

# 某多金属硫化矿酸浸试验研究<sup>①</sup>

张晋霞<sup>1,2</sup>, 郑凯露<sup>1</sup>, 牛福生<sup>1,2</sup>

(1.华北理工大学矿业工程学院,河北唐山063210; 2.河北省矿业开发与安全技术重点实验室,河北唐山063210)

**摘要:** 对某难选多金属硫化矿浮选预处理所得精矿进行了酸浸试验研究。在浸出温度 95 °C、硝酸浓度 9 mol/L、液固比 4:1 及浸出时间 2 h 条件下进行酸浸试验,铜和锌浸出率分别达到了 90.46%、85.34%,铅几乎没有浸出。浸出过程主要受固膜控制和化学反应混合控制。

**关键词:** 多金属硫化矿; 酸浸; 动力学; 固膜控制; 铜; 铅; 锌

中图分类号: TD952

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.01.026

文章编号: 0253-6099(2024)01-0121-04

## Experimental Study on Acid Leaching of Polymetallic Sulphide Ore

ZHANG Jinxia<sup>1,2</sup>, ZHENG Kailu<sup>1</sup>, NIU Fusheng<sup>1,2</sup>

(1.School of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China; 2.Hebei Key Laboratory of Mining Development and Safety Technology, Tangshan 063210, Hebei, China)

**Abstract:** An experiment of acid leaching was performed for the concentrate obtained by flotation pretreatment of a refractory sulphide ore. After leaching at 95 °C for 2 h, with nitric acid concentration at 9 mol/L, and liquid-solid ratio of 4:1, the leaching rates of copper and zinc reach 90.46% and 85.34%, respectively, showing no lead leached out. The leaching process is mainly controlled by both solid film and chemical reaction.

**Key words:** polymetallic sulphide ore; acid leaching; kinetics; solid film control; Cu; Pb; Zn

复杂多金属硫化矿,如黄铜矿、闪锌矿、方铅矿等矿物中含有丰富的铜、铅、锌等金属元素,是重要的矿产资源,但该类矿石性质复杂,金属共存方式紧密繁杂,金属分离困难<sup>[1]</sup>。对于构成简单的多金属硫化矿,浮选工艺能有效分选有用矿物;但对于一些难选的复杂多金属矿,特别是在磨矿作业中容易被铜离子活化的闪锌矿拥有了与铜矿接近的可浮性<sup>[2]</sup>,以及矿石中两种或多种矿物互含严重、嵌布关系紧密时,单体解离难度大,难以通过浮选分离有用矿物。

为了高效回收复杂难选硫化矿中的有用元素,可以采用选冶联合方法<sup>[3-5]</sup>。选冶联合通常将浮选与湿法冶金结合在一起。目前常用的湿法冶金工艺包括酸浸、氨浸、碱浸、高压氧化浸出等<sup>[6-8]</sup>。黄铜矿具有独特的晶体结构,其表面在浸出过程中形成的保护层阻隔了浸出剂与矿物的相互接触和进一步扩散,常规浸出时需添加高电位的氧化剂进行辅助浸出,使铜以金属离子形式进入液相中<sup>[9]</sup>。本文以某复杂多金属硫化

矿浮选预处理所得精矿为研究对象,采用加温氧化酸浸法实现难选铜铅锌多金属矿的高效分离,并研究了其浸出过程的动力学。

## 1 试验

### 1.1 试验原料与设备

试验原料为江西某铜铅锌多金属矿经浮选预处理得到的铜铅锌混合精矿,其主要化学成分如表 1 所示。由表 1 可知,混合精矿主要成分为锌、铅、铁、铜和硫。

表 1 铜铅锌混合精矿主要化学成分(质量分数) %

Cu	Pb	Zn	Fe	S	Mn
3.52	10.24	18.97	10.34	34.28	0.09

对混合精矿进行了 X 射线衍射分析,结果见图 1。由图 1 可知,混合精矿主要由黄铁矿、方铅矿、闪锌矿和黄铜矿组成,脉石矿物主要为石英。

① 收稿日期: 2023-09-16

作者简介: 张晋霞(1979—),女,山西晋城人,博士,教授,硕士研究生导师,主要研究方向为复杂难选矿高效分选。E-mail: zhangjinxia163@163.com  
通信作者: 郑凯露(1999—),男,山西晋城人,硕士研究生,主要研究方向为矿物分选理论与工艺。E-mail: 18735631513@163.com

