

辉铜矿的电化学浸出行为研究

Application of Electrochemical Separation to Copper Flotation

刘海珍(山西中条山工程设计研究有限公司, 山西 太原 030012)

摘要:以山西某铜矿为例,矿石组成为辉铜矿与硫铁矿伴生,传统是使用黄药浮选方法分选。为了探索新的分选方法,采用电化学方法对其进行分选,利用 Tafel 曲线对其进行电化学分析,了解在分选过程中铜矿粉在分选过程中的晶体结构变化。结合单一变量影响实验的结果,得到分选中的最优温度、pH 值,再使用恒电位测试的方法,探明反应电化学分选铜矿的反应机理,为以后的生产提供第一手资料。

关键词:铜矿; 选矿; 电化学

中图分类号: T0952

文献标志码: A

文章编号: 1672-609X(2021)05-0056-04

Abstract: One copper mine in Shanxi Province is used as an example, where chalcocite and associated minerals of pyrite are main components and can't be separated by traditional xanthate flotation method. Therefore, electrochemical separation is adopted, and the Tafel curve is used to analyze the change in crystal structure of copper powder during separation. The optimum temperature and pH value for separation are obtained from tests with a single variable, and the potentiostatic test is used to find out the reaction mechanism of electrochemical separation for copper mine, so as to provide the first-hand information for production in the future.

Key words: copper mine; mineral processing; electrochemistry

1 前言

有色金属一直以来都是工业生产的重要原料。在传统的分选方法中,铜矿的分选主要是采用浮选和湿法提铜的方法进行分选。其中以浮选的应用最为广泛,是目前各个选厂中的主要分选手段^[1]。

铜矿石的组成在我国境内一般多以两种矿石组成为主,一种为硫化铜矿、另一种为氧化铜矿。根据铜矿的种类不同浮选方法也不同,硫化铜矿主要采取黄药类捕收剂作为分选手段。氧化铜矿则复杂很多,在过去是通过将氧化铜矿进行硫化,然后再进行分选,现今大多数研究对氧化铜矿进行直接分选,也取得了不错的效果^[2-3]。目前来说我国的铜产量和消费量之间的差量依然巨大,我国本土的铜矿存在着品位低、泥化严重等问题。为了解决这些问题,学者们进行了很多研究。在传统的辉铜矿分选中,陈旭波针对高泥化的辉铜矿进行浮选,采用“铜硫混选-铜硫分离”工艺分离,取得的铜精矿的品位为

23.7%,取得了较好的指标,实现了资源的有效利用^[4]。库建刚根据原有的辉铜矿分选工艺,重新制定了一套全新的磨矿体系,同时使用新的流程进行闭路实验,获得品位为 20.51% 的高品位精铜矿,铜的回收率达到 82.61%^[5]。

伴随着研究的深入,电化学分选方法开始受到了越来越多的关注。电化学分选有回收率高、精矿品位高等优点,同时电化学分选的能耗相对于其他分选方法能耗更低,符合碳中和节能减排的要求。张磊对辉铜矿、黄铜矿、铜蓝悬浮矿浆进行浸出电化学分析,根据研究得到辉铜矿、黄铜矿在电化学的浸出反应中生成的铜蓝中间产物,然后再由铜蓝进行反应浸出^[6]。综上所述,电化学分选方法作为辉铜矿的分选方法有研究的意义,所以设计实验对其进行研究。

2 矿物与实验设备

2.1 矿物组分分析

选择山西某铜矿作为目标矿物,对其进行矿粒加工,使得最后实验样的粒级在 3 mm 左右。选取其中的一部分进行工艺矿物学研究,对其元素组成进行分析,可以了解矿石品位。同时为后续的实验留下足够的试验量,以及留下备样保证后续研究的

[作者简介] 刘海珍(1975-),女,汉,山西省代县人,硕士研究生,选矿工程师,从事铜选矿工作。

[引用格式] 刘海珍. 辉铜矿的电化学浸出行为研究[J]. 中国矿山工程,2021,50(5):56-59.

