

兰坪燕子洞含银氧化铜矿常温常压氨浸试验研究^{*}

张铁民, 方建军^{*}, 蒋太国, 毛莹博

(昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明, 650093)

摘要: 针对兰坪燕子洞碳酸盐型含银氧化铜矿石高碱性、高砷、高结合率的特点, 进行了常温常压氨浸试验研究。研究表明: 常温常压, 在氨水浓度1.5 mol/L, 碳酸氢铵浓度1.5 mol/L, 磨矿细度-0.074 mm占85%, 液固比2.5:1, 浸出时间3 h条件下, 铜浸出率可达70%。氨浸液经萃取-电积可得到99.95%的电积铜, 有效地实现了铜元素的回收利用。

关键词: 氧化铜矿; 常温常压; 氨浸; 影响因素

中图分类号: TD952.1; TF803.2 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2014)01-0026-04

DOI: 10.3969/j.issn.1001-0076.2014.01.006

Ammonia Leaching Study on Lanping Carbonate Containing Silver Oxidised Copper Ores in Yunnan

ZHANG Tie-min, FANG Jian-jun, JIANG Tai-guo, MAO Ying-bo

(Faculty of Land and Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The effects of oxidized copper ores which came from Lanping of Yunnan Province were studied using agitation leaching methods in laboratory in order to find out the optimum leaching conditions under normal temperature and pressure. Silver content of the ores was high. The ores belonged to typical carbonate minerals. The optimum conditions obtained were as follows: ammonia concentration 1.5 mol/L, grinding fineness about 85% -0.074 mm, liquid-solid ratio 2.5:1 and leaching time 3 h. The leaching rate of this ore could reach 70%.

Key words: oxidised copper ores; ammonia leaching; affecting factors

随着我国经济的飞速发展, 铜资源供求矛盾将更加突出。我国已探明的铜资源存在着贫矿多、富矿少的特点, 占总储量56%的铜品位在0.7%以下^[1-3]。易处理铜矿资源比例快速减少, 难处理铜资源的高效利用愈来愈引起人们的重视。对于高氧化率、高钙镁含量、高含泥量的低品位氧化铜矿的加工技术而言, 浸出工艺有着回收率高、技术相对成熟的优点^[4-6]。

浸出法是将固相的氧化铜转化为液相的铜离

子, 再从浸出液中提取铜。该法主要用来处理氧化铜矿和低品位矿石。按照浸出剂的不同可分为酸浸、碱浸和生物浸出。根据浸出方式的不同可分为堆浸、池浸、搅拌浸出、就地浸出等。酸浸常用硫酸作为浸出剂, 适用于含酸性脉石矿物的氧化铜矿石的浸出。若脉石为酸性岩, 铜矿物主要是孔雀石、赤铜矿、黑铜矿等, 一般用稀硫酸很容易浸出; 氨浸以氨或氨与铵盐做浸出剂, 适于处理碱性脉石矿物的氧化铜矿。氨浸法在有色金属湿法冶金中的应用日

* 收稿日期: 2014-01-08; 修回日期: 2014-02-16

基金项目: 国家自然科学基金资助(编号: 51364017)

作者简介: 张铁民(1989-), 男, 山东邹城人, 硕士研究生, 主要从事浮选理论与工艺等方面的研究。

通讯作者: 方建军(1968-), 男, 四川岳池人, 副教授, 主要从事资源综合利用及浮选理论与工艺等研究。

益广泛。

氨浸工艺适用于含钙镁碳酸盐脉石的氧化铜矿,其优点是试剂可以循环使用,并能保证较高的铜回收率。如美国肯尼科特厂^[7],用氨浸法处理含铜3%~5%的物料,其回收率高达88%。王成彦^[8]针对碱性脉石含量较高的低品位氧化铜矿的开发利用,提出了低浓度氨堆浸的氨浸工艺,并对浸出液进行了较系统的萃取工艺基础研究,解决了低浓度氨处理高碱性脉石低品位氧化铜矿过程中氨的挥发问题。

兰坪燕子洞碳酸盐型含银氧化铜矿系典型的高碱性矿石,矿石中钙镁含量达到了47.54%,酸法处理酸耗太高;同时矿石中砷元素含量较高,砷元素赋存在砷铜铅矿中,采用浮选法处理该矿石虽能得到浮选铜精矿,但铜砷分离比较困难,铜精矿砷含量超标,对精矿品质影响较大。鉴于以上两个原因,决定采用氨浸工艺处理该矿石。

