

某难处理结合氧化铜矿石提取铜试验研究

王 祥^{1,2}, 牛芳银^{1,2}, 康 敏^{1,2}, 王勇海^{1,2}, 万宏民^{1,2}, 郭彩莲^{1,2}

(1. 西安西北有色地质研究院有限公司, 陕西 西安 710055;
2. 陕西省矿产资源综合利用工程技术研究中心, 陕西 西安 710055)

摘要:研究了采用焙烧—酸浸工艺从难处理结合铜氧化铜矿中提取铜,考察了焙烧与浸出条件对铜浸出率的影响。结果表明:在磨矿细度—200 目占比 70%、焙烧温度 850 °C、焙烧时间 1 h、煤添加量 8%、液固体积质量比 2/1、H₂SO₄ 浓度 15%、浸出温度 60 °C、浸出时间 3 h 的最佳焙烧—浸出工艺条件下,铜浸出率可达 91.03%。该工艺能从难处理结合铜氧化铜矿中经济高效提取铜,具有一定推广应用价值。

关键词:结合氧化铜矿石;铜;焙烧;浸出;煤;硫酸

中图分类号:TF803.21;TF811

文献标识码:A

文章编号:1009-2617(2025)04-0497-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.04.009

铜作为重要的金属资源之一,应用领域非常广泛,涵盖电力、电子、建筑、交通、机械、轻工等多个行业。尤其在电力和电子工业中,铜凭借其高导电性和导热性,发挥着重要作用^[1-3]。铜矿主要分为硫化铜矿和氧化铜矿,而以氧化铜矿为原料提取的铜产量较高,占世界总产量的 25%。目前,从氧化铜精矿中提取铜多采用酸浸—萃取—反萃—电积工艺流程处理^[4-5];但随着氧化铜矿石开采品位不断降低,难处理矿石比例不断增加,直接造成提取成本不断上升^[6-7]。因此,探索一种能高效经济地从此类难处理氧化铜矿石中提取铜的途径具有重要意义。

赞比亚露露矿区铜矿的矿物存在形式主要为绿磷铁铜矿,其含量较高,矿物嵌布粒度细,矿泥含量大,属于一种难处理的结合氧化铜矿石^[8],采用单一的湿法冶金工艺难以达到理想的铜提取效果。因此,试验研究采用煤焙烧—酸浸工艺从该难处理结合氧化铜矿石中提取铜,考察了各因素对焙烧和浸出的影响,以期为难处理结合氧化铜矿提取铜提供一种高效且经济的方法。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂及设备

难处理结合氧化铜矿石样品取自于赞比亚露

露矿区,磨矿后过 200 目筛。样品的化学成分分析结果见表 1,矿物组成及占比见表 2,主要含铜矿物的成分与嵌布特征如图 1、2 所示,铜的物相分析结果见表 3,粒度分析结果见表 4。

表 1 矿石的化学分析结果

Table 1 Chemical analysis results of ore %							
Cu	Pb	Zn	Mo	Co	WO ₃	Ni	P
2.90	0.020	0.008	0.017	0.039	0.030	0.016	4.28
Bi	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	ΣFe	S	SiO ₂
0.052	0.797	0.053	0.138	0.219	38.50	0.55	18.80
Al ₂ O ₃	MnO	Au*	Ag*	As	TiO ₂	烧失量	
5.51	0.31	0.16	45.23	0.051	0.80	10.22	

*. 单位为 10⁻⁶。

表 2 矿石的矿物组成及占比

Table 2 Mineral composition and proportion of ore			
矿物名称	占比/%	矿物名称	占比/%
石英	15~16	含铁铜矿	15~20
绢云母~白云母	7~8	绿松石	3~5
白云石	0.5	斑铜矿	微量
绿泥石	1~2	黄铜矿	0.1~0.2
褐铁矿	45~48	黄铁矿	0.2~0.5
磁赤铁矿	5	毒砂	微量
蚀变钛铁矿	1~2	磁黄铁矿	微量

收稿日期:2025-01-07

第一作者简介:王祥(1974—),男,本科,高级工程师,主要研究方向为矿物加工和湿法冶金。

由表 2 可知:原矿的矿物组成较简单,矿石矿物以含铁铜矿、褐铁矿为主,此外还有少量的绿松石、磁赤铁矿、钛铁矿、黄铜矿、斑铜矿、毒砂、磁黄铁矿、蚀变钛铁矿;脉石矿物主要为石英,其次是绢云母-白云母,以及少量对白云石、绿泥石。

