

文章编号:1674-2869(2019)05-0466-05

H₂SO₄-NaCl体系下硫精矿中铜的浸出

余洪¹,邢张溪¹,周峰¹,蔡祥¹,肖林波²,金艳锋²,张汉泉^{*1}

1. 武汉工程大学兴发矿业学院,湖北 武汉 430074;
2. 湖北三宁化工股份有限公司,湖北 枝江 443206

摘要:某硫精矿直接采用浮选或硫酸浸出均无法回收其中的铜,导致铜资源浪费,且影响精矿的再利用。采用NaCl为助浸剂,H₂SO₄浸出该硫精矿中的铜。探讨了助浸剂的种类、NaCl浓度、H₂SO₄体积分数、固液比、浸出温度、浸出时间等因素对铜浸出的影响。试验表明,在H₂SO₄体积分数为5%、NaCl浓度为0.5 mol/L、浸出温度为85℃、固液比为1:3(g/g)时,8 h内铜的浸出率可达84.02%。动力学研究表明,在H₂SO₄-NaCl浸出体系下硫精矿中铜的浸出受固膜扩散控制,可以通过增加温度提高浸出剂在矿物颗粒表面的扩散速率,从而提高铜的浸出率。

关键词:硫精矿;铜浸出;H₂SO₄-NaCl;动力学

中图分类号:TD982 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2019.05.011

Leaching of Copper in Sulfur Concentrate with H₂SO₄-NaCl System

YU Hong¹, XING Zhangxi¹, ZHOU Feng¹, CAI Xiang¹, XIAO Linbo², JIN Yanfeng², ZHANG Hanquan^{*1}

1. Xingfa School of Mining Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. Hubei Sanning Chemical Co., Ltd, Zhijiang 443206, China

Abstract: The copper in the sulfur concentrate can not be recovered by direct flotation or sulfuric acid leaching, which results into the waste of copper resources, and affects the reuse of concentrate. NaCl was used as the additive in H₂SO₄ leaching system to leach copper from sulfur concentrate. The effects of leach aid, concentration of NaCl, volume fraction of H₂SO₄, solid-liquid ratio, leaching temperature and leaching time on copper leaching rate were investigated. The results show that the copper leaching rate is 84.02% at H₂SO₄ volume fraction of 5%, NaCl concentration of 0.5 mol/L, solid-liquid ratio (g/g) of 1:3, leaching temperature of 85℃, and leaching time of 8 h. Kinetic studies show that the leaching of copper in the sulfur concentrate under the H₂SO₄-NaCl leaching system was controlled by solid film diffusion. And the diffusion rate of leaching aid on the surface of mineral particles can be improved by increasing the temperature, so as to enhance the leaching rate of copper.

Keywords: sulfur concentrate; copper leaching; H₂SO₄-NaCl; leaching kinetics

硫精矿(FeS₂)常做为制H₂SO₄的原料,主要来源于硫化矿浮选。由铜硫浮选分离所得的硫精矿中常含有少量的铜^[1],在制酸过程中S变成了SO₂后,铜、铁等金属进入到硫酸渣中并得到了一定的富集。含铁较高的硫酸渣可做为炼铁的原料进行

利用,但硫酸渣中铜含量过高将影响硫酸渣做为炼铁原料的使用^[2]。因此,硫精矿中铜的进一步分离对后续硫酸渣的利用产生较大影响。

针对低品位资源矿产,常采用浸出的方法回收有价资源^[3-4]。前期研究发现,在常温常压下,采

收稿日期:2019-06-28

基金项目:国家自然科学基金(51974204);湖北省教育厅科学技术研究项目(B2017055);武汉工程大学科学研究基金(K201735)

作者简介:余洪,博士,讲师。E-mail:yu908250@126.com

*通讯作者:张汉泉,博士,教授,博士研究生导师。E-mail:springt@139.com

引文格式:余洪,邢张溪,周峰,等. H₂SO₄-NaCl体系下硫精矿中铜的浸出[J]. 武汉工程大学学报,2019,41(5):466-470.

