

doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2020.04.007

含铜硫酸渣中铜的浸出及浸出动力学分析

张汉泉¹, 蔡祥¹, 陈官华¹, 肖林波², 金艳锋², 余洪¹

(1. 武汉工程大学资源与安全工程学院, 武汉 430074;

2. 湖北三宁化工股份有限公司, 湖北枝江 443206)

摘要:为了研究黄铁矿经高温焙烧制取硫酸后产生的铜品位为0.87%硫酸渣的铜浸出动力学规律,采用X射线衍射分析等方法分析了矿石的性质,研究了矿石粒度、初始酸浓度、液固比、搅拌速率、浸出温度和浸出时间等因素对硫酸渣矿样中铜浸出的影响,采用未反应收缩核模型对硫酸渣浸出过程进行动力学分析。结果表明,各因素对硫酸渣铜浸出的浸出率有较大影响;从浸出过程控制模型、浸出动力学方程、浸出反应表观活化能方面确定了硫酸渣浸出过程的主要控制步骤为内扩散过程控制,得出浸出反应的表观活化能 $E_a=19.96\text{ kJ/mol}$ 。

关键词:硫酸渣;铜浸出;收缩核模型;表观活化能

中图分类号:TD952;TF811

文献标志码:A

文章编号:2095-1744(2020)04-0044-07

Leaching and Its Kinetics of Copper from Cu-bearing Sulfuric Acid Slag

ZHANG Hanquan¹, CAI Xiang¹, CHEN Guanhua¹, XIAO Linbo², JIN Yanfeng², YU Hong¹

(1. School of Resources & Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Hubei Sanning Chemical Co., Ltd., Zhijiang 443206, China)

Abstract: In order to study the kinetics of copper leaching from pyrite cinder containing 0.87% Cu sulfuric acid slag after being roasted at high temperature, the properties of ore were analyzed by X-ray diffraction and other methods. The effects of ore particle size, initial acidity, liquid-solid ratio, stirring rate, leaching temperature and leaching time on copper leaching in sulfuric acid slag samples were studied experimentally. The unreacted shrinking nucleus model is used to analyze the kinetics of the sulfuric acid slag leaching process. The results show that all factors have a great influence on the leaching rate of copper leaching of sulfuric acid slag; based on the leaching process control model, leaching kinetic equation, leaching reaction appearance in terms of activation energy, the main control step of determining the slag leaching process is internal diffusion reaction controls, and the apparent activation energy of the leaching reaction is $E_a=19.96\text{ kJ/mol}$.

Key words: sulfuric acid slag; copper leaching; shrinking core model; apparent activation energy

黄铁矿经高温焙烧制取硫酸后产生的硫酸渣是化学工业产生的主要固体废物之一。某含铜硫酸渣

铜品位为0.87%,采用常规选矿方法不仅不能有效回收其中的金属铜,还使得产品铁精矿中铜的含量

收稿日期:2019-08-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51974204);武汉工程大学研究生教育创新基金项目(CX2018089)

Fund Project: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51974204); Graduate Innovative Fund of Wuhan Institute of Technology (CX2018089)

作者简介:张汉泉(1972—),男,教授,主要从事矿物加工、造块理论与工艺研究。

通信作者:余洪(1986—),男,博士,主要从事化学选矿研究。

引用格式:张汉泉,蔡祥,陈官华,等.含铜硫酸渣中铜的浸出及浸出动力学分析[J].有色金属工程,2020,10(4):44-50.

ZHANG Hanquan, CAI Xiang, CHEN Guanhua, et al. Leaching and Its Kinetics of Copper from Cu-bearing Sulfuric Acid Slag[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(4): 44-50.

超标,既影响铁资源的回收,又造成铜资源的浪费。

近年来,湿法冶金中的浸出工艺具有低成本、低污染、高效益等优点,在处理复杂铜矿石方面受到日益关注。硫酸渣具有脉石含量高、矿石组成复杂、铜氧化结合率高等特点。目前,有关铜矿石的浸出动力学研究较多,其研究结果为铜矿石的浸出提供了丰富信息。赵洪冬^[1]研究了高碱性脉石低品位氧化铜矿在氨-硫酸铵溶液中的浸出动力学,发现浸出过程符合混合控制的收缩核模型,反应的表观活化能为12.32 kJ/mol。王新宇^[2]研究了杂质离子对黄铜矿酸浸过程的影响,发现 NaCl 浓度对浸出有促进效果,增加 NaCl 浓度,浸出过程由内扩散转化为表面化学反应模型。基于此,本文在详细分析复杂硫酸渣矿石工艺矿物学的基础上,选用硫酸作浸出剂浸出硫酸渣中的铜,探讨了矿石粒度、初始硫酸浓度、液固比、搅拌速率及浸出温度等因素对铜浸出效果的影响。以缩核模型为基础,研究硫酸渣浸出铜

