

低品位硫化铜矿超声强化浸出实验与机理分析

王贻明, 吴爱祥, 艾纯明

(北京科技大学 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 为解决低品位硫化铜矿难浸的问题, 对黄铜矿进行超声波强化浸出实验。通过测量溶液黏度、表面张力、电导率、溶氧度以及铜浸出率, 考察超声波对浸出液性质的改变以及对铜矿石浸出的影响。结果表明, 超声波可以降低溶浸液的表面张力和黏度, 增加溶浸液的电导率和溶氧度, 从而加快反应速度。超声波作用下 Cu 的浸出率与对照实验相比提高了 5.6%~14.8%。对浸出前后的矿石表面进行电镜扫描发现, 超声波可以防止黄铜矿浸出过程中钝化膜的形成, 加快浸出过程。引入超声强化浸出反应速度常数 K_c , 建立超声强化浸出反应动力学模型。根据浸出反应的动力学模型对超声波强化浸出机理进行分析。

关键词: 黄铜矿; 浸出; 超声强化; 动力学模型

中图分类号: TF111.14

文献标志码: A

Experiment and mechanism analysis on leaching process of low grade copper sulfide intensified by ultrasonic wave

WANG Yi-ming, WU Ai-xiang, AI Chun-ming

(State Key Laboratory of High-efficient Mining and Safety of Metal Mines,
Ministry of Education, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to solve the difficulties in leaching low grade copper sulfide, the chalcopyrite leaching experiment intensified by ultrasonic wave was carried out. The effects of ultrasonic wave on the property change of the leaching solution and the leaching of copper ore were investigated by measuring the surface tension, solution viscosity, electric conductivity, dissolvability of oxygen and leaching rate of Cu. The results show that by the effect of ultrasonic wave the surface tension and viscosity decrease, whereas the electric conductivity and dissolvability of oxygen increase. Thus, the reaction velocity is speeded up. Under the conditions of ultrasonic wave, the leaching rate of Cu increases by 5.6%~14.8% compared with that of the control test. The ore-particle surfaces before and after leaching were observed by SEM. It is found that ultrasonic wave can effectively prevent from forming the passivating film on the surface of ore-particle during the leaching process, and then accelerate the leaching process. A kinetics model of leaching reaction intensified by ultrasonic wave was established by introducing intensified reaction rate constant K_c . The leaching mechanism intensified by ultrasonic wave was analyzed according to the kinetics models.

Key words: chalcopyrite; leaching; ultrasonic wave intensifying; kinetic model

随着高品位、易选矿床资源的日益枯竭, 充分利用现有的矿产资源, 尤其是低品位矿产资源, 变得十分重要^[1]。湿法冶金技术因其生产工艺简单、生产成本低、资源利用率高、环境友好, 已逐渐发展成为一

种回收低品位、复杂、难处理矿产资源的重要手段, 被广泛应用于铜、金、银和铀等矿山^[2-3]。

在低品位难处理铜矿资源中, 黄铜矿在浸出过程中会生成黄钾铁矾层、硫层、中间硫化产物层(多硫化

物)和钝化层^[4-6],影响黄铜矿的化学活性,属典型的难浸矿物。国内外学者对难浸黄铜矿强化浸出的研究报道很多,包括采用 Ag⁺催化^[7-8]、黄铜矿改性物理强化浸出^[9]、压热氧化浸出^[10]及微生物浸出^[11-12]等,实际应用效果不错。

近年来,关于超声波在湿法浸出中的研究和应用已有不少报道^[13-15]。张玉梅等^[16]的研究表明,引入超声波辐射显著缩短了氧化锌矿的氨浸时间,无超声波辐射时 Zn 浸出率达到 61.8%需要 80 min,采用超声波辐射浸出时达到同样的浸出率仅需 20 min。ZHANG 等^[17]在含铜尾矿浸出前对其进行超声波处理,实验结果表明,经过超声处理后的铜浸出率达到 89.5%,比未进行超声处理的提高了 13.5%。超声波在低品位和复杂难处理矿石的浸出中显示出广阔的应用前景。

