

复杂铜钴共伴生矿有价金属回收综述

李 祥¹⁾, 马保中^{1)✉}, 马玉天²⁾, 孙渊君²⁾, 张 娟²⁾, 王成彦¹⁾

1) 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083 2) 镍钴资源综合利用国家重点实验室, 金昌 737104

✉通信作者, E-mail: bzhma_ustb@yeah.net

摘 要 铜和钴是重要的战略有色金属, 因其优异的理化性质应用广泛. 非洲刚果(金)等地区的复杂铜钴共伴生矿, 铜钴比可达 3 : 1, 是重要的铜钴矿产资源. 由于全球对铜钴需求的不断增加, 从复杂铜钴共伴生矿 (后续综述表述为铜钴矿) 中协同提取铜、钴等有价元素意义非凡. 本文综述了包括氧化矿与硫化矿在内代表性复杂铜钴共伴生矿资源的矿物学特点, 全面比较和讨论了氧化矿与硫化矿的焙烧、浸出等提取工艺的区别. 最后对从复杂共伴生铜钴矿中提取铜、钴的前景与挑战进行了评估. 综述表明氧化铜钴矿更适合采用湿法工艺处理, 而硫化铜钴矿则更适合用焙烧–浸出相结合的强化浸出工艺处理. 综述中对比了铜钴矿金属提取过程中的热力学特点与动力学限制因素.

关键词 铜钴共伴生矿; 焙烧; 浸出; 分离纯化; 有价金属回收

分类号 TF816.0

Review on recovery of valuable metals from complex copper–cobalt co-associated mines

LI Xiang¹⁾, MA Baozhong^{1)✉}, MA Yutian²⁾, SUN Yuanjun²⁾, ZHANG Juan²⁾, WANG Chengyan¹⁾

1) School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) State Key Laboratory of Nickel and Cobalt Resources Comprehensive Utilization, Jingchang 737104, China

✉Corresponding author, E-mail: bzhma_ustb@yeah.net

ABSTRACT Copper and cobalt, both strategic metals, play an indispensable role in many fields, such as national infrastructure and defense science and technology. Copper, one of the earliest nonferrous metals discovered, extracted, and applied by humans, teams up with cobalt—a silver-white metal—that serves as a crucial raw material for superalloys, permanent magnets, and chemical industries. The production and consumption of these metals significantly affect the development of national infrastructure, essentially controlling the lifeblood of the national economy. The wide-ranging application of copper and cobalt necessitates an efficient extraction process for these resources. For instance, Congo, Africa, hosts complex copper–cobalt co-associated deposits where the copper–cobalt ratio can reach 3 : 1, making it a significant resource. Given the increasing global demand for copper and cobalt, extracting these valuable elements from complex copper–cobalt co-associated ores is of paramount importance. This paper reviews the mineralogical characteristics of these complex resources, including oxidized ores and sulfide ores. It compares and discusses the characteristics of extraction processes such as roasting and leaching. Ultimately, it evaluates the prospects and challenges of extracting copper and cobalt from complex co-associated copper–cobalt deposits. The review reveals that copper–cobalt oxide ores are more compatible with pure wet process treatment, while sulfide ores are better suited for an enhanced leaching process combined with roasting and leaching. The thermodynamic characteristics and kinetic limiting factors of metal extraction from copper–cobalt ores are also compared in this review. In the extraction of the copper–cobalt oxide ore, the mature extraction process is reduction leaching, and different reducing agents show

收稿日期: 2023–09–12

基金项目: 镍钴资源综合利用国家重点实验室开放课题资助项目 (金科冶 2019-09); 国家重点研发计划资助项目 (2022YFC2904505)

different leaching effects. It is worth noting that there are significant differences in the degree of weathering of copper oxide cobalt ores. Considering Africa's relatively underdeveloped power facilities and the shortage of chemical reagents, biological leaching and heap leaching present alternative methods for copper oxide cobalt ores. For copper and cobalt sulfide ores, the promising approach for industrial application is a method that combines enrichment, roasting, and leaching. As the copper-cobalt sulfide ore is nearly the only cobalt occurrence mineral, strengthening the phase transformation of copper-cobalt sulfide ore is vital for cobalt extraction. This can be optimized from both thermodynamic and kinetic perspectives. The aim of this paper is to provide some references for the efficient and reasonable collaborative extraction and utilization of copper-cobalt resources.

KEY WORDS copper-cobalt associated ore; roasting; leaching; separation and purification; recovery of valuable metals

铜和钴是不可或缺的战略金属,在国民基础建设与国防科技等诸多领域均有广泛应用^[1-2].铜是人类最早发现、提取和应用的有色金属之一,广泛应用于电力电气、机械制造和国防工业等诸多领域.钴为银白色金属,是高温合金、永磁体、医疗与化工等领域不可或缺的原料.此外,钴在三元电池,航空航天等高新技术领域也极具应用前景^[3].铜和钴的广泛应用对铜钴资源的高效提取提出了新的要求.

我国是全球有色金属生产的第一大国,但我国以铜、钴等为代表的有色金属矿产资源禀赋性差,存在可工业利用的矿产资源储量严重不足等问题^[4].过去的数十年时间里,我国的有色金属提取工业获得了巨大的发展,尤其是在复杂共伴生矿产资源的高效绿色提取领域进展巨大.但是值得注意的是,我国工业文明的飞速发展也促进了我国铜、钴等有色金属的需求量激增.目前我国粗铜的消费量已经超过全球消费量的 1/2,同时我国也是全球最大的钴消费国,由于电动汽车领域的迅猛发展,这一需求仍将进一步加剧.而我国本土铜钴矿资源匮乏,仅为世界储量的 3.0%,且多为难利用的低品位脉石矿物.我国铜、钴资源供需矛盾日益凸显,对外依存度日益增高.有别于别的金属资源,钴属于不可再生资源,在矿物中,钴大多赋存于硫化铜矿中,往往作为铜资源提取的副产物产出.因此,从复杂铜钴共伴生资源中实现铜钴资源的协同提取意义非凡.

