

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2020.05.016

预浸出对高杂质硫化铜精矿杂质脱除的影响

施友富¹ 张正阳² 杨永强² 孙留根²

(1. 中国有色金属建设股份有限公司, 北京 100029;

2. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160)

摘 要: 针对采用硫酸化焙烧—浸出—直接电积工艺处理高杂质硫化铜精矿时, 杂质含量高, 不能满足电积工艺要求的问题, 通过在该工艺之前增加预浸出工序, 预先脱除精矿中的部分主要杂质, 避免或减少杂质对后续工序的影响。采用正交试验法研究了预浸过程中酸矿比、温度、时间和液固比对杂质 Cu、Co、Fe、Mn 浸出率的影响。在此基础上, 采用单因素试验法进一步优化了工艺参数条件。结果表明, 增加预浸出可以使焙砂浸出液中影响铜电积的主要杂质元素 Fe、Mn、Co 等含量降低, 铜的整体浸出率增加; 预浸出过程酸矿比对杂质元素浸出率的影响最大; 较优预浸出工艺条件为: 酸矿比 0.4 : 1、温度 50 ℃、时间 2 h、液固比 3 : 1 时, Cu 的最终浸出率超过 99%, 焙砂浸出液中 Fe、Mn 含量分别为 0.15 g/L 和 0.005 g/L。

关键词: 硫化铜; 预浸出; 预除杂; 酸矿比

中图分类号: TF811

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2020)05-0084-05

Effect of pre-leaching on impurity removal of high impurity copper sulfide concentrate

SHI You-fu¹ ZHANG Zheng-yang² YANG Yong-qiang² SUN Liu-gen²

(1. China Nonferrous Metal Industry's Foreign Engineering and Construction Co. Ltd., Beijing 100029, China;

2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: In view of the problem that the content of impurities in high impurity copper sulfide concentrate cannot meet the requirements of electrowinning process when sulfuric acid roasting leaching direct electrowinning process is adopted, some main impurities in the concentrate are removed in advance by adding pre-leaching process before the process, so as to avoid or reduce the influence of impurities on the subsequent process. The effects of acid ore ratio, temperature, time and liquid solid ratio on the leaching rate of impurities Cu, Co, Fe and Mn were studied by orthogonal test. On this basis, the single factor test method was used to further optimize the process parameters. The results showed that with the increase of pre-leaching, the contents of main impurity elements such as Fe, Mn, Co, which affect copper electrowinning in calcine leaching solution can be reduced, and the overall leaching rate of copper can be increased; the acid ore ratio has the greatest influence on the leaching rate of impurity elements in the pre-leaching process. The optimum pre-leaching conditions are as follows: acid ore ratio 0.4 : 1, temperature 50 ℃, time 2 h, liquid solid ratio 3 : 1, the final leaching rate of Cu is more than 99%, and the contents of Fe and Mn in calcine leaching solution are 0.15 g/L and 0.005 g/L, respectively.

Key words: copper sulfide; pre-leaching; removing impurities; acid ore ratio

随着我国经济的快速发展, 对铜的需求量越来越

高。硫化铜矿是世界铜资源最主要来源之一, 其处理工艺主要有火法造锍熔炼、直接加压湿法浸出、硫酸化焙烧(氧化焙烧)—浸出。全球目前约有 75% 的铜采用造锍—冰铜吹炼—火法精炼—电解的

收稿日期: 2020-08-04

第一作者: 施友富, 高级工程师, 从事有色金属冶金提取技术研究。E-mail: shiyoufu@nfc-china.com

火法炼铜工艺，但传统的火法炼铜工艺逐渐显露出诸多不足。首先，随着矿石的开采，高品位铜矿逐渐减少，低品位硫化矿、氧化矿、尾矿将成为炼铜的主要资源，如果将贫矿进行选矿使其符合火法要求，成本将大幅度提高，经济上不合理^[1-6]。其次，传统火法工艺都在不同程度上存在 SO_2 对大气污染的问题。加压浸出需要相对较高的温度和压力，对设备要求高。采用硫酸化焙烧可将硫化铜矿中的铜转变为金属硫酸盐，再利用酸浸出焙烧料中的铜是一种可行且有效的铜冶金方法，但直接硫酸化焙烧，后续浸出液中杂质 Fe、Mn 等元素含量较高，不能达到铜电积的要求。如果在焙烧前预先除去一部分杂质，则可减少其对后续电积工艺的影响，为此，我们提出在硫酸化焙烧—浸出工艺之前先用低浓度的酸对硫化铜精矿进行预处理的酸浸预处理—

