doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2025.01.005

穆利亚希阴极铜质量控制技术研究与应用

刘亚平[1],王晶军[1],张礼强[1],刘子良[1],尹君[1],贾丽娜[1],李阳[2],寇珏[2],孙春宝[2]

(1. 中色卢安夏铜业有限公司,赞比亚 卢安夏 90456;
2. 北京科技大学 土木与资源工程学院,北京 100083)

摘要: 赞比亚穆利亚希氧化铜矿矿石性质复杂,采用硫酸浸出—萃取—电积工艺进行处理。为降低杂质对电积作业的影响、有效控制并提高阴极铜产品质量,深入追踪到浸出、萃取等多个作业系统开展了技术创新研究与应用,包括搅拌浸出分支加酸、浸出液多级净化、高效萃取、负载有机相净化除杂等。结果表明:穆利亚希湿法冶炼厂通过多种技术的研究和应用,从生产源头及过程降低了有害离子、絮凝物的含量,减轻了杂质对电积作业的影响,成功将电流效率提升至96%以上,阴极铜产品的平均纯度提升至99.998 8%,50%以上的阴极铜纯度超过99.999 0%,实现了企业提质增效的目的。

关键词: 氧化铜矿;分支加酸;浸出液净化;萃取;负载有机相净化除杂;阴极铜

中图分类号: TF811 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-7545(2025)01-0034-09

Research and Application of Quality Control Technology for Mulliashi Cathode Copper

LIU Yaping[1], WANG Jingjun[1], ZHANG Liqiang[1], LIU Ziliang[1], YIN Jun[1], JIA Lina[1], LI Yang[2], KOU Jue[2], SUN Chunbao[2]

(1. CNMC Luanshya Copper Co., Ltd., Luanshya 90456, Zambia;
2. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The properties of Mulliashi copper oxide ore in Zambia are complex, which was treated by the process of leaching with sulfuric acid, extraction and electrodeposition. In order to reduce the influence of impurities on electrodeposition operations and effectively improve the quality of cathode copper products, technological innovation research and application have been were carried out in multiple operating systems such as leaching, extraction and electrodeposition, including branch acid addition in stirred leaching, multi-stage purification of leaching solution, efficient extraction, and impurity removal by loaded organic phase purification. The results indicate that through a variety of technical innovation and transformation, the Mulliashi hydrometallurgical plant reduces the content of harmful ions and flocculants from the production source and process, and reduces the influence of impurities on electrodeposition operations, the current efficiency is improved to over 96%, the average purity of cathode copper products is raised to 99.998 8%, and more than 50% of cathode copper purity exceeds 99.999 0%. These advancements have effectively achieved the goal of enhancing the quality and efficiency of the enterprise.

Key words: oxidized copper ore; branch acid addition; purification of leaching solution; extraction; loaded organic phase purification for impurity removal; cathode copper

收稿日期: 2024-07-02

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC2904502)

作者简介: 刘亚平(1966-),男,正高级工程师;**通信作者:** 寇珏(1981-),女,博士,教授,博士生导师

卢安夏穆利亚希氧化铜矿风化严重，含泥多，结合氧化铜含量高，铜的赋存状态复杂[1-3]，适合浸出－萃取－电积工艺处理[4]。根据该难利用氧化铜矿石的物理性质，将其分为软岩和硬岩两种矿石。为了提高原矿的综合浸出率、降低生产成本，穆利亚希湿法冶炼厂对软、硬岩进行分别处理。其中，软岩矿石经破碎－磨矿后进行加温搅拌浸出[5-7]；硬岩矿石经过破碎筛分后，块矿进行熟化堆浸，剩余大量的硬岩粉矿则与软岩矿经磨矿后进入搅拌浸出系统。搅拌浸出后的浸出液经净化后与堆浸的浸出液一同进入萃取－电积系统，最终得到阴极铜产品[8-9]。

在电积过程中，由浸出和萃取作业带来的有害离子(以铁、锰为主)和絮凝物等通常会降低阴极铜质量。例如，改造前搅拌浸出料液中的锰离子浓度最高可达2.38 g/L(一般在2.0 g/L左右)，锰离子浓度升高会造成萃取有机相过饱和、夹带严重，使进入电积系统的锰迅速增加。过量的锰离子腐蚀阳极板后使氧化铅或硫酸铅脱落后悬浮在溶液中，迁移并吸附在阴极铜表面，形成不同大小的铜颗粒。铁离子虽然不会在阴极铜表面析出，但Fe^{3+}和Fe^{2+}在阴极和阳极的循环氧化还原反应会造成电积过程电流效率降低。此外，萃取过程中通常会生成大量的絮凝物，若不及时控制或清理，这些杂质会进入后续作业，并最终在阴极沉积造成阴极铜表面不平整或形成“烧斑”，使阴极铜中硫、硅含量超标，严重影响产品的质量。因此，需从浸出、萃取等多个环节降低这些杂质的含量，避免其进入电积系统并逐渐积累。针对这些问题，穆利亚希湿法冶炼厂对搅拌浸出、浸出液净化、萃取、负载有机相净化等系统展开了技术创新及改造，工艺技术水平日趋稳定，从作业源头及过程降低了杂质的含量，阴极铜已达到A极铜质量标准，实现了企业的增产节约、提质增效。本文围绕穆利亚希湿法冶炼厂搅拌浸出分支加酸、浸出液多级净化、高效萃取、负载有机相净化除杂等多种技术展开论述，为国内外铜湿法冶炼厂的提质增效提供高效清洁的新途径。