含铁铜矿是矿石中的主要含铜矿物,粒度介于 0.01~0.7 mm 之间。主要呈团块状集合体分布,与褐铁矿紧密共生,其中可见少量丝脉状、叶片状褐铁矿,如图 1 所示;其次呈条纹状分布,与褐铁矿、石英紧密共生,如图 2(a)所示;少量呈多孔状集合体分布,与细粒胶状褐铁矿紧密共生,如图 2(b)所示。

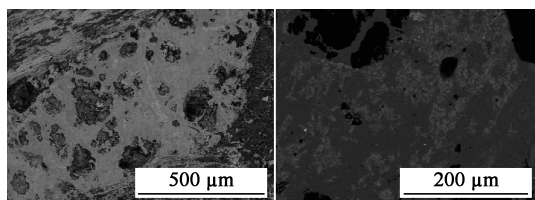
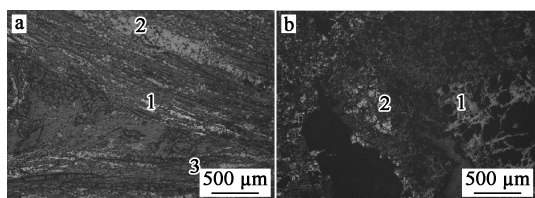


图 1 含铁铜矿的 SEM 分析结果

Fig. 1 SEM electronic images of iron-bearing copper ore



a—条纹状分布;b—多孔状集合体分布。
1—褐铁矿;2—含铁铜矿;3—石英。

图 2 含铁铜矿的显微镜下特征

Fig. 2 Microscopic characteristics of iron-bearing copper ore

表 3 原矿中铜物相的分析结果

Table 3 Analysis results of copper phase of raw ore

物相名称	$w_B/\%$	占比/ $\%$
自由氧化铜	0.25	8.65
硫化铜	0.04	1.38
结合氧化铜	2.60	89.97
合计	2.89	100.00

由表 3 可知:矿石中的铜以结合相为主,占 89.97%。结合岩矿鉴定和岩矿测试等手段,确定

铜是以磷酸盐形式存在。物相分析结果表明,绿磷铁铜矿以结合氧化铜形式存在。

表 4 -200 目占比 70% 的原矿的粒度筛析结果

Table 4 Sieve analysis results of ore with -200 mesh size accounting for 70%

粒度/mm	产率/ $\%$	品位/ $\%$	分布率/ $\%$
+0.074	28.50	3.14	30.67
-0.074+0.038	19.50	2.96	19.78
-0.038+0.019	17.50	2.86	17.15
-0.019+0.010	9.50	2.61	8.50
-0.010	25.00	2.79	23.90
合计	100.00	2.92	100.00

由表 4 可知:-0.01 mm 粒度产率达 25%,说明矿石的泥化现象严重。

主要试剂:煤、硫酸(98%),试验用水为自来水。

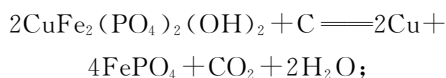
主要仪器设备:圆盘团球机(ZL5)、pH 计(PHSJ-3F)、坩埚、鼓风电热恒温干燥箱(PT-TRX-24PT)、烧杯、磁力搅拌器(JJ-1)、抽滤瓶(GG-17 2500 mL)、马弗炉等(SG-XL)。

1.2 试验原理与方法

因试验用矿石属于高结合相的氧化铜矿石,不宜选用浮选、重选、磁选等机械选矿法处理;另外矿石中含铜矿物性质较稳定,用常规酸浸和碱浸处理效果也不佳。因此试验选用预处理—酸浸处理工艺,以期经济高效浸出铜。经与委托方协商并结合赞比亚当地实际情况,确定以添加剂焙烧预处理—酸浸工艺进行试验。

1.2.1 试验原理

在难处理铜矿石样品中加入煤,通过高温焙烧可破坏矿石结构,将其中的结合氧化铜还原为单质铜,进而使铜更易被硫酸浸出。焙烧—浸出过程中发生的化学反应如下:



1.2.2 试验方法

1) 焙烧试验

取原矿样品 100 g,加入一定量煤混匀,边加水边团球(4~6 mm);将团好的球放入干燥箱烘干后,再放入马弗炉中于一定温度下焙烧;焙烧结

束后取出称重,取样送检测分析,剩余样品以备浸出试验用。

2) 浸出试验

取焙砂 50 g,加水 and 硫酸,之后通过水浴加热,开启搅拌进行浸出。待浸出结束后,将浆料进行过滤并洗涤 3 次,得浸出液和浸出渣。将浸出渣烘干后取样,采用火焰原子吸收光谱法测定其中铜含量^[9],并按照下式计算铜浸出率 η (以渣计)。

$$\eta = \left(1 - \frac{m_2 w_2}{m_1 w_1}\right) \times 100\%$$

式中: m_1 —焙砂质量, g; w_1 —焙砂中铜质量分数, %; m_2 —浸出渣质量, g; w_2 —浸出渣中铜质量分数, %。

2 试验结果与讨论

2.1 焙烧条件试验

2.1.1 磨矿细度对铜浸出率的影响

在焙烧温度 850 °C、煤添加量 8% (相对焙砂质量) 条件下焙烧 1 h, 再将焙砂在温度 90 °C、液固体积质量比 2/1 条件下浸出 2 h, 考察磨矿细度对铜浸出率的影响, 试验结果如图 3 所示。

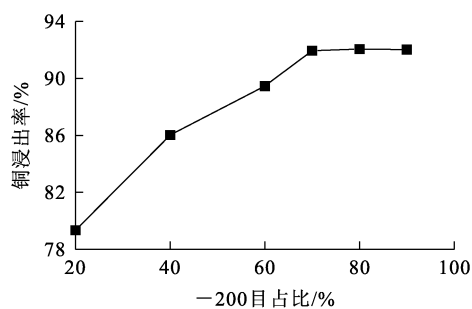


图 3 磨矿细度对铜浸出率的影响

Fig. 3 Effect of different grinding fineness on leaching rate of Cu

由图 3 可知: 随磨矿细度增大, Cu 浸出率也随之提高, 这是因为铜主要分布在细粒级中; 磨矿细度 -200 目占比超过 70% 时, Cu 浸出率变化不大。考虑现场实施性及经济可行性, 确定磨矿细度以 -200 目占比 70% 为宜。

2.1.2 焙烧温度对铜浸出率的影响

在磨矿细度 -200 目占比 70%、煤添加量 8% 条件下焙烧 1 h, 再将焙砂在温度 90 °C、液固

体积质量比 2/1 条件下浸出 2 h, 考察焙烧温度对铜浸出率的影响, 试验结果如图 4 所示。

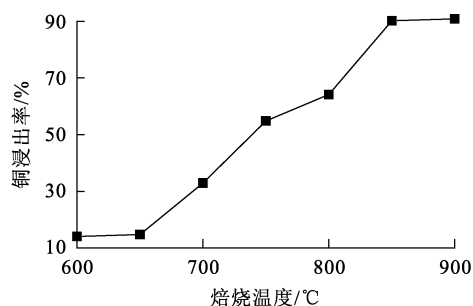


图 4 焙烧温度对铜浸出率的影响

Fig. 4 Effect of roasting temperature on leaching rate of Cu

由图 4 可知, 随焙烧温度升高, 铜浸出率升高: 焙烧温度不超过 800 °C 时, 绿磷铁铜矿结构无法被破坏, 导致铜浸出率较低; 焙烧温度升至 850 °C 时, 铜浸出率为 80.05%; 继续升温至 900 °C, 铜浸出率升高幅度很小, 仅比 850 °C 时高 1.29%。综合考虑能耗及生产成本, 确定焙烧温度以 850 °C 为宜。

2.1.3 焙烧时间对铜浸出率的影响

在焙烧温度 850 °C、矿石粒度 -200 目占比 70%、煤添加量 8% 条件下焙烧; 再将焙砂在温度 90 °C 下、液固体积质量比 2/1 浸出 2 h, 考察焙烧时间对铜浸出率的影响, 试验结果如图 5 所示。

