

刚果(金)某氧化铜钴矿工艺矿物学特性及对浸出工艺的影响

王明燕¹, 肖仪武¹, 祁小军²

1. 北京矿冶科技集团有限公司 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628;
2. 中国黄金集团地质有限公司, 北京 100012

中图分类号: TD91; TF803.2+1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)01-0118-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.04.047

摘要 为合理开发利用刚果(金)某氧化铜钴矿提供理论依据, 利用先进仪器—矿物参数自动定量分析系统(AMICS)、扫描电子显微镜等综合手段对该矿进行了工艺矿物学研究, 指出影响铜钴浸出的矿物学因素。结果表明, 铜的氧化率为92.22%, 氧化铜矿物主要为孔雀石和蓝磷铜矿; 钴的氧化率为85.84%, 氧化钴矿物主要为水钴矿。矿石中铜钴矿物粒度分布不均, 其中, 铜矿物以中粗粒为主, 钴矿物以中细粒为主, 并且黏土矿物较多, 铜钴矿物在粗磨条件下易与脉石裸露连生, 因此建议在适当粗磨条件下采用酸法搅拌浸出工艺回收铜钴。矿石中分别有3.69%的铜和9.46%的钴以吸附态分布在褐铁矿和铁锰水合氧化物中, 这部分铜、钴较难浸出, 是影响浸出率提高的主要因素。

关键词 铜钴矿; 氧化矿; 工艺矿物学; 浸出; 刚果(金); 矿物参数自动定量分析系统

刚果(金)位于世界知名的“中非铜带”上, 其铜钴资源丰富, 品位高。刚果(金)铜矿资源储量为12 151万 t(S&P, 2018), 居世界第四, 而钴储量居世界首位^[1-2]。刚果(金)的铜钴矿山多采用露天开采, 开采成本比较低, 许多中资企业开始密切关注刚果(金)的铜钴矿资源开发。此外, 考虑到刚果(金)铜钴矿山开采出来的矿石大部分为氧化矿, 矿石性质复杂, 矿物种类繁多, 因此, 开展对铜钴矿的综合利用研究, 具有十分重要的经济意义, 而详细地工艺矿物学研究是提高铜钴资源综合利用的前提和基础, 它在提高矿山企业生产指标方面发挥着重要的作用^[3-5]。

1 铜钴矿的工艺矿物学研究

1.1 矿石的化学性质

矿石的化学分析结果见表1。结果表明, 矿石中有价元素Cu和Co的品位比较高, 分别为2.00%和0.356%。

铜和钴的化学物相分析结果分别见表2和表3。结果表明, 该矿石为氧化矿^[6]。

表1 矿石的化学分析结果 /%

Table 1 Multi-element analysis results of the ore

Composition	Cu	Co	Pb	Zn	Mo	Fe	S
Content	2.00	0.356	0.014	0.017	0.002	2.88	0.078
Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	C
Content	70.63	6.46	0.99	4.34	1.42	0.19	0.48

表2 矿石中铜的化学物相分析结果 /%

Table 2 Chemical Phase analysis result of Cu in the ore

Phase	Oxidized copper	native copper	Secondary copper sulfide	Primary copper sulfide	Fe-Mn oxyhydroxides	Total
Cu Content	1.85	0.01	0.042	0.03	0.077	2.009
Distribution	92.09	0.50	2.09	1.49	3.83	100.00

表 3 矿石中钴的化学物相分析结果 /%

Table 3 Chemical Phase analysis result of Co in the ore

Phase	Oxidized cobalt	Cobalt sulfide	Fe – Mn oxyhydroxides	Total
Co Content	0.31	0.017	0.023	0.35
Distribution	88.57	4.86	6.57	100.00

