堆浸工艺中氧化铜矿石粒级与浸出率相关性研究*

习 泳[1,2] 吴爱祥[1] 朱志根[1] 江怀春[1]
(1. 中南大学;2. 中国有色工程设计研究总院)

摘 要 研究了在堆浸工艺中氧化铜矿石粒级大小与浸出率之间的相关性。研究结果表明,采用4:1的液固比,pH<2.0时,浸出此类氧化铜矿石,可以达到很好的浸出效果,浸出反应48 h之后,就有部分铜被浸出,其浸出率可高达50%以上。当粒径由5 mm缩小至1 mm,其浸出率增大20个百分点;缩小至0.1 mm,其浸出率可增大40个百分点。可见矿石粒径愈小,其比表面积就愈大,单位时间内溶浸液与矿石接触的面积就愈大,反应就愈充分,浸出率就愈高。矿石中铜的浸出率与矿石粒径基本呈二次线性关系 。

关键词 氧化铜矿石 堆浸工艺 浸出率

Study on Correlation between Particle Size of Oxidized Copper Ore and Its Metal Extraction Rate in Heap Leaching

Xi Yong[1,2] Wu Aixiang[1] Zhu Zhigen[1] Jiang Huaichun[1]
(1. *Central South University*;2. *China Nonferrous Engineering and Research Institute*)

Abstract The correlation between the particle size of oxidized copper ore and its metal extraction rate in heap leaching process was studied. The results showed that very good leaching effect was achieved in the heap leaching of this kind of oxidized copper ore when the liquid-solid ratio was 4:1 and the pH was below 2.0. After 48 hours' leaching reaction, most of the copper was leached out, with the metal extraction rate being as high as above 50%. When the particle size was reduced by 5 times, the metal extraction rate increased by 20%, and when the particle size was reduced by 50 times, the metal extraction rate increased by 40%. It can be seen that the smaller the particle size of ore, the bigger the specific surface area of the ore is, and the larger the area of the ore contacted with the leaching liquid, the more complete the reaction and the higher the metal extraction rate will be. There is basically a quadratic linear relation between the copper leaching rate and the particle size of the ore.

Keywords Oxidized copper ore, Heap leaching process, Metal extraction rate

堆浸是堆置浸出法的简称,是指在水不渗漏的场地上堆置适宜粒度的开采矿石或表外矿石,采用从矿堆顶部向下喷洒浸出剂的方法,通过浸出剂在矿石堆中的渗滤过程,选择性溶解矿石中的有用组份,使之转入溶液中,以便进一步提取或回收的一种方法[1]。堆浸工艺流程见图1。

在堆浸工艺中,浸出率低下成为致命的弱点,导致生产效率低。据文献报道[2-7],浸出率低受到多种因素的制约:如矿石性质、品位、粒级(块度)、溶浸液、布液方式及强度等。本研究利用空气浴振荡器等设备,结合矿石的性质,进行不同粒级的氧化铜矿石摇瓶试验,探明矿石不同粒级与浸出率之间的相关性。

1 矿样分析及试验原理

针对江西某铜矿氧化铜矿石的性质(表1、2),即氧化铜矿石主要由黄铜矿及孔雀石构成,铜的氧化率达34.16%,故采用硫酸浸出。稀硫酸对氧化矿石中铜的溶解很有效,在稀酸的作用下氧化铜能顺利地溶解成硫酸铜。其化学反应方程式如下[2]:

$$CuCO_2Cu(OH)_2 + 2H_2SO_4 = 2CuSO_4 + CO_2 + 3H_2O;$$

$$2CuCO_3Cu(OH)_2 + 3H_2SO_4 = 3CuSO_4 + 2CO_2 + 4H_2O;$$

$$CuO_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 3H_2O + Cu.$$

* 国家杰出青年基金项目(50325415),国家"973"重点基础研究发展规划项目(2004CB619205-1)。

习 泳(1980—),男,中南大学资源与安全工程学院,中国有色工程设计研究总院矿山工程所,硕士,现通讯地址:100038 北京市海淀区复兴路12号。

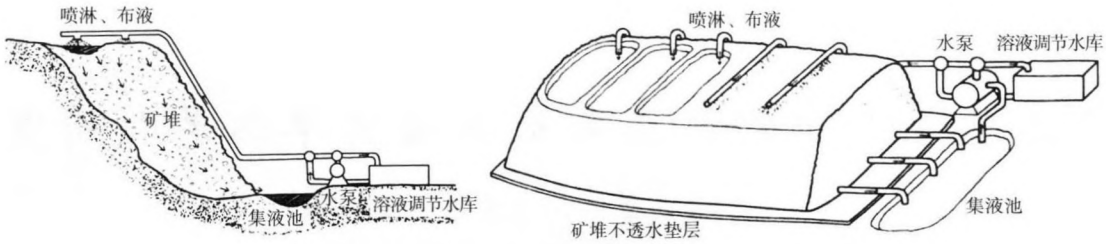

图 1　堆浸工艺示意

表 1　氧化铜矿矿样铜物相分析　%

相　名	原生硫化铜	次生硫化铜	自由氧化铜	结合氧化铜
含　量	0.20	0.17	0.12	0.072

表 2　氧化铜矿矿样化学元素分析　%

元　素	Cu	Fe	S	Mo	SiO_2
含　量	0.56	4.40	0.91	0.012	67.73
元　素	Al_2O_3	CaO	MgO	As	
含　量	13.21	0.20	1.64	0.013	

从表 1、2 可看出，氧化铜矿样中铜的品位为 0.56%，品位较低，且矿样中含有多种耗酸杂质，如 CaO、MgO 等，属于较难浸出类型矿石。因此在试验过程中，根据文献[3－5,7]宜选用 pH 值 <2，浓度为 9 g/L 的 H_2SO_4 作为溶浸液，其液固比[6]拟采用 4∶1。

2　浸矿试验

试验采用仪器设备有 HZQ－C 型空气浴振荡器、ϕ200 标准筛振筛机、天平、620 型 pH 计及电位计、蒸馏水发生器、250 mL 锥形瓶以及其它玻璃器皿等。

（1）矿样破碎、筛分。将矿样破碎至 10 mm 以下备用。将破碎之后的矿样置于 ϕ200 标准筛振筛机上筛分 20～30 min，得到所需要的矿样粒级：5.0～4.0 mm，2.0～1.0 mm，1.0～0.7 mm，0.4～0.2 mm，0.2～0.1 mm，0.1 mm 以下等 6 组矿样备用。

（2）H_2SO_4 溶浸液配置。取出 2 000 mL 蒸馏水置于烧杯中，称取 18 g H_2SO_4，放入烧杯，充分搅拌至均匀，则此 H_2SO_4 溶液浓度为 9 g/L。然后测定其 pH 值为 1.18 <2.0，氧化还原电位为 E =311 mV。

（3）试验。浸矿试验采用的液固比为 4∶1，即每一粒级范围分别称取矿样 40 g，H_2SO_4 溶液 160 g（160 mL）。称取矿样和 H_2SO_4 溶液之后，倒入 250 mL 锥形瓶中摇匀，此时称取每一个锥形瓶的总质量（包括矿样、H_2SO_4 溶液、锥形瓶）。

将锥形瓶用纱棉封口后，放置于空气浴振荡器内反应。空气浴振荡器参数设置为温度 30 ℃，转速 180 r/min。

3　结果和讨论

分别在反应 4 h、8 h、12 h、24 h、48 h 时测试浸出液中的 pH 值和氧化还原电位 E 值，化验分析浸出液中 Cu^{2+} 以及 Fe 离子浓度（注：每次取样之后，应向原溶浸液中添加少量蒸馏水，补给水汽蒸发量至原重），其结果见图 2、图 3、图 4、图 5。