过程中的动力学规律,为含铜硫酸渣资源在工业生产中实现综合利用提供技术参考^[3]。

1 试验

1.1 原料性质

硫酸渣取自某硫酸生产企业,呈细粉末状。由于硫酸渣是黄铁矿在氧化焙烧时发生去棱角化脱硫形成的,焙烧过程中大量气体逸出,使得矿物颗粒变得疏松多孔。该渣疏松多孔,多具蜂窝状、浸染状及残余结构,尤以浸染状结构为主^[4],且易碎。

硫酸渣矿样中的含铜矿物主要为氧化铜、硫化铜、自然铜等,还可能含有硫酸铜、铁酸铜等其他铜矿物。硫酸渣中赤铁矿含量最高,脉石矿物主要为石英,有害元素硫主要富集在黄铁矿和石膏中。硫酸渣多元素分析结果见表1,硫酸渣的铜物相分析结果见表2,硫酸渣的X射线衍射(XRD)分析如图1所示。

表1 硫酸渣多元素分析

Table 1 Multielement analysis result of sulfuric acid slag								/%
Element	TFe	Cu	S	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P
Content	51.65	0.87	0.85	7.61	3.31	3.51	0.79	0.035

表2 硫酸渣矿样 Cu 物相分析

Table 2 Copper phase analysis result of sulfuric acid slag							/%
Copper phase	TCu	Free copper oxide	Bonded copper oxide	Secondary copper sulfide	Primary copper sulfide	Elemental copper	Other copper
Copper grade	0.87	0.198	0.197	0.026	0.128	0.040	0.281
Distribution rate	100.0	22.76	22.64	2.99	14.71	4.60	32.30

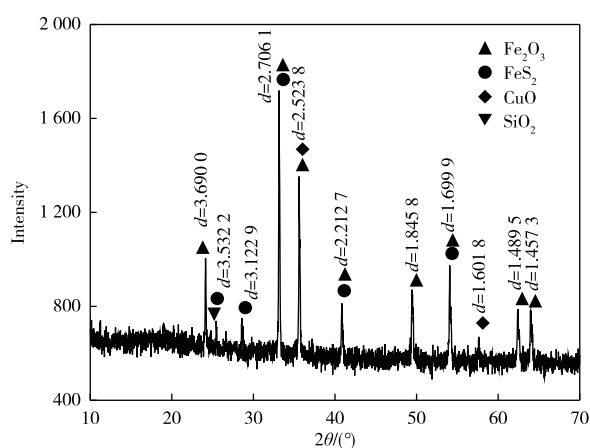


图1 硫酸渣的X射线衍射分析图谱

Fig. 1 XRD pattern of the sulfuric acid slag

由表1和表2可知,硫酸渣中铜矿物的氧化率为45.40%,大于30%,氧化铜结合率达22.64%,硫化铜矿物的相对含量为17.70%。矿石中铁含量51.65%,脉石中Al₂O₃、CaO、MgO含量达7.61%,

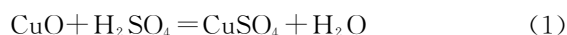
浸出过程中对浸出剂消耗大^[5],而难浸出的结合氧化铜和原生硫化铜含量大于30%,则理论上铜的浸出率约为45%~65%。

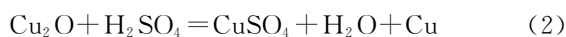
从图1可以看出,硫酸渣所含矿物主要为赤铁矿,含有少量未完全氧化的黄铁矿,其中含铜矿物主要以氧化铜形式存在,脉石矿物主要为石英。

1.2 试验方法

选用硫酸做浸出剂,每次试验取定量硫酸渣加入烧杯,然后再加入相应液固比的硫酸溶液并搅拌均匀,之后将烧杯置于恒温水浴锅中加热,采用机械搅拌器搅拌浸出3 h。浸出0.5、1、2和3 h时用移液枪取出浸出液液样2 mL,定容稀释后用原子吸收法测量浸液中铜的浓度,计算铜的浸出率。浸出液用氢氧化钠中和法计算剩余硫酸浓度。

浸出剂硫酸可以和含铜矿物反应生成硫酸盐溶液,浸出过程中化学反应方程^[6]如下:





2 结果与讨论

2.1 矿石粒度对浸出的影响

磨矿粒度较粗时,矿物不能充分单体解离,硫酸难以与目的矿物充分接触,浸出效果差;矿样粒度较细时,脉石矿物会增加酸耗,磨矿成本也高。固定浸出温度 70 ℃、液固比(mL/g)4:1、起始酸度 120 g/L、搅拌速度 400 r/min、浸出时间 3 h,矿样经过磨矿筛分后,分成 4 个矿石粒度,分别为-0.250+0.150 mm、-0.150+0.074 mm、-0.074+0.045 mm 和 -0.045 mm。浸出结果如图 2 所示。

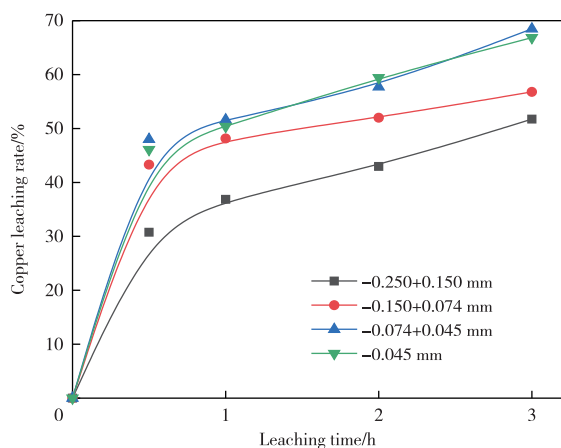


图 2 矿石粒度对铜浸出率的影响

Fig. 2 Effect of ore particle size on copper leaching rate

从图 2 可以看出,随着矿石粒度的减小,硫酸渣中铜的浸出率逐渐升高,当矿石粒度达到-0.074 mm 时,继续减小矿石粒度,硫酸渣中铜的浸出率相差不大。这是因为,减小矿石粒度能增大其比表面积,单位时间内矿石与浸出剂接触更充分,粒度越小,浸出剂渗透到其内部的距离越短,被溶解的产物扩散到表面的时间也越短,从而可加快化学反应。但矿样粒度过细,会导致浸出体系太分散,增加酸耗磨矿成本,浸出渣和浸出液分离难度变大。因此,选择矿石最佳粒度为-0.074 mm,此时硫酸渣中铜的浸出率为 68.48%。

2.2 初始酸浓度对浸出的影响

浸出剂 H_2SO_4 初始酸浓度分别为 40、80、120、160 和 200 g/L,在矿石粒度为-0.074 mm、浸出温度 70 ℃、液固比(mL/g)4:1、搅拌速度 400 r/min、浸出时间 3 h 时的浸出结果如图 3 所示。浸出液剩余硫酸浓度如图 4 所示。

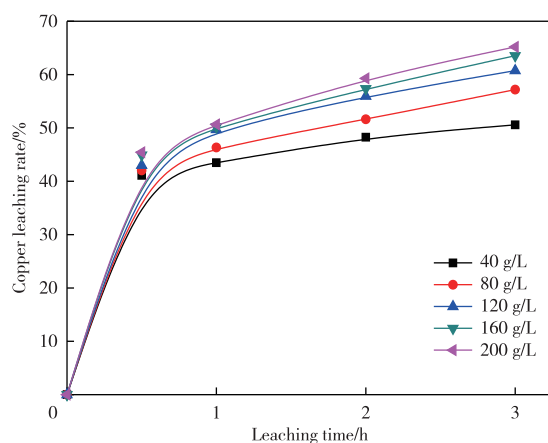


图 3 初始硫酸浓度对铜浸出率的影响

Fig. 3 Effect of initial sulfuric acid concentration on copper leaching rate

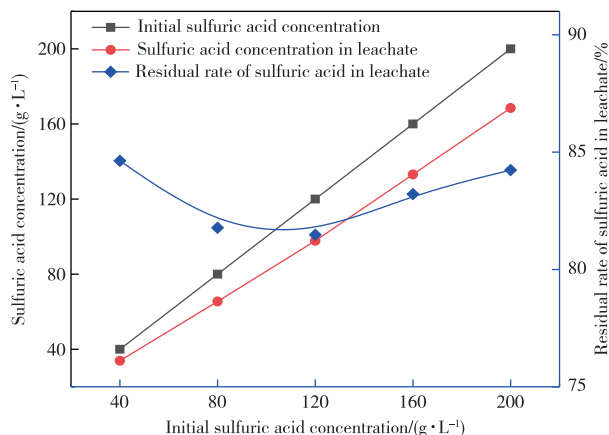


图 4 浸出液剩余硫酸浓度及剩余率

Fig. 4 Leachate residual sulfuric acid concentration and residual ratio

从图 3 可以看出,初始硫酸浓度对铜浸出效果有较大影响,增加初始酸浓度使溶液单位体积里的 H^+ 数量增加,甚至过量,在相同的固液接触面积条件下有更多的 H^+ 与矿物发生反应。同时增加初始浸出酸浓度增大了浸出剂与矿石颗粒表面,以及反应产物层内外的浓度差,有利于外扩散和内扩散的进行。而且,随着 H^+ 浓度的增大,溶液中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 浓度平衡比值也会增加,而 Fe^{3+} 的增加能促进铜浸出反应的进行^[5]。

