

## Leaching copper from pyrite tailings in sulfuric acid medium

Jinsong YE<sup>1,2\*</sup>, Tianhu CHEN<sup>2,3</sup>, Mengjuan TANG<sup>1</sup>, Yuhui LI<sup>1</sup>, Xinlai WEI<sup>1</sup>, Jie JIN<sup>4</sup>, Ke WU<sup>5</sup>

1. School of Biology, Food and Environment, Hefei University, Hefei, Anhui 230601, China

2. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009, China

3. Research Center of Mineral Resources and Mine Environment Engineering Technology of Anhui Province, Hefei, Anhui 230009, China

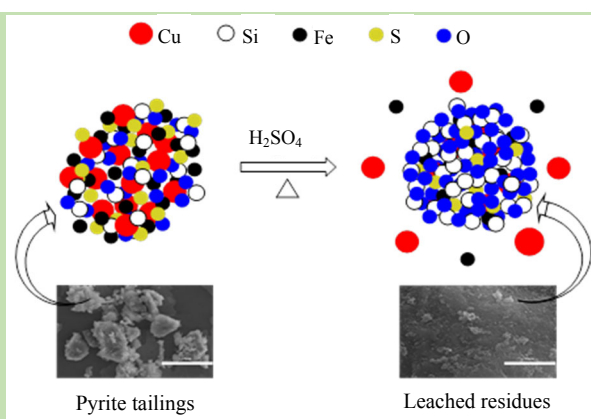
4. Engineering Research Center for Waste to Energy of Anhui Province, Hefei, Anhui 230601, China

5. Collaborative Innovation Center for Environmental Pollution Prevention and Ecological Restoration of Anhui Province, Hefei, Anhui 230601, China

**Abstract:** In order to reutilize these industrial wastes of pyrite tailings, the effects of the six single factors of sulfuric acid concentration, leaching time, ore particle size, ore dosage, leaching temperature and agitation speed on leaching copper in the pyrite tailings and the subsequent  $L_{18}(3^7)$  orthogonal optimization experiments had comprehensively been investigated. Furthermore, the mechanism inhibiting further acid leaching reaction had been revealed by the scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The research result showed that the optimal condition of leaching

copper was sulfuric acid mass fraction of 30%, leaching time of 6 h, ore particle size of 150  $\mu\text{m}$ , ore dosage of 5 g, leaching temperature of 108  $^{\circ}\text{C}$ , and agitation speed of 440 r/min. Under the condition, the Cu leaching rate can reach 50.68%. The priority of influencing factors of sulfuric acid mass fraction>leaching temperature>ore dosage>leaching time>ore particle size>agitation speed was obtained via the range analysis of the orthogonal test, and moreover the six factors were extremely significant via the variance test. Finally, the SEM and EDS had revealed that the surfaces of the leached residues had tightly been encapsulated by micron-sized particulate  $\text{SiO}_2$ , so that it passivated the further leaching reaction progress and limited the constant increase of the leaching rate at the late stage of acid leaching. Therefore, it was very necessary to loosen the  $\text{SiO}_2$  coating layer and release its passivation at the later stage of leaching reaction for the sake of further improving the leaching copper in the silicon-rich pyrite tailings.

**Key words:** pyrite tailing; sulfuric acid; leaching; copper; passivation



收稿: 2020-03-13, 修回: 2020-04-23, 网络发表: 2020-05-09, Received: 2020-03-13, Revised: 2020-04-23, Published online: 2020-05-09

基金项目: 高校优秀拔尖人才培养资助项目(编号: gxgnfx2018032); 安徽高校自然科学研究资助项目(编号: KJ2019A0826; KJ2019A0825); 国家自然科学基金资助项目(编号: 41402303); 水体污染控制与治理科技重大专项资助项目(编号: 2017ZX07603-003)

作者简介: 叶劲松(1973-), 男, 安徽省合肥市人, 硕士, 高级实验师, 环境工程专业, E-mail: hardpine6@163.com.

**引用格式:** 叶劲松, 陈天虎, 唐梦娟, 等. 硫铁矿尾矿中铜的硫酸浸出. 过程工程学报, 2020, 20(9): 1053-1062.

Ye J S, Chen T H, Tang M J, et al. Leaching copper from pyrite tailings in sulfuric acid medium (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(9): 1053-1062, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220081.

# 硫铁矿尾矿中铜的硫酸浸出

叶劲松<sup>1,2\*</sup>, 陈天虎<sup>2,3</sup>, 唐梦娟<sup>1</sup>, 李玉晖<sup>1</sup>, 卫新来<sup>1</sup>, 金杰<sup>4</sup>, 吴克<sup>5</sup>

1. 合肥学院生物食品与环境学院, 安徽 合肥 230601

2. 合肥工业大学资源与环境学院, 安徽 合肥 230009

3. 安徽省矿产资源与矿山环境工程技术研究中心, 安徽 合肥 230009

4. 安徽省固体废弃物资源化利用工程技术研究中心, 安徽 合肥 230601

5. 安徽省环境污染防治与生态修复协同创新中心, 安徽 合肥 230601

**摘要:** 采用酸浸法提取硫铁矿尾矿中有价元素铜。研究了硫酸质量分数、浸出时间、矿石粒度、矿石投加量、浸出温度和转速对铜浸出的影响。在单因素实验的基础上, 采用正交实验法对浸出工艺条件进行优化。采用扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)对酸浸前后尾矿表面的微观形貌进行了分析, 初步探讨了酸浸反应后期抑制 Cu 浸出的影响机制。结果表明, 酸浸铜的最佳工艺条件为: 硫酸质量分数 30%、浸出时间 6 h、矿石粒度 150  $\mu\text{m}$ 、矿石用量 5 g、浸出温度 108  $^{\circ}\text{C}$ 、转速 440 r/min, 在此条件下, 铜的浸出率为 50.68%。扫描电镜和能谱分析表明, 浸出残渣表面被微米级的二氧化硅颗粒紧密包裹, 钝化了后期的浸出反应。