以非洲铜钴矿为代表的复杂铜钴共伴生矿中钴富集程度高,是优质的铜钴协同提取原料.目前全球有三分之二的钴供应来自刚果民主共和国,受其政治、社会环境稳定性的影响,全球钴市场易受到区域政治和经济波动的影响^[5].通过上述分析可以看出,铜钴矿资源长期受制于资源分布及铜、钴消费量的居高不下,这会制约我国国民经济的发展和国防建设的稳定,因此,针对复杂铜钴共伴生矿中有价组分的协同提取工艺,开发清洁、高效

的含铜、钴多金属矿产资源综合利用新技术和新方法,用于处理硫化铜钴矿资源,具有重大战略意义.基于此,本文从工艺矿物学角度分析了代表性复杂铜钴共伴生矿中氧化矿与硫化矿的分布、矿物赋存状态,综述了不同提取工艺对铜钴矿处理的优势与不足.为复杂共伴生铜钴矿中铜、钴等资源的协同高效提取提供一定参考.

1 铜钴矿资源综述

铜钴复杂共伴生矿产资源在全球呈现出较为明显的集中分布特性,其中非洲储量最大.2019 年报告刚果金钴的储量达 360 万吨,占据全球钴探明储量的 51.4%.这些资源绝大部分分布在赞比亚以及刚果金边界的沉积物型层状铜矿床中,也被称为“非洲铜钴矿带”^[6].非洲铜钴矿包括氧化矿带以及硫化矿带两种,地表附近为风化严重的氧化物矿床,氧化物矿床下为未风化的硫化物矿床.矿床的深度超过 250 m.其中氧化矿主要物相为硅孔雀石($\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)孔雀石($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)与水钴矿(CoOOH).从开采的经济性考虑,氧化矿带距地表更浅,开采更加方便,因此过去的几十年中氧化矿大量用于钴的提取.而硫化铜钴矿的主要物相组成为黄铜矿(CuFeS_2)、斑铜矿(Cu_5FeS_4),以及少量辉铜矿(Cu_2S)、蓝辉铜矿(Cu_2-xS)和铜蓝(CuS);钴矿物有硫铜钴矿(CuCo_2S_4).非洲铜钴矿中铜和钴的品位分别约为 4%~6%Cu 与 0.6%Co,铜钴比在 15:1 间波动,最高可达 3:1.是优质的钴原料^[7].复杂共伴生铜钴矿中目标组元与杂质元素赋存于不同的矿物中,矿物的晶型结构,伴生状态均存在显著差异.因此,对于目标组元的提取,不仅要有效地破坏不同矿物稳定的物相结构,还涉及到组元之间的分离与纯化过程.

我国的铜钴共伴生矿床分布相对较为集中,分布地包括甘肃、云南、山东、湖北、河北与山西等地.绝大部分矿物中钴品位相对较低,分布稀疏,回收较为困难,钴常作为铜、镍等金属回收过

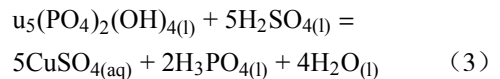
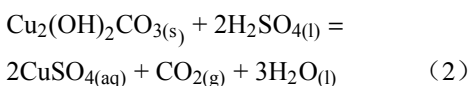
程中的副产物进行回收. 其中, 甘肃省钴资源储量最为丰富, 占比接近全国储量的三分之一, 甘肃金川的硫化铜镍矿中富含大量的钴元素, 拥有世界第三大硫化镍铜矿床, 是中国最大、世界领先的镍钴生产基地.

2 氧化铜钴矿湿法处理

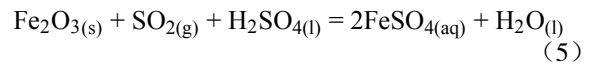
2.1 氧化铜钴矿直接酸浸

氧化铜钴矿的品位低于硫化铜钴矿, 其处理工艺以湿法直接浸出为主. 目前业界代表性的处理工艺流程为“浸出—萃取—电积铜—沉钴”. 刘媛媛等^[8]针对某复杂氧化铜钴矿开展了直接酸浸实验, 研究表明, 在矿石粒度小于 75 μm 占比 70%, 浸出温度为 85 ℃, 初始酸量为 73.6 kg·t⁻¹ 矿, 浸出时间为 4 h, 矿浆浓度为 30% 的条件下, 氧化铜钴矿中铜和钴的浸出率分别为 75.44% 与 49.98%. 赵思佳等^[9]对非洲某氧化铜钴矿的直接酸浸研究中发现, 在硫酸用量为矿物质量的 12.5%, 浸出温度为 80 ℃, 矿物粒度为 -74 μm 占比 87%, 浸出时间 2 h, 液固比为 2 : 1 mL·g⁻¹ 的条件下, 铜的浸出率可达 89.26%, 钴的浸出率为 78.69%. 罗春祥^[10]研究了盐酸作为浸出介质体系下非洲氧化铜钴矿中有价金属离子的浸出特性. 结果表明, 在盐酸用量为理论用量的 1 倍, 浸出温度为 30 ℃, 液固比为 4 : 1 mL·g⁻¹, 浸出时间为 1 h, 矿物粒度为 100 目的条件下, 矿物中铜和钴的浸出率可以达到 95% 以上. 王刚^[11]针对非洲刚果金地区某低品位氧化铜钴矿的直接浸出实验结果表明, 在浸出温度为 60 ℃, 矿物粒度为 -74 μm 占比 87%, 液固比 4 : 1 mL·g⁻¹, 硫酸用量 150 kg·t⁻¹, 浸出时间 90min 的条件下, 矿物中的铜和钴浸出率分别为 87.3% 与 85.52%. 陈露露等^[12]针对刚果金某氧化铜钴矿的研究结果表明, 在磨矿粒度为 P80-0.150 mm (矿物中粒度小于等于 0.150 mm 的颗粒的占比为 80%), 浸出温度为室温, 矿浆固相质量分数为 25%, 酸矿比为 132 kg·t⁻¹, 浸出时间为 4 h 的条件下, 铜和钴的浸出率分别为 98% 与 77%.

