

文章编号: 1005-7854(2008)04-0055-03

高钙镁难选氧化铜矿处理技术的进展

方建军¹, 李艺芬², 张文彬¹

(1. 昆明理工大学, 昆明 650093; 2. 云南金沙矿业股份有限公司, 昆明 654100)

摘 要: 本文通过云南东川汤丹氧化铜矿石处理方案的全面回顾和分析, 给出了今后高效开发利用类似矿石的处理方法。

关键词: 氧化铜矿; 浮选; 氨浸; 联合流程

中图分类号: TF811 **文献标识码:** A

ADVANCE ON TREATMENT TECHNOLOGY FOR REFRACTORY OXIDIZED COPPER ORES WITH GANGUES CONTAINING HIGH CALCIUM AND MAGNESIUM

FANG Jian-jun¹, LI Yi-fen², ZHANG Wen-bin¹

(1. Kunming University of Science & Technology, Kunming 650093, China;

2. Yunnan Jinsha Mining Co. Ltd, Kunming 654100, China)

ABSTRACT: Various treating schemes for the Tangdan oxidized copper ores at Dongchuan, Yunnan province, are reviewed and analyzed, and the reasonable method of effective exploitation and utilization for this kind of ores is put forward in this paper.

KEY WORDS: oxidized copper ore; flotation; ammonium leaching; combined flowsheet

汤丹铜矿位于云南省昆明市东川区境内, 是我国最早发现的大型氧化铜矿床之一, 是具有高碱性脉石的难选氧化铜矿。铜平均品位为 0.64%, 氧化率在 70% 以上, 结合率 25% 左右, 矿石中碱性脉石含量很高 ($\text{CaO} + \text{MgO} > 40\%$)。氧化铜矿物以孔雀石为主, 硅孔雀石次之; 硫化铜矿物以次生硫化铜矿物为主 (如蓝辉铜矿、辉铜矿和斑铜矿等), 原生硫化铜矿物 (主要是黄铜矿) 次之。这些铜矿物以微细网脉状或极细粒浸染状嵌布在脉石中, 从而给矿石的处理造成很大的困难。

从 1956 年开始对汤丹氧化铜矿处理方案进行试验研究, 先后参加的单位有前苏联列宁格勒选矿研究设计院、前苏联莫斯科有色金属研究院、前苏联

乌拉尔选矿研究设计院、北京矿冶研究总院、北京有色金属设计总院、中国科学院化工冶金研究所、昆明冶金研究所、昆明冶金设计院、东川矿务局科研所和昆明理工大学等。到目前为止, 进行过试验研究的处理方案有全浮选流程、浮选-中矿氨浸流程、浮选-尾矿氨浸流程、原矿氨浸流程、氨浸硫化沉淀-浮选流程、水热硫化沉淀-浮选流程、原矿氨浸-萃取-电积流程、原矿浮选-精矿氨浸-萃取-电积-渣浮选流程、原矿浮选-精矿焙烧-氨浸-萃取-电积-渣浮选流程、原矿浮选-精矿活化酸浸-双向电积-渣浮选流程和原矿氨浸-萃取-电积-渣浮选流程。

1 全浮选

东川汤丹难选氧化铜矿浮选采用两粗、两精、一扫浮选流程, 浮选药剂以硫化钠作硫化剂, 黄药作捕收剂, 松油作起泡剂, 获得的浮选指标低。为提高氧

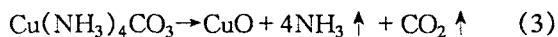
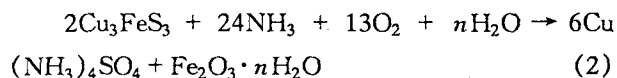
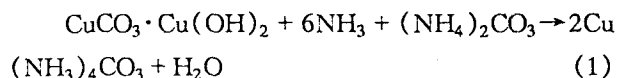
收稿日期: 2007-12-03

作者简介: 方建军, 高级工程师, 在职博士研究生, 主要研究方向为有色金属矿选矿和湿法冶金。

化铜和连生体的回收率,消除矿泥对浮选的不良影响,进行了浮选新药剂的研究,如捕收剂氧肟酸及其钠盐、咪唑、Y-89、AM-89、J-622、SS-44以及活化剂硫酸铵、磷酸乙二胺盐、CA-943和HL-88等等,取得了不同程度的效果。

2 原矿氨浸

原矿氨浸提铜工艺在东川是最早进行试验的湿法提铜工艺。其过程是将原矿破碎后与固液分离所得的含铜、 NH_3 、 CO_2 的稀液一起磨至 -0.074mm 占55%,矿浆液固比为1:1,经吸收塔吸收 NH_3 和 CO_2 ,并在高压釜内于 120°C 和 980kPa 条件下把氧化铜和少量硫化铜转化为铜氨溶液,再把铜氨溶液在 140°C 条件下蒸馏,获得氧化铜粉产品。该工艺处理汤丹氧化铜矿的半工业试验理论回收率可达88%。化学反应如下:



该工艺处理汤丹氧化铜矿石存在的主要问题:一是氧化铜结疤。原生的氧化铜微粒有很大表面积和自由能,在水溶液中类似胶体不易聚结,在蒸氨过程中,当与固体器壁表面接触时就粘团结疤;二是高温高压操作,设备磨蚀严重;三是固液分离工序庞大,工艺复杂,漏、满、跑现象严重,流程金属损失大,特别是对于处理低品位的氧化铜矿,全氨浸流程在经济上更难以承受。1994~1995年,东川矿务局科研所利用此工艺处理原矿含铜3%的汤丹氧化铜矿石生产氧化铜粉产品,日处理100t原矿,年累计实际回收率只有45%~50%。

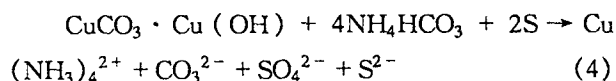
3 浮选—中矿、尾矿氨浸

中矿氨浸试验理论回收率比全浮选提高8.45%~14%,尾矿氨浸试验理论回收率比全浮选提高23.6%~39.3%,但由于该工艺仍然存在原矿氨浸遇到过的技术问题,又增加了浮选工序,使工艺更加复杂,因此,这一方案很快就被放弃。

4 氨浸硫化沉淀—浮选

为了解决原矿氨浸存在的技术问题,简化工艺,把原矿氨浸工艺中固液分离和铜氨溶液蒸馏工序去掉,将硫磺粉加入矿浆进行反应生成硫化铜,再浮选

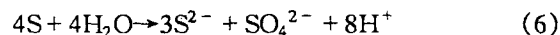
获得铜精矿。其工艺条件是: -0.074mm 占90%的矿浆与1.7倍理论含铜量的硫磺粉混合,在 $[\text{NH}_3] + [\text{CO}_2]$ 为 $1.83 + 0.68(\text{M})$,温度 $130 \sim 140^\circ\text{C}$,压力 $0.71 \sim 0.75\text{MPa}$,浸出反应时间2~3h条件下,氧化铜矿物就转化为硫化铜颗粒,化学反应如下:



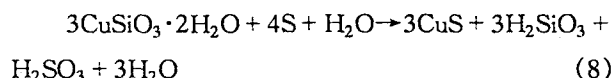
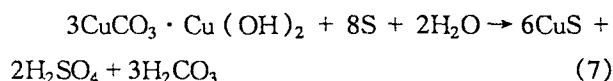
处理后的物料物相分析结果表明:氧化铜矿中88%~93%已转化为硫化铜。其中结合氧化铜的转化率为84%~88%。1994年12月最后一次100t/a扩大工业试验获得的技术指标是铜精矿品位30.85%,铜回收率86.64%。尽管该工艺技术指标理想,但仍然存在蒸氨设备不过关,管道、闸阀磨蚀严重以及能耗高等问题,未能产业化生产。

5 水热硫化—浮选

水热硫化—浮选是在常规浮选的基础上强化了矿石的预处理——预先硫化过程,并在温水中浮选。矿浆与硫磺粉混合(少量添加液氨作为添加剂),在温度 180°C ,压力 $0.6 \sim 1.0\text{MPa}$ 条件下元素硫由歧化反应生成 S^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,并与氧化铜发生硫化反应,使氧化铜颗粒表面乃至整个颗粒内部转化成新生的疏水性强的“人工硫化铜”。水热硫化处理后的物料,镜下可以明显地看到硫化反应首先在氧化铜表面发生,并由表及里逐渐深入到矿物内部。充分解离的细小氧化铜矿物颗粒完全转化为硫化铜;颗粒大者则在表面生成相当厚的一层铜兰。X射线衍射分析较大颗粒,鉴定其中矿物组成为铜兰、白云石、少量石膏和石英。反应式为:



反应式中 S^{2-} 包括 HS^- 、 H_2S 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。其中 S^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 分子比约等于2。孔雀石和硅孔雀石的水热硫化反应式如下:



1994年12月最后一次100t/a扩大工业试验获得的技术指标是铜精矿品位22.26%,铜回收率81.22%。存在的问题:高压釜的端面密封及维修保养困难,管道、闸阀磨蚀严重,硫化温度对浮选指标影响大,能耗高,难于实现规模化的工业生产。

6 氨浸—萃取—电积工艺

为了解决氨浸工艺中铜氨溶液蒸馏时蒸馏塔的结疤问题,20世纪90年代提出了氨浸—萃取—电积流程。氨浸—萃取—电积工艺是将原矿氨浸得到的铜氨溶液,通过萃取方法将 Cu^{2+} 转换到有机相中,再用硫酸反萃,最后电积得到电解铜。研究发现,氨性萃取剂Lix54能够很好地从铜氨溶液中把 Cu^{2+} 萃取到有机相中,并能用硫酸溶液很好地反萃。1990年10月进行的5t/d规模的试验,氨浸阶段铜浸出回收率为75.64%,浸渣铜浮选对原矿回收率为10.63%,萃取段铜回收率可达到98.5%,反萃富铜液进行电积,获电积铜纯度 $\geq 99.95\%$,电解铜质量为一等,全流程理论铜回收率83.95%。

