

某铜钴混合矿的直接浸出及选冶性能研究

王生普¹, 赵旭²

(1. 五矿有色金属股份有限公司, 北京 100089;

2. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160)

摘要:研究了采用氧化浸出法和还原浸出法直接浸出刚果(金)某铜钴混合矿中的 Cu、Co, 对比分析了 2 种方法 Cu、Co 浸出行为, 并进一步探讨了浮选—氧化浸出选冶联合法对铜、钴浸出率的提升效果。结果表明: 氧化浸出和还原浸出的 Cu 浸出率分别为 80% 和 70% 左右, Co 浸出率分别为 63% 和 57% 左右, 氧化浸出效果优于还原浸出; 通过采用浮选—氧化浸出选冶联合法, 闭路浮选精矿 Cu 和 Co 的品位分别为 16.84% 及 6.53%, Cu 和 Co 综合回收率分别为 91.71% 和 61.87%, 金属回收效果得到明显提升。

关键词:刚果(金); 铜钴混合矿; 氧化浸出法; 还原浸出法; 浮选; 铜; 钴

中图分类号:TF811; TF816 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2025)01-0025-07

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.01.004

铜和钴作为重要的战略金属和能源金属, 在工业和新能源领域应用广泛, 市场需求量持续增加。但随着高品质铜钴矿资源开采的逐渐深入, 该类资源的稀缺性日益凸显, 开采难度及成本亦随之增加^[1-5]。刚果(金)因拥有丰富的铜钴矿资源储量, 逐渐成为了关注的焦点。为了应对资源短缺的挑战, 并满足不断增长的市场需求, 高效开发其铜钴矿资源显得尤为重要。

刚果(金)的加丹加地区是全球最高品位铜钴资源矿区, 原矿储量大、品位高^[6-8]。该矿区的原矿主要分为氧化矿、硫化矿和硫氧混合矿, 不同类型矿床的矿物种类、品位和矿石性质存在明显差异^[9], 因此采用的处理工艺也不同: 氧化矿常采用湿法冶金工艺处理^[10-12], 即采用搅拌浸出—溶剂萃取—铜电积—钴沉淀工艺生产阴极铜, 钴作为副产品从低铜萃余液中回收; 硫化矿中铜钴含量相对较高, 直接酸浸的浸出率较低, 且酸耗和生产成本较高, 通常需先选矿得到硫化铜钴精矿, 再通过硫酸化焙烧、火法熔炼及加压浸出结合湿法工艺进行处理^[9]; 硫氧混合矿主要分为高钙和低钙混合铜钴矿, 由于其矿物组成复杂, 特别是高

钙混合铜钴矿中钙、镁含量较高, 如含有大量白云石等矿物时, 无法单独通过浸出或浮选工艺回收, 通常需采用先硫后氧浮选富集—直接浸出的选冶联合工艺处理^[13-15]。

刚果(金)某铜钴混合矿目前采用单段半自磨—搅拌浸出—萃取—电积工艺处理过渡型成矿带矿石(过渡带与混合矿带混合的区域, 酸溶铜与总铜比=0.2~0.5)。过渡带的铜矿物包括黄铜矿、铜蓝、辉铜矿、赤铜矿和自然铜, 且可能在浅表风化带中连续产出, 以铜蓝、辉铜矿最富集, 尤其在黑色页岩层内更为显著。混合矿带同时含有硫化型和氧化型铜矿石, 矿物以孔雀石、黄铜矿为主。为有效提高该类型矿石铜钴提取率, 降低生产成本, 试验采用直接浸出法和选冶联合法研究了氧化浸出和还原浸出对 Cu、Co 浸出行为的影响, 旨在为该铜钴矿资源的开发利用提供技术参考。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂及仪器

试验原料: 刚果(金)某铜钴混合矿山过渡矿

收稿日期: 2024-07-09

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC2904604)。

第一作者简介: 王生普(1979—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为有色金属矿冶。

带中的铜钴混合矿石,用球磨机湿磨至细度 P80 为 $-212\ \mu\text{m}$,过滤,烘干,化学多元素分析结果见表 1,矿物组成见表 2。原矿中有价金属为 Cu 和 Co,品位分别为 1.92%和 0.58%,非金属元素主要为 Si,质量分数为 23.87%,Ca 和 Mg 质量分数