超声波的强化浸出作用主要是通过声场将能量集中并快速释放。当声波频率达到 18~25 kHz 时,液体中产生空腔。空腔塌陷的瞬间,在极小空间内集聚的能量被释放出来,使得正常温度与压力的液体介质中产生异常的高温(>5 000 K)和高压(>100 MPa),形成“热点”。因此,超声波作用可以拓宽化学反应通道,加快化学反应速度,强化物质的传递过程。同时,在液固界面产生速度高达 400 km/h 的微射流而冲击固体表面,使固体表面发生局部侵蚀,从而使浸矿反应进行得更加充分。

1 实验

1.1 材料与仪器

实验矿样取自德兴铜矿。对矿样进行化学元素及矿相分析,分析结果如表 1 所列。

铜矿的工艺矿物学研究分析结果如表 2 所列。由表 2 可知,矿样以原生硫化铜为主,占 94.12%,次生硫化铜占 4.12%,自由氧化铜占 1.00%,结合氧化铜占 0.76%,属于难浸矿石。

实验仪器主要有:HZQ-C 型空气振荡浴、DDS-11A 电导率仪、NDJ-1 型旋转式黏度计、

表 1 矿样的化学成分

Table 1 Chemical composition of ore sample (mass fraction, %)

Cu	Fe	S	Mo	SiO ₂
0.490	4.050	2.320	0.030	60.750
Al ₂ O ₃	CaO	MgO	As	
13.800	3.360	2.800	0.015	

表 2 铜矿样中的物相分析结果

Table 2 Phase analysis results of copper ore

Mineral component	Grade/%	Mass fraction/%
Primary copper sulfide	0.46	94.12
Secondary copper sulfide	0.02	4.12
Free copper oxide	0.0049	1.00
combined copper oxide	0.0037	0.76
Total copper	0.49	100.00
Ferric carbonate	0.61	
Pyrite	0.99	
Pyrrhotite	0.026	

JZHY-180 型界面张力仪、JPSJ-605 型溶解氧分析仪、WYX-402 原子吸收分光光度仪、TYP-200-80ZM 型超声波发生器(频率 25 kHz,功率 0~200 W 可调)。

1.2 实验步骤

1) 将矿样破碎至 10 mm 以下筛分备用。配制浓度为 9 g/L 的硫酸溶液,其 pH 值为 1.18。

2) 称取 40 g 包含标志颗粒的矿样至 250 mL 锥形瓶,加入 160 mL 配制好的硫酸溶液,混合均匀。实验分为两组:一组不采用超声波辐照,只用空气振荡浴,作为对照实验;另一组将装好试样的锥形瓶置于超声波发生器的水浴中。

3) 采用不同的超声波辐照强度进行强化浸出,输出功率分别为 2.5、4 和 5.5 W/cm²。超声波施加方式为 1 h 辐照 15 min。

4) 实验过程控制溶液的 pH 值小于 2.0,环境温度度为室温。

5) 采用电导率仪、黏度计、表面张力仪及溶氧仪分别测定不同时刻溶浸液的电导率、黏度、表面张力及溶氧度。

6) 采用扫描电镜观察标志浸出前后矿样标志点的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 超声波对溶液性质的影响

2.1.1 超声波对溶液黏度及表面张力的影响

溶液的黏度和表面张力都表征溶液分子间作用力的大小,分子间作用力越大,溶液的黏度越高。经超声波作用后溶液的黏度和表面张力都呈现下降趋势,分别如图 1 和 2 所示。

由图 1 可知,溶液的黏度随超声波的作用时间的

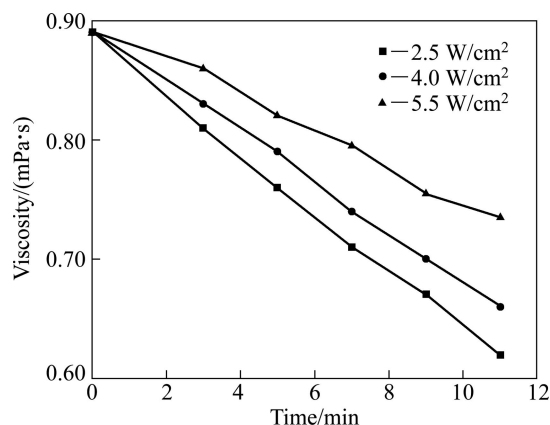


图1 不同输出功率下超声波对溶液黏度的影响

Fig. 1 Influence of ultrasonic wave on solution viscosity at different output powers

