

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.07.005

多金属复杂铜矿常压氧浸工艺

邬建辉, 严润, 李丹

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要:在常压下以稀硫酸为浸出剂,工业氧(99%)为助浸剂,采用单因素试验法,研究了硫酸浓度、液固比、温度、氧气流量、反应时间对多金属复杂铜矿中的有价金属铜、铁、锌浸出效果的影响。结果表明:在 H_2SO_4 浓度 1.00 mol/L、液固比 12 mL/g、反应温度 85 °C、氧气流量 0.3 L/min、反应时间 8 h 的较优条件下,铜、铁、锌的浸出率分别为 99.97%、32.92%、64.79%,铅的浸出率很低。浸出渣主要由硫酸铅、闪锌矿、黄铁矿、方铅矿及元素硫等组成,并分析了锌和铁浸出率较低的原因。浸出液 pH 在 0.5~0.6,有利于后续浸出液中铜的富集回收。

关键词:多金属复杂铜矿;常压氧浸出;硫酸

中图分类号:TF811

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2023)07-0022-06

Atmospheric Oxygen Leaching Process for Polymetallic Complex Copper Mine

WU Jian-hui, YAN Run, LI Dan

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Dilute sulfuric acid and industrial oxygen (99%) were used as leaching agent and leaching aid respectively, under atmospheric pressure to study the effects of sulfuric acid concentration, ratio of liquid to solid, leaching temperature, oxygen flow rate and leaching time on extraction efficiency of valuable metals copper, iron and zinc in polymetallic complex copper ore by single factor experiments. The results show that the leaching rate of copper, iron and zinc is 99.97%, 32.92% and 64.79% respectively under the optimum conditions including H_2SO_4 concentration of 1.00 mol/L, ratio of liquid to solid of 12 mL/g, reaction temperature of 85 °C, oxygen flow rate of 0.3 L/min, and reaction time of 8 h, and the leaching rate of lead is very low. The leaching residue is mainly composed of lead sulfate, sphalerite, pyrite, galenite and elemental sulfur. The reasons for the low leaching rate of zinc and iron are analyzed. The pH value of the leaching solution between 0.5 and 0.6 is found to be beneficial to enrichment and recovery of copper in the subsequent leaching solutions.

Key words: polymetallic complex copper ore; atmospheric oxygen leaching; sulfuric acid

铜矿资源作为一种重要的金属矿产资源,有着良好的导电导热性、延展性等多种优异性质的铜制品在建筑建造、工业交通等多个领域应用广泛^[1]。在自然界中,以黄铜矿($CuFeS_2$)赋存状态存在的硫化

铜物是十分丰富的^[2],约占世界铜储量的70%^[3]。在现有的铜工业体系中,以黄铜矿、辉铜矿等为主的高品位硫化铜矿石主要采用成熟的火法技术冶炼,然而,随着现有的铜矿石品位愈来愈低,环境治理问题

收稿日期:2023-03-13

基金项目:广东佳纳能源科技有限公司-中南大学联合研究基金(JNJJ201606)

作者简介:邬建辉(1966-),男,博士,副教授

突出,火法炼铜工艺无法满足现有需求;并且随着全球低碳理念的推广,湿法技术因环境友好,耗能少^[4-5]等优点备受关注。黄铜矿常与黄铁矿、闪锌矿等硫化矿共生存在,工业处理上常采用浮选的方法进行有价金属的初步分离,但由于铜、铅、锌矿物嵌布复杂,并且黄铜矿在较高浓度浮选药剂下易于溶解,导致浮选工艺恶化,较难分离出铜、铅、锌等单独精矿^[6-9]。对于很多混合矿如直接采用湿法冶金技术可较好地达到综合利用回收多种金属的目的,目前国内主要的工艺有:焙烧酸浸^[10]、生物浸出^[11]、氯盐浸出^[12-13]、加压浸出^[14]等。硫酸是许多湿法冶金系统中重要且常见的浸出剂^[15]。本文在常压环境下,采用H₂SO₄-O₂体系,研究了多金属复杂铜矿中铜、铁、锌的浸出行为。