1.2 矿石的矿物组成及相对含量

通过化学分析、化学物相分析、显微镜鉴定、扫描电子显微镜以及矿物参数自动定量分析系统(AM-ICS)等综合手段确定了矿石中的矿物组成以及相对含量,结果见表4。结果表明,矿石中的铜矿物主要是孔雀石和蓝磷铜矿,另有少量黄铜矿、辉铜矿、硅孔雀石、自然铜、黑铜矿等,微量赤铜矿、蓝辉铜矿、斑铜矿和铜蓝。钴矿物主要是水钴矿,另有少量硫铜钴矿^[7]。其它金属主要为褐铁矿,另有少量铁锰水合氧化物、金红石和黄铁矿等。

非金属矿物主要是石英,其次为绿泥石和白云母,另有少量钾长石、白云石和斜长石,微量高岭石、方解石、磷灰石、黑云母、重晶石、滑石等。

表 4 矿石的矿物组成及相对含量 /%

Table 4 Mineral composition and relative content of the ore

Mineral	Content	Mineral	Content
malachite	1.74	quartz	61.91
cornetite	1.40	dolomite	2.78
tenorite [*]	0.01	calcite	0.26
native copper	0.01	chlorite	14.54
chalcocite [*]	0.04	muscovite	7.42
chalcopyrite	0.09	potash feldspar	4.01
heterogenite	0.57	albite	1.61
carrolite	0.04	kaolinite	0.33
pyrite	0.04	rutile	0.14
limonite	2.18	others	0.73
Fe – Mn oxyhydroxides	0.15		

Note:chalcocite includes chalcocite, digenite, covellite and bornite;tenorite includes tenorite and cuprite.

1.3 矿石中铜和钴的赋存状态

通过化学分析、光学显微镜鉴定、X 射线衍射分析、扫描电镜能谱分析以及 AMICS 确定了铜和钴在矿石中的平衡分配情况,其中,铜在各矿物中的平衡计算见表5。矿石中铜主要以独立矿物的形式存在,孔雀石(包含少量硅孔雀石)和蓝磷铜矿中,分别为49.86%和39.64%,少量赋存在辉铜矿(包含蓝辉铜

矿、铜蓝和斑铜矿)、黄铜矿、黑铜矿(包含赤铜矿)、自然铜中;另有2.11%和1.58%以吸附状态分布在褐铁矿和铁锰水合氧化物中;2.21%以类质同象形式分布在水钴矿中。其中,氧化铜矿物(孔雀石、硅孔雀石、蓝磷铜矿、黑铜矿和水钴矿)中的铜占92.22%。

表 5 铜在各矿物中的平衡计算 /%

Table 5 Equilibrium calculation of copper in each mineral

Mineral	Content	Copper in minerals	The metal amount of Copper	Copper distribution
Malachite	1.74	57.44	1.00	49.86
Cornetite	1.40	56.63	0.80	39.64
Tenorite	0.01	79.85	0.01	0.52
Chalcocite	0.04	79.85	0.03	1.63
Chalcopyrite	0.09	34.63	0.03	1.50
Native copper	0.01	100.00	0.01	0.50
Carrollite	0.04	20.52	0.01	0.46
Heterogenite	0.57	7.81	0.044	2.21
Limonite	2.18	1.94	0.04	2.11
Fe – Mn oxyhydroxides	0.15	21.40	0.03	1.58
Total			2.006	100.00

钴在各矿物中的平衡计算见表6。钴主要以独立矿物的形式存在,大部分赋存在水钴矿中,占85.84%,少量赋存在硫铜钴矿中;另有1.15%和8.31%的钴以吸附状态分布在铁锰水合氧化物和褐铁矿中。

表 6 钴在各矿物中的平衡计算 /%

Table 6 Equilibrium calculation of cobalt in each mineral

Mineral	Content	Copper in minerals	The metal amount of Cobalt	Cobalt distribution
Heterogenite	0.57	54.53	0.31	85.84
Carrollite	0.04	38.00	0.02	4.70
Limonite	2.18	0.19	0.004	1.15
Fe – Mn oxyhydroxides	0.15	20.27	0.03	8.31
Total			0.361	100.00

