

[文章编号] 1004- 0609(2001)02- 0302- 05

硫酸介质中氯化物参与下氧化浸出铜渣过程^①

邓 彤¹, 文 震², 刘 东²

(1. 中国科学院 化工冶金研究所, 北京 100080; 2. 北京科技大学 化学系, 北京 100083)

[摘 要] 研究了镍钼选择性氧化浸出产生的铜渣在硫酸介质中氯离子参与下的氧气氧化浸出。考察和比较了氯化物用量、氧气流量、硫酸浓度、温度等因素对铜和镍浸出的影响, 并讨论了其原因。确认了在硫酸介质中加入少量氯化物即可在常压下用氧气有效地浸出主要由辉铜矿或类似的硫化铜矿物组成的铜渣。

[关键词] 铜渣; 氯化物; 氧气; 浸出

[中图分类号] TF 111.3

[文献标识码] A

处理高镍钼技术的发展趋势是采用湿法精炼, 通常是在硫酸介质中用空气或氧气选择性氧化浸出镍^[1], 浸出液经净化后结晶硫酸镍或电积金属镍, 高镍钼中的铜则作为硫化物留在浸出渣即铜渣中。此铜渣虽可送火法冶炼, 但二氧化硫的污染问题不易解决, 渣中的镍也影响铜的电解。湿法冶金则是对环境污染较少的方法, 对硫化矿物的处理也易解决。不过, 硫化矿物中铜的浸出有赖于硫的水相氧化。在硫酸介质中, 无论用何种经济上可接受的氧化剂, 硫化铜矿物的有效氧化浸出都需要较高的温度和压力。例如在硫酸介质中用氧气浸出, 一般要求 150 ℃ 以上的温度和 1 MPa 以上的压力, 工艺条件较苛刻^[2, 3]。因此, 寻求一种操作更简便、条件更温和的湿法冶金工艺处理硫化铜物料十分必需。澳大利亚 BHP 公司^[4]在硫酸-氯化物混合体系中用氧气在常压下成功地浸出铅浮渣精炼产生的冰铜, 本文作者之一^[5]也曾在硫酸介质中引入少量氯化物, 用氧气常压浸出辉铜矿精矿。本文报道在硫酸介质中借助氯化物的参与用氧气常压浸出铜渣的部分结果。

1 实验

铜渣为高镍钼在硫酸介质中经一段常压与一段加压选择性氧化浸出所得的渣, 其化学组成见表 1。

高冰镍中的镍主要呈铜镍合金相和六方硫镍矿 Ni₃S₂, 少量为镍黄铁矿 (Ni, Fe)₉S₈ 和斜方硫镍矿 Ni₇S₆。主要铜物相为辉铜矿 Cu₂S 或类似化合物久辉铜矿 Cu_{1.96}S、蓝辉铜矿 Cu₉S₅ 及少量斑铜矿

表 1 铜渣主要化学组成

Table 1 Major chemicals of copper residue(%)

Element	Cu	Ni	Fe	Co	Pb	As
Content	60.15	4.38	0.69	0.003	0.003	< 0.05
Element	S	SiO ₂	H ₂ O	Au	Ag	
Content	17.58	0.50	15.99	7.08 × 10 ⁻⁴	3.2 × 10 ⁻³	

Cu₅FeS₄。选择性氧化浸出后, 绝大部分镍已经溶解, 铜则全部留在渣中。渣中残存的镍主要为针镍矿 NiS 和硫镍矿 Ni₃S₄, 而铜除了高冰镍中原有的物相外, 还有少量铜兰 CuS 生成^[2, 6]。此外, 由于镍钼选择性浸出后未充分洗涤, 铜渣中残存有硫酸铜和硫酸镍。而因常压段采用了高 pH (≥6) 浸出^[7], 铜渣中还会含有碱式硫酸铜和碱式硫酸镍。还应指出, 湿铜渣在堆存和长途运输过程中因长期暴露在空气中引起的风化作用, 使得铜渣表面形成多种复杂的铜和镍氧化相, 包括难溶的氧化镍等。