1 试验

1.1 试验原料

试验所用原料来自国内某公司从钼精尾矿回收的多金属复杂铜矿,主要化学成分(%):Cu 7.98、Fe 13.12、Zn 7.92、Pb 17.88、S 19.67、Mo 0.16、Ag 0.027、SiO₂ 12.31、CaO 5.10、Al₂O₃ 2.71、MgO 0.53。样品经干燥、破碎、筛分后,90%的矿物粒度小于75 μm,通过X射线衍射分析(图1)可知,多金属复杂铜矿中主要的有价金属成分为黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、方铅矿以及硫酸铅,主要脉石成分为二氧化硅和氧化钙。试验所用试剂均为分析纯试剂,采用稀硫酸作为浸出剂,工业纯氧(99%)作为助浸剂。所有溶液均用蒸馏水配制。

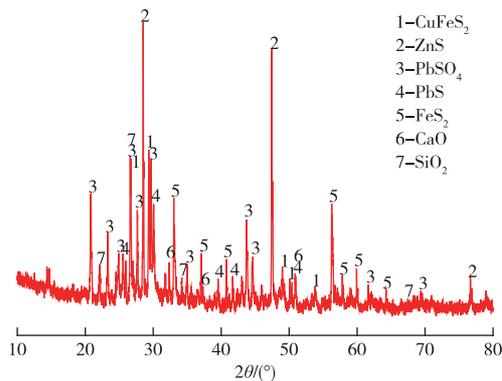


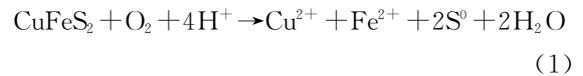
图1 矿物的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of minerals

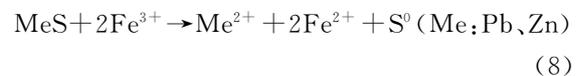
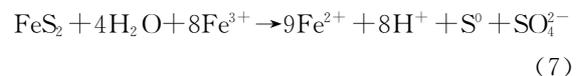
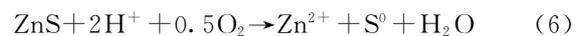
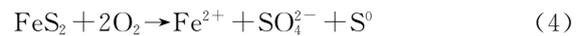
1.2 试验原理

在硫酸体系常压氧浸过程中,多金属硫化矿中的硫元素会被氧化为元素硫或硫酸根,而金属元素

会被氧化成相应的硫酸盐。根据相关研究报告^[16-18],在含有氧气介质的酸性溶液中,黄铜矿浸出过程可能按照以下反应进行:

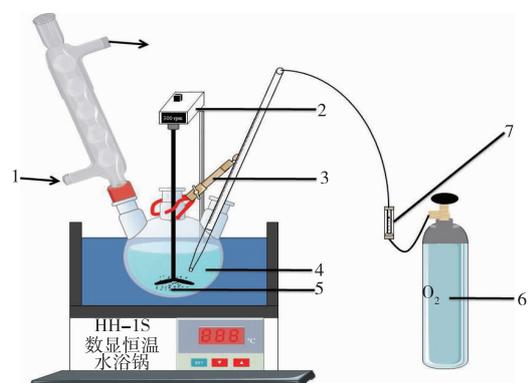


其他金属硫化物可能发生的反应为:



1.3 试验方法

所有浸出试验均在配有机械搅拌(300 r/min)的恒温水浴锅中进行,试验装置如图2所示。采用单因素试验条件,预先制备不同浓度的硫酸溶液(体积为180 mL),称量不同质量的多金属复杂铜矿混合于250 mL的三口烧瓶中,在环境压力下利用气体流量器调节不同氧气流量,仔细控制每个试验的反应温度,并且使用球形冷凝管以减少反应过程中水分的蒸发和体积变化。多金属复杂铜矿浸出一段时间后过滤,滤液中各金属的含量通过电感耦合等离子发射光谱仪(ICAP 7400 Radial)测定,使用X射线衍射仪(瑞影 2Empyrean 2)分析多金属复杂铜矿及浸出渣的物相。



1-循环冷却水;2-变频调速搅拌器;3-固定夹;
4-H₂SO₄溶液;5-矿样;6-氧气瓶;7-流量计

图2 试验装置示意图

Fig. 2 The figures of experiment installing

由于金属铅主要以硫酸铅的形式存在,因此本

文金属铅的浸出行为不做探究,各金属的浸出率计算公式为:

$$\eta = \frac{C \times V}{M \times W} \times 100\% \quad (10)$$

式中, η 表示金属的浸出率(%); M 表示加入的物料质量(g); W 表示物料中的金属质量分数(%); C 表示浸出后金属含量(g/L); V 表示浸出后体积(L)。