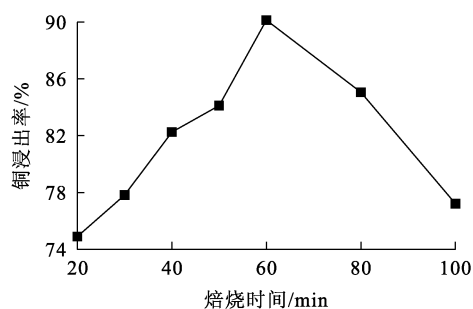


图 5 焙烧时间对铜浸出率的影响

Fig. 5 Effect of roasting time on leaching rate of Cu

由图 5 可知: 随焙烧时间延长, 铜浸出率先升高后降低; 焙烧时间超过 60 min 后, 再继续延长焙烧时间, 铜浸出率逐步降低, 主要是因为焙烧时间过长会出现过烧现象。综合考虑, 确定焙烧时间以 60 min 为宜。

2.1.4 煤添加量对铜浸出率的影响

在焙烧温度 850 °C、原矿粒度 -200 目占比 70%、添加煤焙烧 1 h; 再将焙砂在温度 90 °C 下、液固体积质量比 2/1 浸出 2 h, 考察煤添加量对铜浸出率的影响, 试验结果如图 6 所示。

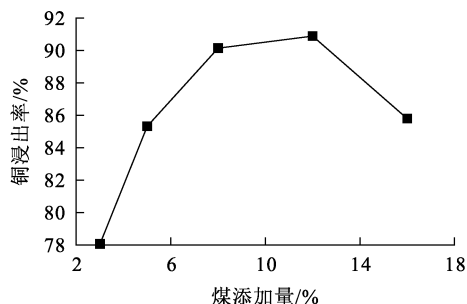


图 6 煤添加量对铜浸出率的影响

Fig. 6 Effect of coal dosage on leaching rate of Cu

由图 6 可知, 随煤添加量增加, 铜浸出率先升高后降低: 煤添加量为 8% 时, 铜浸出率达 90.14%; 继续增加煤添加量至 12%, 铜浸出率仅增加 0.74%; 之后随煤添加量继续增加, 铜浸出率降低, 这主要是因为过量的煤会生成二氧化碳, 阻碍反应进行。综合考虑, 确定煤添加量以 8% 为宜。

2.2 浸出条件试验

综上, 确定最佳焙烧条件为: 磨矿细度 -200 目占比 70%, 焙烧温度 850 °C, 焙烧时间 1 h, 煤添加量 8%。将该条件下所得焙砂加入硫酸进行铜浸出试验, 考察相关因素对浸出的影响。

2.2.1 液固体积质量比对铜浸出率的影响

液固体积质量比是决定浸出剂浓度的重要因素, 对浸出效果有重要影响。在硫酸用量 15% (相对焙砂质量, 下同)、浸出温度 60 °C、浸出时间 3 h 条件下, 考察液固体积质量比对铜浸出率的影响, 试验结果如图 7 所示。可知: 随液固体积质量比增大, 铜浸出率呈先升高后降低趋势。这是因为液固体积质量比过低时, 矿浆浓度变大, 传质速度降低, 抑制浸出反应进行, 导致铜浸出率较低; 但液固体积质量比过大时, 浸出剂浓度较低, 可能无法满足浸出所需条件, 也会导致铜浸出率下降。综合考虑, 试验选择最佳液固体积质量比为 2/1。

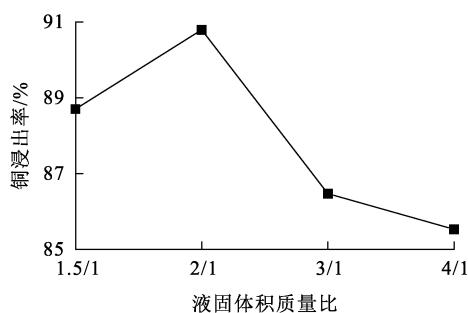


图 7 液固体积质量比对铜浸出率的影响

Fig. 7 Effect of liquid volume to solid mass ratio on leaching rate of Cu

2.2.2 硫酸用量的对铜浸出率的影响

浸出难处理氧化矿时, 硫酸用量是影响铜浸出速率的重要因素。在浸出温度 60 °C、液固体积质量比 2/1、浸出时间 3 h 条件下, 考察硫酸用量对铜浸出率的影响, 试验结果如图 8 所示。

