

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.03.028

氧化锌矿浸出锌的优化实验研究

黄平^{1,2}, 李来才³, 张远¹

(1. 攀枝花学院, 攀枝花 617000; 2. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 攀枝花 617000;
3. 四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610068)

摘要: 采用响应曲面法(Response Surface Methodology, RSM), 选取 Quadratic 模型, 进行了 Box-Behnken 实验设计优化在 NH_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O 体系浸出氧化锌矿的实验工艺参数, 建立了回归方程. 回归分析模型的“Prob>F”值为 0.0023, 小于 0.05, 模型模拟精度高, 回归方程的全体自变量与因变量之间是显著的, 回归方程可信. 模型分析发现, 液固比、浸出温度、浸出时间三个因素对锌的浸出率影响较为显著, 对响应面和等高线图进行分析, 液固比和浸出时间的交互作用较为显著. RSM 法优化最佳浸出实验参数液固比 12.81、浸出温度 30 °C、浸出时间 4.15 h、总氨浓度 7.5 mol · L⁻¹, 预测浸出率 86.2%. 综合考虑操作的可行性, 在采用 NH_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O 体系浸出氧化锌矿工艺中, 选取液固比 13、浸出温度 30 °C、浸出时间 4 h、总氨浓度 7.5 mol · L⁻¹, 测得浸出率为 86.0%, 与理论预测值相比误差为 0.23%.

关键词: 响应曲面法; 优化; 氧化锌矿; 交互作用

中图分类号: TF803.21

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2017)03-0595-05

Optimization experiment study of leaching zinc from zinc oxide ore

HUANG Ping^{1,2}, LI Lai-Cai³, ZHANG Yuan¹

(1. Panzhihua University, Panzhihua 617000, China; 2. Sichuan province Key Laboratory of Vanadium & Titanium Resource Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, China;
3. College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China)

Abstract: Adopting RSM(Response Surface Methodology) and selecting Quadratic model, the Box-Behnken experimental design is conducted to optimize the process parameters of Zinc Oxide Ore Leaching experiments in NH_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O system and establish a regression equation. “Prob>F” value of the regression analysis model is 0.0023, less than 0.05. So the model of high precision. All the independent variables and the dependent variables of the regression equation are significant, and the regression equation is credible. Model analysis found that three factors, liquid-solid ratio, leaching temperature, leaching time is significant to zinc leaching rate. Response surface and contour plots were analyzed and it is found that the interaction of liquid to solid ratio and leaching time are more significant. RSM optimized experimental parameters are ,leaching liquid to solid ratio of 12.81, leaching temperature of 30 °C, leaching time of 4.15 h, total ammonia concentration of 7.5 mol · L⁻¹ and the predicted leaching rate is 86.2%. Considering the feasibility of the operation, in the zinc oxide ore leaching process employing NH_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O system, parameters are selected as, the liquid to solid ratio of 13, leaching temperature 30 °C, extraction time 4 h, the

收稿日期: 2016-03-04

基金项目: 钒钛资源综合利用四川省重点实验室(2013ZD-02)

作者简介: 黄平(1969-), 女, 四川邻水人, 副教授, 主要研究方向湿法冶金. E-mail: huangping1969@163.com.

通讯作者: 李来才. E-mail: 601201755@qq.com

total ammonia concentration of $7.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The leaching rate is 86.0% after measurement with an error of 0.23%, compared with the theoretical prediction.

Keywords: Response Surface Methodology(RSM); Optimization; Zinc oxide ore; Interaction

1 引言

锌是主要应用于镀锌和电池工业的有色金属,主要以硫化锌矿为原料冶炼金属锌,采用传统的浮选技术可以很容易地将硫化矿与脉石分离,实现浮选富集^[1]. 随着经济的不断发展,锌的消耗也达到较高的水平,伴随着硫化锌矿资源的枯竭,氧化锌矿的开发利用越来越受到重视^[2]. 氧化锌矿是硫化锌矿经过长期氧化风化的产物,含锌物相主要有菱锌矿、异极矿及硅酸锌. 氧化锌矿分布于世界各地,储量较大的国家有中国、巴西、澳大利亚、泰国、纳米比亚和土耳其等国,我国氧化锌矿主要分布的地区是西南和西北. 目前,工业上采用的大多是以硫酸为浸出剂直接处理氧化锌矿,使得锌以硫酸锌的形式进入溶液中,比较成熟的工艺有 Vieille-Montagne、中和凝聚法以及 Radina 法^[3]. 而采用酸性溶剂^[4-8]处理氧化锌矿将使大量碱性脉石和硅酸盐被溶出,不仅耗酸量巨大、而且矿浆的液固分离困难. 除酸性浸出外,现在研究较多的还有 NaOH 碱性^[9]浸出,氨水^[10-12]、铵盐以及氨-铵盐等氨性体系^[13-22]氨-铵盐体系主要有:氨-碳铵、氨-碳酸氢铵、氨-硫酸铵、氨-氯化铵体系.