硫酸化焙烧—浸出工艺，该工艺不但可在焙烧前脱除原矿中大部分铁、锰等杂质，而且在预浸处理中硫不浸出，还可以提高预浸渣(硫酸化焙烧原料)中的硫品位，有利于实现焙烧炉的自热焙烧，并提高烟气中的 SO_2 浓度，同时也可以提升焙烧设备的处理能力，预浸出液送氧化铜矿浸出系统，可提高铜的回收率。基于此，本文重点研究了预浸出对杂质脱除的影响。

1 试验

1.1 原料

试验用硫化铜精矿的化学成分见表 1。硫化铜精矿中的主要成分为铜硫化物，还含有一定量的镁、锰、钙、铁、铝等杂质。

表 1 硫化铜精矿的主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions of copper sulfide concentrate

/%

成分	Cu	Al	Co	TFe	SiO_2	Ca	S	Mg	Mn
含量	54.93	1.86	0.023	1.9	18.39	0.38	10.85	1.16	0.01

1.2 试验方法

首先，采用正交试验法研究了预浸出过程中酸矿比、温度、时间和液固比等主要因素对杂质脱除和预浸出过程铜浸出率的影响。正交试验设计参数条件见表 2。金属浸出率数值为渣计浸出率。计算各因素的 K_i 、 $\bar{K}_i$ 和极差值 R 。在此基础上，对预浸出过程中的最大影响因素采用单因素试验法进一步考察预浸出条件对杂质脱除的影响，并优化最佳工艺条件。

表 2 正交试验设计表

Table 2 Table of orthogonal experimental design

正交试验条件				
编号	酸矿比	温度/℃	时间/h	液固比
1	0.1 : 1	30	1	1 : 1
2	0.1 : 1	50	2	3 : 1
3	0.1 : 1	70	3	5 : 1
4	0.3 : 1	30	2	5 : 1
5	0.3 : 1	50	3	1 : 1
6	0.3 : 1	70	1	3 : 1
7	0.6 : 1	30	3	3 : 1
8	0.6 : 1	50	1	5 : 1
9	0.6 : 1	70	2	1 : 1

2 结果与讨论

2.1 正交试验

正交试验各金属浸出率的结果见表 3。

表 3 正交试验结果

Table 3 Orthogonal experiment result

试验 编号	渣计浸出率/%			
	Cu	Fe	Mn	Co
1	11.70	9.66	54.83	33.23
2	12.47	8.36	55.13	33.66
3	12.03	9.49	54.98	37.37
4	17.46	50.85	58.31	56.49
5	17.90	90.90	58.84	74.95
6	18.74	89.26	59.18	75.16
7	19.13	81.93	59.14	60.92
8	19.67	77.70	59.26	71.66
9	17.39	93.61	59.50	32.97

2.1.1 铜浸出率受各因素影响的评价

铜浸出率受酸矿比、温度、时间和液固比四种因素影响的结果见表 4。由表 4 可知，酸矿比对铜的浸出率影响最大，温度、时间和液固比对铜浸出率影响较小。结合表 2 可知，随着酸矿比的增加，

铜的浸出率升高,但相较于酸矿比 0.3 : 1 时的浸出率,酸矿比为 0.6 : 1 时的增加并不明显。

表 4 各因素对铜浸出率影响的评价

Table 4 Evaluation of the influence of various factors on Cu leaching rate

	因素			
	酸矿比	温度/℃	时间/h	液固比
K_1	36.20	48.29	50.11	46.99
K_2	54.10	50.04	47.32	50.34
K_3	56.19	48.16	49.06	49.16
$\bar{K}_1$	12.07	16.10	16.70	15.66
$\bar{K}_2$	18.03	16.68	15.77	16.78
$\bar{K}_3$	18.73	16.05	16.35	16.39
R	6.66	0.63	0.93	1.12

