

机械活化强化矿物浸出过程的研究进展

姚金环^{1,2}, 黎铨海¹, 潘柳萍¹, 李志强¹

(1. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004;

2. 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西桂林 541004)

摘要:综述了近10年来国内外关于机械活化强化矿物浸出的研究工作,包括机械活化对矿物原料性质的影响,对强化矿物浸出的效果及作用机理,强化矿物浸出反应动力学。最后对机械活化的研究发展前景进行了展望。

关键词:机械活化;矿物;浸出;反应动力学

中图分类号:TF111.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)07-0012-04

Research progress in mineral leaching enhanced by mechanical activation

YAO Jin-huan^{1,2}, LI Xuan-hai¹, PAN Liu-ping¹, LI Zhi-qiang¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Research progress in mineral leaching enhanced by mechanical activation in the recent ten years is reviewed. The influence of mechanical activation on the physical chemical properties of the mineral, the positive effect of mineral leaching and leaching kinetics, is introduced. The development trends of mechanical activation are proposed as well.

Key words: mechanical activation; mineral; leaching; kinetics

目前,从矿物中回收有价金属广泛采用湿法冶金技术。然而,在整个湿法冶金流程中浸出过程往往决定着有价金属最终回收率和整个流程的经济性,因此对这一过程进行强化引起了人们的特别关注。过去人们主要采用高温、高压、高浸出剂浓度和用量、强搅拌的“三高一强”的强化方法^[1]。这些方法在一定程度上可以提高浸出过程的浸出率,但存在操作条件苛刻、对设备要求高、原材料消耗大、污染大、能耗高等缺点,而不能更好地适应现代化的发展要求。随着科学技术的发展,人们不断开发出新的强化浸出过程的方法,主要有机械活化、磁场强化、超声波强化等。其中,机械活化以其独特的优点备受关注。机械活化是指固体物质在摩擦、碰撞、冲击、剪切等机械力的作用下,使晶体结构及物化性能发生改变,使部分机械能转变成物质的内能,属于机械化学的范畴^[2]。

国内外学者对于机械活化强化矿物湿法浸出做了大量的研究工作,包括矿物被机械活化以后结构、粒度、比表面积、热稳定性、表面化学成分等性质的变化研究,机械活化对矿物浸出性能的影响以及对矿物浸出动力学的影响等多个方面。本文将近10

年来有关这些方面的研究进展情况做一综述。

1 对矿物原料性质的影响

由于在相同的浸出条件下,矿物浸出效果的好坏与矿物本身的性质有关。因此,研究者为了弄清机械活化强化浸出的作用机理,一般从研究机械活化所能导致的矿物原料性质变化入手。现代测试与表征手段的不断进步为机械活化矿物原料的性质研究提供了强有力的技术保障。

1.1 粒度变细和比表面积增加

矿物机械活化时,由于受到机械力的作用,在活化的初期,矿物原料的粒度降低,比表面积增大,从而导致表面能增加。当粒度降到足够小时,在范德华力的作用下,质点开始附着聚集而导致粒度增大,随着活化的持续进行,粒度的变化减小,最终达到一个平衡状态,即粒度和比表面积不再随着活化时间的延长而变化,此时由比表面积增大而产生的表面能也趋于一个定值。机械活化前后矿物原料的粒度和比表面积的变化情况通常采用粒度分析仪和 BET 比表面积测定仪等设备进行测定,以便获得粒度分布曲线及中间粒度 $d_{0.5}$ 、比表面积 S_c 等参数。

收稿日期:2011-03-07

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51064002)

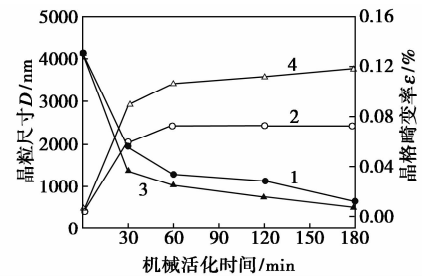
作者简介:姚金环(1980-),女,讲师,博士生,研究方向为无机化工与化工冶金,15978159161, yaojinhuan@126.com;黎铨海(1958-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为无机化工与化工冶金,通讯联系人,0771-3272702, xuanhli@gxu.edu.cn。

