

CHARACTERISATION AND PRELIMINARY EXPERIMENTAL STUDY ON LEACHING OF COPPER OXIDE ORE

Todor Angelov, Ivanka Valchanova

University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”, 1700 Sofia; E-mail: t.angelov419@gmail.com

ABSTRACT. A Copper oxide ore sourced from several small-scale mining sites in Tanzania was subjected to a metallurgical testwork to assess the rate and level of copper recovery and acid consumption under typical conditions of sulfuric acid leaching. The testwork comprised characterisation and preliminary tests to determine whether the ore was amenable to this type of leaching and to gather initial data for the major leach characteristics and parameters. The oxide ore was investigated using a sequence of physico-mechanical property determination, chemical assay, whole rock analysis, copper distribution analysis and standard acid consumption, agglomeration, and bottle roll tests.

The experimental results presented demonstrated the favourable response of the oxide ore to acid leaching with high copper recovery and moderate acid consumption. Acid addition dosage needed for the acid curing step prior to leaching was also determined.

Key words: leaching, copper recovery, acid consumption.

ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ И ПРЕДВАРИТЕЛНО ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ИЗСЛЕДВАНЕ ЗА ИЗЛУЖВАНЕ НА ОКСИДНА МЕДНА РУДА

Тодор Ангелов, Иванка Вълчанова

Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София

РЕЗЮМЕ: Оксидна медна руда от няколко малки миннодобивни обекта в Танзания беше подложена на металургично тестване за оценка на скоростта и степента на извличане на медта и киселинната консумация при типични условия на излужване със сярна киселина. Тестването включва охарактеризиране и предварителни експерименти, за да се определи дали рудата е подходяща за този тип излужване и да се съберат първоначални данни за основните характеристики и параметри на процеса. Изследването на оксидната руда е проведено в следната последователност: определяне на физико-механичните свойства, химичен анализ, силикатен анализ, фазов анализ на медта и стандартни тестове за киселинна консумация, агломерация и bottle roll тестове.

Представените експериментални резултати показват, че оксидната руда реагира положително на процеса на излужване, като са достигнати висока степен на извличане на медта и умерена консумация на киселина. Определено е и количеството киселина, необходима за етапа на предварително закисляване.

Ключови думи: излужване, медно извличане, киселинна консумация.

Въведение

Най-важните оксидни медни минерали са азурит ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), хризосола ($\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), малахит ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) и тенорит (CuO), които се излужват сравнително лесно с разредени разтвори на сярна киселина. Скоростта на разтваряне на медта зависи от различни фактори, като размера на контактната площ между излужващия разтвор и минералите, бактериалната активност, типа на медните минерали, концентрацията на киселина и реакционната температура. Приблизителната разтворимост на различни медни минерали и самородна мед в разтвори на сярна киселина при нормална температура е установена от Parkison and Vhappu (1995).

Въпреки че кинетиките на излужване на оксидните медни руди варират значително, те са подходящи за купово излужване.

Куповото излужване е хидрометалургичен процес за извличане на мед, при който руди с определени характеристики се натрупват на специално проектирана

подложка и след това се оросяват с воден разтвор на сярна киселина (Scheffel, 2002; Breitenbach, 2005; John, 2011). Излужващият разтвор преминава през рудата в условията на ненаситена течност и контактувайки с нея, извлича медта до получаване на т. нар. набогатен излужващ разтвор, който се изпраща до завод за извличане на метала с помощта на процесите цементация, йонообмен или течна екстракция, и електролиза (Kordosky, 2002). Към отработените в завода разтвори се добавят вода за компенсиране на загубите от изпарение и/или сярна киселина и същите се връщат към процеса на излужване.

Двата основни показателя, определящи ефективността на процеса на купово излужване, са медното извличане и киселинната консумация. Медното извличане зависи най-вече от типа на медните минерали в рудите за излужване и се определя от рН на излужващите разтвори, наличието на феро-желязо и температурата. Понастоящем рудите, които се подлагат на купово излужване, са главно медни оксиди и вторични медни сулфиди (Schlesinger et al., 2011).