实验所用的硫酸、氯化钠等试剂均为化学纯, 氧气为瓶装工业氧, 实验用水为自来水。

实验采用 500 mL 四颈玻璃反应瓶, 中心装有机械搅拌桨, 由可控硅无级调速。周围三颈分别供充气、取样和测温。反应瓶置于恒温水浴中, 控温在 ±0.2 ℃。

移取 400 mL 预先饱和氧气的自来水至反应瓶中, 加入 40 g 铜渣并升温。达到预定温度后计量加入硫酸, 鼓入氧气, 同时搅拌并开始计时。每隔一定时间取样分析铜、镍。反应结束后倾出瓶内容物、过滤并分析滤液和渣中的铜和镍, 并据此计算它们的浸出率。

① [基金项目] 国家自然科学基金重点项目(59934080)

[收稿日期] 2000- 04- 18; [修订日期] 2000- 05- 24

[作者简介] 邓 彤(1944-), 男, 研究员, 博士。

浸出液和浸渣中铜、镍的含量均用原子吸收光谱法测定。

2 结果与讨论

2.1 铜渣的浸出过程

在含 2 mol/L H₂SO₄ 和 2 mol/L NaCl 的溶液中, 以 900 mL/min 流量通入氧气, 液固比固定在 L/S= 10: 1, 在 90 °C 下进行浸出。得到铜、镍浸出率随时间的变化如图 1 所示。

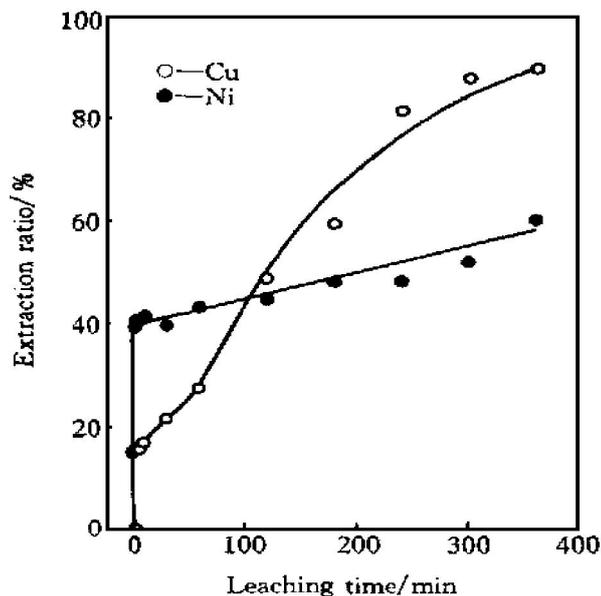
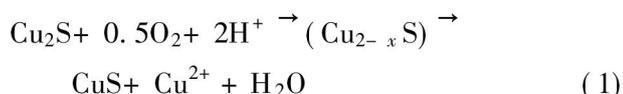


图 1 铜渣的浸出随时间的变化

Fig. 1 Leaching of copper residue as a function of time

浸出一开始即有约 15% 的铜溶出, 显然是铜渣中夹带的原选择性浸出液结晶的铜盐如硫酸铜和碱式硫酸铜的简单溶解所致。在开始阶段氧化浸出较为缓慢, 这归因于铜渣风化过程中矿粒表面形成的复杂铜镍氧化物膜对浸出的阻滞。30~ 40 min 后, 随着表面氧化膜的溶解, 铜的浸出显著加快。一般认为^[2, 8], 辉铜矿的氧化浸出分为两个阶段。首先是辉铜矿经历一系列中间硫化物后最终变成铜兰:



式中 $x = 0 \sim 1$, $x = 0$ 对应于辉铜矿, $x = 1$ 对应于铜兰。中间产物 Cu_{2-x}S 包括 $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, Cu_9S_5 , Cu_7S_5 和 Cu_7S_4 等^[2, 6], 此阶段发生铜的溶出但无硫的氧化产物生成, 留下的固相中间产物从缺铜的辉铜矿至缺硫的铜兰。第二阶段是铜兰的氧化, 铜因其结合的硫化物硫氧化成元素硫 S^0 而游离进入溶液, 酸度较低时也会有少量硫氧化至硫酸。