RSM 是一种将数学和统计方法结合起来的分析方法^[23,24],用于对多个感兴趣的响应值受变量及多个变量(因素)交互作用影响的问题进行建模和分析,通过优化工艺参数,以优化响应值. RSM 系采用多元二次线性回归方法作为函数估计的工具,将多因素实验中因素与指标的交互作用用多项式进行拟合,以此得到对函数的响应曲面和等高线进行分析,进而研究因素与响应曲面、因素与因素之间的交互作用. 该方法异于单因素和正交实验设计,克服上述两种方法分析精度和预测度有限的缺点. 随着软件及数据处理技术的发展,RSM 已在生物、化工、冶金和材料等领域有着广泛的应用^[25,26]. 本文采用 Quadratic 模型,据此模型进行了 Box-Behnken 实验设计,优化在 $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系浸出

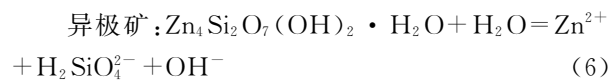
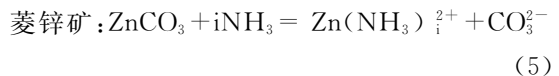
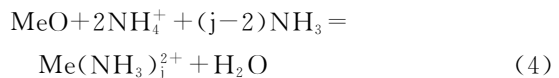
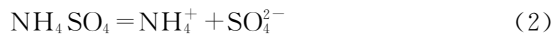
氧化锌矿的实验参数,RSM 分析比较实验确定液固比、浸出温度、浸出时间、总氨浓度四个因素下氧化锌矿中锌的浸出率,确定最佳工艺条件的水平范围,以期得到较高的浸出率,进而为氨法处理氧化锌矿提供一定的参考和理论依据.

2 实验结果与分析

2.1 实验原理

根据锌氨配合物冶金原理^[20],在浸出的过程当中,锌的含锌物相如锌的氧化物、锌的碳酸锌形成 $\text{Zn}(\text{II})-\text{NH}_3$ 配位离子而进入浸出溶液中,Cu、Ni、Co 以及 Cd 等金属元素均进入溶液,绝大部的 Fe、Mn、Pb 等元素不进入溶液而留在渣中.

实验所用的氧化锌矿在 $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 氨性体系氨配位反应如下所示:



氧化锌矿中的菱锌矿和异极矿与氨配位,形成锌氨配合物到浸出液. 铁、硅、铅、锰等均不溶解与锌分离而进入渣相,与脉石分离,浸出过程完成后过滤,氧化锌矿中的硅元素以晶体 SiO_2 进入渣相.

2.2 实验原料

实验所用物料为西南某地氧化锌矿,矿样大部分为砂状,部分为块状. 经球磨机磨细、筛分处理至 $-150 \mu\text{m}$,再将 $-150 \mu\text{m}$ 的矿样进行研磨并筛分得到不同粒度的矿样,并将矿样进行干燥(恒温 $80 \text{ }^\circ\text{C}$),烘干至恒重以备实验所用.

