

非洲某含钴萃余液中中和除杂试验研究^①

谢洪珍^{1,2}

(1.低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室,福建 上杭 364200; 2.厦门紫金矿冶技术有限公司,福建 厦门 361101)

摘要: 针对非洲某含钴萃余液,采用石灰石、生石灰、石灰石-生石灰和浮选尾矿-生石灰等几种药剂进行中和除杂,并进行了初步经济评价。结果表明,采用浮选尾矿-生石灰组合进行中和除杂,既可节省石灰石用量,还可回收浮选尾矿中的部分铜钴,是较好的除杂药剂组合;采用该工艺,浮选尾矿铜浸出率为 81.69%、钴浸出率为 41.10%;加入生石灰后铜和钴沉淀率分别为 95.43% 和 13.64%,铁去除率为 99.86%。

关键词: 含钴溶液; 石灰石; 生石灰; 浮选尾矿; 除杂; 萃余液; 铜; 铁; 钴

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.03.030

文章编号: 0253-6099(2023)03-0133-04

Removal of Impurities from Cobalt-Containing Raffinate in Africa

XIE Hongzhen^{1,2}

(1.State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low Grade Refractory Gold Ores, Shanghang 364200, Fujian, China; 2.Xiamen Zijin Mining and Metallurgy Technology Co Ltd, Xiamen 361101, Fujian, China)

Abstract: As for a cobalt-containing raffinate in Africa, several neutralizing agents, including limestone, lime, limestone-lime, as well as a combination of flotation tailings and lime, were separately used for impurity removal in the study, and a preliminary economic evaluation was also conducted. It is found that a combination of flotation tailings and lime is a good choice for impurity removal by neutralization, which can not only save the usage of limestone, but also recover part of the copper and cobalt in flotation tailings. Using this process, the leaching rates of copper and cobalt from flotation tailings can reach 81.69% and 41.10%, respectively. After an addition of lime, the precipitation rates of copper and cobalt can reach 95.43% and 13.64% respectively, and the iron removal rate is up to 99.86%.

Key words: cobalt-containing solution; limestone; lime; flotation tailings; impurity removal; raffinate; Cu; Fe; Co

自然界已知含钴矿物近百种,但没有单独的钴矿物;钴大多伴生于镍、铜、铁、铅、锌、银、锰等硫化物矿床(如铜镍硫化矿床和铜钴矿床)中,且含量较低^[1-3]。非洲某铜钴矿山同时拥有湿法浸出系统和浮选系统,其中湿法浸出系统开路含钴萃余液硫酸浓度约 10 g/L,含铜铁等杂质,在沉钴前需将其中的酸中和、将铜铁沉淀,为后续沉钴制备干净的溶液。溶液除杂有中和法、赤铁矿法、针铁矿法、硫化法等^[4-11],考虑到浮选厂产出的大量浮选尾矿含大量碳酸盐,可采用浮选尾矿中和萃余液,不仅可节省药剂成本,同时可将尾矿中铜钴浸出并回收。因此,本文对比了石灰石、生石灰、石灰石-生石灰和浮选尾矿-生石灰等药剂对萃余液的中和除杂效果,并进行了初步经济评价。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

试验原料为非洲某氧化铜钴矿经硫酸浸出-浓缩浓密-CCD 洗涤-萃取后的萃余液,其主要成分分析结果见表 1。

表 1 萃余液成分分析结果

表 1 萃余液成分分析结果						g/L
Cu	Co	Fe	Si	Mg	Mn	H ₂ SO ₄
0.43	1.52	0.37	0.57	5.76	2.97	16.73

1.2 试验试剂

试验用试剂主要指标如表 2 所示。

① 收稿日期: 2022-12-04

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFC2904604)

