

# 矿浆电解过程的浸出机理

杨显万<sup>1</sup>, 张英杰<sup>1</sup>, 邓纶浩<sup>1</sup>, 邱定蕃<sup>2</sup>

(1. 昆明理工大学, 昆明 650093; 2. 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

**[摘要]** 介绍了高铅铜型难处理金矿矿浆电解浸出机理的研究结果。金精矿在矿浆电解时, 铅的浸出可通过化学溶解、化学氧化、阳极氧化三种途径; 铅浸出的主要途径是靠化学溶解, 矿粒与阳极接触而被氧化对浸出的贡献不大。

**[关键词]** 矿浆电解; 浸出; 机理

## 1 前言

20世纪70年代矿浆电解问世以来, 关于其浸出机理曾出现了几种不同的观点。最初较普遍的看法是矿粒靠与阳极碰撞并失去电子而受到氧化, 这也是澳大利亚新南威尔士大学冶金系 P. A. Spencer 等对铜的矿浆电解机理研究得出的结论。Spencer 经过实验后确定, 在硫化铜矿的矿浆电解中铜矿物在阳极区的条件下发生电化学氧化直接溶解, 因此, 铜矿物颗粒直接碰撞阳极表面是重要的氧化途径。他们认为, 在这种条件下, 黄铜矿几乎不被  $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{Cu}^{2+}$  浸出<sup>[1]</sup>。80年代与90年代国内外很多人研究了黄铜矿的  $\text{FeCl}_3$  或  $\text{CuCl}_2$  浸出<sup>[2,3]</sup>。邱定蕃经过对矿浆电解长期的研究后认为, 黄铜矿矿浆电解的浸出机理包含了化学浸出与阳极氧化两方面<sup>[4]</sup>。王成彦等对辉铋矿矿浆电解渣进行显微观察发现, 浸出时所生成的元素硫主要是与硫化物无嵌布关系的致密单体元素硫细粒<sup>[5]</sup>, 从而得出结论, 在阳极浸出过程中, 辉铋矿首先进行酸分解, 阳极上生成的三价铁主要是与辉铋矿酸分解产生的  $\text{H}_2\text{S}$  作用, 使其氧化变成元素硫, 三价铁与辉铋矿直接接触使之氧化则是次要的。

我们研究了高铅铜型难处理金精矿(元阳金精

矿)矿浆电解时的浸出机理, 从几方面证明了元阳金精矿矿浆电解时, 铅的浸出主要是靠化学溶解, 矿粒与阳极接触而被氧化对浸出的贡献不大。

## 2 实验与讨论

### 2.1 矿粒的阳极氧化对浸出的贡献

在论文[6]中已阐明, 从热力学角度看,  $\text{PbS}$  可通过三种途径被浸出, 即阳极氧化、化学氧化与化学溶解。这三种途径以谁为主, 必须通过动力学研究才能判定。为了评估矿粒的阳极氧化对浸出的贡献, 测绘了在不同矿浆组成下的阳极极化曲线, 如图1(a)及(b)所示。试验条件:  $[\text{HCl}] = 0.1 \text{ mol/L}$ ,  $\text{NaCl} = 200 \text{ g/L}$ , 搅拌转速 600 转/min。

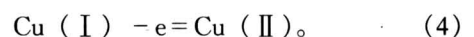
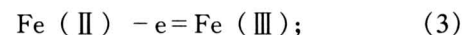
图1上的1线是  $\text{Cl}^-$  阳极氧化的极化曲线:



而后生成  $\text{HClO}$ :



这一反应是 F. Arslan 的实验所证实的。3, 5线分别是  $\text{Fe}(\text{II})$  与  $\text{Cu}(\text{I})$  阳极氧化的极化曲线:



若考虑到已计算出矿浆液模型,  $\text{Fe}(\text{II})$  的优势

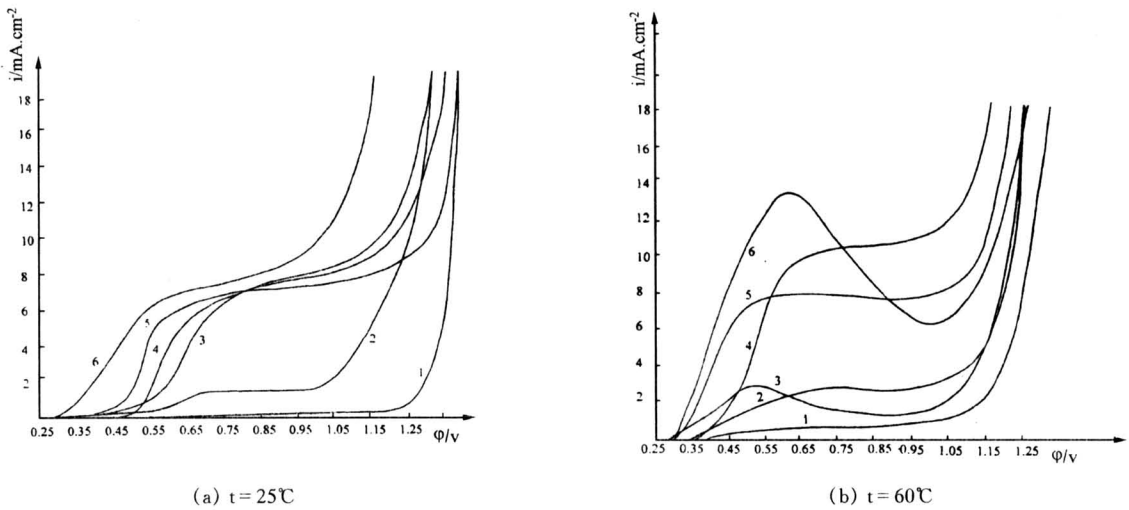


图 1 不同矿浆组成的阳极极化曲线

Fig.1 Polarization curves under various slurry compositions

图上曲线号	NaCl/g·L <sup>-1</sup>	液:固	FeCl <sub>2</sub> /mol·L <sup>-1</sup>	CuCl/mol·L <sup>-1</sup>
1	200	无矿	0	0
2	200	10:1	0	0
3	200	无矿	0.01	0
4	200	10:1	0.01	0
5	200	0	0	0.01
6	200	10:1	0	0.01

物种为 FeCl<sub>2</sub><sup>0</sup>, Fe (III) 为 FeCl<sub>3</sub><sup>0</sup>, Cu (II) 为 CuCl<sub>2</sub><sup>0</sup>, 则较为真实的反应为:

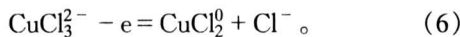
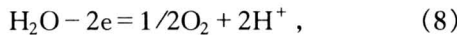


图 1 曲线 2 为矿粒在阳极上氧化的极化曲线:



线 4, 6 为矿粒与 Fe (II) 或 Cu (I) 同时在阳极上氧化的极化曲线, 当电位较高时, 各极化曲线趋向一致, 都转为阳极上析出氯气而后生成 HClO, 此时不排除生成 O<sub>2</sub> 的可能:



这已被 F. Arslan 的实验所证实。

图 1 极化曲线表明, 元阳金精矿矿浆电解时硫化铅的浸出机理取决于操作条件。当矿浆中含 NaCl 与矿粒, 不含 Fe 或 Cu, 并在低电流密度下操作, 矿粒在阳极上的氧化是浸出的重要途径; 当矿粒中含 NaCl 与矿粒外, 还有铁或铜, 并在低电流密度下操作, 矿粒直接在阳极上氧化在电荷传输中仅占较小的份额, 在阳极上主要发生 Fe (II) 或

Cu (I) 的氧化。而上述两种情况下, 在高电流密度下操作时, 阳极上主要发生的是 Cl<sup>-</sup> 氧化析出 Cl<sub>2</sub>, 而后生成 HClO。

由于任何矿物原料都不可避免含 Fe, 因此无论矿浆电解的起始条件如何, 矿浆电解过程中矿浆液含 Fe 是不可避免的。而只要矿浆液中含有 Fe 或 Cu, 在矿浆电解时, 无论是在低电流密度还是在高电流密度下操作, 矿粒在阳极上氧化均不会是其浸出的主要途径, 在电荷传输中仅占较小的份额。

文献 [7] 从电解质溶液中液固界面双电层结构与矿粒的机械运动出发推导出了公式 9。该公式表明, 矿浆电解时在任一瞬间与 1cm<sup>2</sup> 阳极表面接触的矿粒的总表面积为

$$S^0 = \frac{3}{\rho} C_s. \quad (9)$$

式中 ρ——矿粒的密度, 对元阳金精矿

$$\rho = 4.16 \text{ g/cm}^3$$

C<sub>s</sub>——矿浆中固体物质量浓度, g/mL

若取矿浆液固比为 10:1, C<sub>s</sub> ≈ 0.1 g/mL 时, 则有 S<sup>0</sup> = 0.072 cm<sup>2</sup>, 意味着 1 cm<sup>2</sup> 的阳极表面上只

