

低品位氧化銅矿及混合銅矿的 直接湿法冶金

中国科学院化工冶金研究所

1960年4月

低品位氧化銅矿及混合銅矿的直接湿法冶金

摘 要

我国銅矿資源多为低品位氧化銅矿及混合銅矿，脉石碱性高，浮选采收率低，某銅矿即其一例。該銅矿的氧化矿、混合矿以及其他几地的类似的銅矿通入压缩空气，在100—120℃左右用氨浸取即可使銅浸出90%以上。根据前述拟議中的尾矿氨浸取生产过程的估算看来，对此类矿石直接采用氨法浸取較先选矿而后冶炼（或同时氨浸取处理尾矿）的方案回收率高、成本低，技术上先进。

一、前 言

我国的銅矿大部分都是低品位氧化矿，此外也有部分的硫化矿及混合矿。五八年大搞地方工业的时候，在各省勘探及开采的銅矿中也有很多氧化矿。在这些矿石中的金属矿物又多交代于石灰岩中，构成脉石的矿物主要是碳酸盐。根据几种矿区的选矿实验结果看来，氧化矿的选收率均不高，混合矿的选收率虽然高一些，但也很难达到80%。整个說来构成我国銅矿主要資源的低品位氧化矿及混合矿采用先浮选而后冶炼精矿的生产过程的总回收率較低，冶炼上也有一定困难，不能达到满意的技术经济指标。

为了解决这个问题，目前已經有了一个比較成功的方案，即选矿，后用加压氨浸取湿法处理尾矿的联合流程，已可使总回收率达到88%以上。但是这样的流程过于复杂。为使流程簡化并能达到满意的指标起見，本报告討論对碱性脉石的氧化矿及混合矿采用加压氨浸直接湿法冶金的可能性問題。

实验包括两个部分：一、某矿区的氧化矿；二、某矿区的混合矿（硫化氧化矿）。

二、矿石的性质

1. 氧化矿：

表一 氧化矿的化学全分析結果

化合物	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	灼 減			
%	18.95	1.59	24.13	15.70	35.2			
元素	Ti	Cu	Pb	Sn	Co	Ni	Cv	Mn
%	0.048	0.725	0.02	0.03	0.001	0.001	0.0015	0.305
元素	S	P	Se	Fe	F	—	An	Ag
%	0.06	痕	0.0001	0.917	痕	克/吨	0.00	3.49

表二 氧化矿的合理分析结果

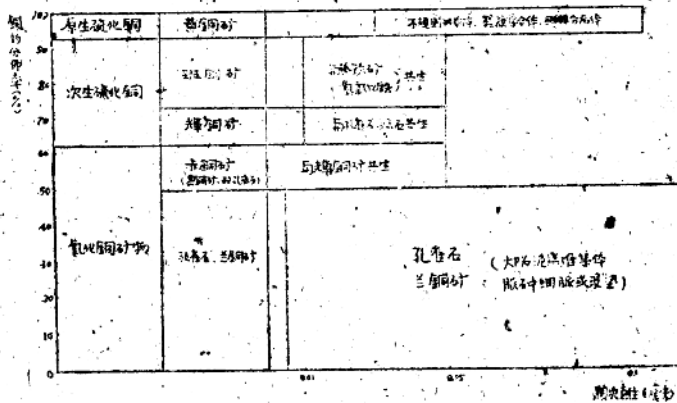
	品位 %	分布率 %
氧化铜	0.49	73.1
次生硫化铜	0.15	23.9
原生硫化铜	0.02	3.0
总铜	0.67	100

氧化矿的嵌布特性及铜矿物的组成如图 1, 其物理性质如表三。

表三 氧化矿的物理性质

水分	假比重	真比重	普氏硬度
1—2	1.8	2.76	5—9

图 1. 矿床氧化铜矿的矿物组成柱状图



2. 混合矿:

表四 光谱分析结果

大量元素	Fe, Cu, Si, Al, Mn, Mg, Ca.
少量元素	Zn, Na.
痕量元素	Mo, Ti, V.