Киселинната консумация, основният операционен разход при процеса на излужване, се определя от концентрацията на киселина, скоростта на подаване на излужващите разтвори и присъствието на киселина-консумиращи скалообразуващи минерали, като карбонати, железни оксиди и хидроксиди и силикати (Free, 2010).

За да се определи възможността за ефективна преработка на оксидна медна руда от Танзания с помощта на процеса излужване, представителна проба от нея е подложена на охарактеризиране и металургично тестване, включващо определяне на физико-механичните свойства, химичен анализ, силикатен анализ, фазов анализ на медта, последвани от предварителни тестове за определяне на киселинната консумация, агломерационни тестове за определяне на киселината, необходима за закисляване, и bottle roll тестове (Miller and Newton, 1999; Robertson and Van Staden, 2009; Scheffel et al., 2016).

Основната цел на експерименталното изследване е да се получи предварителна информация за медното извличане и киселинната консумация при сяронокиселинно излужване на оксидната руда. Освен това, провеждането му ще даде възможност да се дефинира цялостното металургично поведение на рудата и да се събере информация за по-нататъшно разработване на основните металургични параметри, които са функция от съдържанието на мед и минералогията.

Материали и методи

Подготовка на рудната проба

Медна оксидна руда, добита от няколко малки минни операции в източно-централната част на Танзания в количество от около 1 t, се разпределя внимателно на чиста бетонна повърхност и от нея се подготвя представителна 150 kg проба, която след това се натрошава до -19 mm. От представителната проба се отделя „главна“ проба с количество 15 kg, която се използва за охарактеризиране на рудата и за провеждане на тестове за определяне на киселинна консумация, агломерационно ниво и за bottle roll тестове. Част от нея допълнително се натрошава до -2 mm, а друга част се смела до -150 μm (-0.15 mm).

Охарактеризиране на рудната проба

Охарактеризирането на рудната проба включва:

- Определяне на основните физикомеханични свойства: обемна и специфична плътност, обем и коефициент на порите;
- Определяне на концентрациите на елементите в рудата чрез оптично-емисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-OES) след разтваряне в царска вода;
- Определяне на основните скалообразуващи елементи с помощта на пълен силикатен анализ;
- Определяне на разпределението на медта в оксидите, вторичните и първичните сулфиди и общото съдържание на мед в рудата (фазов анализ за Cu).

Металургично тестване

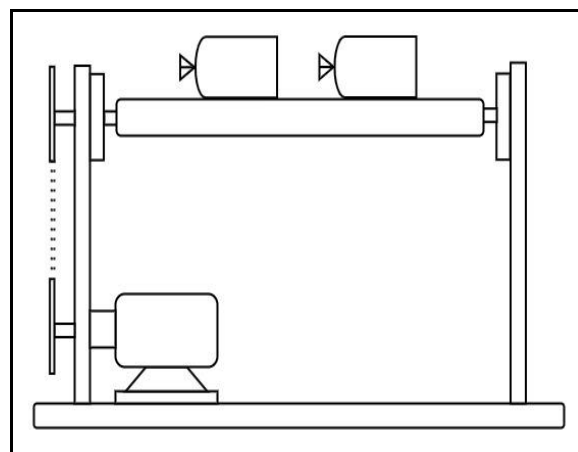
Определяне на киселинната консумация на рудата. Тестовите за киселинна консумация се провеждат по две

методики – кратка и стандартна. Кратката методика представлява агитационен тест на пулверизирана проба при постоянно pH=1.5, докато при стандартната руден пулп се агитира в bottle on rolls при стайна температура в продължение на 24 часа и поддържане на pH 1.5 чрез добавяне на сярна киселина. Резултатите от двете методики са обща и нетна киселинна консумация, изразени в килограм сярна киселина на тон руда ($\text{kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$).