2 结果与讨论

2.1 硫酸浓度对铜、铁、锌浸出效果的影响

试验研究了在液固比(体积质量比,单位为 mL/g,下同)为 10、温度 85 °C、氧气流量 0.3 L/min、反应时间 8 h 条件下, H_2SO_4 初始浓度(0.25~1.25 mol/L)对铜、铁、锌浸出效果的影响,结果如图 3 所示。可以看出,硫酸浓度对黄铜矿的浸出影响十分显著,当硫酸浓度从 0.25 mol/L 增加到 0.50 mol/L 时,铜的浸出率大幅增加(从 33.26% 提升至 80.33%),硫酸浓度达到 1.00 mol/L 时,铜浸出率达到 96.69%。此时,铁、锌的浸出率分别为 32.53% 和 64.44%。但继续提高硫酸浓度,各金属的浸出率都出现了一定程度的下降。可能的原因是,当 H_2SO_4 浓度过高时,一方面, Fe^{3+} 与 H^+ 之间产生竞争关系,使黄铜矿表面缺铁而导致钝化^[19],一定程度抑制了反应的进行,并且反应体系中引入了大量的 SO_4^{2-} ,可能导致 Fe^{3+} 与 SO_4^{2-} 形成了单一或多硫化物的络合物^[20],如 $FeHSO_4^{2+}$ 、 $FeSO_4^+$ 等,使反应活性降低。因此,后续试验选择 1.00 mol/L 硫酸浓度进行。

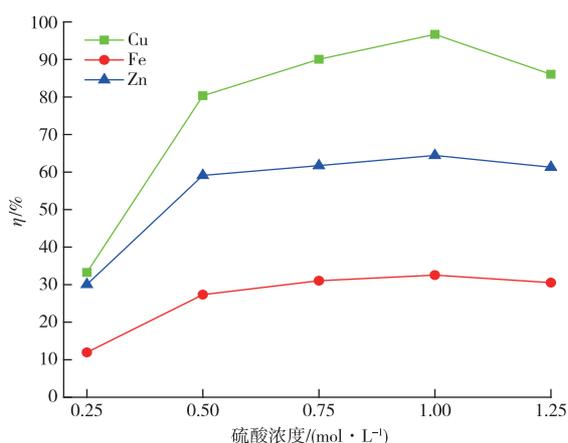


图 3 硫酸浓度对铜、铁、锌浸出效果的影响

Fig. 3 Effects of H_2SO_4 concentration on extraction efficiency of Cu, Fe, Zn

2.2 液固比对铜、铁、锌浸出效果的影响

试验研究了在温度 85 °C、氧气流量 0.3 L/min、

反应时间 8 h、1.00 mol/L 的硫酸浓度条件下,不同液固比对铜、铁、锌浸出效果的影响,结果如图 4 所示。随着液固比从 5 增加到 12 时,铜、铁、锌的浸出率分别从 47.20%、20.87%、46.42% 增加到 99.97%、33.86%、65.69%。不同的液固比会改变反应体系的密度和黏度。在低液固比时,矿浆密度过高,单位反应的游离酸度低,反应体系的酸度不能充分与有价金属矿物接触,反应不充分,导致浸出率低。可以发现,在液固比达到 12 时,铜相基本完全浸出,继续增大液固比,降低了酸的利用率,因此后续试验选择液固比为 12 进行。

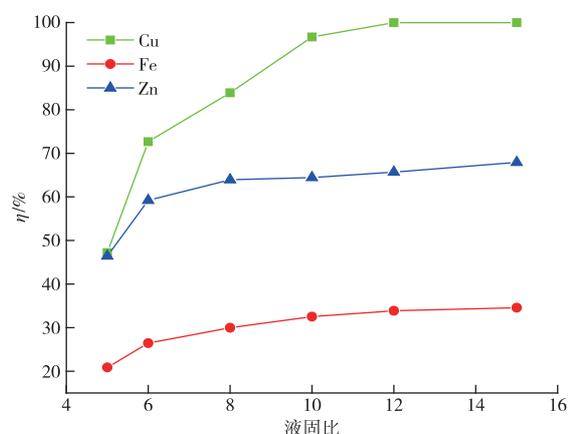


图 4 液固比对铜、铁、锌浸出效果的影响

Fig. 4 Effects of ratio of liquid to solid on extraction efficiency of Cu, Fe, Zn