作者简介: 谢洪珍(1978—),女,福建龙岩人,高级工程师,主要从事难处理金铜矿的湿法冶金研究。

表2 试验试剂主要指标

试剂名称	纯度	粒度
生石灰	≥70%	-0.074 mm 粒级含量不低于85%
石灰石	≥95%	-0.074 mm 粒级含量不低于85%

生石灰和石灰石在使用时用自来水调成浓度为20%的矿浆备用。

2 试验结果与讨论

2.1 石灰石-生石灰除杂试验

2.1.1 石灰石用量对沉淀率的影响

加入不同用量石灰石,反应时间5 h,石灰石用量对铜、铁、钴沉淀率的影响如图1所示。

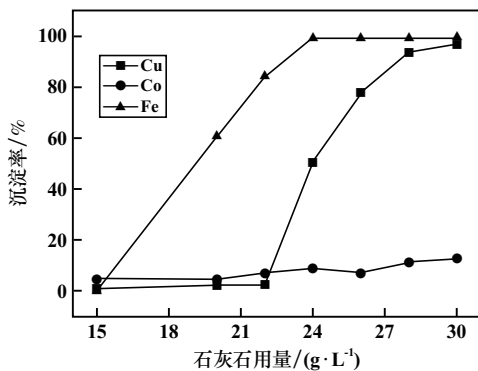


图1 石灰石用量对铜、铁、钴沉淀率的影响

从图1可以看出,随着石灰石用量增加,溶液中的铜、钴、铁沉淀率逐渐升高,当石灰石用量为30 g/L时,各元素沉淀率基本趋于平衡,沉淀除杂效果较好,铜沉淀率96.80%、钴沉淀率8.93%、铁沉淀率大于99.23%,因此,推荐石灰石用量为30 g/L。

2.1.2 生石灰用量对沉淀率的影响

加入不同用量生石灰,反应时间5 h,生石灰用量对铜、铁、钴沉淀率的影响如图2所示。

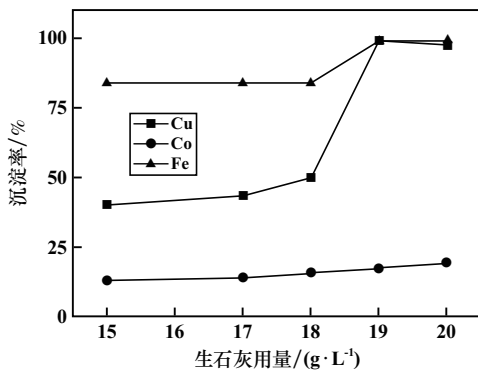


图2 生石灰用量对铜铁钴沉淀率的影响

从图2可知,生石灰用量增加,铜、钴、铁沉淀率升高;生石灰用量19 g/L时,Cu沉淀率99.04%、Co沉淀

率19.39%、Fe沉淀率大于99.23%;继续增加生石灰用量,铜、铁沉淀率变化不大。推荐生石灰用量19 g/L。

2.1.3 石灰石-生石灰组合除杂试验

生产中如果全部采用石灰石调节pH值,pH>4.5以后,石灰石容易添加过量,除铁沉铜渣继续进行逆流洗涤(CCD)时,未完全反应的石灰石会与CCD中的酸继续反应,一方面降低了CCD中的硫酸浓度,另一方面石灰石与酸发生中和反应会放出气体,影响CCD的上清液浊度。因此,现场采用石灰石与生石灰组合中和除铁沉铜,在除铁1#槽加入石灰石,先调节pH值至3.5~4.0,此时石灰石用量为20 g/L,然后在除铁3#槽加入生石灰,调节pH值至5.5~5.8。本试验先加入20 g/L石灰石反应3 h,继续加入一定量生石灰反应3 h,二段生石灰用量对铜、铁、钴沉淀率的影响如图3所示。

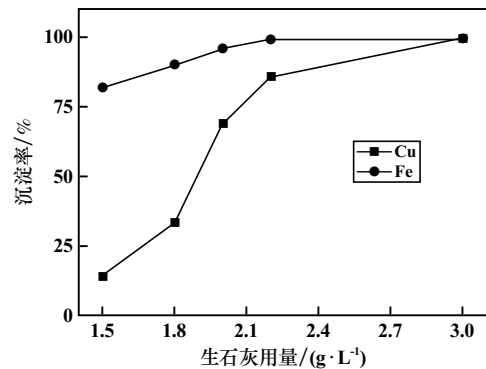


图3 二段生石灰用量试验结果

采用两段法中和,加入20 g/L石灰石反应3 h后,溶液pH值约为3.7;继续加入生石灰,生石灰用量越大,溶液pH值越高,铜铁去除率均越高,生产中宜控制生石灰用量在2.2 g/L左右,此时溶液铜沉淀率大于80%、铁沉淀率大于95%。