氧化铜钴矿直接酸浸过程中, 氧化铜钴矿中铜的主要赋存矿物氧化铜矿, 孔雀石以及蓝磷铜矿等对应的化学方程式为式 (1) ~ (3). 矿物中的铜直接被浸出为硫酸铜.



组元钴与铁的反应方程式如下式 (4) ~ (5):



受氧化矿风化程度差异的影响, 氧化矿的直接浸出效果不佳, 尤其是钴的浸出率明显低于铜. 这是因为直接酸浸过程中只能溶解以二价钴元素存在的氧化钴矿物, 而针对以三价形式存在的钴矿物溶解能力有限. 针对氧化矿应用更为广泛的提取方法为氧化铜钴矿的还原浸出工艺.

2.2 氧化铜钴矿还原浸出

氧化铜钴矿还原浸出原则工艺流程如图 1 所示. 针对浸出过程, 钴在氧化矿物中的赋存价态为 +3 价, 而 +3 价的钴在浸出过程中难以被直接浸出. 因此, 现有氧化铜钴矿的浸出过程中常添加还原剂将钴还原为 +2 价以强化浸出过程. 氧化铜钴矿直接浸出实验中添加的还原剂包括二氧化硫, 亚硫酸钠, 硫代硫酸钠, 硫酸亚铁以及焦亚硫酸钠等, 浸出介质常选择硫酸, 这是因为硫酸可以直接与氧铜和钴的低价氧化物反应.

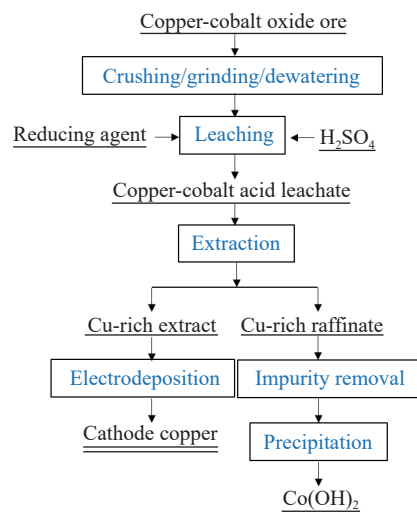


图 1 氧化铜钴矿还原酸性浸出工艺流程图

Fig.1 Flow chart of the acid leaching process of the copper-cobalt oxide ore

刘大学等^[13]针对非洲刚果(金)地区的氧化铜钴矿进行硫酸还原浸出研究, 其研究表明, 还原剂二氧化硫用量为理论用量的 1.5 倍(4 kg·t⁻¹), 浸出温度为 80 ℃, 浸出时间为 2 h, 浸出终点 pH 值为 1.5, 液固比为 4 : 1 mL·g⁻¹, 矿物粒度 -0.074 mm 占比 90% 的条件下, 矿物中铜和钴的浸出率分别达

到了 93.35% 和 90.13%。舒方霞等^[14]的研究结果表明, 二氧化硫气体速率为 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 通气时间为 0.5 h, 浸出温度为 40°C , 浸出时间为 2 h, 液固比为 $4:1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 矿物粒度 0.074 mm 以上占 73% 的条件下, 铜与钴的浸出率分别为 95.06% 与 81.38%。揭晓武等^[15]针对某铜钴矿的还原酸浸研究结果表明, 二氧化硫用量为 $8 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$, 浸出时间为 5 h, 液固比 $3:1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 浸出终点 pH 为 1.5, 矿物粒度 -0.074 mm 占比 69% 的条件下, 铜和钴的浸出率分别可以达到 94.6% 和 78.9%。王亚雄和黄迎红^[16]的研究表明, 在浸出条件为浸出温度 $45 \sim 55^\circ\text{C}$, 浸出时间 $40 \sim 55 \text{ min}$, 液固比 $4:1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 浸出终点 pH 值为 2 的情况下, 铜和钴的浸出率分别可以达到 90% 与 98%。

刘媛媛等^[17]的研究表明, 在浸出温度为 65°C , 浸出时间 4 h, 硫酸添加量 $55 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$, 矿物粒度 -0.074 mm 占比 70% 的条件下, 赞比亚某低品位氧化铜钴矿中铜和钴的浸出率分别为 74.34% 与 43.32%。陈雄等^[18]在对刚果(金)东南部加丹加高原地区的氧化铜钴矿的酸浸研究中, 以亚硫酸钠作为还原剂强化浸出过程, 研究结果表明, 还原剂的用量为氧化铜钴矿用量的 4%, 浸出温度为 80°C , 浸出时间为 6 h, 初始酸浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 液固比为 $2:1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 矿物粒度 -0.074 mm 占比 68.27% 的条件下, 氧化铜钴矿中铜和钴的浸出率为 96.50% 和 85.21%。石玉臣等^[19]以刚果(金)地区难处理氧化铜钴矿为研究对象, 采用亚硫酸钠作为还原剂进行了硫酸还原浸出试验, 研究结果表明, 还原剂亚硫酸钠用量为 $10 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ 矿, 浸出温度为常温, 硫酸用量为 $84 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ 矿, 液固比为 $2:1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 矿石粒度 P80-0.10 mm 的实验条件下, 实现了铜 90.37%, 钴 74.58% 的浸出效果。张兴勋^[20]的研究中表明, 在矿浆固相质量分数为 25%, 硫酸用量为 $140 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$, 亚硫酸钠用量为 $7 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ 矿, 浸出时间为 5 h, 搅拌速度为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 矿物粒度 $-74 \mu\text{m}$ 占比 70%, 常温的条件下浸出, 铜和钴的浸出率分别为 96.09% 与 93.95%。郭双华^[21]针对非洲氧化铜钴矿的浸出结果表明, 在浸出温度为室温, 硫酸用量为矿石用量的 8%, 亚硫酸钠用量为矿石用量的 12%, 液固比为 $2:1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 浸出时间为 4 h, 矿物粒度 $-74 \mu\text{m}$ 占比 80% 的条件下, 实现了铜浸出率大于 95%, 钴浸出率大于 93% 的提取效果。

