

doi: 10.3969/j.issn.1007-855x.2011.02.003

复杂铜铅混合精矿氧压浸出综合回收工艺

杨俊奎¹ 徐斌^{1,2} 杨大锦³ 钟宏⁴ 姜涛²

(1. 四川鑫源矿业有限责任公司, 四川 成都 610000; 2. 中南大学 资源加工与生物学院, 湖南 长沙 410083;

3. 云南冶金集团总公司技术中心, 云南 昆明 650031; 4. 中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 呷村铜铅混合精矿中铜、铅矿物主要为黝铜矿和方铅矿, 还含有较高的锌、银、砷和锑。本试验针对该矿采用一段氧压浸出综合回收工艺进行处理, 通过条件优化实验确定了氧压浸出的操作条件。扩大验证实验表明 Cu、Zn 的浸出率分别高达 98.89%、94.92%, Pb、Ag 转化为矾类和硫化物形式留在浸出渣中, 铜锌与铅银分离彻底。浸出液中的铜、锌分别通过萃取、电积进行回收。浸出渣中的铅、银通过碳酸盐转化-硅氟酸浸铅-硫脲浸银进行回收。铜萃取率, 铅、银浸出率分别为 96%、94% 和 93%。

关键词: 复杂铜铅混合精矿; 氧压浸出; 综合回收; 黝铜矿

中图分类号: TF81 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2011)02-0010-06

Oxygen Pressure Acid Leaching Synthetic Reclaiming of Complex Cu - Pb Bulk Concentrate

YANG Jun-kui¹, XU Bin^{1,2}, YANG Da-jin³, ZHONG Hong⁴, JIANG Tao²

(1. Sichuan Xinyuan Mining Limited liability Company, Chengdu 610000, China;

2. School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

3. The Center of Technology, Yunnan Metallurgy Group Ltd Co., Kunming 650031, China;

4. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The main copper and lead minerals in complex Cu - Pb bulk concentrate from Sichuan province of China are tetrahedrite and galena, and there are also abundant Pb, Zn, Fe, As and Sb in the concentrate. The concentrate is treated by oxygen pressure acid leaching synthetic reclaiming technique. The best technology conditions are obtained by experiments. It is concluded through the enlarged experiment that the leaching rates of copper and zinc are 98.89% and 94.92% respectively, and that the elements of Pb and Ag transform into sulfate and sulfid depositions. The abruption between Cu, Zn and Pb, Ag is complete. Copper and Zinc are reclaimed with the method of extraction and electrolyse. While lead and silver in the leaching residue are reclaimed through the translation of carbonate first, and then leaching Pb with silicofluoric acid and leaching Ag with thiourea at the last. The extraction rate of copper, leaching rate of lead and silver are 96%, 94% and 93% respectively.

Key words: complex Cu - Pb bulk concentrate; oxygen pressure acid leaching; synthetic reclaiming; tetrahedrite

0 引言

四川省甘孜州白玉县呷村铜铅锌银多金属硫化矿属特大型银多金属矿床, 被誉为“三江成矿带上的一颗明珠”。资源丰富, 铜、铅、锌、银平均品位分别为 0.5%、3%、5%、200 g/t, 探明储量按金属量计各约为

收稿日期: 2010-12-12. 基金项目: 国家十一五科技支撑资助项目(2007BAB22B01).

作者简介: 杨俊奎(1971-), 男, 工程师. 主要研究方向: 冶金生产管理和试验研究. E-mail: xbky0913@163.com

10万t、60万t、100万t、2000t。该矿与日本黑矿类似,各矿物嵌布粒度细、易浮难分选^[1-2]。目前呷村矿的采选系统已经建成投产,采用优先浮选工艺产出铜精矿、锌精矿和铅精矿出售,但铜精矿产品质量不合格,主金属铜品位偏低,还含有较高的铅、锌、银、砷和锑,铅精矿中也含有较高的锌和铜,造成选矿回收率偏低^[3-5]。将优先浮选工艺改为铜铅混浮再尾矿选锌工艺,得铜铅混合精矿和质量合格的锌精矿,再对铜铅混合精矿进行冶炼处理可显著提高矿山的经济效益。