2.3 温度对铜、铁、锌浸出效果的影响

在 H_2SO_4 浓度 1.00 mol/L、液固比 12, 其他条件不变下,不同温度对铜、铁、锌浸出效果的影响如图 5 所示。很明显,当体系温度从 55 °C 逐渐升高到 85 °C 时,铜、铁、锌的浸出率随之升高,并且在 85 °C 时,铜、铁、锌的浸出率分别达到 99.97%、33.86%、65.69%。然而当继续升温时,各金属浸出率出现一定程度的下降。在环境压力下进行浸出,氧的溶解度会随温度升高而降低^[21],体系中的溶解氧浓度下降,氧化能力下降。因此后续试验温度选择 85 °C 进行。

2.4 氧气流量对铜、铁、锌浸出效果的影响

在 1.00 mol/L 的硫酸浓度、液固比 12、温度 85 °C、反应时间 8 h 的条件下,研究了不同氧气流量对铜、铁、锌浸出效果影响,结果如图 6 所示。随着氧气流量的增大,反应体系内的溶解氧浓度更高,氧气更好地在反应界面扩散。从图 6 中可以看出,铁的浸出率随着氧气流量的增大而升高,体系中的铁离子浓度升高,进一步加强了浸出效果,当氧气流量达到

0.3 L/min时,铜的浸出率达到最高,为99.97%。

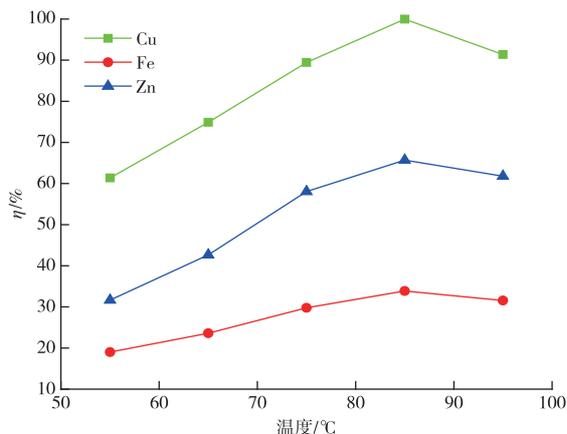


图5 温度对铜、铁、锌浸出效果的影响
Fig. 5 Effects of reaction temperature on extraction efficiency of Cu, Fe, Zn

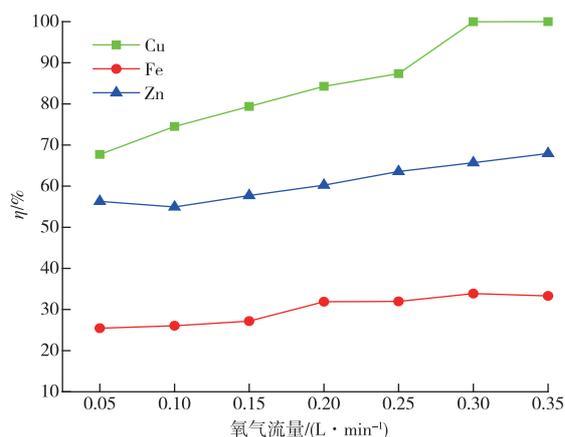


图6 氧气流量对铜、铁、锌浸出效果的影响
Fig. 6 Effects of oxygen flow rate on extraction efficiency of Cu, Fe, Zn

2.5 反应时间对铜、铁、锌浸出效果的影响

试验在1.00 mol/L的硫酸浓度、液固比12、温度85℃、氧气流量0.3 L/min的条件下,研究了不同反应时间对铜、铁、锌浸出效果的影响,结果如图7所示。显然,随着时间的推移,浸出剂与物料充分接触、反应,铜、铁、锌的浸出率不断升高,当反应进行8 h后,铜的浸出率达到峰值。因此选择较优的反应时间为8 h。

2.6 较优试验条件验证试验

根据单因素试验法确定的较优浸出条件为: H₂SO₄浓度1.00 mol/L、液固比12、温度85℃、氧气流量0.3 L/min、反应时间8 h。因此,在此条件下,进行了三组验证试验,结果如表1所示。由表1

