

在高压下直接氧化黄铁矿及其他 硫化物以浸取有用金属

中国科学院化工冶金研究所

1960年4月

在高压下直接氧化黄铁矿及其他硫化物以浸取有用金属

摘 要

湿法冶金常需消耗较贵的试剂,近年来发现在高压釜中,直接用空气或氧气氧化黄铁矿及其他硫化物生成硫酸,对有用矿物进行浸取,这样除空气或氧气外,不消耗其他任何试剂。

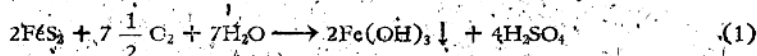
在 140℃ 以上,用此法处理硫化铜矿,除可回收矿石中硫化铜及氧化铜外,尚可回收其他伴生有益金属。用此法处理硅酸镍矿,可回收矿石中镍及钴,为处理含镍较少而含钴较多的低品位硅酸镍矿开辟新方向。

(一) 导 言

湿法冶金虽然具有能综合回收矿石中有用金属及提高回收率等优点,但在浸取过程中常常需要消耗各种试剂,如酸、氨等,成为推广湿法冶金的障碍。近年来发现在高温高压下,可用氧气或空气在高压釜中直接氧化各种硫化物(特别是黄铁矿)成为硫酸进行浸取。由于矿石中常常含有硫化物,因此过程中除了消耗压缩空气或氧气外,不消耗任何试剂而可将矿石中全部酸溶性有用金属溶解。

近年来世界各国有很多用这个方法处理铜矿的报告^[1,2],苏联及美国都有用这种方法处理镍精矿及镍矿^[3,4]的报告。所有的酸溶性金属如铜、镍、钴、钼、锗、铟等在高压釜中处理,将全部进入溶液中,然后再分别回收。

对硫化物转变为硫酸的机理研究得不多,因此尚不十分明了,黄铁矿的氧化^[5,6]在 130℃ 以上时,速度较快,反应似与氧气分压及黄铁矿表面积有重大关系。反应可用下式表示:



根据我国具体情况,曾对硫化铜矿及硅酸镍矿在高压釜中加黄铁矿后用压缩空气氧化进行浸取。硫化铜矿一般虽能经过浮选及火冶得到高收率,但当矿石中含有氧化铜矿或其他金属如镍、钴、钼等时,浮选及火冶常常不能得到满意的结果,湿法冶金则有可能将这些金属全部回收。

低品位硅酸镍矿至今尚无一个较为合理的处理方法,一般均消耗试剂或燃料较多,酸法虽能有较高回收率,但试剂消耗太多,采用黄铁矿浸取将可避免昂贵试剂的消耗。

(二) 实验方法

实验系间歇性地在高压釜中进行,进行硫化铜矿浸取的高压釜带有电磁往复搅拌,进行硅酸镍矿浸取的高压釜则带有锚式搅拌器,实验开始时将矿石及水加入高压釜,实验过

程中将高压釜中氧气用掉后的废气放空而又补入新压缩空气数次,以使全部加入空气量约为依据式(1)计算量的150%。实验结束后分别分析溶液 pH 值和溶液及残渣中的金属含量以求出浸取率。溶液中的硫酸根含量作为硫的转化率。

(三) 硫化铜矿浸取结果及讨论

某铜矿含铜矿物主要为黄铜矿,孔雀石及少量次生硫化矿物斑铜矿及辉铜矿,并有少量黄铁矿及其氧化后的褐铁矿。脉石矿物主要为石英,其次为矽化较重的白云石,再其次为绿泥石和白云母。其化学全分析及铜的物相分析分别列入表1及2。

表1 某铜矿的化学全分析

元 素	含 量 %	元 素	含 量 %
Cu	1.08	MnO	0.03
Co	0.0011	SiO ₂	78.96
Ge	0.0013	CaO	0.45
Ga	0.0016	MgO	3.18
V	0.02	Al ₂ O ₃	5.92
Ni	微量	Fe ₂ O ₃	3.83
S	1.30	灼减	1.39

