

赞比亚低品位难处理铜钴矿湿法冶金新工艺

刘媛媛, 杨洪英, 佟琳琳, 金哲男

(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 以赞比亚某低品位难处理铜钴矿石为研究样本, 采用全湿法冶金方法, 开展新工艺研究. 研究可知: 矿石 Cu、Co 和 S 质量分数分别为 1.270%、0.071%、0.022%. 矿石中铜矿物主要为假孔雀石和少量的孔雀石. 钴矿物主要为钴锰矿和水钴矿, 在褐铁矿和黑云母晶体中有少量铜、钴, 矿石中铜钴元素赋存状态极其复杂. 最佳的浸出条件为粒度小于 74 μm 的矿粒所占比例 70%、浸出温度 65 $^{\circ}\text{C}$ 、浸出时间 4 h、矿浆质量分数 30%、硫酸加入量 55 $\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$. 该条件下铜浸出率可达 74.34% 左右, 钴浸出率可达 43.32% 左右. 充分利用萃余液中的硫酸可降低酸耗, 硫酸用量减少 20% 以上. 在搅拌浸出过程中加入适量还原剂 Na_2SO_3 或 FeSO_4 , 可将钴的浸出率从 43% 提高到 78%.

关 键 词: 低品位; 铜钴矿; 湿法浸出; 假孔雀石; 赞比亚

中图分类号: TF 111.31

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2017)09-1285-04

Novel Hydrometallurgical Process of Refractory Copper-Cobalt Ores from Zambia

LIU Yuan-yuan, YANG Hong-ying, TONG Lin-lin, JIN Zhe-nan

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YANG Hong-ying, E-mail: yanghy@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The features of low grade refractory copper-cobalt ores from Zambia were investigated and a novel hydrometallurgical process for them was provided. The results show that the contents of Cu, Co and S in the ores are 1.270%, 0.071% and 0.022%, respectively. Copper element is mainly in the pseudomalachite ore, while only a small amount is in the malachite. Cobalt element is mainly in the cobalt-manganese and heterogenite ores. There are also a small amount of copper and cobalt found in the limonite ore and biotite crystals. Therefore, the presence of copper and cobalt elements in the ore is very complex. In the process, the optimum leaching conditions are as follows: the ore particles less than 74 μm are 70%, the temperature is 65 $^{\circ}\text{C}$, the leaching time is 4 h, the pulp density is 30%, and the amount of sulphuric acid is 55 $\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$ ore. Under such conditions, the leaching rate of copper and cobalt can reach about 74.34% and 43.32%, respectively. The sulfuric acid consumption can be reduced more than 20% by the replacement of the raffinate. The addition of the reducing agent Na_2SO_3 or FeSO_4 can increase the cobalt leaching rate from 43% to 78%.

Key words: low grade; copper-cobalt ores; hydrometallurgical leaching; pseudomalachite; Zambia

世界钴资源十分丰富, 主要分布在刚果(金)、乌干达、澳大利亚、古巴、赞比亚、新喀里多尼亚、摩洛哥、俄罗斯和加拿大等国家和地区, 其中扎伊尔-赞比亚地区生产的占全世界总产量大约 60% 的钴, 除此之外, 全世界 12% ~ 14% 的铜

也是来自于该区域^[1]. 近年来, 我国许多企业积极开发中国紧缺有色金属资源, 抢占国际市场, 开发的铜、钴、镍、金、铝等资源极大地缓解了国内原料紧缺状况. 因此充分利用海外资源, 开发新兴高效浸钴技术, 对增加我国铜钴产量, 减少对进口的

依赖性,具有重要的经济和战略意义.

赞比亚铜钴矿发现于 20 世纪初,之后开始建设矿山,主要开采原生的硫化矿铜钴矿.在金融危机、矿业不景气的背景下,中国企业相继购买了赞比亚的几个矿山.但是在矿区内的部分矿段,由于矿石品位低、矿物学性质复杂、铜钴赋存状态研究不清楚、浸出和回收技术不成熟,因此许多矿石一直难以开发和利用^[2-10].本文针对赞比亚复杂难处理铜钴矿进行湿法冶金的新工艺研究.