可知,在较佳试验条件下,多金属复杂铜矿中铜的平均浸出率高达99.97%,铁的浸出率在33%左右,锌的浸出率在65%左右。

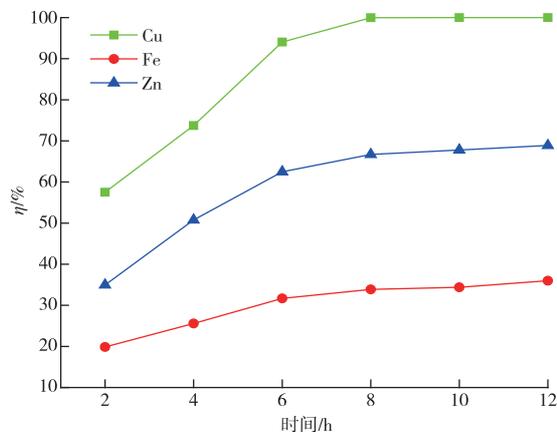


图7 反应时间对铜、铁、锌浸出效果的影响
Fig. 7 Effects of reaction time on extraction efficiency of Cu, Fe, Zn

表1 较优条件下铜、铁、锌的浸出率

Table 1 Leaching efficiency of Cu, Fe, and Zn under the optimum conditions /%

序号	铜浸出率	铁浸出率	锌浸出率
1	99.96	33.21	65.16
2	99.98	32.56	64.31
3	99.98	32.98	64.89
平均	99.97	32.92	64.79

另外,对第二组的浸出渣进行X衍射分析,结果如图8所示,可以看出,渣中主要的成分为硫酸铅和未反应完的闪锌矿、黄铁矿、方铅矿、元素硫及二氧化硅等。这是因为,FeS₂的电位均比CuFeS₂、ZnS、PbS的电位高^[22],黄铁矿与黄铜矿形成耦合效应,这种相互作用使得黄铁矿在浸出机制中,受到电流保护,降低了黄铁矿本身的氧化,从而影响了铁的溶解速率;另一方面,显著增加了黄铜矿溶解速率^[23-25]。另外,Fe³⁺等氧化剂浓度^[26]对单一的H₂SO₄溶液中浸出黄铁矿影响较大,助浸剂氧气的通入使得Fe³⁺与Fe²⁺在反应中达到相对平衡^[27],从而稳定地将氧化还原电位增加到适当的范围,使得铁的浸出率保持相对稳定。相较于闪锌矿,黄铜矿与黄铁矿的电偶作用更加显著^[28-29],黄铜矿会优先于闪锌矿溶解,更快地达到平衡,并且在常压下,反应时间是影响硫化锌矿浸出率的一个显著因素^[30],耗时16~24 h,甚至更长时间才能取得95%以上的锌浸出率^[31-32]。因此在常压低温条件下闪锌矿的浸出受限,反应8 h内,锌的浸出无法达到较高的浸出率。

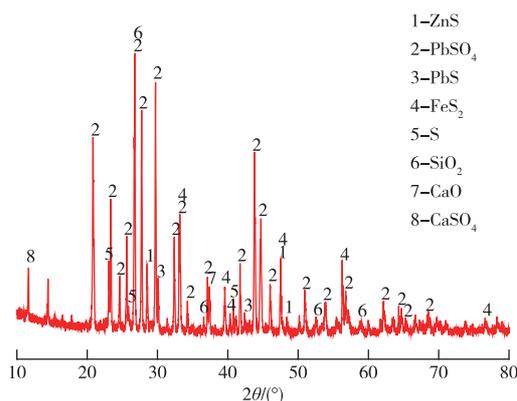


图8 第二组浸出渣的 XRD 谱
Fig. 8 XRD pattern of the second group leaching residue

3 结论

1)常压氧气浸出多金属复杂铜矿的较优浸出条件为: H_2SO_4 浓度 1.00 mol/L、液固比 12 mL/g、温度 85 °C、氧气流量 0.3 L/min、反应时间 8 h,在此条件下,铜、铁、锌的浸出率分别为 99.97%、32.92%、64.79%。