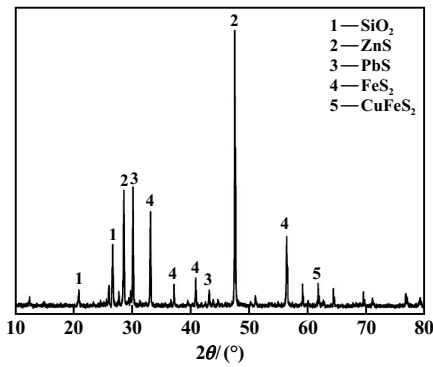


图1 XRD分析结果

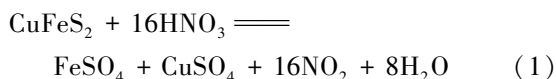
试验设备为磁力搅拌器等。试验所用药品为分析纯试剂浓硫酸与浓硝酸。

## 1.2 试验方法

将浮选预处理所得混合精矿进行缩分,每次称取10.0 g矿样置于烧杯中,按不同液固比将浓硫酸倒入烧杯中,随后采用分批添加的方式加入氧化剂硝酸,轻轻摇晃烧杯防止矿样黏着在烧杯底部;将烧杯置于水浴锅中进行磁力转子搅拌,研究液固比、浸出时间、浸出温度以及硝酸浓度对浸出效果的影响。试验结束后,待溶液冷却后取出浸出渣,烘干、化验,并计算铜、铅、锌浸出率。因试验过程中铅基本不被浸出,本文试验数据仅列出铜和锌浸出率。

## 1.3 试验原理

浸出过程中,铜铅锌混合精矿主要与硫酸和硝酸发生反应:



# 2 试验结果与分析

## 2.1 液固比对铜、锌浸出率的影响

浸出温度70℃、浸出时间1.5 h、硝酸浓度6 mol/L,考察了液固比对铜、锌浸出率的影响,结果见图2。由图2可知,液固比由2:1增至4:1时,铜、锌浸出率逐渐增加,在液固比4:1时达到峰值;继续增大液固比至5:1后,铜、锌浸出率出现下降趋势,表明继续增大液固比不利于铜、锌的浸出。增大液固比会增加硫酸铅的浸出,过多的硫酸铅覆盖至铜和锌表面以及矿物孔隙结构中,会导致铜、锌与浸出液无法进一步反应,铜、锌浸出率下降。综合考虑,选择液固比4:1,此时铜和

锌浸出率分别为75.31%和63.10%。

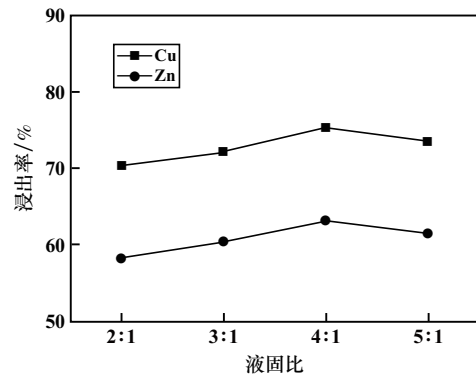


图2 不同液固比下铜和锌的浸出率

## 2.2 浸出时间对铜、锌浸出率的影响

液固比4:1、浸出温度70℃、硝酸浓度6 mol/L,不同浸出时间下铜、锌浸出率见图3。由图3可知,延长浸出时间能够有效提高铜、锌浸出率,浸出时间由0.5 h延长至2 h时,铜、锌浸出率逐渐提高,在2 h时达到峰值;继续延长浸出时间至2.5 h后,铜、锌浸出率出现下降的趋势,这可能是延长浸出时间,部分浸出的硫酸铅覆盖到铜和锌表面,阻碍了浸出液与铜、锌的接触和反应,铜和锌浸出率降低。适宜的浸出时间为2 h,此时铜和锌浸出率分别为77.34%和65.46%。