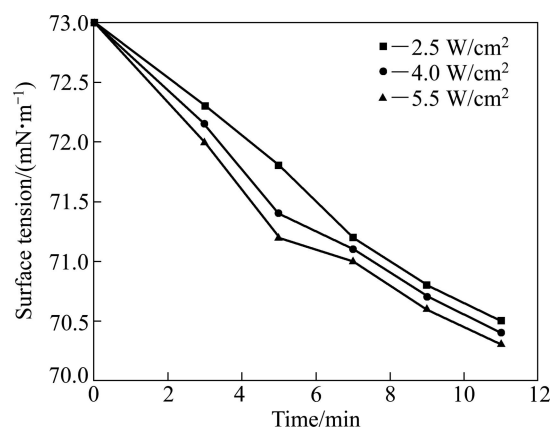


图2 不同输出功率下超声波对溶液表面张力的影响

Fig. 2 Influence of ultrasonic wave on surface tension of solution at different output powers

延长而降低, 当超声波功率为 2.5 W/cm^2 时黏度下降的幅度最大, 达到了 17.4%。

由图 2 可以看出, 溶液的表面张力随超声波的作用时间的延长而降低, 并且超声波功率越大, 降低幅度越大。

2.1.2 超声波对溶液电导率的影响

电导率反映溶液的导电能力, 一般与溶液的带电粒子或离子浓度或活度有关。离子的活度越大, 溶液的电导率也越大。超声波作用对溶液电导率的影响如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 在超声波作用下, 随着超声波辐照时间的延长, 溶液的电导率增加, 说明溶液的带电离子或粒子的浓度增加, 矿物溶解加快。

2.1.3 超声波对溶液溶氧度的影响

溶液溶氧度与超声波强度及作用时间的关系如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 在超声波作用下, 溶液的溶氧

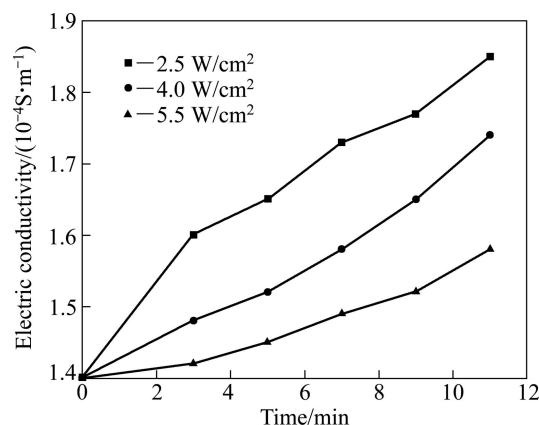


图3 不同输出功率下超声波对溶液电导率的影响

Fig. 3 Influence of ultrasonic wave on electric conductivity of solution at different output powers

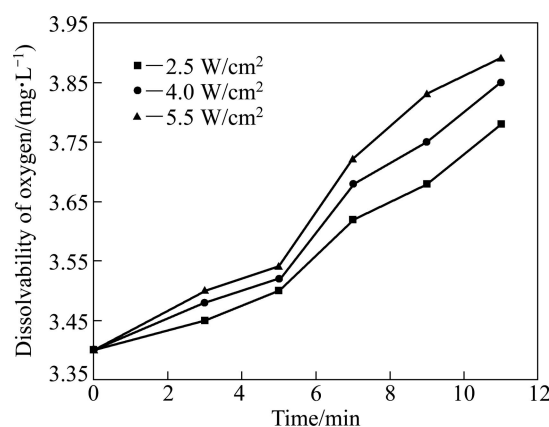


图4 不同输出功率下超声波对溶液溶氧度的影响

Fig. 4 Influence of ultrasonic wave on dissolvability of oxygen in solution at different output powers

度增加, 且随着超声波辐照强度和辐照时间增加而增大。这主要有两方面原因: 一方面超声波的机械搅拌作用, 加大了氧气的溶解度; 另一方面, 在超声波空化效应的作用下, 水溶液发生自由基反应, 如式(1)~(3)所示:



水分子在超声波的作用下生成了活性基团 $\cdot\text{HO}$ 和 $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{HO}$ 结合生成 H_2O_2 。 H_2O_2 的分解导致溶液中氧的溶解度加大。

