

某铅冰铜加压浸出试验研究^{*}

倪源¹, 俞小花^{1,2}, 华宏全³, 舒波³, 王晓武³, 谢刚², 王吉坤²

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093; 2. 云南冶金集团股份有限公司技术中心, 昆明 650031; 3. 云南铜业股份公司, 昆明 650102)

摘要:以铅冰铜为原料的加压浸出试验,考察了硫酸浓度、时间、温度压力、磨矿时间和液固比对铅冰铜中铜、锌浸出率的影响。试验结果表明,在最佳工艺条件下,铜和锌的浸出率分别达到97.17%和95.78%,铅、锡和银绝大部分进入浸出渣,提高了矿产资源的综合利用率。

关键词:铅冰铜;加压浸出;浸出率

中图分类号:TF803.2⁺1 文献标志码:B 文章编号:1001-0076(2014)06-0033-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2014.06.008

Experimental Study of Pressure Leaching on Lead Matt

NI Yuan¹, YU Xiaohua^{1,2}, HU A Hongquan³, SHU Bo³, WANG Xiaowu³,
XIE Gang², WANG Jikun²

(1. Faculty of metallurgical and energy engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Technology Center of Yunnan Metallurgy Group Co., Kunming 650093, China; 3. Yunnan Copper Co. Ltd., Kunming 650102, China)

Abstract: The experimental study of pressure leaching of lead matt was described in this paper. Various factors affecting leaching rate of copper, zinc were investigated, acidity, reaction time, pressure, grinding time and liquid-solid ratio included. The experimental results show that under the appropriate leaching conditions, the leaching rate of copper and zinc reach 97.17% and 95.78% while lead, tin and silver are mainly stayed in the leaching residue. Ratios of comprehensive utilization of mineral resources are improved.

Key words: lead matt; pressure leaching; leaching rate

1 前言

铅冰铜是冶炼企业生产系统的各类烟尘(如转炉烟尘、艾萨炉烟尘)通过鼓风机熔炼产生的,以铜和铅的硫化物为主的多金属硫化物混合物。其特点是不但含铜铅高,锌、锡、银等有色金属的含量也较

高,具有很高的综合回收价值。回收其中的有色金属,不管是在经济上还是环保上,都是很有必要的^[1]。使用传统的铜或铅火法冶炼工艺处理该物料,工艺流程复杂,生产成本较高。铜和铅分离不完全,会导致产品纯度不够理想,有色金属的综合回收利用率也较低^[2-5]。此外,火法冶炼过程中会产生

* 收稿日期:2014-09-15;修回日期:2014-11-17

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51374118);云南省教育厅科学研究基金(2013J066);昆明理工大学分析测试基金(20130260)

作者简介:倪源(1988-),男,云南通海人,硕士研究生,研究方向为有色金属湿法冶金,Email:598374567@qq.com。

通讯作者:俞小花,副教授,硕士生导师,研究方向为有色金属湿法冶金,Email:yxyxh1978@aliyun.com。

大量有害的铅、砷蒸汽、 SO_2 及粉尘,不仅造成金属损失,而且严重污染环境,恶化工作条件。

目前处理铅冰铜采用较多的的处理方法是湿法处理工艺。谢兆凤等^[7]对铅冰铜采用了常压氧浸的湿法处理方式,使用硫酸和氯化钠浸出,铜被氧化浸出,铅则以硫酸铅和氯化铅的形式留于渣中,由于该方法采用常压浸出,具有操作方便,成本低等特点。杨显万等^[8]则采用加压浸出,以废电积液或稀酸溶液浸出,铜进入浸出液,铅以硫酸铅形式留在渣中,浸出液采用电沉积的方式产出阴极铜,浸出渣则返回火法冶炼系统回收铅、银等有价金属。杨天足等^[9]使用氯化浸出法,控制电位进行选择性的浸出,铜的浸出率可以达到 98.27%,铅、银仅为 4.2%、1.54%。

本文所探讨的氧压酸浸提取铜、锌的工艺,铜和锌进入浸出液,铅、锡和银等有价金属则留在浸出渣中,实现有价金属的初步分离。硫以元素硫产出,便于运输和储存,可根据需要转化为其他形态,不产生 SO_2 ^[10]。与传统的冶炼工艺相比,该工艺的优点在于能有效分离铜、锌和铅,金属回收率高,工艺设备简单,流程短,易于操作,减少环境污染,投资规模小等。