铜兰在硫酸介质中的氧化过程比较缓慢, 而且是一个可逆过程, 不能进行到底^[8]。反应生成的元素硫又会按式 (2) 与 Cu(I) 反应生成铜兰^[8]:



镍浸出率在浸出开始数分钟内即达 40% 以上, 显然主要是由于铜渣中结晶的镍盐迅速溶解。此后镍硫化物经 Cu^{2+} 离子置换或被 O_2 分子氧化^[2], 浸出率随时间的延长而缓慢上升。

由图 1 还可以看出, NiS 和 Ni_3S_4 比高冰镍中的硫化铜矿物氧化慢。

2.2 氧气流量的影响

氧气作为浸出反应的氧化剂, 通过将反应生成的 Cu^+ 氧化成 Cu^{2+} 而间接参与硫化物的氧化反应, 其流量的增加有利于铜的浸出。图 2 所示为在 1 mol/L H₂SO₄ (其余条件同图 1) 下氧气流量对浸出的影响。可以看出, 氧气流量对铜、镍的浸出都有影响。不过在铜兰氧化阶段, 液相中 Cu^+ 比铜兰更易被 O_2 氧化, 此时影响铜兰氧化的主要因素是氯离子。作者一项未发表的工作表明, 在同样的反应条件(包括氧流量)下, 改善充气管的气体分布, 使氧气更均匀地弥散在矿浆中, 可大幅度提高铜的浸出率。在充气良好的情况下, 1h 左右即可将铜几乎完全浸出。说明改善氧的分散即增加氧气与溶液的接触面积, 比简单地增加氧气流量更有效。值得注意的是, 镍的浸出率在氧气流量为 600 mL/min 时达到最大, 氧气流量继续增大镍的浸出率反有所降低。有理由相信, 这可能与氧气过量对某种镍化合物的溶解不利有关。例如, 曾有报道^[9], 有还原性物质如 Cu(I) 或 Sn(II) 存在时, 铁酸镍在 2 mol/L HCl 溶液中的溶解比没有它们或有氧化性物质存在时快得多。在本体系中, 浸出的铜最初是以 Cu(I) 进入溶液^[8], 然后再被氧化成 Cu(II) , 而过量的氧气显然不利于 Cu(I) 的存在。

2.3 硫酸的影响

硫化物氧化是一个耗酸过程。辉铜矿的氧化浸出需要消耗的酸量可用下式的计量关系求得:



在硫酸浓度 0.25~ 2 mol/L 范围内试验研究了铜渣的浸出行为, 如图 3 所示。可以看出, 在很低的硫酸浓度(如 0.25 mol/L)下, 除开始时铜渣中所含的可溶性铜盐的简单溶解外, 此后铜浸出率几乎无变化, 说明未发生铜硫化物的氧化浸出。随着硫酸浓度的提高, 铜的硫化物发生氧化, 导致浸出率