表五 化学全分析

元素或化合物	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Cu	S
%	1.78	8.00	40.8	7.245	11.14	1.00	0.48

表六 物相分析结果

	品位 %	分布率 %
氧化铜	0.3913	39.4
次生硫化铜	0.4536	45.4
原生硫化铜	0.1489	15.2
总铜	0.994	100.0

矿石的矿相鑑定如下:

主要矿物: 斑銅矿、輝銅矿、少量黃銅矿。

次生矿物: 孔雀石、矽孔雀石。

其他矿物: 极少量黃鉄矿、褐鉄矿等。

脉石矿物: 石英、方解石及少量綠泥石、絹云母等(白云質石灰岩)

矿物嵌布特性如下:

斑銅矿多呈細脉出現,并經常与黃銅矿共生,并与輝銅矿交代,也有呈細小顆粒浸染于脉石中。輝銅矿呈星散状或网状分布,并与斑銅矿及黃銅矿交代,并呈集合体出現。黃銅矿多与斑銅矿共生,并部分形成固溶体:有时也与孔雀石共生,黃銅矿多呈細脉存在,有时也以細小顆粒分布于脉石中。孔雀石与矽孔雀石及褐鉄矿共生,有时也与黃銅矿、輝銅矿共生,孔雀石及矽孔雀石多成胶状构造、褐鉄矿则多成交錯构造。

三、实验方法

氧化矿的大部分实验是在攪拌的高压釜内进行的。低温实验則在水銀密封的三口瓶内进行,亦采用机械攪拌。高压釜共三种性能如表7。

表七 高压釜的性能及主要尺寸

釜号	公称容积 升	有效容积 升	直径 m.m.	深度 m.m.	釜壁材料	攪拌型式	加热方式	其他特点
I	2	1.9	140	150	衬不銹鋼	二厨螺旋浆	直接电热	
II	2	2.2	105	310	不銹鋼	錘式	直接电热	
III	5	4.76	123	437	不銹鋼	电磁上下往复攪拌	間接电热	内有冷却蛇管温度自动控制

三口瓶采用1000及500毫升两种、攪拌用玻璃螺旋浆叶,浆叶直径20—25毫米。实验时按实验要求的溶剂浓度、液固比加入高压釜有效容积的1/2—2/3左右,盖好釜盖、試压、通入所需要的空气,开始升温、并开始攪拌,达到預定的温度后即算恆温开始,按求每隔一定的时间取样一次。作滿預定的恆温时间后即降温并停止攪拌,温度降到40℃以下后即打开釜盖取溶液样另行分析,残渣洗滌过滤分析其中的含銅量。

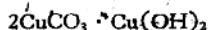
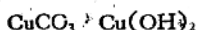
混合矿所有的实验均是在I号高压釜内进行的,实验方法亦与氧化矿基本相同,但在升温期间,并不攪拌,此外、大部分实验中均不取样,对此类实验都是在开釜后将所有溶液稀释到一定体积。分析其中銅离子浓度及残渣含銅量,从而求出浸取率。

四、实验結果及討論

首先应该对浸取过程的化学反应机理作一番討論,按这两种銅矿物的矿相鑑定来看,其中存在的銅矿物有下列几种形式:

(按含量高低排列)

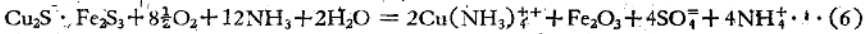
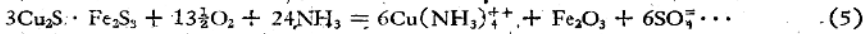
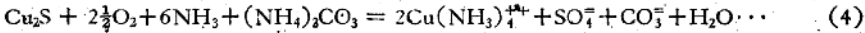
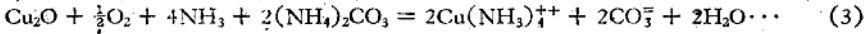
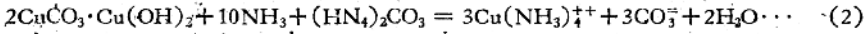
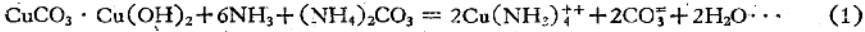
孔雀石
藍銅矿