结合图 3 和图 4 可以看出,随初始酸浓度的升高,铜浸出率逐渐增大,且酸浓度不同引起的浸出率差异较大:初始酸浓度由 40 g/L 增加至 200 g/L 时,铜浸出率由 50.58% 提高至 65.18%;初始酸浓度为 40 g/L 时,铜浸出率为 50.58%,低于理论浸出率分析值,但初始酸浓度由 120 g/L 继续增加时,铜的浸出率和浸出速率提高不大,而且浸出液中剩余

硫酸较多。由于增加初始硫酸浓度不仅会增加酸耗,浸出液中的废酸处理成本也会增加,并且影响浸出液中铜铁金属离子的回收。初始酸浓度为 120 g/L 时,浸出液中酸浓度剩余率最低为 81.48%,因此,初始最佳酸浓度选择为 120 g/L,此时硫酸渣中 Cu 的浸出率为 63.52%。

2.3 液固比对浸出的影响

液固比决定了浸出体系矿浆浓度,增大液固比能降低浸出体系浓度,加剧矿石细小颗粒间的运动和碰撞,从而促进硫酸与矿石的反应,但液固比大容易造成浸出剂的浪费,降低铜离子浓度,影响生产能力。减小液固比不利于反应产物从矿石颗粒扩散到浸出液中,同时会加快矿石中铁的浸出。矿石粒度筛分至 -0.074 mm 、浸出剂初始酸浓度 120 g/L、浸出温度 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、搅拌速度 400 r/min、浸出时间 3 h,液固比(mL/g)分别为 2:1、3:1、4:1、5:1 和 6:1 时的浸出结果如图 5 所示。

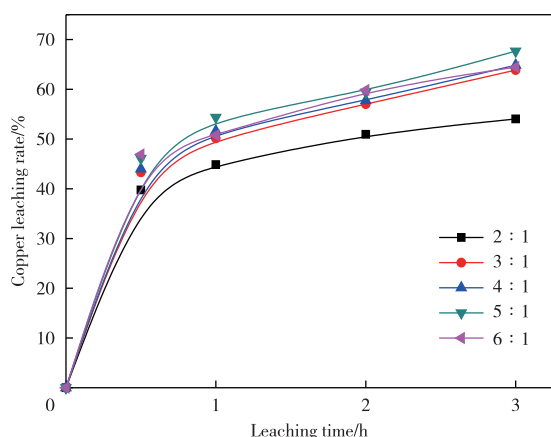


图5 浸出液固比对铜浸出率的影响

Fig. 5 Effect of leaching solution ratio on copper leaching rate

从图 5 可以看出,随着液固比的升高,即矿浆浓度的降低,铜的浸出率有所提高,在液固比为 5:1 时铜的浸出率最高。这是因为液固比改变了浸出体系液-固两相分布均匀性和接触面,当液固比低于 3:1 时,浸出体系固相含量相对较高,不利于液固相的充分接触;当液固比大于 3:1 时,液固体系已经达到均匀的两相体系,再增加固液比对铜浸出过程的反应速率影响不大。从试验结果来看,选用 3:1 的液固比较适合,此时铜的浸出率为 67.68%。

2.4 搅拌速率对浸出的影响

搅拌速率是影响扩散速率的重要因素,它决定

了浸出体系的分散性。在浸出扩散过程中,通过搅拌,能够增加固液两相相对运动,增加液膜两边的浓度差,减小液膜层的厚度,使扩散速率加快,从而提高浸出速率。矿石粒度筛分至 -0.074 mm 、浸出剂初始酸浓度 120 g/L、浸出温度 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、液固比(mL/g) 3:1、浸出时间 3 h,搅拌速率分别为 200、300、400、500 和 600 r/min 时浸出结果如图 6 所示。