1.4 矿石中重要矿物的嵌布特征

1.4.1 孔雀石[Cu₂CO₃(OH)₂]

孔雀石是该矿石中最主要的铜矿物,此外,矿石中还含有少量硅孔雀石。孔雀石、硅孔雀石多呈不规则状及其集合体产出(图1a和图1b),少量呈脉状产出。孔雀石主要分布在石英等脉石矿物裂隙中,因此

在磨矿过程中比较好解离;有时可见孔雀石与蓝磷铜矿、水钴矿共同分布在脉石矿物中,有的孔雀石被水钴矿沿着边缘交代;有时还可见孔雀石和褐铁矿密切嵌布;偶尔可见孔雀石中包裹有细粒辉铜矿、蓝辉铜矿等。

1.4.2 蓝磷铜矿 [Cu₃(PO₄)(OH)₃]

蓝磷铜矿也是该矿石中重要的氧化铜矿物,此外,矿石中还含有少量假孔雀石。蓝磷铜矿多呈不规则粒状及其集合体产出(图 1c),部分局部富集在石英裂隙中,少量呈脉状产出。有时可见蓝磷铜矿与孔雀石共同分布在脉石矿物中;有时还可见蓝磷铜矿与水钴矿、褐铁矿密切共生,有的与褐铁矿相互包裹分布在脉石矿物中;偶尔可见蓝磷铜矿沿着辉铜矿边缘交代。蓝磷铜矿的 X-射线能谱成分分析结果表明其铜含量与理论值相近。

1.4.3 辉铜矿(Cu₂S)、蓝辉铜矿(Cu₈¹⁺Cu²⁺S₅)

辉铜矿是矿石中重要的硫化铜矿物之一,此外矿石中还含有少量蓝辉铜矿。辉铜矿、蓝辉铜矿主要呈它形晶粒状分布在脉石矿物中(图 1d);辉铜矿、蓝辉铜矿常交代黄铜矿,与之共同分布在脉石矿物中;有时可见辉铜矿、蓝辉铜矿与硫铜钴矿复杂嵌布,辉铜矿、蓝辉铜矿常沿着硫铜钴矿边缘和裂隙交代;有时可见辉铜矿呈细粒浸染状分布在孔雀石、蓝磷铜矿中;偶见辉铜矿中包裹自然铜。

1.4.4 黄铜矿(CuFeS₂)

黄铜矿也是矿石中重要的硫化铜矿物,多呈他形晶粒状浸染于脉石矿物中(图 1e);有时可见黄铜矿与硫铜钴矿共生;有时还可见黄铜矿被辉铜、蓝辉铜矿沿着边缘和裂隙交代。

1.4.5 自然铜(Cu)

样品中自然铜的含量较低,主要呈自形-半自形晶粒状结构产出(图 1f);有时可见自然铜与赤铜矿嵌布在一起;偶尔可见自然铜被包裹在辉铜矿中。

1.4.6 水钴矿[CoO(OH)]

水钴矿是矿石中主要的氧化钴矿物,多呈他形晶粒状、胶状及其集合体产出(图 1g),少量呈细脉状分布在脉石矿物中。有时可见水钴矿与孔雀石、蓝磷铜矿紧密共生,二者常共同分布在石英等脉石矿物裂隙中;偶尔可见水钴矿与褐铁矿胶结呈集合体分布。水钴矿的 X-射线能谱成分分析结果见表,结果表明,