1　工艺流程及试验方法

1.1　改进后工艺流程简介

穆利亚希湿法冶炼厂改造后的工艺流程如图1所示。堆浸作业主要包括硬岩矿石的破碎和堆浸两个

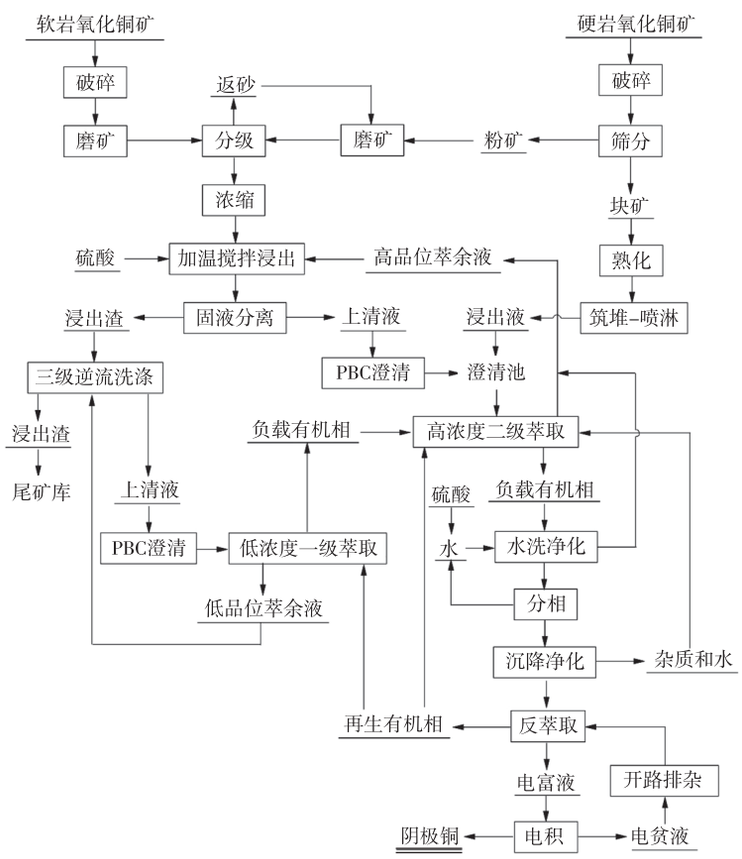


图1　穆利亚希湿法冶炼厂改进后工艺流程

Fig. 1　Improved process flow at the Mulliashi hydrometallurgical plant

系统。硬岩矿石经两段破碎－筛分后，筛下－6 mm粉矿输送至搅拌浸出系统。筛上矿石则经浓硫酸(6 kg/t)熟化后堆筑，并用含酸量17～18 g/L的萃余液进行喷淋，中间液返回再喷淋，合格的浸出液送往萃取。

搅拌浸出作业，包括软岩矿石破碎、磨矿、搅拌浸出、逆流洗涤、浸出液净化等五个系统。软岩矿石经破碎后送入半自磨机，硬岩粉矿则送入球磨机内，磨矿系统产出矿料经过旋流器分级，返砂进入球磨机内进行二次磨矿，溢流产品经浓密机脱水后进入搅拌浸出系统，其给矿细度稳定在－0.074 mm占68%～70%(质量分数)。矿浆经过蒸汽加热至60～65 ℃后进入搅拌浸出系统，其中硫酸改为分支加入各搅拌槽内并完成加温搅拌浸出，降低了硫酸用量，扼制了有害离子的浸出。搅拌浸出后的矿浆采用新型絮凝剂6003－S完成固液分离后，高品位上清液经过改进的PBC(Pinned bed clarifiers)澄清器深度澄清后与堆浸的浸出液一同进入澄清池，经自然澄清后其悬浮物含量可降低至0.010 g/L并进入萃取系统；浸出渣进入三段逆流洗涤系统，其上清液同样经PBC澄清后进入低浓度萃取系统，浸渣则排放至尾矿库。

萃取－电积作业主要包括萃取和电积两个系统。将来自堆浸和搅拌浸出的合格浸出液分为高浓度和低浓度两部分，分别泵入高浓度萃取作业和低浓度萃取作业，萃取作业引入Lix984N-C和GTL-G80作为新萃取剂和稀释剂。其中低浓度萃取作业产出的负载有机相进入到高浓度二级萃取作业，高浓度萃取作业的负载有机相经过水洗净化后，大量的杂质离子和絮凝物被去除，采用沉降除杂的方式对其进行二次净化，使其中的絮凝物残余量明显降低。完成净化除杂后的负载有机相与经过开路排杂的电贫液一同进入反萃车间并产出合格的铜电富液，最终通过电积生产出高质量的阴极铜(99.998 8%)。

1.2 试验与材料

1.2.1 沉降试验

沉降试验采用5种絮凝剂，4种为新絮凝剂(6000－V、6000－S、6003－S、625－S)，1种为改造前所用的旧絮凝剂(920#)。取1 g絮凝剂溶于1 000 mL水中，配制质量浓度0.1%的溶液。并在室温条件下(25 ℃)缓慢搅拌至完全溶解，搅拌速度100 r/min，转速太快会导致絮凝剂分子断裂，使絮凝效果变差[10]，各絮凝剂的配制时间及条件如表1所示。矿浆取自穆里亚希湿法冶炼厂搅拌浸出后的矿浆(矿浆浓度37%，质量分数)，单次试验矿浆用量为1 L。试验在标准沉降瓶(1 L)内展开，在沉降瓶内加入矿浆和絮凝剂后人工振荡30 s，矿浆和絮凝剂充分混合后静置，记录时间和矿浆中固体颗粒的沉降高度，沉降结束后，取少量上清液化验其中的悬浮物含量(Total Suspended Solid，TSS)。

表1 絮凝剂溶液配制条件

Table 1 Flocculant solution preparation conditions

絮凝剂名称	絮凝剂种类	配制浓度/%	溶解温度/℃	溶解时间/h
6000－V	非离子型	0.1	25	10
6000－S	非离子型	0.1	25	10
6003－S	非离子型	0.1	25	10
920#	非离子型	0.1	25	5
625－S	阴离子型	0.1	25	3

1.2.2 萃取试验

在采用相同料液、相同萃取剂浓度和相同振荡时间的条件下，采用不同的萃取剂和稀释剂进行单级萃取平行试验，萃取试验萃取剂浓度为20%，相比1∶1，使用200 mL分液漏斗，料液及有机相各添加100 mL，通过人工振摇3 min后，将其静置在分液漏斗支架上记录分相时间、观察萃取现象，取样化验分析萃余液中的铜、铁、锰离子浓度。萃取率和分离系数计算方法如式(1)～(4)所示。

$$M_0=\frac{M_{ai}\times V_{ai}-M_a\times V_a}{V_o} \tag{1}$$

$$E=\frac{M_0}{M_{ai}}\times\frac{V_0}{V_a}\times 100\% \tag{2}$$

$$D=\frac{M_0}{M_a} \tag{3}$$

$$\beta=\frac{D_1}{D_2} \tag{4}$$

式中，M_a和M_0分别为水相和有机相的金属离子平衡浓度(mol/L)；E为萃取率(%)；M_{ai}为负载有机相的金属离子初始浓度(mol/L)；V_a和V_0分别为水相和有机相的体积(mL)；D为分配比；β为两种不同金属离子的萃取分离系数。