合计达 11.20%。矿物主要为孔雀石、假孔雀石、硅孔雀石、辉铜矿、黄铜矿、铜蓝、褐铁矿、石英、绿泥石、白云母、高岭石和磷灰石等,其中铜矿物以孔雀石为主,钴矿物以水钴矿为主,脉石矿物主要为石英、绿泥石、白云母等。

表 1 原矿的化学多元素分析结果

Table 1 Analysis results of chemical multielement of raw ore

Cu	Co	S	Mg	Ca	K	Mn	Na	Al	Fe	Si
1.92	0.58	0.84	9.89	1.31	0.81	0.087	0.029	3.18	2.23	23.87

表 2 原矿的矿物组成及占比

Table 2 Mineral composition and proportion of raw ore

矿物名称	占比/%	矿物名称	占比/%
辉铜矿	0.02	石英	61.53
黄铜矿	0.02	白云母	6.95
自然铜	0.03	绿泥石	18.95
铜蓝	0.01	无定形碳	0.10
孔雀石	5.60	高岭石	1.83
假孔雀石	0.16	萤石	0.13
硅孔雀石	0.02	磷灰石	0.61
水钴矿	0.46	滑石	0.06
褐铁矿	2.38	菱镁矿	0.05

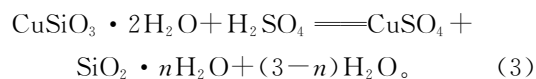
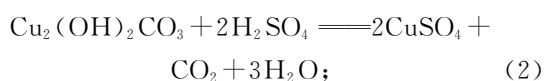
主要试剂:浓硫酸、无水硫酸镁、十八水合硫酸铝、七水合硫酸亚铁、焦亚硫酸钠等,均为分析纯,购自国药集团。

浸出剂的配制:配制成分为 10 g/L Mg、0.5 g/L Al、5 g/L H_2SO_4 的溶液作为氧化浸出剂;配制成分为 10 g/L Mg、0.5 g/L Al、5 g/L H_2SO_4 、2 g/L Fe 的溶液作为还原浸出剂。试验所用絮凝剂编号为 M10,使用时须配制成一定浓度的水溶液。

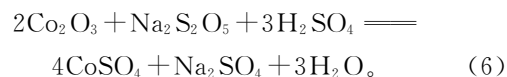
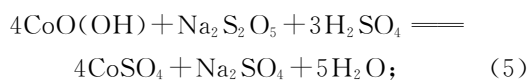
主要仪器:HH-2PT 数显恒温水浴锅;IKA RW 20 digital 顶置式机械搅拌器;PHS-3E pH 计;JA5000C 电子天平;IKA OVEN 125L 电热恒温鼓风干燥箱;HB-40B 耐腐蚀隔膜真空泵。

1.2 试验原理

在一定条件下以配制的硫酸溶液作为浸出剂,以孔雀石及硅孔雀石等矿物类型存在的铜氧化矿物大多能与酸反应生成铜离子而进入溶液中^[16-17]:



以水钴矿等矿石类型存在的三价钴氧化物在还原剂作用下被还原成二价钴,二价钴与硫酸反应生成易溶于水的硫酸钴^[18-20],试验采用焦亚硫酸钠作为还原剂,反应式如下:



1.3 试验方法

1)氧化浸出:将氧化浸出剂与铜钴混合矿样按照液固质量比 3 : 1 混合并放入 2 000 mL 烧杯中,再将烧杯置于 40 °C 恒温水浴锅中,通入空气,控制流量 2 L/min,同时开启搅拌,氧化浸出 6 h。

2)还原浸出:将还原浸出剂与铜钴混合矿样按照液固质量比 3 : 1 混合并放入 2 000 mL 烧杯中,加入还原剂焦亚硫酸钠将矿浆氧化还原电位(ORP)调至 300~350 mV。将烧杯置于 40 °C 恒温水浴锅中,同时开启搅拌,还原浸出 6 h。

氧化浸出和还原浸出过程中监测矿浆的 OPR 和 pH;反应完成后,固液分离,浸出液和浸出渣送分析;采用 ICP-OES 法测定浸出液中 Cu、Co 含量和浸出渣中的 Cu、Co 含量,计算铜、钴浸出率,均以渣计为准。

