

非洲某低品位氧化铜矿伴生钴的强化浸出和浸出动力学

詹光^{1,2}, 黄草明¹, 王奇黎², 舒方霞²

(1. 中国有色矿业集团有限公司, 北京 100083; 2. 沈阳有色金属研究院有限公司, 辽宁 沈阳 100260)

[摘要] 对非洲某低品位氧化铜矿伴生钴的强化浸出和浸出过程动力学进行了研究, 探讨了浸出温度、硫酸加入量、液固比和还原剂焦亚硫酸钠加入量对钴浸出率的影响, 从热力学角度探讨了伴生钴的还原浸出机理。结果表明, 提高浸出温度、硫酸加入量、液固比和还原剂加入量均能提高伴生钴的浸出率, 并加快钴的浸出速率; 该氧化铜矿伴生钴的浸出过程受界面化学反应和固态产物层扩散混合控制, 浸出过程表观活化能 $E_a = 13.42 \text{ kJ/mol}$; 动力学速率方程为 $\frac{1}{3} \ln(1-x) + (1-x)^{-\frac{1}{3}} - 1 = 0.0025m^{0.8688}$

$r^{0.1974} N^{1.0147} e^{-\frac{13.42}{RT} t}$ 。

[关键词] 氧化铜钴矿; 强化浸出; 浸出动力学; 热力学; 界面化学反应; 扩散

[中图分类号] TD952

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2022)02-0132-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.02.021

非洲大陆富含金属资源, 刚果(金)境内有着世上最丰富的铜钴资源矿石区。现阶段开发和拟开发的矿山绝大部分为深度氧化矿, 其特点是铜含量高、钴含量低、硅含量较高。浮选法、火法以及湿法工艺是当前处理氧化铜钴矿的主要方式, 其中湿法处理工艺已经成为主流处理工艺^[1-4], 而浸出是该处理工艺的第一步, 也是最重要的一步, 因为只有实现了氧化铜钴矿的高效浸出, 才能实现钴的高效回收。但从现有生产情况来看, 氧化铜矿伴生钴的浸出率普遍不到 60%, 大量的高价值钴资源进入尾矿而未被有效回收。

目前的研究大多以提高氧化铜伴生钴的浸出率为目标^[5-7], 研究伴生钴的浸出动力学和浸出机理的研究较少。基于此, 以非洲某低品位氧化铜钴矿为研究对象, 对伴生钴的浸出动力学进行研究, 旨在

掌握其浸出机理, 为实现氧化铜钴矿中伴生钴的高效浸出提出理论指导。

1 试验介绍

1.1 原料和仪器

本试验所用的氧化铜钴矿来源于非洲某低品位氧化铜钴矿; 硫酸、焦亚硫酸钠、无水乙醇等均为分析纯, 购于天津市大茂化学试剂厂。

雷磁 pH 计: PHS-25, 上海仪电科学仪器有限公司。

电子天平: FA2004, 上海上平仪器有限公司。

双光束紫外可见分光光度计: 722 N, 上海仪电分析仪器有限公司。

集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S, 邦西仪器科技(上海)有限公司。

电感耦合等离子体发射光谱仪: ICP-OES, Perkin Elmer Optima 7000DV。

1.2 试验方法

浸出试验在锥形瓶中进行, 首先称取一定量的样品于锥形瓶中, 加入按预先设计的液固比配置好的浸出剂, 将锥形瓶放在带有集热式磁力搅拌器的水浴锅中加热, 温度升至设定温度后搅拌并计时。

[收稿日期] 2021-12-20 [修订日期] 2022-02-05

[录用日期] 2022-02-06 [出版日期] 2022-04-28

[作者简介] 詹光(1985—), 男, 湖北应城人, 博士, 高级工程师, 研究方向为有色金属冶金。

[基金项目] 中国有色集团科技计划项目资助(2020KJJH08)。

[引用格式] 詹光, 黄草明, 王奇黎, 等. 非洲某低品位氧化铜矿伴生钴的强化浸出和浸出动力学[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(2): 132-140.

反应结束后抽滤并滤液定容,然后进行检测,最后计算金属离子的浸出率。

1.3 动力学模型的建立

浸出过程的动力学是确定实际浸出体系规模和成本的关键,可识别未反应颗粒与浸出剂之间的相互作用,是浸出剂与固态物料间复杂的多相反应过程。常见的动力学核模型包括受固态产物层扩散控制的模型、受界面化学反应控制的模型以及同时受界面化学反应和固态产物层扩散混合控制的模型 3 种^[8-14]。

若浸出过程受固态产物层扩散控制,则动力学方程符合式(1);若浸出过程受界面化学反应控制,则动力学方程符合式(2);若浸出过程同时受固态产物层和界面化学反应扩散混合控制,则动力学方程符合式(3)。

$$1 - \frac{2}{3}x - (1 - x)^{\frac{2}{3}} \sim k_1 t \tag{1}$$

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} \sim k_2 t \tag{2}$$

$$\frac{1}{3}\ln(1 - x) + (1 - x)^{-\frac{1}{3}} - 1 \sim k_3 t \tag{3}$$

式中: x 为钴浸出率,%; k_1 、 k_2 和 k_3 为不同反应模型

控制下反应速度常数; t 为反应时间。

针对氧化铜矿伴生钴的浸出反应过程,将不同温度下伴生钴的浸出率数据分别代入式(1)~(3)进行线性拟合,并分别作动力学方程与时间 t 的变化曲线,曲线的直线斜率即为表观反应速率常数 k 。根据拟合获得的直线相关系数(R^2)来判断浸出动力学模型的可行性^[15-18]。