水钴矿中普遍含铜,部分含锰和铁。

表 7 水钴矿的 X-射线能谱分析结果 /%
Table 7 SEM energy spectrum analysis of heterogenite

No.	Element								
	O	Al	Si	P	Ca	Mn	Fe	Co	Cu
1	33.89	0.00	0.87	0.00	0.00	0.00	4.24	51.18	9.83
2	38.56	0.00	4.47	0.00	0.00	0.00	0.00	50.89	6.09
3	31.19	0.00	0.00	0.76	0.00	0.00	0.00	57.82	10.22
4	30.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	59.64	10.15
5	34.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	65.98	0.00
6	35.68	4.74	0.00	1.66	0.57	2.43	0.00	49.67	5.25
7	36.70	4.29	0.00	1.35	0.00	1.74	2.18	49.20	4.53
8	36.58	4.75	0.00	1.45	0.00	2.35	2.51	47.07	5.28
9	35.07	5.35	0.00	1.57	0.56	2.00	2.32	48.42	4.71
10	34.65	3.27	0.00	0.95	0.00	1.98	2.42	51.98	4.76
11	36.04	3.86	0.00	1.12	0.00	0.00	0.00	55.38	3.61
12	30.81	3.92	0.00	1.02	0.00	0.00	0.00	60.09	4.17
13	31.80	0.00	0.00	0.75	0.00	0.00	0.00	56.02	11.43
14	32.23	0.00	0.68	0.70	0.91	6.78	0.00	41.83	16.87
15	32.11	0.00	0.00	0.66	0.00	0.00	0.00	57.32	9.90
16	31.32	0.00	0.00	0.60	0.00	0.00	0.00	58.29	9.79
17	29.59	0.00	0.68	0.71	0.00	1.74	1.73	52.21	13.34
18	30.15	0.00	0.00	0.71	0.00	0.00	0.00	58.37	10.77
19	31.67	0.00	0.00	0.62	0.00	0.00	0.00	57.83	9.88
20	33.21	3.98	0.00	1.09	0.00	0.00	0.00	57.56	4.16
21	26.83	0.00	0.00	0.71	0.00	0.00	0.00	59.97	12.48
22	34.13	3.64	0.00	1.27	0.00	1.50	1.74	53.03	4.69

1.4.7 硫铜钴矿(CuCo₂S₄)

硫铜钴矿是矿石中重要的硫化钴矿物,含量比较低,多呈半自形-他形粒状分布在石英、白云石等脉石矿物裂隙中(图 1h),少量呈自形晶结构产出;有时可见硫铜钴矿被辉铜矿、蓝辉铜矿沿着边缘和裂隙交代,少量硫铜钴矿与黄铜矿共同分布在脉石裂隙中。硫铜钴矿的 X-射线能谱成分分析结果表明其铜和钴的含量与理论值相近。

1.4.8 褐铁矿(Fe₂O₃·nH₂O)

褐铁矿是矿石中含量最多的铁矿物。褐铁矿的产出形态比较复杂,常呈不规则状、胶状、脉状产出;有时可见褐铁矿与孔雀石、蓝磷铜矿密切嵌布,有的甚至相互包裹;偶尔可见褐铁矿与水钴矿、铁锰水合氧化物共生。X-射线能谱成分分析结果表明,大部分褐铁矿含铜,少量含钴和锌。其中,铜含量平均为

1.94%, 钴含量平均为 0.19%。

1.4.9 铁锰水合氧化物

铁锰水合氧化物的含量较低,主要呈胶状结构产出,多分布在石英裂隙中;有时可见铁锰水合氧化物与孔雀石密切嵌布(图 2);有时可见其与褐铁矿密切共生。X-射线能谱成分分析结果表明,铁锰水合氧

化物普遍含铜和钴,铜含量平均为 21.40%, 钴含量平均为 20.27%。

1.5 重要矿物的嵌布粒度特性

氧化铜矿物(孔雀石、硅孔雀石、蓝磷铜矿、黑铜矿、赤铜矿)、水钴矿和硫化铜-钴矿物(辉铜矿、硫铜钴矿、蓝辉铜矿、黄铜矿、斑铜矿及铜蓝)的粒度分布情况见图 3。图 3a 表明,矿石中氧化铜矿物的嵌布粒度最粗,但是分布很不均匀,主要分布在 43~295 μm;水钴矿和硫化铜-钴矿物的粒度相对较细。其中,氧化铜矿物、水钴矿和硫化铜-钴矿物的粗粒(+300 μm)部分的分布率分别为 50.00%、27.87% 和 23.80%,中粒(74~300 μm)分别占 24.72%、27.51% 和 25.68%,细粒(10~74 μm)分别占 25.17%、43.11% 和 48.26%,微粒(-10 μm)部分的分布率均很低。