3)浸出矿浆固液分离:取定量矿浆,加入滤液将其稀释至指定浓度,加入配制好的絮凝剂,而这充分混合后倒入量筒中,观察上清液澄清情况,并记录沉降时间和界面高度。

2 试验结果与讨论

2.1 直接浸出试验

2.1.1 氧化浸出和还原浸出对 Cu、Co 浸出行为的影响

在液固质量比为 3 : 1,反应温度 40 °C,铜钴混合矿硫酸耗 105 kg/t 矿的试验条件下,考察氧化浸出和还原浸出对 Cu、Co 浸出行为的影响。不同浸出方法的 Cu 浸出率与及浸出渣中 Cu 质量分数如图 1 所示,Co 浸出率与及浸出渣中 Co 质量分数如图 2 所示。

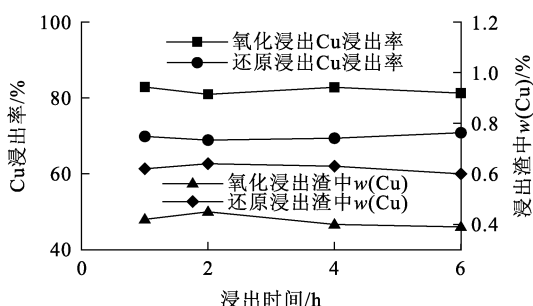


图 1 氧化浸出和还原浸出的 Cu 浸出率及浸出渣中 Cu 质量分数对比

Fig. 1 Comparisons of Cu leaching rate and Cu mass fraction in leaching residue between oxidation leaching method and reduction leaching method

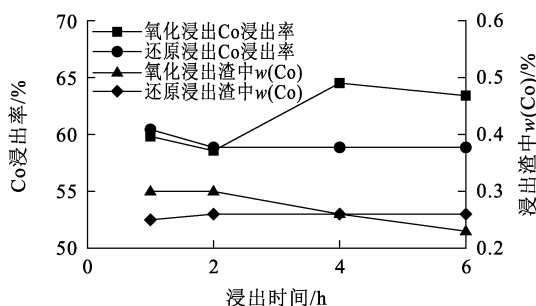


图 2 氧化浸出和还原浸出的 Co 浸出率及浸出渣中 Co 质量分数对比

Fig. 2 Comparisons of Co leaching rate and Co mass fraction in leaching residue between oxidation leaching method and reduction leaching method

由图 1 看出:在考察的浸出时间范围内,氧化浸出和还原浸出的 Cu 浸出率均无明显变化;氧化浸出的 Cu 浸出率稳定在 80%左右,说明矿石中含有 20%左右的硫化铜相,通过直接浸出法难以回收;还原浸出的 Cu 浸出率稳定在 70%左右,

氧化浸出渣和还原浸出的渣中 Cu 质量分数也较稳定,分别为 0.4%和 0.6%左右,说明氧化浸出效果明显高于还原浸出效果。

由图 2 看出:浸出 2 h 以内,氧化浸出和还原浸出的 Co 浸出率均呈小幅下降趋势,这是因为在浸出过程中,氧化还原电位和反应环境会随时间变化,导致钴的氧化还原态发生变化,影响钴的溶解度,导致其浸出率小幅下降;浸出 2~6 h,氧化浸出的 Co 浸出率先升高至 63.41%,之后略有下降,而还原浸出的 Co 浸出率稳定在 57%左右,比氧化浸出的 Co 浸出率低 6%左右,说明氧化浸出效果明显高于还原浸出效果,同时也说明矿石中三价钴占比不高,主要以硫化矿相形态存在,添加焦亚硫酸钠还原剂未能起到提升 Co 浸出率作用。

由图 1、2 看出:浸出时间对氧化浸出和还原浸出的 Cu、Co 浸出率影响并不明显;浸出 4 h 时,Cu 和 Co 浸出效果均较好,继续延长浸出时间,对提升 Cu 和 Co 浸出效果作用不大。综合考虑实际生产能耗,确定浸出时间以 4 h 为宜。

2.1.2 浸出矿浆的絮凝沉降

在浸出矿浆浓度为 12%条件下,考察絮凝剂用量对矿浆沉降速度、界面下降高度及上清液澄清效果的影响。絮凝沉降界面高度-时间关系曲线如图 3 所示。

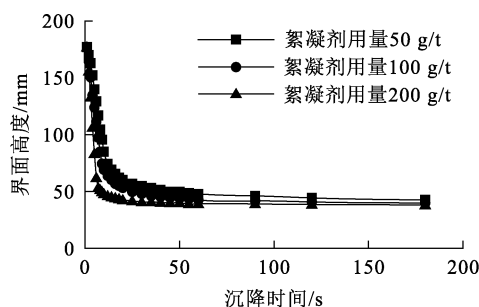


图 3 絮凝沉降界面的高度-时间关系曲线
Fig. 3 Height-time relationship curve of flocculation settling interface

