

选冶试验

云南某铂钯矿酸浸除镁及浸出液综合利用研究

胡显智, 张文彬

(昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

摘要: 云南某地铂钯矿是迄今已探明的中国最大的铂族金属矿床。但由于其矿石的工艺矿物学性质非常复杂而仍未能进行有效开发利用。本研究提出了全新的有效处理该矿石的方案, 即用稀硫酸浸出原矿大大降低其 MgO 含量, 浸渣用简单流程少量药剂浮选就可获得极低 MgO 含量 ($<3\%$) 的优质铂、钯精矿。溶解进入浸出液中的 Fe 、 Mg 可综合回收制备铁红及达国标 (GB9004-88) 优等级轻质氧化镁等产品。浮选尾矿还可制备多孔硅等产品, 整个工艺不排放固体废弃物和废气。因此, 可望利用该工艺将云南某地铂钯矿建成绿色矿冶工程并实现整个资源的综合利用。整个工艺经济效益大大优于传统工艺。

关键词: 铂钯矿; 酸浸; 除镁; 浸出液综合利用; 浸渣浮选

中图分类号: TD982 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2003)02-0003-06

1 前言

我国的铂、钯现主要产自金川有色金属公司, 年产量不超过数百公斤。云南某铂钯矿是我国储量上仅次于金川的第二大铂系金属资源, 也是我国迄今为止探明的最大的独立铂钯矿床。因此, 其开发利用具有重大战略意义。但资源同时也具有“贫、细、杂、难”四大特点, 即: 贫——品位低; 杂——镁、铁、硅杂质含量高; 细——铜、镍矿物尤其是铂系元素嵌布粒度极细; 难——由于以上原因, 选矿难度极大。若采用常规的“选矿—火法—湿法—分离”流程开发利用该资源, 选矿指标难于取得重大突破, 尤其是精矿中 MgO 含量很难降至 20% 以下, 这就给后续冶炼带来很大困难。因此, 如何有效降低精矿中 MgO 含量对于很好地开发利用该低品位铂、钯资源具有重要意义。

本研究采用硫酸浸出原矿中的镁、铁, 浸渣浮选新流程处理该矿石。不但首次获得了极低 MgO 含量 (2.64%) 的合格铂、钯精矿, 还利用酸浸液制备了优级轻质氧化镁及铁红等产品, 使矿石的综合利用价值成倍增加。

2 矿样与试剂

2.1 矿样组成及性质

试验中所用矿样采自云南某铂钯矿床。矿样中金属硫化物主要为磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿、镍黄铁矿, 紫硫镍铁矿等; 金属氧化物主要为磁铁矿、铬铁矿、褐铁矿等, 铂族矿物少量; 脉石矿物主要为蛇纹石、角闪石、碳酸盐矿物、辉石、绿泥石、黑云母等, 其中蛇纹石占原矿重量百分比高达 75% 。原矿多元素分析结果见表 1。

2.2 试剂

浸出试验中所用试剂均为化学纯以上纯

表 1 原矿多元素分析

项目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
含量/%	35.93	2.16	6.63	6.54	2.57	30.90	0.14	0.17
项目	CO ₂	S	TiO ₂	MnO	Cu	Co	Ni	P ₂ O ₅
含量/%	0.96	0.58	0.57	0.17	0.15	0.036	0.21	0.071
项目	Zn	Pb	Cr	Mn	Sn	As	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻
含量/%	0.012	0.004	0.49	0.13	0.007	0.0006	9.15	0.87
项目	Au	Ag	Pt	Pd	Rh	Ir	Os	Ru
含量/g·t ⁻¹	0.21	7.27	1.49	2.36	0.18	0.14	0.054	0.048

度的化学试剂。

3 工艺流程

由于矿石中铂族元素在各种矿物中的分配以及复杂的嵌布关系,如果要使选矿指标获得突破,尤其精矿中 MgO 含量大幅度降低,合乎逻辑的结论只能是:用化学浸出的办法把脉石中的矿物溶解,让不溶的重金属和铂族矿物暴露出新鲜的表面,与浮选药剂作用,才能获得高品质精矿。既然原来视为杂质的 Mg、Fe 经酸浸出后已成为离子而进入了溶液,且量很大,因此应予以回收利用,生产出合格产品——轻质氧化镁和铁红。这样就使浸出工序不仅成为产出合格铂钯精矿的必要的前段工序,而且会成为整个工艺中创利最多的工序。因此,整个新工艺的经济效益会大大优于传统工艺。