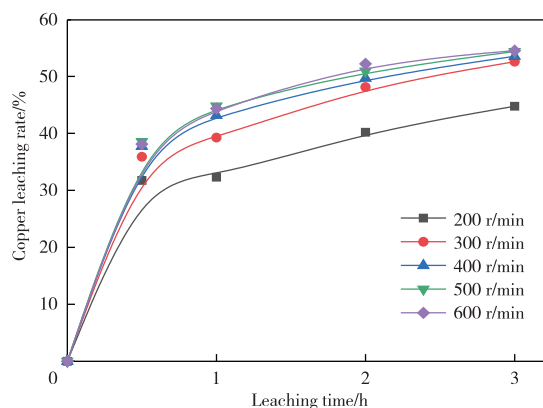


图6 搅拌速率对铜浸出率的影响

Fig. 6 Effect of stirring rate on copper leaching rate

从图 6 可以看出,随着搅拌速率由 200 r/min 提高至 600 r/min 时,铜浸出率由 44.75% 增加至 54.51%。当搅拌速率大于 400 r/min 时,继续增加搅拌速率,矿样中铜浸出率变化不大,说明搅拌速率大于 400 r/min 后,可认为硫酸渣的浸出过程不受扩散影响,最佳搅拌速率可选择为 400 r/min。

2.5 温度对浸出的影响

浸出时温度越高,矿石浸出速率越快,最终铜浸出率也越高。温度升高可加速矿石细小矿粒的布朗运动,有利于矿粒和硫酸的固液相充分接触与反应,活化浸出反应。为了考察浸出体系温度对浸出效果的影响,选取温度为 25、40、55、70 和 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行试验。为减小试验数据误差,降低酸浓度、矿石粒度对浸出效果的影响,矿石粒度控制在 $-0.048 + 0.038\text{ mm}$ 。其他条件:浸出剂初始酸浓度 120 g/L、液固比 6:1 mL/g、搅拌速率 400 r/min、浸出时间 2.5 h。试验结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出,随着浸出体系温度的升高,铜的浸出率逐渐增加。浸出温度在 25、40、 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,铜浸出率对应为 27.33%、28.76% 和 65.92%,浸出温度为 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的铜浸出率最高,浸出的最佳温度可选取 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

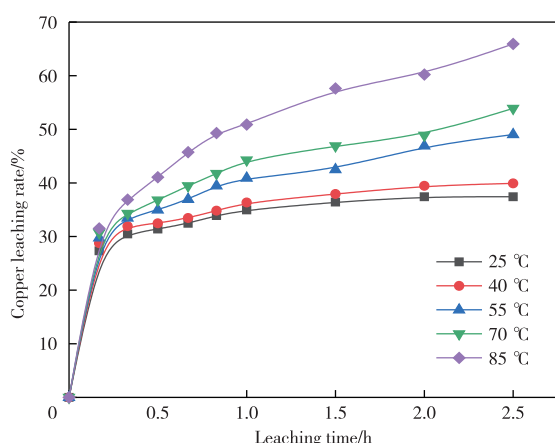


图7 浸出温度对铜浸出率的影响

Fig. 7 Effect of leaching temperature on copper leaching rate

3 浸出动力学分析

3.1 浸出动力学模型

由于采用的矿石粒度基本在 0.074 mm 以下, 可以认为是致密的细小球型颗粒, 硫酸渣的浸出过程为非均相反应, 浸出反应完成后浸出体系还残留有固体, 因此该浸出过程符合典型的未反应核收缩模型(缩核模型)^[7-8]。该模型认为, 浸出过程中主要的化学反应发生于尚未反应的颗粒核心和生成物的相界表面, 而浸出是由球型颗粒表面自外向内各向同性进行的, 各浸出阶段中未反应的颗粒核心总保持着相同的球形, 浸出步骤主要为:

- 1) 浸出剂溶液通过扩散层向矿粒表面的扩散;
- 2) 浸出剂通过固膜向内扩散;
- 3) 浸出剂与矿物发生化学反应;
- 4) 浸出产物通过固体产物层进一步扩散;
- 5) 浸出产物通过扩散层向溶液扩散。

式 7~9 分别描述了浸出反应速率受液体边界层的外扩散、固态产物层的内扩散和表面化学反应速率控制时的浸出动力学规律^[9-11]:

$$x = kt \quad (7)$$

$$1 - 3(1-x)^{\frac{2}{3}} + 2(1-x) = kt \quad (8)$$

$$1 - (1-x)^{\frac{1}{3}} = kt \quad (9)$$

式中, x —矿样的 Cu 浸出率, %; k —浸出反应控制模型动力学常数; t —浸出时间, h。

3.2 浸出动力学分析

分析硫酸渣矿样浸出过程中的动力学控制模型, 主要从动力学方程、表观活化度方面进行分析。根据温度对浸出的影响试验结果(2.5 小节试验及

图 7) 可知, 铜的浸出率与时间不成线性关系, 外扩散控制模型拟合相关性较差。由于浸出 1 h 后浸出速率逐渐减缓, 将浸出前 1 h 内不同热力学温度条件下的浸出试验结果代入扩散反应控制方程 $1 - 3(1-x)^{\frac{2}{3}} + 2(1-x) = k_1 t$ 和化学反应控制方程 $1 - (1-x)^{\frac{1}{3}} = k_2 t$ 进行计算, 确定动力学常数 k , 通过 Arrhenius 方程计算浸出反应的表观活化能, 若其数值符合相应控制模型表观活化能范围, 则证明浸出过程符合相应控制模型^[12-15]。

