

黄铜矿环境无污染低温氯化新工艺

付念新¹, 岩崎巖², 玉川建雄³, 小林幹男³

(1. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004;

2. Natural Resources Research Institute, University of Minnesota, Coleraine MN 55722, USA;

3. 日本产业技术综合研究所环境管理技术研究部门, 茨城 筑波市 305-8569, 日本)

摘 要: 研究了流化床反应器低温氯化黄铜矿过程, 考察了氯气供给量、温度和物料粒度对氯化行为、物料流动状况及反应产物的影响。结果表明, 为使黄铜矿充分氯化, 氯气需适当过量; 排气氯浓度不应超过 0.015%, 以避免 S_2Cl_2 及 $FeCl_3$ 挥发较多; 提高温度可有效降低产物的硫含量, 较佳温度为 270 °C, 硫含量可降至 2%~3%; 物料粘结是温度过高、低熔点共晶软熔所致; 物料粒度较大(147~208 μm)有利于流化床呈稳定流动状态。在二段氯化实验中, 下段反应器排出的氯气和 S_2Cl_2 在上段中消耗于黄铜矿氯化, 最佳操作条件下(下段温度 270 °C 且排气残氯浓度不超过 0.015%, 上段温度 250~270 °C), 可得到硫含量平均 2.8% 的充分氯化产物, 系统可连续、顺畅工作。

关键词: 黄铜矿; 低温氯化; 物料粘结; 流化床

中图分类号: TF111.19

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2008)03-0535-05

1 前言

目前火法炼铜仍占铜生产的主导地位, 特别是以黄铜矿为主的硫化矿, 传统的“熔炼-吹炼-精炼-电解”工艺依然是合理选择, 这是由于火法工艺具有高温反应快、设备处理能力大、金属富集程度高等特点, 然而, 无法回避有害烟尘(SO_2)污染及处理费用高的缺点。随着对环保要求越来越严格, 对传统技术必须进行革新。迄今已提出湿法处理黄铜矿等一次硫化精矿的多种方法, 主要有硫酸、细菌和氨浸出等^[1-6], 但由于浸出速度和效率不高, 尚未实用化。虽然氯化盐或过硫酸氨溶液浸出黄铜矿有反应速度快、回收单质硫等优点^[7-9], 但因共存铁同时溶出, 以氢氧化物胶体存在, 难滤除, 仅得到低等级粗铜粉。尽管与溶剂萃取净化工序结合可得到高纯铜粉, 但仍存在滤渣混硫和浸出液含较多铁离子等问题。

黄铜矿氯化工艺是避免上述问题的可选方案, 近年来受到冶金工作者的极大关注。该工艺黄铜矿先气相氯化, 再选择性氧化, 回收单质硫, 产物氯化铜经水溶液浸出与氧化铁分离、净化, 最后电积提铜。对黄铜矿氯化反应动力学和机理已进行了研究, Jena 等^[10]、Kanari 等^[11]和 Kumar 等^[12]通过热重分析研究了黄铜矿在 25~550 °C 的氯化行为, 考察了各因素对反应速度的影响, 计算了表观活化能, 分析了反应机理。Olsen 等^[13]研究了黄铜矿于 550~650 °C 的氯化过程, 96% 以上的 $CuFeS_2$ 转化为铜和铁的氯化物及元素硫, 铜和铁的价态

与温度和氯气流量相关。尽管如此, 目前尚未见黄铜矿氯化工艺产业化的报道, 原因是氯化过程易发生物料粘结, 引起流化床工作状态恶化, 难以连续运行。Smith 等^[14]的研究表明, 黄铜矿在 200~300 °C 仍易于氯化, 物料粘结问题有望克服, 只是氯气过量时生成二氯化二硫(S_2Cl_2)而不是单质硫。由此玉川建雄等^[15]提出三段流化床处理黄铜矿新工艺, 即低温氯化、 S_2Cl_2 向单质硫转化以及选择性氧化。本工作主要对低温氯化及 S_2Cl_2 转化过程进行研究, 考察氯气供给量、温度和物料粒度等因素对氯化行为的影响, 分析物料粘结的根本原因, 研究连续氯化过程各因素对物料流动状况、氯化行为及产物的影响, 优化流化床运行操作条件。

