

某高砷铜精矿压力浸出工艺研究

王俊娥

(紫金矿业集团股份有限公司, 福建 上杭 364200)

摘要: 随着国内外铜资源的不断开采利用, 矿石品位越来越低, 难处理复杂铜矿增多, 为传统铜冶炼工艺带来了处理效率低、污染严重等诸多问题。砷在冶炼过程中, 常散布在焙烧或冶炼的各产物中, 恶化粗铜质量、影响硫酸生产、污染大气、毒化环境。为探索高砷铜矿中合理的铜砷分离方法, 本文对高砷铜精矿进行加压浸出试验研究, 考察液固比、反应温度、氧分压和反应时间等对铜、砷浸出率的影响。结果表明: 在优化试验条件下, 铜的浸出率可达 99%, 固砷率约 60%。

关键词: 高砷铜精矿; 加压浸出; 固砷

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.01.010

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 01-0046-04

目前, 在铜行业火法炼铜仍然占主导地位, 但随着国内外铜资源的不断开采利用, 矿石品位越来越低, 难处理复杂铜矿增多, 为传统铜冶炼工艺带来了处理效率低、污染严重等诸多问题^[1,2]。砷在冶炼过程中, 常散布在焙烧或冶炼的各产物中, 恶化粗铜质量、影响硫酸生产、污染大气、毒化环境^[3-5]。因此, 如何合理实现铜砷分离对于高砷铜矿开发利用具有重要的意义。

目前, 对于高砷铜精矿中砷的脱除方法从工艺上可分为选矿法和冶金法, 其中冶金法脱砷又有火法脱砷和湿法脱砷之分。浮选法就是使砷在原矿浮选时被分离的方法, 何晓川等^[6]采用在球磨机中加入硫化钠与石灰混合药剂混磨的方式处理含砷铜矿, 实现铅砷、铜砷的分离。火法脱砷即采用焙烧使铜砷分离的方法, Safarzadeh 等^[7]进行了富含硫砷铜矿的高砷铜精矿硫酸化焙烧脱砷试验, 结果表明: 硫砷铜矿直接转化为硫酸铜, 未出现次生硫化铜矿。焙烧温度 180 - 220℃ 范围不影响铜和铁的浸出, 但砷的浸出率从 65.2% 降至 52.5%。湿法脱砷见诸报道的有碱性浸出法、生物氧化法和压力浸出法, 碱性脱砷技术主要有两种: 一是通过细磨机械活化后用硫化钠、硫氢化钠浸

出, 砷以砷酸钠形式进入到溶液中, 铜则转变为 CuS; 二是在碱性氧化条件下用次氯酸钠浸出, 生成 CuO, 该方法药剂成本高, 且含砷溶液处理困难, 推广受限。生物氧化法主要是利用微生物的作用, 在浸出过程中选择性进行铜砷分离, 周砥等^[8]对云南某铜矿的高砷硫化铜精矿进行了中温浸矿菌浸出试验, 浸出 10 d, 铜浸出率约 30%, 说明中温浸矿菌对以次生硫化铜矿为主的高砷铜精矿较以原生硫化铜矿为主的高砷铜精矿的浸出效果好。近年来, 国内外学者对以硫砷铜矿形态存在的铜矿物进行了相关的压力浸出理论研究^[9-10], 认为有铁源存在的情况下浸出铜, 并以砷酸铁的形态固砷是可以实现的, 但针对矿山高砷铜精矿压力浸出的试验及应用鲜有报道。

国内某矿区主要铜矿物为蓝辉铜矿、铜蓝、硫砷铜矿, 矿石中铜平均品位为 0.45%。含砷矿物主要以硫砷铜矿为主, 平均含量约为 17%, 多呈半自形 - 他形粒状、粒状集合体成小团粒状零散分布于蓝辉铜矿晶体的边缘及附近脉石矿物的间隙中。目前采用抑硫浮铜的浮选工艺, 主要产品为铜精矿和硫精矿, 铜精矿含铜 20% 左右, 含砷 1% 左右, 砷的存在严重影响到铜精矿的质量^[11]。

收稿日期: 2016-07-27; 改回日期: 2016-07-28

作者简介: 王俊娥 (1986-), 女, 工程师, 主要从事有色金属及稀有稀贵金属的冶金技术研究工作。

本研究以该矿区铜精矿再分选所得高硫高砷铜精矿为对象,开展压力氧化试验研究,探索不同条件下,铜、砷的浸出规律,为铜砷分离提供技术依据。

1 试验

1.1 样品性质

试验用高砷铜精矿为矿区浮选铜精矿再分选所得,采用次氯酸钙抑制黄铁矿和蓝辉铜矿,从而达到分离硫砷铜矿和蓝辉铜矿的目的,所得到的高砷铜精矿多元素分析和矿物组成见表1、2。