2 结果和讨论

2.1 原矿性质分析

首先对矿样进行化学多元素、化学物相和粒度分析,结果见表 1、表 2 和表 3。由表 1 可知,矿石中主要有价回收元素为铜和钴,其质量分数为 1.49% 和 0.263%。表 2 表明,该氧化铜钴矿中氧化铜主要以自由氧化铜为主,结合氧化铜含量较低,硫化铜主要以次生硫化铜为主;钴主要以脉石矿中钴为主;铁主要以赤铁矿、褐铁矿和含铁硅酸盐的铁为主。由表 3 可知,氧化铜矿石中 -200 目粒级颗粒产率最高,占比 73.63%;随着矿石磨矿粒度变细,铜、钴质量分数也越来越高。

表 1 氧化铜钴矿样化学多元素分析

Table 1 Chemical multi-element analysis of copper cobalt oxide ore samples									%
成分	Cu	Co	Fe	As	S	Na	K	Mn	Zn
含量	1.49	0.263	4.64	0.009	0.054	0.038	1.58	0.085	0.019
成分	CuO	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Au [*]	Ag [*]	Pb
含量	1.42	0.099	61.59	12.83	7.99	0.363	0.13	1.95	0.004

注: * 成分单位为 g/t

表 2 氧化铜钴矿样化学物相分析

Table 2 Chemical phase analysis of copper cobalt oxide ore samples						%
物相	Cu 含量	物相	Co 含量	物相	Fe 含量	
自由氧化铜	85.68	硫酸钴	0.23	磁铁矿	0.28	
结合氧化铜	12.11	钴华/碳酸钴	21.62	菱铁矿	2.8	
次生硫化铜	1.34	脉石	64.49	赤铁矿/褐铁矿	63.6	
原生硫化铜	0.87	硫化钴	13.66	黄铁矿	0.34	
—	—	—	—	含铁硅酸盐	32.98	

表 3 氧化铜钴矿粒度分析结果

Table 3 Particle size analysis results of copper cobalt oxide ore				
粒度/目	质量/g	比例/%	Cu/%	Co/%
+60	3.1	1.03	1.11	0.144
-60 ~ +100	28.7	9.57	1.28	0.192
-100 ~ +150	22.8	7.60	1.53	0.208
-150 ~ +200	24.5	8.17	1.59	0.232
-200	220.9	73.63	1.47	0.276
合计	300	100	—	—

2.2 浸出条件

2.2.1 浸出温度对钴浸出率的影响

每批次投料量为 10 g, 硫酸加入量为 0.8 g, 液固体积质量比 3:1 (L/g), 焦亚硫酸钠加入量均为理论量的 1.5 倍。改变浸出温度, 考察浸出温度对钴浸出率的影响, 结果如图 1 所示。

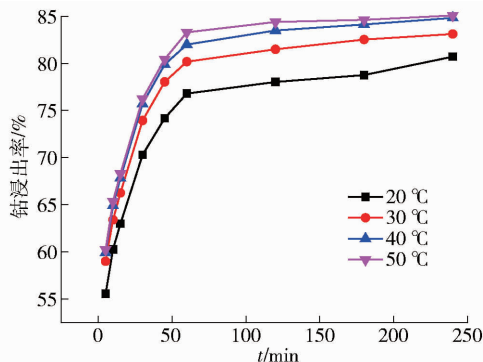


图 1 浸出温度对钴浸出率的影响

Fig.1 Effect of leaching temperature on cobalt leaching rate

由图 1 可知, 浸出温度的提高对钴浸出有利, 相对而言, 当浸出温度大于 30 °C 时, 对浸出率影响不大。这是由于反应过程中温度升高增加了反应物的内部能量, 加大了浸矿剂与矿石中含钴矿物的有效碰撞机会, 进而提高了钴的浸出率和浸出反应速率, 缩短了浸出达到平衡点所需时间^[19]。在最初的 120 min 内, 钴浸出率会急剧提升, 时间达到 120 min 后, 钴浸出率基本不变。

2.2.2 硫酸初始加入量对钴浸出率的影响

每批次投料量为 10 g, 焦亚硫酸钠加入量均为理论量的 1.5 倍, 液固体积质量比 3:1 (L/g), 浸出温度 30 °C。改变硫酸加入量, 考察硫酸加入量对钴浸出率的影响, 试验结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 硫酸初始加入量对钴的浸出率影响显著。随着硫酸初始加入量增加, 钴浸出率迅速提升, 当浸出时间为 60 min、硫酸初始加入量为 0.8 g/10 g 矿时, 钴浸出率为 80.19%, 比硫酸初始加入量 0.4 g/10 g 时提高了 9.02%。这是因为硫酸初始加入量越高, 越有利于维持浸出剂体系的 pH 值稳定性, 有利于焦亚硫酸钠与含钴矿物的还原反应的进行^[19]。在最初的 120 min 内, 钴浸出率急剧升高, 浸出时间达到 120 min 后, 钴浸出率基本不变。因此, 合适的硫酸初始加入量应选择为

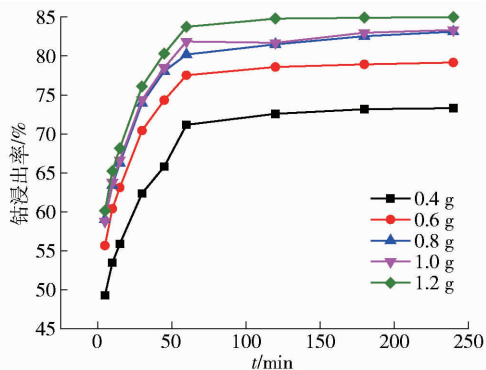


图 2 硫酸初始加入量对钴浸出率的影响

Fig.2 Effect of initial addition of sulfuric acid on cobalt leaching rate

0.8 g/10 g。

2.2.3 浸出液固体积质量比对钴浸出率的影响

每批次投料量为 10 g, 硫酸加入量为 0.8 g, 焦亚硫酸钠加入量为理论量的 1.5 倍, 浸出温度为 30 °C。改变浸出液固体积质量比, 考察液固体积质量比对钴浸出率的影响, 试验结果如图 3 所示。