2 阴极铜质量控制技术研究与应用

2.1 搅拌浸出分支加酸工艺

穆利亚希氧化铜矿石组成复杂，矿石铜品位较高，为1.30%左右。其中大量的铜赋存于黑云母中，黑云母在常温下不被酸溶，被包裹的氧化铜矿物在常温下难以被酸浸出，需用加温浸出处理被云母包

裹的铜矿物[11-13]。此外原矿中铁和锰的含量分别为4.09%、0.44%，并含有赤铁矿、褐铁矿、黑锰矿等脉石矿物，一旦其中的铁、锰被硫酸大量浸出，便会进入电积系统并逐渐积累，降低阴极铜质量[1]。

由于堆浸过程中喷淋液的酸度较低(20 g/L左右)，浸出液中杂质离子含量较低，且经渗滤层渗滤，澄清度较高。因此，降低搅拌浸出过程中杂质离子的浓度至关重要。一般来说，硫酸的用量越高，铜的浸出率就越高，但浸出的杂质含量也会随着升高。为了提高硫酸的利用效率，降低硫酸用量，穆利亚希湿法冶炼厂对搅拌浸出工艺进行了改造，如图2所示。改造前穆利亚希湿法冶炼厂6个搅拌槽均单独使用，浓硫酸全部添加到各搅拌槽内，搅拌6 h后铜的浸出率为82%，但浸出液中铁和锰的离子浓度分别达1.47、2.00 g/L。改造后6个搅拌槽串联使用，将硫酸分支加入各搅拌槽内，并通过工业实践形成了将浓硫酸按梯级分支加入到前5个搅拌槽的工艺，其中前5个搅拌槽的硫酸添加量分别为硫酸总量的30%、25%、20%、15%、10%，每段搅拌时间为1 h，最后一个搅拌槽不添加硫酸，但仍需1 h的搅拌浸出来保证铜的浸出率。通过分支加酸的方法，可在铜浸出率维持在82%的前提下，吨铜酸耗由3.8 t降低至3.2 t，同时将浸出液中铁离子和锰离子浓度分别降低至0.75、1.30 g/L，与改造前相比，铁离子和锰离子浓度分别降低了0.72、0.70 g/L，从源头上扼制了杂质元素的浸出。这是因为通过分支加酸的方法，可将搅拌浸出系统的pH合理地控制一定的范围内，利用矿石中不同元素的浸出速度差异，使目标元素优先浸出，提高浸出过程的选择性，扼制了其他元素的浸出[14-15]。

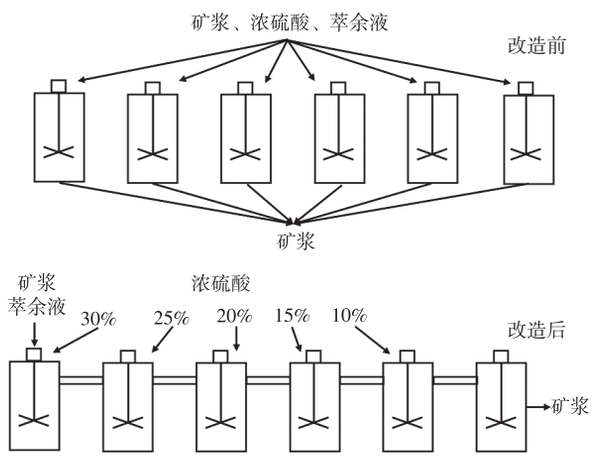


图2　搅拌浸出系统改造前后加酸示意图

Fig. 2　Schematic diagram of acid addition before and after modification of agitation leaching system

2.2　浸出液多级澄清技术研究与应用

浸出液中悬浮物的含量是影响萃取作业效率的重要因素之一。在萃取作业中，料液中的悬浮物含量过高时，会对絮凝物的产生起到促进作用，一旦被吸附到絮凝物上它又成为一种稳定剂，使絮凝物的乳化结构更加趋于稳定，进而促进第三相的形成，其中大量絮凝物会跟随负载有机相进入反萃作业中[16]。为了降低浸出液TSS、提高萃取作业原液的质量，穆利亚希湿法冶炼厂针对固液分离作业的絮凝剂种类及用量展开了研究。

2.2.1　絮凝剂的选择与优化

2.2.1.1　絮凝剂种类对固液分离的影响

为了提高固液分离的速度，降低上清液中悬浮物的含量，满足进入PBC澄清器的条件(TSS<0.150 g/L)，在实验室内研究了絮凝剂种类对固体沉降速度、上清液TSS的影响。试验对象为搅拌浸出后的矿浆，絮凝剂包括4种新型絮凝剂(6000－V、6000－S、6003－S、625－S)，1种旧絮凝剂(920#)，矿浆用量1 L，絮凝剂用量5 g/t，试验结果如图3所示。

由图3(a)可知，矿浆中固体颗粒在絮凝剂的作用下，前5 min沉降速率较快，5 min后沉降速率明显降低，7 min后沉降基本停止。不同阶段各絮凝剂沉降速度均有所变化，结合试验现象和数据可知，固体颗粒在几种絮凝剂的作用下沉降速度(由快到慢)依次为：6000－V>6003－S>6000－S>625－S>920#，6003－S的沉降高度值最大。由图3(b)可知，与空白试验组相比，在絮凝剂的作用下，上清液的TSS均明显降低，矿浆在6003－S絮凝剂的作用下，上清液TSS最低，为0.251 g/L。结合矿石的沉降速率和上清液TSS，初步认为6003－S为搅拌浸出矿浆固液分离的最佳絮凝剂。

2.2.1.2　絮凝剂用量对固液分离的影响

确定固液分离作业的最佳絮凝剂后，为了进一步提高矿浆固液分离的效果，展开了絮凝剂6003－S用量试验，矿浆浓度37%，絮凝剂用量依次为5、10、15、20、25 g/t，试验结果如图4所示。由图4可知，随着絮凝剂6003－S用量的增加，矿浆中固体颗粒前期沉降的速度越快，沉降高度值越大。当6003－S用量为20 g/t时，固液分离的效果最好，此用量下矿石颗粒沉降速度最快，且上清液中TSS最低，为0.132 g/L。继续增加絮凝剂的用量，固液分离的效果有所下降，且上清液中的TSS上升，可能是因为絮凝剂用量过大或者分子量过高时，絮凝剂在浸渣颗