**关键词:** 硫铁矿尾矿; 硫酸; 浸出; 铜; 钝化

中图分类号: X753

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)09-1053-10

## 1 前言

硫铁矿尾矿是硫铁矿矿山在开采过程中丢弃的一种工业废弃物, 常以尾矿库形式占据土地资源, 威胁着周边生态环境安全<sup>[1]</sup>, 导致近年来尾矿库突发事件时有发生<sup>[2]</sup>。目前我国对于包括硫铁矿在内的铁尾矿综合利用率, 仅有约 10%<sup>[3]</sup>, 远低于发达国家的 60%<sup>[4]</sup>。从源头来看, 这些尾矿的产生不符合循环经济的发展模式, 也是一种资源浪费<sup>[5]</sup>。鉴于此, 除了要尽量减少尾矿的产生之外, 很有必要积极探究新的技术方法来消纳已有的存量尾矿。

对于硫铁矿尾矿的综合利用, 国内外大部分是用于制备建材和研制陶粒等。如 1984 年, Lerche 等<sup>[6]</sup>报道了德国 Preussage 金属公司首创“Preussage Pumped Fill”泵压充填新工艺, 将浮选尾矿和水泥制成一种膏体充填材料, 可用来回填到采空区。近年来在北京有色设计研究总院(恩菲)和甘肃金川公司共同研究推动下, 中国也有近 10 个铁矿场把尾矿制成膏体材料回填到采空区<sup>[7]</sup>。2015 年, 舒伟等<sup>[8]</sup>利用低贫钒钛铁尾矿为主要原料, 制备了符合国家标准的加气混凝土。2019 年, Tang 等<sup>[9]</sup>在从铁矿尾矿中回收铁的同时制备了高活性矿渣-尾矿混凝土复合掺合料。此外也有利用铁尾矿制备白炭黑<sup>[10]</sup>和烧结海泥多孔砖<sup>[11]</sup>等的陆续报道。在利用硫铁矿尾矿制取陶器方面, 中国开展的较早。1972 年, 浙江省衢州龙游硫铁矿厂在国内率先利用浮选尾矿成功进行了烧制

砖瓦实验<sup>[12]</sup>。2004 年, Toya 等<sup>[13]</sup>利用高岭土和硅砂尾矿(Kira), 在 1300~1550  $^{\circ}\text{C}$  温度下熔融, 再在空气或水中淬火, 成功制备了能够耐酸碱的微晶玻璃。2018 年, 李晓光等<sup>[14]</sup>利用低硅铁尾矿进行了陶粒烧结工艺的优化研究, 用最优方案烧结的陶粒为 800 级陶粒, 筒压强度和吸水率均优于国家 800 级人造轻集料标准。2019 年, 胡晨光等<sup>[15]</sup>以铁尾矿与碱渣为原料, 进行核壳高强陶粒实验研究, 所得产品性能符合国家标准中高强陶粒的要求。

除了制备建材之外, 也有通过二次物理再选方法以回收硫铁矿尾矿中金属元素的报道。如 2006 年, Sirkeci 等<sup>[16]</sup>对 Sivas-Divrigi 选铁尾矿加以二次浮选, 其中钴、镍和铜的回收率分别达到了 94.7%, 84.6% 和 76.8%。国内, 也有利用铁尾矿分选技术回收铜、锌和铁等的研究。如 2019 年, 刘书杰等<sup>[17]</sup>对云南某选铁尾矿, 采用“铜、锌顺序优先浮选-铜、锌精选回路分别产出小尾矿”工艺进行处理, 取得了铜回收率 57.25% 和锌回收率 69.96% 的良好效果。2019 年, Zhang 等<sup>[18]</sup>采用“预富集-磁化焙烧-磁选”新技术对唐山某铁尾矿中铁矿物进行回收, 获得了铁品位 66.35%、回收率 57.74% 的铁精矿产品。还有利用分选技术从铁尾矿中回收锂<sup>[19]</sup>、钛<sup>[20]</sup>和钼<sup>[21]</sup>等稀有金属的少量报道。

以上这些均是将尾矿作为一个整体加以利用来实现变废为宝的。唯一不足是损失了尾矿中的某些有价元素。在地球资源日趋紧张的形势下, 回收其中有价元素

在将来显得愈发重要。2014年，Dimitrijević等<sup>[22]</sup>将硫铁矿浮选尾矿或精矿和铜渣于550℃下进行2~3 h硫酸浸出处理，铜的浸出率最大可达70%~73%，表明采矿工业中的浮选尾矿库也是提取有价元素(铜)的重要来源，应加以回收。

国内对于直接用酸浸方法回收硫铁矿选矿尾矿中铜(Cu)的研究，至今未见报道。鉴于在硫铁矿矿山周边多建有硫酸工厂，本工作以硫酸为浸出剂，对硫铁矿分选尾矿中Cu的酸浸工艺进行优化，最后通过电镜扫描和能谱仪分析终产物残渣表面的微观形貌，以探索Cu在尾矿酸浸过程中的影响机制，以期为将来硫铁矿尾矿的资源回收利用探索一条新的技术路径，为硫铁矿尾矿的资源化提供了重要参考依据。

2 实验

2.1 实验原料

实验原料取自铜陵某硫铁矿(多金属型火成岩矿)尾矿。

硫铁矿尾矿的 XRD 谱如图 1 所示。可以看出，该尾矿中主要矿物有硫铁矿、黄铜矿、石英、钾长石、钠

长石等。硫铁矿尾矿中主要有价金属元素为 Cu、Fe、Ca、Al 和 Mg 等；依据硫铁矿和硫精矿分析方法<sup>[23]</sup>进行化学元素分析，其结果见表 1；Fe 含量仅为 9.0145wt%，低于铁矿石边界品位(20wt%)<sup>[24]</sup>，S 含量为 7.8041wt%，低于硫铁矿边界品位(8wt%)<sup>[25]</sup>；Cu 含量为 0.1720wt%，按照《硫铁矿地质勘查规范》<sup>[25]</sup>要求，Cu 达到伴生有价(益)金属综合利用的标准(≥0.1%~0.3%)，应当加以综合利用。