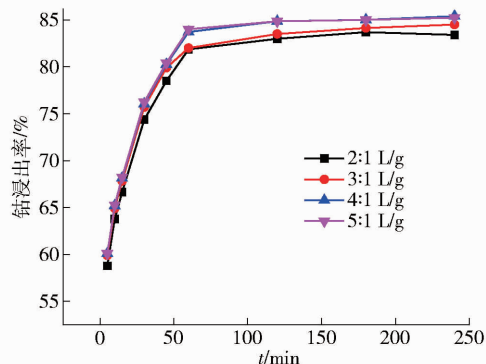


图 3 浸出液固体积质量比对钴浸出率的影响

Fig.3 Effect of leaching liquid-solid volume/mass ratio on cobalt leaching rate

由图 3 可知, 浸出液固体积质量比对钴浸出率影响不大。在最初的 120 min 内, 钴浸出率急剧提高, 当浸出时间达到 120 min 后, 钴浸出率基本不再随液固体积质量比的增大而增加, 这是因为随着液固比的增大, 浸出液中铜和钴的离子浓度逐渐减小, 同时当液固体积质量比过高时, 会使药剂成本大幅增加。综合考虑后续铜、钴回收工艺以及矿浆浓度对浸出速度的影响, 液固体积质量比宜选择 3:1 (L/g)。

2.2.4 还原剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的加入量对钴浸出率的影响

每批次投料量为 10 g, 浸出温度 30 °C, 浸出液

固体积质量比 3:1,硫酸加入量 0.8 g。改变还原剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的加入量,考察还原剂加入量对钴浸出率的影响,结果如图 4 所示。

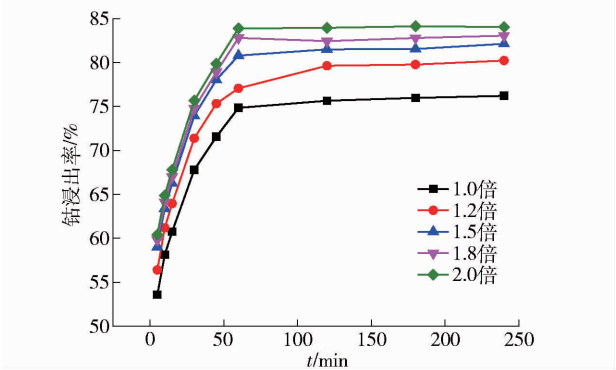


图 4 还原剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的加入量对钴浸出率的影响

Fig. 4 Effect of addition amount of reducing agent $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ on cobalt leaching rate

由图 4 可知,随着 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的加入量增加,钴浸出率提高,当其加入量为其理论量的 1.5 倍时,浸出率提高有限;在最初的 120 min 内,钴浸出率急剧提升,当浸出时间达到 120 min 后,钴浸出率基本不变。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的加入量为理论量的 1.5 倍,浸出时间为 120 min 时,钴浸出率为 81.5%。为保证钴的充分浸出以及避免药剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的浪费, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的加入量宜为理论量的 1.5 倍。

2.3 动力学模型拟合

将图 1 中不同温度浸出条件下达到浸出平衡之前的伴生钴浸出率与时间的相关数据,分别代入方程式(1)~(3)中进行数学拟合,并分别作不同温度下动力学方程对时间 t 的变化曲线,如图 5~7 所示,直线斜率即为表观反应速率常数 k 。

根据图 5~7 可知,图 7 所示的受固态产物层和界面化学反应扩散混合控制动力学方程与时间 t 拟合曲线的相关系数 (R^2) 好于其他 2 个反应模型。因而,浸出氧化铜钴矿过程更符合同时受固态产物层和界面化学反应扩散混合控制的收缩核模型^[12,14,19],即式(3)所示。

根据冶金动力学原理,当整体反应过程受界面化学反应和固态产物层扩散混合控制时,反应的表观活化能通常为 10~40 kJ/mol^[12,14,19]。将图 5~7 中钴浸出过程中拟合直线的斜率,即反应速率常数 k ,用 $\ln k$ 对 $1000/T$ 作图,结果如图 8 所示。

由图 8 可知,混合控制模型的 $\ln k$ 与 $1000/T$ 拟

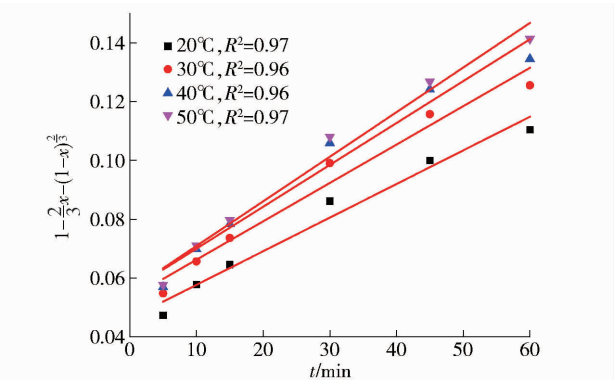


图 5 固态产物层扩散动力学方程与时间 t 的关系

Fig. 5 Relationship between diffusion kinetic equation of solid product layer and time t