梁伟华等^[22]采用双氧水作为还原剂浸出非洲氧化铜钴矿, 结果表明, 还原剂用量为 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 酸矿比为 0.46, 液固比为 $5:1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 浸出温度为

75°C , 浸出时间为 2 h 的条件下, 铜和钴的浸出率分别为 99.42% 和 99.51%。

詹光等^[23]采用焦亚硫酸钠作为还原剂, 研究了深度氧化铜钴矿在硫酸体系中的浸出行为, 结果表明, 在浸出温度为 30°C , 硫酸用量为矿物用量的 8%, 焦亚硫酸钠用量为理论量的 1.5 倍, 液固比为 $3:1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 浸出时间为 2 h 的条件下, 钴的浸出率为 81.5%。姜超和李辉^[24]在氧化铜钴矿的还原酸浸实验中发现, 在浸出温度为 40°C , 硫酸质量浓度为 $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 焦亚硫酸钠用量为理论量的 1.5 倍, 液固比为 $3:1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$; 浸出时间为 2 h, 矿石-200 目占比 63% 的条件下, 矿物中铜和钴的浸出率分别为 93.58% 与 80.43%。

余珊等^[25]对比了不同还原剂添加下氧化铜钴矿还原浸出效果的差异, 研究结果表明, 还原剂硼氢化钾添加下, 铜钴矿中钴的浸出率接近 60%, 而铜基本不浸出。这是因为硼氢化钾除了还原高价钴之外, 会将硫酸中的 H^+ 还原为氢气(方程式(6)), 增加了浸出剂硫酸的消耗, 变相抑制了氧化铜钴矿中铜的浸出。还原剂硫代硫酸钠的添加同样显著抑制氧化铜钴矿中铜的浸出, 其同样会消耗硫酸, 导致铜的浸出效果不佳。反应方程式如下(7)。在双还原剂 8% 的双氧水与 10% 亚硫酸钠的作用下, 硫酸质量浓度为 $0.15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 浸出温度为 70°C , 浸出时间 30 min, 液固比 $5:1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 矿样粒度为 120 目, 实现了铜和钴的浸出率分别为 99.01% 与 98.44%。

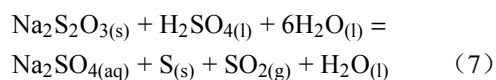
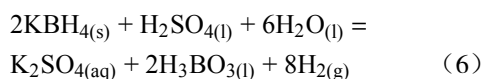


表 1 给出了直接酸浸与还原酸浸的结果对比, 氧化铜钴矿的硫酸还原浸出中涉及到目标元素铜和钴的浸出, 氧化铜钴矿中钴赋存的矿物主要为水钴矿, 在浸出过程中, +3 价的钴在还原剂作用下完成向 +2 价态的转变, 化学方程式(8)~(12)给出了不同还原剂的还原机制。

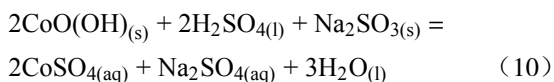
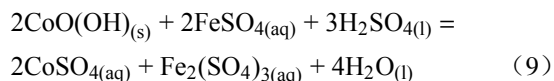
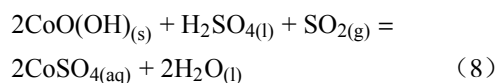
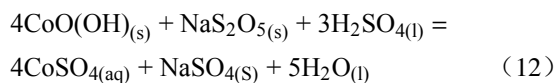
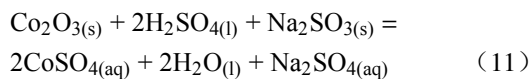


表1 氧化矿直接酸浸与还原浸出效果对比

Table 1 Direct acid leaching and reduction leaching of oxidized ore

Leaching method	System	Experiment condition							Leach rate/%		Ref.
		Reducing agent	Reducing agent dosage	Mineral size (proportion)	Leaching temperature/℃	Leaching duration	Acid content	liquid-solid ratio/(mL·g ⁻¹)	Cu	Co	
Direct acid leaching	H ₂ SO ₄			-70 μm(70%)	85	4 h	73.6 kg·t ⁻¹		75.44	49.98	[8]
				-74 μm(87%)	80	2 h	125 kg·t ⁻¹	2 : 1	89.26	78.69	[9]
				-74 μm(87%)	60	1.5 h	150 kg·t ⁻¹	4 : 1	87.30	85.52	[11]
				-0.15 mm(80%)	25	4 h	132 kg·t ⁻¹	4 : 1	98	77	[12]
	HCl			-0.15 mm(100%)	30	1 h	Theoretical quantity	4 : 1	95	95	[10]
Reductive acid leaching	H ₂ SO ₄	SO ₂	4 kg·t ⁻¹	-74 μm(90%)	80	2 h	pH 1.5	4 : 1	93.35	90.13	[13]
			10 mL·min ⁻¹	-74 μm(73%)	40	2 h		4 : 1	95.06	81.38	[14]
			4 kg·t ⁻¹	-74 μm(69%)	25	5 h	Leaching end point pH 1.5	3 : 1	94.60	78.90	[15]
			192 kg·t ⁻¹	170-200μm	45-55	40-60 min	Leaching end point pH 2	4 : 1	90	98	[16]
		Na ₂ SO ₃	10 kg·t ⁻¹	-74 μm(70%)	65	4 h	55 kg·t ⁻¹	3 : 1	74.34	43.32	[17]
			4%	-74 μm(68%)	80	6 h	2 mol·L ⁻¹	2 : 1	96.50	85.21	[18]
			10 kg·t ⁻¹	-0.1 mm(80%)	25	4 h	84 kg·t ⁻¹	2 : 1	90.37	74.58	[19]
			7 kg·t ⁻¹	-74 μm(70%)	25	5 h	140 kg·t ⁻¹	4 : 1	96.09	93.95	[20]
			12%	-74 μm(80%)	25	4 h	120 kg·t ⁻¹	2 : 1	95	93	[21]
		H ₂ O ₂	0.2 mL·g ⁻¹		75	2 h	460 kg·t ⁻¹	5 : 1	99.42	99.51	[22]
		Na ₂ S ₂ O ₅	1.5 times the theoretical amount		30	2 h	125 kg·t ⁻¹			81.5	[23]
			1.5 times the theoretical amount	-74 μm(63%)	40	2 h	60 g·L ⁻¹	3 : 1	93.58	80.43	[24]