图 3b 表明,在 +74 μm 粒级中,氧化铜矿物、水钴矿和硫化铜-钴矿物的分布率分别为 74.72%、55.38% 和 49.48%;在 -10 μm 粒级中,其分布率分别为 0.11%、1.51% 和 2.26%。

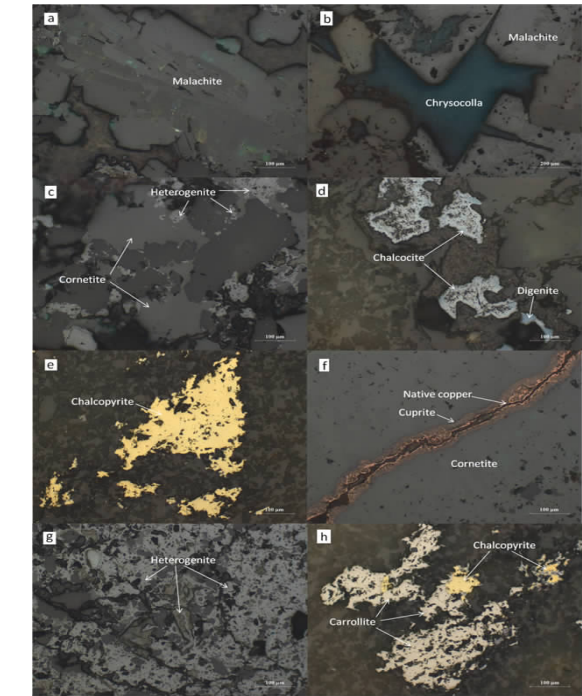


图 1 矿石中重要矿物的嵌布特征 反射光(-)
Fig. 1 The dissemination characteristic of important minerals in ore reflection(-)

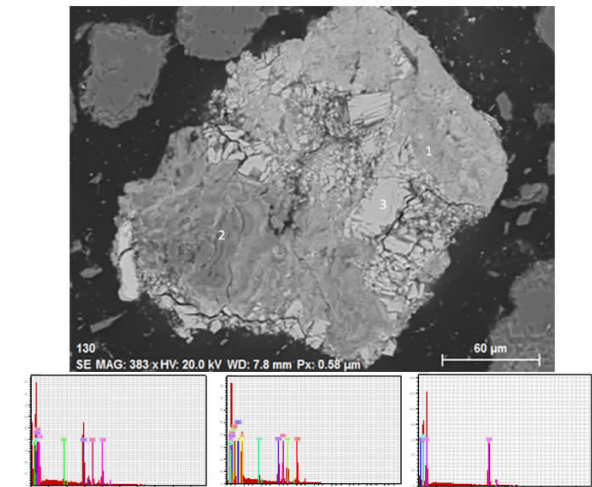


图 2 矿石中铁锰水合氧化物(1,2)和孔雀石(3)背散射图
Fig. 2 Backscatter diagram of Fe - Mn oxyhydroxides (1, 2) and malachite(3)