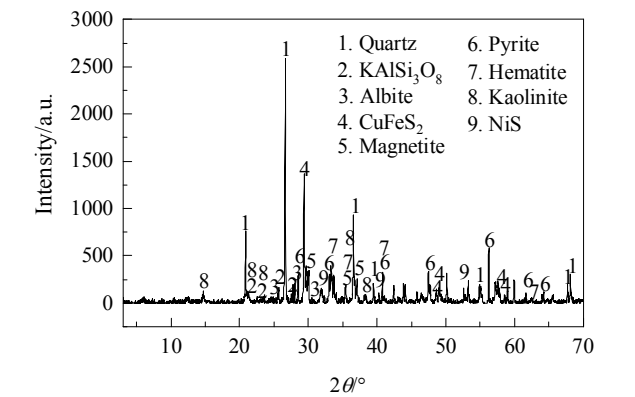


图 1 硫铁矿尾矿的 XRD 谱  
Fig.1 XRD pattern of pyrite tailings

表 1 元素化学分析结果  
Table 1 Multielement chemical analysis results

Element	Fe	S	Si	Ca	Cu	Mg	Al	K	Na	Others
Content/wt%	9.0145	7.8041	19.4751	6.6102	0.1720	1.3422	1.1334	0.8080	0.3610	53.2795

2.2 实验设备与分析仪器

实验设备：ALC110.4 型分析天平(德国 Sartorius 赛多利斯)，ZNCL-TS 型智能磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司)，3K15 型离心机(德国 SIGMA)。实验装置如图 2 所示，三口烧瓶置于加热套中，上接冷凝管防止水分挥发，通过智能磁力搅拌器可控制加热和搅拌速度。

分析仪器：Smartlab 9 型 X 射线衍射光谱仪(XRD，日本 Rigaku 理学公司)，AA-6300 型原子吸收分光光度仪(日本 Shimadzu 岛津公司)，SU8010 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM-EDS，日本 Hitachi 日立公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 实验方法

样品预处理：pH=2.0 硫酸过夜浸泡 3 次，超纯水洗至中性。

如图 2 所示，500 mL 三口烧瓶中，加入一定量样品和 100 mL 硫酸，设置一定搅拌速度和加热温度。依

次按照单因素实验设计表(表 2)和 L<sub>18</sub>(3<sup>7</sup>)正交实验设计表(表 3)进行实验；定时取上清液，10000 r/min 离心 10 min，用 0.22 μm 特氟龙过滤膜过滤，得待测液。

酸浸残渣的 SEM 制样方法：反应后的酸浸残渣用超纯水水洗至中性，然后用无水乙醇浸泡；超声 5~10 s，悬滴于硅片上。

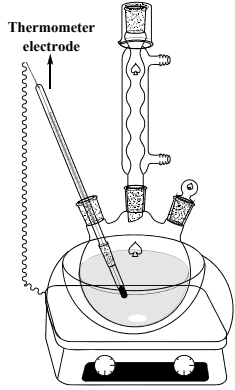


图 2 实验装置示意图  
Fig.2 Schematic diagram of experimental apparatus

(1) 酸浸单因素实验

先期实验表明, 硫酸质量分数、浸出时间、浸出温度、矿石粒度、矿石投加量和转速等因素, 对硫酸浸出矿石的影响较大。单因素实验设计如表 2 所示, 自上而

下依次实验。

(2) 酸浸正交实验设计

选择 7 因素和 3 水平的正交实验  $L_{18}(3^7)$ , 因素命名和水平取值如表 3 所示, 空出的 G 列作为误差列。

表 2 酸浸单因素实验设计表

Table 2 Single factor test design table for acid leaching

Name of single factor experiment	Leaching solution/mL	Sulfuric acid mass fraction/%	Leaching time/h	Leaching temperature/℃	Ore particle size/μm	Ore dosage /g	Agitation speed /(r/min)
Sulfuric acid mass fraction	100	10, 30, 50, 70, 90	6	28	75	5	200
Leaching time	100	30	2, 4, 6, 8, 10	28	75	5	200
Leaching temperature	100	30	4	28, 60, 80, 100, 108	75	5	200
Ore particle size	100	30	4	100	1700, 550, 300, 150, 75	5	200
Ore dosage	100	30	4	100	150	2, 4, 5, 6, 8	200
Agitation speed	100	30	4	100	150	5	120, 200, 360, 440, 520

表 3 正交实验影响因素及因素水平

Table 3 Influencing factors and their levels in orthogonal test

Level number	Factor						
	Sulfuric acid mass fraction/%, A	Leaching time /h, B	Ore particle size/μm, C	Ore dosage/g, D	Leaching temperature/℃, E	Agitation speed/(r/min), F	Empty column, G
1	10	2	300	4	80	360	1
2	30	4	150	5	100	440	2
3	50	6	75	6	108	520	3

2.3.2 分析方法

用原子吸收分光光度计测定滤液中 Cu 质量分数。通过以下公式计算出 Cu 的浸出率:

$$\eta = \frac{V_L w_L}{m_T w_T} \times 100\%$$

式中,  $\eta$  为尾矿中 Cu 的浸出率(%),  $V_L$  为浸出液体积(mL),  $w_L$  为浸出液中 Cu 的质量分数(wt%),  $m_T$  为尾矿样品质量(g),  $w_T$  为尾矿中 Cu 质量分数(wt%)。

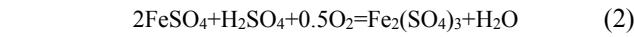
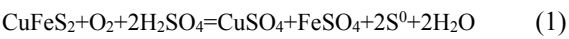
2.3.3 数据分析方法

用 Origin 2019b 绘图, Statistical Product and Service Solutions 20(SPSS 20)进行正交实验结果的极差分析和方差分析。

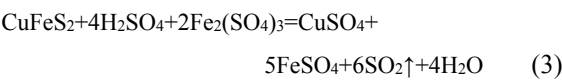
3 结果与讨论

3.1 酸浸 Cu 反应原理

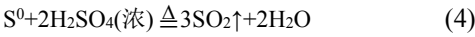
硫铁矿中常伴生 Cu 元素, 由图 1 可知, 该尾矿中 Cu 主要以  $\text{CuFeS}_2$  形式存在, 其酸浸反应式如下<sup>[26,27]</sup>:



生成的硫酸高铁作为氧化剂, 在酸性条件下, 继续与黄铜矿发生反应:



本实验中, 硫酸质量分数为 10%~90%, 反应过程中没有大量黄色物质(硫磺  $\text{S}^0$ )出现, 所以式(1)中生成的  $\text{S}^0$  存在以下反应:



反应过程中也无大量刺激性酸味气体释放, 所以式(3)和(4)中生成的  $\text{SO}_2$  存在以下反应:



3.2 酸浸 Cu 的单因素实验结果

按照表 2 依次进行单因素实验, 结果如图 3 所示。由图 3(a)可知, Cu 的浸出率随硫酸质量分数增加

而快速上升,硫酸质量分数增加至 30%时达最大值,之后逐步下降。原因是随硫酸质量分数增大,更多的  $H^+$  参与反应,溶出了更多 Cu; 但硫酸质量分数继续增大,硫酸溶液自身黏度上升,过高黏度导致分子运动受阻,从而导致浸出率下降<sup>[28]</sup>。Nicol 等<sup>[29]</sup>也曾发现随总硫酸盐浓度增加,硫铁矿氧化率呈下降趋势。因此,硫酸质量分数取 30%为宜。

酸浸反应属于液-固反应,硫酸扩散至固相表面和生成物扩散至液相主体中,需要一定时间。由图 3(b)可见,Cu 的浸出率在前 4 h 快速上升,之后趋缓;考虑到时间成本,选择浸出时间为 6 h。

由图 3(c)可以看出,Cu 的浸出率随温度升高而上升,108 °C 时达最大值。由热力学理论可知,温度越高,分子运动越快,反应速度越快<sup>[30]</sup>;但温度过高,导致水分蒸发也快,浸出液黏度也变大<sup>[31]</sup>。因此,选择 108 °C 作为适宜的温度。

由图 3(d)可以看出,Cu 的浸出率随矿石粒度减小而增大,在 150  $\mu m$  时达最大值。尾矿颗粒越细,比表面积越大,反应面积越大,酸浸效率越高;但颗粒过细,颗粒之间的缝隙就变小,反而阻碍了物质传质。故选择 150  $\mu m$  为适宜粒度。

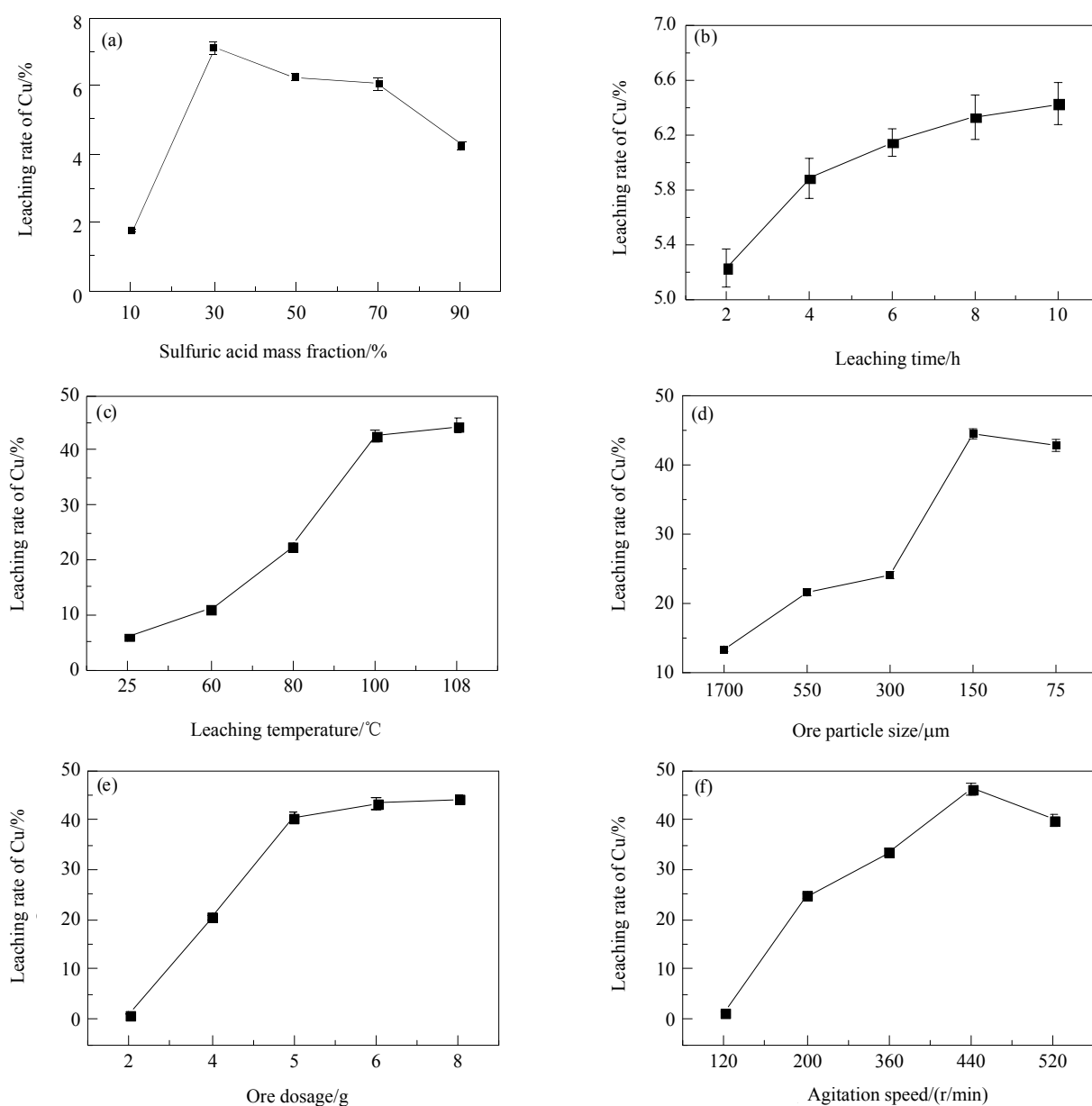


图 3 硫铁矿尾矿酸浸 Cu 单因素实验结果

Fig.3 Single factor experimental results of acid leaching Cu of pyrite tailings

由图 3(e)可知, Cu 的浸出率开始随矿石投加量加大而直线上升, 5 g 后趋缓。若矿石投加量过多, 浸出剂相对量少, 浓度梯度变小导致扩散减弱<sup>[5,32]</sup>, 导致后期浸出率趋缓。故选择 5 g 为适宜投加量。

由图 3(f)可知, Cu 的浸出率随搅拌转速升高而上升, 440 r/min 时达最大值。搅拌速度影响到传质的快慢, 过快的搅拌可能导致水分挥发, 从而浸出液黏度上升, 最终抑制浸出。因此选择 440 r/min 作为适宜的转速。

