

某銅矿浮选尾矿的湿法冶金

中国科学院化工冶金研究所

1960 年 4 月 25 日

某銅矿浮选尾矿的湿法冶金

摘 要

某銅矿中的 80% 系低品位难选氧化性銅矿，选矿收率低于 60%。尾矿用加压氨浸取法可使含銅量自 0.35% 降至 0.08% 以下，总收率提高 25% 以上。根据实验室结果进行了生产过程的設計。这项成果在生产上实现后，若每年开采 5 百万吨矿石，将为国家多提供一万吨銅，多创造 1800 万元的利潤。拟議中的生产过程远较目前世界上现有的氨法生产过程先进。

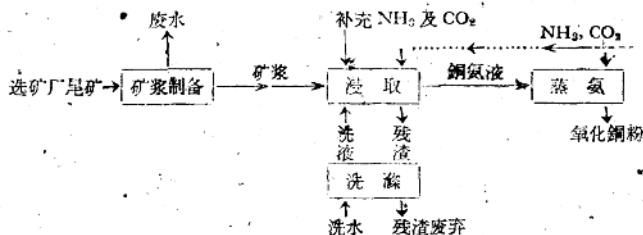
一、前 言

我国某銅矿儲藏量很大，矿石品位稳定，矿区集中，易开采，但大部分系低品位的难选氧化性矿石，选矿收率低于 60%，若以每年开采 500 万吨矿石計，則每年損失的銅約在 1 万吨以上，如何回收大量选矿后被废弃尾矿中的銅，为国家創造更多的財富，实为一件有巨大經濟意义的工作，通过这项工作，希望能將湿法冶金的方法，推广到其他氧化性矿物的处理上，来解决我国社会主义建設中所产生的类似問題。

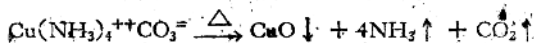
二、从尾矿中回收銅的初步流程探討

根据尾矿的性質，含 Cu —0.25%~0.35%， S —0.07%， Fe —0.96%； Al_2O_3 —0.53%， SiO_2 —18.4%， CaO —25.2%， MgO —16.2%，应用湿法冶金的方法，自尾矿中提銅，不可能采用酸性溶剂，因为鈣、鎂的含量很高，按銅的存在形式来看，又主要是盐基性硫酸銅及氧化亚銅 ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ 及 Cu_2O) 占銅量的 90%，其余 10%，則以 Cu_2S ， CuS ， CuFeS_2 的形式存在于矿石中，所以采用氨及碳酸銨的溶液为浸取剂是較适宜的。

据根文献，常温常压下浸取过程的速度极为緩慢，近年来，湿法冶金的主要发展，是提高压力，应用高温来浸取，这样不仅可使高价氧化銅的溶解速度加快，即亚銅化合物及硫化銅亦能受氧气的氧化后而被浸出，限于目前国内的条件，氧化剂不宜采用氧气，而应用了压缩空气，浸取后所得浸取液，只需在蒸氨塔内，自底部通以蒸汽，即可将 NH_3 及 CO_2 回收，循环再用，并同时生成了黑色的 CuO 粉末，此 CuO 粉可用酸性电解液溶解后，直接电解，而得电解銅，或先用法冶炼得粗銅。用氨法回收尾矿中銅的流程可以分为四个步驟，如下图所示，(1) 矿漿制备 (2) 浸取 (3) 蒸氨 (4) 洗滌。



选矿厂来的尾矿可能含有大量的水,在矿浆制备过程中,必需将多余的水脱去,以减少尾砂带入浸取器去的水分,否则浸取液 Cu^{++} 浓度太低,在浸取器内,氨及碳酸铵将尾矿中的铜化合物在一定温度及压力下,溶解成铜氨络离子 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$,浸取液经分离后送入蒸氨工段,回收 NH_3 及 CO_2 ,而铜氨络盐,则分解为 CuO 予以回收。