Baláz 等人^[3]在研究机械活化对硫砷钢矿表面性质影响时,通过测定不同活化时间下硫砷钢矿的比表面积发现,随着活化时间的增加,颗粒的比表面积增大,当物料在磨机转速为 1 000 r/min 时活化 60 min,其比表面积是未活化样品的 14 倍。众多研究表明,机械活化初期,由比表面积增大而产生的表面能是机械活化储能增大、反应活性提高的一个重要原因。

1.2 晶体结构的变化

在机械力的作用下,晶体的表面会不断形成缺陷,导致表面电子受力被激发产生等离子、表面键断裂引起表面能量变化、表面结构趋于无定形化。随着机械力的持续作用,矿物的晶体结构也会发生多种变化,包括晶格缺陷、晶格畸变、晶型转变、结晶程度降低甚至非晶化等。矿物原料结构的变化通常采用 X 射线衍射法(XRD)加以判定。首先通过 XRD 谱图分析其物相,判断活化过程中是否有新相生成;其次通过衍射线可以计算晶粒大小 D 、晶格畸变率 ε 、结晶度 X 、无序化程度 A 等参数,通过这些参数评价机械活化对矿物结构破坏程度。另外也可以用红外吸收光谱法和穆斯堡尔谱法简单地说明被活化矿物结构的破坏情况。司伟等人^[4]利用 XRD 对机械活化前后镍铁尾矿进行了表征,发现未处理镍铁尾矿中主要矿物是镁橄榄石 Mg_2SiO_4 和磁铁矿 Fe_3O_4 。随着活化的进行,镁橄榄石主要晶面(112)的衍射峰向低角度移动,同时磁铁矿晶面(511)的衍射峰强度降低,衍射峰弥散,半峰宽变大,样品晶格结构产生一定程度的无序化。镍黄铁矿机械活化预处理不同时间后,通过 XRD 衍射线计算无序化程度 A 发现,活化时间越长 A 值越大,当活化时间 $t_M = 60$ min, $A = 60\%$ 。而活化时间 $t_M > 30$ min 时,比表面积已不再增加,说明延长活化时间,无定化程度是影响镍黄铁矿反应活性的主要原因^[5]。Yuan 等人^[6]在研究干磨和湿磨 2 种活化方式对异极矿结构的影响时,由 XRD 分析发现,干磨和湿磨均使矿样的衍射峰宽化,强度下降,晶粒尺寸 D 降低,晶格畸变率 ε 增大,且均随球磨时间的增加更加明显。说明晶体的有序结构在机械力作用下遭到破坏。但是两者

的效果不尽相同,如图 1 所示,湿磨对晶粒大小、晶格畸变的影响更加明显,因此浸出效果更好^[6]。在相同条件下,湿磨时锌的浸出率要比干磨时提高 2%~4%。从前人的研究发现,机械活化过程中结构的变化是导致机械活化储能增大、反应活性提高的主要原因。



1,2—干磨;3,4—湿磨

图 1 异极矿晶粒尺寸 D 和晶格畸变率 ε 随活化时间和活化方式的变化

1.3 其他性质的变化

伴随颗粒粒度减小、比表面积增大和晶体结构发生变化的同时,矿物的其他一些性质也会发生变化,如热稳定性、矿物在机械力作用下诱发化学反应而导致矿物表面化学成分变化等。利用差式扫描量热法(DSC/DTA)可以对矿物原料的热稳定性进行研究。曹琴园等人^[7]报道了利用热重分析(TG)和差式量热扫描(DSC)研究机械活化前后异极矿热稳定性的变化。结果发现,机械活化异极矿的热重曲线与未活化的矿样具有相似的变化规律,但各阶段的质量损失起始温度左移,质量损失率有所增加。说明球磨使矿物的热稳定性降低,反应活性提高,各阶段反应在较低的温度下即可进行。DSC 结果显示,机械活化后的矿样,由于在球磨过程中伴随晶体结构的破坏而导致吸热峰峰值下降。姚金环等人^[8]通过 DSC 研究了硬锌渣机械活化前后热稳定性的变化,发现搅拌磨机械活化 60 min 以后,DSC 曲线上的吸热峰出峰温度向低温迁移,由未活化时的 420℃ 迁移至 367℃,表明机械活化矿物热稳定性下降,反应活性提高。

机械活化还可能使某些矿物在活化过程中发生

(上接第 11 页)

[21] 刘彩芳. 水煤浆添加剂及工业废液与煤种的适配规律研究[D]. 杭州:浙江大学,2007.

