

黄铜矿在酸性介质中的溶解行为研究

罗正鸿¹, 李黎¹, 洪文晶¹, 黄怀国², 陈景河², 邹来昌²
(1. 厦门大学化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005;
2. 福建紫金矿冶设计院, 福建 上杭 364200)

摘要: 为了探索黄铜矿低温常压湿法氧化(O₂)浸出的可行性,研究了黄铜矿在酸性介质中的溶解行为,考察了温度、酸浓度及溶浸时间等对黄铜矿酸浸行为的影响,计算了酸浸过程中铜的浸出率,分析了元素硫的变化行为及残渣微观结构。结果表明,黄铜矿常压湿法氧化(O₂)浸出过程的酸浸阶段会产生硫化氢;黄铜矿的溶解能力随温度变化先快后慢,后段接近线性增长,溶解主要发生在前 2 小时;低温有利于溶解,而最適酸浸 pH 约 - 0.4。pH 对溶解的影响小于温度的影响。

关键词: 黄铜矿; 酸性介质; 溶解行为; 浸出率

中图分类号: TF803.21

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)S2-0153-03

Study on dissolution behaviors of chalcopyrite in acid solution

LUO Zheng-hong¹, LI Li¹, HONG Wen-jing¹, HUANG Huai-guo², CHEN Jing-he², ZHOU Lai-chang²

(1. Department of Chemical and Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Fujian Zijin Research Institute of Mining and Metallurgy, Shanghang 364200, China)

Abstract: The dissolvability behaviors of chalcopyrite in acid solvent, including the influences of temperature, pH value and the acidic leaching time on the dissolvability behaviors of chalcopyrite, are studied to probe the feasibility of hydro-oxidation leaching at normal pressure and low-temperature. The changing behaviors of elemental sulfur and the microstructure of the residue are also analyzed. The results show that: ①sulfureted hydrogen can be produced in the acidic leaching of chalcopyrite's wet oxidation at ordinary pressure and low-temperature; ②the dissolvable capacity of chalcopyrite change with time fleetly at first then slowly, which is linear increase at the later part, the dissolution occurs mostly at 2 hours afore; ③low temperature is beneficial to the dissolution and the optimum pH value is - 0.4. And the influence of temperature is stronger than that of pH.

Key words: chalcopyrite; acid solution; dissolution behavior; leaching rate

黄铜矿是铜资源的重要组成部分之一,黄铜矿浸出是硫化矿湿法冶金的核心。福建紫金矿业集团股份有限公司下属矿冶院提出并自行研发了一套“常压浸出铜-氰化提取金银及元素硫”的湿法工艺^[1]。在该工艺中,首先是主要金属化合物(CuFeS₂)的部分溶解(转变为离子状态存在);然后才是氧化过程,即伴生的硫化氢被氧气氧化为单质硫^[1-2],需要酸溶过程中生成的硫化氢不断被氧气氧化,反应不断向产物方向移动。因此黄铜矿及其主要组成的金属元素在溶剂中溶解能力一定程度上反映了黄铜矿氧化浸出过程的效果。目前有关低温条件下的黄铜矿在酸性溶剂中溶解行为报道较少。笔者考察了温度、酸浓度(pH值)及溶浸时间等对黄铜矿酸浸行为的影响,计算了酸浸过程中铜的浸出率,分析了元素硫的变化行为及残渣微观结构,确定黄铜矿适宜的溶解条件。

1 实验部分

1.1 主要原料

矿样为吉林某矿山浮选含铜金精矿。矿石中金属矿物主要为黄铜矿。矿样具体性质(主要矿物含量、元素组成及铜矿物相)见文献[3]。实验需对矿样进行细碎、缩分及干磨至所需粒度(-325目96%)。氯化钠、浓硫酸(98%),均为分析纯。

1.2 实验方法

实验在 500 mL 带有搅拌及冷凝管的密闭三口瓶中进行。在保持搅拌速度和时间的的前提下,分别进行温度、pH(酸浓度)对黄铜矿溶解性能影响的实验。同时讨论黄铜矿的溶解动力学,分析铜离子的浸出率随时间的变化情况。本研究中酸性溶剂为硫酸、氯化钠溶液,相应的实验条件和试剂用量如下:固液总体积 300 mL,铜金精矿 30 g,氯化钠质量 4 g,浓硫酸(5、10、15、20、25 mL),其余为去离子水;温度(常压下)为 60、70、80、90 °C;溶解时间 4 h。

样品中铜的浸出率通过称量法和离子分析法得到, 样品中所含的元素 S 及 SO_4^{2-} 分别通过元素分析及滴定法测定, 固体矿样通过扫描透射电镜观察。

2 结果与讨论

2.1 H_2S 的存在性

实验中检测了一次实验的滤液中 S 和 SO_4^{2-} 含量, 结果表 1 所示, 比较其中以 SO_4^{2-} 存在的 S 元素含量和检测到的样品中总 S 含量, 这 2 者含量基本相同。推测黄铜矿酸浸产物中的硫元素全部以硫酸根离子的形式存在。由于实验在低温及不存在氧化剂情况下进行(反应为密闭体系, 其中的空气量少而且也非强氧化剂), S^{2-} 不可能在短时间氧化成 SO_4^{2-} 。此外在实验取样及结束后可以嗅到 H_2S 的特征气味。因此可断定黄铜矿的酸浸过程中存在中间产物 H_2S 。