用硫酸直接浸出硫精矿中的铜,浸出率较低;通常需加温加压或者添加双氧水等助浸剂提高铜的浸出率,且助浸剂消耗量较大^[5]。本试验采用H₂SO₄-NaCl体系直接浸出硫精矿中的低品位铜,不仅实现了硫精矿中铜的常压浸出,减少了氧化焙烧等预处理工艺,还降低了助浸剂的用量。

1 实验部分

1.1 实验原料

含铜硫精矿(原矿)取自某黄铁矿生产企业,

矿样呈粉状。原矿多元素分析见表1,硫精矿的XRD分析见图1。试验过程中采用的浸出剂H₂SO₄,助浸剂Na₂S₂O₆、H₂O₂、FeCl₃及NaCl等试剂均为分析纯。

从表1可以看出,硫精矿中含铁、硫较高,分别达到44.23%和32.09%。其中铜品位为0.26%,含量较低。除此之外,还含有Co、少量Zn、As等元素。由图1可以看出,铜主要以黄铜矿形式存在,黄铜矿在单独的硫酸体系中难以浸出^[6]。

表 1 硫精矿多元素分析

Tab. 1 Multi-element analysis of sulfur concentrate

%

w(Fe)	w(S)	w(Cu)	w(Co)	w(Si)	w(P)	w(Zn)	w(As)	w(Na)	w(Al)	w(Ca)
44.23	32.09	0.26	0.30	3.28	0.035	0.03	0.02	0.13	0.85	4.93

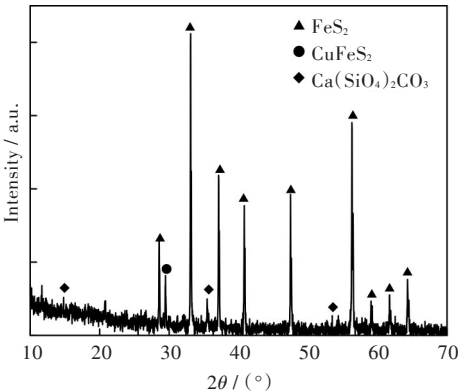
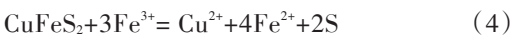
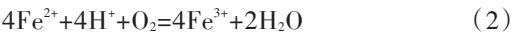
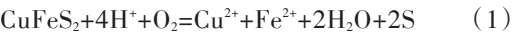


图1 硫精矿XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of sulfur concentrate

1.2 实验方法

将粒度小于0.074 mm的含铜硫精矿置于锥形瓶中,采用一定体积分数的H₂SO₄做浸出剂,在水浴加热的条件下搅拌浸出。黄铜矿在稀H₂SO₄溶液中发生的主要化学反应如下:



含铜硫精矿浸出一段时间后过滤、洗涤、烘干,得到浸渣。通过浸渣的产率、铜的品位计算铜的浸出率。铜的含量通过原子吸收光谱测得。铜的浸出率采用式(5)计算所得。

η=(1- $\frac{m_t \times \alpha}{m \times \beta}$)×100% (5)

式(5)中:η表示铜的浸出率,%;m表示浸出前矿样的质量,g;β表示浸出前矿样中铜的品位,%;m_t表示浸渣的质量,g;α表示浸渣中铜的品位,%。

2 结果与讨论

2.1 影响铜硫精矿浸出因素

硫精矿中含铜0.26%,品位较低,直接浮选或浸出,均不能有效回收其中的铜。因此,本试验考察在助浸剂存在下,硫酸浸出该矿中铜的浸出效果。考察了助浸剂种类、助浸剂浓度、稀H₂SO₄体积分数、浸出温度、固液比、浸出时间等参数对铜浸出的影响。

2.1.1 H₂SO₄直接浸出 硫精矿直接采用稀H₂SO₄浸出其中的铜,浸出温度分别为25,40,55,70,85℃,浸出剂H₂SO₄体积分数为5%,固液比1:4(g/g),搅拌速度400 r/min,浸出时间2 h,浸出结果见图2(a)。

由图2(a)可以看出,随着温度的升高,铜的浸出率先减小后逐渐增大。当温度从55℃升高到85℃,铜浸出率提高较大,此时硫精矿中铜直接浸出率最高为37.59%。由此可知,在不加助浸剂的情况下,H₂SO₄难以直接浸出硫酸渣中的铜。由反应式(1)、式(3)和式(4)可得,浸出过程中S的生成,抑制了铜的浸出。