2.2 超声波对矿样表面形貌的影响

对浸出前后标志颗粒表面标志点进行扫描电镜 (SEM) 观察, 结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出, 矿石颗粒表面由致密的块状结

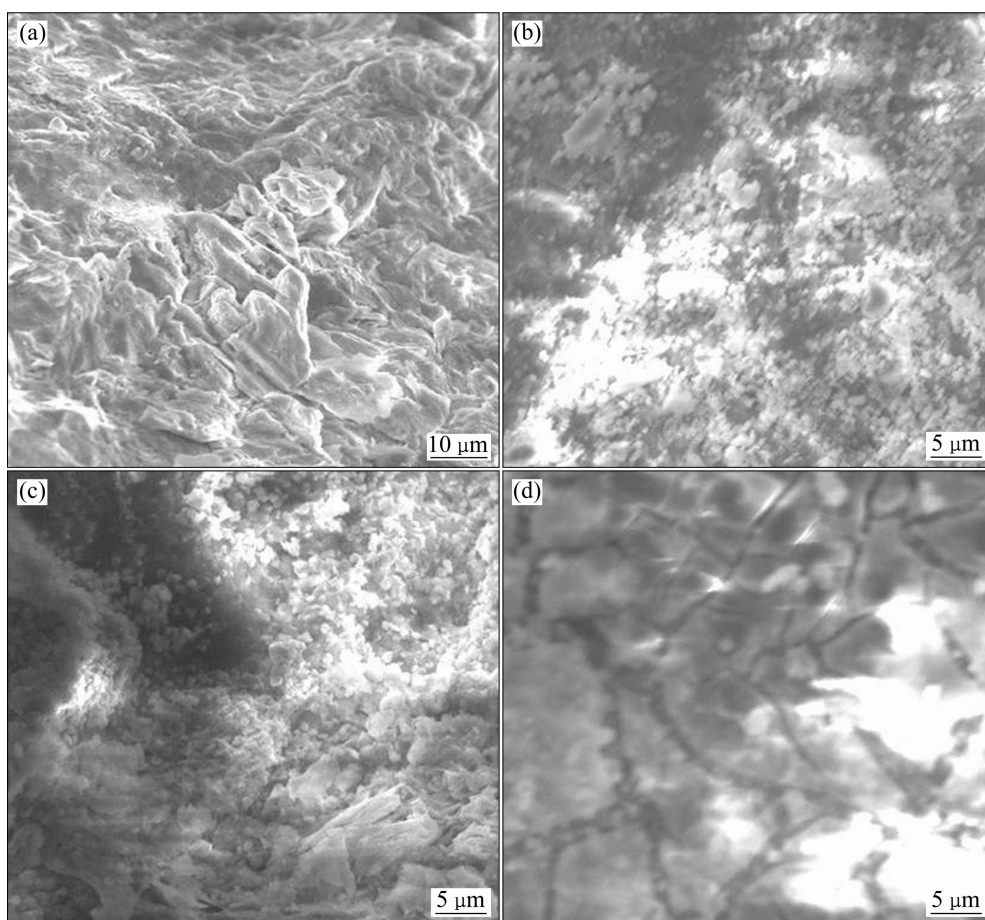


图 5 浸出前后矿石颗粒表面的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of ore particle surface before and after leaching: (a) Before leaching (without ultrasonic wave); (b) After leaching (without ultrasonic wave); (c) Before leaching (with ultrasonic wave); (d) After leaching (with ultrasonic wave)

构组成, 如图 5(a)和(c)所示。在未超声波的作用下, 浸出后矿石表面仍然致密, 并未产生明显的裂隙, 如图 5(b)所示。

在超声波的作用下, 浸出过程中矿石内部孔隙和微裂隙得到进一步发育和扩展, 浸出后矿石表面疏松, 微孔裂隙数量和体积扩大, 矿石比表面积增大, 浸出反应效果明显, 如图 5(d)所示。这是因为超声波产生的微射流能削弱或减弱边界层, 加快了溶液传质速度, 破坏了矿物表面的钝化膜和元素硫阻力膜, 形成新的反应界面, 促进矿物的浸出过程。