2 试验

2.1 原料、试验试剂及设备

试验原料来自国内某铜冶炼厂,其化学分析如表 1 所示。

表 1 原料的化学成分分析结果						/%
元素	As	Fe	Cu	S	Zn	Pb
含量	1.63	13.08	19.57	16.30	512	33.76
元素	Sb	Bi	Cd	Sn	Ag *	Au *
含量	0.37	0.20	0.60	3.48	395.49	0.53

注:“*”单位为 g/t。

从原料的化学组成来看,铅含量占到了整个物料化学组分的 1/3,这在近几年硫化物氧压酸浸试验研究的相关文献资料中是比较少见的^[11-15]。较高的铅含量,加压浸出之后会产生大量的不溶硫酸铅,硫酸铅和元素硫很容易对未反应的原料包裹,使浸出过程难以继续进行,影响 Cu、Zn 等可溶金属的浸出率。本试验考察的工艺参数,不仅要提高铜和锌的浸出率,更要解决硫酸铅夹带和硫元素包裹铜

和锌的问题。

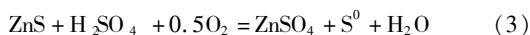
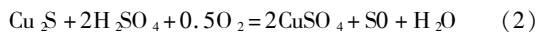
该铅冰铜物料 X 衍射分析表明,其主要矿物组成为:CuS、 Cu_2SZnS 、FeS、PbS、PbO、Pb。

试验试剂:工业氧 98% 浓硫酸、表面活性剂(木质素磺酸钠)、自来水。

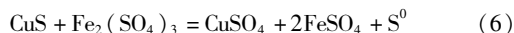
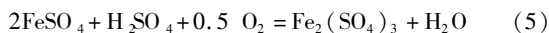
试验仪器:FYXD 高压釜及 FDK 高压釜控制器、SHZ-(III)循环水式真空泵、DZKW 电热恒温水浴锅、DJ1C 增力搅拌器、101 型干燥箱、粉碎机、棒磨机、研钵等。

2.2 试验原理

对铅冰铜物料进行氧压浸出,可将金属硫化物转变为硫酸盐,易溶的硫酸盐进入溶液,难溶的硫酸盐则进入浸出渣,实现有价金属的初步分离,硫以元素硫的形式产出。氧压浸出发生的主要化学反应如式(1)~(4):



此外, Fe^{2+} 的存在,有利于反应的进行: FeSO_4 被氧化成 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,见式(5), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 又与 MeS 反应,被还原成 FeSO_4 ,见式(6)。如此反复,直至物料中的硫化物反应完全:

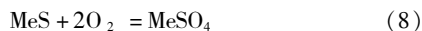


当硫酸浓度较低时,溶液的 pH 进入 SO_4^{2+} 的稳定区, Fe^{2+} 也水解释放出游离酸,见式(7):



释放的游离酸可促进金属硫化物的进一步溶解。随着溶液的硫酸浓度增加,溶液的 pH 又进入元素硫的稳定区,如此反复,直至反应结束。

也有部分金属硫化物直接被氧化成硫酸盐的形式,见式(8):



其中,Me 为 Cu、Zn、Pb 等金属。

2.3 试验方法

将浸出原液(一定浓度的硫酸溶液),适量的木质素磺酸钠与经过细磨后的一定量的铅冰铜加入高压釜中,封闭高压釜后开始加热升温,同时开启搅拌,通入氧气保持一定压力。到达指定温度后,保持恒温,并开始计时。浸出时间结束后打开冷却水降

温,待温度低于 80 ℃后停止通入氧气,打开排气口,釜内压力降至零后开启高压釜,取出料浆,使用真空泵进行固液分离,滤液称量记录体积后取样送分析,滤渣在 80℃下干燥 10 h,称重记录并计算渣率,用研钵磨细后送样分析。