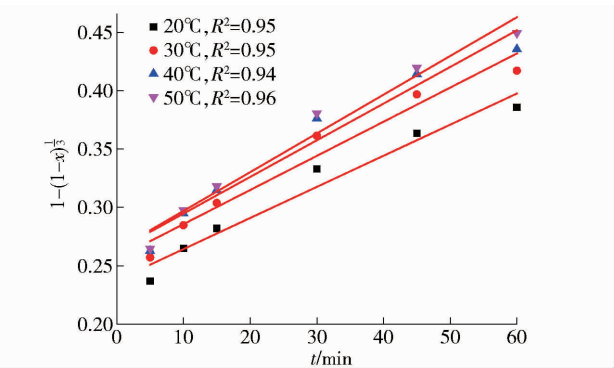


图 6 界面化学反应控制的动力学方程与时间 t 的关系

Fig. 6 Relationship between interfacial chemical reaction controlled kinetic equation and time t

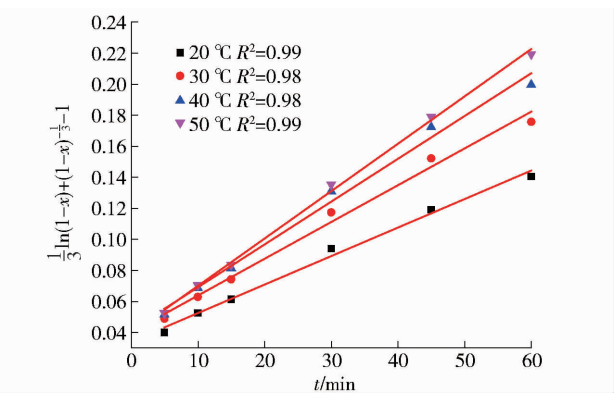
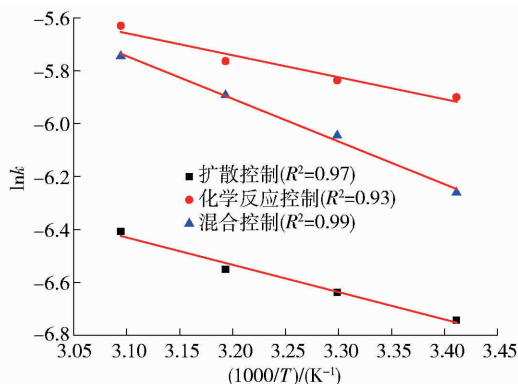


图 7 混合控制的动力学方程与时间 t 的关系图

Fig. 7 Relationship between hybrid controlled dynamic equation and time t

合线性相关性 R^2 优于其他 2 个反应模型,且将其拟合直线的斜率 ($-E/R$) 和图 7 拟合直线斜率(表观

图8 3种模型 $\ln k$ 与 $1000/T$ 的关系Fig.8 Relationship between three models $\ln k$ and $1000/T$

反应速率常数 k), 代入阿伦尼乌斯经验公式 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$, 计算氧化铜矿伴生钴浸出反应中的表观活化能, 得到 $E_a = 13.42 \text{ kJ/mol}$ 。这进一步表明该浸出过程受界面化学反应和固态产物层扩散混合控制, 影响伴生钴浸出过程的主要因素为反应温度、初始硫酸加入量、液固体积质量比、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 加入量。

为进一步确定硫酸初始加入量 (m)、液固比 (r)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 加入量 (N) 等试验因素对钴浸出过程动力学的影响, 建立式(5)所示半经验模型^[9-11]。

$$\frac{1}{3} \ln(1-x) + (1-x)^{-\frac{1}{3}} - 1 = k_0 m^\alpha r^\beta N^\gamma e^{-\frac{E_a}{RT}} t \quad (5)$$

式中: k_0 为多相反应速率常数, min^{-1} ; m 为硫酸初始加入量, g ; r 为液固体积质量比, g/L ; N 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 加入量与理论量之比; α 、 β 、 γ 分别为半经验模型方程中硫酸初始加入量 (m)、液固体积质量比 (r)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 加入量 (N) 的表观反应级数。

若其他条件不变, 分别改变硫酸初始加入量 (m)、液固体积质量比 (r) 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 加入量 (N), 则式(5)可写成式(6)~(8)。

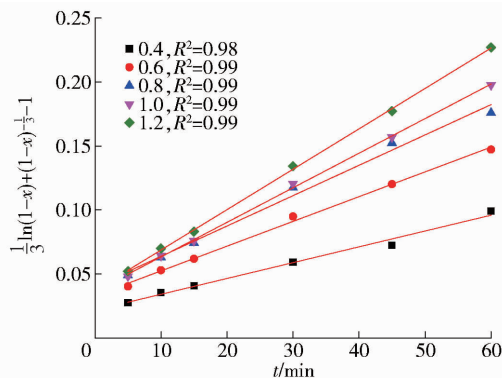
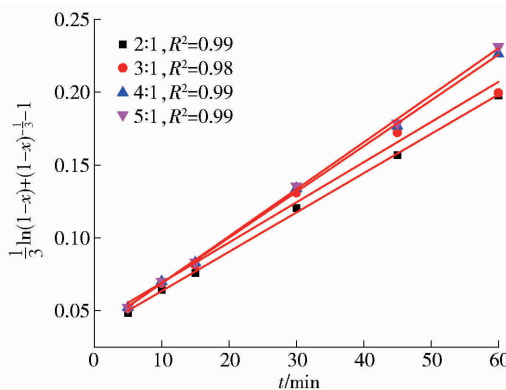
$$\frac{1}{3} \ln(1-x) + (1-x)^{-\frac{1}{3}} - 1 = k_1 m^\alpha t \quad (6)$$

$$\frac{1}{3} \ln(1-x) + (1-x)^{-\frac{1}{3}} - 1 = k_2 r^\beta t \quad (7)$$

$$\frac{1}{3} \ln(1-x) + (1-x)^{-\frac{1}{3}} - 1 = k_3 N^\gamma t \quad (8)$$

将不同的硫酸初始加入量、液固体积质量比、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 加入量条件下, 浸出平衡之前的伴生钴浸出率与时间 t 的相关数据 (图2~4), 分别代入方程式(6)~(8)中进行数学拟合, 并分别作 $\frac{1}{3} \ln(1-x) +$