表 1 氧化锌矿的成分

Tab.1 Chemical composition of zinc oxide ore

Element	Zn	Fe	Al	S	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	As ₂ O ₃
Content/%	12.58	13.13	2.60	0.63	34.81	6.2	1.17	0.51	0.47

实验所用氧化锌矿的X射线衍射分析见图1。由图1可见,矿样中的锌主要以菱锌矿($ZnCO_3$)和异极矿($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$)的形式存在,此外含有少量闪锌矿(ZnS);铁主要以针铁矿($FeOOH$)的形式存在;其它主要成分是 SiO_2 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Al_2O_3 等。烘干后的矿样元素分析,结果如表1,矿样锌含量比较低,含量较高的元素有硅、铁,还有部分的钙、铝、镁、硫等元素。化学分析结果与XRD检测结果基本相对应。

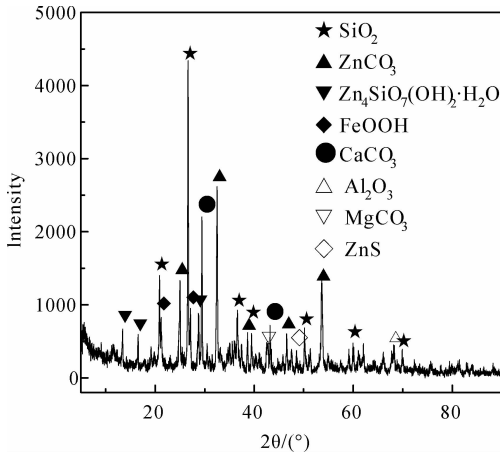


图1 氧化锌矿的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of zinc oxide ore

2.3 实验方法

实验采用恒温加热磁力搅拌器作为加热装置,选择1000 mL平底三口瓶作为反应容器,将其置于水浴锅,水浴锅通过加热磁力搅拌器进行加热和温度控制。浸出实验将新配置好的 $NH_3 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ 浸出剂装入三口瓶,当反应温度达到实验所需温度时,先调整好搅拌器的搅拌速度,速度稳定后加入称量好的的矿样。控制相应的实验参数进行浸出,实验结束固液分离采用循环水式真空泵进行抽滤,并分别测定浸出液及浸出渣中的锌含量,通过计算确定浸出率。

2.4 分析与测试

采用日本日立公司的Z-2310型的原子吸收光谱仪测定氧化锌矿和浸出渣中锌、铁、硫等元素的含量;EDTA化学滴定法测定浸出液中锌浓度,并据此计算浸出率,还测定了浸出渣的锌含量;采用日本理学公司D/AX-2200型X射线衍射仪对样品进行物相分析,扫描速率 $4^\circ/\text{min}$,扫描范围 $0\sim 90^\circ$ 。

2.5 响应曲面法实验设计

实验设计以氧化锌矿中锌的浸出率(%)Y为响应值,通过前期的实验探索确定实验的四个因素分别是 X_1 -液固比、 X_2 -浸出温度、 X_3 -浸出时间、

X_4 -总氨浓度。每个因素取三个水平。实验以锌的浸出率最大为优。实验的固定条件:氨/铍比为1;粒度($48\sim 74\ \mu\text{m}$);搅拌速度 $300\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。实验因素水平和编码见表5.2。

表2 实验因素与水平

Tab.2 Experiment variables and levels

代码	因素	单位	水平		
			-1	0	1
X_1	液固比	$\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	5	10	15
X_2	浸出温度	$^\circ\text{C}$	30	40	50
X_3	浸出时间	h	1	3	5
X_4	总氨浓度	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	7.5	8.5	9.5

2.6 响应曲面法设计结果

通过响应曲面法设计了29组实验,按照所设计的实验进行浸出,实验结果浸出率见表3,回归方程系数显著性检验见表4。利用响应曲面的方差分析对模型的作用因子和精确度的影响显著性进行了全面深入分析。通过对“Prob>F”值的分析,说明该模型的可信度。对于该模型,认为,当“Prob>F”值大于0.10时,则该模型的精确度低,可信度不高,因素对响应值的影响不显著;当“Prob>F”值小于0.05时,模型的精确度高,可信度也较高,该因子对响应值影响显著。