2.3 超声波对铜浸出率的影响

在实验过程中, 每 4 h 检测一次浸出液中 Cu^{2+} 的浓度, 并计算 Cu 浸出率。不同超声波功率条件下 Cu 浸出率随时间的变化曲线如图 6 所示。

由图 6 可以看出, Cu 浸出率随着时间的延长而不断增大, 当反应时间达到 24 h 时, 4 组实验中的 Cu 浸出率分别达到最大值。

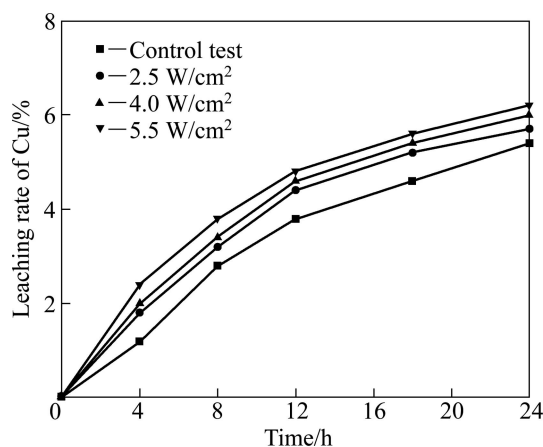


图 6 不同输出功率下超声波对 Cu 浸出率的影响

Fig. 6 Influence of ultrasonic wave on leaching rate of Cu at different output powers

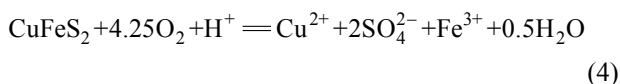
Cu 浸出率的增加速度均呈现出由大变小的趋势, 这是因为在浸出反应的初始阶段, 氧化矿和次生硫化

矿发生化学反应,导致Cu的浸出速度较快。随着表面氧化矿和次生硫化矿逐渐减少及反应钝化膜的形成,浸出反应速度逐渐降低。

对比4组实验的Cu浸出率结果可以看出,超声波强化浸出作用明显。随着超声波辐照时间的延长和辐照强度的增加,Cu浸出率不同程度地增加。超声波功率越大,Cu浸出率提高的幅度越大。当超声波功率为5.5 W/cm²时Cu浸出率为6.2%,相对于空白组(不施加超声波)的5.4%,提高了14.8%。

3 低品位硫化矿超声强化浸出机理分析

硫化铜矿酸浸的化学反应过程如式(4)所示,由式(4)可知,硫化铜矿的浸出过程为多反应物的反应体系。



该反应体系的反应速率由反应速率常数和反应物浓度决定,如式(5)所示。

$$v = \frac{kk_d}{k + k_d} C_A^a C_B^b \cdots C_M^m \quad (5)$$

式中: v 为浸出反应速率; k 为界面化学反应速度常数,由化学反应的活化能决定; k_d 为扩散速度常数; C_A 、 C_B 和 C_M 为反应物浓度; a 、 b 和 m 为反应级数。

其中: $k_d = \frac{D}{\Delta x}$,与扩散系数 D 与扩散路径 Δx 有关,并且

$$D = \frac{RT}{N^0} \frac{1}{2\pi r \eta} \quad (6)$$

式中: R 为摩尔气体常数; N^0 为阿弗加德罗常数; r 为扩散质点半径; η 为流体的黏度; T 为热力学温度。

根据硫化铜矿的浸出动力学,超声波的强化浸出可分为强化传质和活化效应两种作用。

3.1 超声波强化传质

由图1中的实验数据可以看出,超声波的作用使溶液的黏度 η 随超声波辐照时间的延长而降低。与此同时,在超声波声空化作用下,矿石颗粒表面的空泡破灭所产生的微射流将破坏矿石颗粒表面的固膜层,使溶浸液的扩散路径 Δx 减小。

联立式(5)和(6)可得式(7):

$$v = \frac{kRT}{k\Delta x N^0 2\pi r \eta + RT} C_A^a C_B^b \cdots C_M^m \quad (7)$$