1 矿石性质

矿石多元素分析表明矿石中铜含量1.66%,银元素含量153 g/t,矿石中钙镁含量高达47.54%。矿石系典型的高钙镁碱性铜矿石。矿石铜物相分析结果显示矿石氧化率为86.75%,其中游离氧化铜占66.27%,结合氧化铜占20.48%。高结合率是该矿石常温常压难浸出的直接原因。

经磨制光薄片镜下观察、X射线粉晶衍射分析、人工重砂分析、化学多元素分析和化学物相分析等研究,发现矿石中共有碳酸盐、硫化物、氧化物、硅酸盐、硫酸盐、砷酸盐六大类共15种矿物存在,其中以碳酸盐为主,其它矿物含量较少。主要的有用矿物为孔雀石、蓝铜矿,主要的脉石矿物为方解石、白云石。原矿X射线粉晶衍射结果见图1,矿石多元素分析结果见表1,铜物相分析结果见表2。

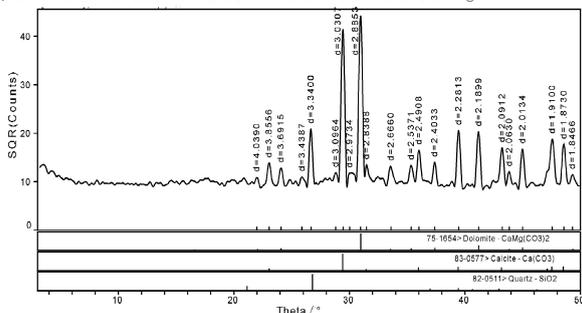


图1 原矿X射线粉晶衍射谱图

表1 矿石多元素分析结果 /%

元素	Cu	Ag*	TFe	S	P	As
含量	1.66	153	0.9	0.26	0.012	0.57
元素	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
含量	38.3	9.24	2.88	0.72	0.08	0.19

注: * 单位为 g/t。

表2 矿石铜物相分析结果 /%

物相	游离氧化铜	结合氧化铜	次生硫化铜	原生硫化铜	总铜
含量	1.10	0.34	0.14	0.08	1.66
分布率	66.27	20.48	8.43	4.82	100.00

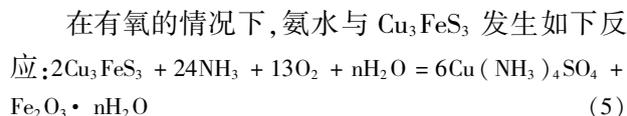
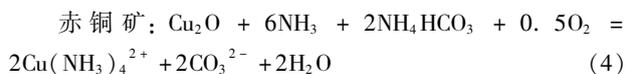
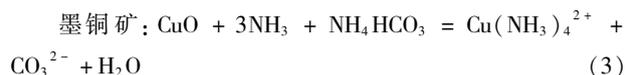
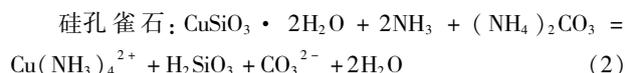
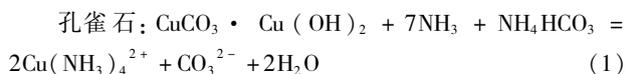
2 研究方法 with 浸出机理

2.1 研究方法

首先用棒磨机将破碎好的矿石磨至各细度备用。浸出剂氨水易挥发,试验中为现用现配。浸出试验每次称取原矿试样100 g,按预先设计好的液固比加入浸出剂,在500 mL圆底烧瓶中用JJ-1型增力电动搅拌器进行搅拌浸出。浸出时间结束后,立即进行过滤,浸出渣洗涤三次、过滤烘干、缩分制样,样品装袋密封送分析中心检验分析。

2.2 浸出机理

氨浸过程主要是利用铜与氨形成络合物的反应,从而使铜脱离矿石进入溶液中,即实现了与脉石的分离。氧化铜矿氨浸主要发生如下反应:



3 铜浸出率影响因素研究

3.1 氨-铵浓度对浸出率的影响

常温常压条件下,浸出剂浓度是影响铜浸出率的主要因素之一。氨水浓度、铵盐浓度(本文为碳

酸氢铵浓度)及二者配比也是工业生产必须考虑的问题。氨水属易挥发试剂,碳酸氢铵溶液也会分解出氨气和二氧化碳,对眼、鼻、皮肤有刺激性和腐蚀性,浓度过高时能使人窒息。为此,试验选定总氨浓度为 3 mol/L,就氨-铵浓度配比进行条件试验。试验固定条件:磨矿细度 -0.074 mm 占 85%,液固比 2.5:1,浸出时间 3 h。试验结果见图 2。

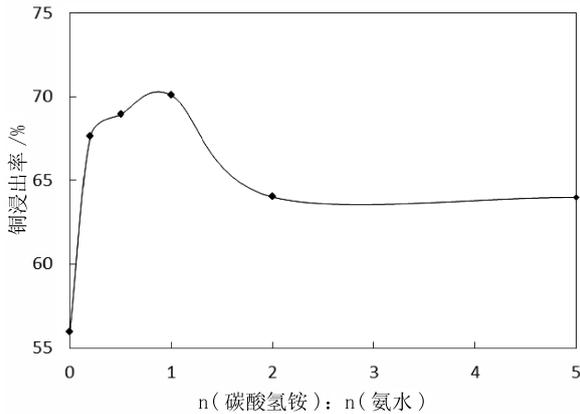


图2 氨-铵浓度对浸出率的影响

由图 2 可知,当固定总氨浓度为 3 mol/L 时,随着碳酸氢铵比例的增加,铜浸出率先增加后趋于平稳;当碳酸氢铵与氨水浓度比为 1 : 1 时,浸出率达到最高值 70.09%。因此选定氨水浓度 1.5 mol/L,碳酸氢铵浓度 1.5 mol/L。

3.2 磨矿细度对浸出率的影响

固定条件:氨水浓度 1.5 mol/L,碳酸氢铵浓度 1.5 mol/L,液固比 2.5:1,浸出时间 3 h。试验结果见图 3。

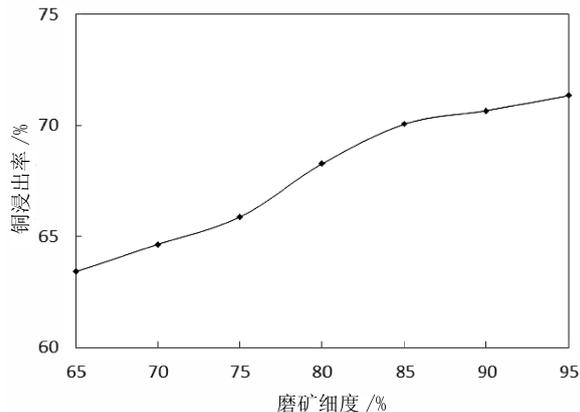


图3 磨矿细度对浸出率的影响

随着磨矿细度的增加,铜浸出率也逐步增加,但矿石粒度过细,矿浆粘度增加,不利于固液分离,同时增加磨矿能耗。因此选定磨矿细度为 -0.074 mm 占 85%。

3.3 液固比对浸出率的影响

固定条件:氨水浓度 1.5 mol/L,碳酸氢铵浓度 1.5 mol/L,磨矿细度 -0.074 mm 占 85%,浸出时间 3 h。试验结果见图 4。铜浸出率随着矿浆液固比的增大而增大。但矿浆液固比过大直接增加药剂耗量,同时加重固液分离作业负担。综合考虑选定液固比为 2.5:1。

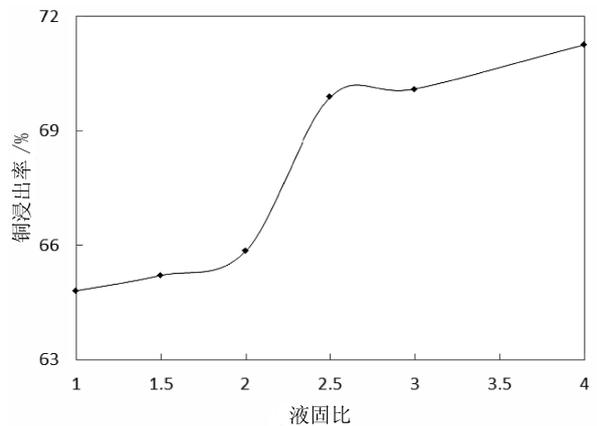


图4 液固比对浸出率的影响

3.4 浸出时间对浸出率的影响

固定条件:氨水浓度 1.5 mol/L,碳酸氢铵浓度 1.5 mol/L,磨矿细度 -0.074 mm 占 85%,液固比 2.5:1。浸出时间对铜浸出率的影响见图 5。当浸出时间在 3 h 以内时,浸出率受浸出时间影响较大。当超过 3 h 后,浸出率受时间影响较小。

