

云南大红山铜矿化学浸出研究

舒荣波, 阮仁满, 温建康

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要:以云南大红山铜矿的铜精矿为研究对象, 分别考查其在稀硫酸、硫酸高铁、硫酸亚铁三种介质中的溶解情况。通过试验研究发现, 在 pH1.0~2.0、常温常压条件下, 该铜精矿基本不溶于稀硫酸溶液和硫酸高铁溶液, 而在硫酸亚铁溶液中该铜精矿溶解速率明显加快, 但浸出后期有明显的钝化现象。浸渣 XRD 和 SEM 分析表明, 硫酸亚铁溶液浸出后浸出渣有单体硫物相存在, 而且矿物表面有明显的“腐蚀坑”, 能谱分析也证实矿物表面有硫元素过量的情况。另外, 硫酸亚铁溶液浸出过程中体系酸耗明显增加, 这一方面是由于 Fe^{2+} 离子氧化造成的, 另一方面矿石的大量溶解也增加了酸耗量。

关键词:硫化矿; 黄铜矿; 化学浸出; 钝化

中图分类号:TF111.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2008)02-0006-04

1 引言

2006 年我国的铜表观消费量已经达到 354 万吨, 已发展成为全球最大的铜消费国、铜加工制造业基地、铜基础产品输出国^[1]。但是, 我国却是铜资源短缺的国家, 其中精炼铜的原料自给率只有 40%。在我国的铜矿资源中, 硫化铜矿物占全部铜矿物的 90% 左右, 而黄铜矿又是最主要的硫化铜矿物。因此, 研究黄铜矿的湿法冶金生产工艺具有重大的经济与战略意义。

目前, 堆浸工艺广泛应用于低品位铜矿中铜的回收, 铜的氧化物和次生硫化铜矿物均能在硫酸介质中溶解, 尤其是在铁氧化细菌存在的条件下溶解更为迅速; 但对黄铜矿的浸出却极为缓慢^[2]。为找到黄铜矿的最佳浸出条件, 需要确定影响铜浸出率的主要因素。通常认为, 在硫酸溶液中, 黄铜矿被 Fe^{3+} 离子和溶解氧溶解并释放出 Fe^{2+} 离子。当有 *thiobacillus ferrooxidans* 等铁氧化细菌存在时, Fe^{2+} 离子被迅速氧化为 Fe^{3+} 离子, Fe^{3+} 离子继续参与黄铜矿的溶解作用。在整个浸出过程中 Fe^{2+} 离子只

[5] 唐漠堂, 鲁君乐, 袁延胜, 等. $\text{Zn}(\text{II})-\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 系的氨络合平衡[J]. 中南矿冶学院学报, 1994, 25 (6): 701~705.

Research on Ammonia-Ammonium chloride Leaching of a Low-Grade Zinc Oxide Ore

LIU Ya-chuan, LIU Shu-ping, LI Bo, LI Hua-lun, SHEN Ming-wei

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: An experimental research on ammonia-ammonium chloride ($\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$) leaching of a low-grade zinc oxide ore was performed. The experimental results showed that under the suitable technological conditions, using $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ as a leachant for leaching of the low-grade zinc oxide ore, the leaching rate of zinc can reach 87.51%. The temperature that is necessary for the leaching process is about 35°C. The energy consumption of the leaching process is comparatively low.

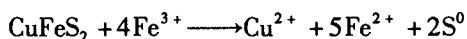
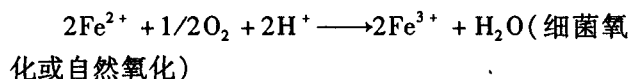
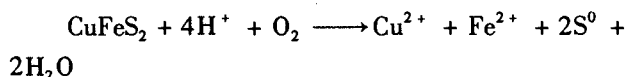
Key words: Zinc; Low-grade zinc oxide ore; Ammonia-ammonium chloride leaching

收稿日期: 2007-08-07

基金项目: “973”国家重点基础研究发展规划课题(2004CB619205)