$(1-x)^{-\frac{1}{3}} - 1$ 对时间 t 的变化曲线, 得到图9~11相关动力学方程与时间 t 的关系图, 直线斜率即为表观反应速率常数 k_1 、 k_2 和 k_3 。

图9 不同硫酸初始加入量下受混合控制的动力学方程与时间 t 的关系Fig.9 Relationship between hybrid controlled kinetic equation and time t under different initial addition amounts of sulfuric acid图10 不同液固体积质量比下受混合控制的动力学方程与时间 t 的关系Fig.10 Relationship between hybrid controlled dynamic equation and time t under different liquid-solid mass/volume ratios

不同反应温度、硫酸初始加入量、液固体积质量比、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 加入量条件下, 反应速率常数和线性相关性数据见表4, 得到 k_0 的统计平均值为 0.0025 min^{-1} 。

对式(6)~(8)两边进行对数处理, 得到 $\ln k_1 \sim \ln m$ 、 $\ln k_2 \sim \ln r$ 及 $\ln k_3 \sim \ln N$ 的关系, 如图12~14所示。拟合得到的直线方程斜率即为半经验模型方程中硫酸初始加入量 (m)、液固体积质量比 (r)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 加入量 (N) 的表观反应级数^[19], 分别为 $\alpha = 0.8688$ 、 $\beta = 0.1974$ 、 $\gamma = 1.0147$ 。

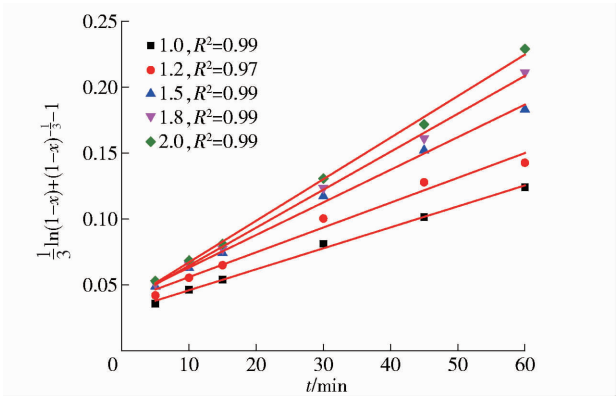


图 11 不同 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 加入量下受混合控制的动力学方程与时间 t 的关系

Fig. 11 Relationship between hybrid controlled kinetic equation and time t under different $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ addition amounts

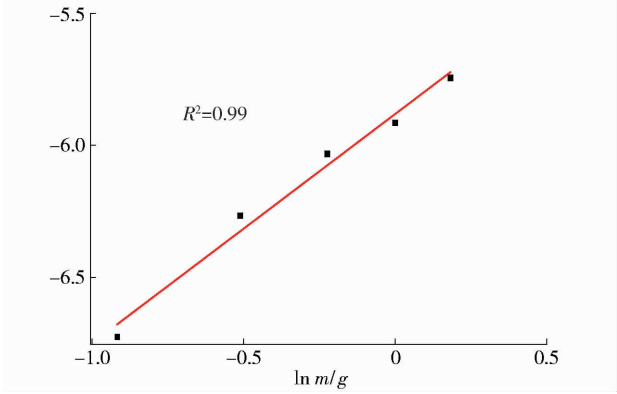


图 12 $\ln k_1$ 对 $\ln m$ 的线性拟合

Fig. 12 Linear fitting of $\ln k_1$ by $\ln m$

将硫酸初始加入量、液固体积质量比、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 加入量的表观反应级数及与温度相关的反应初始活化能 E_a 代入方程(5)中,即可得到钴浸出过程动力

表 4 氧化铜矿伴生钴浸出混合控制动力学模型相关动力学参数

Table 4 Relevant kinetic parameters of hybrid controlled kinetic model for cobalt leaching associated with copper oxide

$T/^{\circ}\text{C}$	$k/(\text{min}^{-1})$	R^2	硫酸初始加入量/g	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	液固体积质量比	$k_2/(\text{min}^{-1})$	R^2	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 加入量/倍	$k_3/(\text{min}^{-1})$	R^2
20	0.001 8	0.99	0.4	0.001 2	0.98	2:1	0.002 7	0.99	1	0.001 6	0.99
30	0.002 4	0.98	0.6	0.001 9	0.99	3:1	0.002 8	0.98	1.2	0.001 9	0.97
40	0.002 8	0.98	0.8	0.002 4	0.99	4:1	0.003 1	0.99	1.5	0.002 5	0.99
50	0.003 1	0.99	1.0	0.002 7	0.99	5:1	0.003 2	0.99	1.8	0.002 9	0.99
—	—	—	1.2	0.003 2	0.99	—	—	—	2	0.003 2	0.99