2.1.4 石灰石-生石灰组合除杂反应时间试验

加入石灰石20 g/L反应3 h,继续加入生石灰2.2 g/L反应一段时间,第二段反应时间对铜、铁、钴沉淀率的影响如图4所示。

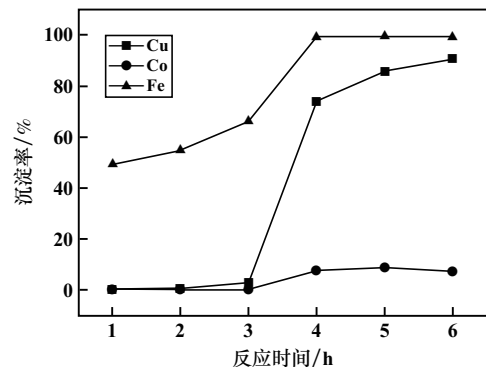


图4 反应时间对铜、铁、钴沉淀率的影响

从图4可知,加入石灰石后,随反应进行,铁沉淀率逐步升高,铜沉淀率略有上升,钴几乎不沉淀;反应3 h, pH 值为3.7,铁含量为0.06 g/L;加入生石灰后,随反应进行,铜、铁沉淀率快速提高,3 h后溶液中铜含量可降至0.04 g/L,铜沉淀率90.51%,此时钴沉淀

率7.39%。因此,选择第二段反应时间为3 h。

2.1.5 石灰石-生石灰组合除杂综合试验

根据以上试验确定石灰石-生石灰组合除杂的适宜条件为:加入石灰石20 g/L后反应3 h,继续加入生石灰2.2 g/L反应3 h,此条件下试验结果如表3所示。

表3 除铁沉铜综合试验结果

试验编号	沉淀后液 pH 值	沉淀后液成分/(g·L ⁻¹)			除铁沉铜渣		沉淀率/%		
		Cu	Co	Fe	渣产率/(g·L ⁻¹)	Co 含量/%	Cu	Co	Fe
1	5.8	0.09	1.44	0.000 5	37.26	0.24	79.07	5.26	99.86
2	5.8	0.08	1.43	0.000 3	37.08	0.22	81.40	5.92	99.92
平均	5.8	0.085	1.44	0.000 4	37.17	0.23	80.23	5.59	99.89

综合试验结果表明,通过二段除杂后,除铁沉铜后液铜、钴、铁含量分别为0.085 g/L、1.44 g/L、0.000 4 g/L;除铁沉铜渣产率为37.17 g/L,渣中钴含量为0.23%;铜、钴、铁沉淀率分别为80.23%、5.59%、99.89%。

2.2 浮选尾矿-生石灰除杂试验

因矿山现场有浮选厂,产出大量浮选尾矿,为节省药剂成本并回收浮选尾矿中的铜、钴,开展了浮选尾矿-生石灰中和萃余液试验研究。

2.2.1 不同浮选尾矿中和除铁试验

取不同时间段的浮选尾矿(编号分别为FX-1、FX-2

和FX-3)加入到萃余液中进行中和除铁试验,浮选尾矿化学多元素分析结果如表4所示。

表4 浮选尾矿化学多元素分析结果(质量分数) %

编号	Cu	Co	Fe	Mg	Mn	SiO ₂
FX-1	0.83	0.050	6.70	1.73	0.53	62.59
FX-2	0.82	0.056	6.05	1.71	0.54	71.59
FX-3	0.59	0.067	4.94	1.67	0.59	70.33
平均	0.75	0.058	5.90	1.70	0.55	68.17

