

碳酸铵溶液浸出非洲氧化铜矿的研究^①

宋志鹏, 胡国荣, 彭忠东, 周玉琳

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 以碳酸铵作浸出剂, 利用其受热分解产生氨气的性质, 对非洲低品位氧化铜矿进行氨性浸出, 考察了矿石粒度、碳酸铵浓度、液固比、反应温度、反应时间、搅拌速度等因素对浸出效果的影响。研究表明, 最佳浸出条件为矿石平均粒度 0.150 mm、碳酸铵浓度 1.55 mol/L、液固比 4:1、反应温度 65 ℃ 左右、反应时间 2 h、搅拌速度 350 r/min, 此时铜浸出率达到 92.4%, 氨回收率达到 95.5%。

关键词: 氧化铜矿; 非洲; 碳酸铵; 受热分解; 浸出

中图分类号: TF111

文献标识码: A

文章编号: 0253-6099(2008)03-0084-04

Studying on Leaching Process of African Copper Oxide Ore by Ammonium Carbonate Solution

SONG Zhi-peng, HU Guo-rong, PENG Zhong-dong, ZHOU Yu-lin

(School of Metallurgical Science & Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: Ammonium carbonate is used as leaching agent. The low grade African copper oxide ore is leached in ammonium carbonate solution decomposing to ammonia during heated. The effects of particle size of copper ore, concentration of ammonium carbonate, solid-to-liquid ratio, leaching temperature, leaching time and stirring rate on leaching effectiveness are investigated. The optimal conditions are obtained in this study: average particle size of copper ore 0.150 mm, concentration of ammonium carbonate 1.55 mol/L, solid-to-liquid ratio 4:1, leaching temperature about 65 ℃, leaching time 2 h, stirring rate 350 r/min. Under this condition, the copper leaching ratio reaches 92.4% and the ammonia recovery ratio reaches 95.5%.

Key words: copper oxide ore; Africa; ammonium carbonate; thermal decomposition by heating; leaching

非洲氧化铜矿资源丰富, 铜品位较高^[1], 开发价值远远高于国内铜矿。由于战乱频繁、技术落后等原因, 非洲铜矿开发、生产水平较落后, 资源利用率低。近年来, 一些国外投资商, 主要采用含铜在 30% 以上的氧化铜矿, 在非洲进行鼓风炉还原熔炼, 生产含铜 85% 左右的“黑铜”出口; 大量低品位氧化铜矿因为品位达不到火法冶炼的要求, 被视为废矿, 尚未开采利用^[2]。而我国一些冶炼厂则采用含铜只有 1.0% 的氧化铜矿进行生产^[3]。随着铜矿资源日趋紧张, 非洲丰富的低品位氧化铜矿资源引起人们极大的关注, 具有非常乐观的开发前景。

非洲低品位氧化铜矿氧化率高, 难以选矿富集^[4], 因此采用湿法冶金技术处理是最合理的选择。由于该矿石中碱性脉石含量高, 酸浸法处理耗酸过多, 经济上不合理^[5], 而且酸浸液杂质含量高, 后续净化

工序复杂^[6]。而采用传统氨浸法, 即以氨或氨加铵盐作浸出剂处理氧化铜矿石^[7], 不仅氨水易挥发损失, 操作环境较差, 而且氨水长途运输不便, 尤其不适合在工业和交通落后的非洲大陆使用。

基于酸浸法和传统氨浸法存在的问题, 并结合非洲低品位氧化铜矿特点, 本研究仅采用碳酸铵作浸出剂, 对氧化铜矿进行氨性浸出, 主要考察了矿石粒度、碳酸铵浓度、液固比、反应温度、反应时间、搅拌速度等因素对浸出效果的影响。