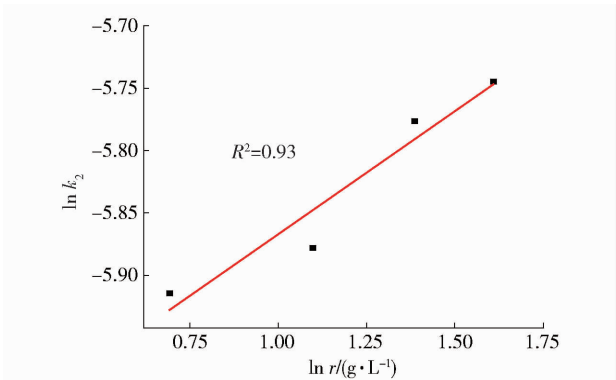


图 13 $\ln k_2$ 对 $\ln r$ 的线性拟合

Fig. 13 Linear fitting of $\ln k_2$ by $\ln r$

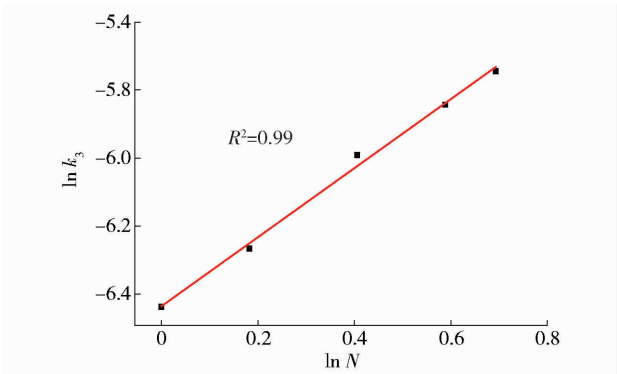


图 14 $\ln k_3$ 对 $\ln N$ 的线性拟合

Fig. 14 Linear fitting of $\ln k_3$ by $\ln N$

学速率方程,见式(9)。

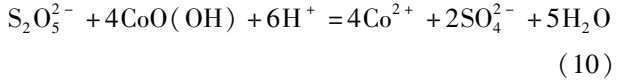
$$\frac{1}{3} \ln(1-x) + (1-x)^{-\frac{1}{3}} - 1 = 0.0025m^{0.8688}r^{0.1974}N^{1.0147}e^{-\frac{13.42}{RT}}t \quad (9)$$

2.4 浸出机理探讨

在湿法冶金中常有氧化还原反应发生。由于反应在水溶液中进行,所以有水和氢离子参加反应,使水溶液中的 pH 值发生变化。因此, E -pH 图在讨论

湿法冶金过程时极为重要^[20]。一般说来,在 pH 较小或很大的条件下,金属氧化物可分别以阳离子或阴离子形态溶入溶液,因此可用酸或碱浸出,但如果采用碱浸法,除了某些两性金属氧化物以及酸性较强的氧化物外,对大多数金属氧化物而言,所需碱浓度过大(pH 达 15 以上),这是不现实的,所以氧化物的浸出主要采用酸浸法。

研究对象中的钴元素以氧化物形式存在,适宜用酸浸,因此在图 15 中只讨论酸性介质中的浸出条件。氧化铜钴矿浸出为氧化还原体系,还原剂为焦亚硫酸钠,浸出介质为硫酸,该矿中的钴在本研究提出的焦亚硫酸钠/硫酸浸出体系中发生式(10)所示反应。



根据相关文献^[21],Co-S-H₂O 水溶液体系可能

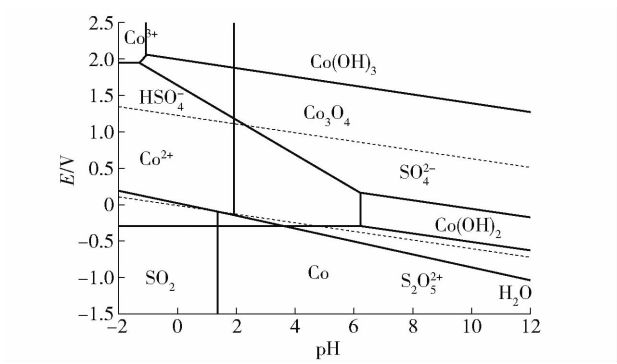


图 15 25 ℃ 下的 Co-S-H₂O 系 E-pH 图

Fig. 15 E-pH diagram of Co-S-H₂O system at 25 ℃

存在的组分为 Co²⁺、Co、Co³⁺、Co(OH)₃、Co₃O₄、Co(OH)₂、O₂、H⁺、H₂、H₂O、S₂O₅²⁻、SO₄²⁻、HSO₄⁻、SO₂。可能存在的反应及 E-pH 关系式见表 5。

表 5 Co-S-H₂O 系热力学平衡反应式及 E-pH 关系式

Table 5 Thermodynamic equilibrium reaction formula and E-pH relationship formula of Co-S-H₂O system

编号	热力学平衡反应式	E/V
1	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}$	$-0.016 + 0.029\,5\lg[\text{Co}^{2+}]$
2	$\text{Co}^{3+} + \text{e} = \text{Co}^{2+}$	$2.217 - 0.059\,1\lg[\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}]$
3	$\text{Co}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e} = \text{Co}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$1.981 - 0.177\,4\text{pH} - 0.059\,1\lg[\text{Co}^{2+}]$
4	$\text{Co}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e} = 3\text{Co}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$2.027 - 0.236\,5\text{pH} - 0.029\,5\lg[\text{Co}^{2+}]$
5	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$	$0.340 - 0.059\,1\text{pH}$
6	$\text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 3\text{Co}(\text{OH})_2$	$0.959 - 0.059\,1\text{pH}$
7	$3\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{Co}_3\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	$1.890 - 0.059\,1\text{pH}$
8	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	$1.229 - 0.059\,1\text{pH}$
9	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	$-0.059\,1\text{pH}$
10	$3\text{S}_2\text{O}_5^{2-} + 2\text{H}^+ = 5\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$4.107\,8 - 0.5\lg[\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_5^{2-}]$
11	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HSO}_4^-$	$1.95 - \lg[\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}]$