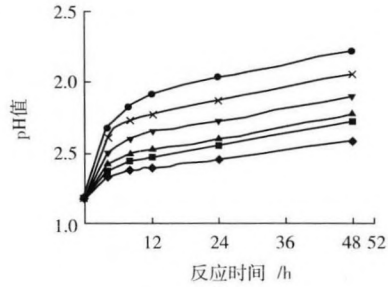

图 2　浸出液中 pH 值变化曲线

◆－5～4 mm；■－2～1 mm；▲－1～0.7 mm；▼－0.4～0.2 mm；×－0.2～0.1 mm；●－<0.1 mm

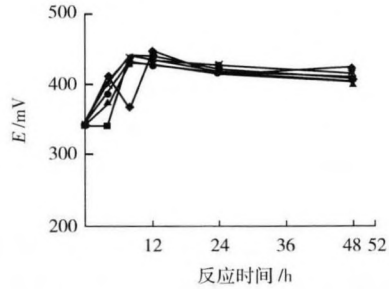

图 3　浸出液中电位 E 值变化曲线

◆－5～4 mm；■－2～1 mm；▲－1～0.7 mm；▼－0.4～0.2 mm；×－0.2～0.1 mm；●－<0.1 mm

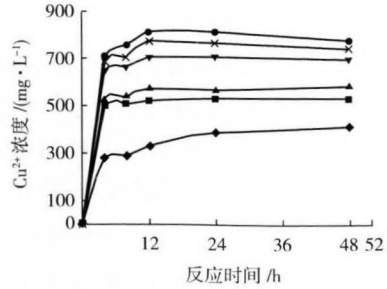

图 4　浸出液 Cu^{2+} 浓度变化曲线

◆－5～4 mm；■－2～1 mm；▲－1～0.7 mm；▼－0.4～0.2 mm；×－0.2～0.1 mm；●－<0.1 mm

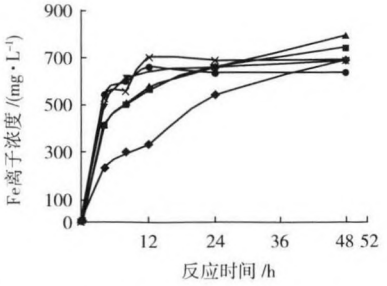

图 5　浸出液 Fe 离子浓度变化曲线

◆ -5 ~ 4 mm;■ -2 ~ 1 mm;▲ -1 ~ 0.7 mm;
▼ -0.4 ~ 0.2 mm;× -0.2 ~ 0.1 mm;● - <0.1 mm

从图 2 可见,溶浸液 pH 值随着反应进行逐渐上升,说明溶浸液中的酸量在逐渐减少,上升趋势基本呈线性增长。其中粒径最小的试样反应最为剧烈,上升幅度大,有利于浸出。

从图 3 可知,溶浸液氧化还原电位 E 值呈上下波动状态,变化幅度不大,但总体为上升趋势,说明 $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ 比值在不断变化,Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在相互进行转换,促进原矿中 Cu^{2+} 浸出。

从图 4 可知,随着浸出反应的进行,浸取液中的 Cu^{2+} 浓度逐渐升高,反应最初的 12 h 内,上升幅度比较大;12 h 之后变化趋于平缓;24 h 之后变化很小,基本保持不变。其中矿石粒径最小的试样浓度最大,浸出效果最好。

从图 5 可见,浸取液中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 总浓度呈上升趋势增长,前 12 h 内反应比较剧烈,上升幅度较大,之后趋于平缓(1#矿样除外)。

铜的浸出率可用下式计算:

$$\gamma = \frac{V_{液} \cdot C_{液}}{g_{样} \cdot C_{样}} \times 100\%, \qquad (4)$$

式中,γ 为铜的浸出率;$g_{样}$ 为试验装样量,40 g;$C_{样}$ 为矿样中铜的含量,0.56 %;$V_{液}$ 为浸出液的体积,0.16 L;$C_{液}$ 为浸出液的铜离子浓度,g/L。

按照(4)式计算出 6 组氧化铜矿样中的铜的浸出率,见表 3、图 6。

表 3　不同粒级矿样中铜的浸出率

时间/h	浸出率/%					
	1#矿样	2#矿样	3#矿样	4#矿样	5#矿样	6#矿样
4	19.9	35.7	37.7	46.5	49.2	50.5
8	20.6	36.3	38.5	47.2	50.5	53.9
12	23.3	37.1	41.1	50.5	55.3	57.9
24	27.6	37.7	40.4	50.5	54.6	57.9
48	29.6	37.7	41.8	49.2	52.6	55.3

