

氯化物介质矿浆电解法浸出硫化铜精矿^①

曾青云 刘建华
(南方冶金学院 437 信箱, 赣州 341000)

摘 要 研究了在 FeCl₃-HCl-NaCl 体系中直接电解浸出硫化铜精矿矿浆制取铜粉的工艺条件及机理。试验表明, 在阳极初始溶液含 Fe³⁺ 60 g/L、HCl 30 g/L、NaCl 150 g/L, 阴阳极电流密度分别为 350 和 600 A/m², 100 ℃ 的条件下浸出 5 h, 可获得铜浸出率 98.8%、渣含铜 0.34%、铜粉纯度 97.5% 的结果; Fe³⁺ 浓度是影响铜浸出率最显著的因素, 阳极上发生的主要反应是 Fe²⁺ 的氧化; 元素硫产生的机理是酸直接分解黄铜矿生成 H₂S, H₂S 溶解后再被 Fe³⁺ 氧化。

关键词 硫化铜精矿 矿浆电解 浸出 铜粉

硫化矿的直接电解由于具有流程短、投资小、无污染等优点, 是一种很有发展前途的湿法冶金方法。该法可分为铜精矿添加石墨粉压制阳极电解和直接矿浆电解两种类型, 前者由于阳极制作困难且浸出效率较低而几乎未得到发展; 后者的电解介质可为 H₂SO₄ 或 H₂SO₄-Fe₂(SO₄)₃ 体系, 或 AlCl₃、NaCl、NH₄Cl、CaCl₂ 等氯化物体系^[1-4]。本文则探讨在 FeCl₃-NaCl-HCl 体系中直接电解硫化铜精矿矿浆的试验研究情况。

1 试验

1.1 原料

试验原料来自赣南某小矿山, 其化学成分列于表 1。原料中的铜主要以难浸出的黄铜矿形态存在, 贵金属含量低。

表 1 硫化铜精矿的化学成分

组分	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Bi	As	Sb
含量/%	21.81	24.61	29.68	0.19	2.31	0.77	0.20	0.10

1.2 试验工艺流程

试验工艺流程见图 1。

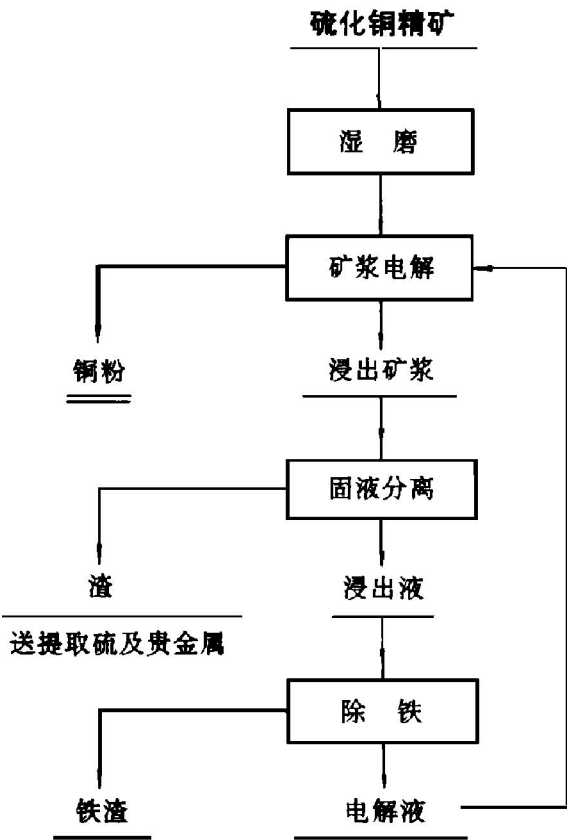


图 1 硫化铜精矿矿浆电解原则工艺流程图

1.3 试验装置及条件

用 1 L 烧杯作电解槽, 用中间钻有直径为 2 mm 小孔的石墨板作阳极, 不锈钢板作阴极, 用有机玻璃框架固定的双层滤布作阴极室隔膜

① 中国有色金属工业总公司科研项目(编号: 96K-0402)
曾青云, 男, 39 岁, 副教授

收稿日期: 1997-03-11; 修回日期: 1997-06-24

袋。电解槽放在 DF-101B 集热式恒温磁力搅拌器中加热并用 450 r/min 转速搅拌,使矿浆处于悬浮状态。除特别说明外,试验条件为 HCl 30 g/L, NaCl 150 g/L,阴、阳极电流密度分别为 350 和 600 A/m²,极距 40 mm。

