

刚果（金）某铜钴矿浸出新工艺

曹耀华, 王威, 刘红召, 柳林, 张博

(中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 自然资源部多金属矿综合利用评价重点实验室, 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南 郑州 450006)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的文章。刚果（金）某铜钴矿为氧化矿, 铜钴含量分别为 Cu 3.43% 和 Co 0.42%。本文采用浸出液五级循环浸出工艺浸出铜和钴, 在硫酸用量为矿石质量的 7.4%、亚硫酸钠用量为理论量的 1.68 倍、磨矿粒度-74 μm 75%、浸出温度 45 $^{\circ}\text{C}$ 、浸出液固体积质量比 2/1~3/1、单级浸出时间 4 h 的实验条件下, 铜浸出率 96.85%、钴浸出率 95.67%。该工艺在确保铜钴浸出率的情况下, 比一级浸出降低硫酸用量 6 kg/t、浸出过程总溶液量减少约 1/4, 降低了酸耗、减少了后续钴沉淀和铜萃取处理液量。

关键词: 冶金工程; 铜钴氧化矿石; 铜; 钴; 硫酸+亚硫酸钠; 循环浸出

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.01.016

中图分类号: TD985; TF811 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 01-0135-04

引用格式: 曹耀华, 王威, 刘红召, 等. 刚果（金）某铜钴矿浸出新工艺[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(1): 135-138.

CAO Yaohua, WANG Wei, LIU Hongzhao, et al. A new process of leaching copper and cobalt from copper cobalt oxide ore in DR Congo[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(1): 135-138.

刚果（金）某氧化铜钴矿石含 Cu 3.43%、Co 0.42%，主要矿石矿物为孔雀石、赤铜矿、假孔雀石、水钴矿及多金属氧化物；脉石矿物主要是石英、绢（白）云母、高岭石。矿石中铜主要赋存在孔雀石、假孔雀石、赤铜矿、多金属氧化物中，钴主要存在于水钴矿中^[1]。针对铜钴氧化矿石，国内外多采用湿法工艺进行工业生产或实验研究^[2]，当矿石中钴以水钴矿形式存在时，浸出时需要加入还原剂如焦亚硫酸钠^[3]、亚硫酸钠^[4]、二氧化硫^[5]等将三价钴还原成二价钴，然后再浸出^[6-7]。课题组根据该矿石性质，进行了硫酸+亚硫酸钠溶液一级浸出该矿石中铜钴的实验研究，在硫酸加入量为矿石质量的 8% 时，浸出洗涤液固质量比 4.5，获得铜浸出率 95.88%、钴浸出率 91.88% 的指标^[8]。为降低一级浸出工艺硫酸用量，减少浸出流程的溶液量，本文进行了浸出液循环浸出铜钴氧化矿石中铜钴的实验研究。

1 原料及主要仪器

原料：铜钴氧化矿石，取自刚果（金）某大型铜钴矿山，矿石中主要金属矿物是孔雀石、赤铜矿、假孔雀石、水钴矿及多金属氧化物，铜、钴主要以氧化物形式存在。钴主要赋存在水钴矿中。铜钴物相主要为氧化铜、氧化物中的钴。铜钴物相及化学成分见表 1、2。

表 1 铜钴氧化矿石铜钴物相分析结果
Table 1 Phase analysis result of copper and cobalt in copper cobalt oxide ore

铜物相	氧化铜	次生硫化铜	原生硫化铜
含量/%	3.19	0.0055	0.0069
钴物相	氧化物中钴	硫化物中钴	难容脉石中钴
含量/%	0.42	0.011	0.0028

试剂：浓硫酸（98%），亚硫酸钠（97%），均为分析纯。

主要仪器：颚式破碎机、辊式破碎机、振动

收稿日期: 2021-05-25

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20211408)

作者简介: 曹耀华 (1966-), 女, 研究员, 硕士, 主要研究方向为矿产综合利用。

通信作者: 王威 (1983-), 男, 博士, 主要研究方向为矿产综合利用。

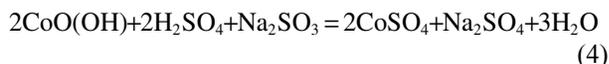
表 2 铜钴氧化矿石主要组成 %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mg	Fe	Cu	Co	Ni	Mn
73.47	11.44	0.98	2.95	3.43	0.42	0.001	0.059

磨样机、恒温水浴加热锅、真空泵、pH 计、电子天平、电热恒温鼓风干燥箱等。

2 实验原理、方法及工艺流程

实验原理：矿石中铜物相以氧化铜为主，钴主要以三价氧化物形式赋存在水钴矿（CoO(OH)）中，铜氧化物与硫酸反应转化为铜离子而进入溶液；赤铜矿与酸反应时，亚铜发生歧化，无氧化剂参与时仅一半可溶^[9]。矿石中三价钴在亚硫酸钠作用下被还原成二价钴，二价钴与硫酸反应生成易溶于水的硫酸钴进入溶液。主要化学反应式见（1）~（4）。