Агломерационни тестове. За да се определи количеството сярна киселина, което трябва да се добави по време на етапа на предварително закисляване на рудата, обикновено се тестват 4 киселинни нива, вариращи от 50-125% от определената киселинна консумация от тестовите при pH=1.5. Експериментите се състоят от смесване (агломерирание) на 1 kg руда с вода и сярна киселина на пластмасова подложка. Агломериранията руда се оставя за 24 часа, след което се подлага на bottle roll тест със съдържание на твърдо 33% w/w и продължителност 2 часа.

Bottle roll месм. Bottle roll тестовите симулират излужването в динамични условия. Те дават предварителна информация за медното извличане и киселинната консумация. Bottle roll тестът се провежда с размери на рудните частици под 2 mm, постоянно pH=1.5, съдържание на твърдо 33% w/w и време на излужване 96 часа.

Схема на инсталацията за провеждане на bottle roll тестове е показана на Фиг. 1.



Фиг. 1. Инсталация за провеждане на bottle roll тестове

Основни резултати и обсъждане

Резултатите от физикомеханичния анализ са представени в Таблица 1.

Таблица 1. Физикомеханични свойства

Параметър	Единица	Стойност
Обемна плътност, ρ	g/cm^3	2.50
Специфична плътност, ρ_s	g/cm^3	2.95
Обем на порите, n	%	15.25
Коефициент на пори, ϵ	-	0.180

Резултатите от ICP-OES анализ и пълния силикатен анализ са представени в Таблица 2 и Таблица 3.

Таблица 2. ICP-OES анализ

Параметър	Единица	Стойност
Al	%	5.57
Ca	%	4.99
Mg	%	1.41
Ti	%	0.76
Fe	%	10.4
Cu	%	3.4
Zn	ppm	90
Pb	ppm	30
Bi	ppm	< 5
Cd	ppm	< 1
Ni	ppm	91
Co	ppm	34
Mn	%	0.19
Cr	ppm	130
V	ppm	122
Be	ppm	< 1
Ba	ppm	63
Sr	ppm	67
Li	ppm	3
P	%	0.07

Таблица 3. Пълен силикатен анализ

Параметър	Единица	Стойност
Fe ₂ O ₃	%	14.91
MnO	%	0.25
TiO ₂	%	1.27
CaO	%	6.99
K ₂ O	%	1.16
P ₂ O ₅	%	0.15
SiO ₂	%	47.88
Al ₂ O ₃	%	10.52
MgO	%	2.34
Na ₂ O	%	2.91
ЗПН	%	6.88
Влага	%	2.92

От Таблица 2 се вижда, че съдържанието на мед е 3.4%. Съдържанията на калций, алуминий, магнезий и желязо са сравнително високи и индикират наличието на киселина-консумиращи скалообразуващи минерали. В същото време, съгласно силикатния анализ (Таблица 3), съдържанието на кварц, който е стабилен и почти не се разтваря в киселинна среда, е 47.88%.

Резултатите от фазовия анализ на медта са дадени в Таблица 4. Около 8% от общото съдържание на мед в рудата е под формата на първични сулфиди. Съдържанието на оксидна мед е около 90%, докато съдържанието на вторични сулфиди е около 2% от общата мед. Като се има предвид, че оксидните медни минерали са лесно и бързо разтворими в разредени разтвори на

сярна киселина, вторичните сулфиди са слабо разтворими, а първичните сулфиди почти не се разтварят при тези условия, излужваемата мед в рудата е около 90%.