[22] Zhou Mingsong, Kong Qian, Pan Bing, et al. Evaluation of treated black liquor used as dispersant of concentrated coal-water slurry

[J]. Fuel, 2010, 89(3): 716-723.

[23] 王世荣,李高翔,刘东志,等. 表面活性剂化学[M]. 北京:化学工业出版社,2005.

[24] 朱雪丹,张光华,来智超,等. 两性聚羧酸系水煤浆分散剂的合成及性能研究[J]. 选煤技术, 2010, 2(1): 20-23. ■

化学反应而导致矿物原料表面化学成分发生变化,这些变化通常可以利用电子探针、红外吸收光谱(IR)、X-射线光电子能谱(XPS)、XRD 等相结合的方法进行研究。Mulak 等人^[9]利用现代先进的测试手段 XRD、电子探针、SEM 和 IR 对机械活化前后的针硫镍矿的形貌和表面的化学成分进行了研究。结果发现,机械活化使针硫镍矿颗粒破碎瓦解成很多的小颗粒,产生了大量新鲜表面;机械活化过程中部分 S^{2-} 转化为 SO_4^{2-} ,且随着活化时间的增加, SO_4^{2-} 的量增大;活化样品浸出性能提高归因于机械活化导致的晶体结构缺陷和矿物表面化学成分的变化。机械活化同样可以使毒砂表面发生氧化生成硫酸盐。该硫酸盐易溶于浸出剂中而加速毒砂在初始阶段的浸出速率^[10]。

有关机械活化前后矿物原料性质变化的研究工作很多,这些工作为进一步探寻机械活化强化矿物浸出机理提供了依据。然而上述提到的这些性质的变化并非在所有机械活化矿物过程中都显著存在,它与机械力的施加方式、机械活化时间、机械活化的环境、能耗以及矿物的种类、粒度、物化性质等密切相关^[6,11]。

2 对矿物浸出性质的影响

近 10 年来,人们把机械活化引入到多种矿物的浸出过程中,得到了非常满意的结果。机械活化的引入使得许多在常规下进行很慢的反应得以加快,使许多在苛刻条件下进行的反应能在较为缓和的条件下进行。赵中伟等人^[12]针对氧化锌矿综合利用工艺的现状和不足,提出难选高硅型氧化锌矿机械活化碱法浸出的新工艺。在实验确定的最佳条件下边活化边反应,锌的浸出率达到 95.1%,硅的浸出率为 45.5%。黎铨海等人^[13-15]采用机械活化的方法强化各种含钢物料中钢的湿法浸出,研究结果发现其强化效果非常好,钢的浸出率均可提高 20% 以上。李春等人^[16]对滚筒球磨、行星球磨和搅拌球磨不同设备机械活化攀枝花钛铁矿及其浸出反应进行了研究,发现 3 种磨均能强化钛铁矿的浸出,但搅拌磨的强化幅度优于行星磨和滚筒磨,经搅拌磨、行星磨和滚筒磨活化的样品,反应 2 h,钛的浸出率分别为 71.2%、37.5% 和 25.7%。他们认为机械活化强化钛铁矿浸出的原因与其在 c 轴方向的显微应变有直接的关系, a 轴和 b 轴方向的变化似乎对浸出影响较小。搅拌磨更能强化钛铁矿浸出的原因是其能产生更细小、表面活性更高的颗粒以及钛铁矿在 c