有  $0.072 \text{ cm}^2$  的面积进行着矿粒的阳极氧化，而其余的面积进行着  $\text{Fe}(\text{II})$  或  $\text{Cu}(\text{I})$  的氧化。矿粒阳极氧化在电荷传输中分担的份额为  $0.072 n$  ( $n$  为一个硫化物分子氧化时失去的电子数)。对  $\text{PbS}$ ,  $n=2$ , 则  $\text{PbS}$  阳极氧化在电荷传输中分担份额为  $14.1\%$ , 其余的是靠  $\text{Fe}(\text{II})$  或  $\text{Cu}(\text{I})$  的阳极氧化。这与由图 1 的极化曲线中得出的结论是一致的。

### 2.2 化学溶解、化学氧化与阳极氧化对浸出的相对贡献

分别在四种不同条件下进行了元阳金精矿的浸出试验：

1) 以含  $\text{NaCl}$   $200 \text{ g/L}$ ,  $\text{HCl}$   $0.1 \text{ mol/L}$  的溶液在  $60^\circ\text{C}$  下浸出元阳金精矿；

2) 浸出液起始质量浓度分别为  $\text{NaCl}$   $200 \text{ g/L}$ ,  $\text{HCl}$   $0.1 \text{ mol/L}$ ,  $\text{FeCl}_3$   $0.01 \text{ mol/L}$ , 浸出温度  $60^\circ\text{C}$ ；

3) 矿浆电解，矿浆液起始质量浓度为  $\text{NaCl}$   $200 \text{ g/L}$ ,  $\text{HCl}$   $0.1 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Fe}(\text{II})] = [\text{Fe}(\text{III})] = 1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{Pb}]_{\text{T}} = 2 \text{ g/L}$ ,  $t = 60^\circ\text{C}$ , 阴极加隔膜套，电流密度  $i = 150 \text{ A/m}^2$ ；

4) 矿浆电解，矿浆液起始质量浓度同 3),  $t = 60^\circ\text{C}$ , 电流密度  $i = 150 \text{ A/m}^2$ , 阴极与阳极均加隔膜套。

浸出率随时间的变化如图 2 所示。

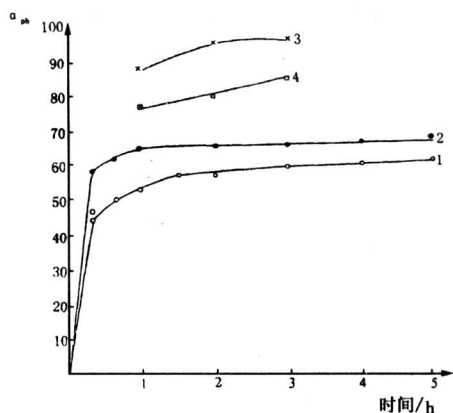


图 2 不同条件下铅浸出率与时间的关系

Fig.2 The relationship between leaching rates of lead and time under different conditions

对比图 2 中的 3, 4 两线，二者均是在矿浆电解时铅的浸出率，二者其它条件相同，唯一区别是

在线 4 的实验中阳极也用隔膜套隔离，此时矿粒不能与阳极接触，从而排除了矿粒在阳极上的氧化。线 4 的浸出率比线 3 约低  $11\% \sim 15\%$ 。这说明矿粒与阳极接触并在阳极上氧化对浸出的贡献为  $11\% \sim 15\%$ ，这一结论与前面极化曲线及理论推导得出的结论是吻合的。图 2 从另一个角度证明了矿浆电解时硫化矿浸出的主要途径不是阳极氧化，而是非电极过程。

非电极过程包括矿物的化学溶解与化学氧化两种。对比 1, 2 两线，明显地看出，二者中以化学溶解为主。对比 2, 4 两线，在矿浆电解的条件下溶液中的  $\text{Fe}(\text{II})$  能不断在阳极上氧化为  $\text{Fe}(\text{III})$ ，使矿浆液中为  $\text{Fe}(\text{III})$  浓度保持较高的水平，这既有利于硫化物的氧化，也使硫化物溶解生成的  $\text{H}_2\text{S}$  能迅速被氧化生成元素硫：