将 2.5 小节试验中不同热力学温度条件下的铜浸出率结果代入 $1 - 3(1-x)^{\frac{2}{3}} + 2(1-x) = k_1 t$ 和 $1 - (1-x)^{\frac{1}{3}} = k_2 t$ 中, 线性拟合结果如图 8 和图 9 所示, 其中动力学常数 k 值为拟合后直线的斜率, 线性拟合参数见表 3。

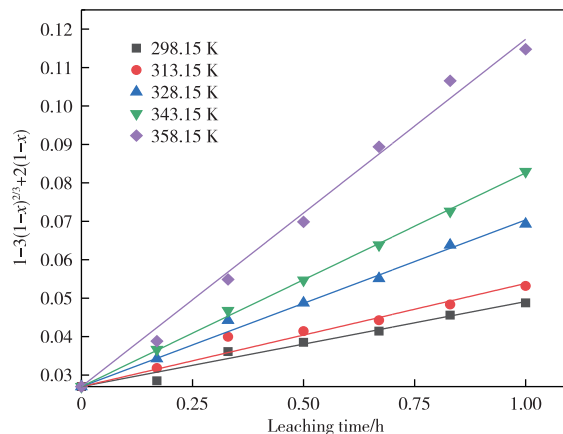
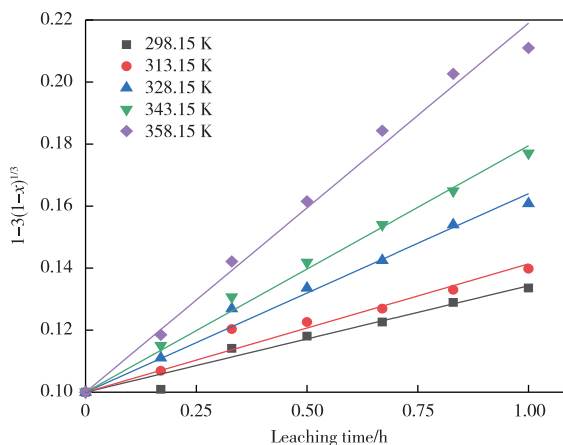
图8 不同温度下 $1 - 3(1-x)^{\frac{2}{3}} + 2(1-x)$ 对浸出时间 t 的曲线Fig. 8 $1 - 3(1-x)^{\frac{2}{3}} + 2(1-x)$ curves for leaching time t at different temperatures图9 不同温度下 $1 - (1-x)^{\frac{1}{3}}$ 对浸出时间 t 的曲线Fig. 9 $1 - (1-x)^{\frac{1}{3}}$ curves for leaching time t at different temperatures

表3 扩散控制模型及化学反应模型参数拟合结果

Table 3 Diffusion control model and chemical reaction

model parameter fitting results

Thermodynamic temperature/K	Diffusion reaction control model		Chemical reaction control model	
	k_1	R_{12}	k_2	R_{22}
273.15	0.022 12	0.999 0	0.034 29	0.999 6
313.15	0.026 83	0.998 1	0.041 35	0.999 4
328.15	0.043 37	0.999 3	0.064 02	0.999 6
343.15	0.055 63	0.999 8	0.079 48	0.999 7
358.15	0.090 37	0.998 6	0.118 98	0.999 3

由图8、图9结果及表3数据可知,试样的浸出过程对两种控制模型的拟合结果均较好,两种模型相关系数均大于0.99,影响浸出速率的因素包括:矿样粒度、浸出剂浓度、液固比、搅拌速度和浸出温度。还可以根据表观活化能的数值确定浸出反应的控制步骤,若表观活化能在8~20 kJ/mol内时,则该浸出过程属于内扩散控制;若表观活化能在40~300 kJ/mol时,该浸出过程属于化学反应控制;若扩散速率与化学反应速率数量级相同时,则浸出过程为扩散和化学反应混合控制^[16]。

根据 Arrhenius 定理: $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$, 计算浸出反应表观活化能,可得 Arrhenius 方程的积分方程式:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (10)$$