浸取后之残渣则经过洗滌将夹杂及吸附在残渣表面上之浸取液予以回收。

这样一个过程能否现实,取决于一系列的技术及经济条件,根据初步流程分析得出下列结论:(1)目前在世界上发表的氨法提铜工厂,技术陈旧,不能引用,(2)由选矿厂来的尾砂,带有大量的水,必需预先脱水,(3)这个流程的是否经济,取决于能否在 2~3 小时内,将 80% 以上的铜,浸取出来,(4)浸取液的蒸馏及 NH_3 , CO_2 回收的技术指标,应该至少与氨法制砒厂的指标相等。

三、小型实验结果

经过初步流程分析后,即着手进行有关的实验,实验重点放在初步流程分析所要求的一些指标上,如(1)探索在较短时间获得较高浸取率的技术条件,(2)固液比应该在 1:1 左右,以便获得铜离子浓度较高之浸取液,以降低蒸氨的蒸汽消耗量和缩小浸取器的容积。同时考虑目前现有工业条件,较高压力的设备及高压砂泵制造上尚有困难,故浸取实验的压力一般限制在 10 大气压左右。

根据上述要求,曾就温度,空气分压, NH_3 浓度, NH_4^+ 浓度,颗粒大小,搅拌速度,固液比及浸取时间等变数对浸取率的影响,作了间歇式的小型实验,实验结果指出,在所有上述条件中,以温度对浸取率的影响为最大,例如在 25℃,无论变更那一条件,浸取率很难提高到 50% 以上,50℃ 的浸取率很难超过 60%,70℃ 也很难超过 70%,只有在 100℃ 以上才有可能在 2~3 小时之内使浸取率达到 80~90% 以上。结果可举例表示如图 1 及 2 尾矿中虽有少量硫化铜,但当浸取温度在 120℃ 以上时,空气的存在与否,对浸取率无影响。

此外为了流程的需要,进行了(1)尾矿沉降速度实验,(2)水力旋流器处理尾矿矿浆

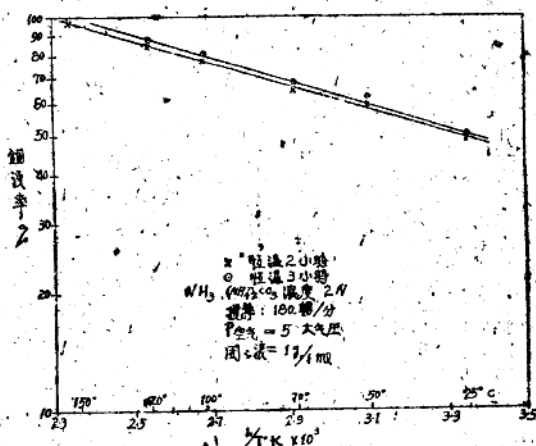


图 1 温度对浸取率的影响

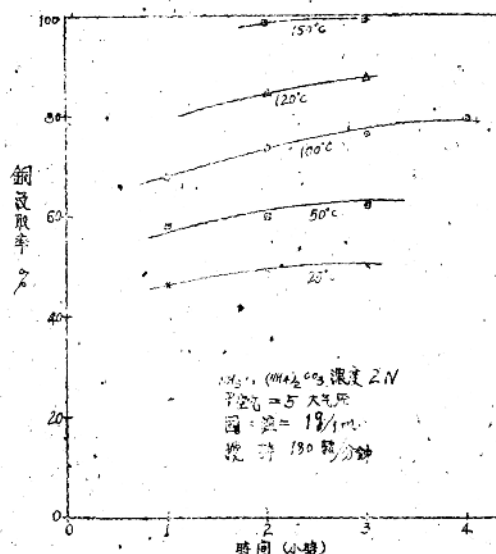


图2 浸取时间对铜矿尾矿浸取率的影响

实验, (3) 氨及铜离子在尾矿表面上的吸附实验, (4) 从氨液中回收氧化物的蒸馏实验。

沉降实验表明尾矿极易沉降到含水约 22% 的矿浆; 水力旋流器分离液固体的实验表明, 底流含水量在 23% 左右, 但固体回收量只有 75~78%。吸附实验证明尾矿表面吸附有极微量的氨及铜离子, 蒸馏实验表明在蒸馏过程中没有任何胶状物产生, 浸出液中的铜几乎可全部成黑色粉末沉淀析出。