使矿浆液中  $\text{H}_2\text{S}$  浓度很低，从而提高硫化物的溶解度，促进硫化物的化学溶解。

上述化学溶解是元阳金精矿矿浆电解时  $\text{Pb}$  浸出的主要途径的结论与 S. H. Kim 的结论是一致的。S. H. Kim 对比了方铅矿在  $\text{FeCl}_3$  溶液中浸出时，氧化溶解与非氧化性酸溶的速率，其结论是令  $A = \frac{\alpha_{\text{H}^+}}{\sum \alpha_{\text{Fe}(\text{III})}}$ ,  $\sum \alpha_{\text{Fe}(\text{III})}$  为溶液中  $\text{Fe}(\text{III})$  的总活度， $A < 4$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$  氧化  $\text{PbS}$  占优势，而  $A > 4$  时，则以非氧化性酸溶为主<sup>[8]</sup>。在图 2 的条件下  $A > 4$ , 因此  $\text{PbS}$  的浸出应以酸溶为主途径。

根据上述研究结果，得出矿浆电解时硫化矿浸出机理的总示意图 (图 3)。

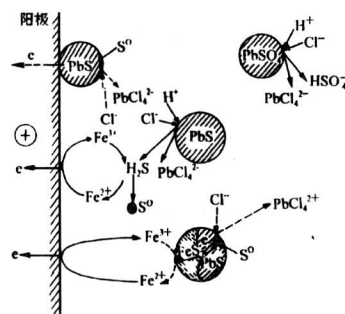


图 3 矿浆电解铅浸出机理示意图

Fig.3 Schematic diagram of mechanism of leaching lead

——> 主要途径      - - -> 次要途径

small scale hydropower, biogas, solar and wind energy etc. . The rural energy development increased effectively the energy supply to rural area, improved the structure of rural energy consumption, and promoted the rural social economy development. The population of lack firewood was reduced from 420 millions in 1979 to 70 millions in 1995. Along with raising of living level in rural area, the demand of high quality fuel increases year by year. There were 48 million of households used different high quality energies such as gases and LPG etc. in 1995. This paper analyses objectively the existing problems related to energy, social and environment, etc. . It is the foundation of further discussion on the stratagem of rural energy development.

[Key words] rural energy development; consumption, condition

(上接第 51 页)

### 3 结论

元阳金精矿矿浆电解矿粒的阳极氧化对铅浸出率, 约占铅总浸出率的 10% ~ 15%; 铅浸出主要靠铅矿物的化学溶解。

矿浆电解比单纯的化学溶解或化学溶解加化学氧化能达到更高的浸出率, 主要是靠矿浆液中 Fe (II) 在阳极上氧化成 Fe<sup>3+</sup> (III), 使矿浆保持较高的电位, 使化学溶解产生的 H<sub>2</sub>S 迅速氧化成元素硫, 大大降低了矿浆液中 H<sub>2</sub>S 的浓度, 从而使 PbS 的溶解度大为提高, 溶解速率加快。

浸出过程产生的元素硫主要应以单体的元素硫颗粒分布在浸出渣中。

### 参考文献

[ 1 ] Spencer P A, Harris B. 5th Australian Electrochemistry Conference [C], Univ of N S W, 1980

[ 2 ] Fernandez P G. J of Applied Electrochem, 1996, 26 (6): 575~583

[ 3 ] 曾振欧, 邹国强. 第一届冶金物理化学年会论文集 [C]. 1986

[ 4 ] 邱定蕃. 有色金属 (冶炼部分), 1996 (5): 1

[ 5 ] 王成彦, 邱定蕃. 有色金属, 1995, 47 (2): 54

[ 6 ] 张英杰, 杨显万. 有色金属 (季刊) 1998, 50 (3): 71~75

[ 7 ] 张英杰, 杨显万. 有色金属 (季刊) 1999, 51 (2): 32~34

[ 8 ] Kim S H, Henein H. Met Trans, 1986, (17B): 415

## Leaching Mechanism of Slurry Electrolysis

Yang Xianwan<sup>1</sup>, Zhang Ying jie<sup>1</sup>, Deng Lunhao<sup>1</sup>, Qiu Dingfan<sup>2</sup>

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093;

2. BGRIM, Beijing 100044, China)

[Abstract] Leaching mechanism of refractory gold concentrate in slurry electrolysis process has been studied. Lead can be leached out through chemical dissolution, chemical oxidation and anodic oxidation. It has been proved that the main way of lead leaching is chemical dissolution and chemical oxidation of gold concentrate is little.

[Key words] slurry electrolysis; leaching; mechanism

\* \* \* \* \*

热烈祝贺中国工程院第五次院士大会圆满成功!

《中国工程科学》编辑部