作者简介: 舒荣波(1981-), 男, 硕士, 研究方向为硫化矿生物冶金与选矿新技术。

起提供 Fe^{3+} 离子的作用^[3]。



Dutrizac 等人研究认为,在高浓度 Fe^{3+} 离子条件下黄铜矿的溶解主要受矿物表面 Fe^{2+} 离子的扩散速率控制^[4]。Hirato 等人则认为在硫酸介质中 Fe^{2+} 离子氧化为 Fe^{3+} 离子的过程发生在黄铜矿表面,同时也是黄铜矿溶解的控制因素^[5]。Naroki 等人的实验研究表明,在有大量 Cu^{2+} 离子存在条件下, Fe^{2+} 离子对黄铜矿的溶解有明显的促进作用^[6]。

2 试验材料与方法

试验用矿物来源于云南大红山矿床,该矿的硫化铜矿物以黄铜矿为主。采集来的矿物为黄铜矿富矿块,一部分是块状黄铜矿,一部分为黄铜矿与石英包裹掺杂交错存在。经破碎、手选、摇床分选、磁选和重液精选等工序获得铜含量为 32% 的铜精矿,然后用震动磨机磨至 -200 目占 80%,其主要化学元素组成与铜物相分析见表 1、表 2。

表 1 试样主要化学元素分析结果

元素	Cu	Fe	S
含量/%	32.14	29.94	30.04

表 2 试样铜物相分析结果

项目	氧化铜	次生硫化铜	原生硫化铜	总铜
品位/%	0.065	1.360	30.715	32.140
占有率/%	0.20	4.23	95.57	100.00

浸出溶液用 H_2SO_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和蒸馏水按一定比例配制。浸出过程在 303K、175r/min 的恒温摇床中进行。采用透气硅胶塞塞往瓶口以保持浸出过程中锥形瓶内的空气流通,定时添加浓硫酸和蒸馏水以保持浸液 pH 值和浸液液体总量。浸液金属离子浓度采用 GGX-9 型原子吸收分光光度计测定。

3 试验结果与讨论

3.1 化学浸出试验

试验用 0.01mol/L、0.025mol/L、0.05mol/L 三

种浓度稀硫酸溶液浸出黄铜矿精矿,结果见图 1。试验表明,精矿的铜浸出率随时间呈线性增长,并且 H^+ 离子浓度越高浸出速率越快;但总的来讲,浸出率较低,0.05mol/L 稀硫酸浓度下浸出 288h 后铜浸出率仅有 18%。

对照稀硫酸浸出,在 0.025mol/L 硫酸浓度下,考察了三种 Fe^{3+} 离子浓度的浸出效果(见图 2)。结果表明,不同浓度 Fe^{3+} 离子对铜的浸出基本无影响,整个浸出过程十分缓慢,并且浸出后期铜浸出速率呈下降趋势。对比图 1 和图 2 可以看到,相对于单独用稀硫酸浸出而言,添加 Fe^{3+} 离子后铜浸出率不仅没有显著的提高,反而有一定的下降。

相比之下,在 0.025mol/L 硫酸浓度下,三种 Fe^{2+} 离子浓度浸出铜精矿的铜浸出率有明显的改善,浸出 288h 后铜浸出率达到 40%(图 3)。在硫酸亚铁的浸出过程中,铜浸出率随 Fe^{2+} 离子浓度的增加呈上升趋势,铜浸出速率随时间呈逐步下降的趋势。

3.2 化学浸出残渣的 XRD 与 SEM 检测

浸渣经过滤、洗涤、风干处理后进行了 XRD 和 SEM 检测。XRD 检测表明,硫酸高铁浸出渣中矿物物相与浸出前基本相同,唯一不同的是次生硫化铜相的峰消失了。硫酸亚铁浸出渣的原生硫化铜矿峰减弱,次生硫化铜相的峰消失,同时增加了单体硫物相。稀硫酸浸渣的 XRD 峰线与硫酸亚铁浸出渣相似,也有单体硫物相存在。

浸出渣的 SEM 检测表明,硫酸高铁浸出条件下矿物表面没有明显的化学浸蚀现象,能谱分析结果也显示矿物表面成分与浸出前无差异。而硫酸亚铁浸出条件下大尺度矿物表面有明显的腐蚀现象,小