呷村复杂铜铅混合精矿由于杂质砷、锑的含量高,以及处理规模较小,不适宜采用传统的火法炼铜、炼铅工艺,而含铅大于10%,也不适宜采用沸腾焙烧-浸出工艺^[6-7]。在湿法工艺中,针对黄铜矿的细菌氧化浸出研究较多,对呷村以黝铜矿为主的铜矿物的生物浸出鲜有研究^[8-10]。常温下的氯化浸出,对黝铜矿浸出率偏低^[11]。而矿浆电解工艺较难实现产业化^[12-13]。与上述工艺相比,氧压浸出在处理复杂铜铅混合精矿上具有较强的优势:混和精矿中的硫元素转化为单质硫,不产生SO₂,有利于环保;元素硫氧化释放的热量能更有效地被利用;硫酸产量的显著减少使厂址的选择更灵活^[14-17]。

1 实验

1.1 实验原料

实验矿样为呷村复杂铜铅混合精矿,其化学成分分析、主要金属矿物含量、矿样粒度分布分别见表1~3。试验用98%浓硫酸、硫脲、碳铵、氨水、硅氟酸、木质素磺酸钠均为化学纯,瓶装氧气、Acorga M5640萃取剂、260#煤油均为工业品。

表1 矿样的主要化学成分(质量分数,%)

Tab. 1 Main chemical compositions of ore sample (mass fraction, %)

Cu	Zn	Pb	Ag	Fe	As	Sb	S
7.41	10.05	36.85	1 516 g/t	11.14	1.07	3.43	25.15

表2 主要金属矿物含量(质量分数,%)

Tab. 2 Content of main metallic minerals (mass fraction, %)

方铅矿	闪锌矿	黝铜矿	黄铁矿	砷黝铜矿	黄铜矿	辉银矿	其他
43.63	14.98	8.71	22.18	4.97	2.74	0.17	2.62

表3 矿样的粒度分布

Tab. 3 Distributing of granularity about ore sample

粒度	+0.118	-0.118 ~ +0.077	-0.077 ~ +0.041	-0.041 ~ +0.018	-0.018 ~ +0.007	-0.007
体积分数/%	10	15	25	25	15	10

由表1可知,铜铅混合精矿中铜、铅、锌和银的价值都较高,有必要对其进行综合回收处理。由表2可知,主要铜矿物为黝铜矿、砷黝铜矿和少量的黄铜矿。主要的铅、锌矿物分别为方铅矿、闪锌矿。银主要赋存于黝铜矿中,显微镜下极少见到其他银矿物。精矿中银的化学物相分析结果见表4。

表4 精矿中银的物相分析结果

Tab. 4 Analysis result of silver physical phase in concentrate

矿相	次生硫化铜	黝铜矿	其他硫化物	累计
银含量/(g·t ⁻¹)	141	1 203	167	1 510
占有率/%	9.33	79.67	11.00	100

1.2 实验装置

试验装置主要包括2L和10L内加钛胆的机械搅拌高压釜,搅拌轴、桨叶、冷却盘管均为钛制。另外还

包括真空抽滤设备、干燥箱、萃取槽等。

1.3 实验方法

氧压浸出综合回收工艺流程见图 1。

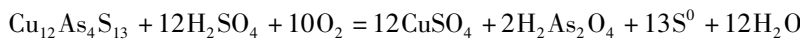
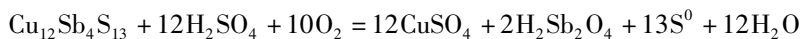
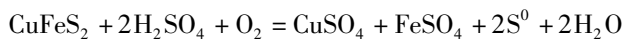
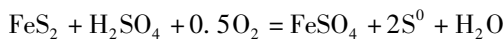
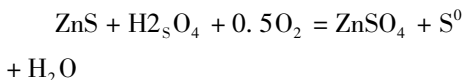
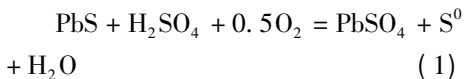
1. 铜铅精矿经细磨后进高压釜进行氧压浸出。浸出液中的铜、锌分别通过萃取、电积进行回收。浸出渣中的铅、银通过碳酸盐转化 - 硅氟酸浸铅 - 硫脲浸银进行回收。