萃余液中加入不同品位的浮选尾矿,用量均为200 g/L,搅拌反应3 h,中和除铁试验结果如表5所示。

表5 浮选尾矿中和萃余液除铁试验结果

浮选尾矿	除铁后液 终点 pH 值	萃余液除铁后液成分/(g·L ⁻¹)			渣中 Cu 含量/%	渣中 Co 含量/%	尾矿浸出率/%		萃余液 Fe 去除率/%
		Cu	Co	Fe			Cu	Co	
FX-1	4.0	2.74	1.59	0.07	0.13	0.028	85.12	46.73	81.08
FX-2	3.9	2.46	1.62	0.03	0.13	0.024	84.94	59.38	91.89
FX-3	3.8	1.83	1.63	0.02	0.11	0.032	82.29	54.67	94.59
平均	3.9	2.34	1.61	0.04	0.12	0.030	84.12	53.59	89.19

注:渣率95%。

从表5可知,不同品位浮选尾矿进行中和除铁,铜浸出率都可以达到80%以上,钴浸出率在50%左右;萃余液中铜浓度可上升至2~3 g/L,钴浓度略有上升,铁浓度可降至0.08 g/L以下,平均除铁率为89.19%。

2.2.2 浮选尾矿-生石灰除杂试验

选择浮选尾矿FX-1作为萃余液中和液,用量200 g/L,反应3 h;随后加入生石灰,用量4.4 g/L,反应时间3 h,除杂试验结果如表6所示。

表6 浮选尾矿-生石灰中和萃余液除杂试验结果

中和阶段	终点 pH 值	渣中成分/%			液中成分/(g·L ⁻¹)			沉淀率/%		
		渣率	Cu	Co	Cu	Co	Fe	Cu	Co	Fe
浮选尾矿中和阶段	3.4	95	0.16	0.12	2.01	1.63	0.03	81.69 ¹⁾	41.10 ¹⁾	91.89
生石灰中和阶段	5.8	105	0.88	0.22	0.09	1.38	0.000 5	95.43	13.64	99.86

1) 浮选尾矿中铜钴浸出率。

采用浮选尾矿-生石灰除杂,浮选尾矿用量200 g/L,

浮选尾矿中和时间3 h,浮选尾矿中铜和钴浸出率分别为

81.69%和41.10%,萃余液中铁去除率为91.89%;生石灰用量4.4 g/L,反应时间3 h,溶液中铜和钴总沉淀率分别为95.43%和13.64%,萃余液中铁去除率为99.86%。

2.2.3 浮选尾矿-生石灰除杂渣浸出试验

将表6中浮选尾矿-生石灰除杂渣与湿法浸出系统浸出矿浆浓密洗涤溶液按1:11配料,搅拌1 h,进行浸出试验,结果如表7所示。

表7 浮选尾矿-生石灰除杂渣返溶试验结果

编号	终点 pH值	渣成分/%			浸出(沉淀率)/%	
		渣率	Cu	Co	Cu	Co
1	2.4	99.75	0.11	0.01	87.53	95.47
2	2.3	99.65	0.12	0.01	86.41	95.47
平均	2.4	99.70	0.12	0.01	86.97	95.47

从表7可知,用湿法系统浸出矿浆浓密洗涤溶液进行搅拌浸出,浮选尾矿-生石灰除杂渣铜溶出率为86.97%,钴溶出率为95.47%。

2.3 经济指标对比

该矿山当地各药剂到厂价格为:石灰石60美元/吨,生石灰360美元/吨,对各种药剂除杂进行初步经济估算,其中浮选尾矿全流程铜回收率按50%计,钴回收率按30%计,估算结果如表8所示。

表8 初步经济估算

除杂 药剂	药剂用量/(g·L ⁻¹)			回收金属/(g·L ⁻¹)		药剂成本/ (美元·吨 ⁻¹)
	石灰石	浮选尾矿	生石灰	Cu	Co	
石灰石	30	—	—	—	—	1.8
生石灰	—	—	19	—	—	6.84
石灰石-生石灰	20	—	2.2	—	—	1.99
浮选尾矿-生石灰	—	200	4.4	3.75	0.17	1.58

