

国外某渣选硫化铜精矿加温铁氧化酸浸试验研究^①

王洪杰, 刘杰, 周宽达, 陆智国, 陈兴海, 蒙文飞

(华刚矿业股份有限公司, 北京 100039)

摘要: 针对国外某渣选硫化铜精矿, 采用加温铁氧化酸浸工艺回收其中铜, 考察了氧化剂用量、浸出温度、浸出时间、初始硫酸浓度、液固比等因素对渣选硫化铜精矿中 Cu 浸出率的影响。结果表明, 适宜的浸出条件为: 氧化剂赤铁矿用量 0.2 g/g_矿、浸出温度 85 °C、浸出时间 6 h、液固比 5:1、初始硫酸浓度 200 g/L, 此时铜浸出率可达 97.96%。不同类型氧化剂验证试验结果表明, 赤铁矿和磁铁矿在酸浸体系中均有较好的氧化性, 可实现渣选硫化铜精矿中铜在中温条件下浸出, 且三价铁化合物纯度越高, 铜氧化浸出效果越好。

关键词: 渣选硫化铜; 铜精矿; 氧化剂; 铁氧化; 硫酸浸出; 赤铁矿

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.06.031

文章编号: 0253-6099(2023)06-0144-04

Experimental Study on Heated Sulfuric Acid Leaching of a Foreign Copper Sulfide Concentrate from Slag Processing with Trivalent Iron Compound as Oxidant

WANG Hongjie, LIU Jie, ZHOU Kuanda, LU Zhiguo, CHEN Xinghai, MENG Wenfei

(LA Sino-Congolaise Des Mines S A, Beijing 100039, China)

Abstract: A foreign copper sulfide concentrate from slag processing was treated by adopting heated sulfuric acid leaching with trivalent iron compound as an oxidant for recovering copper therein. The effects of oxidant dosage, leaching temperature, leaching time, initial concentration of sulfuric acid and liquid-solid ratio on the leaching rate of copper from copper sulfide concentrate were investigated. The results show that with the proper condition, including the oxidant of hematite at an amount of 0.2 g/g ore, leaching temperature of 85 °C, leaching time of 6 h, liquid-solid ratio at 5:1, and sulfuric acid with initial concentration of 200 g/L, the copper leaching rate can reach 97.96%. A verification test with different oxidants shows that hematite and magnetite present good oxidability in acid leaching system, leading to the copper in those copper sulfide concentrate leached out at a medium temperature. Also, the higher the purity of trivalent iron compounds, the better the oxidative leaching effect of copper.

Key words: copper sulfide from slag processing; copper concentrate; oxidant; iron oxidation; sulfuric acid leaching; hematite

目前, 湿法冶金处理硫化矿的方法主要有加压浸出、氯盐浸出、化学氧化浸出、氨浸和生物浸出等^[1-2]。加压浸出又分高温、中温和低温加压浸出工艺, 其流程简单, 但对设备性能要求极高^[3-7]。氯盐浸出处理硫化矿会向系统带入大量氯离子影响阴极铜质量, 同时对设备防腐性能要求高^[8]。氨浸工艺环境污染大, 设备腐蚀严重, 除特殊体系外很少采用^[9-11]。生物浸出是

微生物学与湿法冶金技术交叉互用的产物, 但目前用于浸铜的菌种需先经驯化或诱变育种才能有效浸出铜, 且菌群培养困难、周期长, 浸出率低^[11-13]。研究发现, 以三价铁化合物为氧化剂可以大大提高铜浸出率^[14]。本文针对国外某渣选硫化铜精矿, 采用加温铁氧化酸浸法回收其中的金属铜, 以期生产实践提供指导。

① 收稿日期: 2023-06-02

作者简介: 王洪杰(1966—), 男, 河南漯河人, 高级工程师, 主要从事难处理氧化铜钴矿的选冶技术优化、课题开发和大型矿山的选冶技术管理工作。

通信作者: 周宽达(1995—), 男, 云南曲靖人, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为难处理铜钴矿选冶及二次资源的回收及开发利用。

1 试 验

1.1 试验原料

试验原料渣选硫化铜精矿取自国外某矿企渣选沉淀池,矿样呈灰绿色粉末状。渣选硫化铜精矿主要化学成分见表1。

表1 渣选硫化铜精矿化学成分(质量分数) %

Cu	Co	Fe	Mn	Ca	Mg	Al	SiO ₂	S
8.66	0.05	2.46	0.01	1.58	3.59	4.55	6.51	3.98

由表1可知,该低品位硫化铜精矿样品Cu品位8.66%,Co品位0.05%,具有较高的回收价值。样品Ca、Mg元素含量较低,有利于降低浸出过程中的酸耗。样品中有害元素Mn含量极低,产出的料液更易于满足实际生产要求。