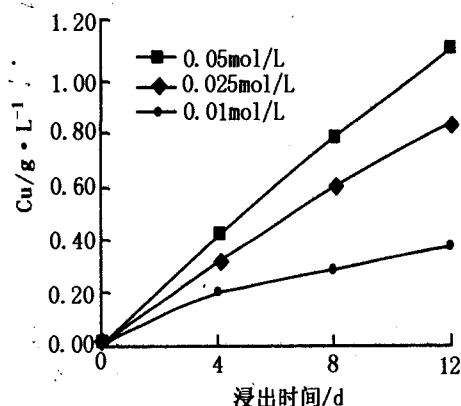


图 1 不同浓度稀硫酸浸出结果

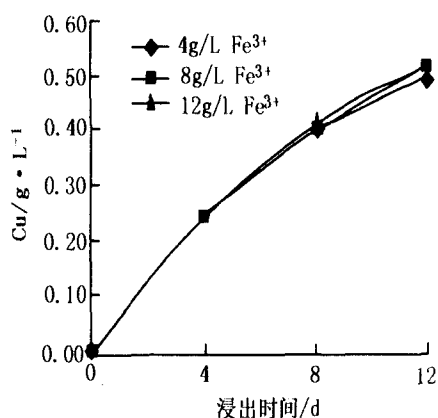


图2 不同浓度硫酸高铁浸出结果

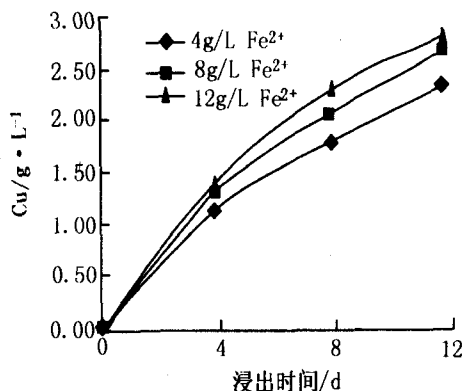


图3 不同浓度硫酸亚铁浸出结果

尺度颗粒有凝聚现象,能谱分析显示大小颗粒表面硫元素含量偏高,尤其是小颗粒表面元素硫的重量百分比达到63.38%。

3.3 分析与讨论

采用酸性硫酸高铁溶液浸出铜精矿时,Cu最终浸出率为12.60%,较硫酸浸出的效果要差。对于这样的试验结果,笔者起初认为是配制的硫酸高铁溶液中Fe浓度和氧化还原电位较低所致(初始的氧化还原电位值为530mV)。但重新配制更高浓度的硫酸高铁溶液,结果发现用硫酸高铁化学试剂(分析纯)配制的溶液氧化还原电位一直处于550mV左右。分析认为:用硫酸高铁化学试剂配制的浸液有严重的Fe络合问题,活性Fe³⁺离子数量少、溶液整体电位低、化学浸出效果差。笔者用一组细菌氧化硫酸亚铁制成的酸性硫酸高铁溶液作浸出对比,结果发现其浸出效果比硫酸好,相同条件下Cu浸出率可达27.7%。由此可知:通过细菌氧化方式获得的酸性硫酸高铁溶液Fe络合程度低,活性

Fe³⁺离子多,溶液氧化还原电位高,Fe³⁺离子的氧化作用明显。

试验证实,添加硫酸亚铁对大红山黄铜矿的溶解有明显促进作用,整个浸出过程中浸出液酸耗速度较单用硫酸浸出时有明显增加,也远高于Fe²⁺离子在相同条件下的自然氧化的酸耗速率。这表明添加硫酸亚铁促进了黄铜矿的大量溶解,加快了溶液中H⁺离子的消耗(这其中有Fe²⁺氧化耗酸的因素,但主要还是黄铜矿的溶解消耗)。随着浸出过程的延续,黄铜矿氧化溶解程度加深,浸液中H⁺离子的消耗速率逐步放慢,Cu、Fe浸出速率也随之减缓。这可能与黄铜矿表面产物层对矿物溶解释放的离子扩散阻碍有关;同时,与浸出液中Fe²⁺离子浓度降低,氧化还原电位提高,以及溶液中Cu、Fe浓度增加都有直接或间接关系。

4 结 语

常温条件下硫酸或Fe³⁺离子浸出黄铜矿都存在明显的“钝化”现象,就其钝化产生的原因,多年来各研究者争论不休,没有达成共识:单体硫层钝化、铜的多硫化物钝化、Fe的沉淀钝化。从笔者的实验情况看,矿物浸出产物S更有可能是“钝化”的原因所在:钝化产生的S,其结构不同于通常所见的单体硫(硫粉),而可能是浸出过程中Cu、Fe离子的释放,导致原有晶体结构的坍塌,S-S-S与内层矿物之间以一种致密的化学键合方式紧固在一起,形成H⁺离子、Fe³⁺离子(均为水合态离子)难以渗透的薄膜,即使是硫氧化能量很高的细菌也难以破坏其结构。