表1 原料多元素分析结果 %
Table 1 The multi-element analysis of the material

Cu	As	TFe	TS	TC	SiO ₂
26.24	1.44	26.13	40.24	0.16	1.76

表2 原料的矿物组成
Table 2 The mineral composition of the material

矿物名称	含量 / %	矿物名称	含量 / %
蓝辉铜矿	20.33	褐铁矿	0.03
铜蓝	7.09	黄铁矿	61.45
硫砷铜矿	6.51	石英	1.11
斑铜矿	1.63	地开石	0.37
硫铋铜矿	0.12	明矾石	0.23
硫锡铁铜矿	0.26	金红石	0.04
方铅矿	0.27	其他	0.09
闪锌矿	0.47	合计	100.00

由表1、2可知,该样品中铜含量为26.24%,砷含量1.44%,总硫含量为40.24%,总铁含量为26.13%;矿物黄铁矿、蓝辉铜矿、铜蓝和硫砷铜矿的量分别为:61.45%、20.33%、7.09%和6.51%,含砷铜矿物主要是硫砷铜矿。

由矿物嵌布特性分析可知:硫砷铜矿的解离度约为64%,14%与黄铁矿连生,13.7%与其他铜矿物连生,9.3%与脉石矿物连生。

1.2 试验方法

压力浸出试验在实验室2 L钛材反应釜中进行。称取一定量高砷铜精矿于烧杯中,按一定液固比添加水,混合均匀后倒入高压釜中,保持一定氧压反应特定时间后移出过滤,浸液送样分析。

浸渣于75℃烘箱内干燥20 h后取出、制样,取10~15 g送检,其余备用。

2 结果与讨论

高砷铜精矿热压浸出的目的是在湿法浸出铜的同时将砷固定在渣中,采用热压氧化浸出,铜以硫酸铜的形式浸出到溶液,富铜液进入萃取-电积生产阴极铜;砷以砷酸铁的形式固化留在氧化渣中^[12]。

2.1 液固比对浸出效果的影响

在温度210℃,总压2.7 MPa,氧分压0.8 MPa,时间2 h条件下,选取液固比分别为10:1、7:1、5:1和4:1进行液固比条件试验,结果见图1。

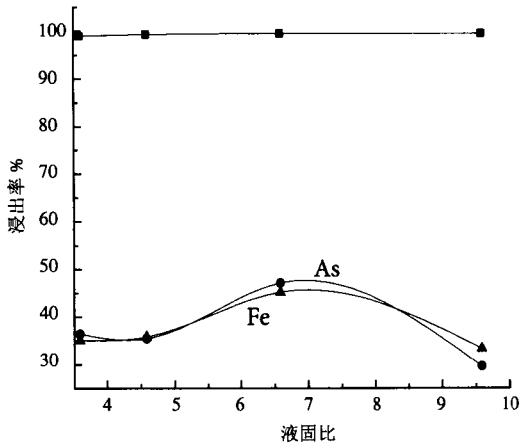


图1 浸出率随液固比的变化规律
Fig.1 The changing rules of leaching rate with the liquid-solid ratio

由图1可知,在压力浸出条件下,铜基本可浸出完全。在液固比10:1时,砷的渣计浸出率为29.58%,液计为27.64%,即约70%的砷可以留在渣中。考虑到后续操作,液固比不宜太高,故后续试验液固比选择在5:1,此时,固砷率约为65%,浸出液中砷含量为599.7 mg/L。

2.2 反应温度对浸出效果的影响

试验条件:氧分压0.8 MPa,时间2 h,液固比5:1,温度分别为160℃、170℃、180℃、190℃、200℃和210℃,试验总压分别为1.42 MPa、1.6 MPa、1.8 MPa、2.05 MPa、2.35 MPa和2.7 MPa。Cu、Fe和As的渣计浸出率随反应温度变化规律见图2。

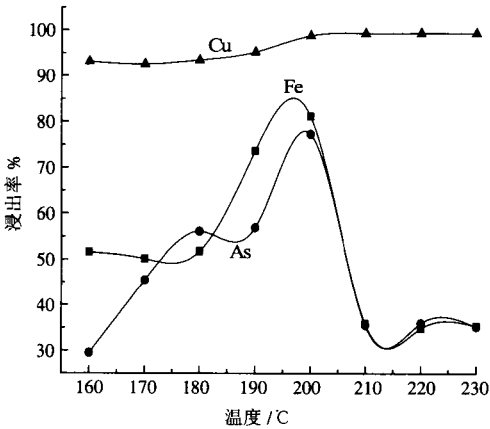


图 2 浸出率随反应温度的变化规律
Fig. 2 The changing rules of leaching rate with the reaction temperature