2.1.2 钴浸出率受各因素影响的评价

钴浸出率受酸矿比、温度、时间和液固比四种因素影响的结果见表 5。由表 5 可知,在各影响因素中,酸矿比对钴的浸出率影响最大,温度和浸出时间对钴浸出率的影响也较大。结合表 2 可知,在一定范围内,随着酸矿比的增加,钴的浸出效果变好,其中酸矿比为 0.3 : 1 时,钴的浸出效果最好。钴最佳浸出条件为:酸矿比 0.3 : 1、温度 50 ℃、时间 1 h、液固比 3 : 1。

表 5 各因素对钴浸出率影响的评价

Table 5 Evaluation of the influence of various factors on Co leaching rate

	因素			
	酸矿比	温度/℃	时间/h	液固比
K_1	104.26	150.64	180.05	141.15
K_2	206.60	180.27	123.12	169.74
K_3	165.55	145.50	173.24	165.52
$\bar{K}_1$	34.75	50.21	60.02	47.05
$\bar{K}_2$	68.87	60.09	41.04	56.58
$\bar{K}_3$	55.18	48.50	57.75	55.17
R	34.12	11.59	18.98	9.53

2.1.3 铁浸出率受各因素影响的评价

铁浸出率受酸矿比、温度、时间和液固比四种因素影响的结果见表 6。由表 6 可知,在各影响因素中,酸矿比对铁的浸出率影响最大,温度对铁的浸出影响也较大。结合表 2 可知,随着酸矿比的增加和浸出温度的升高,铁的浸出率增加,但随着液固比的增加,铁的浸出效果变差。铁的最佳浸出条件为:酸矿比 0.6 : 1、温度 70 ℃、时间 3 h、液固比 1 : 1。

表 6 各因素对铁浸出率影响的评价

Table 6 Evaluation of the influence of various factors on Fe leaching rate

	因素			
	酸矿比	温度/℃	时间/h	液固比
K_1	27.51	142.44	176.62	194.17
K_2	231.01	176.96	152.82	179.55
K_3	253.24	192.36	182.32	138.04
$\bar{K}_1$	9.17	47.48	58.87	64.72
$\bar{K}_2$	77.00	58.99	50.94	59.85
$\bar{K}_3$	84.41	64.12	60.77	46.01
R	75.24	16.64	9.83	18.71

2.1.4 锰浸出率受各因素影响的评价

锰浸出率受酸矿比、温度、时间和液固比四种因素影响的结果见表 7。由表 7 可知,在各影响因素中,酸矿比对锰浸出率的影响最大,温度、时间、液固比对锰浸出率的影响很小,但在不同硫酸添加量条件下,渣含锰均小于 0.005%,说明锰基本被浸出完全。

表 7 各因素对锰浸出率影响的评价

Table 7 Evaluation of the influence of various factors on Mn leaching rate

	因素			
	酸矿比	温度/℃	时间/h	液固比
K_1	164.94	172.28	173.27	173.17
K_2	176.33	173.23	172.94	173.45
K_3	177.90	173.66	172.96	172.55
$\bar{K}_1$	54.98	57.43	57.76	57.72
$\bar{K}_2$	58.78	57.74	57.65	57.82
$\bar{K}_3$	59.30	57.89	57.65	57.52
R	4.32	0.46	0.11	0.30

2.2 单因素试验

2.2.1 酸矿比对预浸出的影响

为提高预浸过程中铁和锰等杂质元素的浸出率,综合考虑各因素对杂质脱除率的影响,进行了预浸出不同加酸量的条件试验。固定试验条件:温度 30 ℃、时间 2 h、液固比 3 : 1,考察酸矿比分别为 0.2 : 1、0.3 : 1、0.4 : 1、0.5 : 1 时,酸矿比对铜、钴、铁、锰浸出率的影响,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着酸矿比由 0.3 : 1 增加至 0.5 : 1,铁的浸出率由 19.82% 升至 27.65%,锰的浸出率变化不大。铜和钴的浸出率随着酸矿比的增加都呈先上升后趋于不变的趋势,但酸矿比在 0.4 : 1 以上时,铜和钴的浸出率变化不大。考虑到酸度过高会增加对设备的腐蚀,认为较优酸矿比在 0.4 : 1。