筛分结果表明,渣选硫化铜精矿-0.15 mm 粒级占比91.19%,-0.075 mm 粒级占比71.08%,-0.03 mm 粒级占比55.04%,试样粒度完全满足直接浸出要求。

1.2 试验设备与试剂

试验设备:F-2L 单层玻璃反应釜,变频控制搅拌机,101A-2B 电热鼓风干燥箱,METTLR TOLEDO 电子分析天平,SHB-III 循环水式真空,标准筛,FMS26 型电感耦合等离子光谱发生仪。

试验试剂:98%浓硫酸(工业纯),分析纯赤铁矿,分析纯磁铁矿,NF 磁铁矿,BKY1 赤铁矿,BKY2 赤铁矿,WLESEN 赤铁矿,PURE 赤铁矿,GYC 赤铁矿。

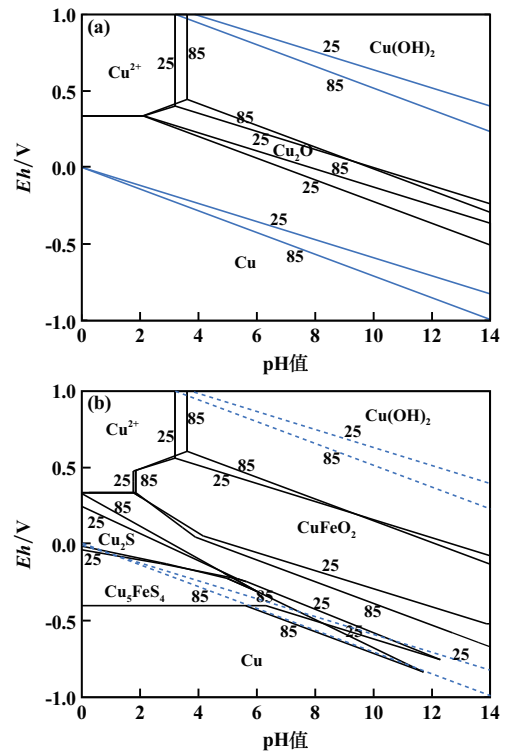
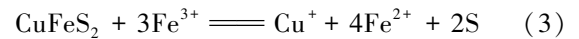
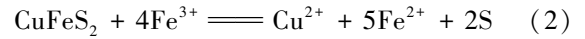
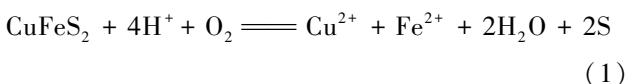
1.3 试验方法

取200 g 渣选硫化铜精矿于F-2L 单层玻璃反应釜中,加入适量三价铁粉和适量硫酸溶液,将单层玻璃反应釜放入油浴锅内,油浴加温至设定温度下进行铜浸出试验。浸出试验结束,固液分离后测定浸出渣中Cu含量,计算Cu浸出率。

1.4 试验原理

根据氧化还原反应原理,使用HSC-Chemistry 软件分别在25℃和85℃条件下,对Cu-H₂O和Cu-Fe-S-H₂O体系建立Eh-pH图,见图1。从图1中虚线标示位置可以看出,在以Fe³⁺为氧化剂的酸性溶液体系中,随着反应温度升高,反应生成的Cu²⁺浓度越高,浸出体系中铜的浸出率越高,这与铜浸出率随反应体系温度升高以及Cu²⁺/CuS增加而提高的试验结果相一致。

不同形态铜硫矿物可能发生如下化学反应^[15-16]:



(a) Cu-H₂O 体系; (b) Cu-Fe-S-H₂O 体系

图1 Cu-H₂O 和 Cu-Fe-S-H₂O 体系 Eh-pH 图

其中,CuFeS₂、CuFeO₂ 因难溶于硫酸,采用常规的硫酸浸出时,浸出率较低,但在饱和的Fe³⁺酸性溶液体系中,采用Fe³⁺为氧化剂可以有效加快Cu的浸出。

同时,从微生物浸出机理可知,细菌在浸出过程中使Fe²⁺氧化为Fe³⁺,Fe³⁺为矿物分解提供强氧化剂,使浸出介质保持高电位。硫酸铁浸出硫化铜体系中,溶液中Fe³⁺会与硫化铜矿作用,提高了硫化铜中铜浸出率。