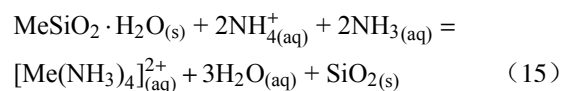
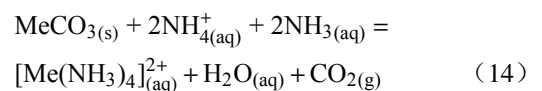
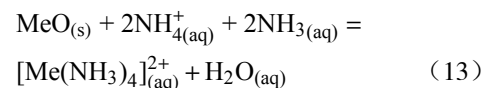


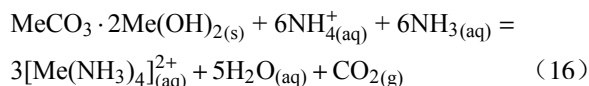
整体来看,添加还原剂后,氧化铜钴矿中铜的浸出率仍要高于钴的浸出率,这是由于钴赋存价态中有+3价钴难浸出所致,对比常用的三种浸出剂,二氧化硫气体在还原过程中在溶液中的溶解度固定,过饱和后会逸出,对操作环境产生一定影响;硫酸亚铁作为还原剂浸出效果相对较好,但在体系中引入了额外的铁,对后续过程钴的净化回收产生影响;而还原剂亚硫酸钠在浸出过程中会与浸出介质硫酸缓慢发生反应,因此在浸出过程中可以在浸出一段时间后逐步加入亚硫酸钠,并适当补加一定量的硫酸以维持浸出终点电位.氧化铜钴矿中钴的浸出率达到90%附近时,继续增加还原剂的用量,钴的浸出率基本维持不变,这是因

为铜钴矿中少量的钴赋存在难以被还原的矿物中.

2.3 氧化铜钴矿氨性体系浸出

氧化铜钴矿的氨性体系浸出是另一种常用的方法.该方法通过氨浸的方法,实现氧化铜钴矿物中铜、钴元素与氨形成对应的铜氨与钴氨络合离子进入溶液中,针对高硅含量的氧化铜钴矿该方法浸出效果明显.目前浸出过程中采用的铵盐重要包括碳酸铵、氯化铵与硫酸铵三种.氧化铜钴矿氨性体系回收的主要反应方程式如下(13)~(16).其中Me代指元素铜、钴与铁.





龚傲等^[26]采用还原氨浸法处理低品位氧化铜钴矿, 研究表明, 在浸出温度为 80 ℃, 亚硫酸钠添加量为 0.7 g, 液固比为 6 : 1 mL·g⁻¹, 硫酸铵质量浓度为 300 g·L⁻¹, 浸出时间为 4 h, 矿物粒度范围为 45 ~ 75 μm 的条件下, 矿物中铜和钴的浸出率分别为 97.29% 与 95.18%。刘建华等^[27]针对非洲某氧化铜钴矿的研究结果表明, 在浸出温度 100 ℃, 氨铵比为 2 : 1, 总氨浓度为 7 mol·L⁻¹, 还原剂用量为理论量的 4 倍的实验条件下, 矿物中铜和钴的浸出率可达到 95%。

相比之下, 氨浸体系对于设备的腐蚀更小, 通过循环蒸氨可以实现氨的循环使用, 在浸出过程中避免了硅胶的形成。但是, 氨浸工艺中引入了高挥发性的氨气, 为了实现氨的高效利用, 需要在较高温度下加压完成浸出。对于浸出设备有一定要求。

2.4 氧化铜钴矿堆浸及生物浸出

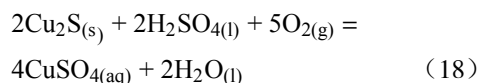
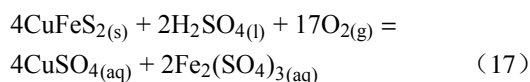
氧化铜钴矿风化程度存在显著差异, 部分氧化铜钴矿中有价元素含量较低, 通过生物浸出是可行的手段。微生物浸出通过特定细菌作用, 使有价组分进入溶液中, 随后采用萃取与电积等方法实现有价组分的回收。针对非洲某难处理氧化铜钴矿, 刘媛媛等^[28]采用硫酸熟化堆浸技术开展了实验, 在矿物粒度为 -50 mm ~ +6 mm, 喷淋强度 6 ~ 8 L·(m²·h)⁻¹, 堆浸周期 180 d, 堆高 6 m, 酸耗每吨矿 4 t 的条件下, 铜的浸出率可达 74%。刘媛媛等^[29]针对非洲某典型低品位难处理氧化铜钴矿进行了生物浸出研究。研究表明, 随着温度升高与浸出时间的延长, 矿物中铜的浸出率提高。浸出温度为 40 ℃ 时, 矿物中铜在微生物作用下的浸出率为 90.7%。

3 硫化铜钴矿处理方法

3.1 铜钴矿加压浸出

加压浸出是非洲硫化铜钴矿一种重要的提取工艺, 通过提高体系压力强化浸出过程。硫化铜钴矿加压浸出常用的介质为硫酸, 在氧压条件下矿物中的黄铁矿与黄铜矿反应生成硫酸铜与硫酸铁的混合溶液, 含钴硫化矿物转化为 Co²⁺ 进入溶液中。硫化铜钴矿加压浸出的反应方程式如下。

铜赋存矿物:



钴赋存矿物:

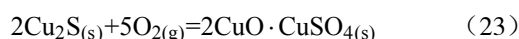
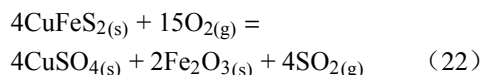
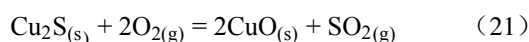
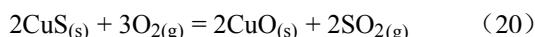