表 3 和图 6、7 给出了 6 组矿样的浸出率随时间和矿样粒级的变化关系,可知 1#矿样浸出率反应 4 h 时就能达到 19.9%,说明摇瓶反应效果很好,该氧化矿样适合酸浸;6#矿样的浸出率 12 h 就可达57.9%,可浸性很好。从图 7 得知,矿物颗粒大小由0.1 mm 增大到 1 mm 时,浸出率由 60% 减少到 40%;由 1 mm 增大到 5 mm,浸出率则减少至 20%。由此可见,矿样粒级愈小,浸出率愈高,浸出效果愈明显。

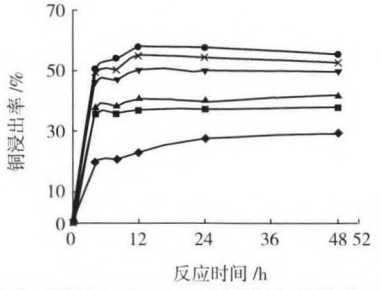

图 6　不同反应时间铜浸出率变化曲线

◆ -5 ~ 4 mm;■ -2 ~ 1 mm;▲ -1 ~ 0.7 mm;
▼ -0.4 ~ 0.2 mm;× -0.2 ~ 0.1 mm;● - <0.1 mm

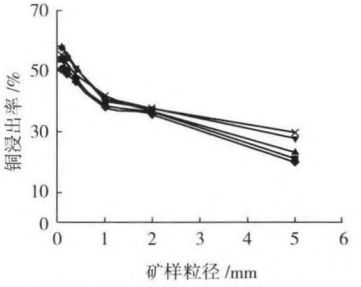

图 7　不同粒级矿样中铜的浸出率变化曲线

◆ -4 h;■ -8 h;▲ -12 h;▼ -24 h;× -48 h

利用 Spss 软件回归分析矿石粒径与浸出率之间的关系,回归分析结果见图 8。

回归方程式为

$$y = ax^2 + bx + c, \qquad (5)$$

式中,y 为铜浸出率,%;x 为矿样粒径,mm;a、b、c 为系数。

综合 5 个时间段的回归曲线,得到总回归方程为

$$y = 1.31x^2 - 12.59x + 54.52\%, \qquad (6)$$

$$R = 0.984, R^2 = 0.969.$$

可见回归方程拟合得非常好,铜的浸出率与矿石粒级呈二次线性关系。

浸出反应 15 d 后浸出效果见表 4。

表 4　不同粒级矿样浸出反应 15 d 结果

矿样编号	pH 值	电位 E /mV	Cu^{2+} 浓度 /(mg·L⁻¹)	铜浸出率 /%	Fe 离子浓度 /(mg·L⁻¹)
1#	2.21	594	520.8	37.2	1 160.7
2#	2.24	612	625.0	44.6	1 035.7
3#	2.25	615	677.1	48.4	1 000.0
4#	2.24	616	781.3	55.8	857.1
5#	2.26	609	885.4	63.2	946.4
6#	2.29	628	937.5	67.0	892.9
平均值	2.25	612	737.9	52.7	982.1