根据表 5,利用 HSC Chemistry 软件,取 pH = -2 ~ 12, E = -1.5 ~ 2.5 V,绘制了温度为 25 ℃ 的 Co-S-H₂O 系 E-pH 图,见图 15。

根据图 15 可知,要使钴呈离子形式进入溶液中,pH 值不能太高,电位也要控制在合适的范围。从图 15 中可以看出,在酸性介质中,E < 0 时,Co 主要以单质的形式存在;E > 0 时,Co 以 Co²⁺ 进入溶液,且存在较大的稳定区域;当氧化还原电位进一步加大到 E > 2 时,在 pH 值 < -1 的条件下,Co²⁺ 可被氧化成 Co³⁺。氧化还原电位太高,水将被解析析出氧气,因此使矿物中的钴以 Co³⁺ 的形式进入溶液是

不现实的,然而矿物中大部分的钴以 CoO(OH)形式存在,因此浸出时需加入还原剂促使矿石中的钴以 Co²⁺ 进入溶液,以利于酸浸体系下伴生钴的浸出。

3 结论

采用试验的形式研究了非洲某低品位氧化铜矿伴生钴的在焦亚硫酸钠酸浸体系下的浸出动力学行为,探讨了浸出温度、硫酸加入量、液固体积质量比和焦亚硫酸钠加入量(倍)对钴浸出率的影响,得出以下结论。

1) 试验结果表明,提高浸出温度、硫酸浓度、液

固体积质量比和还原剂加入量均能提高钴的浸出率。

2) 该低品位氧化铜矿伴生钴的还原浸出过程受界面化学反应和固态产物层扩散混合控制; 反应表观活化能 $E_a = 13.42 \text{ kJ/mol}$; 浸出过程动力学速率方程为 $\frac{1}{3} \ln(1-x) + (1-x)^{-\frac{1}{3}} - 1 =$

$$0.0025m^{0.8688}r^{0.1974}N^{1.0147}e^{-\frac{13.42}{RT}t_0}$$

[参考文献]

- [1] 李强, 杨卜, 阮书峰, 等. 复杂铜钴矿浸出溶液处理试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(6): 1-3.
LI Qiang, YANG Bo, RUAN Shufeng, et al. Treatment of lixivium of complex copper and cobalt ores[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2016(6): 1-3.
- [2] 石玉臣, 黄蕴成, 孙蕊, 等. 从刚果(金)铜钴氧化矿提取钴的试验研究[J]. 中国有色冶金, 2012, 41(5): 63-66.
SHI Yuchen, HUANG Wencheng, SUN Rui, et al. Hydrometallurgical test of extracting cobalt from copper-cobalt oxide ore in Democratic Republic of the Congo[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012, 41(5): 63-66.
- [3] 谢洪珍, 王梅君, 陈庆根, 等. 刚果(金)某铜钴矿酸浸实验研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(6): 116-118, 123.
XIE Hongzhen, WANG Meijun, CHEN Qinggen, et al. Experimental Study on acid leaching of copper-cobalt ore from Congo (Kinshasa) [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(6): 116-118, 123.
- [4] 李淑梅. 刚果(金)水钴矿浸出新方法及热力学分析[J]. 中国有色冶金, 2014, 43(2): 29-32.
LI Shumei. New method and thermodynamic analysis of heterogeneous leaching in Congo (Kinshasa) [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2014. 43(2): 29-32.
- [5] 李强, 郜伟, 阮书峰. 低品位氧化铜钴矿的直接还原浸出[J]. 矿冶, 2019, 28(3): 60-63, 83.
LI Qiang, GAO Wei, RUAN Shufeng. Direct reduction leaching of a low-grade copper-cobalt oxide ore [J]. Mining and Metallurgy, 2019, 28(3): 60-63, 83.
- [6] 陈露露, 郑朝振, 李贺, 等. 刚果(金)某氧化铜钴矿酸浸试验研究[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(5): 7-10.
CHEN Lulu, ZHENG Chaozhen, LI He, et al. Study of acid leaching process for a Cu-Co oxidized concentrate from Dr Congo [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2019, 37(5): 7-10.
- [7] 胡磊, 梁新星, 郭持皓. 铜钴矿浸出试验及设计研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(10): 10-12, 17.
HU Lei, LIANG Xin-xing, GUO Chihao. Study on leaching experiment and design of copper-cobalt ore [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2018(10): 10-12, 17.