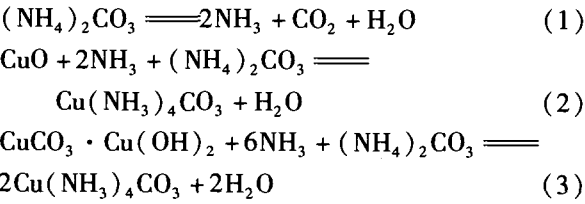
1 反应原理

氨浸法是利用铜与氨形成稳定的配合物, 将矿石中的铜金属及铜的化合物浸溶出来, 从而实现与脉石及杂质金属的分离^[8]。传统氨浸法以氨或氨加铵盐作浸出剂; 而本研究仅采用碳酸铵作浸出剂, 利用它在

① 收稿日期: 2007-11-08

作者简介: 宋志鹏(1980-), 男, 河北邢台人, 硕士研究生, 研究方向为湿法冶金。

水溶液中受热分解产生 NH_3 的性质,实现铜氨配合作用,铜以配离子的形式进入液相,再经过萃取、电积工序制得金属铜。在加热浸出过程中,主要发生的反应为:



2 实 验

2.1 实验原料

非洲低品位氧化铜矿元素分析及物相分析结果分别见表1和表2。

表1 非洲低品位氧化铜矿元素分析(质量分数)/%

Cu	S	Zn	Fe	Ni	Co	SiO ₂	MgO	CaO
10.36	0.070	0.011	5.51	0.0089	0.051	38.77	13.64	6.40

表2 非洲低品位氧化铜矿物相分析(质量分数)/%

游离氧化铜	硅孔雀石	结合氧化铜	次生硫化铜	原生硫化铜	总量
9.48	0.56	0.17	0.15	0.0010	10.36

实验中所用的氨水、碳酸氢铵、碳酸铵等试剂均为分析纯。

2.2 实验方法

氨浸反应在2 L的三颈烧瓶内进行。称取一定质量的碳酸铵加入到一定体积的水中,搅拌溶解,再加入磨到一定粒度的非洲氧化铜矿,加热反应体系,升温到预定温度,然后继续搅拌一段时间,浸出过程完成。过滤采用真空抽滤,浸出液取样分析氨浓度,计算氨回收率;浸出渣洗涤后烘干称重,送样检测铜含量,计算铜浸出率。

2.3 分析方法

渣中铜含量采用碘量法分析,浸出液的氨浓度采用蒸馏-酸碱容量法测定。

3 实验结果及讨论

3.1 浸出剂的选择

本研究中选择浸出剂既要求取得理想的浸出效果,又需要适应于非洲原材料匮乏、交通不便的现状。固定矿石粒度、浸出剂中 $[\text{NH}_3]_{\text{折合}}$ 浓度、液固比、反应温度、反应时间、搅拌速度,针对氨水、氨水加碳酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵等浸出剂对铜矿浸出效果的影响进

行探索实验研究,结果见表3。

表3 不同浸出剂对浸出效果的影响

浸出剂	体 系	铜浸出率/%	氨回收率/%	备 注
氨水	$\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$	42.4	77.1	60 ℃
氨水加碳酸铵	$\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	90.5	81.2	60 ℃
碳酸铵	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	92.2	96.7	60 ℃
碳酸氢铵	$\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	86.3	84.8	60 ℃;未冒槽

由表3可见,单独采用氨水作浸出剂时,铜矿的浸出效果并不理想,而且 NH_3 很容易从氨水中逸出,造成氨的损失,影响铜浸出率并造成环境污染。氨水加碳酸铵作浸出剂时, $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系加热反应,铜浸出率可达到90%,但由于氨水易挥发损失,致使氨回收率偏低。另外,鉴于非洲交通不畅的状况,氨水不便于运输,不适合用作浸出剂。仅采用碳酸铵为浸出剂时,它在溶液中60 ℃充分分解释放出 NH_3 ,并及时与铜发生配合作用,铜浸出率达92.2%,氨回收率达96.7%。在 $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中,铜浸出率、氨回收率都比较理想,但碳酸氢铵加热时会分解产生大量的 CO_2 和 NH_3 ,极易引起冒槽现象。