2 实验

2.1 材料

原料黄铜矿精矿的化学成分由 X 射线荧光分析确定, 结果见表 1。矿物组成由 X 射线衍射确定, 主要为黄铜矿($CuFeS_2$), 还有微量黄铁矿(FeS_2)。磨矿至小于 104 μm , 以 2% 糖浆作粘结剂造粒并筛分至所用粒度, 于 105 °C 炉内烘干 8 h。多数实验所用物料粒度为 147~208 μm , 粒度 104~147 μm 的物料用于比较实验。

表 1 黄铜矿精矿化学组成

Fe	Cu	S	Zn	Ni	Cd	Pb	As
23.74	28.80	30.22	0.34	<0.001	0.001	0.05	0.007
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	MnO	
10.14	0.12	2.47	0.66	0.57	0.20	0.08	

收稿日期: 2007-12-20, 修回日期: 2008-03-10

作者简介: 付念新(1960-), 男, 吉林省辽源市人, 博士, 副教授, 从事提取冶金新工艺研究, E-mail: funx@smm.neu.edu.cn.

2.2 实验装置

如图1所示,流化床反应器(直径50 mm、高235 mm、底部呈30°锥形)由耐热玻璃制成,上部法兰与同质上盖接合,氧化锆小球(持料球)置于锥形底部,保持物料在反应器内,也起分配反应器内气体的作用。上盖装排气管、给料管和镍铬-镍硅热电偶保护管,反应器锥面一侧有排料管。反应器由对开式电阻炉加热,控温仪控温。排气管连耐热玻璃集尘器,再连4根玻璃冷凝管(直径35 mm,长450 mm),内充短细玻璃管作介质。

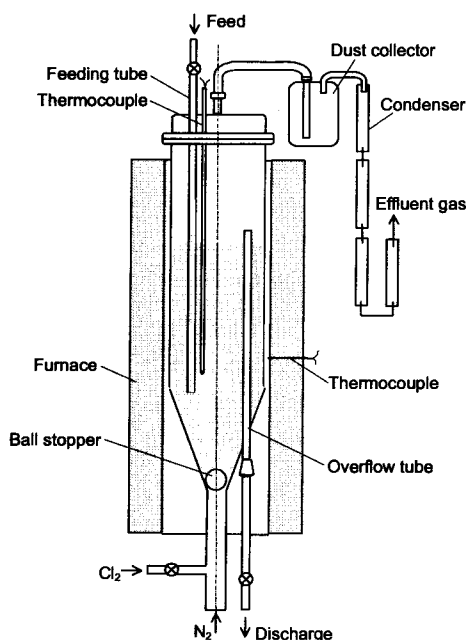


图1 黄铜矿氯化实验装置

Fig.1 Experimental setup for chlorination of chalcopyrite concentrate

2.3 实验方法

反应器装物料150 g,由进气管通入载气 N_2 (3.5~5 L/min),借助持料球微振使物料流化。加热到预定温度后,随载气导入1%~5%(ϕ) Cl_2 ,启动反应。间歇实验不用给、排料管;连续实验时反应器中加入间歇实验处理的物料,反应开始后连续供精矿(0.56 g/min)。反应产物由排料管溢出。定时取样,分析铜、铁、硫、氯含量,部分样品由X射线衍射作物相分析,用气体检知管测定排气中氯气浓度。排气集尘后经冷凝管捕集反应挥发物,再经淋水洗涤、排放。产物中硫采用硝酸分解、以 $BaSO_4$ 沉淀后用浊度计测定;氯采用TOA 1M-40S离子电极测定,全铜和全铁均用SPS4000电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES)测定,以0.04 mol/L稀硝酸浸取试样中氯化物,用ICP-AES测定可溶铜和可溶铁。可溶铜(铁)与全铜(铁)之比为产物铜(铁)的可溶度,表示氯化程度。