本试验主要考察硫酸浓度、温度、压力、物料粒度、浸出时间等条件对铜和锌浸出率的影响。

3 结果与讨论

3.1 磨矿时间对浸出率的影响

试验条件:200 g 铅冰铜,占铅冰铜质量 2% ~ 3% 的木质素磺酸钠,硫酸浓度 200 ~ 220 g/L,液固比 L : S 为 4 : 1,压力 1.2 MPa,浸出时间 3 h,搅拌速度 850 r/min。使用不同磨矿时间的铅冰铜进行试验,考察磨矿时间 5、10、15、20、25、30 min 条件下,铜和锌浸出规律的变化。试验结果见图 1。

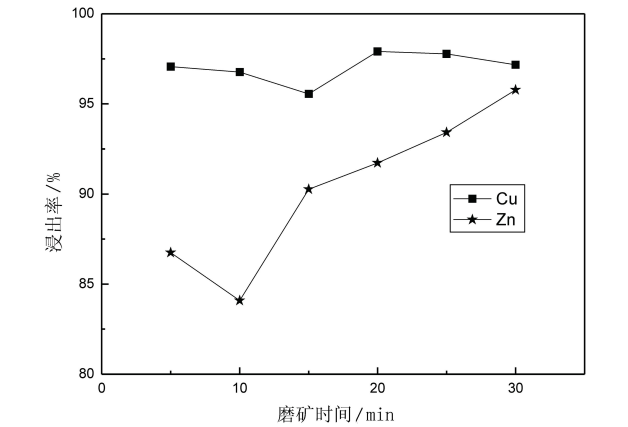


图 1 磨矿时间对铜、锌浸出率的影响

如图 1 所示,铜的浸出率随磨矿时间的延长呈现出较小的波动,而锌的浸出率则在磨矿时间 10 min 之后出现明显的增长趋势,从 84.09% 升高至 95.78%。磨矿时间延长,可减小物料粒度,使物料的比表面积增大,从而使其与溶液的接触更充分。较小的物料粒度,溶液扩散与渗透至物料的时间更短,被溶解的产物扩散至表面也会更容易,进而使反应更彻底。这里选择的磨矿时间为 25 ~ 30 min,各磨矿时间对应的粒度见表 2。

表 2 不同磨矿时间的物料粒度						
磨矿时间/min	5	10	15	20	25	30
粒径-37 μm 含量/%	86.93	90.20	92.75	93.29	94.90	9642

3.2 硫酸浓度对浸出率的影响

试验条件:200 g 铅冰铜(- 37 μm 占 96%),占铅冰铜质量 2% ~ 3% 的木质素磺酸钠,液固比 L : S 为 4 : 1,氧气压力 1.2 MPa,浸出时间 3 h,搅拌速度 850 r/min。改变硫酸浓度,分别考察了 160、180、200、210、220 及 240 g/L 时对铜和锌浸出率的影响。试验结果见图 2。