2)黄铁矿与黄铜矿和闪锌矿之间存在电偶相互作用,黄铜矿与黄铁矿的电偶作用更加显著,导致黄铜矿优先于闪锌矿溶解,助浸剂氧气的通入,使得 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 在反应中达到相对平衡,使铁的浸出率保持相对稳定。

3)多金属复杂铜矿常压氧浸工艺对设备要求简单,操作简便,在以稀硫酸为浸出剂,工业氧(99%)为助浸剂的条件下能高效地将多金属复杂铜矿中的铜相浸出进入溶液,并且锌、铁的浸出率不高,浸出液 pH 在 0.5~0.6,有利于后续从浸出液中进行铜的富集回收。

参考文献

- [1] 江少卿.全球铜矿资源分布[J].世界有色金属,2018(2):1-3.
JIANG S Q. Distribution of copper resources in the world[J]. World Nonferrous Metals,2018(2):1-3.
- [2] AHMADI A,REZAEI M,SADEGH S M. Interaction effects of flotation reagents for SAG mill reject of copper sulphide ore using response surface methodology [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021,31(3):792-806.
- [3] 吴越,廖亚龙,嵇广雄,等.黄铜矿湿法提取铜的研究进展[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2022,47(5):10-21.
- WU Y,LIAO Y L,JI G X, et al. Research progress of hydrometallurgical extraction of copper from chalcopyrite [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2022,47(5):10-21.
- [4] 冷红光,韩百岁,杨孟月.黄铜矿浸出研究进展[J].湿法冶金,2021,40(5):355-360.
LENG H G, HAN B S, YANG M Y. Research progress on chalcopyrite leaching [J]. Hydrometallurgy of China,2021,40(5):355-360.
- [5] 孙思涵,潘福生,谢勇冰,等.化学氧化强化湿法冶金清洁生产:进展与展望[J].过程工程学报,2022,22(2):145-161.
SUN S H,PAN F S,XIE Y B, et al. Chemical oxidation strengthening cleaner production of hydrometallurgy: progress and prospect [J]. The Chinese Journal of Process Engineering,2022,22(2):145-161.
- [6] JENA S S,TRIPATHY S K,MANDRE N R, et al. Sustainable use of copper resources; beneficiation of low-grade copper ores [J]. Minerals, 2022, 12 (5): 545-586.
- [7] 邹勤,龙冰,雷小明,等.国外某低品位铜锌硫化矿浮选分离试验研究[J].金属矿山,2020,48(9):111-117.
ZOU Q, LONG B, LEI X M, et al. Flotation of a low-grade copper-zinc sulphide ore in abroad [J]. Metal Mine, 2020,49(9):111-117.
- [8] 孙明俊.我国铜铅锌多金属硫化矿选矿工艺研究现状[J].中国矿山工程,2022,51(1):98-100.
SUN M J. Research status of mineral process technology of copper-lead-zinc polymetallic sulfide ore in China [J]. China Mine Engineering, 2022, 51 (1): 98-100.
- [9] 赖振宁,郑永兴,蓝卓越,等.铜锌硫化矿分离工艺技术研究进展[J].金属矿山,2017,46(8):27-31.
LAI Z N, ZHENG Y X, LAN Z Y, et al. Research progress on the separation of copper-zinc sulfide ores [J]. Metal Mine, 2017,46(8):27-31.
- [10] MIN X B,JIANG G H,WANG Y Y, et al. Sulfidation roasting of zinc leaching residue with pyrite for recovery of zinc and iron [J]. Journal of Central South University,2020,27(4):1186-1196.
- [11] ZHAO H B, ZHANG Y S, ZHANG Y S, et al. The dissolution and passivation mechanism of chalcopyrite in bioleaching; an overview [J]. Minerals Engineering, 2019,136:140-154.
- [12] 杜玉艳,张磊.次生硫化铜矿石选冶工艺技术与评价[J].有色金属工程,2020,10(7):69-73.