2 试验结果及讨论

2.1 氧化剂用量

浸出剂硫酸质量浓度200 g/L、液固比6:1、浸出温度85℃、搅拌转速250 r/min、浸出时间6 h,不同氧化剂赤铁矿用量下渣选硫化铜精矿浸出结果见图2。由图2可知,渣选硫化铜精矿中铜浸出率随氧化剂赤铁矿用量增加而提高,赤铁矿用量13.4 g时,铜浸出率为67.05%;赤铁矿用量增加至40 g时,铜浸出率为97.76%;继续增加赤铁矿用量至50 g时,铜浸出率为97.79%,此时铜浸出率增加较小。因此,选择氧化剂赤铁矿加入量为40 g,即0.2 g/g_矿。

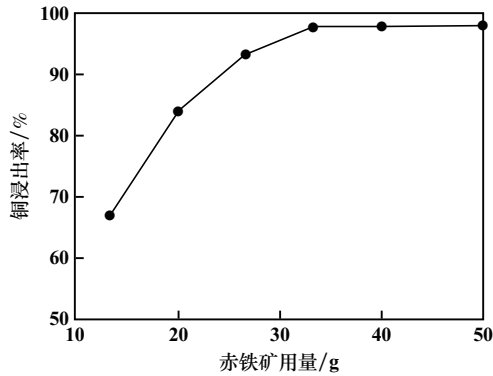


图2 氧化剂赤铁矿用量对铜浸出率的影响

2.2 浸出温度

氧化剂赤铁矿用量 $0.2 \text{ g/g}_{\text{矿}}$, 其他条件不变, 浸出温度对渣选硫化铜精矿铜浸出率的影响见图3。由图3可知, 浸出温度 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 铜浸出率为 60.62% ; 浸出温度 $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 铜浸出率为 97.92% ; 继续升高温度至 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 渣选硫化铜精矿中铜浸出率为 97.95% 。综合考虑, 确定浸出温度为 $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

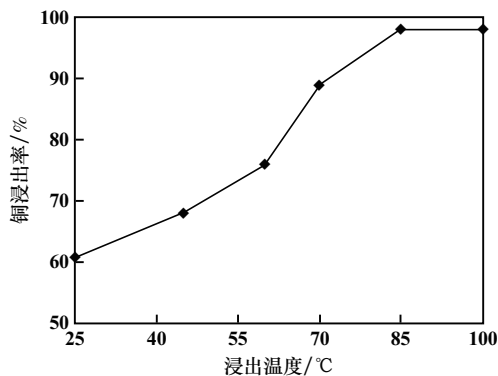


图3 浸出温度对铜浸出率的影响

2.3 浸出时间

浸出温度 $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 其他条件不变, 浸出时间对渣选硫化铜精矿铜浸出率的影响见图4。由图4可知, 渣选硫化铜精矿铜浸出率随浸出时间增加逐渐增大, 浸

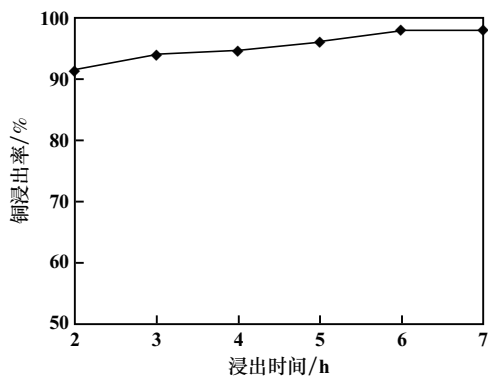


图4 浸出时间对铜浸出率的影响

出时间 2 h 时, 铜浸出率为 95.49% ; 浸出时间 4 h 时, 铜浸出率为 97.37% ; 浸出时间 6 h 时, 铜浸出率为 97.77% ; 继续增加浸出时间至 7 h 时, 铜浸出率为 97.86% , 浸出率变化较小。因此, 选定浸出时间为 6 h 。

2.4 液固比

浸出时间 6 h , 其他条件不变, 液固比对渣选硫化铜精矿铜浸出率的影响见图5。由图5可知, 渣选硫化铜精矿铜浸出率随着浸出体系液固比增加而增加。液固比 $2:1$ 时, 铜浸出率为 67.05% ; 液固比 $5:1$ 时, 铜浸出率为 97.67% 。因此, 选定液固比为 $5:1$ 。