综上所述, 硫酸浸出 Cu 实验六个单因素的适宜条件分别为硫酸质量分数 30%、浸出时间 6 h、矿石粒度 150 μm、矿石投加量 5 g、浸出温度 108 ℃、转速 440 r/min。

3.3 酸浸 Cu 正交实验 L<sub>18</sub>(3<sup>7</sup>)结果

在上述单因素实验适宜条件的基础上, 进行 7 因素 3 水平的正交优化实验 L<sub>18</sub>(3<sup>7</sup>), 结果见表 4。

极差分析中, 极差 *R* 值越大, 表示该因素的水平变化对实验的影响越大。极差分析结果见表 5, *R* 值显示, 六个因素对 Cu 浸出率影响的优先顺序为硫酸质量分数>浸出温度>矿石投加量>浸出时间>矿石粒度>搅拌转速; 每个因素最优水平取三水平中的最大值, 故最优水平组合为 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>E<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, 即硫酸质量分数 30%, 浸出时间为 6 h, 矿石粒度为 150 μm, 矿石投加量为 5 g, 浸出温度为 108 ℃, 转速为 440 r/min。

表 4 正交实验 L<sub>18</sub>(3<sup>7</sup>)实验结果  
Table 4 Test results of orthogonal test L<sub>18</sub>(3<sup>7</sup>)

No.	Factor							Leaching rate of Cu/%
	Sulfuric acid mass fraction/%, A	Leaching time/h, B	Ore particle size/μm, C	Ore dosage/g, D	Leaching temperature/℃, E	Agitation speed/(r/min), F	Empty column, G	
1	10	2	300	4	80	360	1	1.37
2	10	4	150	5	100	440	2	14.90
3	10	6	75	6	108	520	3	13.90
4	30	2	300	5	100	520	3	36.10
5	30	4	150	6	108	360	1	41.71
6	30	6	75	4	80	440	2	30.22
7	50	2	150	4	108	440	3	26.62
8	50	4	75	5	80	520	1	13.44
9	50	6	300	6	100	360	2	17.17
10	10	2	75	6	100	440	1	3.79
11	10	4	300	4	108	520	2	15.42
12	10	6	150	5	80	360	3	9.53
13	30	2	150	6	80	520	2	23.26
14	30	4	75	4	100	360	3	31.40
15	30	6	300	5	108	440	1	49.73
16	50	2	75	5	108	360	2	27.10
17	50	4	300	6	80	440	3	11.98
18	50	6	150	4	100	520	1	19.55

表 5 正交实验 L<sub>18</sub>(3<sup>7</sup>)极差分析  
Table 5 Range analysis of orthogonal test L<sub>18</sub>(3<sup>7</sup>)

Factor	Leaching rate of Cu/%			Range, <i>R</i> /%	Optimal level
	Average value of level 1	Average value of level 2	Average value of level 3		
Sulfuric acid mass fraction, A	9.82	35.40	19.31	25.58	2
Leaching time, B	19.71	21.47	23.35	3.64	3
Ore particle size, C	21.96	22.59	19.97	2.62	2
Ore dosage, D	20.76	25.13	18.63	6.50	2
Leaching temperature, E	14.97	20.48	29.08	14.12	3
Agitation speed, F	21.38	22.87	20.28	2.59	2
Empty column, G	21.60	21.34	21.59	0.25	—

由表 6 正交实验结果的方差分析可见, 显著性 Sig 下 *p* 值均小于 0.01, 故六个因素(A~F)对于 Cu 浸出率的影响, 全部极显著。

正交实验的验证实验: 取浸出 Cu 极差分析中的最优水平组合 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>E<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, 进行酸浸实验。重复三次, Cu 的浸出率分别为 48.48%, 51.98%, 51.59%, 平均为

50.68%；接近正交实验中的最高浸出率(49.73%)，因此，验证实验表明正交实验结果稳定、可靠。

表 6 正交实验 L<sub>18</sub>(3<sup>7</sup>)方差分析  
Table 6 Variance analysis of orthogonal test L<sub>18</sub>(3<sup>7</sup>)

Source	Type III sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F-statistic	Significance, <i>p</i>
Corrected model	0.283 <sup>a</sup>	12	0.024	377.435	0.000
Intercept	0.833	1	0.833	13335.572	0.000
Sulfuric acid mass fraction	0.201	2	0.100	1607.055	0.000
Leaching time	0.004	2	0.002	31.890	0.001
Ore particle size	0.002	2	0.001	17.953	0.005
Ore dosage	0.013	2	0.007	105.445	0.000
Leaching temperature	0.061	2	0.030	485.973	0.000
Agitation speed	0.002	2	0.001	16.296	0.006
Error	0.000	5	0.000	—	—
Total	1.116	18	—	—	—
Corrected total	0.283	17	—	—	—

Note: a: *R* squared=0.999 (Adjusted *R* squared=0.996)

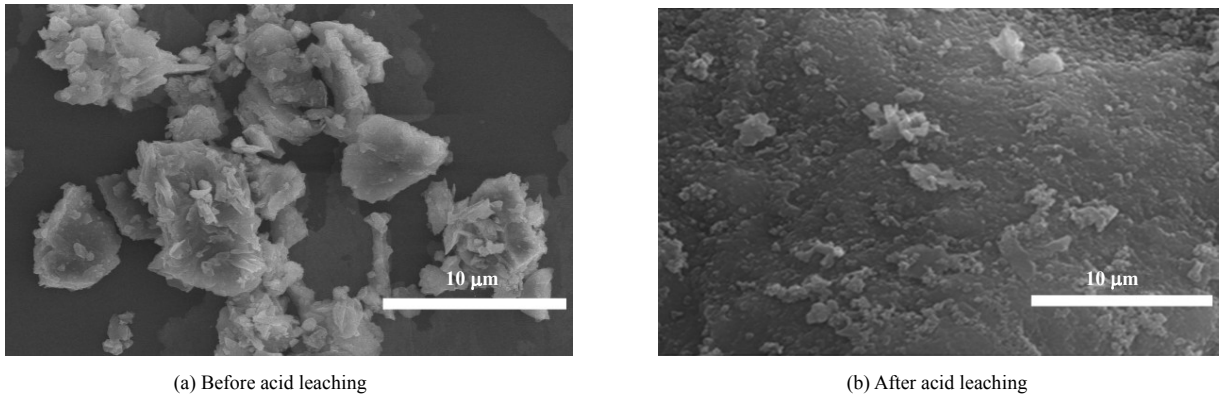


图 4 酸浸前后硫铁矿表面形貌扫描电镜图  
Fig.4 SEM images of pyrite tailings surface of before and after acid leaching