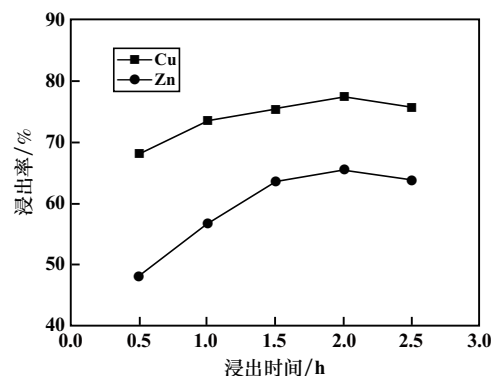


图3 不同浸出时间下铜和锌的浸出率

## 2.3 浸出温度对铜、锌浸出率的影响

液固比4:1、浸出时间2 h、硝酸浓度6 mol/L,不同浸出温度下铜、锌浸出率见图4。由图4可知,升高温度,铜和锌浸出率明显增加。升高温度能够推动化学反应快速进行,使矿物颗粒表面活性增加,铜和锌浸出率随之提升。温度超过95℃后,继续升高温度对铜和锌浸出率的影响很小。确定浸出温度为95℃,此时铜和锌浸出率分别为84.25%和80.24%。

## 2.4 硝酸浓度对铜、锌浸出率的影响

液固比4:1、浸出时间2 h、温度95℃,不同硝酸浓度下铜和锌浸出率见图5。由图5可知,提高硝酸浓度促进了硫化物的转化,铜和锌浸出率增加。综合

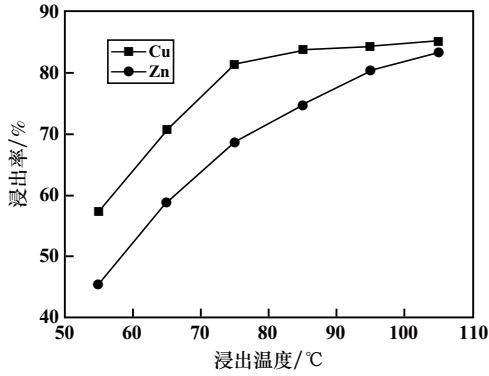


图4 不同浸出温度下铜和锌的浸出率

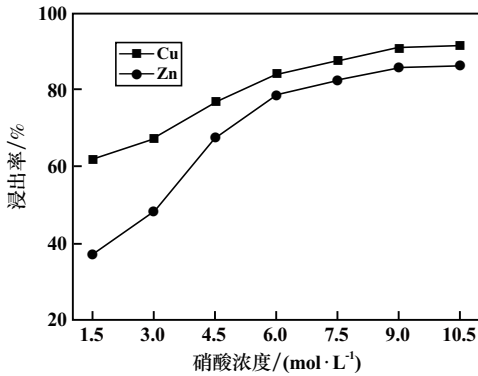


图5 不同硝酸浓度下铜和锌的浸出率

考虑,硝酸浓度选择 9 mol/L,此时铜和锌浸出率分别为 90.89%和 85.60%。

2.5 浸出渣 XRD 分析

通过单因素实验确定了浸出的适宜条件为:浸出温度 95 °C、硝酸浓度 9 mol/L、液固比 4:1、浸出时间 2 h,此时铜、锌浸出率分别为 90.46%、85.34%。该条件下所得浸出渣 XRD 图谱如图 6 所示。经 2 h 浸出后,浸出渣中主要产物为硫酸铅,同时存在微量石英和闪锌矿。该结果与浸出试验结果一致。

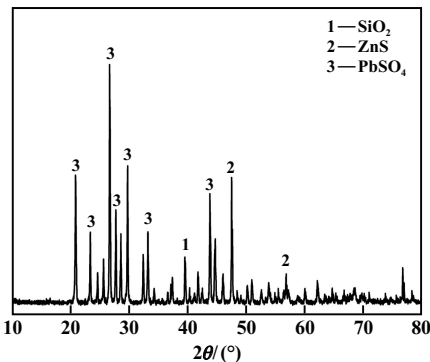


图6 优化条件下浸出渣的 XRD 图谱

2.6 浸出动力学分析

在浸出过程中,原料与浸出液接触后发生复杂的

液固反应,通常使用未反应核收缩模型表示反应过程,整个浸出过程可能由固膜扩散控制、表面化学反应控制或两者混合控制:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k_a t \tag{5}$$