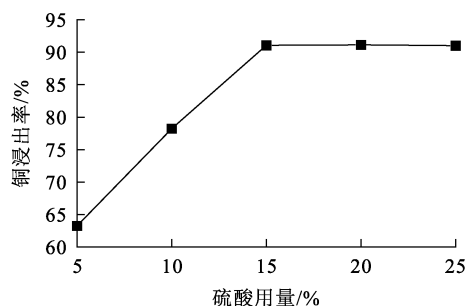


图 8 硫酸用量对铜浸出率的影响

Fig. 8 Effect of sulfuric acid dosage on leaching rate of Cu

由图 8 可知, 随硫酸用量增大, 铜浸出率先升高后趋于稳: 硫酸用量增至 15% 时, 铜浸出率达 91.07%; 再继续增大硫酸用量, 铜浸出率保持平稳, 无明显变化。但考虑到硫酸用量过大会将矿石中杂质引入至浸出液中, 造成后续净化困难。因此, 试验选择最佳硫酸用量为 15%。

2.2.3 浸出温度对铜浸出率的影响

浸出温度对反应的速率和扩散速率产生重要影响。在硫酸用量 15%、液固体积质量比 2/1、浸出时间 3 h 条件下, 考察浸出温度对铜浸出率的影响, 试验结果如图 9 所示。

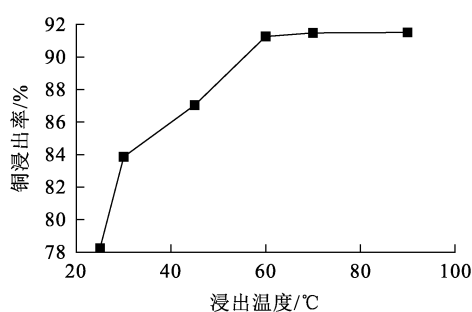


图 9 浸出温度对铜浸出率的影响

Fig. 9 Effect of leaching temperature on leaching rate of Cu

由图 9 可知:铜浸出率随浸出温度升高先升高,当浸出温度超过 60 °C 后变化不明显。这是因为矿物内部化学键在高温条件下易被破坏,使动能大于等于活化能的分子数目增多。因此,试验选择最佳浸出温度为 60 °C。

2.2.4 浸出时间对铜浸出率的影响

浸出时间在一定程度上能够反映铜浸出完成程度,是浸出反应的重要影响因素。在硫酸用量 15%、浸出温度 60 °C、液固体积质量比 2/1 条件下,考察浸出时间对铜浸出率的影响,试验结果如图 10 所示。

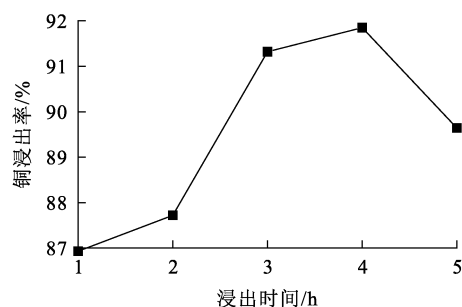


图 10 浸出时间对铜浸出率的影响

Fig. 10 Effect of leaching time on leaching rate of Cu

由图 10 可知:浸出时间 3 h 内,铜浸出率随时间延长而升高;浸出 3 h 时,铜浸出率升至 91.32%;继续延长浸出时间,铜浸出率反而在小幅升高后呈下降趋势,这主要是因为浸出时间过长会使矿物表面形成沟流,影响溶液渗透速度,进而导致浸出率降低。考虑到浸出时间越长,矿石中杂质离子越易被浸出,造成后续分离除杂困难,因此,试验选择最佳浸出时间为 3 h。

2.3 综合条件试验

通过焙烧与浸出的条件试验确定最佳工艺参数为:煤添加量 8%,焙烧温度 850 °C,焙烧时间 1 h,液固体积质量 2/1,硫酸用量 15%,浸出温度 60 °C,浸出时间 3 h。为考察该工艺的稳定性与可行性,在最佳条件下对铜矿进行 3 组平行试验。试验结果见表 5。3 组平行试验铜的浸出率基本变化不大,平均浸出率为 91.03%,说明该工艺可行性好,浸出效果较好。

表 5 综合条件试验结果

Table 5 Results of comprehensive condition test

试验序号	渣率/%	渣中 $w(\text{铜})/\%$	铜浸出率/%
1	49.05	0.54	90.87
2	49.73	0.51	91.25
3	49.48	0.53	90.96
平均	49.05	0.54	91.03