该工艺避免了铜氨溶液蒸馏,特点是流程简单,能耗低,产品为电积铜。但是该工艺仍然没有解决加温加压浸出所带来的能耗高及设备等方面的问题。因此,对低品位原矿的处理,很难获得良好的经济效益。

7 原矿浮选—精矿焙烧—氨浸—萃取—电积—渣浮选

由于汤丹氧化铜矿石浮选生产的铜精矿含铜(15%~16%)含硫(3%~4%)低,含钙镁高,火法冶炼较难处理。因此,1995东川矿务局和北京矿冶研究总院联合,提出用精矿焙烧—氨浸—萃取—电积—渣浮选的流程来处理汤丹氧化铜矿石浮选生产的铜精矿。

铜精矿经过焙烧,将硫化铜转变成氧化物或硫酸盐,然后经氨浸,使铜和氨形成络合物进入溶液,然后经萃取和电积,获得电积铜。试验证明,该流程处理东川汤丹铜精矿,小型试验能获得92%以上的浸出率,用Lix54—100从氨性溶液中萃取铜,可获得99%以上的萃取回收率。500t/a电积铜规模的工业试验只能达到75%左右的浸出率,而浸渣不能浮选回收。全流程对原矿的铜回收率只有48%左右。因此,经济上难以立足,未能实现产业应用。

8 原矿常温常压氨浸—萃取—电积—渣浮选

汤丹氧化铜矿处理方法近50年的研究实践证明,以高温高压强化浸出为特点的传统氨浸及其联合工艺处理汤丹氧化铜矿,在操作上和经济上都难以过关。2003年,铜价低迷期间,汤丹氧化铜常规浮选生产的选矿回收率只有58%~63%,企业只能选择

性开采氧化率比较低(在20%左右),品位 $>1\%$ 的硫化矿进行生产,大量氧化矿不能得到利用。于是,本文作者提出了原矿常温常压氨浸—萃取—电积—渣浮选联合新工艺处理汤丹氧化铜矿。既兼顾了氨浸和浮选的优点,又避免了高温高压过程。小型试验全流程综合回收率达到80%~85%;工业试验全流程综合回收率达到75%~80%。远远高于生产上采用的全浮选流程。采用该新流程2005年建成投产的1500t/d原矿处理能力的工业示范厂,运行至今,已连续稳定生产20个月,全流程累计综合回收率75.32%,经济效益良好。终于走出了经济有效、大规模地处理高钙镁难选氧化铜矿的成功之路。

9 结论

(1)汤丹氧化铜矿处理方法的研究和生产实践证明:单一浮选流程无法获得较高的铜回收率;以高温高压强化浸出为特点的传统氨浸湿冶金法,在操作上和经济上都难以过关。

(2)原矿常温常压氨浸—萃取—电积—渣浮选联合新工艺具有更好的可操作性和经济性,实现了规模化生产。

参考文献:

- [1] 王荣生,张文彬,徐晓军. 东川汤丹难选氧化铜矿石的选冶处理方法的研究现状[J]. 国外金属矿选矿,1998(4):16-18.
- [2] 杨耀宗,王宗荣,金继祥. 处理难选氧化铜矿石新工艺—氨浸硫化沉淀浮选法和水热硫化浮选法的研究[J]. 云南冶金,1989(1):18-20,46.
- [3] 钱荣耀. 水热硫化法及氨浸硫化沉淀法处理氧化铜矿石过程中铜物相及矿相研究[J]. 云南冶金,1990(6):24-26.
- [4] 北京矿冶研究总院,东川矿务局. 东川氧化铜矿采取加压氨浸—萃取—电积工艺生产电解铜半工业试验(综合报告)[R]. 北京:北京矿冶研究总院,1991.
- [5] 金继祥. 东川汤丹难选氧化铜矿石新工艺试验进展[J]. 云南冶金,1997(26):22-30.
- [6] 金继祥,张如仙. 难选氧化铜矿处理工艺研究及经济评估[J]. 云南冶金,1995(3):21-28.
- [7] 张振健. 汤丹铜精矿焙烧—氨浸—萃取电积新工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分),1999(4):16-20.
- [8] 尹才研,蒋训雄,李新财. 用活化浸出工艺从低品位氧化铜矿中回收铜[J]. 有色金属,1996,48(2):54-60.
- [9] 东川矿务局中心试验所. 1954~1973,东川汤丹氧化铜矿处理方案和物质组成的研究总结报告[R]. 昆明:云南金沙矿业股份有限公司科研所,1975.
- [10] 昆明瑞源巨冶金有限公司. 昆明瑞源巨冶金有限公司生产统计报表(2006.1~2007.8)[R]. 昆明:昆明瑞源巨冶金有限公司,2007.
- [11] 方建军. 昆明瑞源巨冶金有限公司2500吨/年电积铜方案可行性研究报告[R]. 昆明:昆明瑞源巨冶金有限公司,2004.