试验中所采用的原则工艺流程见图 1。

4 结果与分析

4.1 浸出试验

酸浓度、温度、浸出时间、固液比、原矿粒度、搅拌转速等是影响原矿中 Mg、Fe 浸出率的主要因素。而酸浓度、温度、浸出时间、原矿粒度对原矿中 Mg、Fe 浸出率影响更为显著,试验中逐一对其进行了研究。每次试验,原矿用量均为 50g;除粒度试验外,每次试验所用原矿粒度均为 -200 目占 97%;搅拌转速 200r/min,浸出固液比 1:6。

4.1.1 酸浓度与 Mg、Fe 浸出率的关系

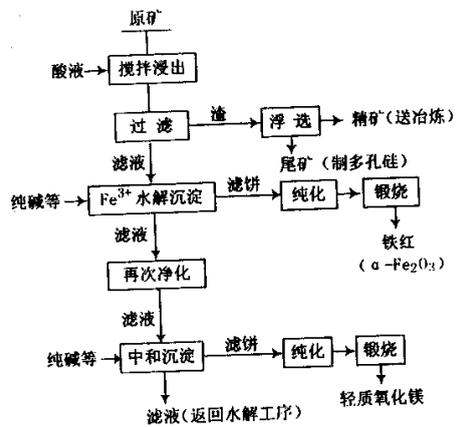


图 1 试验原则工艺流程

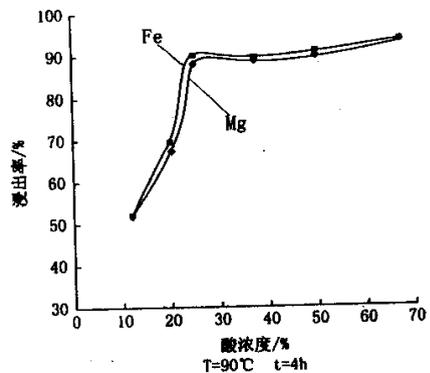


图 2 酸浓度与 Mg、Fe 浸出率的关系

从图 2 可知,原矿中 Mg、Fe 浸出率均随酸浓度增加而增加;Fe 的浸出率略高于 Mg 的浸出率;但当酸浓度增至 25% 以上后,酸浓度的增加对原矿中 Mg、Fe 浸出率的增幅

减缓,从经济上考虑,浸出用酸浓度以 25% 左右为宜。

4.1.2 浸出温度与 Mg、Fe 浸出率的关系

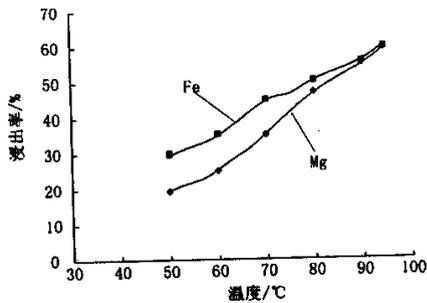


图 3 温度与 Mg、Fe 浸出率的关系

为了保证结果的准确性,研究中取低酸浓度,即酸浓度为 12%,浸出时间为 4h,其余同前。图 3 表明,温度对于浸出率影响非常显著,原矿中 Mg、Fe 随温度升高呈直线上升。这说明浸出过程的加温是必须的,如在常压下浸出,温度应接近沸点;同时也预示,如在高于常压下浸出体系温度升至 100℃ 以上,浸出效果会更好,浸出时间还可缩短,高温高压浸出可能会有更好的经济效益。