2.1.2 助浸剂种类 在化学选矿中,添加助浸剂是提高金属浸出率的一种有效方法。因此,本试验分别选取了0.1 mol/L的Na₂S₂O₆、3 mol/L的H₂O₂、0.1 mol/L的FeCl₃、0.1 mol/L的NaCl作为硫酸浸出体系中的助浸剂浸出硫精矿中的铜^[7-9]。浸出条件为:温度85℃,硫酸体积分数为5%,固液比为1:3(g/g),搅拌速度400 r/min,浸出时间4 h。所得结果见图3。

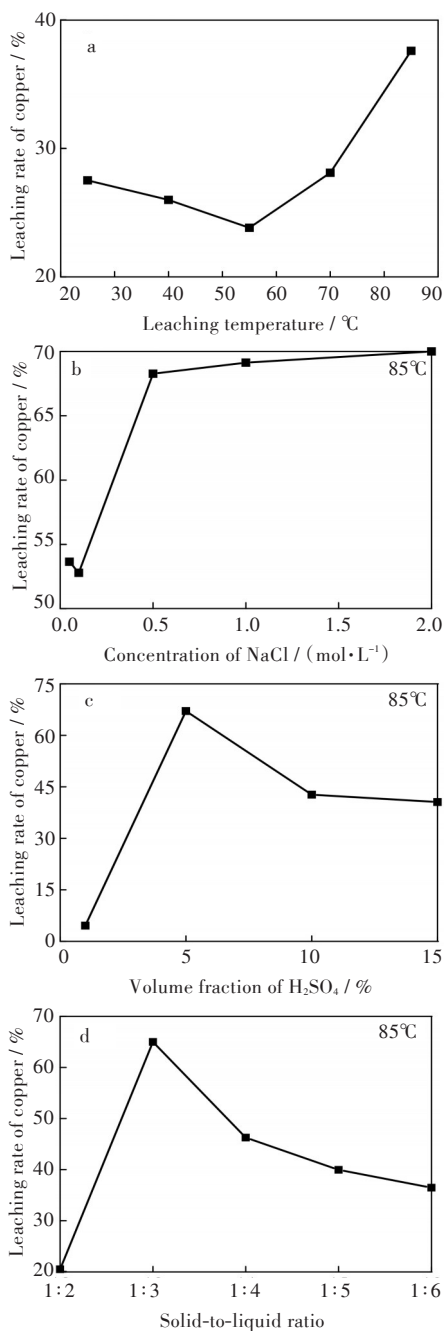


图2 H_2SO_4 - NaCl 体系下铜的浸出:(a)无 NaCl , (b) NaCl 浓度,(c) H_2SO_4 体积分数,(d)固液比

Fig. 2 Results of copper leaching in H_2SO_4 - NaCl leaching system: (a) without NaCl , (b) NaCl concentration, (c) H_2SO_4 volume fraction, (d) solid-to-liquid ratio