1 试验原料

矿石样品采自赞比亚某矿山的露天采场,矿石的化学成分分析结果如表 1 所示.分析结果表明:1)矿石中 Cu 的质量分数为 1.270%,Co 的质量分数仅有 0.071%;2)矿石中 S 的质量分数为 0.022%;3)矿石中 Ca, Mg 质量分数分别为 0.620% 和 4.280%,Al 质量分数为 17.150%.本研究以工艺矿物学研究为突破点,掌握铜钴的物相特征.研究表明:矿石中铜的物相复杂,主要为假孔雀石,少量的孔雀石,还有微量的铜.假孔雀石为铜的磷酸盐 $[Cu_5(PO_4)_2(OH)_4]$,常常被包裹在褐铁矿中.另外褐铁矿及黑云母中常常含有少量的铜.钴矿物主要为钴锰矿和水钴矿,电子探针显示在褐铁矿和黑云母晶体中有少量铜钴共生物相.脉石矿物包括:石英、钾长石、黑云母、褐铁矿、铁蛇纹石、镁电气石、铁板钛矿和方解石等.从上面可以看出矿石中铜钴元素赋存状态极其复杂,铜钴可浸性差,可见该矿石属于低品位难选-难浸的铜钴混合矿石,探索研究湿法冶金新工艺具有理论意义和实际应用价值.

表 1 氧化铜钴矿石化学成分分析结果(质量分数)
Table 1 Chemical composition analysis of cobalt copper oxide ore (mass fraction) %

元素	w	元素	w
Cu	1.270	Si	46.590
Co	0.071	Mn	0.210
Fe	4.800	Ti	0.880
Ca	0.620	Ni	0.003
S	0.022	Mg	0.280
		Al	17.150

2 浸出试验研究

本研究采用硫酸搅拌浸出,开展了单因素对

比试验研究.研究了矿石粒度、浸出温度、浸出时间、酸用量、矿浆浓度、铜萃余液返回等因素对氧化铜钴矿浸出性能的影响,在此基础上进一步优化工艺条件,为工业化生产提供重要的操作条件和理论依据.研究中 4 种矿样矿石的粒度小于 74 μm 的矿粒所占比例分别为 40%,60%,70% 与 90%;浸出温度分别选取 25,40,65 和 85 $^{\circ}\text{C}$;硫酸用量分别为 55,92,147 和 165 $\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$;浸出时间分别选取 2,3,4 和 5 h;矿浆质量分数分别为 15%,20%,30% 和 50%.试验结果见表 2.

试验结果表明:矿石粒度是一个重要的工艺参数,粒度越小越有利于金属 Cu,Co 的浸出;矿石粒度由大到小,金属 Cu,Co 浸出率逐渐提高.但是,当粒度小于 74 μm 的矿粒占 70% 以上时,继续减小矿石粒度,金属浸出率没有明显变化.浸出温度对矿石中 Cu,Co 的浸出溶解速率有重要促进作用^[11].当浸出温度由 25 $^{\circ}\text{C}$ 上升到 85 $^{\circ}\text{C}$ 时,铜浸出率由 44.21% 提高到 76.46%,增加 32.25%;钴浸出率由 12.69% 提高到 55.18%,增加 42.49%.但是提高浸出温度会增加能耗,同时高温下浸出设备的腐蚀速度加快.硫酸用量对铜浸出率影响较小,对钴浸出率影响较大.当硫酸用量为 55.2 $\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$ 时,金属 Cu,Co 浸出率分别为 73.37% 和 45.57%;当硫酸加入量增加到 165.6 $\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$ 时,金属 Cu,Co 浸出率分别增加至 81.63% 和 56.63%.可见,增加硫酸加入量,金属浸出率略有提高.浸出时间对铜浸出率的影响不大,浸出 2 h 铜浸出率为 68.81%,延长浸出时间至 5 h,铜浸出率为 74.37%;延长浸出时间对钴浸出率有一定影响,浸出时间由 2 h 延长至 5 h 后,钴浸出率由 37.67% 增加到 46.63%.矿浆质量分数从 15% 增加到 30% 时,铜浸出率由 70.05% 增加到 79.39%,提高 9.34%,钴的浸出率由 40.95% 增加到 50.70%,提高 9.75%.可见,适当增加矿浆浓度有利于氧化铜钴矿的浸出,金属浸出率增加.

通过大量试验研究,从生产实际综合考虑,确定赞比亚某低品位难处理铜钴矿石的合理的浸出条件:硫酸加入量 55 $\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$,矿石粒度小于 74 μm 占 70%,浸出温度为 65 $^{\circ}\text{C}$,浸出时间为 4 h,矿浆质量分数为 30%.可以获得矿石铜浸出率 74.34%,钴浸出率 43.32%.