可行性,为下一步生产中试提供关键数据。具体矿样制备流程如图1所示,矿物元素组成见表1。

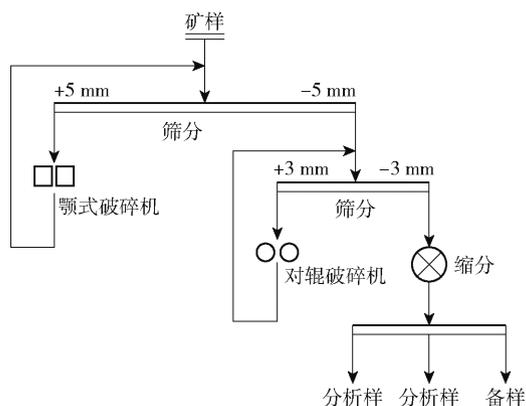


图1 矿样制备流程图

表1 矿物元素组成

元素	Cu	Fe	S	SiO ₂
组成	50.42%	23.13%	17.67%	8.78%

根据元素组成可以看出,矿物的主要组成应该是辉铜矿,同时有硫铁矿伴生,同时还有脉石矿物等组成。为了保证后续的电化学分选处理效果,对其进行破碎和球磨,保证足够的解离度,然后再使用电化学的方法对其分选。

2.2 电极材料组成与构造

使用CHI-760E 电化学工作站作为实验器材,建立三电极体系。其中银电极作为参比电极,石墨电极为阴极,工作电极采用矿粉结成的试件。试件的制作过程如下:首先将矿石进行破碎,球磨,然后取320目筛下矿粉,然后将矿粉与石蜡混合,装入模具中,经过高压形成试件。将试件直接与工作电极相连,形成工作电极。

2.3 实验条件

在三电极电位的基础上,确定正负两极的电位,然后调节三电极点位,首先确保整体的电位为0 V。电极中的数据大概如下,首先电极的线性范围为0.1~4×10⁻⁷ mol/L;整体电阻<1.5×10⁵ MΩ。参比电极选取Ag/AgCl 双液体参比电极。其中上盐桥使用3.3 mol/L的KCl溶液,下盐桥则使用KNO₃溶液。该方法的选择可以最大化S元素的活化,保证电选的精度。

然后开始调节电解液的pH值,将溶液pH值调节为1.2、1.6、2、2.4,pH测量使用pH测量仪。分别对不同pH值进行Tafel测试,其测试参数的设置如下:初始电位为0 V,电位的扫描范围为0~0.5

V,扫速为1×10⁻³ V·s。然后在控制电解液温度,将电解液温度调节为10℃、25℃、40℃、55℃,在同样的条件下进行Tafel测试。通过Tafel测试了解金属的刻蚀程度从而了解电选的精度。

3 结果与讨论

3.1 pH值对降解的影响

pH值直接影响整个电化学体系中电解质的含量多少,对反应速率有直接的影响。同时pH的大小还影响着电化学分选的精度,但是过高的pH或过低的pH值都会对生产造成不必要的成本增加。根据图中不同的pH曲线可以看出矿粉的不同浸出速度。根据图可以发现pH值对电流的影响是巨大的,其中明显变化的有腐蚀电流与腐蚀电位。pH的升高带来的是腐蚀电位的下降,当pH值为2.4时腐蚀电位下降到0.2 V以下,其中腐蚀电流上升,说明了整体反应的条件发生了下降。所以当提升pH值时可以提升矿粉的浸出速度。不同pH值下Tafel测试曲线如图2所示,不同pH值下辉铜矿电极的Tafel参数见表2。

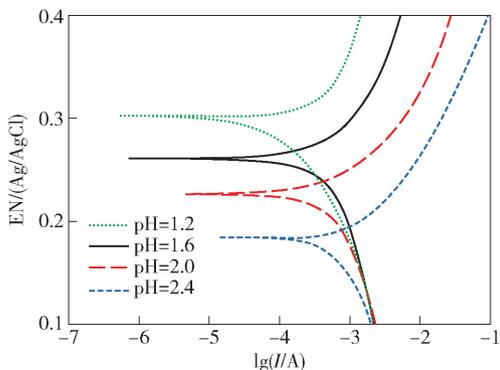


图2 不同pH值下Tafel测试曲线

表2 不同pH值下辉铜矿电极的Tafel参数

pH值	1.2	1.6	2	2.4
腐蚀电位(E_{corr})/mV	312	268	236	201
腐蚀电流密度(i_{corr})/ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	0.16	0.14	0.11	0.07
阳极塔菲尔斜率(b_a)/V·decade ⁻¹	1.08	0.95	0.82	0.73
阴极塔菲尔斜率(b_c)/V·decade ⁻¹	3.28	2.59	1.85	1.07