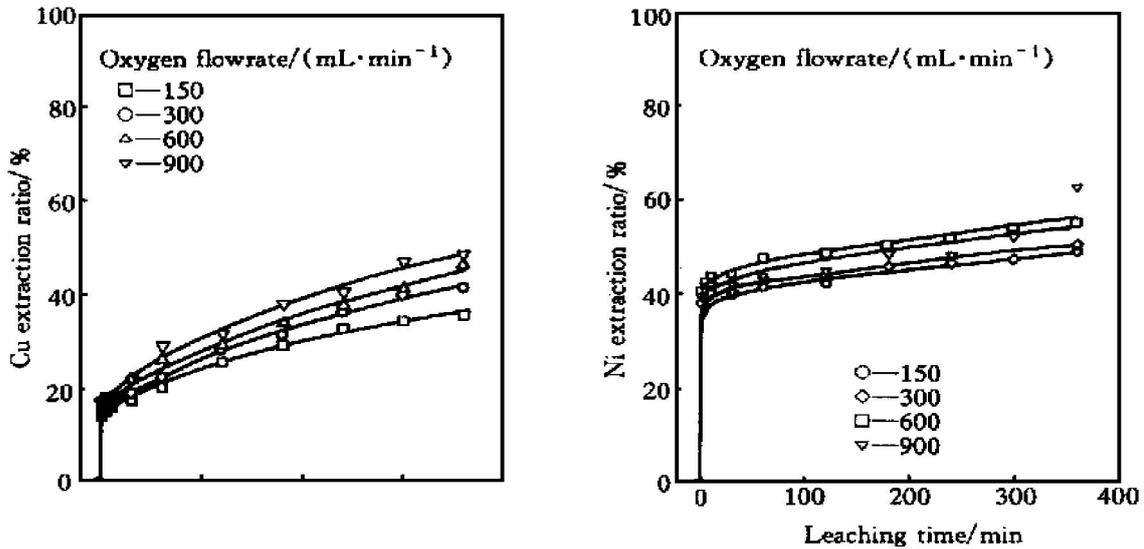


图2 氧气流量对浸出的影响

Fig. 2 Effect of oxygen flowrate on leaching of copper residue

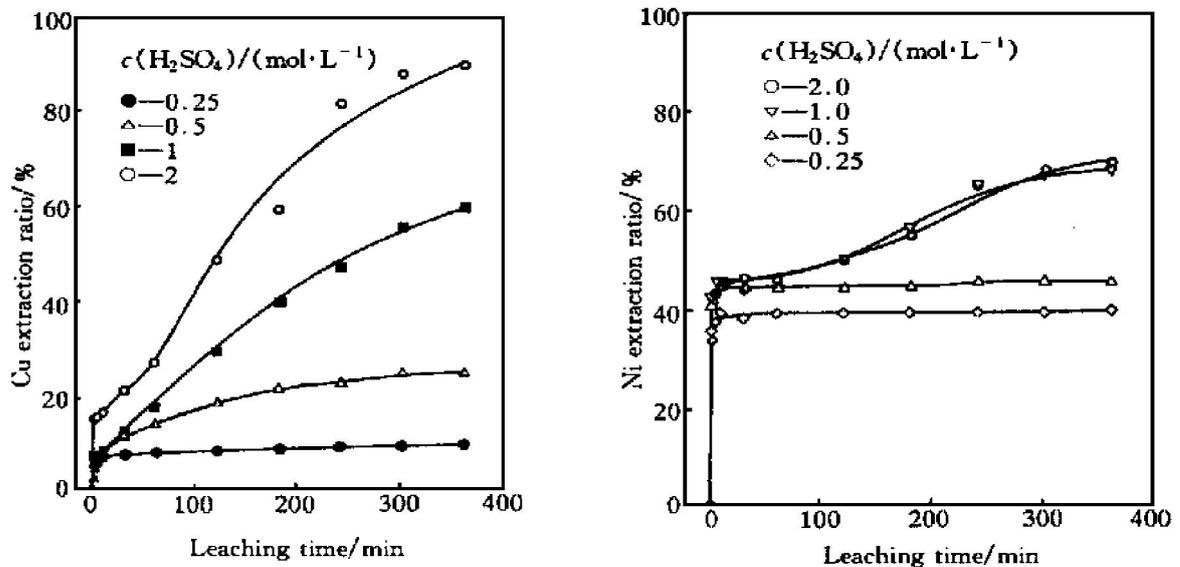


图3 硫酸浓度对铜渣浸出的影响

Fig. 3 Effect of sulfuric acid on leaching of copper residue

增加，至浓度 2 mol/L 时浸出率最高。

根据式(3)的计量关系，每氧化浸出1 mol铜需消耗 1 mol 硫酸。本实验所用铜渣含铜 60%，以 10: 1的液固比浸出，每升溶液可浸出铜 60 g，约合 1 mol，要求消耗硫酸 1 mol。图 3 中铜浸出的最佳硫酸用量为理论值的 2 倍。浸出要求过量硫酸应与表面氧化膜的存在有关。