表3 响应曲面设计与结果

Tab.3 Scheme and experimental results of the response surface

实验 序号	X_1 -液固比 /($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	X_2 -浸出 温度/ $^\circ\text{C}$	X_3 -浸出 时间/h	X_4 -总氨浓度 /($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Y-浸出 率/%
1	10	40	3	8.5	80.5
2	10	40	5	7.5	79.4
3	10	40	1	9.5	78.4
4	10	40	3	8.5	79.4
5	10	40	3	8.5	80.3
6	10	30	3	9.5	82.0
7	5	30	3	8.5	79.5
8	10	40	3	8.5	83.5
9	10	50	5	8.5	84.1
10	5	40	5	8.5	78.1
11	10	40	5	9.5	82.9
12	20	40	3	9.5	84.7
13	10	50	3	7.5	85.8
14	15	40	1	8.5	80.3
15	15	40	5	8.5	85.6
16	5	40	1	8.5	75.5
17	10	30	3	7.5	84.7
18	5	40	3	9.5	81.7
19	10	40	3	8.5	83.8
20	15	30	3	8.5	84.7
21	10	30	1	8.5	80.3
22	10	50	3	9.5	85.2
23	15	50	3	8.5	84.7
24	5	50	3	8.5	81.6
25	10	40	1	7.5	76.7
26	10	30	5	8.5	82.9
27	10	50	1	8.5	82.1
28	5	40	3	7.5	77.8
29	15	40	3	7.5	85.6

由表 4 可看出,模型的“Prob>F”值为 0.0023,小于 0.05,模型模拟精度高,所以回归方程的全体自变量与因变量之间是显著的,回归方程可信。

在实验参数范围及上述模型中,结果显示一次项 X_1 , X_2 , X_3 高度显著, X_4 不显著;二次项 X_2^2 , X_3^2 对锌浸出率的影响较为显著;其中 $X_1 > X_3 > X_2 > X_4$, 即液固比>浸出时间>浸出温度>总氨浓度。

表 4 方差分析结果

Tab. 4 The results of variance analysis

方差模型	平方和	自由度	均方	F 值	显著水平
Model	197.93	14	14.14	5.06	0.0023
X_1	82.16	1	82.16	29.4	< 0.0001
X_2	7.36	1	7.36	2.63	0.1269
X_3	32.34	1	32.34	11.57	0.0043
X_4	2	1	2	0.72	0.4117
$X_1 X_2$	1.1	1	1.1	0.39	0.5401
$X_1 X_3$	1.82	1	1.82	0.65	0.4329
$X_1 X_4$	5.76	1	5.76	2.06	0.1731
$X_2 X_3$	0.09	1	0.09	0.032	0.8602
$X_2 X_4$	1.1	1	1.1	0.39	0.5401
$X_3 X_4$	0.81	1	0.81	0.29	0.5988
X_1^2	0.095	1	0.095	0.034	0.8566
X_2^2	28.72	1	28.72	10.28	0.0063
X_3^2	21.21	1	21.21	7.59	0.0155
X_4^2	1.73	1	1.73	0.62	0.4443
残差	39.13	14	2.79		
失拟误差	22.99	10	2.3	0.57	0.7857
纯误差	16.14	4	4.04		
综合	237.05	28			

2.7 浸出模型的建立

根据表 4 的实验结果,通过 design expert7.0 软件,采用 Quadratic 模型,对液固比、浸出温度、浸出时间和总氨浓度各个影响因子以及之间的相互作用对氧化锌矿中锌的浸出率的影响作用进行分析,得到了锌浸出率的多项回归方程如下:

$$Y = 81.50 + 2.62 X_1 + 0.78 X_2 + 1.64 X_3 + 0.41 X_4 - 0.53 X_1 X_2 + 0.68 X_1 X_3 - 1.20 X_1 X_4 - 0.15 X_2 X_3 + 0.53 X_2 X_4 + 0.45 X_3 X_4 - 0.12 X_1^2 + 2.10 X_2^2 - 1.81 X_3^2 + 0.52 X_4^2$$

X_1 为液固比, X_2 为浸出温度, X_3 为浸出时间, X_4 为总氨浓度。

浸出率的预测值与实验值的对比图和浸出率残差正态概率图,如图 2 所示。

由图 2(a)可知,浸出实验得到的锌的浸出率数据点,较为均匀的分布在模型模拟所得出来的锌浸出率预测值周围,说明所选模型能够较好的反映影响锌浸出率的自变量与因变量间的关系。在残差正态概率图中,残差代表实际的响应值与模型的预测值之间的差值,由图 2(b)可知,浸出实验得到浸出率的实验值与模型的预测值之间的差值集中分布在 -2.0 和 2.0 之间,表明模型的精确性良好,残差均匀的分布在直线上及两侧,说明实验残差分布在正常范围内。