综上比较,仅采用碳酸铵作浸出剂处理非洲低品位氧化铜矿是适宜的,避开了通过添加氨水控制 NH_3 浓度的传统技术路线,原料运输方便,操作环境良好,浸出效果理想。

3.2 单因子实验

在氨浸实验过程中,主要考察了矿石粒度、碳酸铵浓度、液固比、反应温度、反应时间、搅拌速度等对浸出率效果的影响。在此基础上,总结得出最佳浸出条件。

3.2.1 粒度对浸出效果的影响 固定碳酸铵浓度1.55 mol/L、液固比4:1、温度60 ℃、时间2 h、搅拌速度300 r/min。矿石平均粒度对浸出效果的影响见图1。

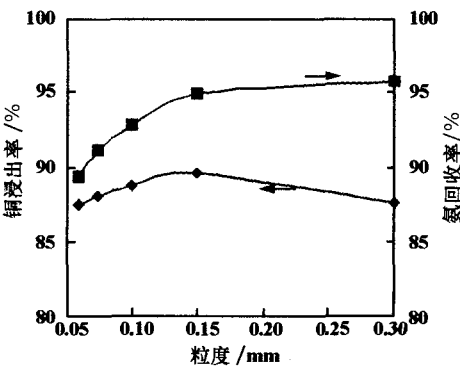


图1 矿石平均粒度对浸出效果的影响

图1表明,当矿石平均粒度在0.060~0.300 mm

之间变化时,铜浸出率有一最佳值;而氨回收率随矿石粒度增大,由89.4%一直上升至95.7%。

一般而言,矿石粒度越细,液固两相接触越充分,浸出反应越彻底,浸出率就越高;但当粒度减小到一定程度后,反应转入热力学控制步骤,浸出率受之影响变小。而且本研究发现,粒度过小的铜矿石还会导致过滤、洗涤困难,并造成过多的铜氨配合离子夹杂在滤渣中,致使铜浸出率和氨回收率均出现不同程度的降低。因此,矿石粒度要选取适当,保证铜浸出取得最理想的效果;而氨回收率则随粒度增大在不断升高。综合考虑以上两方面因素,铜矿石平均粒度选择0.150 mm比较合适。

3.2.2 碳酸铵浓度对浸出效果的影响 固定矿石平均粒度0.150 mm、液固比4:1、温度60℃、时间2 h、搅拌速度300 r/min。碳酸铵浓度对浸出效果的影响见图2。

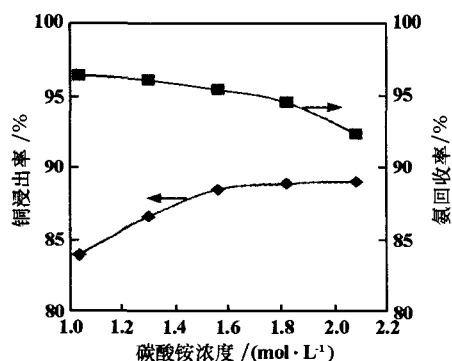


图2 碳酸铵浓度对浸出效果的影响

图2表明,随碳酸铵浓度增大,铜浸出率一直在增加,但当浓度高于1.55 mol/L时,铜浸出率增长幅度明显变缓。这是因为碳酸铵浓度升高时,氨浓度随之升高,从而促进氨浸反应充分进行,铜氨配离子稳定区域增大,铜浸出率逐渐增加,但是碳酸铵浓度达到一定程度后,便不再是影响浸出反应的主要控制因素,对铜浸出率的影响减小。氨回收率随着碳酸铵浓度的增大在逐渐降低,原因在于氨浓度越高,越容易挥发损失。另外,从原料成本角度考虑,碳酸铵浓度也不宜过高,达到1.55 mol/L即可。

3.2.3 液固比对浸出效果的影响 固定矿石平均粒度0.150 mm、碳酸铵浓度1.55 mol/L、温度60℃、时间2 h、搅拌速度300 r/min。液固比对浸出效果的影响见图3。