式中, k —表观反应速率常数; E_a —表观活化能, kJ/mol; T —热力学温度, K; R —理想气体常数,取 8.314 J/(mol·K); A 频率因子; $\ln A$ 为积分常数^[17]。

以两个控制模型不同热力学温度的 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,得到对应拟合曲线,如图10和图11所示。根据拟合曲线斜率计算浸出反应表观活化能,计算结果见表4。

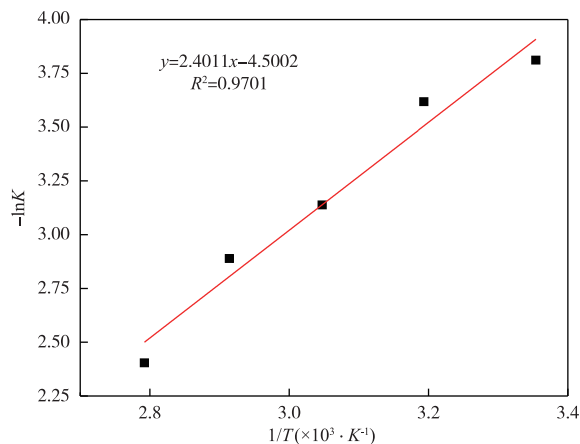


图10 扩散控制模型 Cu 浸出 Arrhenius 图

Fig. 10 Diffusion control model Cu leaching

Arrhenius diagram

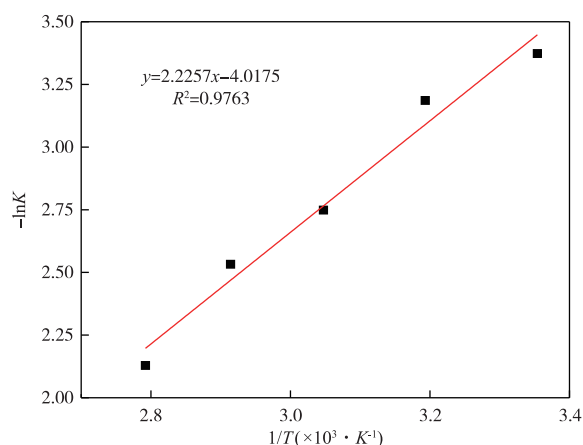


图11 铜浸出表面化学反应控制模型 Arrhenius 图

Fig. 11 Surface chemical reaction control model

Cu leaching Arrhenius diagram

由图10、图11结果及表4数据可知,拟合结果为一条直线,说明不同热力学温度条件下的浸出过程控制模型动力学参数拟合效果较好,相关系数 R^2 均大于0.97。浸出过程表观活化能 E_a 分别为19.96、18.50 kJ/mol,说明试样浸出过程主要符合内扩散控制模型,影响浸出速率的主要因素是矿样粒度。减小矿样粒度可以增大矿物比表面积,减小浸出过程固膜厚度,从而缩短浸出时间,提高浸出速率^[18]。生产中为提高浸出速率,可以改善磨矿工艺,提高磨矿效率。

表4 Arrhenius 模型参数拟合结果

Table 4 Arrhenius model parameter fitting results

Model	Slope k'	Correlation coefficient R^2	Apparent activation energy E_a / (kJ·mol ⁻¹)
Diffusion reaction control	2.401 1	0.970 1	19.96
Chemical reaction control	2.225 7	0.976 3	18.50

硫酸渣中铜矿石的浸出过程符合未反应核的收缩模型,浸出过程中液态反应物通过内扩散穿过新生成的固态产物层所需时间最长,内扩散过程是浸出过程的主要控制步骤,浸出速率取决于液体反应物在固态产物层的内扩散速率,浸出温度358.15 K时浸出动力学方程为: $1 - 3(1-x)^{\frac{2}{3}} + 2(1-x) = 9.037 t \times 10^{-2}$, 浸出反应的表观活化能 $E_a = 19.96$ kJ/mol(此值与王瑞祥等^[18]试验得到的结果23.96 kJ/mol相近),浸出反应主要受内扩散过程控制。

4 结论

1) 黄铁矿经高温焙烧制取硫酸后所得硫酸渣矿

样中铜品位为0.87%,硫酸渣含铜矿物主要为氧化铜和自然铜等,为深度氧化铜矿,铜矿物的氧化率为45.40%,氧化铜结合率达22.64%,铁含量51.65%,碱性脉石含量7.61%,浸出酸耗较大,理论上铜的浸出率约为45%~65%。

2)硫酸渣矿样在矿石粒度为0.074 mm、初始硫酸浓度120 g/L、液固比(mL/g)3:1、搅拌速率400 r/min、浸出温度70 ℃、浸出时间3 h试验条件下的浸出效果较好,此条件下的铜浸出率为67.68%。