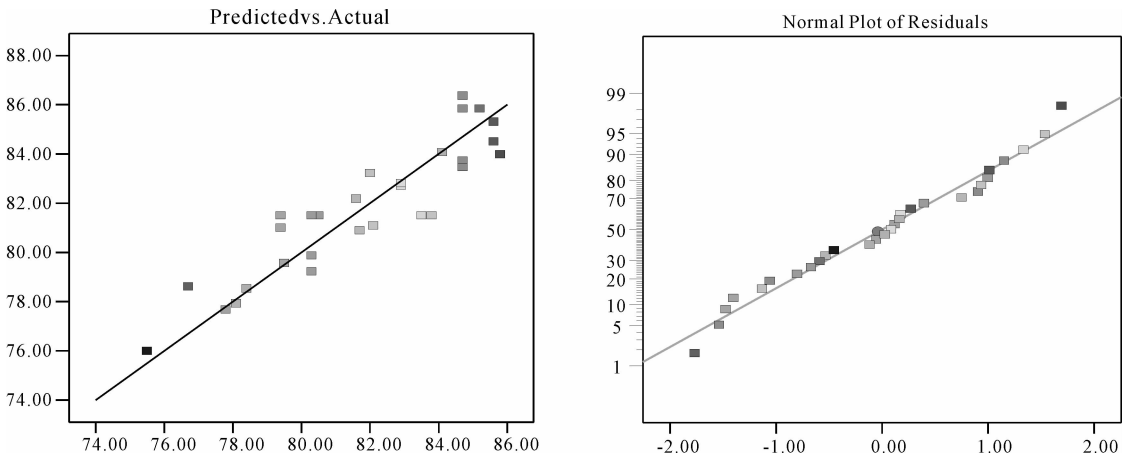


图 2 (a) 浸出率实验值与预测值对比图 (b) 浸出率残差正态概率图

Fig. 2 (a) Leaching rate value and the predicted value contrast figure, (b) leaching rate of residual normal probability graph

2.8 优化后的最优浸出条件

通过响应曲面软件,综合考虑 X_1 —液固比(5~15); X_2 —浸出温度(30~50 °C); X_3 —浸出时间(1~5 h); X_4 —总氨浓度(7.5~9.5 mol/L), 四个因子与响应值氧化锌矿中锌的浸出率的作用关系,

及四个因子之间的相互作用强度,通过多项回归方程模型的模拟和预测功能,给出 NH_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O 氨性体系浸出本实验用氧化锌矿最佳浸出条件和对应的响应值. 响应曲面预测的最佳浸出条件与响应值如表 5 所示。

表5 响应曲面预测的较佳浸出条件与响应值

Tab.5 Better leaching conditions of response surface prediction and the response values

影响因素	液固比/(L/S)	浸出温度/℃	浸出时间/h	总氨浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	浸出率/%
技术参数	12.81	30	4.15	7.5	86.2

为检验 RSM 法的可靠性,采用上述实验条件进行浸出实验,并考虑实际操作,相关参数进行修正:液固比 13、浸出温度 30℃、浸出时间 4 h、总氨浓度 $7.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,浸出后测得浸出率为 86.0%,与理论预测值相比误差为 0.23%。因此,采用 RSM 法优化浸出条件参数准备可靠,可信度高。

3 结论

(1)通过 RSM 法建立模型,设计实验优化在 $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系浸出氧化锌矿提取锌的实验参数。回归分析模型的“Prob>F”值为 0.0023 即小于 0.05,说明该模型模拟精度高,回归方程的全体自变量与因变量之间是显著的,回归方程可信。

(2)模型分析发现,因素对锌浸出率影响程度排序为液固比>浸出时间>浸出温度>总氨浓度,其中液固比、浸出温度、浸出时间三个因素对锌的浸出率影响较为显著;对响应面和等高线图进行分析,液固比和浸出时间的交互作用较为显著。

(3)RSM 法优化最佳浸出实验参数液固比 12.81、浸出温度 30℃、浸出时间 4.15 h、总氨浓度 $7.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,预测浸出率 86.2%。综合考虑操作的可行性,在采用 $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系浸出氧化锌矿工艺中,选取液固比 13、浸出温度 30℃、浸出时间 4 h、总氨浓度 $7.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,测得浸出率为 86.0%,与理论预测值相比误差为 0.23%。

参考文献:

[1] 陈薇,童雄. 浮选闪锌矿和铁闪锌矿的捕收剂研究现状及进展[J]. 国外金属矿选矿, 2007, 44: 25.