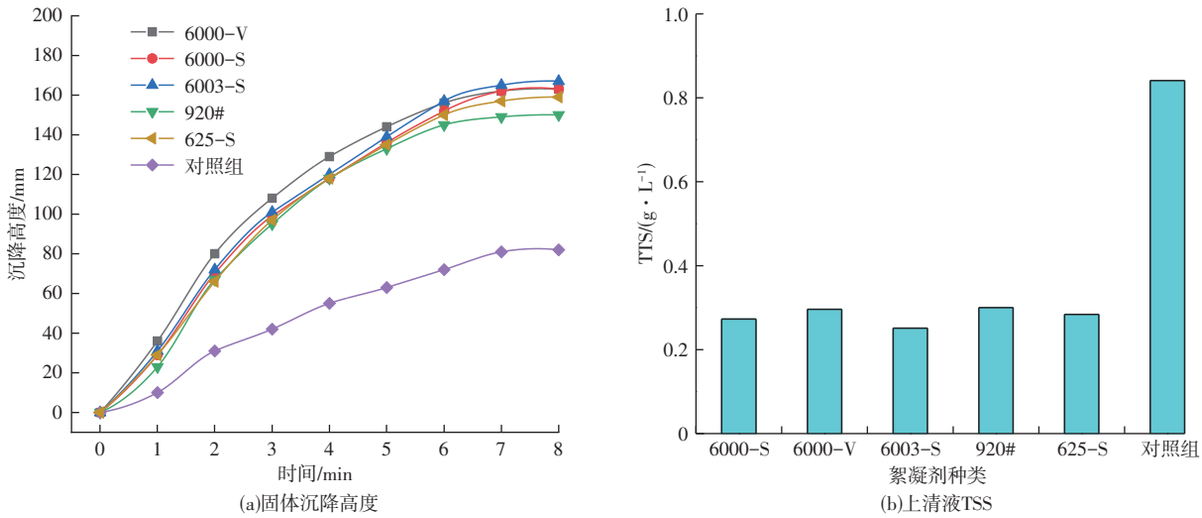


图3　不同絮凝剂对固液分离效果的影响

Fig. 3　Effect of different flocculants on solid-liquid separation

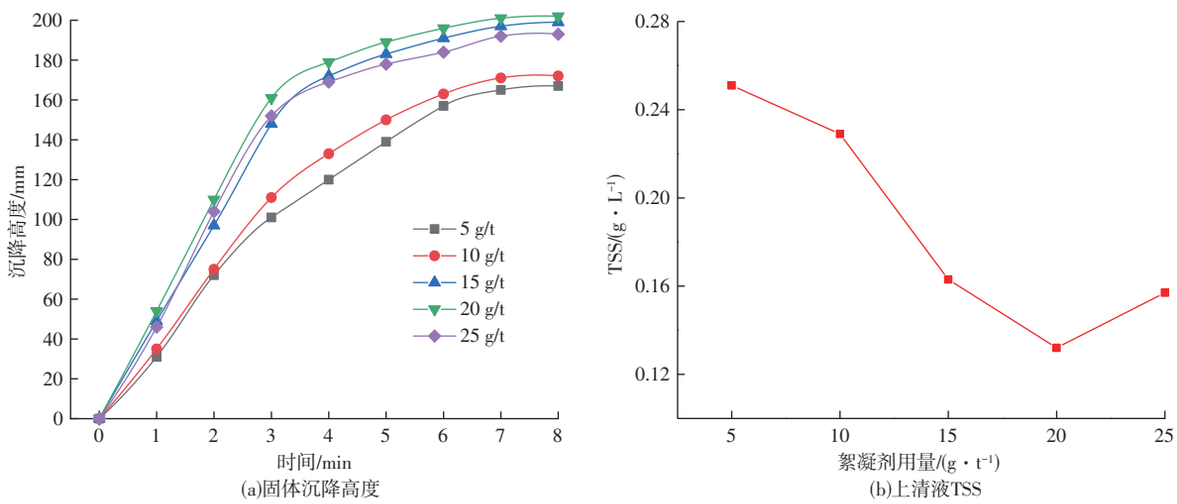


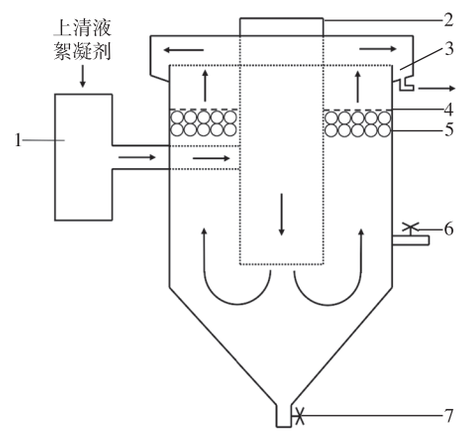
图4　絮凝剂用量对固液分离的影响

Fig. 4　Effect of flocculant dosage on solid-liquid separation

粒表面吸附饱和，颗粒表面缺乏絮凝剂作用的位点，阻碍了颗粒的结合，导致絮凝效率下降[17-20]。根据絮凝剂用量试验效果，初步认为絮凝剂6003－S的最佳用量为20 g/t。穆利亚希湿法冶炼厂根据该技术参数，使现场固液分离作业的上清液TSS下降至0.130 g/L以下，达到了进入PBC澄清器二次澄清的指标要求。

2.2.2　PBC澄清技术

为进一步降低浸出液中的悬浮物含量，向萃取－电积作业提供优质的液体原料。从南非引进了一种PBC澄清器，经改造后在穆利亚希湿法冶炼厂得到了很好的应用，其结构类似于深锥浓密机，如图5所示。固液分离作业的上清液首先进入缓冲桶