3 结果与讨论

3.1 间歇氯化

3.1.1 氯气供给量的影响

图2给出了不同温度(150~230℃)反应时排气中氯气浓度随所供氯气累积量的变化。开始通氯气后一段时间内(约120 min),排气中基本检不出残留氯气,表明它都消耗于矿粒氯化,即使在150℃的较低温度也如此,可见其反应性很高。当供氯增加到一定量时(约8~10 L),排气中开始检出残氯,浓度先随时间缓慢增加,但很快就大幅升高,出现陡增,超过0.01%,提示反应已达一定程度。150和200℃时,残氯陡增出现在供氯约15 L左右,230℃时则约在25 L,表明温度较低反应有一定限度,氯化尚未充分,提高温度仍能进一步反应。残氯陡增时,可观察到反应释放的硫开始沉积于冷凝管;残氯超过0.02%时,冷凝管中有液态 S_2Cl_2 形成,这是矿粉氯化产生的 $S_2Cl_2(g)$ 凝缩及残氯与沉积硫反应的共同结果;残氯达0.03%时,产物 $FeCl_3$ 开始以 $Fe_2Cl_6(g)$ 形式挥发、凝缩。

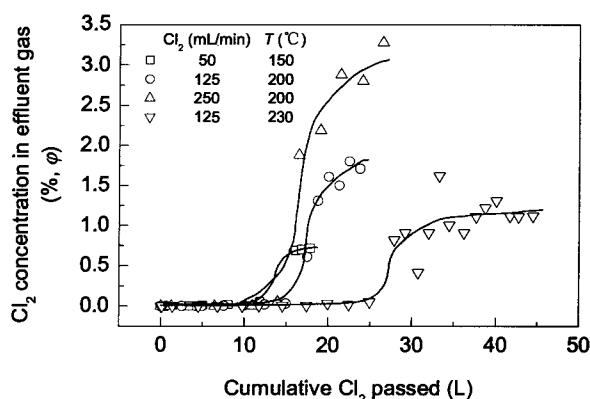


图2 排气中氯气浓度与供氯累积量的关系

Fig.2 Variation of Cl_2 concentration in effluent gas with cumulative Cl_2 passed

反应不同阶段试样的X射线衍射分析表明,反应初期产物主要显示 $CuCl$, $CuCl_2$ 和 $FeCl_2$ 衍射峰。随反应进行, $CuCl$ 峰逐渐消失,只剩 $CuCl_2$ 和 $FeCl_2$ 峰。由下式计算1 g $CuFeS_2$ 完全反应需0.24 L氯气,对精矿则需氯气0.20 L/g,这样,150 g精矿需氯气30 L。

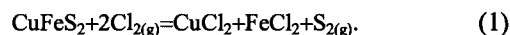


图3表明,不同反应温度(230~270℃)下铜和铁的可溶度随供氯量的增多而不断提高。当氯气累积达30~35 L后,铜可溶度接近100%,此氯气量接近前面的计算值。不过铁可溶度相对较低,因为氯气过量后部分

产物 FeCl_3 挥发损失。

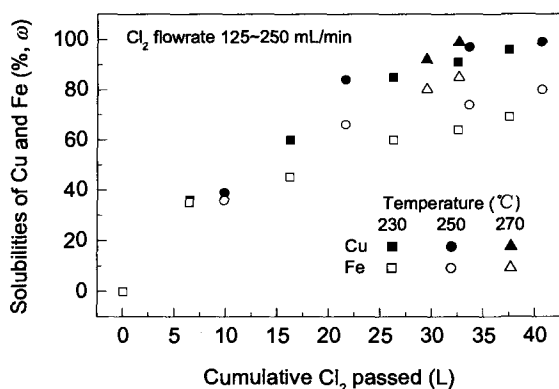


图3 试样中铜和铁可溶度与供氯累积量的关系
Fig.3 Solubilities of Cu and Fe in samples as a function of cumulative Cl_2 passed