斑銅矿	$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$
輝銅矿	Cu_2S
黃銅矿	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$
赤銅矿	Cu_2O

另有微量黑銅矿,自然銅、銅兰等只不过 1% 左右,故不必再予討論。

上述各种化合物在 NH_3 及 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的溶液里溶解时的反应如下:



根据上述 6 个反应方程式看来,給我們如下几点启示:

(1) 氧化銅类的銅矿物溶解时不需要再补氧化剂(或空气);溶解时除氨作浸取剂外还需要有 NH_4^+ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作浸取剂以維持溶液的 pH 值。

(2) 对硫化銅类的銅矿物而言,溶解时必需給以足够的氧气。

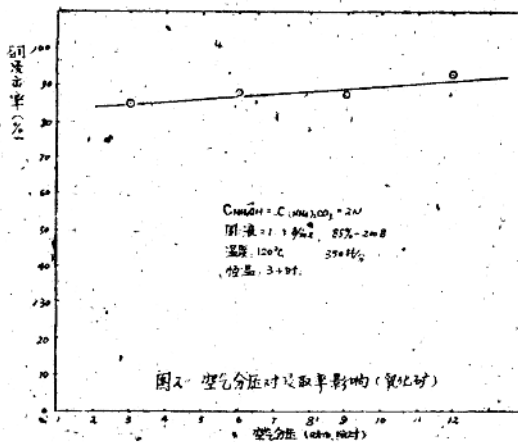
(3) 根据上述几种銅矿物的化学性质控制浸取率提高的反应,应是(3)(4)(5)(6)等几个反应,在这些反应中由于必须有氧气参加而使反应速度較慢,从嵌布性质来看,硫化矿物的粒度也比較細小,因此,要想使浸取率达到 90% 以上时,主要的困难便集中在硫化物上,这一点,无论对氧化矿或混合矿而言都是一样的。

(4) 从化学的物相分析及矿相鑑定来看,在氧化銅矿中大部分是所謂自由氧化銅,小部分是結合性氧化銅;在硫化銅矿物中大部分是活性硫化銅小部分是惰性硫化銅。結合性氧化銅及惰性硫化銅可能都比較难浸取。这就是說在浸取的后期,难浸取的銅矿物一部分是硫化銅,也有一部分氧化銅。