2 试验结果和讨论

2.1 氧压浸出

2.1.1 氧压浸出原理

该复杂铜铅混合精矿中的主要矿物为方铅矿 PbS 、闪锌矿 ZnS 、黝铜矿 $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ 、砷黝铜矿 $Cu_{12}As_4S_{13}$ 、黄铁矿 FeS_2 、黄铜矿 $CuFeS_2$ 、辉银矿 Ag_2S 。在加压氧化酸浸过程中,硫化物中的硫元素在富氧条件被氧化为单质硫,而金属元素转移到硫酸盐中,具体的化学反应为:



反应(5)、(6)生成的 Sb^{5+} 、 As^{5+} 会水解为 H_3SbO_4 、 H_3AsO_4 , 进而会与 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 离子反应生成相对稳定的铋酸盐、砷酸盐保留在渣中。

反应(3)、(4)产生的 Fe^{2+} 在高压釜内被氧化生成 Fe^{3+} 。 Fe^{3+} 会继续氧化 ZnS 等硫化物,从而起到加速浸出过程的作用,而自身又被还原为 Fe^{2+} 。如此往复进行,直至物料中的锌、铜等硫化物浸出完全为止。



此外,在加压酸浸过程中,还有部分硫化物直接氧化成硫酸盐,而不生成元素硫。



式中,Me 为 Zn、Fe、Pb 等。

2.1.2 条件实验

氧压浸出条件实验在 2 L 高压釜内进行,每次使用 200 g 精矿,加入木质素磺酸钠 0.5 g,固定搅拌速度为 850 r/min,液固比 4:1。将待考察的 5 个因素磨矿时间(棒磨机尺寸 $\Phi 200 \times 250$ mm,填充率 40%)、硫酸浓度、反应温度、氧分压、浸出时间分别确定为 20 min、150 g/L、140℃、1.0 MPa、2.5 h,依次改变其中一

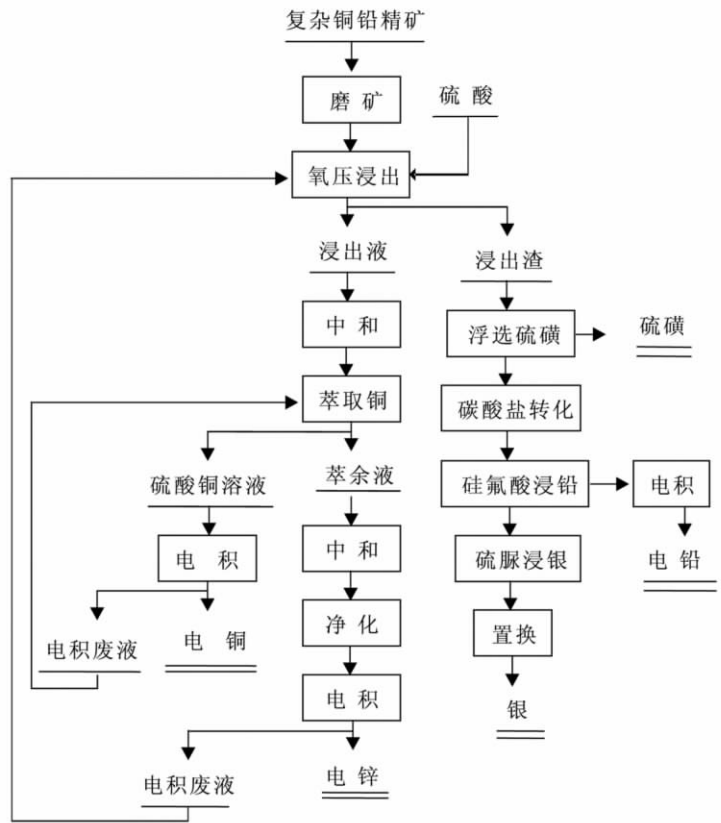


图1 氧压浸出综合回收工艺流程图

Fig.1 Flow diagram of oxygen pressure acid leaching synthetic reclaiming

个条件来考察其对铜、锌渣计浸出率的影响. 结果见图 2 ~ 6.