实验方法：采取浸出液循环浸出工艺，矿石经破碎、磨矿至设定粒度后，在搅拌的 1000 mL 烧杯中依次加入水、浸出剂及原料，水浴加热至预定浸出时间后，测定浸出液 pH 值；固液分离后，滤液补充一定量的浸出剂后，进行循环浸出过程，浸出渣洗涤、干燥后，采用 ICP-AES 测定铜、钴质量分数，计算浸出率。

实验采取的五级循环浸出氧化铜钴矿石工艺流程见图 1。

3 结果与讨论

3.1 氧化铜钴矿石一级浸出实验

采用硫酸+亚硫酸钠溶液浸出该铜钴氧化矿石，前期实验研究初步确定了一级浸出条件：磨矿粒度-0.074 mm 75%，硫酸用量 8% 矿重，液固体积质量比 3，浸出温度 45 °C，亚硫酸钠量为理论量的 1.68 倍，实验结果：铜浸出率 95.88%、钴浸出率 91.88%^[9]。

一级浸出工艺硫酸用量较高（8% 矿重），一级浸出、洗涤过程产生的溶液量接近矿石量的 4.5 倍，为降低硫酸用量，减少浸出流程的溶液量，

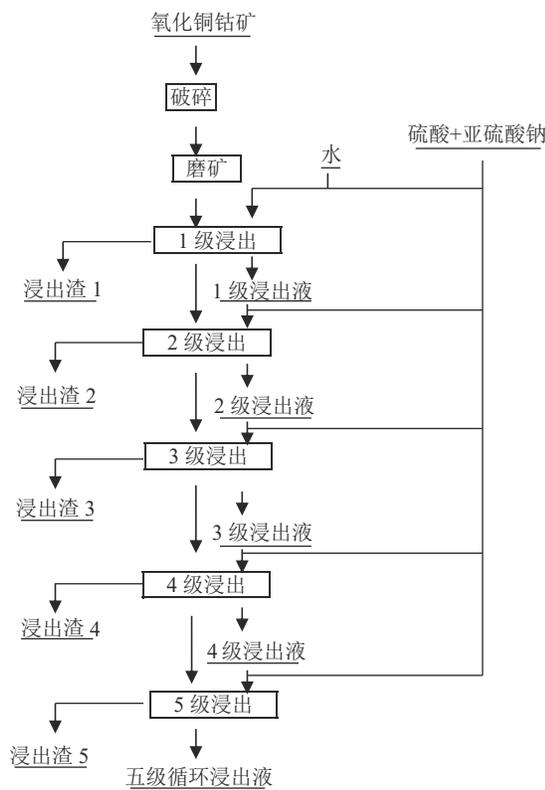


图 1 浸出液五级循环浸出氧化铜钴矿石工艺流程
Fig.1 Process flow of five stage circulating leaching of copper cobalt oxide ore with leaching solution

针对该氧化铜钴矿矿石，在确保铜钴浸出率不降低时，进行了降低硫酸用量的多级循环浸出实验。

3.2 浸出液多级循环浸出实验

3.2.1 浸出液多级循环浸出探索实验

探索实验考查了浸出液循环浸出级数、浸出液循环方式对铜钴浸出率的影响，根据物料流动性及可操作性，循环浸出过程分级调整了浸出液固体积质量比。多级循环浸出探索实验条件及结果见表 3。

由表 3 中实验结果可以看出，浸出液多级循环浸出，当浸出液循环使用次数小于 6 级的时候，2~5 级浸出结果中铜钴浸出率基本维持不变，并且比 1 级浸出有少量提升。由表 3 中实验结果还可以看出，1~4 级浸出液浸出终点 pH 值呈下降趋势，这可能是由于 2 级循环以后要补充一定量的浸出剂，体系中剩余酸量和还原剂量不断累积的结果，也是铜钴浸出率比 1 级浸出有少量提升的主要原因。而当浸出液循环使用次数达到 6 级的时候，铜钴浸出率明显下降，这可能是由于浸出液中铜钴浓度提升，造成浸出效率降低。根据探索实验结果选择浸出液五级循环浸出工艺处理该矿石。

表3 浸出液多级循环浸出探索实验结果
Table 3 Results of multi-stage cyclic leaching of leach solution