3.1.2 温度的影响

在所选择的3个温度下,反应产物的硫含量随时间的推进逐渐减少,氯含量则增加,两者随时间变化基本呈指数规律。若将硫含量对氯含量作图,所得实验结果大致呈线性分布(图4),并且随温度提高,氯含量变得更高,硫含量降得更低,270℃时甚至可降到2%~3%。

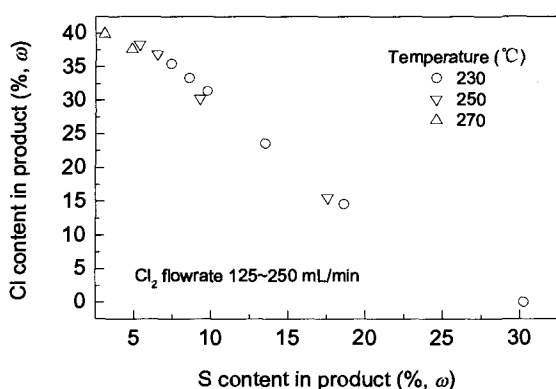


图4 不同温度下氯化产物中硫和氯含量间的关系
Fig.4 Relationship between contents of S and Cl in chlorinated product at different temperatures

温度为200~270℃时,反应进行顺利,物料没有粘结。但超过280℃,反应时常因温度过高致物料粘结而被迫中断。因此,氯化温度最高应为270℃。粘结物的化学成分为10.5% S, 25.0% Cl, 19.49% Fe和20.63% Cu,结合其较易吸潮且不易燃的物性特征,判定其主要为含铜和铁的氯化物及少量硫化物。考虑到出现粘结的温度低于 FeCl_3 和 CuCl 的熔点(分别为306和430℃),由 CuCl - FeCl_3 相图可知,对应 FeCl_3 50%和86%处分别存在低共熔点304和263℃^[15],判断粘结原因是产物中

存在低熔点共晶,其成分取决于 FeCl_3 含量,当温度过高超过低共熔点较多时引起物料软熔。

3.1.3 物料粒度的影响

在230℃温度、 N_2 和 Cl_2 流量分别为3.5和125 mL/min条件下,考察了物料粒度对流化床流动性的影响。反应进行到15 min左右,粒度较小物料(104~147 μm)就开始出现局部粘结,而粒度较大者(147~208 μm)始终保持稳定流态。较细颗粒易粘结的原因可能是粒子较细时,物料流体力学条件发生了变化,流化层内产生了沟流等状况。此外,较细物料比较粗者更易随流化气体飞散,流失较多。可见流化床流动性受物料粒度影响较大,粒度147~208 μm是合适的。

3.2 一段连续氯化

3.2.1 氯气浓度的影响

在245~250℃下,研究了供给氯气浓度对排气残氯和产物中硫含量的影响。由图5可见,随供氯浓度增加,排气氯浓度持续增加,产物硫含量先逐渐下降,直到供氯浓度接近5%时,硫含量减至约6%,其后不再继续降低。与间歇实验相同,当排气氯浓度超过0.02%和0.03%时,冷凝管分别凝结有 S_2Cl_2 和黑尘状 FeCl_3 。实验28 h后,在温度相对较低的反应器上部收集到约30 g挥发凝缩物和少量夹带粉尘,化学组成为7.6% S, 40.4% Cl, 17.04% Fe, 21.19% Cu,这是排气氯浓度过高、部分氯化物挥发的结果。为减少挥发,需控制排气氯浓度不超过0.015%。