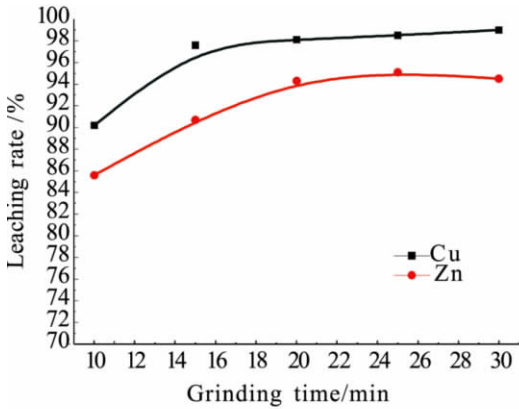


图2 磨矿时间的影响
Fig.2 Effect of grinding time

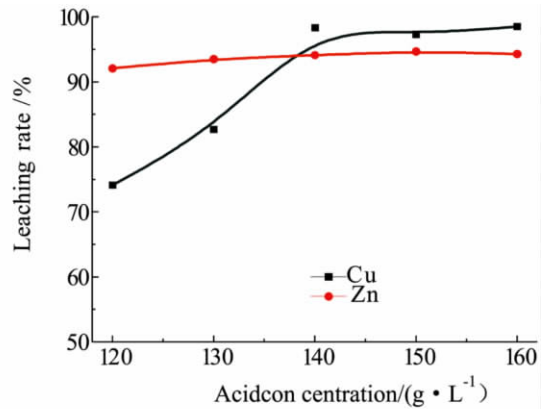


图3 始酸浓度的影响
Fig.3 Effect of acid concentration

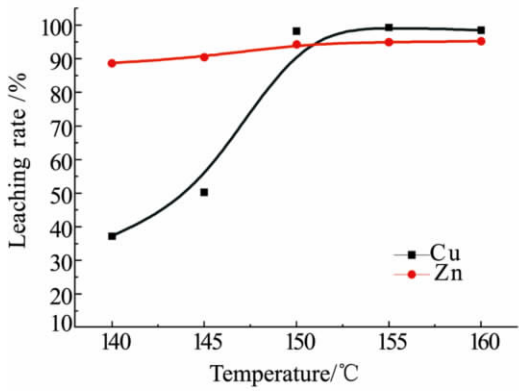


图4 温度的影响
Fig.4 Effect of temperature

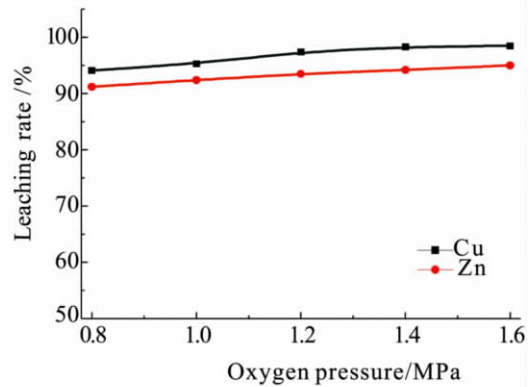


图5 氧分压的影响
Fig.5 Effect of oxygen pressure

由图 2 可知,磨矿时间大于 20 min 后,铜、锌浸出率增加不明显. 磨矿 20 min 时经筛分精矿中 -400 目占 96%. 由图 3 可知,始酸浓度对铜的浸出影响较大,在 120 ~ 140 g/L 范围内,铜浸出率随始酸浓度增大而显著提升. 由图 4 可见,铜、锌浸出率均随温度提高而增大,但温度大于 150°C 后,浸出率增大不明显. 图 5 表明,在 0.8 ~ 1.4 MPa 内铜、锌浸出率随氧分压增加而缓慢上升. 由图 6 可见,浸出时间对锌浸出影响较小,而铜浸出率随时间延长而增大,但时间超过 3 h 后,浸出率变化不大. 综上所述,一段氧压浸出的最佳条件如下:磨矿粒度 -400 目占 96%、始酸浓度 140 g/L、反应温度 150°C、氧分压 1.4 MPa、浸出时间 3 h.

2. 1. 3 扩大验证实验

按照 2. 1. 2 中确定的最优条件,采用 10 L 高压釜进行扩大验证实验. 实验结果见表 5. 浸出渣中银的物相分析结果见表 6.