四、流 程

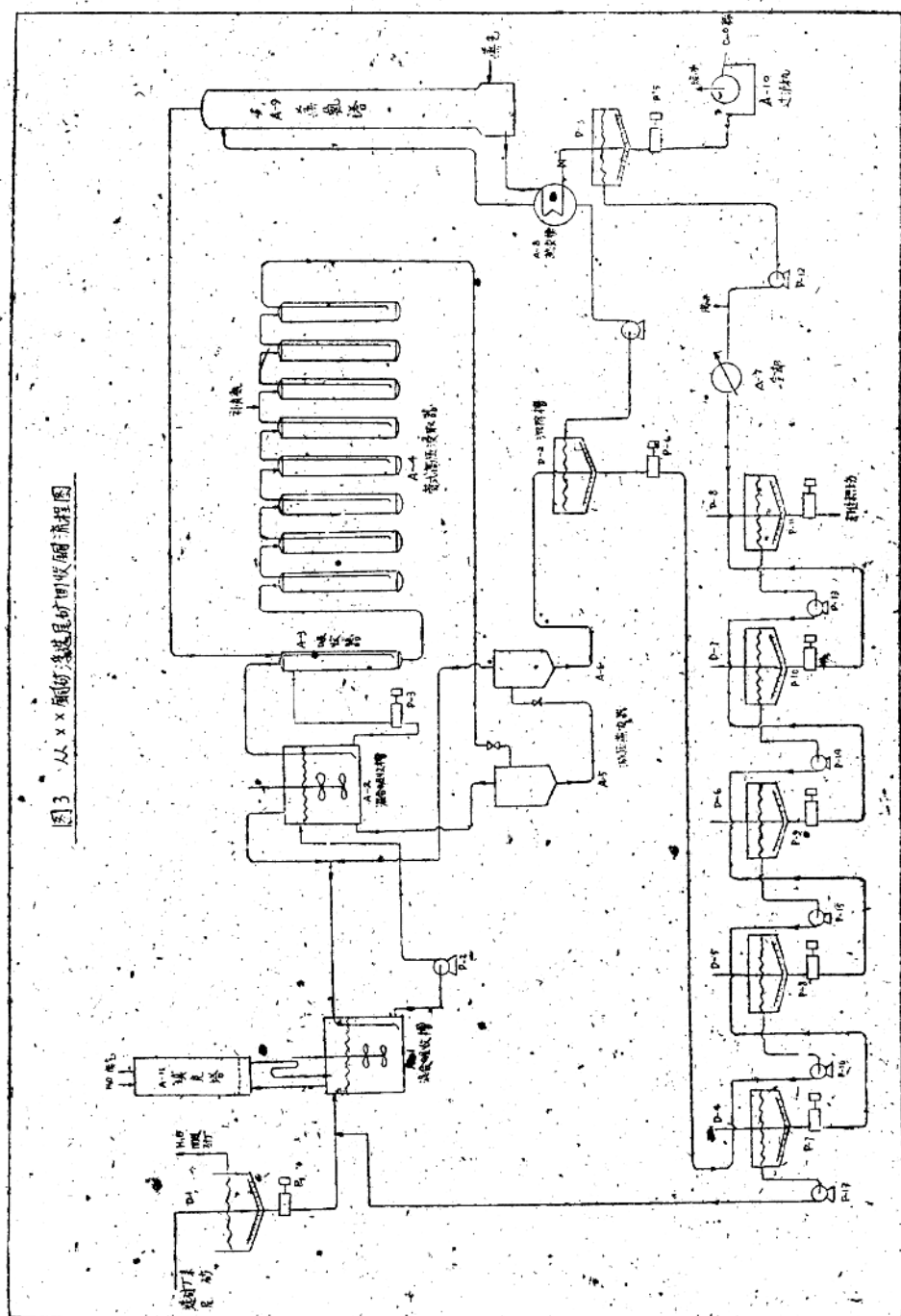
由小型实验结果经初步流程设计计算知, 年处理量为 500 万吨尾矿的一个湿法冶金厂, 若选用浸取温度为 120°C, 压力为 8 绝对大气压, 固液比为 1 克:1cc, 以 2 克当量浓度之 NH_4OH , 及 2 克当量浓度之碳酸铵(每升含 CO_2 44 克及 NH_3 68 克/升)为浸取剂, 经 3 小时后浸取率可达 85% 以上, 并考虑蒸馏及洗涤时部分铜的损失, 而以 83% 回收率来计算时, 则每年可从尾矿中回收的铜在 10000 吨左右, 其价值最低为 2600 万元, 根据这种情况, 设计出如图 3 所示的流程, 它不但可适用于现在处理的尾矿, 同时也适用于处理其他低品位的氧化性铜矿。