轴方向有更大的显微应变。王越等人^[17]把机械活化技术引入到氰化浸金中,当磨浸 1 h 后再常规搅拌浸出 12 h,金浸出率达到了 93% 以上,比常规搅拌浸出提高了 68%。Zhao 等人^[18]在 $HNO_3-H_2SO_4$ 酸性溶液中机械活化强化浸出毒砂。当浸出 20 min 时,活化的毒砂的浸出率从未活化时的 2% 提高到 80%~100%。Zhao 等人^[19]在相同的活化条件下分别对机械活化 40 min 的黄铁矿和辉钼矿的浸出过程进行了研究。结果发现,对于层状结构的辉钼矿在 $HNO_3-H_2SO_4$ 溶液浸出过程中的表观活化能比未经过活化处理的辉钼矿降低了 6 kJ/mol,而对于各向同性的黄铁矿浸出的表观活化能降低了 18.3 kJ/mol。他们从这 2 种矿的晶体结构不同入手,分析了机械活化作用效果差异的原因。对于各向异性的辉钼矿可以通过层间滑移中和机械活化作用。而黄铁矿是各向同性的且没有解理面,机械活化只会引起化学键和晶体结构的破坏,产生大量的晶格缺陷。这些缺陷使得黄铁矿晶体的部分或全部原子脱离最初的化学稳定状态。因此更多的机械能被吸收并存储起来。Zhang 等人^[20]利用机械活化改善铬铁矿在熔融 NaOH 中铬的提取率。当铬铁矿在行星磨中活化 10 min,然后在 NaOH 中浸出 200 min,铬的提取率达到了 97%,而未活化的铬铁矿仅为 34%。分析原因发现,活化 10 min 的铬铁矿中间粒度大小由 39.2 μm 降至 3.7 μm 。通过 Jade 软件分别计算得到活化 10 min 和 45 min 的铬铁矿的晶格变形率为 0.00654% 和 0.01005%。因此,机械活化的强化作用主要是粒度变细以及晶格变形。Achimovičová 等人^[21]发现机械活化对辉锑铁矿、硫锑铅矿、辉锑锡铅矿在硫化钠碱液中选择性浸出锑具有积极的作用。众多的研究表明,机械活化强化矿物浸出的原因在于机械活化矿物结构和性质的变化,导致机械储能增加,反应活性增强。

3 对矿物浸出反应动力学的影响

机械活化对矿物浸出动力学的影响主要体现在反应表观活化能 E_a 和反应级数 n 降低,从而说明机械活化矿物浸出反应对温度和浸出剂浓度的依赖性降低。在大多数的浸出动力学的研究中,动力学模型参数使用下列方法求取:首先选择一个合适的反应模型 $F(\alpha) = kt$ 线性化实验数据。其中 α 表示矿物在时间 t 内浸出的质量分数;函数 $F(\alpha)$ 与浸出反应的控制机理以及参加反应的矿物的大小和形状有关^[22]。然后根据斜率 k 和阿累尼乌斯公式求

E_a ,并进一步求 n 。现将近 10 年来机械活化强化矿物浸出的动力学研究结果汇总成表 1。

表 1 机械活化强化矿物浸出的动力学研究

矿物名称	活化设备	活化时间/ min	$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$
毒砂 ^[18]	行星磨	0,10,20	54.5,39.0,34.0
黄铁矿 ^[19]	行星磨	0,10,20,40	68.9,57.7,56.6,50.6
辉钼矿 ^[19]	行星磨	0,10,20,40	72.5,69.7,68.7,66.5
辉铋铁矿 ^[21]	高能行星磨	20	0.11,6.78
黝铜矿 ^[23]	高能行星磨	40	111
脆硫铋铅矿 ^[23]	高能行星磨	8	141
硫砷铜矿 ^[23]	高能行星磨	15	182
磁黄铁矿 ^[24]	振动磨	0,10,20,40	133,33,26,25
钛铁矿 ^[25]	滚筒球磨机	0,20,40、 60,120	55.7,33.1,31.4,29.4、 23.7
高岭土残渣 ^[26]	行星磨	0,240	43,24

4 结论与展望

近 10 年来对于机械活化强化矿物浸出的报道很多,也很有意义。但目前对于因机械活化导致矿物原料储能的本质研究还比较少,而该部分储能的大小、储存及释放特性对确定活化物质的反应活性大小,以及对解决机械活化过程中,如何以最低的能量消耗获得最佳的活化效果具有重要的意义。