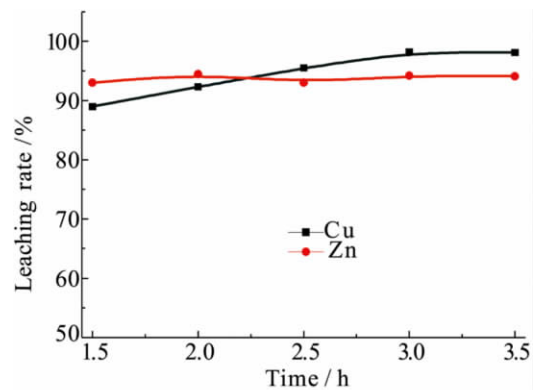


图6 浸出时间的影响
Fig.6 Effect of time

表 5 验证实验结果

Tab. 5 Result of experiment for validating

元素	Cu	Zn	Pb	Ag	Fe	As	Sb	S	H ₂ SO ₄
浸出液成分/(g·L ⁻¹)	18.32	23.85	0.00	0.00	18.04	0.85	0.00	0.00	68.95
浸出渣成分/%	0.29	0.49	42.61	0.1859	4.12	0.83	3.73	24.93	0.00
渣计浸出率/%	98.89	94.92	0.00	0.00	64.71	31.84	0.00	-	-

表 6 浸出渣中银的物相分析结果

Tab. 6 Analysis result of silver physical phase in leaching residue

矿相	硫化银	各类复盐*	累计
铜含量/%	1 701	158	1 859
占有率/%	91.50	8.50	100

* 主要包括铈酸盐、铁酸盐、硅酸盐等.

从表 5 可知,铜、锌浸出率分别高达 98.89%、94.92%,杂质元素铁、砷部分浸出. Pb、Ag 转化为矾类和硫化物形式留在浸出渣中,铜锌与铅银分离彻底. 从表 6 可知,浸出渣中银主要以硫化物形态存在,少量以铈酸盐、铁酸盐等复盐形式存在. 原料中含银黝铜矿在氧压酸浸过程中分解,使 Ag⁺ 进入溶液,由于 H₂S 在氧压浸出过程中作为中间产物不断释出,浸出的 Ag⁺ 不可避免地会与溶液中的 H₂S 反应形成 Ag₂S 沉淀. 中间产物 H₂S 的生成原理如反应(11)、(12). 部分 Ag⁺ 也与溶液中的 H₃SbO₄、H₂FeO₄、H₂SiO₃ 反应生成复盐沉淀.



式中,Me 为 Zn、Fe、Pb 等.

2.2 浸出液中铜锌的回收

浸出液经中和后用 Acorga M5640 萃取剂萃取铜. 萃取剂与 260[#]煤油的体积比为 1:4,采用 11 级萃取、5 级反萃. 萃取温度 25℃,混合时间 3 min,分相时间 2 min,萃取相比(O/A)为 4/1. 再用循环去离子水洗涤萃取相. 反萃液中硫酸浓度为 250 g/L,反萃相比(O/A)1/1,温度 25℃,混合时间 2 min. 在此条件下铜的萃取率、反萃率分别为 96%、95%,锌的萃取率小于 0.1%. 铜反萃液经电积可获高纯阴极铜产品. 铜萃余液经中和、净化等工序后通过电积回收锌.

2.3 浸出渣中铅银的回收

浸出渣中铅主要以硫酸铅存在,为提高铅的浸出率,先将硫酸铅用碳铵和氨水转化为碳酸铅,再用硅氟酸浸出,主要反应为:



再通过对硅氟酸铅溶液进行电积回收铅. 加压浸出渣中的银主要以硫化银形式存在,其采用硫脲浸出的主要反应为:



硫脲在酸性溶液中比较稳定,其与银形成的 Ag(SC(NH₂)₂)₃⁺ 络合物常数达 13.6. 浸出的含银溶液采用锌粉置换即可得到银产品.

以浸出渣为原料,经浮选回收硫磺后进行碳酸盐转化-硅氟酸浸铅-硫脲浸银实验. 碳酸盐转化条件:温度 40℃,时间 150 min,碳酸氢氨用量为理论量的 1.2 倍,氨水适量. 浸铅条件:温度 80℃,时间 120 min,硅氟酸浓度 140 g/L. 浸银条件:温度 70℃,硫脲浓度 55 g/L,时间 180 min. 在上述条件下,铅浸出率为 94%,银浸出率达 93%.