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = k_b t \tag{6}$$

$$\frac{\ln(1 - \alpha)}{3} - 1 + (1 - \alpha)^{-\frac{1}{3}} = k_c t \tag{7}$$

式中  $\alpha$  为浸出率,%;  $k_a$  为化学反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_b$  为扩散速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_c$  为混合速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $t$  为反应时间,  $\text{min}$ 。

将不同温度下铜、锌浸出率数据代入式(5)~(7)进行线性拟合,结果分别见图 7~9。

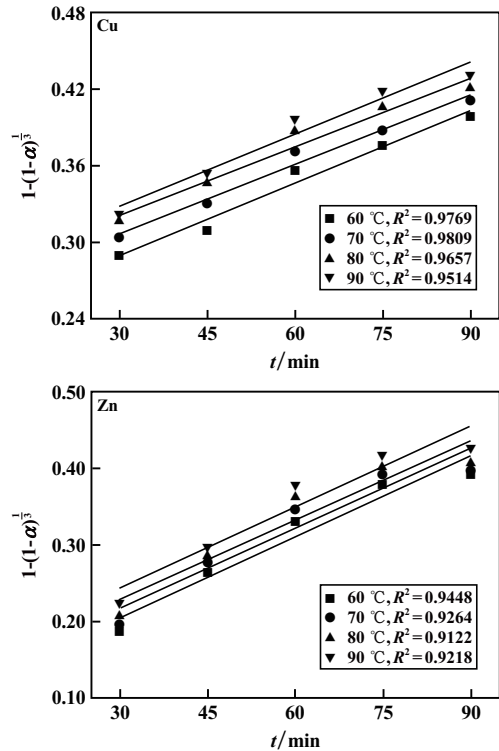


图7  $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$  与  $t$  的线性拟合结果

由图 7~9 可知,采用混合收缩核模型拟合铜浸出率,相关系数大于 0.96,高度相关,说明铜在浸出过程中主要由固膜扩散和化学反应扩散共同控制;锌的浸出与铜相似,采用混合收缩核模型的相关系数大于 0.93,主要由固膜扩散和化学扩散共同控制。根据阿伦尼乌斯方程:

$$k = A e^{-E_a/(RT)} \tag{8}$$

式中  $k$  为反应速率常数; $A$  为频率因子; $E_a$  为表观活化能,  $\text{J/mol}$ ;  $R$  为摩尔气体常数;  $T$  为反应温度,  $^{\circ}\text{C}$ 。对式(8)两边取对数,得:

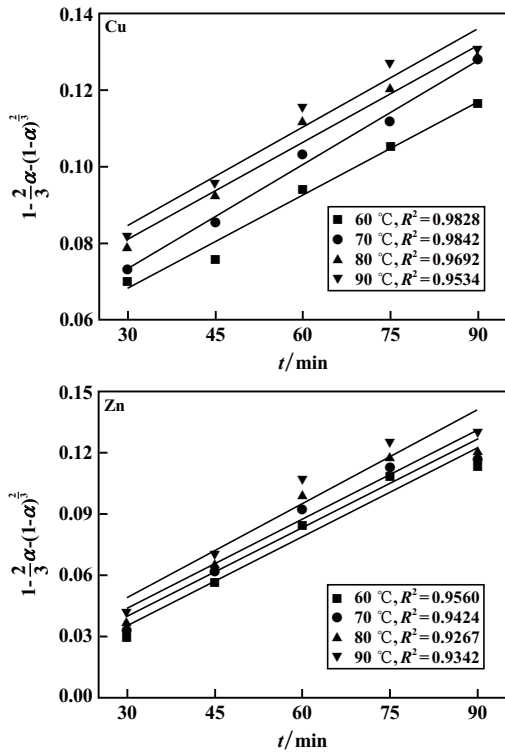


图8  $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$  与  $t$  的线性拟合结果

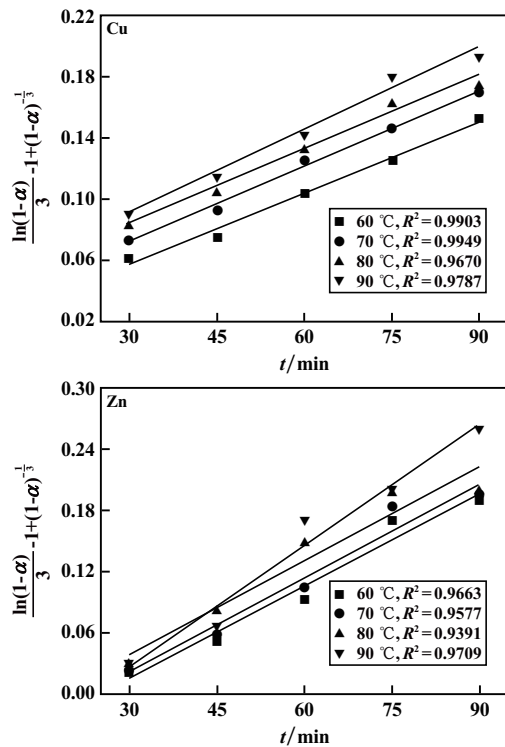


图9  $\frac{\ln(1 - \alpha)}{3} - 1 + (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$  与  $t$  的线性拟合结果

$$\ln k = \ln A - E_a / (RT) \quad (9)$$

作  $\ln k$  关于  $1/T$  的拟合曲线,如图 10 所示。由拟合曲线斜率可知,浸出过程中铜和锌表观活化能分别为

28.28 kJ/mol 和 22.87 kJ/mol。铜和锌表观活化能在 21~42 kJ/mol 范围内,根据动力学理论可得,浸出过程受固膜扩散和化学反应混合控制。

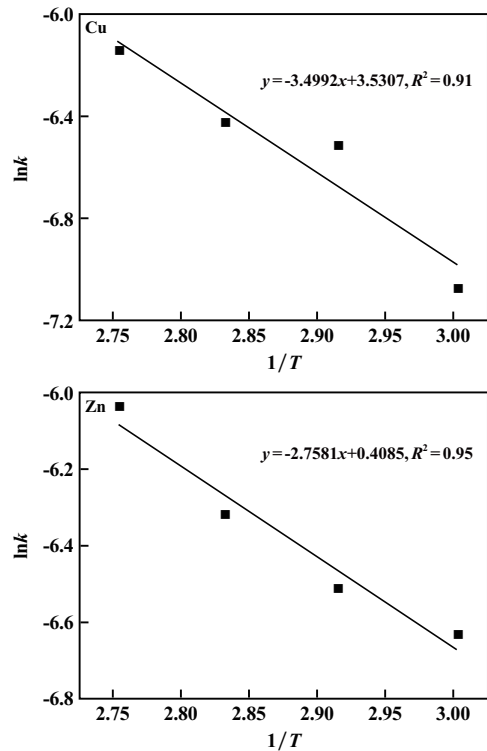


图10  $\ln k$  与  $1/T$  的线性拟合曲线

### 3 结 论

1) 对浮选预处理所得铜铅锌混合精矿进行酸浸,适宜的浸出条件为:浸出温度 95 ℃、硝酸浓度 9 mol/L、液固比 4:1、浸出时间 2 h,该条件下,铜和锌浸出率分别达到 90.46% 和 85.34%。

2) 浸出渣 XRD 分析结果表明,浸出渣中主要产物为硫酸铅,同时存在微量石英和闪锌矿。

3) 浸出动力学研究表明,浸出过程中铜和锌表观活化能分别为 28.28 和 22.87 kJ/mol,主要受固膜扩散和化学反应混合控制。

#### 参考文献:

[1] 李 博,刘述平,唐湘平. 铜铅锌多金属共生矿湿法冶金研究进展[J]. 矿产综合利用, 2010(6): 33-36.  
 [2] 赵清平,蓝卓越,童 雄. 铜离子对闪锌矿、黄铁矿浮选的选择性活化机理研究[J]. 矿产综合利用, 2021(3): 27-38.  
 [3] 廖 乾,解振朝,李淮湘,等. 某含钴氧化型铜矿选冶联合成套工艺研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(4): 86-89.  
 [4] 赵开乐,王昌良,邓 伟,等. 某铜铅锌多金属矿综合回收试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2012(6): 25-29.