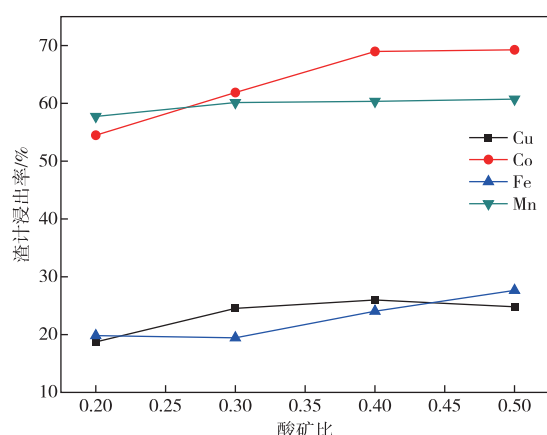


图1 酸矿比对主要金属浸出率的影响

Fig. 1 Effect of acid ore ratio on main metals leaching rate

2.2.2 温度对预浸出的影响

试验固定预浸出条件：酸矿比 0.4 : 1、液固比 3 : 1、时间 2 h、考察温度分别为 30、50、70 °C 时，温度对主要杂质铁和锰脱除的影响，结果见

表8 温度对杂质铁、锰浸出的影响

Table 8 Effect of temperature on Fe, Mn Leaching rate

温度/°C	渣率/%	精矿中含量/%		渣中含量/%		浸出率/%	
		Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn
30	81.58	1.90	0.01	1.90	0.005	18.23	59.20
50	79.29	1.90	0.01	1.82	<0.005	24.04	>60.35
70	78.94	1.90	0.01	1.81	<0.005	24.74	>60.50

表9 预浸出对硫酸化焙烧砂浸出的影响

Table 9 Effect of pre-leaching on leaching of sulfated roasted sand

	渣含金属量/%				液含金属量/(g · L ⁻¹)				浸出率/%			
	Cu	Fe	Mn	Co	Cu	Fe	Mn	Co	Cu	Fe	Mn	Co
不增加预浸出	3.67	8.23	0.005	0.008	57.21	0.54	<0.01	0.02	97.23	7.16	85.98	90.13
增加预浸出	0.82	3.21	<0.005	0.005	63.89	0.15	0.005	0.008	99.37	28.88	>70.28	90.72

由表9可知，与不经过预浸出处理的直接硫酸化焙烧—浸出工艺相比，硫化铜精矿经过预浸出预处理后再进行硫酸化焙烧和浸出时，铜的总浸出率较高，可达到 99.37%，最终渣含铜降到了较低的水平；增加预浸出处理所得硫酸化焙烧砂浸出液中杂质明显比不经预浸出而直接焙烧的低，仅为 0.18 g/L，且基本不含锰。因此，增加预浸出处理可以降低硫酸化焙烧—浸出工艺后续浸出液中的杂质含量，在满足后续电积工序要求前提下，浸出液可以循环更多的次数，而且可以提高铜的浸出率，降低渣含铜量。

3 结论

1)在硫酸化焙烧—浸出一电积工艺之前增加酸浸预处理工艺，可有效脱除高杂质硫化铜精矿中的

表8。由表8可知，随着预浸出温度的升高，铁浸出率上升，但在 50~70 °C 内变化不大。在试验温度范围内，渣中锰含量均较低。由表8还可知，经过预浸出处理后，进入焙烧炉的铜精矿量比未经预浸出的降低 20% 左右，可提高生产规模。综合考虑，较优浸出温度为 50 °C。

2.3 综合对比试验

为探究预浸出处理对后续硫酸化焙烧—浸出工艺的影响，设计了硫化铜精矿直接进行硫酸化焙烧的无预浸出处理和硫酸化焙烧前增加预浸出处理两种工艺的对比试验，焙砂后的浸出工序条件相同。其中，有预浸出工艺的预浸出工艺条件为：酸矿比 0.4 : 1、温度 50 °C、时间 3 h、液固比 3 : 1，其他条件与硫化铜精矿直接焙烧的相同。硫酸化焙烧条件为：温度 650 °C、时间 2 h，浸出工艺条件为：酸矿比 0.9 : 1、液固比 4 : 1、浸出时间 2 h、浸出温度 50 °C。试验结果见表9。

铁、锰、钴等杂质，减少后续浸出液中的杂质含量，为浸出液直接电积铜提供保障。

2)与不经酸浸预处理的硫酸化焙烧—浸出一电积工艺相比，经过预处理再硫酸化焙烧所得焙砂浸出液含铁为 0.15 g/L，铜的浸出率较高（大于 99%），而锰在预浸出阶段已基本浸出完全。

3)预浸出过程中硫酸用量对各元素的浸出率影响最大，为主要影响因素。较优预浸出条件为：温度 50 °C、时间 2 h、液固比 3 : 1、酸矿比 0.4 : 1。

参考文献

- [1] 李贺, 刘三平, 王海北, 等. 刚果(金)某硫化铜钴精矿加压浸出研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(5): 21-23.