3.4 影响酸浸反应后期 Cu 浸出的机制探讨

由以上分析可见，经过正交优化之后，Cu 的实际浸出率并非很高，除了上述单因素分析的可能原因之外，应该存在其他原因。故用扫描电镜对浸出前后的矿物表面微观形貌进行表征。

浸出实验之前，尾矿样品先经过 pH=2.0 稀硫酸的预处理。预处理后，尾矿样品外观表现为大小不等的块状和片状，如图 4(a)所示。浸出反应之后，矿物残渣表面覆盖了一层很厚的细密颗粒层，如图 4(b)所示。正是这层厚的细密颗粒物阻碍了外部液体硫酸和内部矿物的接触反应，抑制了酸浸反应后期的继续进行。

对覆盖于尾矿表面的颗粒层，作 EDS 能谱分析，如图 5 所示。可以看出，该颗粒层主要成分为 SiO<sub>2</sub>，而 SiO<sub>2</sub> 不溶于硫酸<sup>[33]</sup>，阻挡了内部矿物的进一步酸溶浸出，表明该浸出反应后期主要受产物层扩散控制<sup>[34]</sup>。

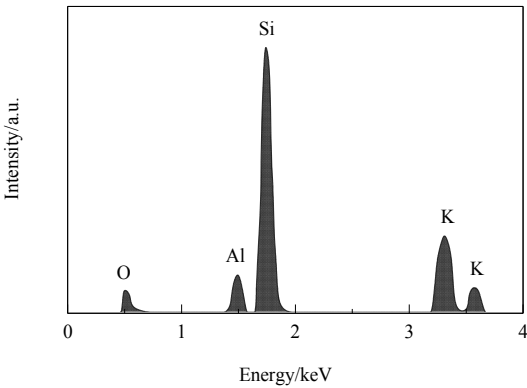


图 5 酸浸后尾矿表面能谱  
Fig.5 Energy spectrum of tailings surface after acid leaching

先前学者对金属硫化矿的浸出研究，常以相应精矿作为实验对象，在浸出残渣中发现常有元素硫的产生从

而导致反应钝化。如 Long 等<sup>[35]</sup>在氧加压条件下,用 0.5 mol/L 硫酸浸出硫铁矿(纯度为 97%)时的研究表明,在浸出残渣中检测到了元素硫,认为最有可能是元素硫形成了钝化膜,使矿物表面钝化,以致硫铁矿在较高的转化率时和预测值出现偏差;Bouffard 等<sup>[36]</sup>也在酸性硫酸高铁浸出硫铁矿的产物中,同样观察到产物表面有约 2  $\mu\text{m}$  颗粒状元素硫存在。

郑永飞等<sup>[37]</sup>研究也表明黄铜矿在硫酸中氧化浸出反应,在 pH=3 时,黄铜矿表面立即发生钝化现象,钝化层由  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$  和贫铁硫化物 $[\text{CuFe}_{(1-x)}\text{S}_2]$ 组成;当 pH 下降至 0~1 时,铁的氧化物溶解,铜蓝( $\text{CuS}$ )和单质硫( $\text{S}^0$ )成为新的钝化层;但当电化学阳极极化电位高于 1.05 V 时,硫元素  $\text{S}^0$  被氧化成  $\text{S}^{4+}$  或  $\text{S}^{6+}$  价进入溶液。

上述元素硫( $\text{S}^0$ )的形成应该与其使用的浸出剂硫酸浓度太低(0.5 mol/L 硫酸,其质量分数约 4.7%)、氧化性太弱有关。因为无论是硫铁矿还是黄铜矿,浸出的  $\text{Fe}^{2+}$  很快被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ,在溶液 pH=1~3(此时,硫酸质量分数约为 0.49%~0.0049%)时, $\text{Fe}^{3+}$  会形成胶体  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀。胶体在沉降过程中,会吸附其他金属离子和硫磺一起包覆于残渣表面,形成钝化层。而本实验使用的硫酸质量分数较高(10%~90%)、氧化性强,如式(1)、(4)~(6)所示,热的浓硫酸很快将元素硫  $\text{S}^0$  氧化为  $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ,因而产物残渣中未见大量硫磺存在。

综上所述,本研究揭示了由于原尾矿中含较多  $\text{SiO}_2$ ,在酸浸过程中大量的  $\text{SiO}_2$  会包裹在尾矿表面,形成阻碍进一步反应的钝化膜;正因如此,使最终 Cu 浸出率难以达到很高的水平。同时这也预示了硫铁矿尾矿的硫酸浸出有别于硫铁矿精矿,难于精矿浸出。

因此如何解除钝化膜直接决定了后期的浸出效果。针对此酸浸反应中的钝化现象,有学者提出加强搅拌的方法<sup>[34]</sup>,但从本研究的单因素实验(搅拌速度)看,似乎无果;亦有学者提出微波作用可剥离浸出过程中生成的硫层,减弱浸出过程的钝化作用,提高黄铜矿的浸出效果<sup>[38,39]</sup>。

设想在固-液体系中,是否可利用高频超声波产生的膨胀-压缩循环-空化气泡等超声作用<sup>[40]</sup>,以松动、破坏颗粒包裹层,甚至可使尾矿表面产生新的破裂面,促进尾矿表面反应物质的传质,最终提高氧化酸浸的速率,而这一切有待于将来的进一步研究。

## 4 结 论

本工作以硫酸为浸出剂,以硫铁矿尾矿中 Cu 为浸出对象,进行了单因素实验及其  $L_{18}(3^7)$  正交优化实验研究,最后探讨了抑制后期反应中 Cu 浸出的影响因素,得

到以下结论:

(1) 在硫酸质量分数 30%、浸出时间 6 h、浸出温度 108  $^{\circ}\text{C}$ 、矿石粒度 150  $\mu\text{m}$ 、矿石投加量 5 g、搅拌速度 440 r/min 的条件下,Cu 的浸出率为 50.68%;六个因素对浸出影响的优先顺序为硫酸质量分数>浸出温度>矿石投加量>浸出时间>矿石粒度>搅拌速度,且均具有极显著性。

