

金属铜与二氧化锰同时浸出的动力学研究^①

刘志宏 钟竹前 梅光贵

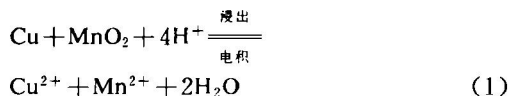
(中南工业大学有色冶金系, 长沙 410083)

摘 要

研究了酸性硫酸盐体系中, 用二氧化锰氧化浸出金属铜的动力学。结果表明, 在实验条件下, 金属铜与二氧化锰分别通过与 Cu(I) 离子、Cu(II) 离子之间组成的腐蚀电偶反应溶解。金属铜与 Cu(II) 离子之间表面化学反应缓慢是浸出过程的控制步骤, 过程符合动力学方程 $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = Kt$, 其表观活化能力 54.6 kJ/mol。

关键词: 金属铜 二氧化锰 浸出 动力学

在多年研究 Me-MnO₂ 同槽电积的基础上^[1-4], 提出了一种湿法处理自然铜精矿的新工艺^[5], 如下反应式所示:



即在酸性硫酸盐体系中, 用软锰矿(MnO₂)氧化浸出自然铜精矿; 浸出液净化除铁后, 再同槽电积出铜和二氧化锰两种产品。新工艺具有流程短、设备简单、能耗低等优点, 有一定的研究开发价值。其中, 软锰矿与自然铜精矿的同时浸出是关键性的一步。

为此, 本文进行了二氧化锰与自然铜在酸性硫酸盐体系中同时浸出的动力学研究。

1 实验原料、设备及方法

实验原料为化学纯的金属铜粉及二氧化锰粉。配制浸出液的硫酸铜、硫酸锰及硫酸均为分析纯试剂, 水为蒸馏水。

实验在容积为 1 L 的四颈瓶中进行。瓶上四个开口分别装设温度计、机械搅拌器、冷凝器及供取样用。四颈瓶置于恒温水浴中, 水浴

温度在 ±1 °C 波动。搅拌器转速可调, 转速由光电测速计测定。

配制 1 L 预定浓度的浸出液, 置于四通瓶中预热到实验温度后, 将金属铜粉及比按化学计量略多的二氧化锰粉加入反应器中, 开始计时反应时间。每隔一定时间取样 5 mL, 用碘量法测定浸出液中铜的含量, 由此计算出铜的浸出率随时间的变化。

2 实验结果与分析

实验研究了搅拌速度、温度、溶液中各组分浓度以及铜粉粒度对于浸出反应速率的影响。

每组实验除相应的变动条件外, 其余条件均相同, 即: 浸出液起始浓度为 Cu 20 g/L、Mn 20 g/L、H₂SO₄ 20 g/L; 铜粉起始粒径 0.043 mm × 0.053 mm; 搅拌器转速为 500 r/min。

结果表明, 浸出温度、铜粉起始粒径及浸出液中铜离子浓度对浸出反应速率有明显影响, 如图 1~3 所示。而搅拌速度、浸出液酸度与其他组分浓度对浸出反应速率均无影响。

浸出过程中, 搅拌作用使金属铜粉和二氧

① 收稿日期: 1993年4月12日; 修回日期: 1993年7月15日

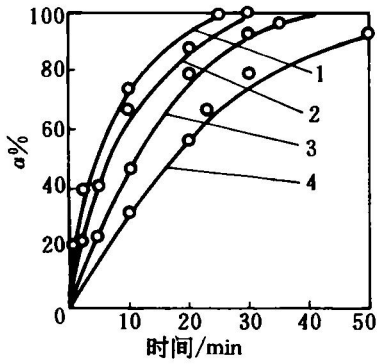


图1 温度及浸出时间对铜浸出率(α%)的影响

1—268 K; 2—263 K; 3—258 K; 4—248 K

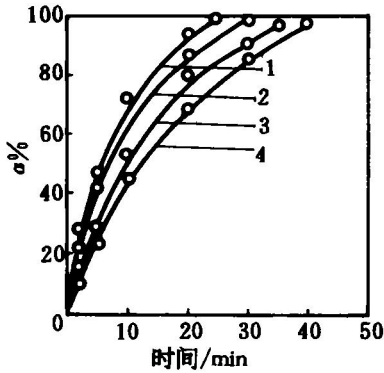


图2 铜粉粒径对铜浸出速率的影响

1—0.038 mm × 0.043 mm;
2—0.043 mm × 0.053 mm;
3—0.053 mm × 0.065 mm; 4—0.065 × 0.076 mm