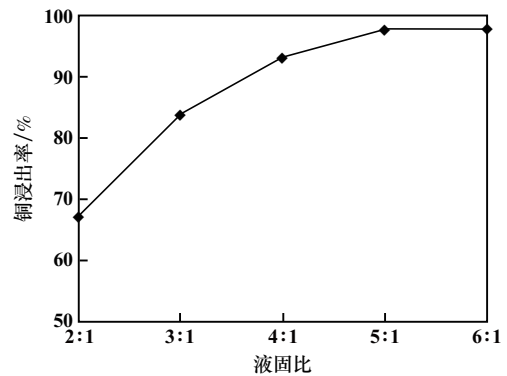


图5 液固比对铜浸出率的影响

2.5 初始硫酸浓度

液固比 $5:1$, 其他条件不变, 初始硫酸浓度对渣选硫化铜精矿铜浸出率的影响见图6。由图6可知, 渣选硫化铜精矿铜浸出率随初始硫酸浓度增加而提高, 硫酸浓度 200 g/L 时, 铜浸出率为 97.06% ; 继续提高硫酸浓度, 铜浸出率变化不大。因此, 选定初始硫酸浓度为 200 g/L 。

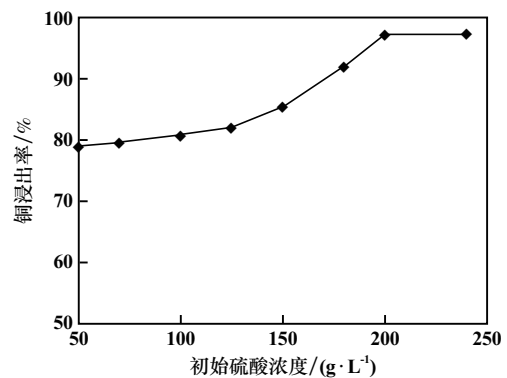


图6 初始硫酸浓度对铜浸出率的影响

2.6 优化条件下氧化剂验证试验

在条件试验基础上, 在氧化剂用量 $0.2 \text{ g/g}_{\text{矿}}$ 、浸出温度 $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、浸出时间 6 h 、液固比 $5:1$ 、初始硫酸浓度 200 g/L 条件下进行了不同氧化剂种类试验, 验证不同铁矿样对渣选硫化铜精矿的氧化浸出效果, 结果见表2。

表2 优化条件下不同氧化剂种类验证试验

氧化剂名称	氧化剂类型	纯度/%	铜品位/%		铜浸出率/%
			原矿	浸出渣	
BKY1	赤铁矿	92.08	8.66	0.43	96.42
BKY2	赤铁矿	92.12	8.66	0.40	96.81
PURE	赤铁矿	91.55	8.66	0.54	95.62
NF	磁铁矿	93.00	8.66	0.67	95.17
WLESEN	赤铁矿	84.84	8.66	1.14	90.95
GYC	赤铁矿	95.00	8.66	0.24	97.96

由表2可知,渣选硫化铜精矿中铜浸出率与氧化剂种类和纯度有关。优化试验条件下,BKY1、BKY2、PURE和GYC赤铁矿、NF磁铁矿都能较好地实现对渣选硫化铜精矿中铜的氧化浸出,铜浸出率均在95%以上,而WLESEN赤铁矿对渣选硫化铜精矿中铜的氧化浸出率较低。由此分析可得,三价铁化合物的纯度越高,铜氧化浸出效果越好。

3 结 论

1) 铁氧化加温酸浸是湿法冶金处理渣选硫化铜精矿回收金属铜的有效方法,其浸出过程受氧化剂用量、浸出温度、浸出时间、液固比、酸度和氧化剂纯度等因素控制。

2) 渣选硫化铜精矿加温氧化酸浸适宜浸出条件为:氧化剂赤铁矿用量 $0.2\text{ g/g}_{\text{矿}}$ 、浸出温度 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、浸出时间 6 h 、液固比 $5:1$ 、浸出剂硫酸浓度 200 g/L ,该条件下铜浸出率可达 97.96% 。

3) 赤铁矿和磁铁矿在酸浸体系中均有较好的氧化性,可实现低品位渣选硫化铜精矿中铜在中温条件下浸出,且三价铁化合物的纯度越高,铜氧化浸出效果越好。

参考文献:

[1] 高昭伟,曹成超,李耀山,等. 高钙型低品位铜矿酸性浸出动力学

(上接第143页)