- 14-17.
- CUI Y Q, WANG K, TONG X, et al. Study overview of recovering refractory fine ilmenite resource[J]. Mining and Metallurgy, 2014, 23(6): 14-17.
- [4] 马龙秋, 杜雨生, 孟庆有, 等. 钛铁矿浮选药剂及其作用机理研究进展[J]. 金属矿山, 2018(3): 7-12.
- MA L Q, DU Y S, MENG Q Y, et al. Research progress oil flotation reagents of ilmenite and their interaction mechanisms[J]. Metal Mine, 2018(3): 7-12.
- [5] 张国范, 朱阳戈, 冯其明, 等. 油酸钠对微细粒钛铁矿的捕收机理[J]. 中国有色金属学报, 2009(2): 372-377.
- ZHANG G F, ZHU Y G, FENG Q M, et al. Flotation mechanism of fine ilmenite by sodium oleate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009(2): 372-377.
- [6] 朱阳戈. 微细粒钛铁矿浮选理论与技术研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- ZHU Y G. Research on theory and technology of micro-fine ilmenite flotation [D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [7] 陈攀, 翟计划, 王洪彬, 等. 微细粒钛铁矿浮选捕收剂改性试验研究[J]. 稀有金属, 2018(2): 205-212.
- CHEN P, ZHAI J H, WANG H B, et al. Experimental study on modification of collector for fine grained ilmenite[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2018(2): 205-212.
- [8] LIU W J, ZHANG J, WANG W Q, et al. Flotation behaviors of ilmenite, titanite, and forsterite using sodium oleate as the collector [J]. Minerals Engineering, 2015, 72: 1-9.
- [9] XU H F, ZHONG H, TANG Q, et al. A novel collector 2-ethyl-2-hexenoic hydroxamic acid: Flotation performance and adsorption mechanism to ilmenite[J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 882-889.
- [10] 徐翔, 章晓林, 张文彬, 等. 钛铁矿浮选过程中 pH 值的影响[J]. 矿冶, 2010, 19(1): 22-24.
- XU X, ZHANG X L, ZHANG W B, et al. Effect of pH value on ilmenite flotation[J]. Mining and Metallurgy, 2010, 19(1): 22-24.

(上接第 87 页)

- LI H, LIU S P, WANG H B, et al. Study on pressure leaching of a copper cobalt sulfide concentrate in Congo [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(5): 21-23.
- [2] 孙留根, 王云, 刘大学, 等. 铜钴精矿焙烧浸出试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(8): 14-16.
- SUN L G, WANG Y, LIU D X, et al. Experimental study on roasting and leaching of copper cobalt concentrate [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2012(8): 14-16.
- [3] 胡磊, 梁新星, 郭持皓. 铜钴矿浸出试验及设计研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(10): 10-12.
- HU L, LIANG X X, GUO C H. Leaching test and design of copper cobalt ore[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(10): 10-12.
- [4] 陈庆根, 林海彬, 刘春龙. 某硫精矿综合回收铜钴试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(8): 19-22.
- CHEN Q G, LIN H B, LIU C L. Comprehensive recovery of copper and cobalt from a sulfur concentrate [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(8): 19-22.
- [5] 王海北, 蒋开喜, 邱定蕃, 等. 国内外硫化铜矿湿法冶金发展现状[J]. 有色金属, 2003, 55(4): 104-107.
- WANG H B, JIANG K X, QIU D F, et al. Development status of hydrometallurgy of copper sulfide at home and abroad[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(4): 104-107.
- [6] 叶钟林, 施哲, 史谊峰, 等. 黄铜矿硫化焙烧及氧压酸浸研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2014, 39(2): 1-6.
- YE Z L, SHI Z, SHI Y F, et al. Study on sulfurization roasting and oxygen pressure acid leaching of Chalcopyrite[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2014, 39(2): 1-6.