参考文献

- [1] 吴保林,赵中伟.机械活化对辉钼矿浸出的影响[J].稀有金属与硬质合金,2004,32(1):1-4.
- [2] Zhang Y, Li X, Pan L, *et al.* Effect of mechanical activation on the kinetics of extracting indium from indium-bearing zinc ferrite[J]. Hydrometallurgy, 2010, 102(1/2/3/4):95-100.
- [3] BalázP, Achimovičová M, Bastl Z, *et al.* Influence of mechanical activation on the alkaline leaching of enargite concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2000, 54(2/3):205-216.
- [4] 司伟,高宏,姜姐,等.机械活化镍铁尾矿的酸浸工艺研究[J].矿产综合利用,2010,(3):3-6.
- [5] BalázP, Boldizárová E, Achimovičová M, *et al.* Leaching and dissolution of a pentlandite concentrate pretreated by mechanical activation[J]. Hydrometallurgy, 2000, 57(1):85-96.
- [6] Yuan T, Cao Q, Li J. Effects of mechanical activation on physico-chemical properties and alkaline leaching of hemimorphite[J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(2):136-141.
- [7] 曹琴园,李洁,陈启元.机械活化对异极矿碱法浸出及物理性能的影响[J].中国有色金属学报,2010,20(2):354-362.
- [8] 姚金环,李延伟,黎铨海.机械活化过程中粒度对硬锌渣浸钢反应活化能的影响[J].矿产综合利用,2009,(5):44-46.
- [9] Mulak W, BalázP, Chojnacka M. Chemical and morphological changes of millerite by mechanical activation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2002, 66(1/2/3/4):233-240.
- [10] Achimovičová M, BalázP. Influence of mechanical activation on selectivity of acid leaching of arsenopyrite[J]. Hydrometallurgy, 2005, 77(1/2):3-7.
- [11] Wei L, Hu H, Chen Q, *et al.* Effects of mechanical activation on the HCl leaching behavior of plagioclase, ilmenite and their mixtures[J]. Hydrometallurgy, 2009, 99(1/2):39-44.
- [12] 赵中伟,龙双,陈爱良,等.难选高硅型氧化锌矿机械活化碱法浸出研究[J].中南大学学报(自然科学版),2010,41(4):1246-1250.
- [13] 黎铨海,李秀敏,潘柳萍.机械活化强化 ITO 废料中钢浸出的动力学研究[J].金属矿山,2006,35(3):46-48.
- [14] 黎铨海,阳健,韦岩松,等.机械活化强化渣滓氧粉钢浸出的工艺研究[J].稀有金属,2008,32(6):811-814.
- [15] 黎铨海,姚金环.搅拌磨机械活化硬锌渣浸钢的动力学研究[J].金属矿山,2007,36(3):41-44.
- [16] 李春,陈胜平,吴子兵,等.机械活化方式对攀枝花钛铁矿浸出强化作用[J].化工学报,2006,57(4):832-837.
- [17] 王越,李骞.含金矿石的机械活化浸出工艺研究[J].甘肃冶金,2005,27(2):13-15.
- [18] Zhao Z, Li H, Sun P, *et al.* Influence of mechanical activation on leaching kinetics of arsenopyrite[J]. Trans. Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(2):330-333.
- [19] Zhao Z, Li H, Sun P, *et al.* Influence of crystal structure on mechanical activation effect[J]. Trans. Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(1):188-194.
- [20] Zhang Y, Zhang S, Du H, *et al.* Effect of mechanical activation on alkali leaching of chromite ore[J]. Trans. Nonferrous Met Soc China, 2010, 20(5):888-891.
- [21] Achimovičová M, BalázP. Kinetics of the leaching of mechanically activated berthierite, boulangerite and franckeite[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2008, 35(2):95-101.
- [22] Sharp J H, Brindley G W, Narahari Achar B N. Numerical data for some commonly used solid state reaction equations[J]. Journal of The American Ceramic Society, 1966, 49(7):379-382.
- [23] BalázP, Achimovičová M. Selective leaching of antimony and arsenic from mechanically activated tetrahedrite, jamesonite and enargite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2006, 81(1):44-50.
- [24] Zhao Z, Zhang Y, Chen X, *et al.* Effect of mechanical activation on the leaching kinetics of pyrrhotite[J]. Hydrometallurgy, 2009, 99(1/2):105-108.
- [25] 张雪轻,李春,梁斌.钛铁矿机械活化强化浸出的研究[J].钢铁钒钛,2005,26(2):11-15.
- [26] Tang A, Su L, Li C, *et al.* Effect of mechanical activation on acid-leaching of kaolin residue[J]. Applied Clay Science, 2010, 48(3):296-299. ■