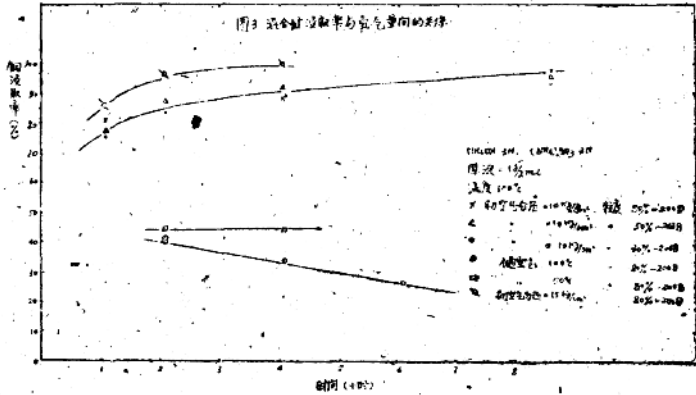
关于上述各反应的机构問題,目前还没有可靠的資料可供参考。

下面分述各因素对浸取率影响的实验結果

(一) 空气分压对浸取率的影响:一实验中采用的氧化剂为空气,根据图 2 可知,提高空

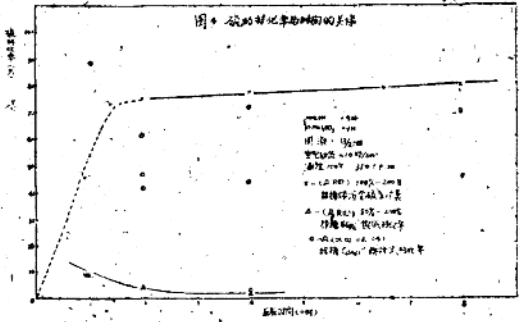


气的分压可使浸取率有一些提高。例如当空气分压由 3 atm 增加到 12 atm 时，浸取率提高 10 % 左右，图 3 代表通空气与不通空气时混合矿的浸取率与时间的关系，当不通空气时溶液中的含铜量随时间的变化浸取率达到一最高值后即转而下降，这可能是几种原因造成的，一是由于已溶解的铜离子与溶液中的低价硫化物或矿石中未溶解的硫发生了氧化还原反应，而使铜离子被还原成金属铜。另一种可能是在还原气氛下铜离子与高压



釜壁发生了置换反应,这种现象在研究钢材腐蚀的实验中已有发现。第三种可能是高温下溶液中已生成的低价的多硫酸根随时间的延长而水解,产生 SO_4^{2-} 及 S^{2-} , 并因而引起 CuS 重新沉淀出来。对于这些方面将在今后作详细的研究。

从硫的溶解率以及硫在溶液中所呈状态来看,硫在溶液中最初呈低价状态,而后氧化为 SO_4^{2-} , 关于硫的浸出率及溶液中低价硫含量与时间的关系如图 4, 硫的浸出率最终达 80 % 左右。关于硫的浸出与转化问题还没有作详尽的研究,准备在今后重点研究。比较图 2, 3 可知,前期铜比硫浸出速度要快,但在 2 小时以后浸出速度都同样地缓慢下来,此时溶液中的硫逐渐由低价态完全氧化成高价态。



(二) 温度影响: 对混合矿而言,在不通空气的情况下,温度高低对铜的浸取率没有明显的影响,这可以根据图 2 的结果中看出,由于温度的提高铜的氧化能力提高后,反而使溶液中铜含量随时间延长而下降。

在通入压缩空气的实验中,在反应前期,温度高低有很显著的影响。图 5 所示,随着时间的延长即使在 80 °C 左右也可以使浸取率提高至 80 % 以上,看来,只要时间稍作延

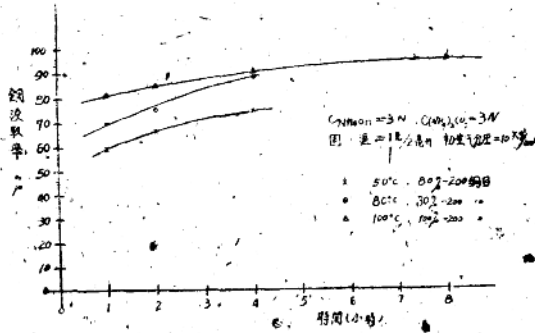


图3 铜浸取率与时间的关系 (混合矿)

长,在80°C左右反应也有可能使浸取率维持在80—90%的范围。

对氧化矿来说:在通入压缩空气的情况下提高温度可使浸取率提高,但其影响并不太显著。如图6所示。

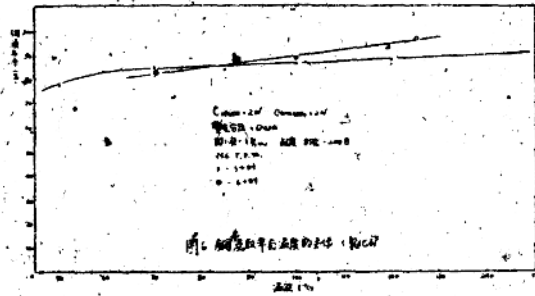


图4 铜浸取率与时间的关系 (氧化矿)

(三)浸取剂浓度的影响,无论对氧化矿或混合矿而言,氨及碳酸铵的浓度并不要求太高,达到某一浓度后,再提高浓度则对浸取率几乎不再发生影响。对氧化矿来说,浸取剂采用 $C_{NH_4OH} = 2N$, $C_{(NH_4)_2CO_3} = 2N$;对混合矿来说则采用 $C_{NH_4OH} = 3N$, $C_{(NH_4)_2CO_3} = 3N$ 比较适宜。 $(NH_4)_2CO_3$ 浓度过高反而使浸取率降低,关于 NH_3 、 $(NH_4)_2CO_3$ 及总氨浓度对浸取剂的影响见图7、8、9。