类别	名称	液固体积质量比	1级2/1	2级2.2/1	3级2.4/1	4级2.5/1	5级3/1	6级4/1
探索实验1 (1~5级浸出液先预处理原料0.5 h、再浸出4 h)	硫酸/矿量/%		8	8	8	8	6	6
	预处理后pH值		/	3.56	3.38	3.21	3.21	3.00
	浸出终点pH值		1.73	1.59	1.44	1.25	1.50	1.61
	Cu浸出率/%		93.53	96.23	96.22	96.49	96.77	95.40
	Co浸出率/%		94.05	96.26	96.26	96.47	96.70	93.37
探索实验2 (浸出4 h)	硫酸/矿量/%		8	8	8	8	6	6
	浸出终点pH值		1.67	1.42	1.28	1.19	1.38	1.60
	Cu浸出率/%		96.50	96.77	97.05	97.04	97.05	95.86
	Co浸出率/%		95.38	96.26	96.28	96.04	96.27	94.20

注：矿石粒度-74 μm 75%、浸出温度45 °C，亚硫酸钠用量为理论量的1.68倍。

3.2.2 五级循环浸出实验

浸出液五级循环浸出实验主要考查了降低硫酸量对铜钴浸出效果的影响。固定矿石粒度-74 μm 75%、温度 45 °C 浸出 4 h，亚硫酸钠用量为理论量的 1.68 倍，1 至 5 级浸出液固体积质量比依次为 2/1、2.2/1、2.4/1、2.6/1、3/1，降低硫酸加入量与铜钴浸出的关系见表 4、5。从实验结果看出：当五级循环浸出硫酸用量平均降低至≤7.0% 矿重时，铜钴平均浸出率均低于一级浸出率，当五级循环浸出硫酸用量平均降低至 7.4%~7.6% 矿重

时，铜钴平均浸出率均和一级浸出率接近，为了保持较高的铜钴浸出率，平均硫酸用量由一级的 8% 矿重可降至 7.4% 矿重，平均铜浸出率 97.06%，钴浸出率 96.09%。

3.2.3 重现实验结果

按照硫酸用量为 7.4% 的循环浸出条件，进行了 3 组重现实验，铜平均浸出率 96.85%、钴平均浸出率 95.67%，浸出终点 pH 值 1.59，浸出实验结果重现性较好。

表4 五级循环浸出实验硫酸用量实验结果

Table 4 Test results of sulfuric acid consumption in five stage cyclic leaching test

名称	1级	2级	3级	4级	5级	平均
硫酸/矿量/%	8	7	6	6	7	6.8
浸出终点pH值	1.77	1.66	1.94	2.18	1.94	
Cu浸出率/%	96.53	95.98	93.26	86.71	92.73	93.04
Co浸出率/%	94.56	95.41	90.32	86.93	89.88	91.42
硫酸/矿量/%	8	7.5	7	6.5	6	7
浸出终点pH值	1.66	1.56	1.59	1.84	2.15	
Cu浸出率/%	96.24	96.51	96.53	94.87	91.71	95.17
Co浸出率/%	95.18	96.50	96.07	93.61	87.58	93.79
硫酸/矿量/%	8	8	8	7	6	7.4
浸出终点pH值	1.60	1.43	1.27	1.26	1.50	
Cu浸出率/%	97.04	97.31	97.43	96.70	96.75	97.06
Co浸出率/%	95.17	96.26	96.50	96.48	96.02	96.09
硫酸/矿量/%	8	8	8	8	6	7.6
浸出终点pH值	1.67	1.42	1.28	1.19	1.38	
Cu浸出率/%	96.50	96.77	97.05	97.04	97.05	96.88
Co浸出率/%	95.38	96.26	96.28	96.04	96.27	96.05

3.2.4 一级浸出和五级循环浸出浸出液对比

表 5 给出了一级浸出和五级循环浸出浸出液主要组分含量对比，由表 5 结果可以看出，浸出液五级循环总浸出液量为一级浸出液量的 3.76 倍，可减少浸出流程溶液量约 1/4；五级浸出溶液铜、钴含量均得到富集，铁离子杂质中 Fe³⁺ 含量增加较少，Fe²⁺ 杂质含量有所增加，但杂质含量

均较低，有利于降低铁离子杂质在后续工艺的影响。

4 结 论

(1) 采用硫酸+亚硫酸钠溶液五级循环浸出氧化铜钴矿石工艺，在硫酸用量平均为 7.4% 矿重，亚硫酸钠用量为理论量的 1.68 倍、矿石粒度 -74 μm 75%、温度 45 °C、浸出时间 4 h，浸出液

表 5 浸出液主要组分含量对比

名称	浸出液/ L	Cu/ (g/L)	Co/ (g/L)	Fe ³⁺ / (mg/L)	Fe ²⁺ / (mg/L)	pH值
一级浸出液	0.21	8.33	0.95	181.6	3.25	1.93
五级循环浸出液	0.79	11.30	1.40	216.4	6.41	1.95