- [9] 李仕雄,刘爱心. 铅电解过程中电解液质量在线监控的原理与实践[J]. 矿冶工程, 1998(3):51-53.
- [10] 刘德育,谭柱中. 铅电解采用新添加剂浅析[J]. 矿冶工程, 1992(3):43-46.
- [11] 杜英华,陈保国,贾洪斌. 由骨胶水解液中分离提取L-羟脯氨酸和L-脯氨酸的实验研究[J]. 内蒙古石油化工, 2002(3):16-18.
- [12] Rizvi H R, Khattak M J, Gallo A A. Rheological and mechanistic characteristics of Bone Glue modified asphalt binders[J]. Construction And Building Materials, 2015,88:64-73.
- [13] Bretanha C C, Zin G, Oliveira J V, et al. Improvement of tangential microfiltration of gelatin solution using a permanent magnetic field[J]. Journal of Food Science and Technology-Mysore, 2021,58(3):1093-1100.
- [14] 李欣雅. 改性活性炭对石化污水处理厂反渗透浓水有机物吸附去除特性研究[D]. 北京:北京化工大学, 2022.

研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(6):170-173.

- [2] 王子彪,何贵香,占焕武,等. 高铜铅冰铜氧压浸出[J]. 矿冶工程, 2022,42(6):122-126.
- [3] 王海北,李贺,王玉芳. 稀贵金属加压浸出技术现状及展望[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(6):1-9.
- [4] 王海北,蒋开喜,王玉芳,等. 重金属加压浸出技术现状及展望[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(9):1-11.
- [5] ZHENG Chaozhen, JIANG Kaixi, CAO Zhanmin, et al. Pressure leaching behaviors of copper-cobalt sulfide concentrate from Congo[J]. Separation and Purification Technology, 2023,309:123010.
- [6] 董伟丽,徐吉. 加压浸出技术在回收铜冶炼废渣有价金属中的应用[J]. 中国金属通报, 2022(5):27-29.
- [7] Seyrankaya Abdullah. Pressure leaching of copper slag flotation tailings in oxygenated sulfuric acid media[J]. ACS Omega, 2022,7(40):35562-35574.
- [8] 刘恒,游贵贤,段朝玉. 氯盐浸出硫化矿全湿法工艺的实践[J]. 四川有色金属, 1994(3):7-12.
- [9] D'yachenko A N, Kraidenko R I. Processing oxide-sulfide copper ores using ammonium chloride[J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2010,51(5):377-381.
- [10] 方建军,李艺芬,鲁相林,等. 低品位氧化铜矿石常温常压氨浸工艺影响因素研究与工业应用结果[J]. 矿冶工程, 2008(3):81-83.
- [11] 彭宇,肖发新,孙树臣,等. 高碱性脉石低品位氧化铜矿提铜研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2020,11(5):69-74.
- [12] 李小燕,张卫民,高曙光,等. 微生物浸矿技术在处理低品位铜矿中的现状及发展趋势[J]. 中国矿业, 2007,16(7):91-93.
- [13] 孟运生,郑英,刘辉,等. 微生物浸矿强化技术研究进展[J]. 湿法冶金, 2012,31(4):204-207.
- [14] 李晓晖,胡森,艾仙斌,等. 铁离子对土状铜矿中铜浸出影响研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(7):5-7.
- [15] 刘伟. 复杂硫化铜钴矿生物浸出机理及新工艺研究[D]. 沈阳:东北大学, 2015.
- [16] 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.

引用本文:王洪杰,刘杰,周宽达,等. 国外某渣选硫化铜精矿加温铁氧化酸浸试验研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(6):144-147.

- [15] 杨金月,杨晓英,郑正,等. 粉末活性炭强化澄清工艺去除水库原水有机物的研究[J]. 复旦学报(自然科学版), 2022,61(3):353-364.
- [16] 彭容秋. 铅锌冶金学[M]. 北京:科学出版社, 2003.
- [17] 夏中卫. 添加剂在柏兹法铅电解中的应用[J]. 湖南有色金属, 2003(4):20-23.
- [18] 朱若林,宋言,代泽宇,等. 骨胶和聚二硫二丙烷磺酸钠对厚电解铜箔性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2021,40(13):1027-1030.
- [19] Veilleux B, Lafront A M, Ghali E. Influence of gelatin on deposit morphology during copper electrorefining using scaled industrial cells[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2002,41(1):47-61.

引用本文:钟勇,高和欣,王文军,等. 骨胶对铅电解阴极行为的影响研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(6):139-143.