陈学文^[30]采用氧压浸出探究了不同磨矿粒度条件下非洲硫化铜钴矿提取的从差异, 研究表明, 在初始硫酸浓度为 2 mol·L⁻¹, 浸出温度为 70 ℃, 氧分压为 500 kPa, 液固比为 2 : 1 mL·g⁻¹, 浸出时间为 2 h 的条件下, 粗选磨矿粒度为 0.282 mm 下铜和钴的浸出率分别为 87.4% 与 81.3%, 粗选磨矿粒度缩小为 0.104 mm 条件下铜和钴的浸出率提升为 96.6% 与 95.5%。磨矿粒度进一步细化, 目标组元铜和钴的浸出效果基本不变, 而铁的浸出率迅速上升。硫化铜钴矿的加压氧浸过程中, 通过高压高温反应, 强化了矿物与浸出介质之间的界面反应, 有效破坏了铜钴硫化矿物稳定的物相结构。

3.2 铜钴矿沸腾焙烧

硫化铜钴矿的沸腾焙烧通过氧化反应, 实现了硫化物向氧化物的物相转型过程, 随后针对转型后的氧化物进行酸浸, 实现有价金属元素的提取。硫化铜钴矿直接氧化焙烧的反应方程式如下所示。

铜赋存矿物:



钴赋存矿物:



其对应的原则工艺流程如图 2 所示。杨玮娇等^[7]关于非洲硫化铜钴矿的硫酸化焙烧研究中表明, 硫化铜钴矿在焙烧温度为 675 ℃, 焙烧时间为 4 h, 浸出条件为硫酸初始浓度 100 g·L⁻¹, 浸出温度为 60 ℃, 浸出时间为 4 h, 液固比为 4 : 1 mL·g⁻¹, 硫化铜钴矿中铜和钴的浸出率分别为 95% 与 86%。沸腾焙烧过程中可以实现硫化矿物向氧化矿物物相的转变, 这利于后续有价组分的浸出过程。

3.3 铜钴矿硫酸化焙烧

硫酸化焙烧是硫化矿常用的处理方法。通过添加合适的硫酸或硫酸盐作为助剂进行焙烧以实

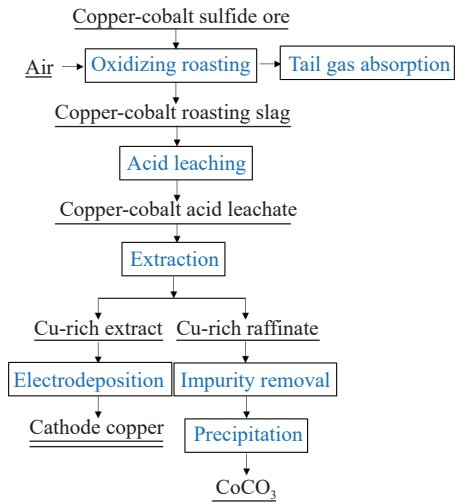


图2 硫化铜钴矿沸腾焙烧—酸浸—电积工艺流程图

Fig.2 Flow chart of the boiling roasting—acid leaching—electrodeposition process of the copper—cobalt ore

现矿物中物相的转型, 为后续有价组元的高效提取创造条件. 硫化铜钴矿的硫酸化焙烧原则提取工艺路线如图3所示. Yang等^[31]和Liu等^[32]关于非洲硫化铜钴矿的硫酸化焙烧研究中表明, 添加8%质量分数的硫酸钠作为助剂, 焙烧温度为675℃, 焙烧时间为4h, 浸出过程中硫酸初始酸度为100 g·L⁻¹, 浸出温度为60℃, 浸出时间为3h, 液固比为4:1 mL·g⁻¹的条件下, 铜和钴的浸出率分别达到了99.06%和92.97%, 铁的浸出率为13.93%.

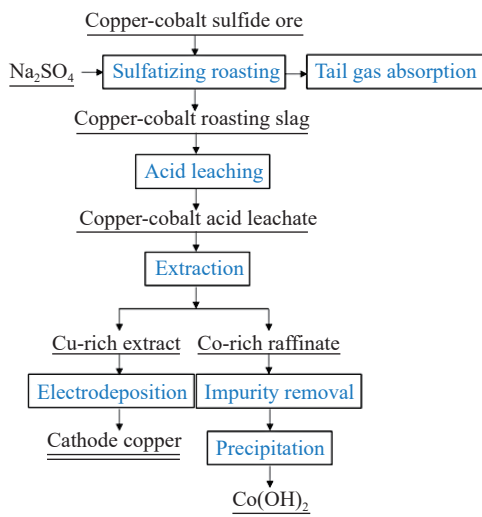


图3 硫化铜钴矿焙烧酸浸工艺流程图

Fig.3 Flow chart of the roasting and pickling process of the copper—cobalt sulfide ore

此外, Yang等^[31]和Li等^[33]对比了硫化铜钴矿在氧化焙烧与硫酸化焙烧过程中焙烧动力学上的差异, 研究结果表明, 添加硫酸钠后, 焙烧动力学符合的动力模型发生了变化, 同时, 硫化物氧化

过程的活化能值由188 kJ·mol⁻¹降低为139 kJ·mol⁻¹, 硫酸盐分解过程对应的活化能由122 kJ·mol⁻¹上升到158 kJ·mol⁻¹. 硫酸钠的添加降低了氧化生成硫酸盐的能量势垒, 而提高了硫酸盐分解的能量势垒, 因此在动力学角度上, 硫酸钠的添加促进了铜钴硫酸盐的形成而抑制了其分解.

4 结论

非洲复杂铜钴共伴生矿是优质的铜钴协同提取资源, 针对非洲铜钴矿资源的特点开发合理高效的提取技术对于保障我国乃至全球铜供需稳定具有重要意义.