4.1.3 原矿粒度与 Mg、Fe 浸出率的关系

原矿粒度越细,矿物比表面积越大,酸与矿物浸出反应速率越快,在一定时间内 Mg、Fe 浸出率增大。试验中,酸浓度为 25%,浸出温度为 90℃,浸出时间为 4h,浸出液固比为 6:1,搅拌转速 200r/min。表 2 表明,磨矿细度越细,浸出率越高,从经济上考虑,磨矿细度以 -200 目占 97% 为宜。

表 2 原矿粒度与 Mg、Fe 浸出率的关系

细 度	-200 目 占 59.64%	-200 目 占 97%	-400 目 占 81.6%
Mg 浸出率/%	69.40	84.75	88.71
Fe 浸出率/%	70.47	88.70	96.34

4.1.4 浸出时间、酸浓度正交试验

试验中发现,浸出时间对原矿中 Mg、Fe 浸出率影响很大,但浸出时间越长,生产费用

就越多。为了选择较适宜的酸浓度及浸出时间等浸出条件,同时也为了搞清酸浓度、浸出时间对 Mg、Fe 浸出率影响显著性及两条件的交互作用,进行了酸浓度与浸出时间三水平正交试验。所用正交表为 $L_9(3^4)$,试验中除酸浓度、时间外,温度为 90℃,其余同前。结果见表 3。

试验结果数据分析中,是以原矿中 Mg 的浸出率进行分析的,如以 Fe 的浸出率进行分析,结果基本一致。正交试验结果数据分析表明,酸浓度对 Mg、Fe 浸出率的影响比时间对 Mg、Fe 浸出率的影响显著得多,且两条件的交互作用不明显。其最佳条件为:酸浓度 24%,浸出时间 4h。

4.2 浸出液中 Mg、Fe 分离及产品制备

研究中发现,原矿浸出液中 Mg、Fe 分离效果直接关系到产品——轻质氧化镁和铁红的质量,同时浸出液中 Mg、Fe 的分离也是整个流程中最困难的一步。浸出液中的 Fe 呈 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} ,试验中先将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,然后使 Fe^{3+} 水解(调节 pH 值)呈胶状 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$,该胶状物形成之初为溶胶,必须经过聚沉使之成为凝胶,否则过滤很困难。使溶胶聚沉时,不能引入其他杂质,否则会导致除铁后的溶液纯化困难。同时聚沉时聚沉速率也很关键,过快,会使浸出液中的 Mg^{2+} 大量夹杂于凝胶中,造成 Mg 的较大损失;过慢,时间耗费太多于今后的生产不利。经过多次多种方案比较试验研究,我们根据该浸出液具体情况,研究出了较适宜的分离方案。即用纯碱作为 pH 值调节剂,当 pH 值达到一定值后,加入适量的氧化剂,使浸出液中残留的 Fe^{2+} 全部氧化成 Fe^{3+} ,然后使 Fe^{3+} 水解,水解形成的溶胶聚沉,稍加静置后过滤。滤液中 Fe^{3+} 已基本除尽,滤饼经洗涤、纯化、烘干、煅烧后制备铁红。滤液中极少量的 Fe^{3+} 及原矿中浸出的 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等重金属离子经过再次净化后除去,纯化后的 $MgSO_4$ 溶液用纯碱以碱式碳酸镁形式沉淀出,该沉淀经过过滤

洗涤、烘干、煅烧后制成轻质氧化镁，产品质量达国标(GB9004—88)优等品，检测结果见表 4。

4.3 浸渣浮选试验

表 3 酸浓度、时间与 Mg 浸出率正交试验结果及分析

项 目	A 酸浓度/%	B 时间/h	A×B		Mg 浸出率/%
1	12	2	12	2	48.98
2	12	3	18	3	50.89
3	12	4	24	4	57.33
4	18	2	18	4	63.51
5	18	3	24	2	70.44
6	18	4	12	3	75.66
7	24	2	24	3	69.80
8	24	3	12	4	80.71
9	24	4	18	2	82.95
Ij	157.20	182.29	205.35	202.37	
IIj	209.61	202.04	197.35	196.35	
IIIj	233.46	215.94	197.57	201.55	
Ij ²	24711.84	33229.64	42168.62	40953.62	
IIj ²	43936.35	40820.16	38947.02	38553.32	
IIIj ²	54503.57	46630.08	39033.90	40622.40	
Ij ² +IIj ² +IIIj ²	123151.76	120679.88	120149.54	120129.34	
(Ij ² +IIj ² +IIIj ²)/3	41050.59	40226.63	40049.85	40043.11	
(Ij ² +IIj ² +IIIj ²)/3-CT	1014.58	190.62	13.84	7.10	