表 1 样品中 S、 SO_4^{2-} 质量浓度 g/L

样品号	1	2	3	4	5
SO_4^{2-}	29.72	50.32	76.90	110.3	150.7
总 S	9.91	16.59	25.51	36.50	50.18
SO_4^{2-} 中的 S	9.91	16.77	25.63	36.76	50.23

2.2 铜在不同温度和 pH 值下的浸出率

实验中通过调整溶液中 H_2SO_4 含量来改变溶液的 pH 值, 结果得到不同温度和 pH 值下的铜离子浸出率见表 2。

可知铜的浸出率随温度的升高而降低; 对不同的 pH 值, 铜浸出率随温度的变化趋势大致一样。似乎低温有利于铜的浸出, 但是低温并不有利于

表 2 铜在不同温度与 pH 值下的浸出率

T / °C	pH				
	0.206	-0.09	-0.27	-0.40	-0.49
60	2.58%	2.66%	2.77%	2.79%	2.72%
70	2.48%	2.54%	2.55%	2.60%	2.58%
80	2.04%	2.23%	2.25%	2.34%	2.21%
90	1.16%	1.40%	1.43%	1.52%	1.51%

动力学, 而在实际生产中动力学是主要因素, 而温度又是决定动力学的另一个主要因素, 所以在实际生产上温度不能太低。铜的浸出率随 pH 变化较缓, 存在一个最大值, 铜浸出的最适 pH 值在 -0.4 附近, 不同温度都在此附近达到极值。

2.3 溶解动力学

测量 60 °C 下, 黄铜矿随时间变化的溶解情况, 见图 1。铜浸出率在 A~B 段变化较缓; B~C 急剧上升, 黄铜矿快速溶解; C~D 段较 A~B 段更缓, 近似线性增长。由于受酸浓度影响, 黄铜矿溶解主要集中在前 1.5 h。

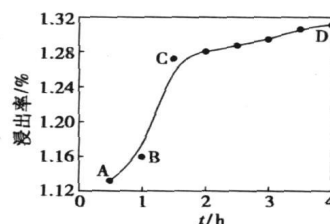


图 1 铜的浸出率随时间的变化

2.4 样品的 SEM 分析

为了研究酸浸过程对黄铜矿浸出的影响, 分别测试了黄铜矿酸浸前后的 SEM 图(放大倍数为 500 倍,

(上接第 152 页)

2.5 萃取产品质量分析

对从分离釜中得到的产品进行了气相色谱分析, 如图 5 所示, 萃取后的产品质量分数可达 95.0% 以上。

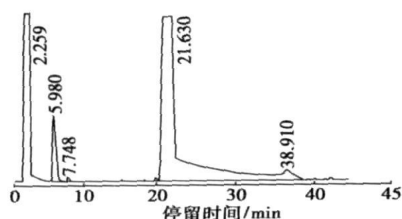


图 5 萃取后 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛气相色谱谱图

3 结语

超临界二氧化碳萃取 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛的最佳工艺条件为: 压力 22~26 MPa, 萃取温度 55~60 °C, 超临界流体与原料质量比 5.5:1, 萃取时间 5 h。在此条件下, 萃取效率达 95% 以上, 可以得到质量分数大于 95.0% 的 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛产品。该工艺无溶剂残留, 具有较好的工业化前景。

参考文献

[1] Nguyen K, Barton P, Spencer J S. Supercritical carbon dioxide extraction of vanilla[J]. J Supercrit Fluids, 1991, 4: 40-46.
 [2] 韩布兴. 超临界流体科学与技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004. ■

图 2)。比较图 1(a)、(b) 可知, 酸浸后样品粒度明显变均匀, 大颗粒黄铜矿变细, 并且颗粒间空隙明显增加了。酸浸处理会伴有不溶于酸的物质转变为溶于酸的物质。由于在酸性条件下某些金属会成为离子溶解, 另一方面会产生 H_2S , 导致颗粒变细且颗粒空隙增加, 这有利于传质。