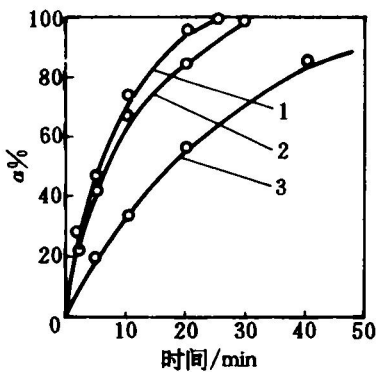


图3 铜(I)离子浓度对铜浸出速率的影响

1—40 g/L; 2—20 g/L; 3—10 g/L

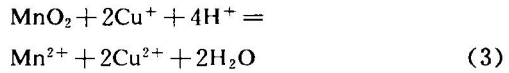
化锰粉悬浮于酸性硫酸铜、硫酸锰溶液中,构成了一个复杂的电化学体系,可能发生下列电化学反应。

(1) Cu(II)离子对金属铜的氧化,其反应为

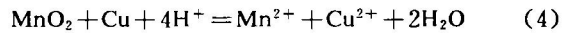


反应(2)298 K下平衡常数为 10^{-6} ,一般情况下难以正向进行;但当溶液中有氧化剂存在使Cu(I)离子不断氧化为Cu(II)离子,或加入能使Cu(I)离子形成稳定配合物的配位体如 Cl^- 、乙腈、 NH_3 等时,Cu(II)离子就能使金属铜氧化溶解,即反应(2)能正向进行。这样,金属与Cu(II)离子之间构成了一对腐蚀电偶。

(2) 二氧化锰使反应(2)生成的Cu(I)离子不断氧化,构成了另一对腐蚀电偶,反应式为



(3) 二氧化锰与金属铜直接通过原电池反应溶解。在浸出中,两种反应物颗粒都处于悬浮状态,会不断发生碰撞,金属铜和二氧化锰都是导体,碰撞短路的瞬间,就可能有电子转移,在颗粒表面发生电化学反应溶解。总反应式为



二氧化锰与金属铜构成了一对原电池电偶。

由此可见,在有二氧化锰存在时,金属铜可能通过反应(2)、(3)的共同作用或反应(4)两种途径溶解。但实际上,反应(4)由于受固体颗粒碰撞次数及接触时间的限制,反应速率很缓慢。当用起始Cu(II)离子浓度为零的浸出液浸出时,反应几乎不发生,就充分证实了这一点。因此,可以认为金属铜主要是通过反应(2)、(3)溶解的。

由上述反应机理,并根据浸出反应速率与搅拌速率及溶液酸度无关的实验结果,可以推断在顺序发生的(2)、(3)两反应中,反应(3)要快得多,金属铜与Cu(II)离子之间表面化学反应缓慢是浸出过程的控制步骤。由于所有实验均在恒温、恒浓度及恒搅拌强度下,用窄

粒级的球形金属铜粉进行，因此，可以推导出金属铜粉浸出率 α 与时间 t 之间的关系为^[6]：

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = Kt \quad (5)$$

$$K = CK_L/r_0 \quad (6)$$

其中 C 为浸出液中 Cu(II) 离子浓度，实验中可认为恒定； K_L 为反应的线速率常数， $K_L = vK_0K'$ ， v 是金属铜的摩尔体积， K_0 为表面上潜在的反应点浓度， K' 为反应速度常数； r_0 为球形颗粒的起始半径

图4~6分别为不同实验条件下，铜浸出率 α 的函数 $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ 和浸出时间 t 之间的关系图。由图可见，在所有实验条件下， $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = Kt$ 均成立。

将图4中各温度下 $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ 与 t 之间

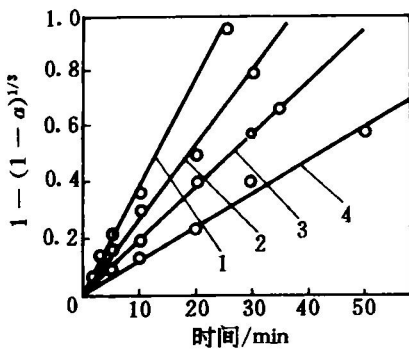


图4 不同温度下 $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ 与时间关系图
1—368 K；2—363 K；3—358 K；4—348 K

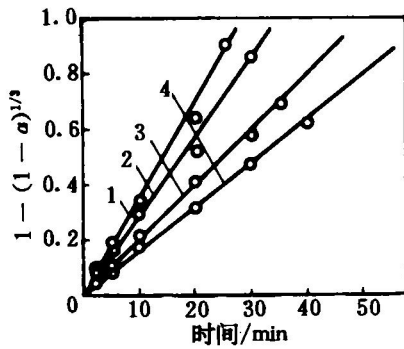


图5 不同起始粒径下 $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ 与时间关系图
1— 0.038×0.043 mm；2— 0.043×0.053 mm；
3— 0.053×0.065 mm；4— 0.065×0.076 mm