(2) 扫描电镜和能谱分析揭示了富含高硅的硫铁矿尾矿,在酸浸过程中有大量  $\text{SiO}_2$  覆盖于矿物表面,阻碍了后续的浸出反应;将来须解除这一抑制,才有可能进一步提高尾矿中金属元素的浸出率。

(3) 随着金属资源日益耗尽,在没有新产品可替代的情况下,提取回收废弃尾矿中有价金属终将被提上日程。

## 参考文献

- [1] 唐玉兰,曹小玉,殷婷婷,等.大伙房水库上游某尾矿库溃坝应急处理工程措施研究[J].安全与环境学报,2013,13(3):180-185.  
Tang Y L, Cao X Y, Yin T T, et al. On the dam-breaking emergency saving measures of a mining-tailing stockpile at the upstream Dahuofang Reservoir [J]. Journal of Safety and Environment, 2013, 13(3): 180-185.
- [2] 贾倩,刘彬彬,於方,等.我国尾矿库突发环境事件统计分析与对策建议[J].安全与环境工程,2015,22(2):92-96,101.  
Jia Q, Liu B B, Yu F, et al. Statistics analysis and management suggestion for the emergent environmental accident of tailing pond in China [J]. Safety and Environmental Engineering, 2015, 22(2): 92-96, 101.
- [3] 蒋京航,叶国华,胡艺博,等.铁尾矿再选技术现状及研究进展[J].矿冶,2018,27(1):1-4.  
Jiang J H, Ye G H, Hu Y B, et al. The technology status and research progress of iron tailings re-beneficiation [J]. Mining and Metallurgy, 2018, 27(1): 1-4.
- [4] 刘志强,郝梓国,刘恋,等.我国尾矿综合利用研究现状及建议[J].地质论评,2016,62(5):1277-1282.
- [5] Chen T, Lei C, Yan B, et al. Metal recovery from the copper sulfide tailing with leaching and fractional precipitation technology [J]. Hydrometallurgy, 2014, 147/148: 178-182.
- [6] Lerche R, Renetzeder H. Development of "pumped fill" at grund mine, Preussag AG metal [C]//Proceedings of the 9th International Conference on the Hydraulic Transport of Solids in Pipes, Rome, Italy. 1984: 24-30.
- [7] 吴爱祥,王洪江.金属矿膏体充填理论与技术[M].北京:科学出版社,2015:11-12.  
Wu A X, Wang H J. Theory and technology of paste filling in metal ore [M]. Beijing: Science Press, 2015: 11-12.
- [8] 舒伟,罗立群,程琪林,等.低贫钒钛铁尾矿制备加气混凝土[J].过程工程学报,2015,15(6):1075-1080.  
Shu W, Luo L Q, Cheng Q L, et al. Preparation of autoclaved aerated concrete with lean vanadium and titanium magnetite tailing [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2015, 15(6): 1075-1080.
- [9] Tang C, Li K Q, Ni W, et al. Recovering iron from iron ore tailings



