矿样失重率增加,且随球磨时间延长,分解的起始温度和终结温度都逐渐降低.这说明活化时间越长,矿样的热稳定性越低,反应活性越高,这与上面球磨时间越长矿样的浸出率越高一致.

3.6 机械活化对矿样晶体结构及物相的影响

机械活化对氧化锌矿所含各物相衍射峰强度有不同的影响,高岭石的衍射峰在球磨15min后迅速消失;石英的衍射峰强度不仅没有减弱,反而增强,这与球磨后矿样衍射峰的典型表现矛盾;与此同时, ZnCO_3 与 ZnS 则随球磨时间的增加而逐渐减弱,尤其是 ZnS 的衍射峰在球磨60min后几乎消失.

不同的活化浸出方式对晶体结构及物相组成的影响不同.与原矿相比,直接浸出所得矿渣有较为明显的 ZnS 特征峰,这与 ZnS 不易碱法浸出的报道一致;边磨边浸

所得矿渣也有ZnS的特征峰,说明该活化浸出方式在一定程度上促进ZnS的浸出,但并不明显;变化最为显著的是先磨后浸的处理方式,干磨后浸取1h,ZnS的特征峰已十分微弱,几乎消失,说明不易浸出的ZnS在干磨过程中转化成了可被浸出的物相.据文献报道,ZnS在机械活化过程中会被不同程度地氧化,生成氧化物.结合氧化锌矿的氨浸原理及活化矿样的浸出曲线,推测先磨后浸具有更好的强化效果与矿样中的ZnS在球磨过程中被氧化有关.

Kalinkina等通过球磨透辉石、镁黄长石、斜长岩等一系列含碱金属的硅酸盐发现,活化矿物会与气氛中的CO₂反应,生成新物质,据此推测,球磨后高岭石迅速消失的原因是其与CO₂发生了化学反应;Welham等发现机械活化后的钛铁矿也存在石英的衍射峰增强、钛铁矿特征峰减弱宽化的现象,与球磨对氧化锌矿的影响规律相似;ZnCO₃与ZnS的特征峰持续减弱宽化,说明球磨逐渐破坏两者的晶体结构,使之趋于非晶化和无定型化.

为计算的氧化锌矿的晶粒尺寸(D)及晶格畸变率,可知随球磨时间越长,其晶体尺寸越小,晶格畸变率越大,这与球磨促进矿物浸出的作用机理、不同球磨时间下矿物的浸出率变化一致.

机械活化提高氧化锌矿浸出率的作用主要表现在:一方面使矿样晶格产生扭曲变形,具有较高的能量,同时比表面积增大,与浸出液的接触面积增大,加快了锌矿的浸出速率;另一方面,ZnS经球磨后有部分浸出,因此,可以浸出的锌的浸出率高达108.09%.ZnS在碱性溶液中浸出主要有两个原因:含锌相在球磨过程中不断剥

离并暴露在浸出环境中,有利于氨络合浸出;球磨时发生了机械化学反应,ZnS被氧化成可浸出的物相.

4 结论

通过研究活化时间、活化方式对氧化锌矿浸出率等一系列的影响,得出如下结论:

(1)机械活化能有效强化氧化锌矿在氨水-氯化铵溶液中的浸出.当浸出液NH₄Cl浓度2.0mol/L、NH₃·HO₂浓度1mol/L、温度30℃、浸出液与浸出矿样液固比为10L/g时,未活化矿样浸出90min浸出率仅为60.08%,而活化90min矿样浸出90min的浸出率为69.36%,为可浸出含锌物相的103.97%;先磨后浸的强化效果优于边磨边浸.

(2)分析表明,球磨后的矿样发生了一系列变化,没有定形物在表面生成,颗粒尺寸细化,比表面积增大,热稳定性降低,出现大量的晶格缺陷.此时颗粒处于高能态,具有很高的反应活性,宏观上表现为加快了矿样的反应速度、提高了锌的浸出率.

(3)活化前后、浸出前后氧化锌矿的XRD分析表明,干磨后矿样的衍射峰表现出不同的变化趋势,高岭石的衍射峰迅速消失,石英衍射峰反常增强,而含锌物相ZnCO₃与ZnS的特征峰则随着球磨时间的增加而逐渐减弱.

参考文献:

- [1]伍凌,陈嘉彬,钟胜奎,等.机械活化-盐酸常压浸出钛铁矿的影响[J].中国有色金属学报,2015,25(1):9.
- [2]刘娟,张一敏,黄晶,等.机械活化对石煤物化性质及提钒浸出的影响[J].稀有金属,2014,38(1):8.