由图 2 可知，铜浸出率随着温度升高逐渐升高，而砷、铁的浸出率在 200℃ 时出现拐点，呈先增大后减小的趋势，原因是在小于 200℃ 热压条件下，铁会转化生成碱式硫酸铁 ($\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$)，在硫酸浓度大于 20 g/L 的条件下有部分会被转化为硫酸铁溶解到溶液中；而大于 200℃ 热压条件下，铁主要以赤铁矿 (Fe_2O_3) 形态存在，沉淀的过程中会夹带部分砷共沉淀^[13-14]。

试验温度为 160℃ 和 210℃ 时，固砷率分别为 70% 和 65%，比其他温度反应时要高，考虑单质硫在 160℃ 左右下呈液态，且粘性较大，容易成团聚体；而温度高于 210℃ 时，铁和砷的浸出率趋于稳定。故综合考虑，选择反应温度 210℃。

2.3 氧分压对浸出效果的影响

试验条件：反应温度 210℃，时间 2 h，液固比 5:1，进行不同氧分压浸出条件试验，试验结果见表 3。

表 3 氧分压条件试验结果
Table 3 Results of oxygen partial pressure test

氧分压 /MPa	渣率/%	渣含量/%			浸出率/%		
		Cu	As	Fe	Cu	As	Fe
0.3	54.30	0.67	1.61	30.61	98.61	39.28	36.39
0.5	45.70	0.52	1.98	34.04	99.09	37.16	40.47
0.8	51.00	0.37	1.82	32.92	99.28	35.50	35.86

由表 3 可知，相同温度下随着氧分压的增大，铜的浸出率逐渐增大；砷的浸出率逐渐减小。结合操作成本综合考虑，后续试验选择氧分压 0.5MPa。

2.4 反应时间对浸出效果的影响

液固比 5:1，总压 2.4 MPa，氧分压 0.5 Pa，进行不同浸出时间的条件试验，试验结果见图 3。

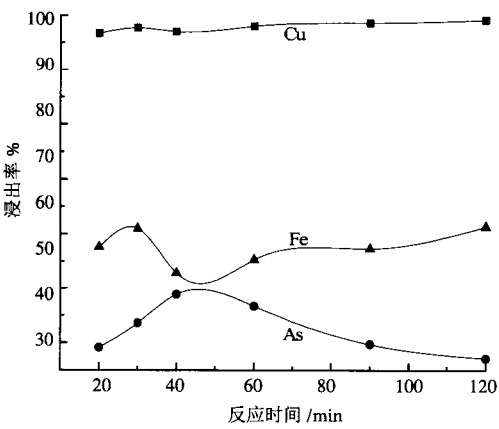


图 3 浸出率随反应时间的变化规律
Fig.3 The changing rules of leaching rate with the reaction time

由图 3 可知，随着反应时间的延长，铜的浸出率逐渐升高，而砷的浸出率先升高后降低。结合该批次试验渣率来看，随着反应时间的延长渣率先降低后增加，也可以间接反应试验状态：20 min 时渣率 (27.4%) 稍大说明反应未进行完全；30 min (渣率 35.6%) 左右说明反应基本进行完全，能溶出的矿物基本溶出；> 30 min 时，溶出到溶液中的 Fe、S、As 等元素离子进一步反应，生成不溶的化合物或络合物进入到氧化渣中 (渣率逐渐升高至 45.7%)。因此，为了保证反应完全，选择浸出时间为 120 min。

2.5 综合条件试验

通过以上条件试验对矿样进行了综合条件试验：液固比 5:1，温度 210℃，总压 2.4 MPa，氧分压 0.5 MPa，时间 2 h，结果见表 4、5。

表 4 综合条件试验渣计结果
Table 4 Slag meter results of Comprehensive condition test

渣率/%	渣含量/%			浸出率/%		
	Cu	As	Fe	Cu	As	Fe
45.50	0.50	1.97	34.45	99.13	37.75	40.01
46.10	0.48	1.94	34.19	99.15	37.89	39.68

表 5 综合条件试验液计结果
Table 5 Liquid meter results of comprehensive condition test

体积/L	浸出液 / (g·L ⁻¹)				浸出率/%		
	Cu	Fe	H ₂ SO ₄	As/(mg·L ⁻¹)	Cu	Fe	As
1.54	20.45	8.30	33.46	509.7	100.80	45.92	40.10
1.65	19.21	7.78	30.72	480.1	101.31	45.19	41.68

由表4和5可知: 该批样品采用压力浸出, 不外加氧化铁沉砷的情况下, 铜的浸出率可达99%; 溶液含铜约20 g/L, 含砷约500 mg/L, 适当除杂后可入湿法提铜系统进行铜回收; 渣含砷2%左右, 固砷率约60%。