由式(7)可知,溶液黏度 η 的降低以及扩散路径 Δx 的减小均将导致浸出反应速率 v 的增大,从而加快浸出反应。

由于矿石颗粒固膜层不断被破坏,未反应的矿物颗粒表面不断被显露出来,使溶浸液与目的矿物接触充分,有利于矿石的浸出。

此外,超声波的机械搅拌作用降低了固体颗粒表面的液膜层厚度 δ 。搅拌浸出液膜扩散层厚度降低一个数量级,有利于溶质的扩散^[18]。

针对上述超声波强化传质现象,引入超声强化传质系数,对超声作用下的扩散速度常数进行修正:

$$k_{dc} = \alpha \frac{D}{\Delta x} \quad (8)$$

式中: k_{dc} 为超声波强化扩散速度常数; α 为强化传质系数, $0 < \alpha \leq 1$ 。

3.2 超声波活化效应

由阿累尼乌斯公式可知,反应速度常数 $k = A \exp[-E/(RT)]$,反应的活化能 E 越低,反应速度常数 k 越大。

由式(1)~(3)可知,超声波可将溶液中的水分解为 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{H}_2\text{O}\cdot$ 、 H_2O_2 和 O_2 等活性基团。强氧化性羟基自由基($\phi^0=2.8\text{ V}$)^[19-20]可以直接参与氧化分解 CuFeS_2 ,大大降低了反应的活化能,使反应速度常数增加。

另外,由式(4)可知,硫化铜矿的浸出过程是耗氧反应过程。超声波的空化效应使溶液中的溶氧量增加,即反应物浓度增加,浸出反应速度也将加快。

引入超声活化系数,对超声作用下的反应速度常数进行修正:

$$k_c = \beta k \quad (9)$$

式中: k_c 为超声波活化反应速度常数; β 为超声活化系数, $0 < \beta \leq 1$ 。

将式(8)和(9)代入式(5),并引入超声强化浸出反应速度常数 K_c ,则式(5)可变为

$$v = K_c C_A^a C_B^b \cdots C_M^m \quad (10)$$

其中: K_c 为与 k_{dc} 和 k_c 有关的反应速度常数,由式(11)确定。

$$K_c = \frac{\alpha k_d \beta k}{\beta k + \alpha k_d} \quad (11)$$

4 结论

1) 超声波作用可以改变溶液的黏度、表面张力、电导率和溶氧度等特性, 进而提高硫化铜矿的浸出反应速度。

2) 在超声波作用下浸出后的矿石表面孔裂隙较为发育, 浸出反应更为充分。超声波的微射流作用破坏了浸出反应钝化膜, 强化了固液界面的传质, 使浸出速度加快。

3) 在不同超声波辐照强度作用下, Cu 浸出率比对照实验的提高了 5.6%~14.8%。当超声波功率为 5.5 W/cm² 时, Cu 浸出率提高的幅度最大。

4) 根据浸出过程为多相反应过程及其控制因素, 引入强化传质系数 α 和超声活化系数 β , 对超声强化浸出条件下的浸出反应速率进行修正, 引入超声强化反应速度常数 K_c , 建立了超声强化多相浸出反应动力学模型。