图3表明,随着液固比的增加,铜浸出率逐渐增加。当液固比由2:1增至4:1时,铜浸出率增长尤为显著,由83.3%增加至88.3%。在保持碳酸铵浓度不变的前提下,增大液固比,可促使液固两相充分接触,氨

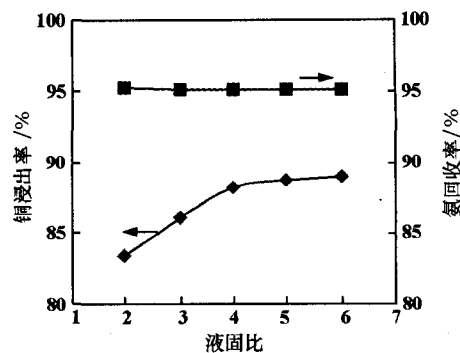


图3 液固比对浸出效果的影响

浸反应深入进行,铜浸出率逐渐提高。当液固比大于4:1时,碳酸铵等原料成本随之提高,但铜浸出率上升缓慢,而且会导致浸出液中铜浓度过低,回收费用增加。与此同时,氨回收率受液固比的影响较小,基本保持在95%左右。综合考虑以上因素,液固比选择4:1比较合适。

3.2.4 温度对浸出效果的影响 固定矿石平均粒度0.150 mm、碳酸铵浓度1.55 mol/L、液固比4:1、时间2 h、搅拌速度300 r/min。温度对浸出效果的影响见图4。

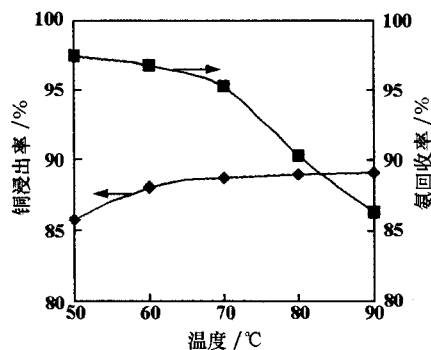


图4 温度对浸出效果的影响

图4表明,反应温度升高,铜浸出率随之逐渐升高。50~60℃时,铜浸出率增长较快,但温度高于60℃时,增长幅度变缓。因为碳酸铵在溶液中随温度升高不断分解,释放出配合分子NH₃,促使氨浸反应充分进行;当温度高于碳酸铵分解温度60℃时,氨浓度基本趋于稳定,铜浸出率增长变慢。氨回收率随着反应温度的升高不断降低,原因在于溶液温度越高,氨的分压越大,越容易引起挥发损失^[9]。综合考虑铜浸出率和氨回收率两方面因素,温度选择在65℃左右比较合适。

3.2.5 时间对浸出效果的影响 固定矿石平均粒度0.150 mm、碳酸铵浓度1.55 mol/L、液固比4:1、温度60℃、搅拌速度300 r/min。浸出对浸出效果的影响见图5。

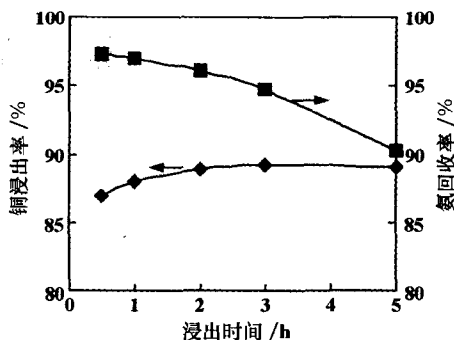


图5 碳酸铵浓度对浸出效果的影响

图5表明,在反应前期,铜浸出率随着时间的延长有比较明显的提高,在浸出时间为2 h时,铜浸出率已经达到了88.6%;再增加反应时间对铜浸出率影响不大。这是因为氨浸反应过程中的控制因素发生改变,反应前期主要控制因素是动力学,而后期主要受热力学因素控制。另外,浸出时间过长还会增大氨的损失,导致氨回收率降低,并使投资费用和运行成本增加。因此,浸出时间选择2 h比较合适。