1—缓冲桶；2—中心筒；3—溢流堰；4—网格筛；5—纤维球；6—气动阀；7—排污口。

图5　PBC澄清器工作原理简图

Fig. 5　Sketch map of PBC clarifier working principle

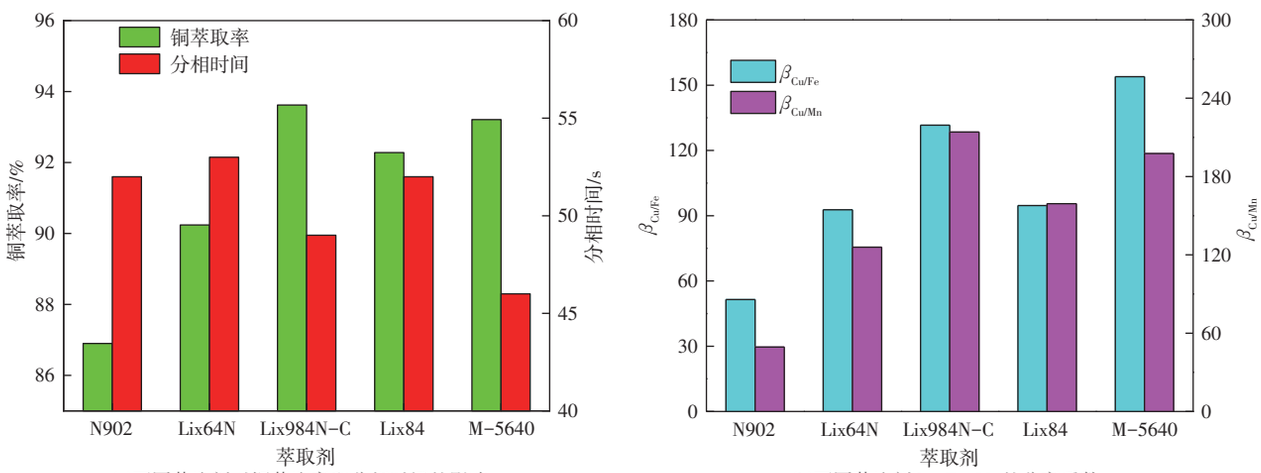
内，并与絮凝剂(6003－S，5 g/t)混合后进入中心筒内，进一步絮凝的悬浮物部分会沉降到PBC澄清器底部，其余悬浮物会通过间隔反洗的方式被PP(Polypropylene Plastic，聚丙烯)塑料球吸附，净化完成后的上清液通过溢流堰进入沉降池中。此外，当PP塑料球吸附量达到饱和时，可打开气动阀将PBC澄清器内部分上清液返回固液分离作业，PBC澄清器内的液位会下降至气动阀的高度，并多次重复该步骤，目的是通过反复调节PBC澄清器内的液位使PP塑料球上下运动，PP塑料球上吸附的悬浮物脱落后沉降到PBC澄清器底部，并从排污口排出。通过该澄清器对固液分离分离后的上清液进行二次净化，可将上清液中的TSS降到0.020 g/L以下。完成PBC澄清的上清液进入沉降池内与堆浸作业的浸出液一起经自然澄清后，可使萃取原液的TSS控制在0.010 g/L以下，与改造前相比降低了近0.010 g/L，为萃取作业提供了优质料液。

2.3　高效萃取技术研究及应用

2.3.1　萃取剂的优化

萃取剂的性能决定萃取技术水平高低。萃取容量大，萃取剂选择性好，萃取分相平衡时间短，是衡量萃取剂性能的重要标准[21-24]。为研究不同萃取剂对穆利亚希湿法冶炼厂高品位料液萃取效率的影响，展开了萃取剂种类试验。浸出液中铜离子浓度5.88 g/L，萃取剂包括N902、Lix64N、Lix984N-C、Lix84及M－5640等，萃取温度控制在30～40 ℃，稀释剂采用GTL-G60，试验结果如图6所示。

由图6(a)可知，以上五种萃取剂对铜的萃取率由高到低顺序为Lix984N-C＞M－5640＞Lix84＞Lix64N＞N902，其中Lix984N-C的最高，为93.62%。就分相时间来看，M－5640＜Lix984N-C＜Lix84＜N902＜Lix64N，其中M－5640的一级萃取分相时间为46 s，明显低于其他几种萃取剂。由图6(b)可知，当采用M－5640作为萃取剂时，铜与铁的分离系数最高；采用Lix984N-C作为萃取剂时，铜与锰的分离系数最高。在实际生产过程中，萃取剂的选择性越好，进入负载有机相中的杂质离子就会越少，后续电积作业的杂质累积含量就会相应减少；分相时间越短，有机相夹带损失变少，萃取作业的效率就会提高[25-27]。从试验整体结果来看，Lix984N-C和M－5640两种萃取剂的效果最好，优于其他两种萃取剂。从铜萃取率和铜锰分离系数分析，Lix984N-C优于M－5640，但从分相时间和铜铁分离系数分析，M－5640优于Lix984N-C。考虑到锰离子对阴极铜质量影响较大，为了能进一步降低萃取－电积作业中锰离子的浓度，选择Lix984N-C作为穆利亚希湿法冶炼厂的萃取剂。



(a)不同萃取剂对铜萃取率和分相时间的影响　　(b)不同萃取剂Cu-Fe-Mn的分离系数

图6　萃取剂种类试验结果

Fig. 6　The test results of extractant type

2.3.2　稀释剂的优化

在溶剂萃取工艺中，稀释剂不仅能起到溶解萃取剂、降低萃取剂黏度、改善溶剂的分散与聚结等作用，而且对金属离子的选择性及相分离都有影响，因此在确定萃取剂种类的基础上选择合理的稀释剂，不仅能提高铜萃取率，还能有效控制絮凝物和第三相的生成[26]。为研究不同稀释剂对穆利亚希湿法冶炼厂高品位料液萃取效率的影响，展开了稀释剂种类因素试验。稀释剂包括SSX210、TC1050、GTL-G60、GTL-G80、DT100等五种，试验结果如图7所示。