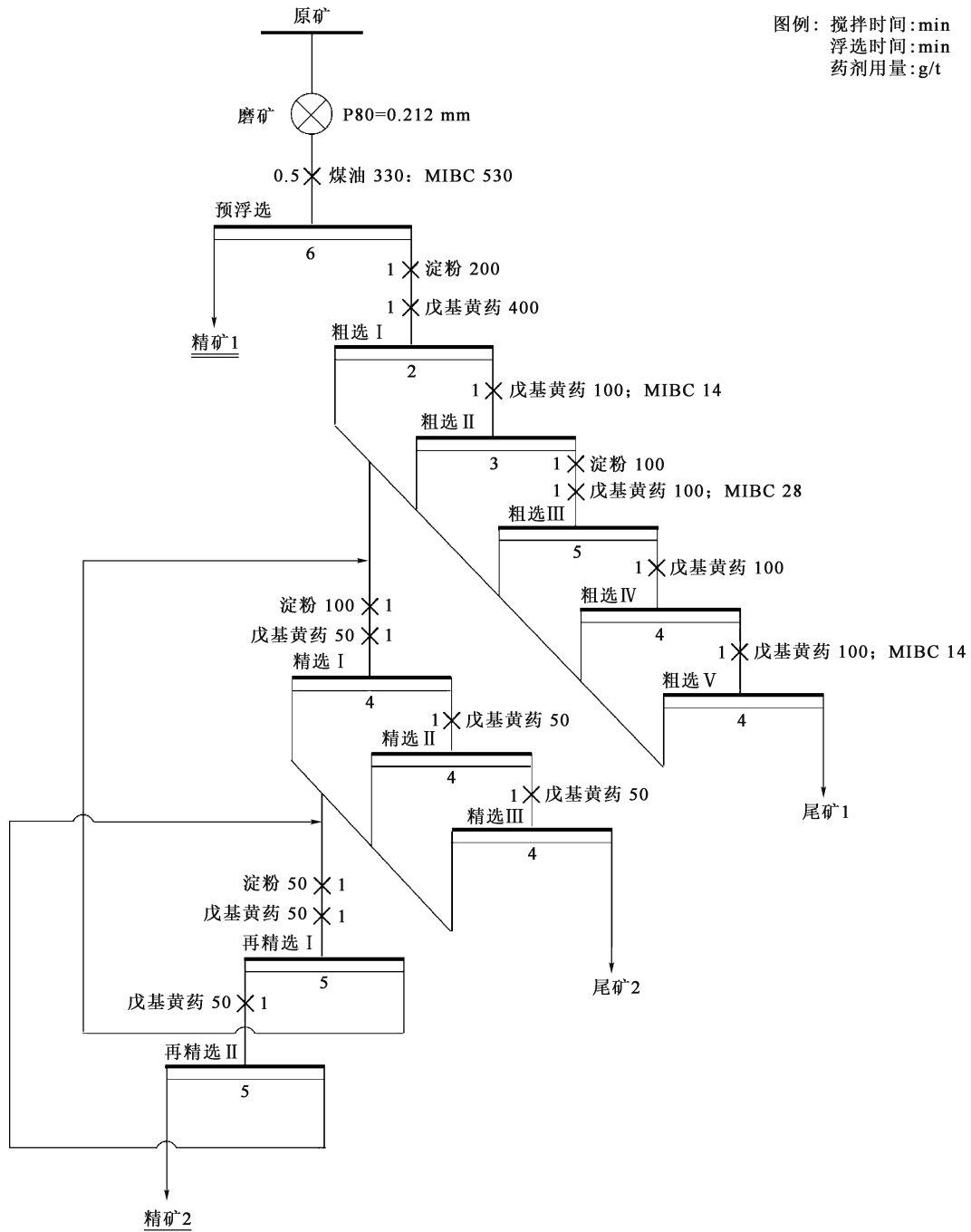
由图 3 看出:随絮凝剂用量增加,絮凝体沉降速度和液面澄清速度也随之加快;絮凝剂用量为 100 g/t 时,上清液清澈,底流浓度可达 51.56%;絮凝剂用量为 200 g/t 时,矿浆的絮凝沉降速度虽快,但过量的絮凝剂会在上清液中形成悬浮液,导致矿石颗粒被絮凝剂包裹,所形成的絮团较为