3 结论

1) 针对四川呷村复杂铜铅混合精矿,通过实验确定一段氧压浸出的最优条件为:磨矿粒度-400目占96%、始酸浓度140 g/L、反应温度150℃、氧分压1.4 MPa、浸出时间3 h。上述操作条件下,扩大验证实验表明Cu、Zn的浸出率分别高达98.89%、94.92%,Pb、Ag转化为矾类和硫化物形式留在浸出渣中,铜锌与铅银分离彻底。浸出液经中和后用Acorga M5640萃取剂萃取铜,铜的萃取率、反萃率分别为96%、95%,锌的萃取率小于0.1%。二段浸出渣中的Pb、Ag通过碳酸盐转化-硅氟酸浸铅-硫脲浸银进行回收,铅、银浸出率分别为94%、93%。

2) 本工艺技术先进、指标优秀、节能环保,可以作为工业试验或设计的依据,为类似复杂矿产资源的综合利用提供了一条新的途径。

参考文献:

- [1] 侯增谦,杜安道,孙卫东. 黑矿型矿床成矿物质来源:日本上向黑矿铼-钼和氩同位素证据[J]. 地质学报,2001,75(1): 97-105.
- [2] 于际民,蒋少涌. 伊比利亚型——一种新类型块状硫化物矿床地质地球化学及成因[J]. 地质找矿论丛,2000,15(3): 246-253.
- [3] 王荣生,师建忠,唐顺华,高新章,周少珍,魏明安. 某银铜铅锌多金属矿选矿工艺试验研究[J]. 矿冶,2004,13(3): 38-41.
- [4] 华金仓,李崇德,魏明安. 某难选复杂多金属矿的浮选研究[J]. 有色金属(选矿部分),2005(6): 1-5.
- [5] 马晶,任金菊,原连肖. 某难选多金属硫化矿浮选分离试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2008(3): 8-11.
- [6] 姚素平. “双闪”铜冶炼工艺在中国的优化和改进[J]. 有色金属(冶炼部分),2008(6): 9-14.
- [7] 张学核,宋连民. 沸腾炉的特性及在铜冶炼中的应用[J]. 新疆有色金属,2007,30(z1): 108-109.
- [8] Zhang Yan-sheng, Qin Wen-qing, Wang Jun, et al. Bioleaching of chalcopyrite by pure and mixed culture[J]. Transactions of nonferrous metals society of China,2008,18(6): 1491-1496.
- [9] Z Sadowski, E Jazdzzyk, H Karas. Bioleaching of copper ore flotation concentrates[J]. Minerals Engineering,2003,16(1): 51-53.
- [10] P. A. Olubambi, S. Ndlovu, J. H. Potgieter, J. O. Borode. Role of ore mineralogy in optimizing conditions for bioleaching low-grade complex sulphide ores[J]. Transactions of nonferrous metals society of China,2008,18(5): 1234-1246.
- [11] 李元坤. 某含银高铅复杂多金属矿的分离提取[J]. 矿产综合利用,2003(5): 3-8.
- [12] 陈永强,邱定蕃,王成彦,韩英东. 含铜铅复杂精矿矿浆电解处理新工艺[J]. 有色金属,2005,57(3): 62-66.
- [13] 刘维平,邱定蕃,于月光. 超声场辅助矿浆电解法制备超细铜粉[J]. 中国有色金属学报,2008,18(7): 1347-1352.
- [14] 李小康,许秀莲. 低品位铜锌混合矿加压浸出研究[J]. 南方冶金学院学报,2004,25(24): 5-9.
- [15] B. D. Krysa. Zinc pressure leaching at HBMS[J]. Hydrometallurg,1995,39: 71-77.
- [16] E. Ozberk, W. A. Jankola, M. Vecchiarelli, B. D. Krysa. Commercial operations of the Sherritt zinc pressure leach process[J]. Hydrometallurg,1995,39: 49-52.
- [17] Z. Hofirek, P. J. Nofal. Pressure leach capacity expansion using oxygenenriched air at RBMR (Pty) Ltd[J]. Hydrometallurg,1995,39: 91-116.