相对而言,添加Fe²⁺离子时浸出效果有所改善,但浸出效果还是很差。从Fe²⁺浸出前期的情况来看,浸出产物S似乎并没有对矿物的进一步浸出形成阻碍,后期浸出率下降的原因,笔者认为是:溶液中Cu²⁺离子浓度升高,对黄铜矿的浸出起到抑制作用;溶液中Fe²⁺离子浓度下降,Fe³⁺离子浓度上升,引发溶液电位显著升高,从而导致浸出效果明显变差的情况。恒定浸出溶液氧化还原电位、酸度,利用硫氧化细菌清理矿物表面的硫层,能否提高黄铜矿的浸出率则有待下一步试验证实。

参考文献:

- [1] 尚福山. 中国铜工业发展对策建议[J]. 有色金属再生与利用, 2006(11).

西藏某金矿石可选性试验研究

李成秀^{1,2}, 王昌良², 饶系英²(1. 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要:对西藏某难处理金矿石进行了可选性试验研究。单一浮选和重-浮联合流程的对比试验结果表明, 重-浮联合流程所获得的金精矿金回收率指标较单一浮选工艺略高, 但其流程更加复杂, 金品位较低。单一浮选工艺, 采用硫酸为活化剂, 经一粗一精一扫, 可获得品位 71.92g/t、回收率 96.40% 的金精矿, 尾矿含金可降至 0.17g/t, 该选别指标较为理想。

关键词:金矿; 浮选; 重-浮联合工艺

中图分类号:TD953 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2008)02-0009-05

西藏邦布某金矿属于贫硫化物石英脉型金矿床。原矿含金 4.47g/t、含银 2.00g/t。矿石矿物组成比较简单。对该金矿进行常规氰化浸金探索试验, 氰化浸出效果不佳。因此, 考虑采用传统的选矿工艺, 富集得到高品位的金精矿, 然后对其进行焙

烧、加压氧化等预处理, 再进入氰化提金作业。本研究主要对该金矿进行了选矿技术研究, 探索合理的工艺流程和药剂制度, 以取得较好的金选别指标, 为该矿石的开发提供依据。

- [2] 张永德, 李吟值, 阮仁满. 黄铜矿的湿法冶金工艺研究进展[J]. 稀有金属, 2005, 29(1): 83~87.
- [3] 胡岳华, 康自珍, 等. 黄铜矿的细菌氧化[J]. 国外金属矿选矿, 1997(8): 42~46.
- [4] Dutrizac J E. Elemental sulphur formation during the ferric sulphate leaching of chalcopyrite[J]. Can Metall Q, 1989, 28: 337~344.

- [5] A Parker et al. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the mechanism of oxidative dissolution of chalcopyrite[J]. Hydrometallurgy, 2003, 71: 265~276.
- [6] Naroki Hiroyoshi et al. A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching [J]. Hydrometallurgy, 47 (1997), 37~45.

Chemical Leaching of Copper Concentrate Produced from Dahongshan Copper ores

SHU Rong-bo, RUAN Ren-man, WEN Jian-kang

(General research institute for non-ferrous metals, Beijing, China)

Abstract: It is generally accepted that ferric ions as an oxidant are effective for leaching copper sulfide but ferrous ions contribute to the leaching only as a source of ferric ions, especially in the presence of iron-oxidizing bacteria such as acidithiobacillus ferrooxidans. However, in this research the copper concentrate from Dahongshan ores in yunnan province was leached in sulfuric acid, ferric sulfate and ferrous sulfate solutions, so as to compare the effects of ferric and ferrous ions on copper extraction. Scanning electron microscopy and X-ray diffraction were used to study the surface changes occurring in chalcopyrite and compositions of the residue. It was found that ferrous sulfate was more effective in extracting copper and the surface of chalcopyrite in ferrous sulfate solution having corroded holes.

Key words: Copper sulfide; Chalcopyrite; Chemistry leaching; Passivation

收稿日期: 2007-04-24

作者简介: 李成秀(1980-), 女, 矿物加工专业在读博士研究生。