镍的浸出有所不同，在较低硫酸浓度(0.25 和 0.5 mol/L)下仅在最初 10 min 内浸出率即达到稳定值，以后虽然长时间通氧及浸出液中铜离子浓度不断增加，镍的浸出率均无明显提高。此时镍的浸出基本上是由于原铜渣中残留的镍盐的简单溶解。当然，其溶解程度也与酸度有关。酸度较高，如 0.5 mol/L 时，镍的溶解也较多。但以上两种酸度下硫化镍的氧化很有限，反映铜渣颗粒表面仍存在难溶

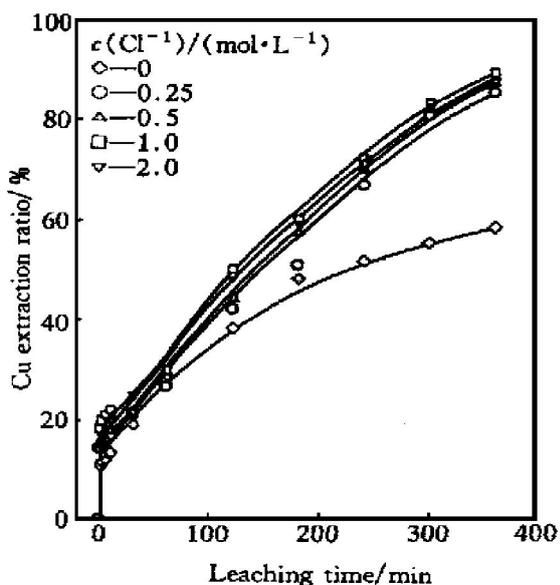
薄膜(如氧化镍)阻碍氧化。当硫酸浓度增至 1 mol/L 或更高时，在最初 10 min 内溶解的镍仅略高于 0.5 mol/L H₂SO₄ 下溶出的镍，但此时随着氧气的通入，不断有镍浸出，说明在 0.5 mol/L 酸浓度以上，如 1 mol/L 时，矿粒表面包括难溶薄膜在内的所有水溶性和酸溶性镍化合物已完全溶解，硫化镍发生氧化而浸出。而硫酸浓度继续增加到 1 mol/L 以上后，酸度增加对镍的氧化浸出无影响，这也反映此处硫酸的作用在于溶去颗粒表面的难溶薄膜。

2.4 氯离子的影响

在 2 mol/L 硫酸溶液中加入不同量的氯化钠，85 °C 下以 900 mL/min 的速度通氧浸出，将不同时刻铜、镍浸出率绘于图 4。可以看出，无氯离子存在时浸出率增长很慢，6 h 浸出率仅稍高于 50%。而即使少量(0.25 mol/L)氯化钠就能大幅度改善铜

的浸出, 氯化钠浓度再增大则未引起铜浸出率更大的变化。氯离子在此处的作用有两种可能: 其一, 氯离子可与矿物表面生成的 Cu^+ 立即络合成 CuCl_2 促使反应(4) 向右移动而加速氧化溶解; 其二, 铜兰氧化生成的元素硫可能在矿物表面形成致密的覆盖层, 阻碍浸出反应继续进行, 而 Cl^- 可使元素硫层变得疏松^[4], 从而使反应得以继续。总之, 不论是何种作用, 都与元素硫的生成有关。因此, 氯离子的作用主要表现在浸出后期铜兰的氧化浸出中, 而在初始阶段, 如反应(1) 所见, 因无元素硫生成, 此时氯离子对铜的浸出并无明显影响。

氯离子对硫化镍的氧化浸出的影响不同, 在很大浓度范围内镍的浸出率都随氯离子的增加而提高, 不过提高的幅度不大。



2.5 温度效应

提高温度有利于硫化铜的氧化浸出, 但图 5 也表明温度超过 85 °C 后, 例如在 90 °C 下, 浸出率反而下降, 原因是升高温度一方面可加快反应速度, 另一方面又会降低氧气的溶解, 尤其是接近沸点时氧气在矿浆中的溶解急剧降低。90 °C 时升温对反应的加速不足以补偿它降低氧气溶解所带来的负面影响, 因此浸出作业在 85 °C 下进行为宜。温度对镍的浸出也有同样影响。