松散, 积聚大量水分, 无法及时排出, 使得底流浓度随絮凝剂用量增加而降低。综合考虑, 确定最佳絮凝剂用量为 100 g/t。

2.2 选冶联合试验

由于该矿石中部分铜以硫化物形式存在, 通过直接氧化浸出工艺难以回收这部分硫化铜资源, 因此选择选冶联合法进行处理。首先对矿石

进行浮选闭路试验, 流程包括磨矿, 通过预浮选得到精矿 1, 再经过 5 次粗选、3 次精选和 2 次再精选得到精矿 2, 具体工艺流程如图 5 所示, 闭路试验结果见表 3。可以看出: 精矿 1 的 Cu、Co 选矿回收率分别为 2.81%、1.88%, 精矿 2 的 Cu、Co 选矿回收率分别为 34.98%、43.18%。



图例: 搅拌时间:min
浮选时间:min
药剂用量:g/t

图 4 浮选闭路试验工艺流程
Fig. 4 Flow chart of flotation closed circuit test

表 3 浮选闭路试验结果
Table 3 Test results of flotation closed circuit

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Cu	Co	Cu	Co
精矿 1	5.36	0.99	0.21	2.81	1.88
精矿 2	3.93	16.84	6.53	34.98	43.18
尾矿 1	8.98	1.68	0.51	7.99	7.78
尾矿 2	81.73	1.25	0.34	54.22	47.16
原矿	100.00	1.89	0.59	100.00	100.00

在给矿质量 100 g、矿浆浓度 25%、液固质量比 3 : 1、添加硫酸调节矿浆 pH 为 1.3~1.5、浸出温度 40 ℃、浸出时间 4 h、空气流量 2 L/min 条件下对精矿 1、精选尾矿 2 及粗选尾矿 1 进行氧化浸出试验,结果见表 4。闭路试验的选冶综合回收率见表 5。可以看出:采用选冶联合法,Cu、Co 选冶综合回收率分别为 91.71%、61.87%,闭路浮选精矿中 Cu 和 Co 品位分别为 16.84% 及 6.53%。

表 4 闭路试验产品的氧化浸出试验结果
Table 4 Oxidation leaching test results of flotation closed circuit test products

产品名称	终点 pH	终点 Eh/mV	酸耗/(kg·t ⁻¹)	渣率/%	渣计浸出率/%	
					Cu	Co
精矿 1	1.41	479	66.25	94.81	55.08	53.95
尾矿 2	1.40	485	98.67	91.00	74.76	61.82
尾矿 1	1.39	645	108.40	94.70	90.76	27.30

表 5 闭路试验选冶综合回收率
Table 5 Comprehensive recovery rates of flotation closed circuit test

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%		选冶综合回收率/%	
		Cu	Co	Cu	Co	Cu	Co
精矿 1	5.36	0.99	0.21	2.81	1.88	1.55	1.01
精矿 2	3.93	16.84	6.53	34.98	43.18	34.98	43.18
尾矿 1	8.98	1.68	0.51	7.99	7.78	5.97	4.81
尾矿 2	81.73	1.25	0.34	54.22	47.16	49.21	12.87
原矿	100.00	1.89	0.59	100.00	100.00	91.71	61.87

3 结论

针对刚果(金)某铜钴混合矿进行氧化浸出和还原浸出,氧化浸出的 Cu、Co 浸出率比还原浸出的分别高 10% 和 6% 左右。通入空气有利于提高 Cu 浸出率,还原剂焦亚硫酸钠的加入对 Co 浸出率没有明显影响。铜钴混合矿石中含约 20% 的硫化铜,在氧化浸出条件下难以直接浸出,通过选冶联合法,Cu、Co 综合回收率可分别提升至 91.71%、61.87%,回收效果较好。下一步可研究通过多级循环浸出进一步提高 Cu 和 Co 回收率。

参考文献:

[1] 黄洁,邓思杨,马晓婷,等.全球铜产业发展现状与建议[J].现代矿业,2021,37(6):1-5.