注:CT=1/9(X₁+X₂+...+X₉)²

表 4 轻质氧化镁产品质量检测结果/%

指标名称	国标优等品试验产品	
氧化镁(MgO)含量	≥95	96.9
氧化钙(CaO)含量	≤1.0	0.70
盐酸不溶物含量	≤0.10	0.05
铁(Fe)含量	≤0.05	0.002
硫酸盐(以 SO ₄ ²⁻ 计)含量	≤0.20	0.20
灼烧失重	≤3.5	0.80
氯化物(以 Cl 计)含量	≤0.035	0.008
锰(Mn)含量	≤0.003	0.0003
筛余物(筛孔尺寸 150μm)	≤0.03	0.00

4.3.1 浸渣浮选条件及试验结果

浸渣浮选按图 4 所示条件和流程进行。

从浸渣浮选试验结果(见表 5)看出,浸渣具有极好的可浮性,用少量药剂经简单流程处理后,即可获得很好的指标。

4.3.2 浸渣浮选尾矿综合利用

从浸渣浮选尾矿多元素分析结果(表 6)可知,尾矿以 SiO₂ 为主,含量达 71.86%,而更

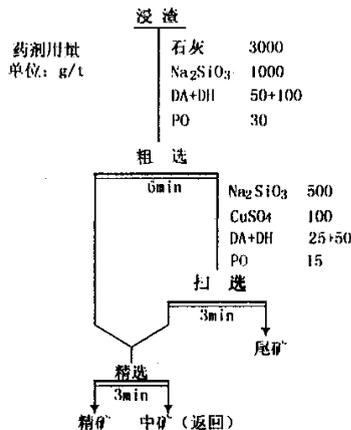


图 4 浸渣浮选流程

为重要的是尾矿中 SiO₂ 是硅酸盐经酸浸处理后剩下的硅酸盐骨架,因此硅氧四面体(SiO₄)间有大量孔隙,所以尾矿经适当方式处理后可用于制造多孔硅或硅肥。这样就可实现真正意义上的矿石完全综合利用。

表 5 浸渣浮选试验结果

产品名称	产率/%	品位					回收率/%		
		Ni/%	Cu/%	Pt/g · t ⁻¹	Pd/g · t ⁻¹	Pt+Pd/g · t ⁻¹	Ni	Cu	Pt+Pd
精矿	8.42	2.97	2.58	34.91	46.11	81.02	83.14	93.79	79.19
中矿	26.63	0.093	0.037	1.40	2.26	3.66	8.23	4.20	11.31
尾矿	64.95	0.04	0.007	0.49	0.77	1.26	8.63	2.01	9.50
给矿	100.00	0.301	0.232	3.63	4.98	8.61	100.00	100.00	100.00

注:精矿含 MgO 2.64%。

表 6 浸渣浮选尾矿多元素分析结果/%

Pt*	Pd*	Cu	Ni	SiO ₂	TFe	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Mn
0.49	0.77	0.007	0.04	71.86	0.69	1.12	2.09	2.5	0.045

* Pt、Pd 含量单位为 g/t。

5 结 论

1. 本研究采用酸浸先将原矿中的 Mg、Fe 浸出,使得进入浮选的浸渣不足原矿量的一半,浸渣经活化处理,其可浮性较原矿大为改善。选矿指标全面突破,尤其是精矿中 MgO 和 Fe₂O₃ 含量很低,铂、钯回收率提高,这为后续的冶炼创造了极为有利的条件。