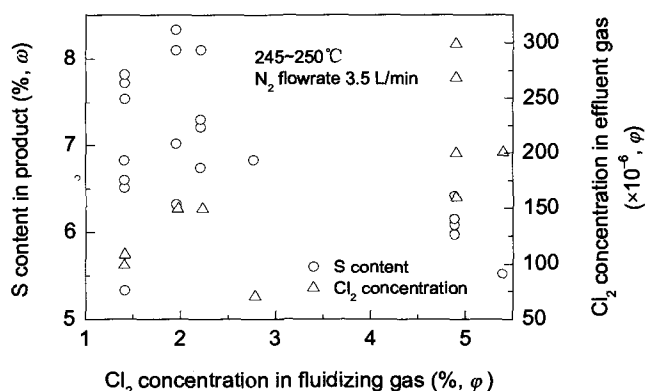


图5 载气中氯气浓度对氯化产物中硫含量和排气中氯气浓度的影响

Fig.5 Effect of Cl_2 concentration in fluidizing gas on S content in chlorinated product and Cl_2 concentration in effluent gas

3.2.2 温度的影响

由图6看出,随温度增加,产物中硫含量明显下降,245~250℃时降至6%~7%,270℃时可降到更低(约2%~3%),并且氯化过程平稳,没有出现物料粘结,与

间歇实验结果一致。

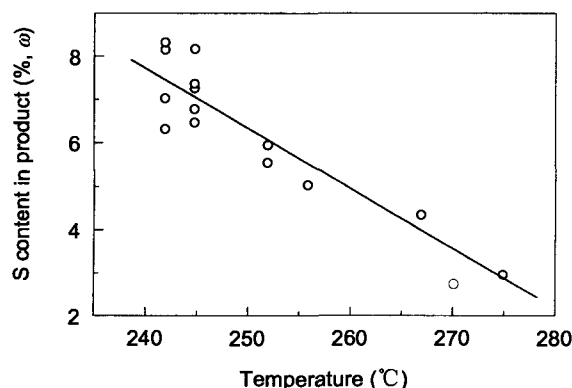
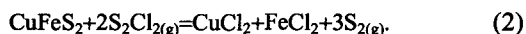


图6 温度对氯化产物中硫含量的影响

Fig.6 Effect of temperature on S content in chlorinated product

3.3 二段连续氯化

在一段连续氯化中,为使反应充分、顺畅,有必要保持排气氯浓度约0.015%。对残氯和由此产生的 S_2Cl_2 ,在一段反应器上部增设一个反应器,使它们消耗于精矿的氯化。 S_2Cl_2 与精矿反应转化为硫,如下式。为此,进行了二段连续实验。



3.3.1 物料粘结问题

实验最初阶段发现由于下段氯化反应的强烈放热,上段反应温度持续升高,甚至超出控制范围,部分氯化产物软熔,导致持料球卡滞,物料流化不畅。因此,上段反应器改用功率较小的加热炉,以便更易控制温度,且控制下段反应器排气氯浓度不超过0.015%。这样,上段反应温度可稳定控制在250~270℃,整个反应操作得以连续、顺畅进行。

3.3.2 最佳操作条件及结果

由图7可见,随下段反应器排气氯浓度增加,反应产物硫含量下降,且下降幅度与温度有关。在下段温度220~230℃、残氯浓度0.015%时,硫含量降至约10%;温度提高到245~250℃、同样残氯浓度时,硫含量则降到6%~7%。为进一步降低硫含量,充分氯化,将下段温度提高到270℃。经反复摸索,确定了最佳工艺条件,在图8中给出,包括对应产物化学成分,硫含量平均降至2.8%。此外,反应开始一段时间后,上段反应器排气氯浓度降至很低,已检测不到,表明下段反应残氯和产生的 S_2Cl_2 在上段反应中已充分消耗,使其中精矿硫含量下降到26.7%。通过6 d(累计44 h)实验,验证此工艺条件下二段氯化可连续、顺畅进行。

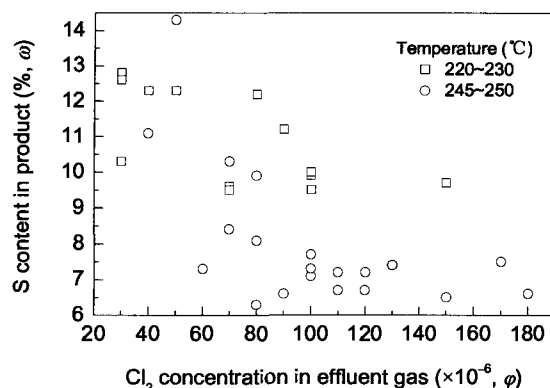


图7 不同温度下氯化产物中硫含量与排气中氯气浓度的关系
Fig.7 Relationship between S content in chlorinated product and Cl_2 concentration in effluent gas at different temperatures