本流程共分成四个系统, 即配料及浸取系统; 热交换系统; 蒸氨系统; 及洗涤系统。兹分别叙述如下:

(1) 配料及浸取:

来自选矿厂的尾矿, 先经过几个直径为 30 米的沉降器 D—1, 除去大量的水, 然后送至混合吸收槽 A—1 在这里, 一方面使固液体均匀混合, 另一方面则吸收减压蒸发器 A—6 来的气体, 由于气体的溶解, 放出热量, 可使矿浆温度升至 60°C 左右, 将此 60°C 左右的矿浆, 用砂泵打入混合吸收槽 A—2 去, 槽内压力为 3 atm. 由于减压蒸发器 A—5 及经 A—3

图3 从X X 氨的透进尾回收流程图



吸收槽送来气体的导入,放出大量的热,可将矿浆温度升至 80°C 左右;然后再送至吸收器 A—3 回收蒸馏出来的 NH_3 及 CO_2 , 这里的压力在 8 atm 左右。由于蒸馏气体的溶解,矿浆温度已可达 120°C 左右,只需稍加热量维持温度,便可送至管式高压浸取器 A—4 去,器内压力为 8 atm , 温度为 120°C , 所用溶剂为氨及碳酸铵的混合溶液,其浓度各为 $2N$, 固液比为 $1:1$, 矿浆在浸取器内的停留时间为 3 小时。矿浆中的固体依靠矿浆在浸取器内具有一定的流速,而维持悬浮状态。在上述条件下反应,矿石中的铜,变成铜氨络离子而溶解。估计铜的浸取率可达 85% 以上。

(2) 热交换系统:

出浸取器 A—4 后的矿浆,进入减压蒸发器 A—5 在这里压力从 8 atm 降至 3.1 atm 左右,压力的降低,使矿浆中之部分 NH_3 , CO_2 及 H_2O 自行蒸发,于是矿浆的温度便从 120°C 降至 100°C 左右,蒸发的气体,通至混合吸收槽 A—2 去,矿浆则再进入减压蒸发器 A—6 去,在这里压力再次降低,从 3.1 atm 降至 1 atm 左右,由于压力的降低,矿浆温度可降至 80°C 左右,蒸发的气体则通至混合吸收槽 A—1 去,把 A—1, A—2, A—3, 分开,以及二次减压的原因,是为了更好地利用热量,避免 A—1 内温度过高,及降低填充塔 A—11 排去尾气中的含 NH_3 量而采用的,槽 A—2 内的压力为 3 atm , 是根据压缩比一般在 3 左右而选定的。

经 A—6 减压蒸发后的矿浆,送至沉降器 D—2 去,温度慢慢降低,同时进行固液分离。底流中所含液体约为固体量的 30% 送入洗滌系統去,而溢流则用泵送入蒸氨塔 A—9 去回收氧化铜,在进入蒸氨塔以前,先与蒸氨塔底部放出的液体在热交换器 A—8 中进行热交换,预计可将蒸馏液加热至 150°C 左右。

(3) 蒸氨系统:

来自热交换器 A—8 的铜氨液,在蒸氨塔的顶部加入,塔内压力为 $8-9\text{ atm}$, 蒸气从底部进入,塔内气液成逆流流动。加入之铜氨液受上升蒸气的加热作用后, NH_3 及 CO_2 便逸出。于是破坏了铜氨络离子的平衡。而生成 CuO 沉淀,蒸馏后残液中的含氨量按氨法制炼厂的經驗可达 0.006% 。所获 CuO 粉末可在 D—3 内沉降分离后,用泵送至过滤器 A—10 过滤,每小时处理 600 吨含铜 0.25% 尾矿的湿法冶金厂。每小时可回收氧化铜为 1.56 吨,折合铜为 1.25 吨/时,所得的氧化铜纯度尚高,可送至电解厂加入电解液电解,或者送至有关的火法炼铜厂炼铜。

蒸氨塔采用高压操作的原因,是为了利用来自蒸氨塔的气体的溶解热,以减少为维持浸取器所需浸取温度而消耗的蒸气量,如果采用常压操作,则蒸出气体必需用压缩机才能送交高压吸收及浸取器内,初步估计,压缩这部分气体所需之功率达 4000 千瓦以上,且使用二级压缩中间冷却时,会有大量水冷凝出来,并可能产生碳酸铵的结晶,操作上有很大困难,为此采用了高压操作,使蒸氨塔出来的气体,直接通入吸收器 A—3 去,以更好地利用气体的溶解热,采用高压操作不但省去了压缩机,而且估计节省的蒸气约在 70 吨/时左右。

(4) 洗滌系統:

经浸取后的矿浆,在沉降器 D—2 内进行澄清后,液体部分送至蒸氨系统,固体部分带着 30% 的铜氨液进入洗滌系統的沉降器 D—4 中进行洗滌。以回收其中的铜与氨。本流程采用 5 级洗滌,每级估计需要 5 个直径为 30 米的沉降器,洗水从最后一级 D—8 加

入, 是利用蒸氨塔底液去 CuO 粉末后作为洗水, 在 5 级洗滌系統中, 遵循逆流操作原理, 来洗滌固体所带的铜氨液。洗滌沉降器的温度, 保持在 55°C 左右, 因为温度太高, 密闭不好时, 氨的损失将会很大, 从物料衡算的结果看来, 每小时用 300 吨左右的洗水經 5 级洗滌后, 能使铜的浓度从 0.344% 降至 0.0136%, 氨的浓度从 4.71% 降至 0.194%, 这样如果按固体中含水量为 30% (干基) 計算, 則每小时随 600 吨殘渣而带走的铜約为 4.5 公斤, 氨为 0.35 吨左右, 洗滌所得之浓液, 則用泵 p-17 送至混合吸收槽 A-1, 系統中所损失的 NH_3 在高压浸取器中不断地补入以維持一定的氨浓度, 所损失之 CO_2 則由于矿石中 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ 的溶解, 不需要再补充。

五、結論及建議

(1) 按上述流程計算出的生产含 1 吨铜的氧化铜成本为 900 元, 若以 2600 元为含有一吨铜的氧化铜价格, 則所建議的工厂每年可得淨利潤 1800 万元左右, 并为国家增产了含 10000 吨铜的氧化铜, 且該厂的全部投資可在开工生产后一年內全部收回。

(2) 用氨及碳酸铵液作浸取剂, 在常压下可浸取尾矿中 50% 左右的铜, 但在高温高压下則浸取率可提高至 80% 以上, 例如在 150°C , 20 atm 左右可浸出铜 90% 以上。

(3) 小型沉降实验表明, 尾矿极易沉降至含水 23% 左右, 吸附实验表示尾矿上吸附有极少量的氨及铜离子。

(4) 建議对本流程的某些关键問題如高压蒸餾, NH_3 及 CO_2 的吸收, 矿浆的連續浸取及固液分离等, 作扩大实验, 并收集数据, 作为大厂設計时更可靠的基础。

(5) 由于缺乏 NH_3 — CO_2 — H_2O 在高压下的热力学数据, 所設計的流程可能不够精确, 建議收集并測定这个系統的平衡数据。

(6) 建議收集有关該系統的材料腐蝕数据, 作为大厂設計时的依据。