铜精矿用 XMB-70 型 3 辊圆筒棒磨机湿磨 2~3 h 至粒径 < 43 μm 的占 97%。阴极室先加入含 Cu²⁺ 12 g/L 的充槽液,并通过加入净化后的阳极浸出液使阴阳极室形成一定液位差。

2 试验结果

2.1 铜浸出速率试验

固定温度为 85 ℃,阳极浸出液 300 mL, Fe³⁺ 40 g/L; 阴极室先加入 400 mL 含 Cu²⁺ 12 g/L 的充槽液。铜浸出率 y 与电解时间 t 的关系如图 2 所示。其数学模型为:

$$y = 103.88 \exp(-16.687/t)$$

(1)

方差 $F = 3219$, 标准残差 $S = 0.646$ 。

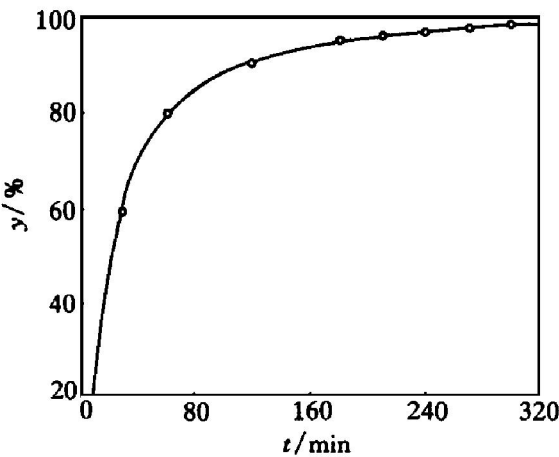


图 2 电解时间 t 对铜浸出率 y 的影响

2.2 正交试验

根据探索试验选取正交试验条件 x_i 如表 2 所示。试验重点考察铜精矿的浸出效果,故确定渣含铜为目标函数 z 。试验结果列于表 2。

根据最优回归子集法用计算机处理试验数据得到浸出数学模型为:

$$z = 15.17 - 3.02 \times 10^{-2} x_2 - 0.273 x_4 + 1.23 \times 10^{-3} x_4^2 - 2.59 \times 10^{-4} x_1 x_4 + 4.20 \times 10^{-4} x_2 x_4$$

(2)

相关系数 $R = 0.99$, 方差 $F = 47.65$, 标准残差 $S = 0.34$ 。

表 2 正交试验结果

试验号	温度 / ℃ x_1	时间 / min x_2	液固比 x_3	Fe ³⁺ / g·L ⁻¹ x_4	渣含铜 / % z
1	70	180	4:1	20	5.784
2	70	240	5:1	60	0.787
3	70	300	6:1	40	1.346
4	85	180	5:1	40	3.317
5	85	240	6:1	20	4.512
6	85	300	4:1	60	0.550
7	100	180	6:1	60	0.670
8	100	240	4:1	40	1.649
9	100	300	5:1	20	3.261
极差	1.50	3.61	0.36	22.72	
方差	4.23	10.16		63.96	
显著性	*	*		**	

试验结果表明,三氯化铁浓度是影响目标函数高度显著的因素,时间和温度次之,而固液比无显著影响。根据浸出数模作模拟计算的结果如图 3 所示。

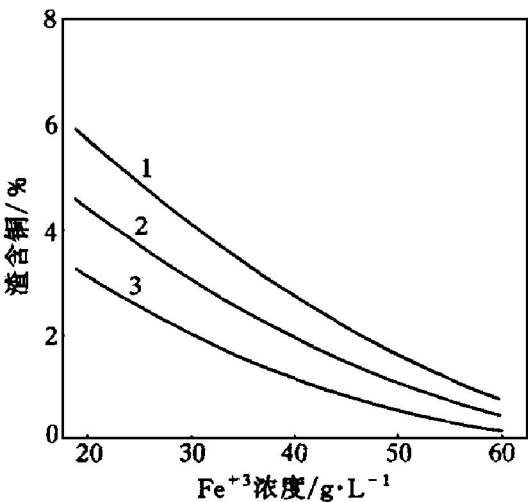


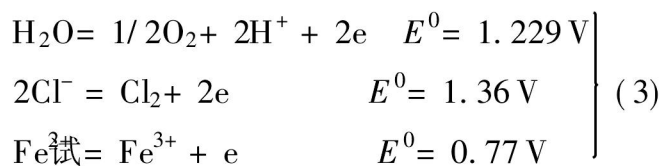
图 3 Fe³⁺ 浓度、时间对浸出渣含铜的影响
1—180 min; 2—240 min; 3—300 min;
 $\theta = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$