3)硫酸渣矿石的浸出过程符合未反应核的收缩模型,浸出过程的主要控制步骤为内扩散过程控制,浸出速率取决于液体反应物在固态产物层的内扩散速率,浸出温度358.15 K时浸出动力学方程为: $1-3(1-x)^{\frac{2}{3}}+2(1-x)=9.037t\times 10^{-2}$,浸出反应的表观活化能 $E_a=19.96\text{ kJ/mol}$ 。

参考文献:

- [1] 赵洪冬.高碱性脉石低品位氧化铜矿浸出工艺及氨浸动力学研究[D].长沙:中南大学,2014.
ZHAO Hongdong. Study on the leaching of low-grade oxidized copper ore with high alkalinity gangue and its kinetics of ammonia leaching[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [2] 王新宇.黄铜矿浸出动力学及机理研究[D].武汉:武汉理工大学,2017.
WANG Xinyu. The study on kinetics and mechanisms of chalcopryrite leaching[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017.
- [3] 宫晓杰,华晓鸣,宁志强,等.黄铜矿浸出工艺发展现状[J].有色金属(冶炼部分),2015(5):18-23.
GONG Xiaojie, HUA Xiaoming, NING Zhiqiang, et al. Current status and future direction of copper leaching from chalcopryrite[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(5): 18-23.
- [4] 甘永刚.安徽某地硫酸烧渣的工艺矿物学研究[J].矿产综合利用,2006(3):32-36.
GAN Yonggang. Study on process mineralogy of a pyrite cinder in Anhui[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2006(3): 32-36.
- [5] 黄明清,吴爱祥,肖涛涛.高碱复杂氧化铜矿石酸浸动力学研究[J].黄金,2010,31(12):38-42.
HUANG Mingqing, WU Aixiang, XIAO Yuntao. Dynamic study on acid leaching of complex alkaline copper oxide ore[J]. Gold, 2010, 31(12): 38-42.
- [6] 张汉泉,蔡祥,殷佳琪,等.还原焙烧浸出低品位含铜硫酸渣中的铜[J].有色金属工程,2019,9(2):38-44.
ZHANG Hanquan, CAI Xiang, YIN Jiaqi, et al. Reduction roasting and copper leaching of low grade copper-bearing sulfuric acid slag[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019, 9(2): 38-44.
- [7] 周娟.高铁硫化铜铅矿焙烧—浸出分离铜研究[D].昆明:昆明理工大学,2015.
ZHOU Juan. A Study on roasting-leaching and separation of copper from high-iron copper sulfide lead ore[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.
- [8] LIU Z X, YIN Z L, HU H P, et al. Leaching kinetics of low-grade copper ore containing calcium-magnesium carbonate in ammonia-ammonium sulfate solution with persulfate [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(11): 2822-2830.
- [9] 廖彦,马英强,印万忠.混合硫化矿在硫酸铁体系下的浸出动力学研究[J].有色金属(选矿部分),2019(2):61-66.
MIAO Yan, MA Yingqiang, YIN Wangzhong. Study on leaching kinetics of mixed sulphide ores in ferric sulfate system [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2019(2): 61-66.
- [10] 王新宇,李育彪.黄铜矿的浸出及其动力学研究[J].金属矿山,2017(1):82-85.
WANG Xinyu, LI Yubiao. Study on the chalcopryrite leaching and its kinetics [J]. Metal Mine, 2017(1): 82-85.
- [11] EHSAN B, VALEH A. Investigation of copper ammonia leaching from smelter slags: characterization, leaching and kinetics [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2015, 46(5): 2305-2314.
- [12] 张小云,田学达.石煤提钒湿法工艺的动力学研究[J].湘潭大学自然科学学报,2005(2):104-107.
ZHANG Xiaoyun, TIAN Xueda. Leaching kinetics of extraction of vanadium pentoxide from stone coal [J]. Natural Science Journal of Xiangtan University, 2005(2): 104-107.
- [13] MIROSLAV D S, BRANISLAV M, DRAGANA Z. Kinetics of chalcopryrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid [J]. Hydrometallurgy, 2008, 95 (3): 273-279.
- [14] MURAVYOV M I, FOMCHENKO N V, USOLTSEV A V, et al. Leaching of copper and zinc from copper converter slag flotation tailings using H_2SO_4 and biologically generated $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [J]. Hydrometallurgy, 2012, 119/120: 40-46.
- [15] 王恒,李育彪,李治明,等.亚氯酸钠氧化浸出辉钼矿动力学及机理研究[J].矿产综合利用,2019(4):145-148.

(下转第56页,Continued to P56)