(下转第 128 页)

条件下进行验证试验,贵铅中 Au 品位达 1 544 g/t,富集了 1.84 倍;Ag 品位达 10.37%,富集了 1.4 倍;Pb 品位达 22.89%,富集了 2.1 倍;Bi 品位达 27.45%,富集了 2.2 倍。

## 4 结 论

1) 侧吹炉协同处理铜阳极泥浸出渣,贵铅中 Au 品位达到 1 544 g/t,富集了 1.84 倍;Ag 品位达到 10.37%,富集了 1.4 倍;Pb 品位达到 22.89%,富集了 2.1 倍;Bi 品位达到 27.45%,富集了 2.2 倍。

2) 采用侧吹炉协同处理铜阳极泥,需进行硫酸化焙烧预处理去除 Cu、Se,避免布袋板结。

3) 该方法与传统处理工艺相比具有环境友好及工艺简单等优点,为处理该类型铜阳极泥浸出渣提供了一种有效方法,具有一定的应用前景。

### 参考文献:

- [1] WEI Xuan, LIU Chunwei, CAO Hongbin, et al. Understanding the features of PGMs in spent ternary automobile catalysts for development of cleaner recovery technology[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 239:118031.
- [2] LUO Yifan, ZHANG Chao, ZHENG Bingbing, et al. Hydrogen sensors based on noble metal doped metal-oxide semiconductor: A review[J].

- International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(31):20386-20397.
- [3] Bourgeois D, Lacanau V, Mastretta R, et al. A simple process for the recovery of palladium from wastes of printed circuit boards[J]. Hydro-metallurgy, 2020, 191:105241.
- [4] ZHANG Lingen, XU Zhenming. A critical review of material flow, recycling technologies, challenges and future strategy for scattered metals from minerals to wastes[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 202:1001-1025.
- [5] Kavlak G, Graedel T E. Global anthropogenic tellurium cycles for 1940-2010[J]. Resources Conservation & Recycling, 2013, 76:21-26.
- [6] 彭容秋. 铜冶金[M]. 长沙:中南大学出版社, 2004.
- [7] 国家统计局. 中华人民共和国 2022 年国民经济和社会发展统计公报[R]. 2023.
- [8] 王吉坤,张博亚. 铜阳极泥现代综合利用技术[M]. 北京:冶金工业出版社, 2008.
- [9] 郭学益,陈建儒,王松松,等. 铜阳极泥典型处理工艺研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2013(12):4130-4151.
- [10] 孙 戩. 金银冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 1998.
- [11] 王海荣,李春侠,王爱荣. 铜阳极泥资源利用回收项目技术改造实践[J]. 企业技术开发时代, 2013(10):11-14.
- [12] 刘 勇,谢克强,马文会,等. 杂铜阳极泥综合回收有价金属实验研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2017, 42(2):8-14.

引用本文: 闫 友. 侧吹炉协同处理铜阳极泥浸出渣回收有价金属新工艺研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(1):125-128.

(上接第 124 页)

- [5] 白 旭,林伊琳,文书明,等. 难处理混合铜矿选冶联合试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2021(1):26-31.
- [6] 刘金枝,缪秀秀,杨保华,等. 铜矿浸出试验研究及影响因素分析[J]. 矿冶工程, 2013, 33(5):95-97.
- [7] 段景文,王振堂,陈 普,等. 刚果(金)某高碳酸盐氧化铜矿酸浸前浮选抛尾试验研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(4):69-72.
- [8] 杨孟华,杨洪玉,朱晓玉,等. 硫精矿焙烧、浸出提金试验研究[J].

- 矿冶工程, 2023, 43(3):124-127.
- [9] JI G, LIAO Y, WU Y, et al. A review on the research of hydrometallurgical leaching of low-grade complex chalcopyrite[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2022, 8(3):964-977.
- 引用本文: 张晋霞,郑凯露,牛福生. 某多金属硫化矿酸浸试验研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(1):121-124.

## 关于检测学术不端的公告

为弘扬良好学术风气,保护知识产权,防止抄袭、伪造、篡改、不当署名、一稿多投、一个学术成果多篇发表等学术不端行为,本刊与中国学术期刊(光盘版)电子杂志社合作,由中国学术期刊(光盘版)电子杂志社学术不端文献检测中心对本刊网络版刊登的文章进行系统检测,并按照“《中国学术期刊网络出版总库》删除学术不端文献暂行办法”,对出现以上学术不端行为的文章作出严肃处理。

特此公告!

矿冶工程杂志编辑部  
2024 年 2 月