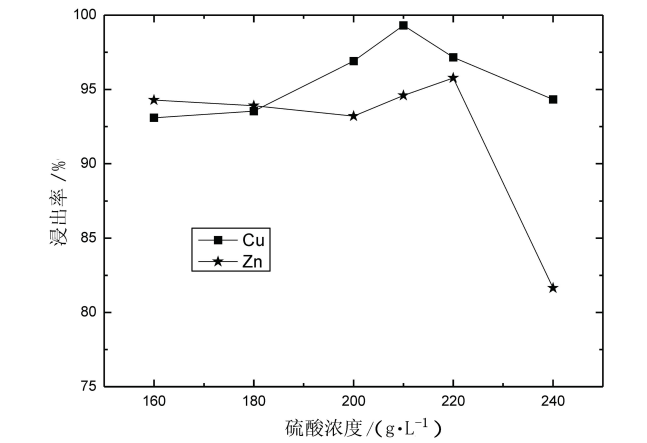


图 2 硫酸浓度对铜、锌浸出率的影响

如图 2 所示,当其他条件一定时,在硫酸浓度 160 g/L 到 220 g/L 之间,铜和锌的浸出率随硫酸浓度的升高稍稍增大。铜的浸出变化趋势相对比较明显浸出率自 93.1% 提升至 99.31%,而锌的浸出变化趋势则比较平稳,集中在 93% ~ 95% 之间,这是因为在较低的硫酸浓度下就能完成锌的浸出,增加硫酸浓度,对锌的浸出影响不大。当硫酸浓度 240 g/L 时,铜和锌的浸出率不升反降,这可能是因为高浓度的硫酸破坏了分散剂的结构,影响了分散剂的效果,浸出结束时硫磺包裹的固体量较多,使浸出的铜和锌又被带入这些固体中,降低了金属的浸出率。此外,硫酸浓度升高,会导致溶液中氧的溶解度下降,这也会降低金属的浸出率。硫酸浓度增加,会提高铁等杂质元素的浸出率,导致浸出液杂质含量增加,不利于后续工艺的操作。综合考虑浸出率、后续处理与生产成本等问题,可选择 200 ~ 220 g/L 的硫酸浓度。

3.3 时间对浸出率的影响

试验条件:200 g 铅冰铜(- 37 μm 占 96% 以上),占铅冰铜质量 % ~ 3% 的木质素磺酸钠,硫酸浓度 200 ~ 220 g/L,液固比 L : S 为 4 : 1,压力 1.2

MPa, 搅拌速度 850 r/min。以浸出时间为变量, 分别考察了 1、1.5、2、2.5 及 3 h 下, 铜和锌的浸出规律, 试验结果见图 3。

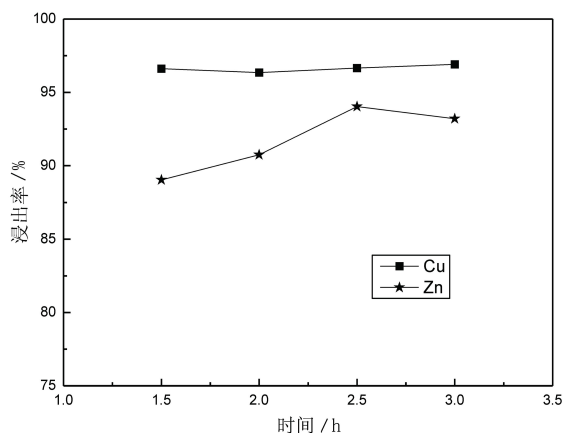


图3 浸出时间对铜、锌浸出率的影响

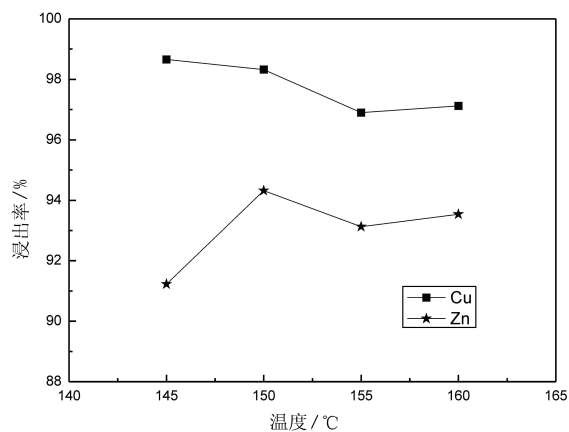


图4 浸出温度对铜、锌浸出率的影响

如图 3 所示, 延长浸出时间, 对铜的浸出率影响不大, 浸出率在 $(96.60 \pm 0.30)\%$ 范围内波动可以认为在浸出时间 1.5 ~ 2 h 时, 铜的浸出已经完成。在 1.5 ~ 2.5 h 之间, 锌的浸出率随浸出时间的延长而升高, 而反应 3 h 的浸出率与反应 2.5 h 的浸出率相比下降约 0.84%, 这里存在的原因可能是浸出时间增长, 到浸出反应后期, 硫酸浓度下降, 影响了锌的浸出率, 当然不排除分析存在误差。综合二者的浸出率, 这里选择的浸出时间为 2.5 ~ 3 h。

3.4 温度对浸出率的影响

试验条件: 200 g 铅冰铜 (−37 μm 占 96% 以上), 占铅冰铜质量 2% ~ 3% 的木质素磺酸钠, 硫酸浓度 200 ~ 220 g/L, 液固比 L : S 为 4 : 1, 压力 1.2

MPa, 浸出时间 3 h, 搅拌速度 850 r/min。改变浸出温度分别考察了在温度 145、150、155 及 160 °C 下, 铜和锌的浸出率变化, 试验结果见图 4。