(1) 非洲铜钴矿可以分为氧化铜钴矿与硫化铜钴矿, 氧化铜钴矿中铜赋存矿物主要包括孔雀石、蓝铜矿、黑铜矿、赤铜矿, 也有硅孔雀石等氧化铜矿物, 氧化铜钴矿中钴的主要赋存矿物为水钴矿, 碳酸钴矿物主要为钴白云石, 其次为少量钴菱镁矿, 硫化铜钴矿中钴的主要赋存矿物为硫铜钴矿, 铁的赋存矿物主要为黄铁矿, 脉石主要为石英、滑石和碳酸盐等. 硫化铜钴精矿的氧化程度很低, 铜、钴均为硫化物相占绝大多数, 在回收过程中, 需要着重关注铜硫化物和铜钴硫化物在焙烧过程中的行为.

(2) 氧化铜钴矿的提取中, 应用较多且成熟的提取工艺为还原浸出, 不同的还原剂表现出不同的浸出效果. 效果较好的还原剂包括二氧化硫与焦硫酸钠等. 值得注意的是氧化铜钴矿的风化程度存在显著差异, 同时考虑非洲地区的电力设施相对较为落后, 化学试剂短缺, 针对元素含量较低的氧化铜钴矿, 生物浸出和堆浸是可供选择的途径.

(3) 受氧化铜钴矿日渐枯竭的影响, 硫化铜钴矿的开采与提取在未来将占据重要地位, 针对硫化铜钴矿, 通过焙烧与浸出结合的方式是具有工业应用前景的方法. 硫化铜钴矿的焙烧处理过程中, 由于硫化铜钴矿几乎是唯一的钴赋存矿物, 强化硫铜钴矿的物相转型对于钴提取意义重大. 这一强化过程可以从热力学与动力学两个角度进行优化.

参 考 文 献

- [1] Yang X L, Liu M Y, Song H, et al. Nano-copper suspension filling based fabrication and application of FBG temperature sensor with fast response function. *Int J Heat Mass Transf*, 2023, 209: 124085
- [2] Du X M, Ren X L, Xu C J, et al. Recent advances on the

- manganese cobalt oxides as electrode materials for supercapacitor applications: A comprehensive review. *J Energy Storage*, 2023, 68: 107672
- [3] Chen J Y, Chu B B, Li G X, et al. Improving the electrochemical performance of ultrahigh-nickel-based layered $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ cathode through cobalt modification for next-generation high-energy Li-ion batteries. *Electrochem Commun*, 2023, 152: 107514
- [4] Shen L, Wu N, Zhong S, et al. Study on the supply-side reform strategy of mining industry under the new normal economy in China. *China Popul Resour Environ*, 2017, 27(7): 8
(沈镭, 武娜, 钟帅, 等. 经济新常态下中国矿业供给侧改革发展战略研究. 中国人口·资源与环境, 2017, 27(7): 8)
- [5] Zhang S C, Gao B F, Zhang L L, et al. Risk management and control of overseas ore procurement for a copper-cobalt ore processing enterprise. *Mod Min*, 2023, 39(4): 7
(张书琛, 高帮飞, 张磊磊, 等. 某铜钴矿石加工企业海外采购矿石的风险管控. 现代矿业, 2023, 39(4): 7)
- [6] Crundwell F K, du Preez N B, Knights B D H. Production of cobalt from copper-cobalt ores on the African Copperbelt — An overview. *Miner Eng*, 2020, 156: 106450
- [7] Yang W J, Liu Y B, Li X, et al. Selective extraction of cobalt and copper from cobalt-rich copper sulfide ores. *Metall Mater Trans B*, 2023, 54(5): 2332
- [8] Liu Y Y, Yang H Y, Xiong L, et al. Study on the enhancement of leaching efficiency for the complex copper-cobalt ore. *Energy Sav Nonferrous Metall*, 2014, 30(6): 13
(刘媛媛, 杨洪英, 熊柳, 等. 提高复杂铜钴矿石浸出率的试验研究. 有色冶金节能, 2014, 30(6): 13)
- [9] Zhao S J, Xiao C, Liu J H. Study on sulfuric acid leaching of oxide copper-cobalt ore. *Hunan Nonferrous Met*, 2014, 30(4): 36
(赵思佳, 肖超, 刘景槐. 某氧化铜钴矿硫酸浸出试验研究. 湖南有色金属, 2014, 30(4): 36)
- [10] Luo C X. Selective leaching process of low-grade copper-cobalt ore. *Henan Sci*, 2015, 33(9): 1525
(罗春祥. 低品位铜钴矿选择性浸出工艺研究. 河南科学, 2015, 33(9): 1525)
- [11] Wang G. Leaching of copper and cobalt from a low grade copper-cobalt oxide ore in Congo (Kinshasa). *Hydrometall China*, 2023, 42(5): 469
(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. 湿法冶金, 2023, 42(5): 469)
- [12] Chen L L, Zheng C Z, Li H, et al. Study of acid leaching process for a Cu-Co oxidized concentrate from dr Congo. *China Resour Compr Util*, 2019, 37(5): 7
(陈露露, 郑朝振, 李贺, 等. 刚果(金)某氧化铜钴矿酸浸试验研究. 中国资源综合利用, 2019, 37(5): 7)
- [13] Liu D X, Wang Y, Yuan C X, et al. Study on sulfuric acid reduction leaching on copper-cobalt ore. *Nonferrous Met (Extr Metall)*, 2013(6): 18
(刘大学, 王云, 袁朝新, 等. 某铜钴矿的硫酸还原浸出研究. 有色金属(冶炼部分), 2013(6): 18)
- [14] Shu F X, Zhan G, Jiang C, et al. Technical study on SO_2 strengthening reduction leaching of low-grade copper-cobalt oxide ore from Africa in sulfuric acid system. *Non Ferr Min Metall*, 2022, 38(2): 32
(舒方霞, 詹光, 姜超, 等. 非洲低品位氧化铜钴矿硫酸体系下 SO_2 强化还原浸出工艺研究. 有色矿冶, 2022, 38(2): 32)
- [15] Jie X W, Zhang Y L, Ruan S F, et al. SO_2 reduction leaching of low-grade copper-cobalt oxide ore in sulfuric acid system. *China Resour Compr Util*, 2018, 36(5): 4
(揭晓武, 张永禄, 阮书锋, 等. 低品位铜钴氧化矿硫酸体系 SO_2 还原浸出. 中国资源综合利用, 2018, 36(5): 4)
- [16] Wang Y X, Huang Y H. Reduced leaching for extracting valuable metals from earthy cobalt. *Hydrometall China*, 2008, 27(1): 28
(王亚雄, 黄迎红. 从钴土矿中提取有价值的金属的试验研究. 湿法冶金, 2008, 27(1): 28)
- [17] Liu Y Y, Yang H Y, Tong L L, et al. Novel hydrometallurgical process of refractory copper-cobalt ores from Zambia. *J Northeast Univ (Nat Sci)*, 2017, 38(9): 1285
(刘媛媛, 杨洪英, 佟琳琳, 等. 赞比亚低品位难处理铜钴矿湿法冶金新工艺. 东北大学学报(自然科学版), 2017, 38(9): 1285)
- [18] Chen X, Li Y X, Jiang Y, et al. Experimental study on enhanced reduction leaching of a low grade copper cobalt oxide from D. R. Congo. *Nonferrous Met Eng*, 2023, 13(6): 66
(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. 有色金属工程, 2023, 13(6): 66)
- [19] Shi Y C, Zhang E P, Zhang J, et al. Experiment study on acid leaching of a refractory oxidized copper-cobalt ore in D. R. Congo. *Nonferrous Met Eng*, 2021, 11(5): 45
(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. 有色金属工程, 2021, 11(5): 45)
- [20] Zhang X X. Leaching of copper and cobalt in a copper-cobalt ore from Africa. *Hydrometall China*, 2019, 38(4): 259
(张兴勋. 从非洲某铜钴矿石中浸出铜钴试验研究. 湿法冶金, 2019, 38(4): 259)
- [21] Guo S H. Direct leaching of copper and cobalt from a low-grade copper-cobalt oxide ore. *Hydrometall China*, 2021, 40(3): 190
(郭双华. 从某低品位氧化铜钴矿石中直接浸出铜钴. 湿法冶金, 2021, 40(3): 190)
- [22] Liang W H, Zheng S L, Wu L J, et al. Experimental study on reducing leaching of African copper-cobalt oxide ore by hydrogen peroxide. *Nonferrous Met Mater Eng*, 2018, 39(4): 38
(梁伟华, 郑世林, 吴理觉, 等. 双氧水还原浸出非洲氧化铜钴矿的试验研究. 有色金属材料与工程, 2018, 39(4): 38)
- [23] Zhan G, Huang C M, Wang Q L, et al. Enhanced leaching and leaching kinetics of cobalt in low-grade copper ores of Africa. *China Nonferrous Metall*, 2022, 51(2): 132
(詹光, 黄草明, 王奇黎, 等. 非洲某低品位氧化铜矿伴生钴的强化浸出和浸出动力学. 中国有色冶金, 2022, 51(2): 132)
- [24] Jiang C, Li H. Experimental study on sulfuric acid leaching of a copper and cobalt ore from Congo (DRC). *Non Ferr Min Metall*, 2021, 37(4): 41