固体积质量比 2~3, 五级循环浸出平均铜浸出率 96.85%、钴浸出率 95.67%。

(2) 浸出液五级循环铜钴浸出率和一级浸出率接近, 比一级浸出降低硫酸用量 6 kg/t 矿石、减少浸出流程的溶液量约 1/4。

参考文献:

- [1] 张汉彪, 薛伟. 刚果(金)某复杂难选氧化铜矿选矿试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(3):117-120.
ZHANG H B, XUE W. Experimental study on beneficiation of a complex refractory copper oxide ore in Congo (DRC)[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3):117-120.
- [2] 张兴勋, 康锦程, 谭希发, 等. 刚果(金)某铜钴资源综合利用生产调试总结[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(7):20-25.
ZHANG X X, KANG J C, TAN X F, et al. Production debugging summary of copper and cobalt resource comprehensive utilization in Congo(DRC)[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(7):20-25.
- [3] 于文圣. 从刚果(金)某铜钴氧化矿石中直接还原浸出铜钴[J]. 湿法冶金, 2019, 38(2):88-91.
YU W S. Direct reduction leaching of copper and cobalt in oxide ore from Congo(Kinshasa)[J]. Hydrometallurgy of

China, 2019, 38(2):88-91.

- [4] 卢苏君, 王书友, 诸葛福瑜, 等. Co(III)-Na₂SO₃-H₂SO₄ 体系浸出钴的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(5):17-19.
LU S J, WANG S Y, ZHUGE F Y, et al. Study on cobalt leaching in Co(III)-Na₂SO₃-H₂SO₄ system[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(5):17-19.
- [5] 郭学益, 姚标, 李晓静, 等. 水钴矿中选择性提取铜和钴的新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6):1778-1784.
GUO X Y, YAO B, LI X J, et al. Novel process of selective extraction of copper and cobalt from heterogenite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6):1778-1784.
- [6] 张兴勋. 从非洲某铜钴矿石中浸出铜钴实验研究[J]. 湿法冶金, 2019, 38(4):259-262.
ZHANG X X. Leaching of copper and cobalt in a copper-cobalt ore from Africa[J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(4):259-262.
- [7] 刘大学, 王云, 袁朝新, 等. 某铜钴矿的硫酸还原浸出研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(6):18-21.
LIU D X, WANG Y, YUAN C X, et al. Study on sulfuric acid reduction leaching on copper-cobalt ore[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(6):18-21.
- [8] 李强, 郜伟, 阮书峰. 低品位氧化铜钴矿的直接还原浸出[J]. 矿冶, 2019, 28(3):60-63.
LI Q, GAO W, RUAN S F. Direct reduction leaching of a low-grade copper-cobalt oxide ore[J]. Mining & Metallurgy, 2019, 28(3):60-63.
- [9] 曹耀华, 王威, 刘红召, 等. 从某铜、钴氧化矿石中浸出铜钴试验研究[J]. 湿法冶金, 2020, 39(6):478-482.
CAO Y H, WANG W, LIU H Z, et al. Leaching of copper and cobalt from copper-cobalt oxide Ore[J]. Hydrometallurgy of China, 2020, 39(6):478-482.

A New Process of Leaching Copper and Cobalt from Copper Cobalt Oxide Ore in DR Congo

CAO Yaohua, WANG Wei, LIU Hongzhao, LIU Lin, ZHANG Bo

(Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resource in Henan Province, Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MNR, Zhengzhou 450006, Henan, China)

Abstract: This is an article in the field of metallurgical engineering. A copper cobalt ore Congo is an oxide ore with Cu 3.43% and Co 0.42% respectively. In this paper, the five stage cycle leaching process of leaching solution was used for the copper and cobalt leaching. The optimum conditions were as follows: the amount of sulfuric acid was 7.4% of the ore mass, the amount of sodium sulfite was 1.68 times of the theoretical amount, the grinding particle size of -74 μm accounts for 75%, leaching temperature was 45 °C, the single-stage leaching time was 4 hours, and the liquid-solid volume mass ratio was between 2/1 and 3/1, the results showed that the leaching rate of copper and cobalt were 96.85% and 95.67% respectively. According to this leaching process, the amount of sulfuric acid was reduced by 6 kg/t compared with the primary leaching, and the total solution amount in the leaching process was reduced by about 1/4, which made the amount of subsequent cobalt precipitation and copper extraction solution was reduced.

Keywords: Metallurgical engineering; Copper-cobalt oxide ore; Copper; Cobalt; Sodium sulfite + sulfite; Countercurrent leaching