根据阿伦尼乌斯公式 $K = A \exp(-E/RT)$ 可知, 升高温度, 便可增大 K 值。同时, 升高温度也能加剧离子的运动, 提高反应活化能, 有利于反应的进行。从图 4 中我们可以看出, 铜的浸出率随温度的升高缓慢下降, 145 °C 时铜浸出率是 98.66%, 155 °C 时则是 96.90%, 变化较小。而锌的浸出率在 150 °C 时达到最大值 94.32%, 之后趋于平稳。和高酸条件相似的原因, 过高的温度破坏了分散剂的结构, 影响到分散剂的效果浸出的铜和锌被硫磺包裹进入浸出渣中, 导致了铜锌浸出率的降低。考虑到过高的温度会增大能耗, 对设备的要求、操作难度也会相应提高, 故选择 150 °C。

3.5 压力对浸出的影响

试验条件: 200 g 铅冰铜 (−37 μm 占 96% 以上), 占铅冰铜质量 2% ~ 3% 的木质素磺酸钠, 硫酸浓度 200 ~ 220 g/L, 液固比 L : S 为 4 : 1, 浸出时间 3 h, 搅拌速度 850 r/min。调节氧气压力, 分别考察了压力在 0.6、0.8、1.0 及 1.2 MPa 条件下对铜和锌浸出率的影响。试验结果见图 5。

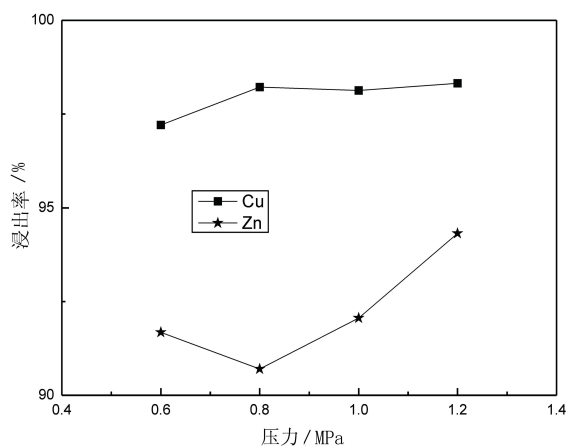


图5 压力对铜、锌浸出率的影响

如图 5 所示, 铜的浸出率随压力的提高呈缓慢增加趋势, 但变化不大。锌的浸出率则在 0.8 MPa 之后开始出现明显的增大趋势, 从 90.70% 升高到 94.32%。压力增大, 可使氧气和易挥发的试剂在浸出时有较高的分压, 使反应能在更有效的条件下进行, 强化浸出过程。同时, 足够的氧化剂也保证

了反应进行的更彻底,从而提高了金属的浸出率,兼顾锌的浸出率,因此选择浸出压力为 1.2 MPa。

3.6 液固比对浸出率的影响

适量铅冰铜(−37 μm 占 96% 以上),占铅冰铜质量 2% ~ 3% 的木质素磺酸钠,硫酸浓度 200 ~ 220 g/L,压力 1.2 MPa,浸出时间 3 h,搅拌速度 850 r/min。分别考察了液固比为 3.5 : 1、4 : 1、4.5 : 1、5 : 1 及 5.5 : 1 条件下对铜和锌浸出率的影响,试验结果见图 6。