[2] 夏志美,杨声海,唐谟堂,等. MACA 体系中循环浸出低品位氧化锌矿制备电解锌[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23: 3455.

[3] 陈家镛,杨守志,柯家骏. 湿法冶金手册[M]. 北京:冶金工业出版社, 2005: 745.

[4] 林祚彦,华一新. 高硅氧化锌矿硫酸浸出的工艺及机理研究[J]. 有色金属:冶炼部分, 2003, 5:9.

[5] 李存兄,魏昶,樊刚,等. 高硅氧化锌矿加压酸浸处理[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19:1678.

[6] 贺山明,王吉坤,阎江峰,等. 高硅氧化铅锌矿加压酸浸中锌的浸出动力学[J]. 中国有色冶金, 2011, 40: 63.

[7] 陈永海,覃文庆,黄红军. 高硅氧化锌矿酸浸脱硅过程研究进展田[J]. 湖南有色属, 2005, 21: 14.

[8] 贺山明,王吉坤,彭建蓉. 高硅氧化锌矿加压酸浸中硅的行为研究[J]. 有色金属:冶炼部分, 2010, 6: 9.

[9] 刘三军. 氧化锌矿的碱法浸出研究[J]. 矿产保护与利用, 2004, 4: 39.

[10] Volcovinschi G, Oros V. Proeedeu de prelucrare a concentrator complexe oxidice pe cale hidrometalurfica [P]. European Patent: RO76702, 1981-05-30.

[11] Volcovinschi G, Keseru M. Procedeu de prelucrare a concentrator complexe oxidic [P]. European Patent: RO75919, 1981-04-20.

[12] Hashimoto T. Separation of Zn from material containing zinc and lead [P]. Japanese Patent: JP63047342, 1988-02-29.

[13] Campbell T P. The electrolysis of ammoniacal zinc carbonate Solutions [J]. Transactions of the American Electrochemical Society, 1924, 46: 9.

[14] 仇芳俊,谢颂明. 氨法超细活性氧化锌工艺的中试[J]. 无机盐工业, 2003, 35: 34.

[15] 蒋崇文,罗艺,钟宏. 氧化锌矿氨-碳酸氢铵浸出制备氧化锌工艺的研究[J]. 精细化工中间体, 2010, 40: 53.

[16] 赵廷凯,唐谟堂,梁晶. 制取活性锌粉的 $\text{Zn(II)-NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系电解法[J]. 中国有色金属报, 2003, 13: 774.

[17] 唐谟堂,张鹏,何静. $\text{Zn(II)-NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系浸出锌烟尘[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2007, 35: 867.

[18] 廖亚龙,彭志强,周娟. 高砷烟尘中砷的浸出动力学[J]. 四川大学学报:工程科学版, 2015, 47: 2000.

[19] 李谦. 氧化锌矿按盐浸出动力学的研究[D]. 硕士学位论文. 贵州:贵州工业大学, 2000.

[20] 杨声海. $\text{Zn(II)-NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 体系制各高纯锌理论及应用[D]. 中南大学博士论文,长沙:中南大学, 2003.

[21] 张保平,唐谟堂,杨声海. 氨法处理氧化锌矿制取电锌[J]. 中南工业大学学报, 2003, 34: 519.

[22] 曹华珍,郑国渠,支波. 氨络合物体系电积锌的阴极过程[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15: 655.

[23] Montgomery D C. Design and analysis of experiments [M]. Hobken: John Wiley & Sons, 2008.

[24] Mohapatra S, Pradhan N, Mohanty S, et al. Recovery of nickel from lateritic nickel ore using *Aspergillus niger* and optimization of parameters [J]. Miner Eng, 2009, 22: 311.

[25] 唐谟堂. 配合物冶金理论与技术[M]. 长沙:中南大学出版社, 2011: 198.

[26] 李真金,任丹,苏文涛,等. L-乳酸高产菌选育及其发酵条件的优化[J]. 四川大学学报:自然科学版, 2011, 48: 675.