表 2 浸出试验结果
Table 2 Results of leaching experiments

矿石 粒度, < 74 μm	Cu 浸 出率 %	Co 浸 出率 %	浸出 温度 ℃	Cu 浸 出率 %	Co 浸 出率 %	硫酸 用量 kg·t ⁻¹	Cu 浸 出率 %	Co 浸 出率 %	浸出 时间 h	Cu 浸 出率 %	Co 浸 出率 %	矿浆 浓度 %	Cu 浸 出率 %	Co 浸 出率 %
40%	66.40	37.17	25	44.21	12.69	55	73.37	45.57	2	68.81	37.67	15	70.05	40.95
60%	68.76	41.40	40	58.23	23.90	92	75.23	44.96	3	70.58	42.87	20	73.37	45.57
70%	71.90	45.66	65	73.37	45.57	147	80.69	52.19	4	73.37	45.57	30	79.39	50.70
90%	72.59	43.19	85	76.46	55.18	165	81.63	56.63	5	74.37	46.63	50	76.52	48.87

3 优化硫酸加入量浸出试验

为降低生产成本,本文利用铜萃余液中的硫酸而减少实际加酸量,将铜萃余液返回到浸出作业中,使其可循环利用.铜萃余液一般含 10 ~ 15 g·L⁻¹ H₂SO₄,本文进行了两组萃余液返回浸出平行试验,向 2 个搅拌浸出槽分别加入萃余液(H₂SO₄ 质量浓度为 12 g·L⁻¹)及硫酸 43 kg·t⁻¹,在矿石粒度小于 74 μm 占 70%,浸出温度为 65 ℃,浸出时间为 4 h,矿浆质量分数为 30% 的条件下进行浸出.试验结果见表 3.

表 3 萃余液浸出试验结果

Table 3 Results of experiments with raffinate reflux leaching		
编号	Cu 浸出率/%	Co 浸出率/%
余-1	76.48	49.91
余-2	76.55	51.30
平均值	76.52	50.60

研究表明:萃余液返回浸出作业中,可以充分利用萃余液中的硫酸而降低酸耗.在相同的浸出条件下,金属 Cu,Co 浸出率可分别达到 76.52% 和 50.60%.硫酸用量减少 20% 以上.

4 钴的还原浸出试验

由于矿样中的钴多以水钴矿的形式赋存,因此在常规的硫酸浸出过程中 Co³⁺ 难以被浸出,需要加入还原剂将 Co³⁺ 还原为 Co²⁺.还原剂有多种选择,如 Na₂SO₃,FeSO₄ 和 SO₂ 等^[12-13].试验条件为:矿石粒度小于 74 μm 占 70%、矿浆质量分数为 30%、浸出温度为 65 ℃、浸出时间为 4 h.

4.1 Na₂SO₃ 还原浸出试验

在 Na₂SO₃ 还原浸出试验中,以铜萃余液为浸出剂(H₂SO₄ 质量浓度为 12 g·L⁻¹),另外加酸 43 kg·t⁻¹,Na₂SO₃ 的加入量分别为 5,10 kg·t⁻¹.

在浸出 2 h 后加入还原剂继续浸出.试验结果见表 4.

表 4 Na₂SO₃ 对浸出率的影响
Table 4 Effect of Na₂SO₃ on leaching

Na ₂ SO ₃ 的加入量/(kg·t ⁻¹)	Cu 浸出率/%	Co 浸出率/%
0	75.84	43.38
5	76.27	78.10
10	76.61	78.40

研究表明:添加还原剂 Na₂SO₃ 对矿石中含钴矿物的浸出效果显著,但铜矿物的浸出效果不受影响;未加还原剂时 Co 浸出率为 43.38%,添加 5 kg·t⁻¹ Na₂SO₃ 时,Co 浸出率为 78.10%,提高了 34.72%,强化效果显著.继续增加 Na₂SO₃ 加入量,钴浸出率没有继续提高,说明添加 5 kg·t⁻¹ 即可达到最佳催化效果.与之相比,铜的浸出率维持在 75.84% ~ 76.61%.

4.2 FeSO₄ 还原浸出试验

FeSO₄ 还原浸出试验中,以 H₂SO₄ 质量浓度为 12 g·L⁻¹ 的铜萃余液为浸出剂,另外加硫酸 43 kg·t⁻¹,浸出液中 Fe²⁺ 质量浓度为 1.5 g·L⁻¹.试验结果见表 5.

试验结果表明:以 FeSO₄ 为还原剂,其对矿石中钴的浸出具有显著的促进作用,而且不改变铜的浸出效果.当浸出液中的 Fe²⁺ 质量浓度为 1.5 g·L⁻¹ 时,Co 浸出率为 78.25%,提高 34.87%,强化效果显著.表 5 可以看出铜的浸出率维持在 75.84% ~ 77.20%.