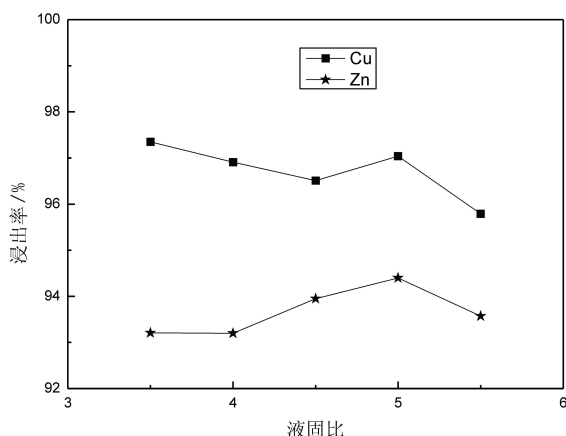


图6 液固比对铜、锌浸出率的影响

如图 6 所示,液固比增加,铜和锌的浸出率基本保持不变。理论上,较高的液固比,可以保证生成的硫酸铜与硫酸锌溶解在未饱和的溶液中,相反,液固比较低,浸出液中的硫酸铜和硫酸锌饱和后,再生成的硫酸铜和硫酸锌也不能进入浸出液,使二者的浸出率较低。当液固比达到 5.5 : 1 时,铜和锌的浸出率有所降低,这可能是因为过多的矿浆,减弱了高压釜内搅拌桨的搅拌效果。考虑物料的消耗与高压釜的处理能力,选择液固比 4 : 1 较佳。

4 结论

(1) 确定的最佳工艺条件为:磨矿 30 min(−37 μm 占 96% 以上)、2% ~ 3% 的木质素磺酸钠、硫酸浓度 200 ~ 220 g/L、浸出时间 3 h、温度 150 ± 3 °C、压力 1.2 MPa、液固比 L : S 为 4 : 1、搅拌速度 850 r/min,在此条件下,铜和锌的浸出率分别达到了 97.17% 和 95.78%,较好地解决了硫酸铅夹带和元素硫包裹铜和锌的问题。

(2) 使用氧压酸浸工艺,物料中的有价金属在浸出液与浸出渣中有效富集,避免了焙烧作业带来的扬尘损失及返料的周转损失,从而提高了有价金属的回收率。同时简化了工艺流程,投资规模灵活,操作安全简单,对环境友好,符合“清洁生产”的环保原则。

参考文献:

- [1] 刘缘缘,黄自力,秦庆伟. 酸浸-萃取法从炉渣中回收铜锌的研究[J]. 矿业工程,2012,32(2):76-79.
- [2] 彭建蓉,李怀仁,谢天鉴,等. 铜渣氧压酸浸制备硫酸铜的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2013(38):49-52.
- [3] 杨俊奎,徐斌,杨大锦. 复杂铜精矿氧压浸出综合回收工艺[J]. 矿业工程,2011,31(1):73-76.
- [4] 徐斌,钟宏,王魁琰,等. 复杂铜铅锌银混合精矿两段逆流氧压浸出工艺[J]. 中国有色金属学报,2011,21(4):901-907.
- [5] 侯新刚,张琰,张霞. 从铜转炉烟灰中浸出铜、锌试验研究[J]. 湿法冶金,2011,30(1):57-59.
- [6] 吴跃东,范兴祥,董海刚,等. 氧化焙烧-酸浸法从铜浮渣中提取铜[J]. 有色金属(冶炼部分),2013(8):5-7.
- [7] 谢兆凤,张圣男,马辉,等. 一种铅冰铜湿法处理工艺:中国,CN102051478A[P]. 2011-05-11.
- [8] 杨显万,沈庆峰,金炳界. 从铅冰铜中回收铜的工艺:中国,CN101225476A[P]. 2008-07-23.
- [9] 文剑锋,杨天足,王安,等. 铅冰铜控制电位选择性氯化浸出[J]. 湖南有色金属,2011,27(1):24-29.
- [10] Bingjie Jin, Xianwan Yang, Qingfeng Shen. Pressure oxidative leaching of lead-containing copper matte[J]. Hydrometallurgy, 2009(96):57-61.
- [11] 朱卫和,朱挺健,袁水平,等. 锌精矿常压富氧直接浸出研究[J]. 有色冶金设计与研究,2012,33(3):11-14.
- [12] 陈宁,王怀宇,程永高. 铜铅锌多金属硫化矿分离试验研究[J]. 湿法冶金,2011,30(2):134-136.
- [13] 徐志峰,李强,王成彦. 复杂硫化铜矿微波活化预处理-加压浸出工艺[J]. 过程工程学报,2010,10(2):257-261.
- [14] 张铁民,方建军,蒋太国,等. 兰坪燕子洞含银氧化矿常温常压氨浸试验研究[J]. 矿产保护与利用,2014(1):26-29.
- [15] 李小康,许秀莲. 低品位铜铅混合精矿加压浸出研究[J]. 南方冶金学院学报,2004,25(4):5-9.