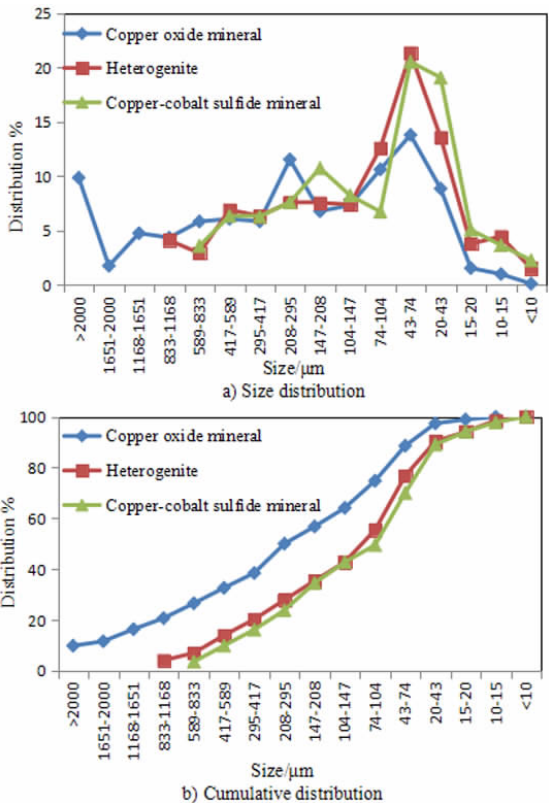


图 3 氧化铜矿物、水钴矿和硫化铜-钴矿物的粒度分布特征
Fig. 3 Distribution characteristics of particle size for copper oxide mineral, heterogenite and Copper - cobalt sulfide mineral

2 影响铜钴浸出的矿物学因素分析

矿石中铜绝大部分赋存在孔雀石和蓝磷铜矿中,钴主要赋存在水钴矿中,氧化铜矿物可以通过浮选回收,但水钴矿粒度较细,嵌布复杂,用浮选法难以得到有效回收^[8-9],如果采用浮选工艺,即使铜得到较好的回收,但必将严重影响钴的回收率。由于矿石中的脉石矿物主要为石英,其次为绿泥石和白云母,白云石和方解石的含量不高,仅为 3.04%,耗酸不大,因此可不采用酸浸前浮选抛尾工艺,建议直接采用酸法浸出工艺回收铜和钴;尽管氧化铜矿物的嵌布粒度较粗,可直接采用堆浸的工艺,但是考虑到水钴矿的嵌布粒度较细,即使细磨,其单体解离度也不高,主要以与脉石矿物裸露连生的形式产出,并且水钴矿的浮选难度比较大,如若采用重选法或浮选法,与脉石矿物连生的这部分水钴矿易损失在尾矿中,由于钴的价值比较高,为了使企业实现更高的经济效益,因此建议在适当粗磨条件下采用搅拌浸出工艺回收铜和钴,该技术简单高效,并且相对成熟^[10-11]。

影响铜钴浸出的矿物学因素主要有以下几方面:

(1) 矿石中分别有 3.69% 的铜和 9.46% 的钴以吸附态分布在褐铁矿和铁锰水合氧化物中,这部分铜、钴在酸浸过程中较难浸出,是影响铜钴回收率的主要因素;(2) 矿石中有 4.09% 的铜以辉铜矿、黄铜矿、硫铜钴矿和自然铜的形式存在,4.70% 的钴以硫铜钴矿的形式存在,这部分铜钴在酸浸条件下浸出的速率较慢,浸出不完全,主要影响铜钴的浸出回收率;(3) 样品中白云石的含量为 2.78%,方解石为 0.26%,它们在浸出过程导致酸耗稍高。由于刚果(金)没有硫酸来源,其硫酸多从赞比亚等国家进口,市场价格可达 200~300 美元/t(2017 年),因此酸耗偏高将导致在一定程度上增加酸浸的成本^[12];(4) 矿石中含有大量黏土矿物,其中有 14.54% 绿泥石和 7.42% 白云母,这些黏土矿物易泥化,会对铜、钴的浸出速度和浸出率产

生一定的影响。

3 结论

矿石中铜和钴绝大部分分布在孔雀石、蓝磷铜矿和水钴矿中,脉石矿物主要为石英,其次为绿泥石和白云母,白云石和方解石的含量不高,仅为 3.04%,因此建议采用酸法浸出工艺回收铜和钴;此外,尽管氧化铜矿物的嵌布粒度较粗,在粗磨条件下就可裸露,可直接采用堆浸的工艺,但是考虑到水钴矿的嵌布粒度相对较细,并且经济价值比较高,因此建议在适当粗磨条件下采用酸法搅拌浸出工艺回收铜和钴就可得到较好的回收指标。