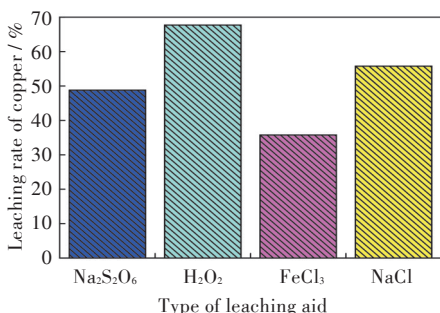


图3 不同助浸剂条件下铜的浸出

Fig. 3 Effects of leaching aid agents on copper leaching in sulfuric acid system

由图3可知,在相同的浸出时间内,加入了 H_2O_2 (3 mol/L)时铜浸出率较高,为67.71%。 H_2O_2 的加入为浸出过程提供了充足的 O_2 ,溶液中 O_2 的存在,在强力搅拌下可以将S氧化成其他物质,从而促进了黄铜矿的浸出,反应见式(1)。而以 NaCl 为助浸剂时铜浸出率为55.76%,此时浓度仅为 0.1 mol/L ,且价格相对低廉,因此后续试验采用 NaCl 做为铜的助浸剂。 NaCl 在水溶液中电离的 Cl^- 能有效维持氧化电对 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 的存在,提供了铜浸出需要的氧化电势, Cl^- 可阻碍黄铜矿表面单质S的生产,促进铜的浸出^[10]。 FeCl_3 与之相比,铜的浸出率较低,这可能是生成的S未进一步氧化,抑制了铜的浸出。

2.1.3 NaCl 浓度 由于 Cl^- 能有效维持浸出液中氧化电对 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 的存在,从而提高铜的浸出率,因此溶液中 Cl^- 的量将影响铜的浸出率。考察 NaCl 浓度对铜浸出的影响,结果见图2(b)。

由图2(b)可知,当 NaCl 浓度较低($<0.1 \text{ mol/L}$)时,硫精矿中铜的浸出率较低;当 NaCl 浓度增大到 0.5 mol/L 时,铜的浸出率可达到68.27%,随后增加 NaCl 浓度,对浸出率影响并不明显,当浓度为 2.0 mol/L 时,铜的浸出率仅为70.0%,即 NaCl 浓度增加了3倍,但铜的浸出率仅增大了1.63%,这是由于虽然 Cl^- 浓度增加,但与黄铜矿有效接触的 Cl^- 浓度在 0.5 mol/L 时达到最大。该实验结果与Ruiz等^[11]的研究结论相似。因此,后续试验采用 NaCl 浓度为 0.5 mol/L 。

2.1.4 H_2SO_4 体积分数 为了考察浸出剂 H_2SO_4 体积分数对铜浸出的影响,分别选取 H_2SO_4 体积分数为1%,5%,10%,15%进行试验。浸出固液比1:3,浸出温度为 85°C ,搅拌速度 400 r/min ,浸出时间4 h。试验结果如图2(c)所示。

由图2(c)可知,当其他条件不变时,铜的浸出率随 H_2SO_4 体积分数的增大先升高后降低。当加入 H_2SO_4 体积分数为5%时,样品铜浸出率最高,为67.08%。随着 H_2SO_4 体积分数的进一步增加,矿浆黏度明显增大,导致 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的扩散速率降低,难以与铜发生接触,最终导致浸出率降低^[12]。当 H_2SO_4 体积分数大于10%后,浸出矿浆变得难以过滤。后续试验选择5%的 H_2SO_4 体积分数。

2.1.5 固液比 浸出固液比不同,导致矿浆浓度不同,矿浆浓度决定了矿物颗粒与浸出剂分子或离子相互作用的几率,从而对铜的浸出产生重要影响。试验考察了浸出固液比为1:2,1:3,1:4,1:5,1:6时对铜浸出率的影响。其他浸出条件同

2.1.4,试验结果见图 2(d)。

由图 2(d)可知,浸出 4 h 后,铜的浸出率随固液比的减小先增大后减小。当固液比为 1:3 时,铜的浸出率为 65.0%,此时浸出率最大。通常,固液比减小,矿浆浓度降低,矿物颗粒与浸出剂的接触概率增加,浸出率将增加。但本试验发现,铜的浸出率先升高后减小,这可能是由于矿浆浓度降低,导致矿物颗粒表面浸出剂浓度梯度降低,浸出剂在矿物颗粒表面的扩散速率降低,导致铜的浸出率减小^[13]。当固液比为 1:3 时,浸出剂的扩散速率相对较快,铜的浸出率较高。

2.1.6 浸出温度 在前述试验最佳条件下,研究了不同浸出温度对硫精矿中铜浸出率的影响,结果见图 4。由图 4 可得,浸出温度小于 70 ℃ 时,铜的浸出率随温度的升高变化较小,温度为 70 ℃,浸出时间为 8 h 时,铜的最大浸出率为 41.15%。当浸出温度为 85 ℃ 时,铜的浸出率最大为 84.02%,得到了大幅提高。可以看出,铜的浸出活化温度需高于 70 ℃ 才能有效提高铜的浸出率。