- (姜超, 李辉. 刚果(金)某铜钴矿硫酸浸出试验研究. 有色矿冶, 2021, 37(4): 41)
- [25] Yu S, Fang M Z, Peng M, et al. Study on high efficiency leaching process of cobalt and copper from a copper-cobalt oxide ore in Africa. *Sulphuric Acid Ind*, 2019(10): 43
(余珊, 房孟钊, 彭明, 等. 非洲某氧化铜钴矿高效浸出钴铜的工艺研究. 硫酸工业, 2019(10): 43)
- [26] Gong A, Wu X G, Yu X Q, et al. Process and leaching kinetics of extracting copper and cobalt from high silicon low grade copper-cobalt ore by selective reduction ammonia leaching. *Chin J Process Eng*, 2020, 20(10): 1156
(龚傲, 吴选高, 喻小强, 等. 选择性还原氨浸从高硅低品位铜钴矿中提取铜、钴的工艺及其浸出动力学. 过程工程学报, 2020, 20(10): 1156)
- [27] Liu J H, Zhang H R, Wang R X, et al. Process of ammonium leaching oxidation ore of cobalt and copper at high pressure. *Chin J Rare Met*, 2012, 36(1): 149
(刘建华, 张焕然, 王瑞祥, 等. 氨法加压浸出钴铜氧化矿工艺. 稀有金属, 2012, 36(1): 149)
- [28] Liu Y Y, Yang H Y, Tong L L, et al. Study on hydrometallurgy process of refractory copper-cobalt ore of Zambia. *China Resour Compr Util*, 2016, 34(4): 21
(刘媛媛, 杨洪英, 佟琳琳, 等. 赞比亚低品位难处理铜钴矿湿法冶金新工艺研究. 中国资源综合利用, 2016, 34(4): 21)
- [29] Liu Y Y, Yang H Y, Chen G B, et al. Bioleaching of refractory low grade copper-cobalt ore. *J Mater Metall*, 2016, 15(2): 92
(刘媛媛, 杨洪英, 陈国宝, 等. 难处理低品位铜钴矿的微生物浸出. 材料与冶金学报, 2016, 15(2): 92)
- [30] Chen X W. An empirical study on mineralogical characteristics and leaching process of copper and cobalt under rough grinding condition. *Hunan Nonferrous Met*, 2020, 36(2): 19
(陈学文. 粗磨条件下铜钴矿物学特性及浸出工艺实证研究. 湖南有色金属, 2020, 36(2): 19)
- [31] Yang W J, Li X, Liu Y B, et al. Thermal roasting behavior and kinetics of African cobalt-rich copper sulfide ore in air atmosphere. *J Therm Anal Calorim*, 2022, 147(23): 13469
- [32] Liu Y B, Li X, Yang W J, et al. Enhanced activation roasting of cobalt-rich copper sulfide ore for efficient extraction of cobalt assisted by sodium sulfate. *Miner Eng*, 2023, 203: 108311
- [33] Li X, Liu Y B, Yang W J, et al. Phase transformation and roasting kinetics of cobalt-rich copper sulfide ore in oxygen atmosphere assisted by sodium sulfate. *J Ind Eng Chem*, 2022, 116: 217