参考文献:

- [1] 江少卿. 全球铜矿资源分布[J]. 世界有色金属, 2018(2): 1-3.
- [2] 李成伟, 王家义. 全球钴资源供应现状简析[J]. 中国资源综合利用, 2018(7): 102-103.
- [3] 肖仪武, 方明山, 付强, 等. 工艺矿物学研究的新技术与新理念[J]. 矿产保护与利用, 2018(3): 49-54.
- [4] 商宗占. 浅谈刚果(金)铜钴资源项目[J]. 低碳世界, 2017(32): 281.
- [5] 刘媛媛, 杨洪英, 陈国宝, 等. 赞比亚某复杂氧化铜钴矿石的工艺矿物学研究[J]. 有色冶金节能, 2016(3): 13-18.
- [6] 《矿产资源工业要求手册》编委会. 矿产资源工业要求手册[M]. 北京: 地质出版社, 2012: 330-338.
- [7] 王濮, 潘兆橹, 翁玲宝. 系统矿物学(上、中、下册)[M]. 北京: 地质出版社, 1982.
- [8] 蒋太国, 方建军, 张铁民, 等. 氧化铜矿选矿技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2014(2): 49-53.
- [9] 欧乐明, 胡本福, 段景文. 刚果(金)某难选氧化铜钴矿选矿工艺研究[J]. 金属矿山, 2011(9): 76-81.
- [10] 刘俊, 李林艳, 徐盛明, 等. 还原酸浸法从低品位水钴矿中提取铜和钴[J]. 中国有色金属学报, 2014, 22(1): 304-309.
- [11] 谢添, 廖春发, 吴免利, 等. 刚果(金)铜钴氧化矿回收铜钴研究[J]. 中国资源利用, 2013, 31(5): 23-26.
- [12] 商宗占. 浅谈刚果(金)铜钴资源项目[J]. 低碳世界, 2017(32): 281.

Process Mineralogy and Its Influence on Metallurgy Technology of a Copper – cobalt Oxidized Ore in Congo (DRC)

WANG Mingyan¹, XIAO Yiwu¹, QI Xiaojun²

1. BGRIMM Technology Group, State Key Laboratory of Science and Technology of Mineral Processing, Beijing 102628, China;
2. China Gold (Group) Geological Corporation, Beijing 100012, China

Abstract: Process mineralogy of copper – cobalt oxidized ore in Congo has been studied by multiple methods such as advanced instrument—AMICS (Advanced Mineral Identification and Characterization System) and scanning electron microscope, which points out the mineralogical factors affecting the acid leaching of copper and cobalt. The results show that the oxidation ratio of copper is 92.22% , mainly in malachite and cornetite; the oxidation ratio of cobalt is 85.84% , mainly in heterogenite. The size distribution of copper and cobalt minerals in the ore is uneven, among which copper minerals are mainly mediμm – coarse, cobalt minerals are mainly mediμm – fine, and there are many clay minerals. The copper and cobalt minerals are easy to be exposed under the condition of coarse grinding, it is suggested that acid agitation leaching should be adopted for copper and cobalt recovery under proper coarse grinding conditions. 3.69% copper and 9.46% cobalt are distributed in limonite and Fe – Mn hydrated oxide in the adsorption state, and this part of copper and cobalt is difficult to leach, which mainly affects the improvement of leaching rate.

Key words: copper – cobalt ore; oxidized ore; process mineralogy; leaching; Congo (DRC);advanced mineral identification and characterization system

引用格式:王明燕,肖仪武,祁小军. 刚果(金)某氧化铜钴矿工艺矿物学特性及对浸出工艺的影响[J]. 矿产保护与利用,2020,40(1): 118 – 123.

Wang MY, Xiao YW and Qi XJ. Process mineralogy and its influence on metallurgy technology of a copper – cobalt oxidized ore in Congo (DRC)[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(1): 118 – 123.