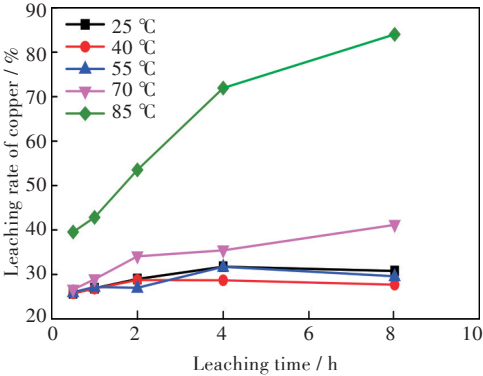


图 4 不同温度下铜的浸出

Fig. 4 Leaching of copper at different temperatures

2.2 浸出动力学分析

在 H₂SO₄ 体积分数为 5%、NaCl 浓度为 0.5 mol/L、固液比为 1:3(g/g) 的最佳浸出条件下,考察了硫精矿中铜的浸出动力学。采用式(6)固体膜扩散动力学方程和式(7)化学反应动力学方程进行模拟^[14-15],结果见图 5,模拟参数见表 2。

$$k_D t = 1 - \frac{2}{3} \eta - (1 - \eta)^{\frac{2}{3}} \tag{6}$$

$$k_C t = 1 - (1 - \eta)^{\frac{1}{3}} \tag{7}$$

式中: k_D 、 k_C 分别为固体膜扩散速率常数和化学反应动力学常数, η 为不同时间的浸出率, t 为浸出时间。

表 2 浸出动力学拟合常数表

Tab. 2 Constants of kinetic fitting of copper leaching

温度 / K	$1 - \frac{2}{3} \eta - (1 - \eta)^{\frac{2}{3}}$		$1 - (1 - \eta)^{\frac{1}{3}}$	
	$k_D \times 10^{-3}$	R^2	$k_C \times 10^{-3}$	R^2
298	1.36	0.99	7.10	0.98
328	1.26	0.90	6.55	0.90
343	1.80	0.94	7.87	0.91
358	17.20	0.98	41.50	0.97

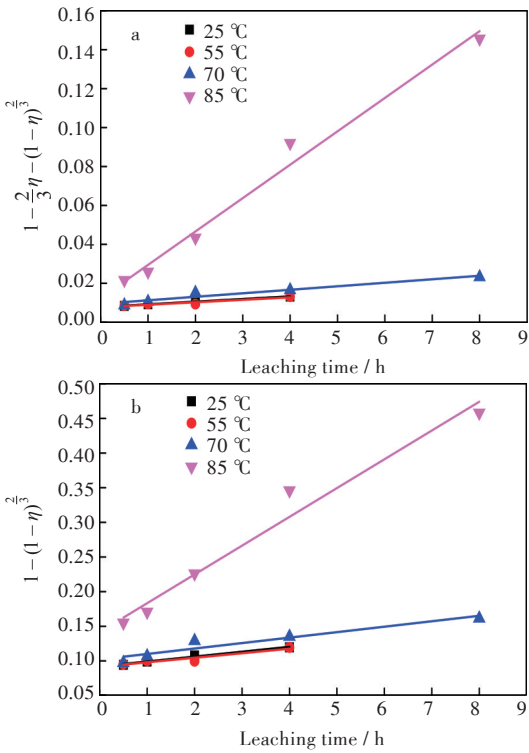


图 5 硫精矿中铜的浸出动力学拟合:(a)固体膜扩散动力学方程,(b)化学反应动力学方程

Fig. 5 Kinetics fitting of leaching of copper in sulfur concentrate: (a) solid film diffusion kinetic equation, (b) chemical reaction kinetic equation