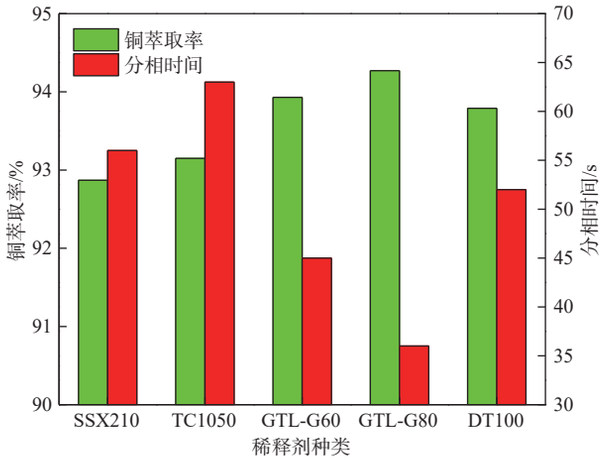


图7　稀释剂种类对铜萃取率和分相时间的影响

Fig. 7　Effects of diluent type on extraction efficiency

由图7可知，就铜萃取率来看，五种稀释剂由高到低顺序为GTL-G80>GTL-G60>DT100>TC1050>SSX210，其中采用GTL-G80铜萃取率可达94.27%。分相时间TC1050>SSX210>DT100>GTL-G60>GTL-G80，其中采用GTL-G80作为稀释剂分相时间仅为36 s，明显低于其他几种稀释剂。这是因为萃取过程是有机相金属负荷增加的过程，有机相的黏度会随之显著增加，当负荷金属离子浓度较高时，黏度大的稀释剂会影响两相的分离，此外密度大的稀释剂也会降低两相的分离速率[28]，而GTL-G80常温下密度为730 kg/m^3、黏度为1.80 mm^2/s，均低于其他几种稀释剂。因此综合铜萃取率和分相时间，认为GTL-G80稀释剂的效果最佳。而在实际生产过程中，分相时间越短，传质速率越快，萃取剂在萃取过程中氧化降解损失越小，同时会减少第三相的生成，避免过多的絮凝物进入后续作业中[26,29]。穆利亚希湿法冶炼厂引用该稀释剂和Lix984N-C萃取剂后，萃取作业铜萃取率为88.20%，相比改造前提高了近3百分点。此外，分相时间由之前的60 s缩短至30 s(不包括在溜槽中的分相时间)，第三相的产量相较优化前减少了30%，水洗净化前的负载有机相中絮凝物数量大幅减少，取得了明显的效果。

2.4　负载有机相净化除杂技术

2.4.1　负载有机相洗涤净化技术

在大多数萃取作业中，负载有机相会含有其它杂质，这些杂质主要包括有害离子和絮凝物，若不及时去除，则会进入反萃作业并影响电积产品的质量。为降低进入反萃液的杂质含量，反萃前需对负载有机相进行洗涤[26]。为了提高负载有机相洗涤效果，穆利亚希湿法冶炼厂负载有机相洗涤储池改变了换水方法，由过去一周一次换水改成了不间断换水，并将进水与排水保持平衡，进水流量控制在4 m^3/h左右，洗涤水含酸量6～10 g/L，洗涤完成并分相后一部分水返回浸出作业，其余返回负载有机相洗涤池中。该方法可有效地将负载有机相内夹带的大部分杂质(Fe、Mn、Si、Ca、Mg等杂质离子及絮凝物)去除，如铁的浓度可以控制在1.00～1.30 g/L，锰的浓度可降低至0.030 g/L左右；此外，结合萃取系统工艺改造的成果，负载有机相中絮凝物的平均浓度由0.042 g/L降低至0.020 g/L以下，进一步提高了进入反萃作业前负载有机相的质量。

2.4.2　负载有机相沉降除杂技术

负载有机相洗涤净化可有效去除大量杂质离子和絮凝物，但未被去除的絮凝物极易通过反萃进入电富液中，影响阴极铜的质量。如图8所示，穆利亚希湿法厂相关试验表明，完成洗涤、分相后的负载有机相经过40～60 s的静置后，底部会堆积一层黄色的絮凝物。这些絮凝物若不及时清理，则会进入电积作业并降低阴极铜的质量。为了进一步去除这部分杂质，穆利亚希湿法冶炼厂对负载有机相储存池进行了改造，将负载有机相储存池容积由800 m^{3}扩大至1 000 m^3，使负载有机相中的水相和絮凝物有充足的时间沉降。此外，在储存池外安装了一台额定流量10 m^3/h的泵(如图9所示)，泵的运行流量控制在1～5 m^3/h，可将储存池底部的水相、含有絮凝物的有机相返回高浓度萃取作业，絮凝物最终随萃余液返回浸出作业并进入尾矿库，或与其他杂质形成第三相被清理。通过该方法，可有效将负载有机相中的絮凝物含量由改造前的0.015～0.020 g/L降低至0.005 g/L以下，为电富液纯净度的提高提供了保障。

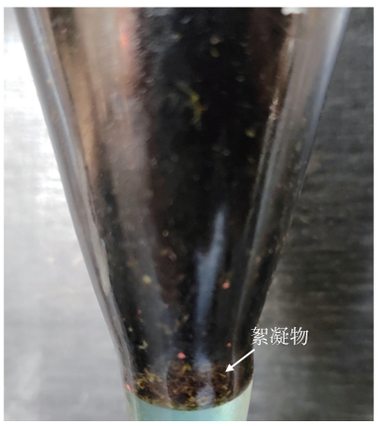
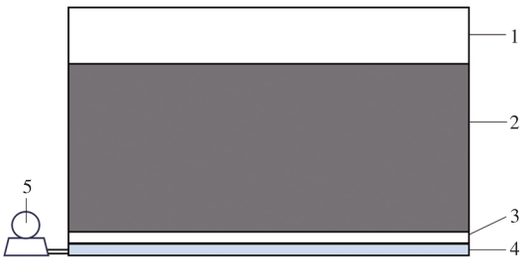


图8　负载有机相静置沉降出的絮凝物

Fig. 8　Floccule from static settling of loaded organic phases



1—储存池;2—负载有机相;3—含絮凝物的负载有机相;4—水相;5—泵

图9　负载有机相沉降除杂示意图

Fig. 9　Sketch map of loaded organic phase sedimentation and decontamination

2.5　穆利亚希湿法冶炼厂阴极铜质量汇总

经过以上多种技术的应用,穆利亚希湿法厂电积系统电富液的质量明显提升,铁离子浓度控制在1.10 g/L以下,锰离子浓度稳定在0.025 g/L以下,絮凝物含量也被控制在0.005 g/L以下。近5年阴极铜产品产量和含铜量如表2所示,随着以上多种技术的工业应用,阴极铜的产量和质量逐年提高。阴极铜年产量已突破4万t,其平均纯度已达99.9988%,超过50%的阴极铜产品纯度可超过99.9990%,已达到A级阴极铜标准。2023年CLM牌阴极铜在LME伦敦交易市场成功注册,2024年4月开始实现升水销售,大幅提高了企业效益。