HUANG Jie, DENG Siyang, MA Xiaoting, et al. Current situation of global copper industry development and suggestions [J]. Modern Mining, 2021, 37(6): 1-5.

[2] 袁小晶,马哲,王安建,等.中国钴供应链风险与控制力评价[J].地球学报,2023,44(2):351-360.

YUAN Xiaojing, MA Zhe, WANG Anjian, et al. Evaluation of risk and control of China's cobalt supply chain [J]. Acta Geoscientia Sinica, 2023, 44(2): 351-360.

[3] 杨玮,王倩,王刚.刚果(金)某氧化铜钴矿浸出试验研究[J].矿冶工程,2019,39(6):75-77.

YANG Wei, WANG Qian, WANG Gang. Leaching test of a copper-cobalt oxide ore in Congo (DRC) [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(6): 75-77.

[4] 黄铁熙,黄亚祥,文定强,等.刚果(金)硫化铜矿与水钴矿的联合浸出工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2017(10):28-31.

HUANG Tiexi, HUANG Yaxiang, WEN Dingqiang, et al. Study on combination leaching of copper sulphide ore and

- heterogenite in Congo (Kinshasa) [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2017(10):28-31.
- [5] 王刚. 从刚果(金)某低品位氧化铜钴矿石中浸出铜钴试验研究[J]. *湿法冶金*, 2023, 42(5):469-473.
WANG Gang. Leaching of copper and cobalt from a low grade copper-cobalt oxide ore in Congo (Kinshasa) [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2023, 42(5):469-473.
- [6] 李向前, 闫艳玲, 徐宪立. 刚果(金)加丹加省堪苏祁铜钴矿床铜钴矿物赋存状态研究[J]. *矿产与地质*, 2009, 23(3):253-257.
LI Xiangqian, YAN Yanling, XU Xianli. Occurrence of Cu-Co minerals of the Kansuki copper-cobalt deposit in the Katanga province, D. R. Congo [J]. *Mineral Resources and Geology*, 2009, 23(3):253-257.
- [7] 石玉臣, 张恩普, 张骄, 等. 刚果(金)某难处理氧化铜钴矿硫酸浸出试验研究[J]. *有色金属工程*, 2021, 11(5):45-51.
SHI Yuchen, ZHANG Enpu, ZHANG Jiao, et al. Experiment study on acid leaching of a refractory oxidized copper-cobalt ore in D. R. Congo [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2021, 11(5):45-51.
- [8] 王立刚, 张慧, 叶岳华, 等. 刚果(金)某难选铜钴矿选矿工艺技术研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2012(3):10-13.
WANG Ligang, ZHANG Hui, YE Yuehua, et al. The mineral processing technological research on a refractory copper-cobalt ore in R. D. Congo [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2012(3):10-13.
- [9] 余浔, 刘瑜. 刚果(金)地区超大型铜钴矿资源选冶工艺研究与实践[J]. *现代矿业*, 2024, 40(2):162-166.
YU Xun, LIU Yu. Research and practice of beneficiation-metallurgy combination process for super large copper-cobalt ore resources in Congo (DRC) area [J]. *Modern Mining*, 2024, 40(2):162-166.
- [10] 曹耀华, 王威, 刘红召, 等. 从某铜钴氧化矿石中浸出铜钴试验研究[J]. *湿法冶金*, 2020, 39(6):478-482.
CAO Yaohua, WANG Wei, LIU Hongzhao, et al. Leaching of copper and cobalt from copper-cobalt oxide ore [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2020, 39(6):478-482.
- [11] 刘妍, 官嘉辰, 姜超. 从刚果(金)某氧化矿中浸出铜、钴的试验研究[J]. *有色矿冶*, 2023, 39(6):29-33.
LIU Yan, GONG Jiachen, JIANG Chao. Experimental study on leaching copper and cobalt from an oxidized ore in Democratic Republic of Congo [J]. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 2023, 39(6):29-33.
- [12] 赵凯, 施帅, 邹晨杰, 等. 刚果(金)铜钴矿选冶工艺及联合处理方案研究[J]. *世界有色金属*, 2023(17):7-9.
ZHAO Kai, SHI Shuai, ZOU Chenjie, et al. Research on the beneficiation and smelting process and joint treatment plan of copper and cobalt ore in Congo (Kinshasa) [J]. *World Nonferrous Metals*, 2023(17):7-9.
- [13] 徐修生. 刚果(金)铜钴矿选矿典型工艺流程及案例[J]. *中国矿业*, 2021, 30(增刊2):286-289.