由图 5 和表 2 可以看出,相比化学反应控制过程,硫精矿中铜的浸出更符合固体膜扩散控制,符合 $k_D t = 1 - \frac{2}{3} \eta - (1 - \eta)^{\frac{2}{3}}$ 动力学方程^[16]。表明可通过提高浸出温度提高浸出剂的扩散速率,从而提高铜的浸出率,与温度对铜的浸出影响结果一致。

3 结 语

1) 硫精矿中铜的品位为 0.26%, 直接采用稀 H₂SO₄ 浸出,铜的浸出率最高为 37.59%。

2) 在 H₂SO₄-NaCl 浸出体系下,H₂SO₄ 体积分数为 5%、NaCl 浓度为 0.5 mol/L、浸出温度 85 ℃、固液

比 1:3(g/g)、浸出时间为 8 h 时,铜的浸出率为 84.02%。

3)浸出动力学研究表明,硫精矿中铜的浸出过程更好地符合 $k_D t = 1 - \frac{2}{3}\eta - (1 - \eta)^{\frac{2}{3}}$ 动力学方程,因此浸出过程受固体膜扩散控制,可以通过提高浸出温度提高浸出剂的扩散速率,从而提高铜的浸出率。

参考文献

[1] 张汉泉,蔡祥,殷佳琪,等. 还原焙烧浸出低品位含铜硫酸渣中的铜[J]. 有色金属工程,2019,9(2):42-48.

[2] BAI S J, WEN S M, ZHAO H F, et al. Treatment of pyrite cinders for arsenic removal using acid leaching process [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 634/635/636/637/638(1):3541-3544.

[3] 刘存成,马家玉,覃远航,等. 表面活性剂对磷钾伴生矿中钾浸出的影响[J]. 武汉工程大学学报,2017,39(6):536-540.

[4] ANTONIJEVIĆ M M, DIMITRIJEVIĆ M, JANKOVIĆ Z. Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid[J]. *Hydrometallurgy*, 1997, 46(1):71-83.

[5] KOWALCZUK P, DAN M, DRIVENES K, et al. Galvanic leaching of seafloor massive sulphides using MnO₂ in H₂SO₄-NaCl media[J]. *Minerals*, 2018, 8(6): 235-248.

[6] GU G H, HU K T, LI S K. Surface characterization of chalcopyrite interacting with *Leptospirillum ferriphilum* [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(6):1898-1904.

[7] 田国才,胡均贤,字富庭. 氧化剂在黄铜矿氧化浸出中

应用的研究进展[J]. *过程工程学报*, 2017, 17(4): 664-676.

[8] 王新宇,李育彪. 黄铜矿的浸出及其动力学研究[J]. *金属矿山*, 2017(1):82-85.

[9] RUIZ-SÁNCHEZ Á, LAPIDUS G T. Study of chalcopyrite leaching from a copper concentrate with hydrogen peroxide in aqueous ethylene glycol media [J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 169:192-200.

[10] TURAN M, BOYRAZL M, ALTUNDOAN H. Improving of copper extraction from chalcopyrite by using NaCl [J]. *Journal of Central South University*, 2018, 25(1): 21-28.

[11] RUIZ M C, MONTES K S, PADILLA R. Chalcopyrite leaching in sulfate-chloride media at ambient pressure [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 109(1/2):37-42.

[12] 郑永飞,华晓鸣,许茜,等. 黄铜矿在硫酸溶液中的浸出及电化学氧化机制[J]. *上海金属*, 2019, 41(3): 81-88.

[13] TURAN M, BOYRAZL M, ALTUNDOAN H. Improving of copper extraction from chalcopyrite by using NaCl [J]. *Journal of Central South University*, 2018, 25(1): 21-28.

[14] 余训民,金虹,胡丽军,等. 电镀污泥中铜的浸出工艺及其动力学[J]. *武汉工程大学学报*, 2014, 36(11): 1-6.

[15] 唐朝波,晋帅勇,唐谟堂,等. NH₄Cl-NH₃-H₂O 体系浸出黄铁矿烧渣中铜的动力学[J]. *湿法冶金*, 2010, 29(4):245-249.

[16] 王新宇. 黄铜矿浸出动力学及机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.

本文编辑:苗 变