3 结论

赞比亚露露矿区的铜矿的主要存在形式为绿磷铁铜矿,矿石中的铜以结合相为主,占 89.97%,属于一种难处理的结合氧化铜矿石,采用常规工艺浸出时,铜难以达到满意效果。但采用煤焙烧—硫酸浸出工艺可从中高效提取铜,在煤添加量 8%、焙烧温度 850 °C、焙烧时间 1 h、液固体积质量比 2/1、硫酸用量 15%、浸出温度 60 °C、浸出时间 3 h 最佳工艺条件下,铜浸出率可达 91.03%,浸出效果较好。该工艺稳定,与常规工艺相比具有一定优势,有一定推广应用价值。

参考文献:

- [1] 陈琳. 世界铜应用的新观察[J]. 中国有色金属, 2024(15): 42-43.
CHEN Lin. New observations on copper application in the world[J]. China Nonferrous Metals, 2024(15): 42-43.
- [2] HAO J P, ZHANG Y J, LI N, et al. Synergetic effect enabling high thermal conductivity in Cu/diamond composite [J]. Diamond & Related Materials, 2023, 138. DOI: 10.1016/j.diamond.2023.110213.
- [3] CHEN K, LENG X S, ZHAO R, et al. Progress in the copper-based diamond composites for thermal conductivity applications [J]. Crystals, 2023, 13. DOI: 10.3390/cryst13060906.
- [4] 贾云芝. 酸浸-萃取-电积法从氧化铜矿中提取铜的研究[J].

- 云南冶金,1997,26(6):35-41.
- JIA Yunzhi. Study on extraction of copper from copper oxide ore by acid leaching-extraction-electrowinning method [J]. Yunnan Metallurgy,1997,26(6):35-41.
- [5] 王红梅,刘四清,孙景敏,等. 云南某地氧化铜矿的浸出试验研究[J]. 矿冶,2008,17(1):50-52.
- WANG Hongmei,LIU Siqing,SUN Jingmin,et al. Study on leaching test of oxidised copper ore in Yunnan[J]. Mining and Metallurgy,2008,17(1):50-52.
- [6] 李光英. 某锡铜共生硫化矿选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2022(4):98-104.
- LI Guangying. Experimental study on mineral processing of a Sn-Cu symbiotic sulfide ore[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section),2022(4):98-104.
- [7] 魏转花,岳涛,黄雄,等. 西藏某低品位含金复杂难选铜矿选矿工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分),2023(3):116-121.
- WEI Zhuanhua,YUE Tao,HUANG Xiong. Study on mineral processing technology of a low-grade complex refractory gold-bearing copper ore in Tibet[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2023(3):116-121.
- [8] 孔令采,李正要,赞比亚某铜矿石工艺矿物学研究[J]. 金属矿山,2015,44(1):72-76.
- KONG Lingcai,LI Zhengyao. Study on process mineralogy for a copper ore in zambia[J]. Metal Mine,2015,44(1):72-76.
- [9] 董燕,刘倩倩,马绪丽,等. 如何快速选择检测矿石中铜含量的分析方法[J]. 山东化工,2024,53(6):146-148.
- DONG Yan,LIU Qianqian,MA Xuli,et al. How to quickly choose an analytical method to detect copper content in ores [J]. Shandong Chemical Industry,2024,53(6):146-148.

Extraction of Copper from Refractory Combined Copper Oxide Ore

WANG Xiang^{1,2}, NIU Fangyin^{1,2}, KANG Min^{1,2}, WANG Yonghai^{1,2}, WAN Hongmin^{1,2}, GUO Cailian^{1,2}

(1. Xi'an Northwest Nonferrous Geological Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China;

2. Shaanxi Engineering and Technology Research Center for Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Xi'an 710054, China)

Abstract: Extraction of copper from refractory copper oxide ore using a roasting—acid leaching process was investigated. The effects of roasting and leaching conditions on the copper leaching rate were examined. The results show that under the optimal conditions of —200 mesh grinding fineness of 70%, roasting temperature of 850 °C, roasting time of 1 h, coal addition of 8%, liquid volume to solid mass ratio of 2/1, H₂SO₄ concentration of 15%, leaching temperature of 60 °C and leaching time of 3 h, the copper leaching rate can reach 91.03%. The process is demonstrated to be economically efficient for extracting copper from refractory copper oxide ore and is considered to have potential for broader application.

Key words: combined copper oxide ore; copper; roasting; leaching; coal; sulphuric acid