由浸出数模还可推算出优化条件组合为: 100 ℃、300 min、Fe³⁺ 60 g/L, 预报其渣含铜 0.13%。验证实验结果为渣含铜 0.34%, 即铜浸出率为 98.8%, 此时, 铁浸出率为 43.4%; 铜粉纯度为 97.5%, 铜粉粒度小于 43 μm 的占 95%, 主要杂质铁含量为 2.1%; 槽电压 1.1~1.3 V, 吨矿直流电耗 240 kW·h。

3 试验原理及特点分析

3.1 阳极浸出机理

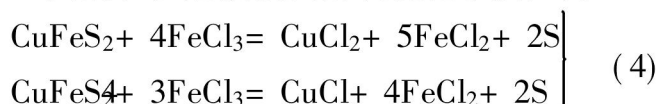
在 $\text{FeCl}_3\text{-HCl-NaCl}$ 溶液中没有铜精矿存在的情况下, 石墨阳极上可能发生如下反应:



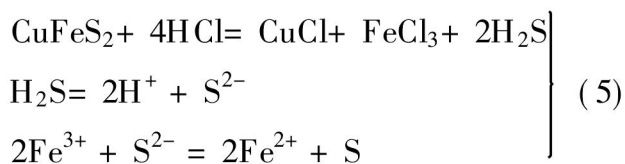
由于 Fe^{2+} 的氧化反应电位较负, 加之氧气和氯气在石墨阳极上析出的超电位较大, 因而可认为阳极上主要是 Fe^{2+} 的氧化反应^[5]。

Fe^{3+} 有强氧化性, 尤其是在氯化物体系中更能加速硫化物的阳极溶解。这可能是由于一方面氯离子吸附在硫化物表面与金属离子形成可溶性的络合物, 如 CuCl_2^- 、 CuCl_3^{2-} 、 CuCl_4^{3-} 及 CuCl_3^- 、 CuCl_4^{2-} 等; 另一方面根据“离子桥”理论, 由于形成过渡态, 使电子交换反应 $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}$ 活化能大为降低, 三价铁离子的再生反应得以加速^[6]。

黄铜矿在阳极浸出的表观化学反应为:



而实际的反应历程可能是:

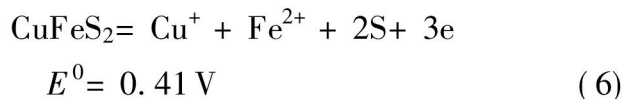


$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的标准电极电位为 0.77 V, 而 S/S^{2-} 仅为 -0.51 V, 故 Fe^{3+} 将 S^{2-} 氧化为元素硫的热力学推动力很大, 且反应在均匀的液相中进行, 因而具有较大的反应速度^[3]。试验中曾观察到溶液中 pH 值过高时, 阴极有块状铜、铁的硫化物或硫氢化物生成, 证实浸出液中有 S^{2-} 或 HS^- 的存在。

NaCl 的加入, 除起络合剂作用外还增加了 H^+ 的活性^[6]。而中间产物 H_2S 的形成, 使得硫在生成元素硫之前就离开了矿粒表面, 避免了阻碍矿粒进一步浸出的硫膜的形成, 提高了矿粒的浸出速率和铜浸出率^[7]。但是, 也有部分生成的 H_2S 溶解于 CuFeS_2 表面溶液, 进

而就被氧化为元素硫的可能, 且最易在已存在的硫表面上生成而形成多孔球状硫覆盖于矿粒的表面。这会阻碍铜矿的浸出, 尤其是在浸出的后期。即前期浸出为化学反应控制, 后期为扩散控制^[8-10]。这样可解释图 3 中铜浸出率曲线开始几乎随时间线性上升, 尔后逐渐平缓的现象。

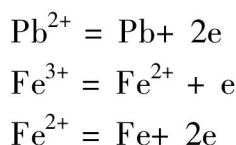
当然, 也不能排除硫化铜矿在阳极表面碰撞而直接发生电氧化的部分浸出作用:



3.2 阴极反应

阴极液中 Cu^+ 的析出比 Cu^{2+} 的析出要节省电量, 且 $\text{Cu}^+ + \text{e} = \text{Cu}$ 反应的交换电流密度 $I_0 = 2400 \text{ A/m}^2$, 是 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$ 的 10 倍, 故氯化物体系电解易得到铜粉沉积物。但是由于氯离子的作用及铜粉的巨大比表面积, 使得阴极铜易返溶而降低电流效率^[11]。试验证明缩短阴极电极周期或及时刮离出铜粉沉积物可在较大程度上缓解此现象。

此外, 阴极易发生如下副反应:



故须将阳极浸出液抽出并净化除杂后循环进入用隔膜隔离的阴极区。试验还表明, 适当加大电解液循环流量及两极区液位差, 提高电解液铜离子浓度及降低阴极电流密度有助于获得纯度更高的铜粉。关于如何得到合格阴极铜粉产品将在另文中探讨。

3.3 特点

本工艺与普通三氯化铁浸出工艺相比, 所需的初始三氯化铁的浓度低, 温度影响较小, 可在较低的温度下进行, 且杂质铁的浸出率更低些^[6, 12], 将浸出、铜电积及浸出剂的再生有机地结合起来, 使流程简化。与普通无铁离子的氯化物体系电积相比, 槽电压低 0.6 V, 避免了氯气的产生。与硫酸体系电积相比, 槽电压低 1 V 以上, 且一价铜离子的电积使电耗进一步降低^[1]。与用空气作氧化剂的 Dextec 矿

浆电解工艺相比,铜浸出速率更快,渣含铜更低^[2]。本工艺最大的问题是,难于一步获得纯度高阴极铜^[13-15]。

4 结论

(1) 在 $\text{FeCl}_3\text{-HCl-NaCl}$ 体系中,用矿浆电解法浸出处理硫化铜精矿的工艺是可行的。在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、阳极初始溶液 Fe^{3+} 60 g/L 、 HCl 30 g/L 、 NaCl 150 g/L 、阴阳极电流密度为 350 和 600 A/m^2 的条件下浸出 5 h ,获得铜浸出率 98.8% 、渣含铜 0.34% 、阴极铜粉纯度为 97.5% 的结果。

(2) 阳极上发生的主要反应是亚铁离子的氧化,从而使槽电压比通常无铁离子氯化物体系电解低 0.6 V 以上;元素硫产生的机理是酸分解铜矿生成中间产物硫化氢,硫化氢溶解形成 S^{2-} 或 HS^- 离子后被 Fe^{3+} 氧化的结果; Fe^{3+} 浓度是影响铜浸出率最显著的因素,浸出

前期为化学反应控制、后期由于矿粒表面的硫覆膜的形成而转变为扩散控制。

参考文献

- 1 Hoffmann J E. JOM, 1991, 43(6): 48-49.
- 2 邱定蕃. 有色金属(冶炼), 1996, (4): 1-4.
- 3 马荣骏. 湿法炼铜新工艺. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1985: 134-151.
- 4 邢启智等. 有色金属(冶炼), 1987, (5): 47-52.
- 5 黄菊林等. 有色金属(冶炼), 1983, (6): 18-22.
- 6 Ngoc N V *et al.* Metal Trans, 1990, 21B(4): 611-619.
- 7 邱定蕃. 有色金属(冶炼), 1996, (5): 1-3.
- 8 Dutrizac J E. Hydrometallurgy, 1990, 31(2): 153-176.
- 9 Dutrizac J E. Hydrometallurgy, 1994, 35(3): 275-292.
- 10 Dutrizac J E. Hydrometallurgy, 1992, 33(1): 1-45.
- 11 Lin H K *et al.* JOM, 1991, 43(6): 60-65.
- 12 曾青云等. 江西有色金属, 1995, 9(4): 33-37.
- 13 Dalton R F *et al.* JOM, 1991, 43(6): 51-56.
- 14 Fletcher A W *et al.* JOM, 1991, 43(6): 57-59.
- 15 邱定蕃. 有色金属(冶炼), 1996, (6): 1-4.

SLURRY ELECTROLYSIS LEACHING OF SULPHIDE COPPER CONCENTRATES IN CHLORIDE MEDIA

Zeng Qingyun, Liu Jianhua

Southern Institute of Metallurgy, Ganzhou 341000

ABSTRACT The leaching technology and mechanism of direct slurry electrolysis of sulphide copper concentrates in $\text{FeCl}_3\text{-HCl-NaCl}$ system for winning copper powder have been studied. The results showed the possibility of reaching 98.8% copper dissolution efficiency and containing copper 0.34% in leaching residue, winning cathode copper powder 97.5% in grade by treatment of the concentrates with an initial anode solution containing Fe^{3+} 60 g/L , HCl 30 g/L , NaCl 150 g/L at $100\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h employing anode current density of 600 A/m^2 and cathode current density of 350 A/m^2 . Fe^{3+} concentration is a key factor to affect the copper dissolution rate and the main reaction on the anode is the oxidation of ferrous ions. The mechanism of the formation of elemental S is probably the result that the chalcopyrite concentrates are directly attacked by acid, the generated H_2S dissolves in the solution and subsequently be oxidized by ferric ions.

Key words sulphide copper concentrate slurry electrolysis leaching copper powder

(编辑 袁赛前)