但是由于矿粉的主要组成为辉铜矿,其电化学的浸出反应过程中有酸性物质产生,所以需要控制pH值,需要往里添加碱性物质,调节pH值,保证分选过程的速率。综上所述:最优的pH值为2.4,这时腐蚀电位最低,腐蚀电流最大,同时反应速率最快。考虑到经济效率、环境污染、反应容器等原因,

是现场能达到的最小 pH 值。

3.2 温度对降解速率的影响

温度直接影响电解质的析出,以及反应速率的变化。其中有明显影响的是反应中的分子运动速率,一般来说高温有利于电化学分选的进行。但是过高的温度会造成不必要的成本增加,从设备的整体情况考虑,15℃~55℃为设备可实现的温度。过高或过低的温度都会影响给整体设备的生产造成影响。不同温度下 Tafel 测试曲线如图 3 所示。不同温度下辉铜矿电极的 Tafel 参数见表 3。

通过 Tafel 测试曲线可以看出,温度对反应速率的影响超过了 pH 值,尤其在温度升高以后,即温度在整体反应中的权重占比是超过 pH 值的。在图中虽然在 55℃时候,腐蚀电位达到了 0.18 V,腐蚀电流超过了 $0.3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。但是在 25℃的时候,腐蚀电位只有 0.23 V,与 55℃的时候相差并不大。主要原因是在该温度下,矿物活性大于 55℃。腐蚀电流温度升高对精矿的浸出起到了促进作用,整体反应的最佳浸出温度为 25℃。

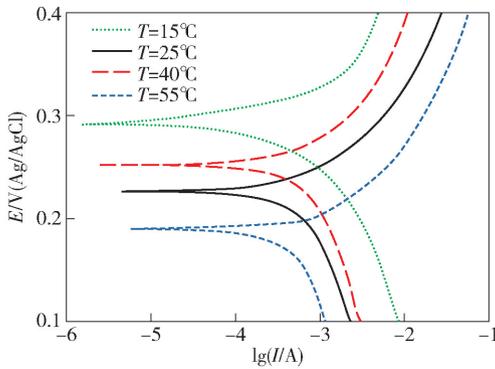


图 3 不同温度下 Tafel 测试曲线

表 3 不同温度下辉铜矿电极的 Tafel 参数

温度/℃	15	25	40	255
腐蚀电位(E_{corr})/mV	210	238	259	281
腐蚀电流密度(i_{corr})/ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	0.10	0.14	0.21	0.34
阳极塔菲尔斜率(b_a)/V·decade ⁻¹	0.73	0.95	1.08	1.57
阴极塔菲尔斜率(b_c)/V·decade ⁻¹	1.97	2.59	3.16	3.98

3.3 恒电位反应

为了更好的探索整体反应的进行情况,明确反应中辉铜矿的浸出情况,设计了恒电位反应实验。根据恒电位的时间与电流进行积分处理,得到了恒电位下电荷传递和电位之间的曲线关系如图 4 所示。

恒电位是通过确定两极之间的电位,通过电子

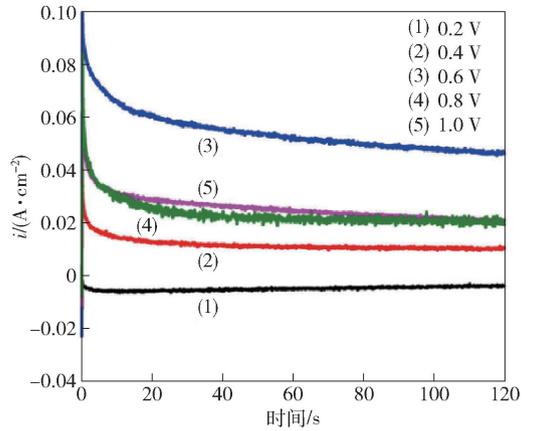
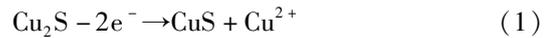


图 4 铜矿浸出恒电位极化曲线

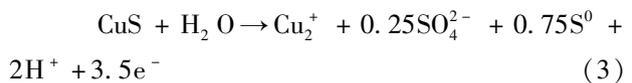
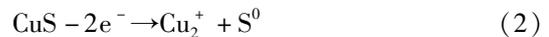
流速来研究物质中电子变化的方法。根据恒电位可以判断出,物质的反应机理、反应的电子流失,以及反应速度的变化情况。根据恒电位可以看出电位的增大有利于整体反应的快速进行。其中恒电位为 0.6 V 的时候整体反应的进行速度最快,表明 0.6 V 是反应的最佳电位。同时从图中也可以明显看出当恒电位高于 0.2 V 的时候,矿粉电极中的电荷运动明显加快,反应速度加快。但是当高于 0.6 V 的时候反应速度却下降了,所以判断出整体浸出过程应该呈两步反应,其中应该有少量的抑制反应的物质生成,使得电极发生钝化,这些变化在后续机理研究当中有所体现。根据恒电位研究,得到了辉铜矿分选的反应机理。