表2 铜矿的物相分析

	原生硫化铜	次生硫化铜	游离氧化铜	结合氧化铜	全 铜 量
平均含铜%	0.525	0.306	0.171	0.078	1.08
占全铜量%	49.6	28.4	15.8	7.2	100

原矿经浮选试验,证明能回收92%铜于精矿中,精矿产率为5.4%。浮选对铜的回收尚为满意,但对于伴生有益金属回收率不如湿法冶金为高。在常压下用硫酸浸取原矿则

因铜矿物主要为黄铜矿,不仅铜浸取率甚低,而且硫酸消耗甚大。

在加压下用空气氧化矿石中的硫成硫酸,能将矿石中全部酸溶性有用金属溶解回收;由于矿石含硫较低,故浸取前另加少量含硫48%的黄铁矿。图1表示温度对铜及硫浸取的影响(硫转化率包括矿石中所含硫)由于铜矿物主要为黄铜矿,故温度在140℃以下浸取效率甚低;在150℃以上能得满意结果。浸取液冷却后测得 pH 亦列入图1。浸取液所含杂质,Fe⁺⁺⁺随浸取温度升高而降低,Fe⁺⁺⁺及总 Fe 随温度升高而升高。溶液中 SiO₂ 在温度140℃浸取时,含量最高。

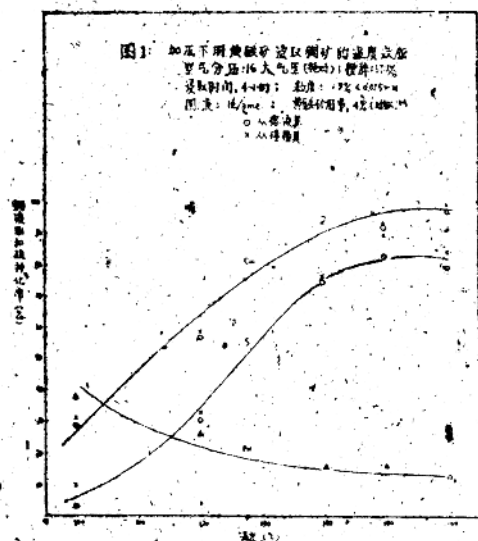
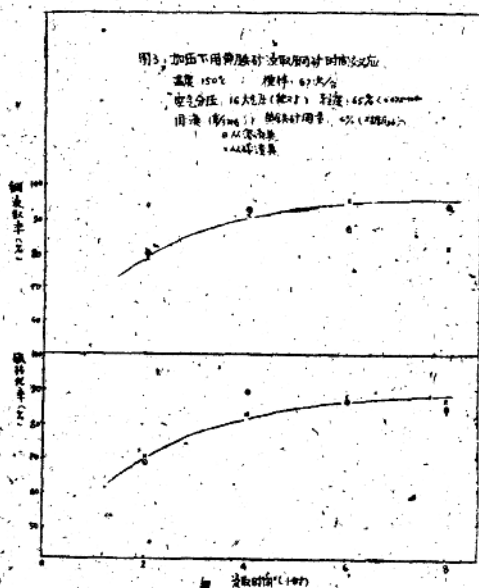
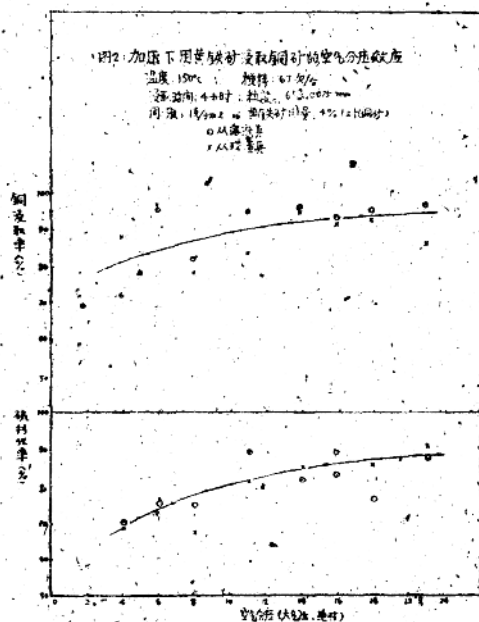
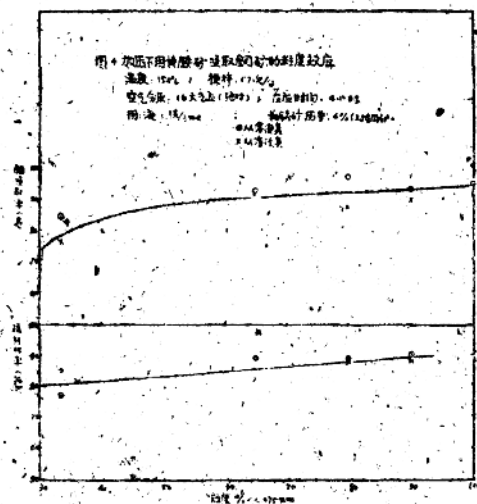