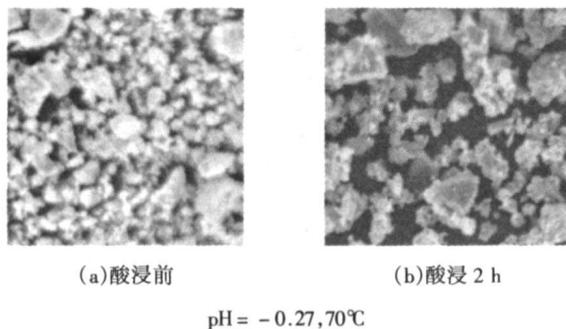


图 2 酸浸前后样品的 SEM 图

2.5 黄铜矿的酸溶解机理分析

国内外研究表明^[4-6], 黄铜矿在酸性氯盐介质中的氧化避免了在黄铜矿粒表面形成硫膜, 也即不会使黄铜矿钝化。渣的显微照片表明, 黄铜矿表面没有硫膜, 渣中的硫为单体颗粒状, 这是因为反应中形成了中间产物 H_2S , 在生成元素硫之前就离开了矿粒表面。

黄铜矿的溶解实质上是在酸性浸出介质中发生的酸溶反应, 可以用下面的化学反应方程式表示: $CuFeS_2 + 4H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2H_2S$; 该反应在热力学上可行。随着搅拌的进行硫化氢不断挥发, 反应向产物方向移动, 增大了黄铜矿的溶解能力。而在

工业生产中, 是通过加入氧气使 H_2S 被氧化成单质 S , 从而使反应向产物方向进行, 增大了铜浸出率。由此笔者建议的黄铜矿酸溶解机理可由以下反应表示: $CuFeS_2 + 4H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2H_2S$; $H_2S - 2e \rightleftharpoons 2H^+ + S^0$ 。

3 结语

研究了温度、pH 值对黄铜矿溶解的影响, 从热力学上讲低温有利于溶解, 最适 pH 为 -0.4 附近; 而且 pH 对溶解的影响小于温度的影响; 分析元素硫的存在形式, 再次证明了酸溶过程中硫化氢作为中间产物的存在。此外, 黄铜矿的溶解随温度变化先快后慢, 后段接近线性增长, 溶解主要发生在前 2 h, 可能主要是随着时间的推移酸浓度降低的原因。

参考文献

- [1] 林鸿汉. 从铜金精矿中湿法综合回收金银铜硫的工艺研究[J]. 矿冶工程, 2006, 26(1): 52-55.
- [2] 黄怀国. 从含铜金精矿综合回收金银铜硫的湿法冶金工艺研究[J]. 黄金科学技术, 2004, 12(2): 27-28.
- [3] 张永德, 李值, 阮仁满. 黄铜矿的湿法冶金工艺研究进展[J]. 稀有金属, 2005, 29(1): 83-84.
- [4] Habashi F. Principles of Extractive Metallurgy: Amalgam and Electrometallurgy. Vol 4. Metallurgie Extractive[M]: Quebec City: Quebec Laval University Bookstore "Zone", 1998: 15-16.
- [5] Habashi F. Solvent extraction in hydrometallurgy: A historical perspective [J]. Bull Can Inst Min Metall, 1999, 92(1033): 103-106.
- [6] Chaudhury G R, et al. Kinetics of bio-chemical leaching of sphalerite concentrate [J]. Metallurgical Transactions B, 1985, 16B: 667-670. ■

回收溶液中聚合物的方法

申请号: CN200580011162. 4

公开号: CN1942487

一种从溶剂的溶液中回收聚合物的方法, 其中复合的物质形成均相介质, 根据如下步骤: a) 将非溶剂加入至均匀介质, 以使其不均匀; b) 对非均匀介质进行剪切, 并提供足够蒸发溶剂和非溶剂的热能, 以提供聚合物颗粒; c) 回收聚合物颗粒。

申请人: 索维公司

新型酚醛树脂

申请号: CN200480042819. 9

公开号: CN1942496

此处公开的本发明包括使用 唑烷、硝基醇、硝酮、卤代硝基烷、嗪、氮杂金刚烷、六亚甲基四铵盐、硝铵、咪唑烷、三嗪、硝基 唑烷、和咪唑烷-唑烷杂化物作为固化酚醛树脂的硬化剂。本发明描述的硬化剂和促

进剂/催化剂可以适用于任何使用酚醛树脂的应用, 包括而不是限于纤维增强复合材料应用如拉挤成型、缠绕成型、整体模制料(BMC)、片状模塑料(SMQ)、真空辅助树脂传递、预浸渍材料、粘合剂、铸造材料、研磨剂、摩擦材料、绝缘体、层压材料、涂层、电子设备、耐火和阻燃剂最终用途。

申请人: 恩琪斯化学公司

用于烯烃聚合的组分和催化剂

申请号: CN200580012092. 4

公开号: CN1942488

本发明涉及一种烯烃 $CH_2=CHR$ 聚合的固体催化剂组分, 其中 R 为氢或具有 1~12 个碳原子的烷基, 该催化剂组分包含 Mg、Ti、卤素和选自于特定分子式的 β -酮-酯衍生物的电子给体。所述催化剂组分当用于烯烃、尤其是丙烯的聚合时, 其能够获得高产率和具有高全同立构指数(其表现为高的二甲苯不溶性)的聚合物。

申请人: 巴塞尔聚烯烃意大利有限责任公司