- DU Y Y, ZHANG L. Analysis and evaluation on metallurgy processing technology of secondary sulfide copper ore[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2020, 10(7):69-73.
- [13] 王林,王秋银,曾鹏,等.氧化锌粉浸出渣中铅银的回收工艺研究[J].*世界有色金属*,2017(15):31-35.
- WANG L, WANG Q Y, ZENG P, et al. Study on recovery technology of lead and silver in leaching residue of zinc oxide powder[J]. *World Nonferrous Metals*,2017(15):31-35.
- [14] 孙朴,邓志敢,魏昶,等.复杂高铅低铁硫化锌精矿氧压浸出[J].*有色金属工程*,2021,11(10):54-63.
- SUN P, DENG Z G, WEI C, et al. Oxygen pressure leaching of complex high lead and low iron zinc sulfide concentrate[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2021, 11(10):54-63.
- [15] SENANAYAK G. A review of chloride assisted copper sulfide leaching by oxygenated sulfuric acid and mechanistic considerations[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 98(1):21-32.
- [16] HIROYOSHI N, ARAI M, MIKI H, et al. A new reaction model for the catalytic effect of silver ions on chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 63(3):257-267.
- [17] WHITTINGH B I, OCONNOR G. The effect of schwertmannite on the acid leaching of chalcopyrite concentrates[J]. *Minerals Engineering*, 2008, 21(5):396-404.
- [18] LIU Q Y, CHEN M, ZHENG K, et al. In situ electrochemical investigation of pyrite assisted leaching of chalcopyrite[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(13):813-819.
- [19] ANTONIJEVIC M M, BOGDANOVIC G D. Investigation of the leaching of chalcopyritic ore in acidic solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 73(3/4):245-256.
- [20] NICOL M, MIKI H, BASSON P. The effects of sulphate ions and temperature on the leaching of pyrite. 2: dissolution rates[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 133:182-187.
- [21] TROMANS D. Oxygen solubility modeling in inorganic solutions: concentration, temperature and pressure effects[J]. *Hydrometallurgy*, 1998, 50(3):279-296.
- [22] 谢克强. 高铁硫化锌精矿和多金属复杂硫化矿加压浸出工艺及理论研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2006.
- XIE K Q. The study of the technology and fundamentals of pressure leaching in high iron-zinc sulfide concentrate and polymetallic sulfide ore[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2006.
- [23] HOLMES P R, CRUNDWELL F K. Kinetic aspects of galvanic interactions between minerals during dissolution[J]. *Hydrometallurgy*, 1995, 39(4):353-375.
- [24] 白云龙,王伟,谢锋,等.黄铁矿对黄铜矿浸出的影响[J].*有色金属(冶炼部分)*,2020(7):5-10,40.
- BAI Y L, WANG W, XIE F, et al. Effect of pyrite on leaching behavior of chalcopyrite[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2020(7):5-10,40.
- [25] NICOL M J. Does galvanic coupling with pyrite increase the rate of dissolution of chalcopyrite under ambient conditions?: an electrochemical study[J]. *Hydrometallurgy*, 2022, 208:105824. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105824.
- [26] 屈振昊. 黄铁矿常压氧化浸出机理研究[D]. 沈阳:东北大学, 2018.
- QU Z H. Mechanism study of pyrite atmospheric oxidation leaching[D]. Shenyang: Northeastern University, 2018.
- [27] CORDOBA E M, MUNOZ J A, BLAZQUEZ M L, et al. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: effect of redox potential[J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 93(1):88-96.
- [28] ABRAITIS P K, PATTRICK R A D, KELSALL G H, et al. Acid leaching and dissolution of major sulphide ore minerals: processes and galvanic effects in complex systems[J]. *Mineralogical Magazine*, 2004, 68(2):343-351.
- [29] BIEGLER T, RAND D A J, WOODS R. Oxygen reduction on sulphide minerals. Part 1. kinetics and mechanism at rotated pyrite electrodes[J]. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1975, 60:151-162.
- [30] 林春绵,计伟荣,章渊昶. 硫化锌矿常压氧化浸出过程的研究[J]. *浙江工业大学学报*, 1995(2):100-105.
- LIN C M, JI W R, ZHANG Y C. The study of the oxidative leaching of zinc sulphide in acid solution at atmospheric pressure[J]. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 1995(2):100-105.
- [31] 湛可颂. 硫化锌精矿常压富氧直接浸出过程中控制高酸渣含硫的研究[J]. *湖南有色金属*, 2015, 31(1):40-43.
- CHEN K S. Research on the control acid-leaching residue's sulfur content during the atmospheric oxygen-rich direct-leaching of zinc sulphide concentrate[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2015, 31(1):40-43.
- [32] FILIPPOU D. Innovative hydrometallurgical processes for the primary processing of zinc[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2004, 25(3):205-252.