3.2.6 搅拌速度对浸出效果的影响 固定矿石平均粒度0.150 mm、碳酸铵浓度1.55 mol/L、液固比4:1、温度60℃、时间2 h。搅拌速度对浸出效果的影响见图6。

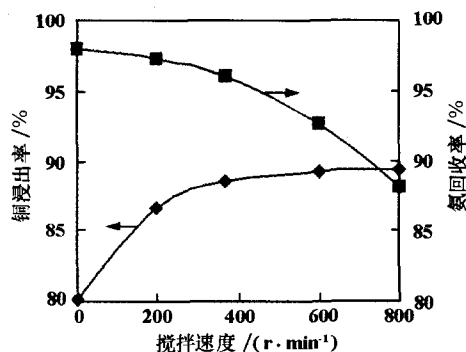


图6 搅拌速度对浸出效果的影响

图6表明,搅拌速度对铜浸出率和氨回收率均有较大影响。在液固反应过程中,在搅拌速度较慢时,扩散是影响反应进程的重要因素,反应主要受动力学控制^[10],因此随着搅拌速度的增大,铜浸出率有比较明显的提高。但当搅拌速度大于350 r/min时,热力学变成影响氨浸反应的主要因素,搅拌速度对铜浸出率

的影响变小。同时,搅拌速度增大会加快溶液中氨的外泄挥发,氨回收率随之不断降低。结合工业生产的可操作性,搅拌速度选择350 r/min比较合适。

3.3 最佳浸出条件下浸出效果

通过以上实验,确定非洲低品位氧化铜矿的最佳浸出条件为:矿石平均粒度0.150 mm、碳酸铵浓度1.55 mol/L、液固比4:1、温度65℃左右、时间2 h、搅拌速度350 r/min。在最佳条件下,该氧化铜矿取得了理想的浸出效果,铜浸出率达到92.4%,氨回收率达到95.5%。

4 结 论

本研究仅以碳酸铵为浸出剂,利用它在溶液中易受热分解产生 NH_3 的性质,对非洲低品位氧化铜矿进行氨浸处理,通过实验研究得到最佳浸出条件:矿石平均粒度0.150 mm、碳酸铵浓度1.55 mol/L、液固比4:1、温度65℃左右、时间2 h、搅拌速度350 r/min。此条件下,铜浸出率达到92.4%,氨回收率达到95.5%。

本氨浸工艺过程简单,原料成本低廉、运输方便,铜浸出效果理想、氨回收率高,并且结合萃取等工序氨可实现循环利用,特别适合在基础设施不发达的非洲国家运用,对于开发当地低品位氧化铜矿资源具有十分积极的意义。

参考文献:

- [1] 罗晓玲. 国内外铜矿资源分析[J]. 世界有色金属, 2000(4): 4.
- [2] 林曲坚. 非洲铜资源开发及我国的对策研究[J]. 科技管理研究, 2005(4): 61.
- [3] 余 斌, 饶振华. 论铜矿资源特点及其开发技术发展趋势[J]. 矿产综合利用, 1998(4): 10.
- [4] 高洪山, 杨奉兰. 提高难选氧化铜矿有用矿物回收率的选矿工艺[J]. 矿冶工程, 1999, 19(2): 44.
- [5] 马荣骏. 湿法炼铜新技术[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1985.
- [6] 李青山, 刘日辉. 氧化铜矿的湿法冶金及其进展[J]. 湿法冶金, 1992(3): 10.
- [7] 王成彦. 高碱性脉石低品位难处理氧化铜矿开发利用[J]. 矿冶, 2001(10): 4.
- [8] 杨新生. 氨浸过程浅析[J]. 有色矿冶, 1993, 9(1): 34.
- [9] 朱 屯. 现代铜湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [10] 刘纯鹏. 铜的湿法冶金物理化学[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1991.