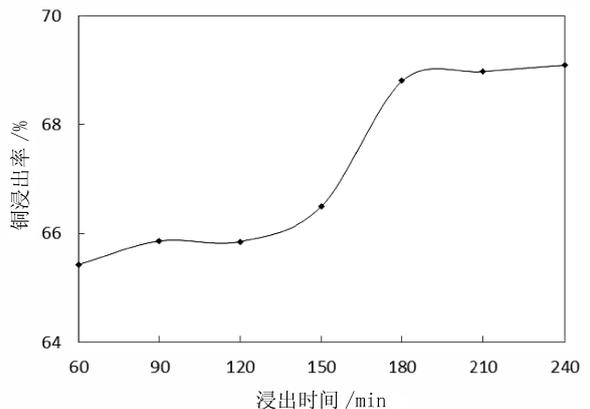


图5 浸出时间对浸出率的影响

3.5 最佳条件验证试验

由以上单条件试验依次确定的最佳试验条件为:氨水浓度1.5 mol/L,碳酸氢铵浓度1.5 mol/L,磨矿细度-0.074 mm占85%,液固比2.5:1,浸出时间3 h。在此基础上,进行三组验证试验,试验结果见表3。

由表3可知,三组验证试验铜浸出率都超过了70%,结果比较理想,充分证明了浸出试验条件的准确性。

表3 最佳条件验证试验结果 /%

试验编号	1	2	3
渣率	97.15	97.33	97.08
渣品位	0.511	0.513	0.509
浸出率	70.08	69.92	70.21

4 结论

(1)矿石性质分析表明,兰坪燕子洞碳酸盐型含银氧化铜矿系典型的高碱性矿石,矿石中钙镁含量达到了47.54%,氧化率86.75%,其中游离氧化铜占66.27%,结合氧化铜占20.48%。高结合率是该矿石常温常压难浸出的直接原因。

(2)常温常压下,氨浸处理兰坪燕子洞碳酸盐型含银氧化铜矿是可行的。较适宜的浸出条件是:氨水浓度1.5 mol/L,碳酸氢铵浓度1.5 mol/L,磨矿细度-0.074 mm占85%,液固比2.5:1,浸出时间

3 h。

(3)采用氨浸法处理此高碱性、高砷、高结合率的氧化铜矿石,在较低氨浓度下即可获得70%以上的回收率,与酸浸法相比,大大降低了药剂消耗;与浮选法相比,有效的避免了砷元素对铜产品的影响,实现了铜元素的有效回收。

参考文献:

- [1] 陈建平,张莹,王江霞,等. 中国铜矿现状及潜力分析[J]. 地质学刊,2013,37(3):358-365.
- [2] 李建荣. 对我国铜矿未来发展形势的思考[J]. 广东科技,2012(3):143.
- [3] 陈从喜. 中国铜矿资源的综合利用与绿色矿业[J]. 国土资源情报,2010(9):31-33.
- [4] 郑永兴,文书明,刘健,等. 难处理氧化铜矿强化浸出的研究概况[J]. 矿产综合利用,2011(2):33-36.
- [5] 张豫. 高钙镁低品位氧化铜矿石氨堆浸提铜的生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分),2012(6):14-16.
- [6] 刘志雄,尹周澜. 氨-硫酸铵体系中某铜矿尾矿氧化氨浸工艺研究[J]. 矿业工程,2012,32(2):88-91.
- [7] Radmehr V, Koleini S M J, Khalesi M R, et al. Ammonia Leaching: A new approach of copper industry in hydromet-allurgical processes[J]. Journal of The Institution of Engineers (India): Series D, 2013, 94(2): 95-104.
- [8] 王成彦. 高碱性脉石低品位难处理氧化铜矿的开发利用-浸出工艺研究[J]. 矿冶,2001,10(4):49-53.