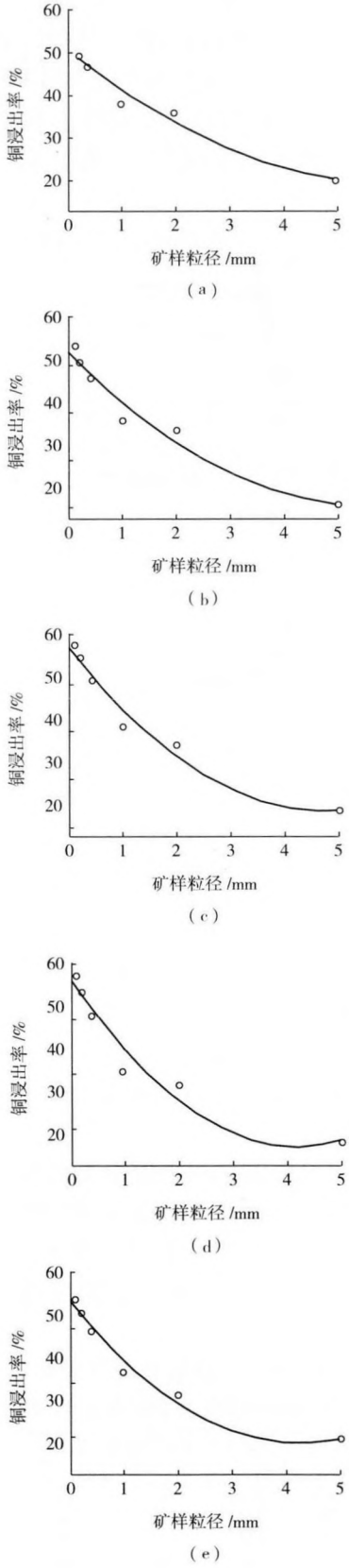

图 8　浸出率线性回归分析

(a) -4 h;(b) -8 h;(c) -12 h;(d) -24 h;(e) -48 h

从表 4 可看出,氧化铜矿样经过 15 d 的摇瓶浸矿反应,6 组浸出液中的 pH 值、电位 E 值基本达到最高值,数值接近。说明溶浸液中的酸已经消耗差不多,余下矿渣很难再次浸出;而此时各矿样的浸出率最大为 67%,最小为 37.2%,浸出效果已经很明显,一般认为此时反应已基本结束,可以结束试验。

4　结　论

(1) 试验结果表明,采用 4:1 的液固比,酸性溶浸浸出此类氧化铜矿石,可以达到很好的浸出效果。

(2) pH <2.0 时,浸出速率比较快,当粒度适当时,在浸出反应 48 h 之后,就有大部分铜被浸出,其浸出率可高达 50% 以上。

(3) 当粒径由 5 mm 缩小至 1 mm,其浸出率增加 20 个百分点,缩小至 0.1 mm,其浸出率可增加 40 个百分点。可见矿石粒径愈小,其比表面积就愈大,在单位时间内矿石与溶浸液充分接触的时间就愈多,反应就愈充分,浸出率就愈高。但是,并非粒径可以无限制地缩小,当矿石颗粒很小时,在堆浸过程中,如果粒径太小则易转变为泥,进而会堵塞渗流通道,不利于浸出。因此,下一步工作应开展柱浸试验,进一步研究粒级与浸出率之间的相关性。

(4) 矿石颗粒粒径大小与浸出率基本呈二次线性关系:$y = 1.31x^2 - 12.59x + 54.52\%$ 。

(5) 仅研究了矿石粒级与浸出率的相关性,下一步工作拟开展其它因素对浸出率的影响以及多因素之间的相互作用关系等研究。

参　考　文　献

[1] 张卯均. 浸矿技术[M]. 北京:原子能出版社,1994.

[2] 邹佩麟, 王惠英. 溶浸采矿[M]. 长沙:中南工业大学出版社. 1990.

[3] 习　泳, 吴爱祥, 朱志根. 矿石堆浸浸出率影响因素研究及其优化[J]. 矿业研究与开发. 2005.10(5):19-22.

[4] Robert W Bartleet. Solution Mining [M]. Leaching and Fluid Recovery of Materials. Gordon and breach science publishers. 1998.

[5] 李尚远. 铀、金、铜矿石堆浸原理与实践[M]. 北京: 原子能出版社. 1997.

[6] Antonijevic M M, Dimitrijevic M, Jankovic Z. Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid[J]. Hydrometallurgy, 1997,46:71-83.

[7] Anna Derylo-Marczewska, Jacek Goworek, Andrzej Swiaztkowski, et al. Influence of differences in porous structure within granules of activated carbon on adsorption of aromatics from aqueous solutions [J]. Carbon, 2004,42:301-306.

(收稿日期　2006-06-28)