Таблица 4. Фазов анализ

Cu %			Общо съдържание на Cu, %
Cu в оксидни минерали	Cu във вторични сулфиди	Cu в първични сулфиди	
3.03	0.082	0.293	3.4

По принцип, киселинната консумация зависи от най-вече от наличието на киселина-консумиращите минерали и на по-дребното натрошаване на рудата, но също така и от увеличеното контактно време ликсивиант-руда и високата концентрация на киселина в излужващите разтвори. Определената по кратката методика общата киселинна консумация е 17.1 kg H₂SO₄/t руда, а нетната киселинна консумация е 4.0 kg H₂SO₄/t руда. Определените по стандартната методика киселинни консумации са: обща киселинна консумация – 22.4 kg H₂SO₄/t руда и нетна киселинна консумация – 10.1 kg H₂SO₄/t руда. Разликата между общата и нетната киселинна консумация представлява киселинният еквивалент на медта, извлечена при процеса на течна екстракция и върната към излужването.

На база на получената средна нетна киселинна консумация от 7 kg/t, за агломерационните тестове са избрани 4 различни киселинни нива (вариращи от 50-125% от нея), като резултатите от тях са представени в Таблица 5.

Таблица 5. Агломерационни тестове

% от нетната киселинна консумация	Агломерация			Краен разтвор	
	Руда kg	H ₂ O l	H ₂ SO ₄ kg/t	pH	Cu g/l
50%	1.0	0.07	3.5	4.5	0.163
75%	1.0	0.07	5.3	4.5	0.345
100%	1.0	0.07	7.0	4.0	0.818
150%	1.0	0.07	10.5	4.0	1.434

Съгласно получените резултати, количеството сярна киселина, което трябва да бъде добавено по време на агломерационния етап или етапа на предварително закисляване, е около 3 kg H₂SO₄/t руда.

Резултатите от bottle roll теста са представени в Таблица 6 и на Фиг. 2.

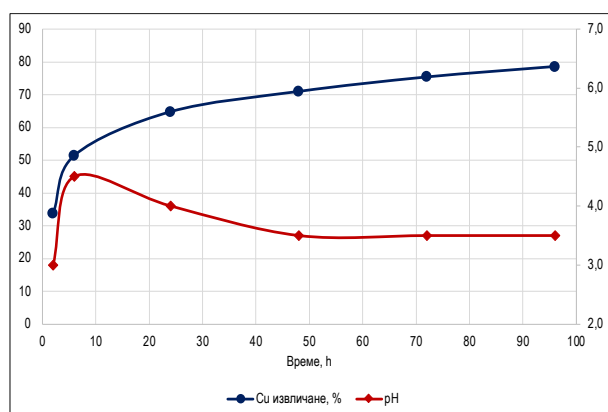
Bottle roll тестът е важна част от металургичното тестване, а двата ключови резултата, които се получават от него, са медното извличане и киселинната консумация. Основната цел при този експеримент е да се определят времето на излужване и концентрацията на сярна киселина в излужващите разтвори, така че да се достигне максимално медно извличане и адекватна киселинна консумация. Полученото медно извличане е 78.6%, а нетната киселинна консумация е 13.1 kg H₂SO₄/t руда.

Таблица 6. Bottle roll мекм.

Достигнатото по време на металургичното тестване извличане на медта индикира почти пълно извличане на излужваемата мед от оксидните минерали. В същото време нетната киселинна консумация е сравнително ниска

и е много под икономическата граница от 50 kg H₂SO₄/t, приета в индустриалната практика (Scheffel, 2002).

Време, h	Bottle roll тест			Краен разтвор		
	Руда, kg	H ₂ O, l	pH	Cu ²⁺ , g/l	pH	Cu извличане, %
2	0.500	1	1.5	5.73	3.0	33.7
6	0.500	1	1.5	8.76	4.5	51.5
24	0.500	1	1.5	11.0	4.0	64.8
48	0.500	1	1.5	12.1	3.5	71.0
72	0.500	1	1.5	12.8	3.5	75.4
96	0.500	1	1.5	13.4	3.5	78.6



Фиг. 2. Медно извличане и pH в зависимост от времето на излужване

Заклучение

На база на резултатите от охарактеризирането и металургичното тестване на представителна проба медна руда от няколко малки миннодобивни обекта в Танзания могат да бъдат направени следните изводи:

- Изследваната рудна проба е със съдържание на мед – 3.4%, като около 90% от нея е под формата на оксидни медни минерали, които се разтварят бързо и лесно в условията на сяронокиселинно излужване;
- Киселинната консумация е основна характеристика на излужваната руда, която е свързана както с разтварянето на медните минерали, така и с реакциите на киселината със скалообразуващите минерали. Получените по кратката и стандартната методика нетни киселинни консумации са съответно 4 kg H₂SO₄/t руда и 10.1 kg H₂SO₄/t руда. Тези резултати се приемат за предварителни, тъй като тестовете изискват малки количества проба и се провеждат за сравнително кратък период от време;
- Определянето на оптималната доза при агломерационните тестове за предварително закисляване представлява баланс между медното извличане и кинетиката на процеса на излужване от една страна, и киселинна консумация, от друга. Предварителната агломерация и закисляване на рудата преди същинския процес на излужване с около 3 kg H₂SO₄/t руда биха довели до повишаване

кинетиката на медното извличане и редуциране на киселинната консумация.

- Достигнатото по време на bottle roll теста извличане на медта от 78.6% индикира почти пълно извличане на медта от оксидните минерали. Общото медно извличане би могло да се подобри допълнително чрез използването на по-дълъг цикъл на излужване и редуване на активни и пасивни периоди на излужване в комерсиалната операция;
- Получената нетна киселинна консумация при bottle roll теста е 13.1 kg H₂SO₄/t руда. Обикновено се приема, че консумацията на киселина, получена при bottle roll опитите, където твърдите частици са суспендирани в излужващия разтвор, е по-висока в сравнение с тази, която може да се очаква при операциите на излужване в комерсиален мащаб. Това се дължи на стабилизирането на състава на циркулиращите излужващи разтвори, и по-специално на натрупването на алуминий, магнезий и сулфати (Jansen and Taylor, 2003). Възможно е и допълнително редуциране на общата киселинна консумация чрез използване на по-високи скорости на подаване на разтворите в началото на излужващия цикъл и по-ниски след това.

Литература

- Breitenbach, A. J. 2005. Heap leach pad design and construction practices in the 21st Century. *Vector Colorado LLC*, 9.
- Free, M. L. 2010. Understanding acid consumption and its relationship with copper recovery. *Proceedings of the SME Annual Meeting*, 28.
- Jansen, M., A. Taylor. 2003. Overview of gangue mineralogy issues in oxide copper heap leaching. *Proceedings of the ALTA Conference*, 19-24.
- John, L. W. 2011. The art of heap leaching – the fundamentals. *Percolation Leaching: The status globally and in Southern Africa SAIMM*, 17-42.
- Kordosky, G. A. 2002. Copper recovery using leach/solvent extraction/electrowinning technology: Forty years of innovation, 2.2 million tonnes of copper annually. *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 102, 445-450.
- Miller, G., T. Newton. 1999. Copper heap leach testing, interpretation and scale up. *ALTA copper hydrometallurgy forum*.
- Parkison, G. A., R. B. Bhappu. 1995. The sequential copper analysis method-geological, mineralogical, and metallurgical implications. *PREPRINTS-SOCIETY OF MINING ENGINEERS OF AIME*.
- Robertson, S., P. Van Staden. 2009. The progression of metallurgical testwork during heap leach design. *Mintek*.
- Scheffel, R. E. 2002. Copper heap leach design and practice. *Mineral processing plant design, practice and control*, 2, 1571-1587.
- Scheffel, R. E., A. Guzman, J. E. Dreier. 2016. Development metallurgy guidelines for copper heap leach. *Minerals & Metallurgical Processing*, 33 (4), 187-199.
- Schlesinger, M., M. King, K. Sole, W. Davenport. 2011. *Extractive Metallurgy of Copper - 5th edition*, Elsevier.