由表8可知,采用浮选尾矿-生石灰进行中和除杂,不仅药剂成本低,而且可以回收浮选尾矿中的部分铜钴金属,可谓一举两得。单独采用石灰石或生石灰处理萃余液,每吨萃余液药剂成本分别为1.8美元和6.84美元,采用石灰石与生石灰组合药剂成本为1.99美元,而采用浮选尾矿与生石灰组合药剂成本仅为1.58美元,且可以从每吨萃余液中额外回收铜金属3.75 kg、钴金属0.17 kg。

3 结 论

1) 单独采用石灰石或生石灰除杂,均可得到合格的净化后液;石灰石除杂时钴沉淀率更低,但生产中单独采用石灰石处理萃余液,在pH值大于4.5后容易导

致过量,宜采用石灰石-石灰两段法除杂。

2) 采用石灰石-生石灰除杂,加入石灰石20 g/L后反应3 h,继续加入生石灰2.2 g/L反应3 h,除铁沉铜后液铜、钴、铁含量分别为0.085 g/L、1.44 g/L、0.000 4 g/L;除铁沉铜渣产率为37.17 g/L,渣中钴含量为0.23%;铜、钴、铁沉淀率分别为80.23%、5.59%、99.89%。

3) 采用浮选尾矿-生石灰进行除杂,浮选尾矿用量200 g/L,浮选尾矿中和时间3 h;石灰用量4.4 g/L,反应时间3 h;除铁沉铜渣与浸出矿浆浓密洗涤溶液按1:11配料浸出,浮选尾矿铜浸出率为81.69%,钴浸出率为41.10%;加入生石灰后铜和钴沉淀率分别为95.43%和13.64%,铁去除率为99.86%;用浸出矿浆浓密洗涤溶液进行搅拌浸出,铜溶出率为86.97%,钴溶出率为95.47%。

4) 采用石灰石、生石灰单独处理每吨萃余液的药剂成本分别为1.8美元、6.84美元;采用石灰石与生石灰组合药剂成本为1.99美元;而采用浮选尾矿与生石灰组合药剂成本仅为1.58美元,且可以额外回收铜金属3.75 kg、钴金属0.17 kg。

参考文献:

- [1] 董爱国,张阳.我国钴冶炼工艺技术发展现状[J].中国有色冶金,2022,51(4):16-24.
- [2] 张惠,吴西顺,杨添天,等.全球钴矿产的供应安全与技术创新[J].矿产综合利用,2022(4):134-142.
- [3] 余洪,宋文强,张汉泉,等.硫精矿中铜钴同步浸出试验研究[J].矿冶工程,2021,41(5):89-92.
- [4] 詹光,黄草明,王奇黎,等.提钴铜萃余液中铁铝锰的深度脱除试验[J].中国有色冶金,2022,51(3):137-144.
- [5] 王益昭,何贵香,付怀飞,等.低品位氧化铜矿浸出液赤铁矿除铁[J].矿冶工程,2022,42(2):110-112.
- [6] 张志兵,石玉臣,张恩普,等.刚果(金)某铜钴矿含钴萃余液制备粗制钴盐的工艺及试验研究[J].矿冶工程,2022,42(1):112-116.
- [7] 谢洪珍.还原浸出-除杂-活性氧化镁沉淀工艺从刚果金某氧化铜钴矿中回收钴[J].矿产保护与利用,2021,41(5):50-54.
- [8] 陈金龙,代龙果,李玉虎,等.碳化沉淀法从中和渣浸出除杂液分离回收锌和镁[J].有色金属科学与工程,2022,13(5):1-7.
- [9] 车林.基于针铁矿法的锌浸出液除铁研究[J].中国资源综合利用,2021,39(10):19-22.
- [10] 黄草明,肖发新,张伟哲,等.萃铜余液深度净化除杂提钴工艺[J].材料与冶金学报,2020,19(4):270-276.
- [11] 刘自亮.硫化铜精矿氧压浸出液除铁工艺研究[J].中国有色冶金,2020,49(2):29-32.

引用本文:谢洪珍.非洲某含钴萃余液中和除杂试验研究[J].矿冶工程,2023,43(3):133-136.