(四)粒度大小的影响:根据氧化矿的实验结果,颗粒粒度由20%—200目~90%—200目之间,3小时的实验看出。粒度在上述范围内改变对浸取率并无明显的影响,均在90±5%左右波动,同样,根据图3的结果,亦可对混合矿而言,粒度在30—100%—200

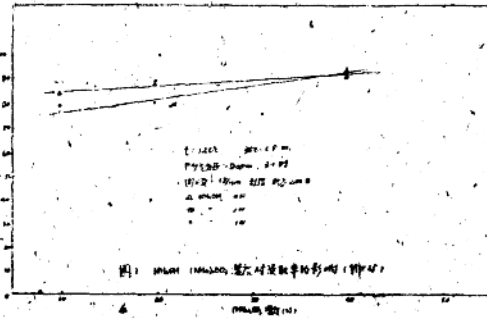
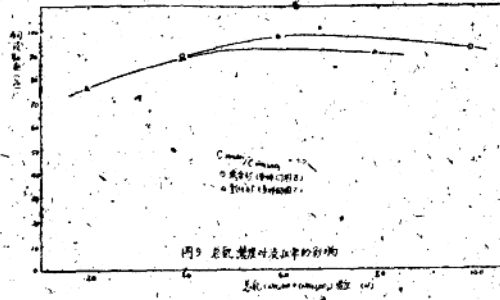
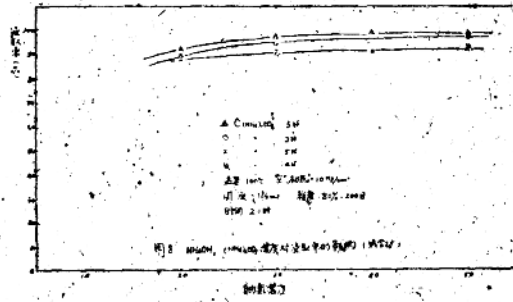


图5 NH_4OH 、 $(NH_4)_2CO_3$ 浓度对浸取率的影响 (氧化矿)



目間变动时亦对浸取率无明显的影响。对这两种矿样来说 95% 以上均为小于 0.5 mm 的颗粒。铜在不同大小的颗粒内的分布没有太悬殊的差别。目前对于浸取后残渣内铜的分布及硫的分布还没有作详尽的研究,因此还不能得出更有意义的结论。

(五) 搅拌速度及固液比的影响: 根据氧化矿的实验结果, 在 120°C 空气分压为 8 大气压, NH₃ 及 (NH₄)₂CO₃ 浓度为 2N 时, 在 1 号高压釜内转速为 350 转/分时浸取率可达 92.5%, 而在转速为 180 转/分时则只有 87%。固体量对液体的量增大也会使浸取率下降, 例如当温度为 120°C, 氨及碳酸铵为 2N 恒温 3 小时, 当固液比分别为 0.75:1, 1:1, 1:5 时, 浸取率分别为 76%, 90% 及 93%。固体含量过高时会使搅拌效果不好, 最终铜离子浓度增高, 相应的也要求较高的浸取剂浓度。一般选择固液比 1:1 克/毫升比较适宜。搅拌速度则至少必须造成良好的悬浮状态。

五、結 論

根据实验结果, 对采用浮选而回收率不高的含碱性脉石的低品位氧化铜矿及混合铜矿, 可应用加压直接氨法浸取, 当温度在 100—120°C 左右 2 小时回收率可到 90% 以上 (残渣含铜低于 0.08%)。此法当较先经浮选然后以火法处理精矿, 及高压氨法处理尾矿更为简单而经济。目前即将根据实验结果对直接湿法处理氧化铜矿及混合铜矿, 进行流程设计及经济核算。