3 结论

1) 在硫酸介质中加入少量氯化物, 可使氧化

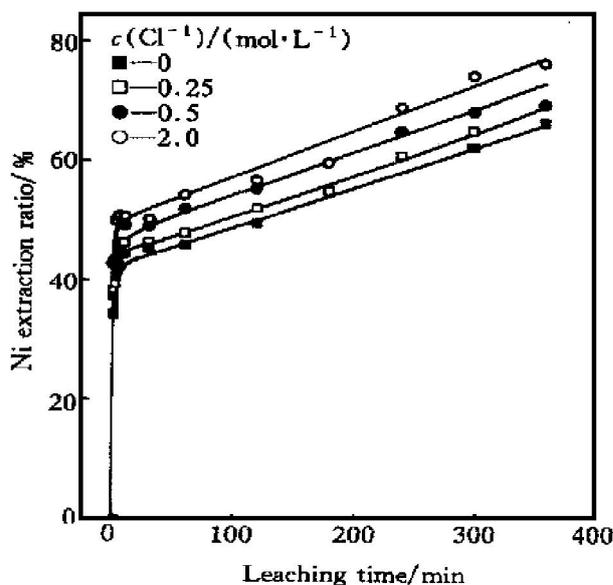


图 4 氯离子浓度对铜渣浸出的影响

Fig. 4 Effects of chloride concentration on leaching of copper residue

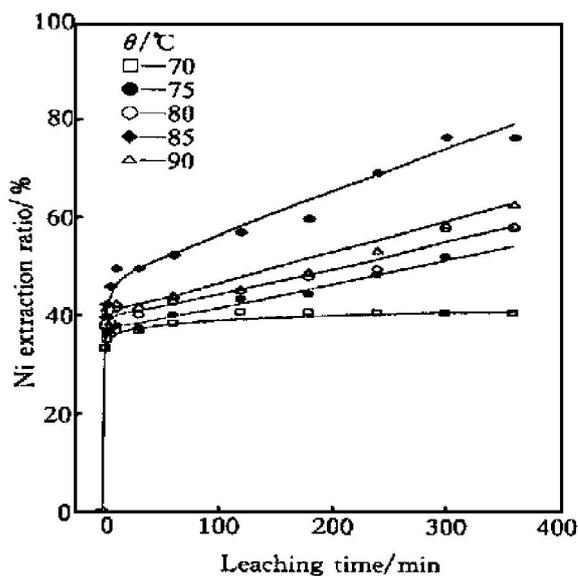
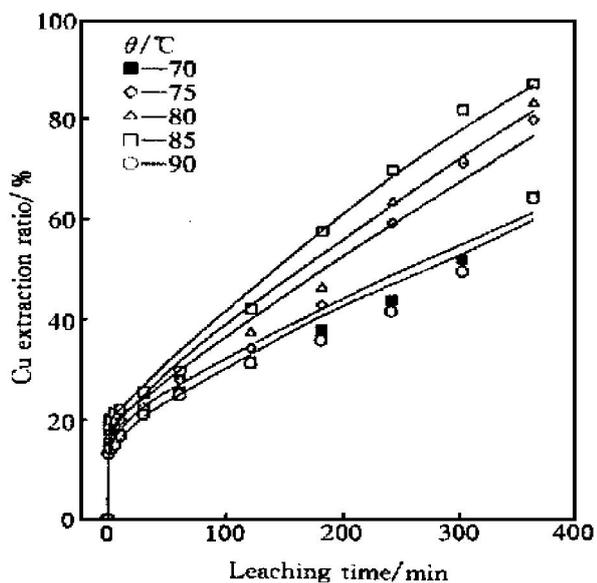