表2　穆利亚希湿法冶炼厂近5年阴极铜质量汇总

Table 2　Mulliahi hydrometallurgical plant copper cathode quality summary for the last 5 years

年份	总产量/t	含铜量/%
2019	41 876.835	99.997 8
2020	43 000.875	99.997 7
2021	43 391.207	99.997 8
2022	43 116.959	99.997 7
2023	43 518.938	99.998 4
2024(第一季度)	11 739.428	99.998 8

3　结论

1)穆利亚希湿法冶炼厂搅拌浸出作业通过分支加酸工艺,在铜浸出率不变的前提下,成功将吨铜酸耗由3.8 t降低至3.2 t,同时浸出液中铁和锰的离子浓度分别降低了0.72 g/L和0.70 g/L。沉降试验结果表明,当絮凝剂6003－S用量为20 g/t时,固液分离效果最好;根据该参数,搅拌浸出矿浆完成固液分离后,上清液采用PBC澄清和自然澄清的方法,可将进入萃取的料液TSS降低至0.010 g/L以下。

2)萃取试验结果表明,Lix984N-C和GTL-G80分别作为萃取剂和稀释剂,铜萃取率可达94.27%,分相时间仅36 s。工业应用结果表明,萃取剂和稀释剂分别改为Lix984N-C和GTL-G80后,铜萃取率可提高近3百分点,分相时间缩短至30 s,不仅减少了第三相的生成,同时也减少了负载有机相中絮凝物的含量。负载有机相经过洗涤净化、沉降除杂后杂质含量大幅降低,其中絮凝物含量可降至0.005 g/L以下,为反萃和电积作业提供了优质原料。

3)穆利亚希湿法冶炼厂通过搅拌浸出分支加酸、浸出液多级净化、高效萃取、负载有机相净化除杂等多种技术的研究与应用,从作业源头及过程降低了料液中有害离子和絮凝物的含量,成功将阴极铜平均纯度提升至99.998 8%,实现了企业提质增效的目的。

参考文献

[1]　王改荣,杨洪英,佟琳琳,等. 赞比亚卢安夏氧化铜矿工艺矿物学研究[J]. 东北大学学报(自然科学版),2021,40(3):350-355.
WANG G R, YANG H Y, TONG L L, et al. Research on technological mineralogy of copper oxide ore in Luanshya, Zambia[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2019, 40(3): 350-355.

[2]　于保强,孙春宝,寇珏. 赞比亚某难浸氧化铜矿石工艺矿物学研究[J]. 金属矿山,2021,50(2):110-114.
YU B Q, SUN C B, KOU J. Process mineralogical study on refractory copper oxide ore in Zambia[J]. Metal Mine, 2021, 50(2): 110-114.

[3]　黄草明,朱晶和,文书明,等. 赞比亚穆利亚希复杂混合铜矿工艺矿物学研究[J]. 矿产保护与利用,2019,39(2):41-46.
HUANG C M, ZHU J H, WEN S M, et al. Process mineralogy study on complex mixed ores of Zambia Muliashi copper mine[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(2): 41-46.

[4]　LI Y, LIU Y P, FU Y H, et al. Enhanced leaching of copper from refractory oxidized copper ore by calcium fluoride: behavior and mechanism[J]. Green and Smart Mining Engineering, 2024, 1(1): 85-95.

[5]　WANG G R, YANG H Y, LIU Y Y, et al. The alteration mechanism of copper-bearing biotite and leachable property of copper-bearing minerals in Mulliashi copper mine, Zambia[J/OL]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 15040. https://doi.org/10.1038/s41598-019-50519-z.

[6]　WANG G R, LIU Y Y, TONG L L, et al. Effect of temperature on leaching behavior of copper minerals with different occurrence states in complex copper oxide ores[J]. Transaction of Nonferrous Metals

Society of China,2019,29(10):2192-2201.

[7] 刘亚平.穆利亚希低品位复杂氧化铜矿强化搅拌浸出试验研究[J].有色矿冶,2018,34(4):32-37.
LIU Y P. Study on the test of enhanced agitation leaching of Muliashi low-grade complex copper oxide ore[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2018, 34(4):32-37.

[8] 刘亚平,杨增军,龙生发,等.赞比亚穆里亚希湿法厂工艺创新生产实践[J].科技进步与创新,2012(12):54-57.
LIU Y P. YANG Z J, LONG S F, et al. Production practice of technology innovation in Zambia Muliashi leach plant[J]. Advancement and Innovation of Science and Technology, 2012(12):54-57.

[9] 刘亚平.赞比亚卢安夏穆利亚希湿法炼铜厂新工艺实践[J].有色金属工程,2015,5(1):36-40.
LIU Y P. Application of novel technology in Zambia Luanshya Muliashi copper hydrometallurgical plan[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2015, 5(1):36-40.

[10] 郭艳华,戴惠新,杨俊龙.不同絮凝剂对高泥氧化铜浸出液沉降的影响[J].过程工程学报,2013,13(5):812-816.
GUO Y H, DAI H X, YANG J L. Effects of flocculants on sedimentation of high-mud copper oxide leaching pulp[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2013, 13(5):812-816.

[11] YU B Q, KOU J, XING Y, et al. Enhanced extraction of copper from cupriferous biotite by organic intercalation[J]. Hydrometallurgy, 2020, 192: 105286. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105286.

[12] YU B Q, KOU J, SUN C B, et al. Extraction of copper from copper-bearing biotite by ultrasonic-assisted leaching[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, Materials, 2022, 29(2):212-217.

[13] 刘媛媛,张学锋.复杂氧化铜矿堆浸生产实践[J].有色金属(冶炼部分),2019(8):38-42.
LIU Y Y, ZHANG X F. Plant practice of complex ore heap leaching[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019(8):38-42.

[14] 杭祖辉,户少勇,吕达海.碳锰渣分段加酸浸出制取硫酸锰试验研究[J].中国锰业,2020,38(4):32-35.
HANG Z H, HU S Y, LYU D H. An experimental research on preparation of manganese sulfate by adding acid leaching of carbon manganese slag[J]. China's Manganese Industry, 2020, 38(4):32-35.