表 5 FeSO₄ 对矿石浸出率的影响
Table 5 Effect of FeSO₄ on leaching

Fe ²⁺ 质量浓度/(g·L ⁻¹)	Cu 浸出率/%	Co 浸出率/%
0	75.84	43.38
1.5	77.20	78.25

5 结 论

1) 赞比亚某铜钴矿石 Cu,Co 和 S 质量分数

分别为 1.270% ,0.071% ,0.022% . 矿石中铜矿物主要为假孔雀石,少量的孔雀石,还有微量的铜包裹在褐铁矿及黑云母晶体中. 钴矿物主要为钴锰矿和水钴矿,在褐铁矿和黑云母晶体中有少量铜钴共生物相. 矿石中铜钴元素赋存状态极其复杂,矿石属于低品位难选 – 难浸的铜钴混合矿石.

2) 矿石粒度、浸出温度、硫酸加入量、浸出时间、矿浆浓度等是该铜钴矿石浸出的影响因素和控制条件,其中浸出温度和硫酸用量起到重要的作用.

3) 适宜的浸出工艺参数为: 矿石粒度小于 74 μm 的矿粒占 70% 以上、浸出温度 65 ℃、浸出时间 4 h、矿浆质量分数 30%、硫酸加入量 55 kg·t⁻¹. 在此条件下铜浸出率可达到 74.34%、钴浸出率可达 43.32%. 利用萃余液中的硫酸来降低酸耗,硫酸用量减少 20% 以上. 在搅拌浸出过程中加入适量还原剂 Na₂SO₃ 或 FeSO₄,可将钴的浸出率从 43% 提高到 78% .

参考文献:

[1] 蒋纪赓. 湿法冶金回收硫化矿中钴的述评[J]. 中国有色冶金, 2001, 30(1) : 29 – 35.
(Jiang Ji-geng. Review of hydrometallurgical recovery processes of cobalt from sulfide ores[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2001, 30(1) : 29 – 35.)

[2] Helle S, Jerez O, Kelm U, et al. The influence of rock characteristics on acid leach extraction and re-extraction of Cu-oxide and sulfide minerals[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(1) : 45 – 50.

[3] Adamo P, Dudka S, Wilson M J, et al. Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the sudbury mining and smelting region, Canada [J]. *Environmental Pollution*, 1996, 91(1) : 11 – 19.

[4] Goodarzi F. Mineralogy, elemental composition and modes of occurrence of elements in Canadian feed-coals [J]. *Fuel*, 2002, 81(9) : 1199 – 1213.

[5] Lorand J P. Mineralogy and chemistry of Cu-Fe-Ni sulfides in orogenic-type spinel peridotite bodies from Ariege (Northeastern Pyrenees, France) [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1989, 103(3) : 335 – 345.

[6] Park K H, Mohapatra D, Reddy B R, et al. A study on the oxidative ammonia/ammonium sulphate leaching of a complex (Cu-Ni-Co-Fe) matte[J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 86(3) : 164 – 171.

[7] Gholami R M, Borghei S M, Mousavi S M. Bacterial leaching of a spent Mo-Co-Ni refinery catalyst using *Acidithiobacillus ferrooxidans*, and *Acidithiobacillus thiooxidans*[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 106(1) : 26 – 31.

[8] Reddy B R, Priya D N, Rao S V, et al. Solvent extraction and separation of Cd(II), Ni(II) and Co(II) from chloride leach liquors of spent Ni – Cd batteries using commercial organophosphorus extractants[J]. *Hydrometallurgy*, 2005, 77(3) : 253 – 261.

[9] Gbor P K, Ahmed I B, Jia C Q. Behaviour of Co and Ni during aqueous sulphur dioxide leaching of nickel smelter slag[J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 57(1) : 13 – 22.

[10] 王明燕. 内蒙古某锌银铜锡多金属矿工艺矿物学研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2011, 63(4) : 6 – 10.
(Wang Ming-yan. Process mineralogy of Zn-Ag-Cu-Sn polymetallic ore from a mine in Inner Mongolia [J]. *Nonferrous Metals Mineral Processing Section*, 2011, 63(4) : 6 – 10.)

[11] 喻正军. 从镍转炉渣中回收钴镍铜的理论与技术[D]. 长沙: 中南大学, 2006.
(Yu Zheng-jun. Theory and technology of recovery of cobalt, nickel and copper from the nickel converter slag [D]. Changsha: Central South University, 2006.)

[12] Li G H, Rao M J, Li Q, et al. Extraction of cobalt from laterite ores by citric acid in presence ammonium bifluoride [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(8) : 1517 – 1520.

[13] Rane M V, Bafna V H, Sadanandam R, et al. Recovery of high purity cobalt from spent ammonia carker catalyst[J]. *Hydrometallurgy*, 2005, 77(3/4) : 247 – 251.