关系进行线性回归，所得直线斜率即为不同温度下的 K 值。以 $\lg K$ 对 $1/T$ 作图，如图7所示。根据阿累尼乌斯方程，由图7中所得直线斜率，可求得在实验条件下，浸出反应表观活化能为 54.6 kJ/mol 。一般认为：浸出反应为化学反应控制时，活化能在 $29.26 \sim 83.00 \text{ kJ/mol}$ 范围内^[7]。可见，浸出过程属化学反应控制的推断是正确的。

由式(6)可知，当其他条件恒定，反应速率常数与反应颗粒起始半径的倒数应成线性关系。对图5中各线进行线性回归得到不同起始粒径下的 K 值，以 K 对 $1/r_0$ 作图，绘成图8。由图可见， K 与 $1/r_0$ 之间呈显著线性关系。

同样由式(6)可知，在恒温、起始颗粒半径 r_0 一定的条件下， K 与浸出液铜离子浓度 C 之间的关系应是线性的，且通过原点。对图6中各线进行线性回归得到不同离子浓度下的 K 值，将其绘入图9中。由图可见， K 与 C 之间线

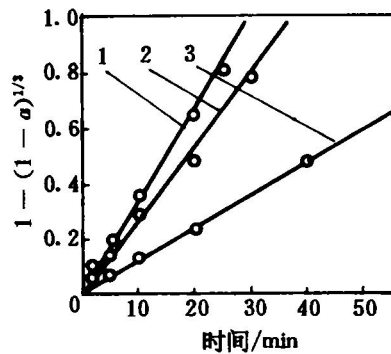


图6 不同铜(II)离子浓度下 $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ 与时间关系图
1—40 g/L；2—20 g/L；3—10 g/L

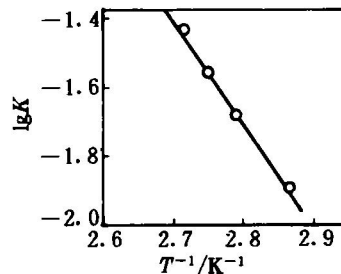


图7 $\lg K$ 与 $1/T$ 之间关系

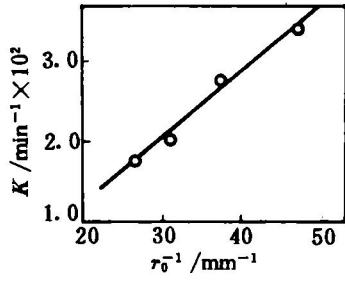


图8 K 与 $1/r_0$ 之间的关系

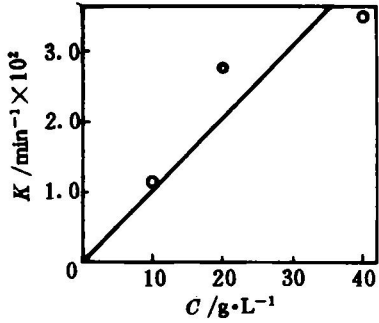


图9 K 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子浓度之间的关系

性关系不显著,可能与以浓度代替活度引起的偏差有关。

3 结 论

(1) 在酸性硫酸盐体系中,用二氧化锰氧化浸出金属铜时,金属铜和二氧化锰分别通过与 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子、 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子之间组成的腐蚀电偶反应溶解。

(2) 金属铜与 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子之间表面化学反应缓慢是浸出过程的控制步骤,过程符合动力学方程 $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = Kt$ 。实验确定的表观活化能为 54.6 kJ/mol 。

参考文献

- 1 钟竹前,梅光贵等. 有色金属(冶炼部分), 1986, (5): 24.
- 2 钟竹前,梅光贵等. 有色金属(冶炼部分), 1985, (1): 22.
- 3 钟竹前,梅光贵等. 中南矿冶学院学报, 1984, (4): 60.
- 4 钟竹前,梅光贵等. 中南矿冶学院学报, 1984, (4): 82.
- 5 刘志宏等. 重有色冶炼, 1991, (4): 15.
- 6 Sohn H Y 等编, 郑蒂基译. 见: 提取冶金速率过程. 北京: 冶金工业出版社, 1983. 135-161.
- 7 Dutrizac J E. CIM Bulletin, 1979, 72(8): 109.