图 2 表示空气分压对浸取率的影响, 在空气分压为 11 大气压(绝对)以上时, 对浸取率影响微小。图 3 表示恒温下反应时间对浸取的影响, 4 小时以上浸取率变化很小。图 4 表示矿石粒度对浸取率的影响, 在矿石粒度达到 50% 通过 200 目后, 再磨细矿石, 对浸取率差不多没有影响。

浸取液的 pH 均在 0.7~1 左右, 浸取液中所含钙及镁与常压浸取时相近, 铝含量较低而二氧化硅含量则较高。这些结果表明, 在 140°C 以上用空气氧化黄铁矿及其他硫化物,





可以浸取及回收有用金属,特别适宜于处理如含有不易浮选之结合氧化铜的硫化铜矿,以及含有多种酸溶性有用金属的复杂矿。

(四) 浸取硅酸镍矿的结果及讨论

处理低品位硅酸镍矿的方法很多^[1],但大都要消耗很多燃料或试剂,而且一般对镍的回收率不高,特别是对矿石中伴生金属钴的回收率更低,用硫酸浸取可以提高镍的回收率,而且对钴差不多能得到与镍同样高的回收率,但耗酸太多,如果能用黄铁矿代替硫酸可以降低试剂成本而开辟一新的道路。

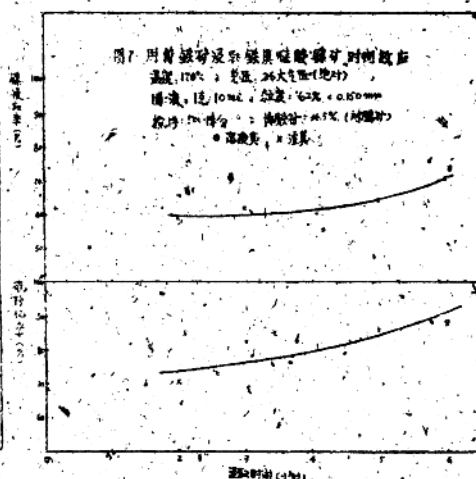
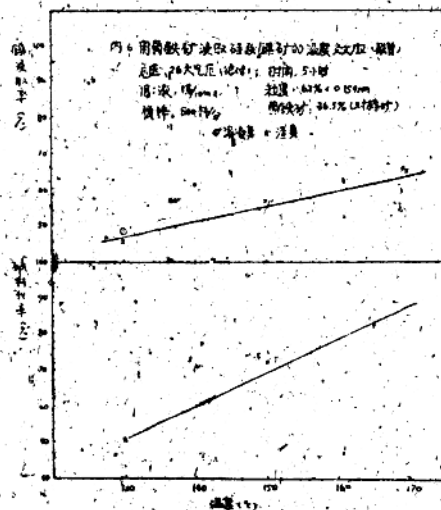
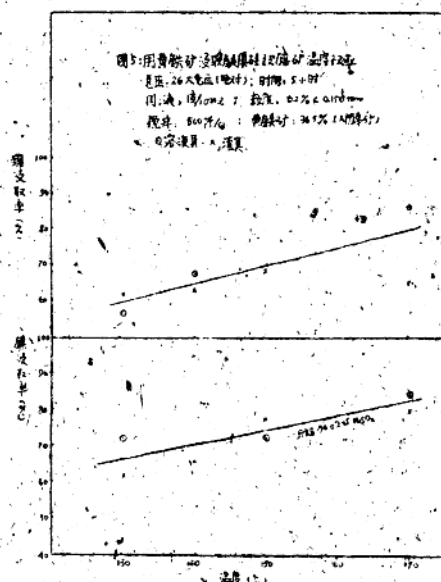
试验用矿石为由蛇纹岩,或蛇纹石化辉石,橄辉岩,受到化学风化作用而形成的硅酸镍矿。矿层上部含铁较多称为铁质矿,下部含镍较多称为镍质矿,样品中主要成分分析如表3。