图 5 温度对铜渣浸出的影响

Fig. 5 Effects of temperature on leaching of copper residue

浸出辉铜矿或类似物料的过程在常压下实现,但湿铜渣在长期存储过程中因暴露于空气而引起的风化,增加了浸出的难度,表面氧化膜的存在使浸出需要过量硫酸。

2) 辉铜矿氧化的初始阶段在浸出铜的同时生成铜兰,但无硫的氧化产物生成。氧气的通入量对铜的浸出率影响明显,但此阶段氯化物用量的影响不大。

3) 浸出的中间产物铜兰继续氧化导致矿物表面元素硫层的形成,此时加入少量(如 0.025 mol/L)氯化物即可显著改善铜的浸出,无需多加,但增加浸出液中氯离子可不断改善镍的浸出。

4) 适当提高温度有利铜的浸出,而以 85 °C 为最佳,继续提高温度因降低氧的溶解度致使浸出率反而下降。

[REFERENCES]

- [1] Saarinen H U A and Seilo M. Selective extraction of nickel and copper from mattes [P]. JP Patent 8109338, 04, 1979.
- [2] Hofirex Z and Kerfoot D G E. The chemistry of the nickel-copper matte leach and its application to process control and optimisation [J]. Hydrometallurgy, 1992, 29(1-3): 357- 381.
- [3] Grewal I, Dreisinger D B, Krueger D, et al. Total oxidation leaching of Cu₂S-containing residue at INCO Ltd's copper refinery: laboratory studies on the reaction pathways [J]. Hydrometallurgy, 1992, 29(1-3): 319-333.
- [4] Meadows N E, Ricketts N J and Smithe G D J. Oxygen leaching of copper-lead matte in acid chloride/ sulfate solutions [A]. Proc Conf Research and Development in Extractive Metallurgy-1987 [C]. Adelaide, AusIMM, 1987. 115- 120.
- [5] Deng Tong and Muir D. Selective copper removal from cupriferous gold concentrate [J]. Transaction of Nonferrous Metal Society of China, 1995, 5(1): 36- 41.
- [6] Dutrizac J E and Chen T T. A mineralogical study of the phases formed during the CuSO₄·H₂SO₄·O₂ leaching of nickel-copper matte [J]. Can Metall Q, 1987, 26: 265 - 276.
- [7] HUANG Zhen-hua(黄振华), CHEN Ting-yang(陈廷扬) and ZHAN Huifang(占惠芳). 富康冶炼厂高冰镍精炼工艺的研究与生产实践 [J]. Nonferrous Metals (Metallurgy Edition) (有色金属(冶炼部分)), 1997 (Supplement Issue): 67- 76.
- [8] Cathro K J. Recovery of copper from chalcopyrite by means of a cupric chloride leach [A]. Yanopoulos J C and Agarwal J C. Extractive Metallurgy of Copper [C]. New York: AIME, 1976. 776- 792.
- [9] Lu Z Y and Muir D M. Dissolution of metal ferrite and iron oxides by HCl under oxidising and reducing conditions [J]. Hydrometallurgy, 1988, 21(1): 9- 21.
- [10] Narita E, Lawson F and Han K N. Solubility of oxygen in aqueous electrolyte solutions [J]. Hydrometallurgy, 1983, 10(1): 21- 37.

Leaching of copper residue with oxygen in sulfuric acid with participation of chloride

DENG Tong¹, WEN Zhen², LIU Dong²

(1. Institute of Chemical Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China;

2. Department of Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China)

[Abstract] Leaching of a copper residue, produced by selected oxidation leaching of a nickel matte, in oxygenated sulfuric acid solution with the participation of chloride was investigated. The leaching behaviors of copper and nickel in the copper residue were described. The effects of quantity of chloride, flowrate of oxygen, concentration of sulfuric acid and temperature were discussed as leaching variables. Addition of chloride in small amount into the leach slurry was justified in enhancing copper leaching from the residue.

[Key words] copper residue; chloride; oxygen; leaching

(编辑 朱忠国)