2. 从浸出渣中提取轻质氧化镁和铁红,经试验证明流程畅通且无设备难关,产品质量能达到或优于国家标准。

3. 由于浸出渣中 Pt、Pd 品位成倍提高,因而使该矿床低品位矿石的开采成为可能,从而大大增加了该矿的可采储量。

4. 浸渣浮选尾矿中 SiO₂ 含量达 71.86% 且粒度微细多孔,因而尾矿可作为生产多孔硅、硅肥等的原料。

5. 本方案资源综合利用率高,经济效益极佳,且有望实现无废排放工艺,建成绿色矿冶工程。

参考文献:

- 1 F. A. 科顿等著,北师大等译. 高等无机化学 [M]. 北京:人民教育出版社,1981.
- 2 昆明理工大学. 某铂钯矿选矿工艺及新药剂研究 [R]. 1998.
- 3 昆明理工大学. 选矿工艺研究及酸浸提镁、铁渣浮选全新流程研究综合报告 [R]. 1999.

Elimination of Magnesium Oxide in the Platinum-Palladium Ore by Acid Leach and Comprehensive Utilization of the Leach Liquor

HU Xian-zhi, ZHANG Wen-bin

(Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: The platinum-palladium mine at somewhere in Yunnan province is so far China's revealed the largest independent platinum group metals ore deposit. But there is still no effective method for exploitation because the process characteristics of the ore are very complicated. Only by flotation, the content of magnesium oxide in the concentrate could not be reduced below 20% so the concentrate could not be smelted economically. This study found a new effective method treating the ore that MgO in the ore may be eliminated greatly by leaching with dilute sulfuric acid. The final platinum-palladium concentrate with very low content of MgO (<3%) could be obtained from the leach residue by flotation using simple flowsheet and

粉煤灰微观特征与干法脱炭实验

黎强¹, 陈昌和¹, 杨玉芬², 章新喜², 陈清如²

(1. 清华大学煤的清洁燃烧技术国家重点实验室, 北京 100084;
2. 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221008)

摘要:采用透射电镜研究了粉煤灰的微观特征, 提出了降低粉煤灰残余炭含量并提高粉煤灰活性的干法脱炭思路。摩擦电选实验表明: 干法脱炭是有效的, 这将为解决我国粉煤灰的综合利用提供有益的借鉴。

关键词:粉煤灰; 残余炭; 干法脱炭; 摩擦电选

中图分类号: TQ536.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2003)02-0008-04

1 引言

粉煤灰是煤粉燃烧后, 由烟气自锅炉炉膛中带出的粉状燃烧产物。中国粉煤灰的利用率约为 33%, 已达到国际平均水平^[1]。我国粉煤灰的主要利用途径包括道路铺填、生产水泥、改良土壤、回填造地、生产建筑材料等^[2]。

粉煤灰的具体用途取决于其物理和化学

性质。由于火力发电厂使用的煤种、制粉设备、炉型、除尘设备、除尘工艺及燃烧运行条件不同, 因而粉煤灰的理化性质存在很大差异。其中, 影响较大的一个因素就是粉煤灰中残余炭的含量。粉煤灰含碳量高, 粉煤灰的活性就会变差, 很难用于生产水泥。

2 粉煤灰脱炭的主要途径与干法脱炭的实验研究

粉煤灰脱炭方法有两大类: 一是湿法脱

small amount of flotation reagent. The ions of magnesium and iron dissolved in the leach liquor may be comprehensively utilized to produce iron oxide red and high-class light magnesium oxide examined by the national standard (GB9004—88). The flotation tailing can be used to produce hollowiness silica product etc. so that all minerals in the ore could be utilized. There are not waste solid as well as waste gas must be discharged in whole technological process so that the industry for exploitation of the ore would be built as green mining & metallurgy engineering project. This process's economic benefits would be much better than traditional process's.

Key words: Platinum-palladium ore; Acid leaching; Elimination of magnesium oxide; Comprehensive utilization of leach liquor; Flotation of residue

收稿日期: 2002-08-15

作者简介: 黎强(1962—), 男, 工学博士, 副教授, 1984年至2001年在中国矿业大学从事教学、科研和科技出版工作。现在清华大学煤的清洁燃烧技术国家重点实验室从事博士后研究, 已发表学术论文 40 多篇, 出版专著 2 部。