[15] SUN X L, CHEN B Z, YANG X Y, et al. Technological conditions and kinetics of leaching copper from complex copper oxide ore[J]. Journal of Central South University, 2009, 16(6):936-941.

[16] 陈露露,郑朝振,李贺,等.刚果(金)某氧化铜钴矿絮凝沉降试验研究[J].有色金属(冶炼部分),2019(10):26-29.
CHEN L L, ZHENG C Z, LI H, et al. Study on flocculating setting process for Cu-Co oxidized concentrate from DR Congo[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(10):26-29.

[17] LU Q Y, YAN B, XIE L, et al. A two-step flocculation process on oil sands tailings treatment using oppositely charged polymer flocculants[J]. Science of the Total Environment, 2016, 565:369-375.

[18] YANG Y, WU A X, KLEIN B, et al. Effect of primary flocculant type on a two-step flocculation process on iron ore fine tailings under alkaline environment[J]. Minerals Engineering, 2019, 132:14-21.

[19] SUN X F, MA L Q, TAN X L, et al. Influence of molecular weight on polyacrylic acid flocculation of sub-micron titanium dioxide[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 603:125-195.

[20] XU R J, ZOU W J, RAO B, et al. In situ kinetics and flocs conformation studies of kaolinite flocculated by Chi-g-CPAM[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2023, 30(5):813-823.

[21] 方俞,况王强,邝圣庭,等. Cextrant 230从低品位铜矿H_2SO_4-NaCl浸出液中选择性提取回收铜[J].应用化学,2023,40(5):758-768.
FANG Y, KUANG W Q, KUANG S T, et al. Selective extraction and recovery of copper from the leaching of low-grade Ccopper ore by H_2SO_4-NaCl solution using Cextrant 230[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2023, 40(5):758-768.

[22] 伏晓丹,张海宝,陈燕杰,等.某低品位氧化铜矿堆浸液萃取铜的试验研究[J].江西冶金,2024,44(1):43-47.
FU X D, ZHANG H B, CHEN Y J, et al. Experimental research on extraction of copper from heap leaching solution of a low-grade oxide copper oxide ore[J]. Jiangxi Metallurgy, 2024, 44(1):43-47.

[23] HUANG X P, KAI J, ZHANG R Y, et al. Selective solvent extraction of Cu(Ⅱ) from aqueous solutions using an acyl-based thiourea: extraction study and DFT analysis of reaction mechanism[J]. Hydrometallurgy, 2024, 223: 106226. DOI: 10.1016/j.hydromet.2023.106226.

[24] 余海城.铜萃取剂中醛肟与酮肟比例对铜萃取性能的影响[J].有色金属(冶炼部分),2024,(3):32-40.
YU H C. Effect of ratio aldoxime to ketoxime in copper extractant on copper extraction performance[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2024(3):32-40.

(下转第49页)

2019,2(22):230-253.

[9] 韩永和,王珊珊. 微生物耐砷机理及其在砷地球化学循环中的作用[J]. 微生物学报,2016,56(6):901-910.
HAN Y H, WANG S S, Arsenic resistance mechanisms in microbes and their roles in arsenic geochemical cycling: a review[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2016, 56(6): 901-910.

[10] YU B, CONG H L, YUAN H, et al. Nano/microstructured ion exchange resins and their applications[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, 14(2): 1790-1798.

[11] 刘鹏程,阳海棠,陈艺锋,等. 预氧化-钙盐法处理含砷废水试验研究[J]. 湿法冶金,2017,36(6):493-497.
LIU P C, YANG H T, CHEN Y F, et al. Removal of arsenic in wastewater by preoxidation-calcium salt method[J]. Hydrometallurgy of China, 2017, 36(6): 493-497.

[12] 党晓娥,吕军,柯文帅,等. 锌冶金过程砷的危害及铁盐絮凝法除砷过程分析[J]. 有色金属(冶炼部分),2013(10):7-10,26.
DANG X E, LYU J, KE W S, et al. Analysis of arsenic hazard in zinc hydrometallurgy process and arsenic removal with ferric salt flocculence process[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2013(10): 7-1026.

[13] 罗劲松,李存兄,邓戈,等. 臭葱石矿化沉砷研究现状与展望[J]. 云南冶金,2023,52(4):68-73.
LUO J S, LI C X, DENG G, et al. Current conditions and prospects on arsenic deposition by scorodite mineralization[J]. Yunnan Metallurgy, 2023, 52(4): 68-73.

[14] 柯平超,刘志宏,刘智勇,等.固砷矿物臭葱石组成与结构及其浸出稳定性研究现状[J]. 化工学报,2016,67(11):4533-4540.
KE P C, LIU Z H, LIU Z Y, et al. Research status on composition, structure, and leaching stability of an arsenic solidification mineral scorodite[J]. CIESC Journal, 2016, 67(11): 4533-4540.

[15] 梁英教,车荫昌. 无机热力学数据手册[M]. 沈阳:东北大学出版社,1993.
LIANG Y J, CHE Y C. Data book of thermodynamics of inorganic matter[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993.

(上接第 42 页)

[25] VIET N H N, MAN S L. Separation of Co(Ⅱ), Cu(Ⅱ), Ni(Ⅱ) and Mn(Ⅱ) from synthetic hydrochloric acid leaching solution of spent lithium ion batteries by solvent extraction[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2020, 56(4): 599-610.

[26] 张仪,文书明. 铜湿法冶金理论与实践[M]. 北京:化学工业出版社,2014:130-132.
ZHANG Y, WEN S M. Copper hydrometallurgy theory and practice[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014: 130-132.

[27] 梁东辉,谭文,翁威,等. 锂云母酸浸液萃取除杂[J]. 有色金属(冶炼部分),2024(7):76-83.
LIANG D H, TAN W, WENG W, et al. Solvent extraction for impurity removal in acid leaching from lepidolite[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2024(7): 76-83.

[28] 王朝华,徐志刚,邹潜,等. 稀释剂物化性质对羟肟萃取剂萃取铜性能的影响[J]. 湿法冶金,2018,37(2):101-103.
WANG C H, XU Z G, ZOU Q, et al. Effect of diluent physicochemical properties on performance of hydroxime extractant for copper extraction[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(2): 101-103.

[29] 朱屯. 现代铜湿法冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2002:120-121.
ZHU T. Copper hydrometallurgy theory and practice[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 120-121.