浸出渣的XRD谱和能谱分压力氧化渣中的主要矿物为赤铁矿(Fe_2O_3)和碱式硫酸铁($\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$); 氧化渣中的砷主要是赋存在赤铁矿中, 以非晶态砷酸铁或其他络合物形态存在。有研究表明^[15,16], 当铁砷摩尔比 ≥ 4 时所形成的废渣是稳定的, 砷不易被溶解。

3 结 语

(1) 采用压力氧化工艺处理高砷铜精矿, 反应温度对铜、砷浸出率影响较大, 在优化试验条件下铜的浸出率可达99%, 溶液含铜约20 g/L, 含砷500 mg/L; 渣含砷2%左右, 固砷率约60%。

(2) 浸出液适当除杂后可入湿法提铜系统进行铜回收; 浸出渣中砷以非晶态砷酸铁或其他络合物形态被赤铁矿夹带而存在于氧化渣中。

参考文献:

- [1] 赖建林, 李勤, 吴桂明. 高砷铜精矿预处理[J]. 江西有色金属, 1999,13(1):34-36.
- [2] 叶国华, 童雄, 张杰. 含砷矿石的除砷研究进展[J]. 国外金属矿选矿, 2006,43(3):20-30.
- [3] 程惠如. 高砷铜精矿脱砷工艺研究[J]. 湖南有色金属, 1993,9(6):345-350.
- [4] Tongamp W, Takasaki Y, Shibayama A. Selective leaching of arsenic from enargite in NaHS-NaOH media[J], Hydrometallurgy, 2010(101):64-68.
- [5] 廖德华, 鲁军, 穆国红. 国外某难处理高砷金铜矿选冶试验研究[J]. 矿产综合利用, 2012(6):12-16.
- [6] 何晓川, 唐晓莲. 毒砂与铜铅锌多金属硫化矿分选试验研究[J]. 云南冶金, 1998,27(04):16-20,36.
- [7] Safarzadeh, M. S., Moats, M. S., Miller, J. D. Recent trends in the processing of enargite concentrates [J]. Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., 2014, 35:283.
- [8] 周斌, 刘中华, 陈雯等. 富铁菌液浸出硫化铜精矿中砷的实验初探[J]. 过程工程学报, 2003(3):222-226.
- [9] Padilla, R., Rivas, C. A., and Ruiz, M. C., Kinetics of pressure dissolution of enargite in sulfate-oxygen media. Metallur. Mater. Trans. B, 2008, 39:399.
- [10] Peacey, J., Guo, X.-J., and Robles, E., Copper hydrometallurgy-current status, preliminary economics, future direction and positioning versus smelting [J]. Trans. Nonferr. Metals Soc. China, 2004,14: 560-568.
- [11] 黄怀国, 谢洪珍, 孙鹏等. 紫金山高品位铜矿石的热压氧氨浸铜研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2003(3):7-9,16.
- [12] 邹平, 张文彬, 王吉坤等. 中高温浸矿菌结合对高砷铜精矿的浸出研究[J]. 矿冶工程, 2006,26(3):57-60.
- [13] Padilla, R., Rivas, C. A., and Ruiz, M. C., Pressure leaching of enargite in sulfate-oxygen media. In EPD Congress 2008, held during TMS 2008 Annual Meeting & Exhibition, New Orleans, LA, 413.
- [14] Ruiz, M. C., Vera, M. V., and Padilla, R., Mechanism of enargite pressure leaching in the presence of pyrite. Hydrometallurgy, 2011,105: 290.
- [15] Krause E, 聂国林. 砷酸铁化合物的溶解度和稳定性[J]. 湿法冶金, 1990(2):21-35,20.
- [16] METBA S, A · N · Papassiopi M, Stefanakis. 溶液用砷酸铁沉淀法脱砷[J]. 工程设计与研究, 1991(73):44-49.

Study on Pressure Leaching of a High Arsenic Copper Concentrate

Wang June

(Zijin Mining Group Company, Shanghang, Fujian, China)

Abstract: With the exploitation of copper resources at home and abroad, the ore grade is lower and lower, and it is more difficult to deal with complex copper mine, which makes the traditional copper smelting process bring many problems such as low efficiency and serious pollution. In smelting process, arsenic is often scattered in the roasting or smelting of each product, deteriorating blister copper quality, affecting sulfuric acid production, polluting atmosphere and poisoning the environment. To explore reasonable copper and arsenic separation method in high arsenic copper, the paper carried on experimental study on pressure leaching for high arsenic copper concentrate, and the influences of liquid-solid ratio, temperature, oxygen partial pressure and residence time on extracting rate of Cu and As were investigated. Results show that under the optimal condition the leaching rate of copper is over 99%, and the fixing arsenic rate is 60%.

Keywords: High arsenic copper concentrate; Pressure leaching; Arsenic retention