- [8] ATA ON, YALAP H. Optimization of copper leaching from ore containing malachite [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2013. 46(2): 107-114.
- [9] MEHTA K D, DAS C, PANDEY B D. Leaching of copper, nickel and cobalt from Indian Ocean manganese nodules by *Aspergillus niger* [J]. Hydrometallurgy, 2010. 105(1-2): 89-95.
- [10] HABBACHE N, ALANE N, DJWERAD S, et al. Leaching of copper oxide with different acid solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2009. 152(2-3): 503-508.
- [11] 王涵, 文书明, 李尧, 等. 氧化铜矿回收利用研究进展[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2020, 45(5): 35-40.
WANG Han, WEN Shuming, LI Yao, et al. Research progress in comprehensive utilization of copper oxide resources [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2020, 45(5): 35-40.
- [12] 华一新. 冶金过程动力学导论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 188-195.
HUA Yixin. Introduction to metallurgical process dynamics [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 188-195.
- [13] 赵有才, 张承龙, 蒋家超. 碱介质湿法冶金技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 10-17.
ZHAO Youcai, ZHANG Chenglong, JIANG Jiachao. Alkali medium hydrometallurgical technology [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 10-17.
- [14] 莫鼎成. 冶金动力学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987: 173-312.
MO Dingcheng. Kinetics of Metallurgical [M]. Changsha: Central South University Press, 1987: 173-312.
- [15] 龚傲, 吴选高, 喻小强, 等. 选择性还原氨浸从高硅低品位铜钴矿中提取铜、钴的工艺及其浸出动力学[J]. 过程工程学报, 2020, 20(10): 1156-1165.
GONG Ao, WU Xuangao, YU Xiaoqiang, et al. Process and leaching kinetics of extracting copper and cobalt from high silicon low grade copper-cobalt ore by selective reduction ammonia leaching [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2020, 20(10): 1156-1165.
- [16] 马爱元, 郑雪梅, 李松. 氨法浸出锌冶金渣尘提锌工艺及动力学研究[J]. 无机盐工业, 2020, 52(11): 69-74, 85.
MA Aiyuan, ZHENG Xuemei, LI Song. Study on leaching process and kinetics of zinc extraction from metallurgical slag and dust with ammonia [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(11): 69-74, 85.
- [17] 刘芳斌, 姚刚, 谢添. 刚果(金)氧化钴矿浸出动力学研究[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(4): 90-95.
LIU Fangbin, YAO Gang, XIE Tian. Leaching kinetic of cobalt oxide ore from Democratic Republic of the Congo [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020, 49(4): 90-95.
- [18] 赵洪冬, 顾帼华, 褚亦功, 等. 高碱度脉石低品位氧化铜矿氧化氨浸动力学[J]. 湿法冶金, 2014, 33(6): 416-423.
ZHAO Hongdong, GU Guohua, CHU Yigong, et al. Kinetics of

oxidative ammonia leaching of high alkali gangue and low grade copper oxidized ore [J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(6):416-423.

[19] 刘志雄. 氨性溶液中含铜矿物浸出动力学及氧化铜/锌矿浸出工艺研究[D], 长沙:中南大学, 2012.

LIU Zhixiong. Study on the leaching kinetics of copper ores and the leaching of oxidized copper/zinc ores in the ammoniacal solution[D]. Changsha: Central South University, 2012.

[20] 姚标. 从水钴矿中选择性提取铜和钴的新工艺研究[D]. 长

沙:中南大学, 2012.

YAO Biao. Study on the novel process of selective extraction of copper and cobalt from heterogenite [D]. Changsha: Central South University, 2012.

[21] 杨显万. 高温水溶液热力学数据计算手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982.

YANG Xianwan. Handbook of thermodynamic data calculation for high temperature aqueous solutions [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982.

Enhanced leaching and leaching kinetics of cobalt in low-grade copper ores of Africa

ZHAN Guang^{1,2}, HUANG Cao-ming¹, WANG Qi-li², SHU Fang-xia²

(1. China Nonferrous Metal Mining(Group) Co., Ltd., Beijing 100083, China;

2. Shenyang Research Institute of Nonferrous Metals Co., Ltd., Shenyang 110260, China)

Abstract: The leaching and leaching kinetics of Cobalt in low-grade copper ores of Africa were studied and the mechanism of reduction leaching of associated cobalt was discussed from the perspective of thermodynamics. The results show that increasing the amount of reducing agent, sulfuric acid, leaching temperature and liquid-solid ratio can improve the leaching rate of cobalt, and speedup the process of leaching. The leaching equilibrium of cobalt can be achieved in about 1 hour. The dissolution behavior of cobalt in low-grade copper ores coincides with the mixed kinetics shrinking core model, which is based on the interface transfer and diffusion across the solid layers. The activation energy is determined to be 13.42 kJ/mol and the kinetic equation can be expressed as follows: $\frac{1}{3} \ln(1-x) + (1-x)^{-\frac{1}{3}} - 1 = 0.0025m^{0.8688}r^{0.1974}N^{1.0147}e^{-\frac{13.42}{RT}}t$. It provides a theoretical basis for improving the leaching rate of associated cobalt in practical production.

Key words: copper cobalt oxide ore; enhanced leaching; leaching kinetics; thermodynamics; interface chemical reaction; diffusion

2022 年一季度有色金属行业延续良好运行态势

2022 年一季度,有色金属行业延续 2021 年以来的良好运行态势,呈现生产平稳、价格上涨的特点。

生产保持平稳。一季度,十种有色金属产量 1 617 万 t,同比增长 0.9%。其中,铜、铅、锌产量分别为 264.4 万 t、181.1 万 t、165.5 万 t,同比增长 6.1%、1.2%、0.7%,电解铝产量为 963.3 万 t,同比下降 0.4%。

价格高位运行。一季度,大宗有色金属价格持续高位运行,铜、铝、铅、锌现货均价分别为 71 672 元/t、22 187 元/t、15 440 元/t、25 548 元/t,同比上涨 14.4%、37%、0.6%、15.6%。受新能源产业需求增长、锂资源供应紧张等影响,一季度国内镍、钴、电池级碳酸锂均价分别为 19 万元/t、52.5 万元/t、42.1 万元/t,同比上涨 43.2%、54.4%、456%。

进出口同比增长。出口方面,一季度我国未锻轧铝及铝材出口 162.8 万 t,同比增长 26.7%,出口金额 64.8 亿美元,同比增长 65%。进口方面,一季度铜精矿进口 635 万 t,同比增长 6.7%,进口金额 138.3 亿美元,同比增长 12.7%;未锻轧铜及铜材进口 147.3 万 t,同比增长 2.6%,进口金额 121.7 亿美元,同比增长 22.2%。

(资料来源:中国有色网)