3.4 反应机理

以往的辉铜矿使用黄药等复合药剂进行浮选的主要原因是结构简单,且反应机理明确。所以在这里结合了前人的研究对电化学辉铜矿分选反应机理进行分析。其反应的总体化学式为



在有电压在两端的时候,辉铜矿开始发生氧化反应,其反应电压大概在 0.77 V,这时候称为第一氧化反应阶段,在该反应结束后,继续发生第二氧化反应阶段。其中第一氧化阶段反应式为



第一步反应中会生成有钝化作用的中间产物,所以需要溶液进行调节,从而达到第二步氧化反应。第二步氧化反应的方程式为





4 结论

对山西某矿中的铜矿进行工艺矿物学成分分析,得到该矿矿石以辉铜矿和硫铁矿伴生的结论,并对其电化学分选。电化学分选铜矿在以往的使用中都没有很好的应用,为了进一步在原始的基础上提升选矿效率,所以需要确定电化学分选辉铜矿的反应机理。电化学反应辉铜矿分两个步骤、第一步氧化反应和第二步氧化反应。设计三电极平台,结合 Tafel 测试手段,确定了反应的最优 pH 值是 2.4、最优温度为 25 ℃。同时对其进行了恒电位测试,根据恒电位的数据确定了辉铜矿浸出的两步走过程,明确了辉铜矿在电化学分选中的反应机理。反应机理的确定为以后辉铜矿的电化学分选生产提供了基础指导,同时 pH 值和最优温度的研究是为以后的生

(上接第 44 页)

(3)在 12408 工作面采取地面 L 型钻孔对采空区内瓦斯进行抽采,有效解决了采煤工作面回采期间上隅角以及回风巷内瓦斯超限问题,现场应用后采煤工作面上隅角、回风巷瓦斯浓度分别控制在 0.32%、0.25% 以内,有效保障了采煤工作面回采安全。

[参考文献]

- [1] 邓成均. 突出矿井煤层群开采瓦斯联合抽采技术研究[J]. 中国矿山工程, 2021, 50(1): 79-81.
- [2] 郭忠凯, 黄鹤, 余国锋, 等. 地面钻井抽采工作面瓦斯高位环形体参数的模拟研究[J]. 煤矿安全, 2020, 51

产中试提供了参考数据。

[参考文献]

- [1] 张建文, 覃文庆, 张雁生, 等. 某低品位难选氧化铜矿浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2009, 29(4): 39-43.
- [2] 李杰, 钟宏, 刘广义. 硫化铜矿石浮选捕收剂的研究进展[J]. 铜业工程, 2004, (4): 15-18.
- [3] 龙伟. 某难选低品位氧化铜矿选矿工艺研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2016.
- [4] 陈旭波, 田祯兰, 胡志强. 某高泥高硫硫化铜矿选矿试验研究[J]. 中国矿业, 2017, 26(s2): 348-351.
- [5] 库建刚, 张文彬. 西南某硫化铜矿选矿工艺研究[J]. 中国工程科学, 2005(s1): 166-168.
- [6] 张磊, 王海北, 徐志峰, 等. 硫化铜矿酸性氧化浸出过程的电化学行为[J]. 有色金属工程, 2009, 61(3): 53-57.

(12): 40-44.

- [3] 石俊旗. 综采工作面瓦斯抽采技术研究[J]. 中国矿山工程, 2020, 49(6): 41-43.
- [4] 李泉新, 王鲜, 许超, 等. 瓦斯抽采顺煤层超长定向孔钻进关键技术[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(12): 168-174.
- [5] 付军辉. 采动区瓦斯地面井井身结构设计及安全防护研究[J]. 煤炭工程, 2020, 52(5): 48-53.
- [6] 甘林堂. 地面钻井抽采被保护层采动区卸压瓦斯技术研究[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(11): 110-115.
- [7] 张慕. 采动影响下地面钻井变形破坏机制及卸压瓦斯抽采研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.