- and preparing concrete composite admixtures [J]. *Minerals*, 2019, 9(4): 232–245.
- [10] 于洪浩, 薛向欣, 黄大威. 铁尾矿制备白炭黑的实验研究 [J]. *过程工程学报*, 2008, 8(2): 300–304.  
Yu H H, Xue X X, Huang D W. Preparation of precipitated silica powder from iron ore tailing [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2008, 8(2): 300–304.
- [11] 严捍东, 陈秀峰. 粉煤灰和铁尾矿对烧结海泥多孔砖泛霜程度的影响 [J]. *环境工程学报*, 2012, 6(8): 2846–2852.  
Yan H D, Chen X F. Influences of fly ash and iron waste ore on efflorescence degree of fired sea soil perforated brick [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(8): 2846–2852.
- [12] 浙江省衢化龙游黄铁矿. 综合利用硫铁矿浮选尾矿制砖实验 [J]. *化工矿山技术*, 1974, (2): 30–33.  
Longyou Pyrite Plant in Quhua of Zhejiang Province. Comprehensive utilization of pyrite flotation tailings to make bricks [J]. *Chemical Mining Technology*, 1974, (2): 30–33.
- [13] Toya T, Kameshima Y, Yasumori A, et al. Preparation and properties of glass-ceramics from wastes (Kira) of silica sand and kaolin clay refining [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(8): 2367–2372.
- [14] 李晓光, 尤碧施, 高睿桐, 等. 低硅铁尾矿陶粒烧结工艺优化实验 [J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(1): 294–298.  
Li X G, You B S, Gao R T, et al. Optimization sintering process of ceramsite with low silicon iron tailings [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(1): 294–298.
- [15] 胡晨光, 邢崇恩, 刘蕾, 等. 铁尾矿与碱渣基核壳高强陶粒的制备与性能研究 [J]. *金属矿山*, 2019, (5): 197–203.  
Hu C G, Xing C E, Liu L, et al. Preparation and performance of high-strength ceramsite with core-shell structure based on iron tailings and alkaline residue [J]. *Metal Mine*, 2019, (5): 197–203.
- [16] Sirkeci A A, Gül A, Bulut G, et al. Recovery of Co, Ni, and Cu from the tailings of Divrigi iron ore concentrator [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2006, 27(2): 131–141.
- [17] 刘书杰, 谭欣, 肖巧斌, 等. 云南某富镁铁尾矿综合回收伴生铜锌的选矿实验研究 [J]. *有色金属(选矿部分)*, 2019, (2): 23–28.  
Liu S J, Tan X, Xiao Q B, et al. Experimental study on comprehensive recovering associated copper & zinc from an iron tailing with high grade magnesium in Yunnan province [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2019, (2): 23–28.
- [18] Zhang X L, Han Y X, Sun Y S, et al. An novel method for iron recovery from iron ore tailings with pre-concentration followed by magnetization roasting and magnetic separation [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2020, 41(2): 117–129.
- [19] Zhao L C, Liu Q J, Liang Y Q, et al. The optimized design on spodumene recovery from iron tailings in Kangding, Sichuan [C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2018: 22162–22169.
- [20] 王其宏, 章晓林, 李康康, 等. 攀枝花某选铁尾矿钛回收工艺 [J]. *过程工程学报*, 2017, 17(2): 313–319.  
Wang Q H, Zhang X L, Li K K, et al. Recovery technology of titanium from an iron tailings in Panzhihua [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2017, 17(2): 313–319.
- [21] 袁亚君. 某选铁尾矿中回收钼的实验研究 [J]. *有色矿冶*, 2018, 34(1): 22–25.  
Yuan Y J. A study on recovering molybdenum from tailings of ore dressing [J]. *Non-ferrous Mining and Metallurgy*, 2018, 34(1): 22–25.
- [22] Dimitrijević M D, Urosevic D, Milic S, et al. Copper extraction from copper smelter slag with pyrite or flotation tailings followed by water leaching [J]. *Mining and Metallurgy Engineering Bor*, 2014, (4): 157–172.
- [23] 国家技术监督局. 硫铁矿和硫精矿分析方法: GB/T2460~2469-1996, GB/T16574~16575-1996 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1997: 13–70.  
State Bureau of Technical Supervision. Methods of analysis for pyrites and concentrate: GB/T2460–2469–1996, GB/T16574–16575–1996 [S]. Beijing: China Standards Press, 1997: 13–70.
- [24] 中华人民共和国国土资源部. 铁、锰、铬矿地质勘查规范: DZ/T 0200-2002 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2003: 363–365.  
Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. Specifications for iron, manganese and chromium: DZ/T 0200–2002 [S]. Beijing: China Standards Press, 2003: 363–365.
- [25] 中华人民共和国国土资源部. 硫铁矿地质勘查规范: DZ/T 0210-2002 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2003: 25–26.  
Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. Specifications for sulphur mineral exploration: DZ/T 0210–2002 [S]. Beijing: China Standard Press, 2003: 25–26.
- [26] 李超. 黄铜矿加压浸出行为研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2015: 23–25.  
Li C. Study on pressure leaching of chalcopyrite [D]. Shenyang: Northeastern University, 2015: 23–25.
- [27] 王玉芳, 蒋开喜, 王海北, 等. 铜冶炼加压浸出研究进展 [J]. *矿冶*, 2017, 26(4): 53–58.  
Wang Y F, Jiang K X, Wang H B, et al. The research development of pressure leaching in copper extraction [J]. *Mining and Metallurgy*, 2017, 26(4): 53–58.
- [28] 赵瑜. 粉煤灰硫酸浸液中铝的结晶分离研究 [D]. 太原: 山西大学, 2016: 14–15.  
Zhao Y. Process study of separation aluminium from fly ash acid leaching liquor using crystallization method [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2016: 14–15.
- [29] Nicol M, Miki H, Basson P. The effects of sulphate ions and temperature on the leaching of pyrite. 2. dissolution rates [J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 133: 182–187.
- [30] 傅开彬, 杨溢, 焦宇, 等. 山东某含金硫铁矿烧渣硫酸浸铁-非氰浸金工艺研究 [J]. *应用化工*, 2017, 46(6): 1132–1135.  
Fu K B, Yang Y, Jiao Y, et al. A study on sulfuric acid leaching of iron and non-cyanide leaching of gold of a pyrite cinder from Shandong province [J]. *Applied Chemical Industry*, 2017, 46(6): 1132–1135.
- [31] 宋凯, 陈廷益, 马垒. 硫酸浸取法提取一水硬铝石中氧化铝工艺研究 [J]. *矿冶工程*, 2017, 37(2): 91–93, 97.  
Song K, Chen T Y, Ma L. Extraction of alumina from diasporic bauxite by sulfuric acid leaching [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2017, 37(2): 91–93, 97.
- [32] Fan L Q, Zhou X, Luo H B, et al. Release of heavy metals from the pyrite tailings of Huangjiagou pyrite mine: batch experiments [J]. *Sustainability*, 2016, 8(1): 96.
- [33] 杨慧芬, 张伟豪, 宋荣龙, 等. 煅烧煤矸石中铝铁和硅组分的硫酸浸出行为差异研究 [J]. *煤炭工程*, 2018, 50(1): 117–120.  
Yang H F, Zhang W H, Song R L, et al. Leaching behavior

- differences between aluminum, iron and silicon components in calcined coal gangue using sulfate acid as an agent [J]. *Coal Engineering*, 2018, 50(1): 117–120.
- [34] 陈安安, 周少奇, 黄鹏飞. 镍铁尾矿硫酸浸出动力学研究 [J]. *环境科学*, 2013, 34(7): 2729–2734.
- Chen A A, Zhou S Q, Huang P F. Leaching kinetics of josephinite tailings with sulfuric acid [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(7): 2729–2734.
- [35] Long H, Dixon D. Pressure oxidation of pyrite in sulfuric acid media: a kinetic study [J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 73(3): 335–349.
- [36] Bouffard S, Rivera-Vasquez B, Dixon D. Leaching kinetics and stoichiometry of pyrite oxidation from a pyrite–marcasite concentrate in acid ferric sulfate media [J]. *Hydrometallurgy*, 2006, 84(3/4): 225–238.
- [37] 郑永飞, 华晓鸣, 许茜, 等. 黄铜矿在硫酸溶液中的浸出及电化学氧化机制 [J]. *上海金属*, 2019, 41(3): 81–88.
- Zheng Y F, Hua X M, Xu Q, et al. Leaching and electrochemical oxidation mechanism of chalcopyrite in sulfuric acid solution [J]. *Shanghai Metals*, 2019, 41(3): 81–88.
- [38] 康石长, 赵云良, 温通, 等. 微波对黄铜矿浸出的强化作用与机理研究 [J]. *金属矿山*, 2017, (1): 86–90.
- Kang S C, Zhao Y L, Wen T, et al. Intensified leaching of chalcopyrite by microwave and its mechanism [J]. *Metal Mine*, 2017, (1): 86–90.
- [39] 李钊, 张梅, 王习东. 微波在冶金过程中应用的现状与前景 [J]. *过程工程学报*, 2007, 7(1): 186–193.
- Li F, Zhang M, Wang X D. Applications of microwave in metallurgical processes [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2007, 7(1): 186–193.
- [40] Knaislová A, Vu H, Dvořák P. Microwave and ultrasound effect on ammoniacal leaching of deep-sea nodules [J]. *Minerals*, 2018, 8(8): 351.