REFERENCES

- [1] 刘业翔. 有色金属冶金基础研究的现状及对今后的建议[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 22–24.
LIU Ye-xiang. Current status and future proposals of fundamental research in nonferrous metallurgy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 22–24.
- [2] GUO Xue-guo, SHI Wen-tang, LI Dong, TIAN Qing-hua. Leaching behavior of metals from limonitic laterite ore by high pressure acid leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(1): 191–195.
- [3] FENG D, van DEVENTER J S J. Effect of thiosulphate salts on ammoniacal thiosulphate leaching of gold[J]. Hydrometallurgy, 2010, 105(1/2): 120–126.
- [4] STOTT M B. The role of iron-hydroxy precipitates in the passivation of chalcopryrite during bioleaching[J]. Minerals Engineering, 2000(13): 11–17.
- [5] KLAUBER C. Sulphur speciation of leached chalcopryrite surfaces as determined by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. International Journal of Mineral Process, 2001, 62(1): 65–69.
- [6] 傅开彬, 林海, 莫晓兰, 董颖博, 汪涵. 不同成因类型黄铜矿细菌浸出钝化[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2011, 42(11): 3245–3250.
FU Kai-bin, LIN Hai, MO Xiao-lan, DONG Yin-bo, WANG Han. Passivation of different genetic types of chalcopryrite bioleaching[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2011, 42(11): 3245–3250.
- [7] 张德诚, 马萍, 朱莉, 罗学刚. 黄铜矿低温下银离子催化细菌浸出[J]. 有色金属, 2008, 60(1): 51–56.
ZHANG De-cheng, MA Ping, ZHU Li, LUO Xue-gang. Bacteria leaching of chalcopryrite at low temperature with silver ion catalysis[J]. Nonferrous Metals, 2008, 60(1): 51–56.
- [8] 张卫民, 谷士飞, 王焰新. 银离子对低品位原生硫化铜矿石细菌浸出的催化[J]. 金属矿山, 2006(8): 26–29.
ZHANG Wei-min, GU Shi-fei, WANG Yan-xin. Effect of silver ion on bioleaching of low grade primary copper sulfide ores[J]. Metal Mine, 2006(8): 26–29.
- [9] 宋宁, 杜景红, 杨斌, 陈为亮, 戴永年. 加硫焙烧黄铜矿的溶浸过程及其动力学分析[J]. 有色金属, 2006, 58(2): 67–70.
SONG Ning, DU Jin-hong, YANG Bi, CHEN Wei-liang, DAI Yong-nian. Leaching process and kinetics analysis for sulfidation roasted chalcopryrite[J]. Nonferrous Metal, 2006, 58(2): 67–70.
- [10] 邱廷省, 聂光华, 张强. 含铜金矿的压力氧化浸出及其机理[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(12): 2028–2033.
QIU Ting-sheng, NIE Guang-hua, ZHANG Qiang. Mechanism of oxidation and leaching for copper-bearing gold ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(12): 2028–2033.
- [11] 柳建设, 夏海波, 王海东. 低品位硫化铜矿细菌浸出[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 286–290.
LIU Jian-she, XIA Hai-bo, WANG Hai-dong. Bioleaching of low-grade copper ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 286–290.
- [12] 吴爱祥, 王洪江, 王劫, 潘伟. 大型排土场细菌浸出新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(6): 1100–1107.
WU Ai-xiang, WANG Hong-jiang, WANG Jie, PAN Wei. New techniques of bacterial leaching in large dump of copper mine[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(6): 1100–1107.
- [13] 薛娟琴, 毛维博, 卢曦, 李京仙, 王玉洁, 吴明. 超声波辅助硫化镍矿氧化浸出动力学[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(5): 1013–1020.
XUE Juan-qin, MAO Wei-bo, LU Xi, LI Jing-xian, WANG Yu-jie, WU Ming. Dynamics of ultrasound-assisted oxidation leaching of nickel sulfide concentrate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(5): 1013–1020.
- [14] XIA Guang-hua, LU Mang, SU Xiao-li, ZHAO Xiao-dong. Iron removal from kaolin using thiourea assisted by ultrasonic wave[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2012, 19(1): 38–42.
- [15] XUE Juan-qin, LU Xi, DU Ye-wei, MAO Wei-bo, WANG Yu-jie, LI Jing-xian. Ultrasonic-assisted oxidation leaching of

- nickel sulfide concentrate[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2010, 18(6): 948–953.
- [16] 张玉梅, 李 洁, 陈启元, 丁红青. 超声波辐射对低品位氧化锌矿氨浸行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(5): 960–966.
- ZHANG Yu-mei, LI Jie, CHEN Qi-yuan, DING Hong-qing. Influence of ultrasonic irradiation on ammonia leaching of zinc from low-grade oxide zinc ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(5): 960–966.
- [17] ZHANG Jie, WU Ai-xiang, WANG Yi-ming, CHEN Xue-song. Experimental research on leaching of copper-bearing tailings enhanced by ultrasonic treatment[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2008, 18(1): 98–102.
- [18] 杨显万, 邱定藩. 湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 167–179.
- YANG Xian-wan, QIU Ding-fan. Hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 167–179.
- [19] AMBEDKAR B, NAGARAJAN R, JAYANTI S. Ultrasonic coal-wash for de-sulfurization[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2011, 18(3): 718–726.
- [20] ROMANO P. Comparative study on the selective chalcopryrite bioleaching of a molybdenite concentrate with mesophilic and thermophilic bacteria[J]. FZMS Microbiol Lett, 2001, 196(1): 71–75.

(编辑 陈卫萍)