表3 硅酸镍矿的分析

成分%	Ni	Co	Cr	Al	Fe	MnO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaO
镍质矿	0.946	0.018	0.32	0.005	9.63	0.30	4.21	26.4	39.72	0.62
铁质矿	0.861	0.054	0.61	0.098	22.69	0.10	8.72	10.6	33.20	1.28

实验时将镍矿及含硫48%的黄铁矿加水放入高压釜中然后升温浸取,部分实验加入少许硫酸,以寻找溶液开始时不同pH的影响。由于矿石含镍较多,黄铁矿消耗量大,因此实验过程中空气更换次数较多,水份损失较大。

图5表示实验开始时有无硫酸存在情况下,温度对镍质镍矿浸取的影响。图6表示温度对浸取铁质镍矿的影响。图7表示浸取铁质镍矿的时间效应。温度升高对浸取率影响甚大,时间在3小时后影响较小。其他的实验表明有无外加硫酸的存在,空气分压的大小,对浸取率影响不大。由于矿石中耗酸组份太多,所以虽然每100克镍矿使用了36.5克含硫48%的黄铁矿,镍浸取率也只能达到65~80%;再加多黄铁矿,镍浸取率尚可提



高。这个方法适宜于处理含镍较少而含钴较多的硅酸镍矿,它当较美国新建的用硫酸在高压下浸取硅酸镍矿的方法更为经济而有利^[8]。

(五) 結 論

实验表明,在 140°C 以上,使用压缩空气在高压釜中氧化黄铁矿及其他硫化物产生硫酸,可用以浸取硫化铜、硅酸镍等矿石,回收全部可溶性有用金属,这个方法由于只消耗压缩空气及少量燃料,因此对于湿法冶金的推广,将起着巨大的作用。

参 考 文 献

- [1] Forward, F.A. & Halpern, J.: Trans. A.I.M.E. 203, 463 (1955).
- [2] Robinson, R.E.; James, G.S.; Van Zyl, P.C.N. Marsden, D.D. & Bosman, D.J.: proc. Second International Conf. on the Peaceful uses of Atomic Energy, Geneva 3, 318 (1958).
- [3] Доброхотов, Г. Н. в. Онучкина, Н. И.: Цветные Металлы 30, № 3, 35 (1957).
- [4] Chem. Eng. 65, №2, 107 (1958).
- [5] Warren, L.H: Australian J. Appl. Sci. 7, 346 (1956).
- [6] McKay, D.R. & Halpern, J.: Trans. Met. Soc. AIME. 212, 301 (1958).
- [7] 中南矿冶学院: 有色重金属冶金学 (冶金工业出版社) 1959.
- [8] Lee, J. A.: Chem. Eng. 66, № 18, 145 (1959).