XU Xiusheng. Typical beneficiation flowsheet and case of copper-cobalt ore in D. R. Congo [J]. *China Mining Magazine*, 2021, 30(Sup. 2):286-289.
- [14] 卢道刚. 刚果(金)加丹加地区铜钴矿加工工艺现状及发展方向[J]. *世界有色金属*, 2009(7):72-75.
LU Daogang. Processing technology status and development direction of copper-cobalt ore in Katanga area, Democratic Republic of Congo [J]. *World Nonferrous Metals*, 2009(7):72-75.
- [15] 李辉, 于雪, 李杰, 等. 选冶联合工艺处理刚果(金)某铜尾矿试验研究[J]. *有色矿冶*, 2020, 36(4):26-30.
LI Hui, YU Xue, LI Jie, et al. Treatment of a copper mine tailings from Congo (DRC) by the combined process of beneficiation and metallurgy [J]. *Non-Ferrous Metals and Metallurgy*, 2020, 36(4):26-30.
- [16] 谢洪珍, 王梅君, 陈庆根, 等. 刚果(金)某铜钴矿酸浸实验研究[J]. *矿冶工程*, 2018, 38(6):116-118.
XIE Hongzhen, WANG Meijun, CHEN Qinggen, et al. Experimental study on acid leaching of copper-cobalt ore from Congo (Kinshasa) [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2018, 38(6):116-118.
- [17] 陈雄, 李亚新, 江源, 等. 刚果(金)某低品位氧化铜钴矿强化还原浸出试验研究[J]. *有色金属工程*, 2023, 13(6):66-72.
CHEN Xiong, LI Yaxin, JIANG Yuan, et al. Experimental study on enhanced reduction leaching of a low grade copper cobalt oxide from D. R. Congo [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2023, 13(6):66-72.
- [18] 田春友, 钟先林, 张晓峰, 等. 从刚果(金)铜钴氧化矿中还原酸浸铜和钴[J]. *湿法冶金*, 2021, 40(5):369-372.
TIAN Chunyou, ZHONG Xianlin, ZHANG Xiaofeng, et al. Leaching of copper and cobalt in copper-cobalt oxide ore from Congo (DRC) by reduction acid leaching process [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2021, 40(5):369-372.
- [19] 郭双华. 从某低品位氧化铜钴矿石中直接浸出铜钴[J]. *湿法冶金*, 2021, 40(3):190-192.
GUO Shuanghua. Direct leaching of copper and cobalt from a low-grade copper-cobalt oxide ore [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2021, 40(3):190-192.
- [20] 于文圣. 从刚果(金)某铜钴氧化矿石中直接还原浸出铜钴[J]. *湿法冶金*, 2019, 38(2):88-91.
YU Wensheng. Direct reduction leaching of copper and cobalt in oxide ore from Congo (Kinshasa) [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2019, 38(2):88-91.

Direct Leaching and Flotation-Leaching Performance of the Copper Cobalt Mixed Ore

WANG Shengpu¹, ZHAO Xu²

(1. *Minmetals Nonferrous Metals Co., Ltd., Beijing 100089, China;*

2. *BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China*)

Abstract: The direct leaching of Cu and Co from a copper-cobalt mixed ore in Congo (Kinshasa) by oxidation leaching method and reduction leaching method was studied. The leaching behavior of Cu and Co by the two methods was compared and analyzed. The effect of flotation—oxidation leaching on the leaching rate of copper and cobalt was further discussed. The results show that the leaching rates of Cu for oxidation and reduction leaching are about 80% and 70% respectively, and the leaching rates of Co are about 63% and 57% respectively, and the oxidation leaching effect is better than that of reduction leaching. By using the combined flotation—oxidation leaching process, the Cu and Co grades in closed-circuit flotation concentrates are 16.84% and 6.53%, respectively and the combined recovery rates of Cu and Co are 91.71% and 61.87%, respectively. The recovery effect of Cu and Co can be significantly improved.

Key words: Congo (Kinshasa); copper cobalt mixed ore; oxidation leaching method; reduction leaching method; flotation; Cu; Co