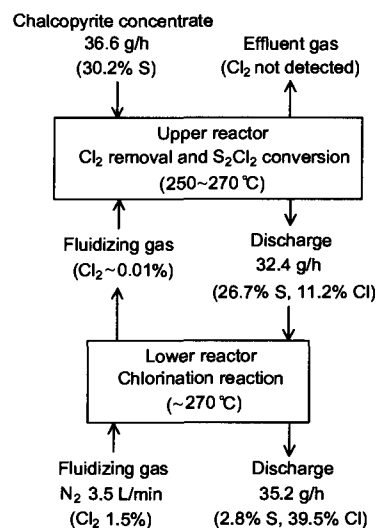


图8 二段连续氯化流程、最佳操作条件和结果

Fig.8 Flowsheet of continuous chlorination, optimized operating conditions and results in a two-stage reactor

4 结论

在流化床反应器中分别进行了黄铜矿低温氯化间歇和连续实验,得到如下结论:

(1) 为使黄铜矿充分氯化,氯气需适当过量。排气中氯气浓度超过0.02%和0.03%时,分别有较多的 $S_2Cl_{2(g)}$ 产生和 $FeCl_3$ 挥发,因此需控制排出氯气浓度不超过0.015%。

(2) 提高温度可有效降低氯化产物的硫含量,较佳温度为270℃,硫含量可降至2%~3%。温度过高(如280℃),物料出现粘结,原因是产物中低熔点共晶软熔。

(3) 物料粒度对流化床流动性有较大影响,粒度较小者(104~147 μm)流动不活跃,局部易过热而发生粘结;粒度较大者(147~208 μm)能保持稳定流态,且可避

免较细物料易飞散、流失的问题。

(4) 一段连续实验中, 排气氯气浓度随供给氯气浓度增加而提高, 产物的硫含量随之逐渐减少, 但有一定限度。应避免排气氯浓度过高, 否则会增加氯化产物的挥发。二段连续实验中, 下段氯化排出的残氯和 S_2Cl_2 在上段反应器中可消耗于精矿氯化。控制下段温度在 270°C 、残氯浓度不超过 0.015% 及上段温度在 $250\sim 270^\circ\text{C}$, 得到含硫量平均 2.8% 的充分氯化产物, 且流化床工作连续、顺畅, 没有物料粘结。

参考文献:

- [1] Antonijević M M, Bogdanović G D. Investigation of the Leaching Chalcopyrite Ore in Acidic Solutions [J]. Hydrometallurgy, 2004, 73(3/4): 245–256.
- [2] 张永德, 李龄值, 阮仁满. 黄铜矿的湿法冶金工艺研究进展 [J]. 稀有金属, 2005, 29(1): 83–87.
- [3] Rubio A, García Frutos F J. Bioleaching Capacity of an Extremely Thermophilic Culture for Chalcopyrite Materials [J]. Miner. Eng., 2002, 15(9): 689–694.
- [4] 杨红晓, 周爱东, 徐家振. 生物浸出技术在铜工业中的应用 [J]. 有色矿冶, 2003, 19(5): 15–18.
- [5] Bell S L. 黄铜矿原地氨浸的研究 [J]. 陶德宁, 译. 湿法冶金, 1996, (3): 52–58.
- [6] 张凤君, 李森宁, 权新君. 黄铜矿中铜湿法冶金工艺的研究 [J]. 世界地质, 1996, 15(3): 97–100.
- [7] Maurice D, Hawk J A. Ferric Chloride Leaching of Mechanically Activated Chalcopyrite [J]. Hydrometallurgy, 1998, 49(1/2): 103–123.
- [8] 程步升, 赵旺盛. 无公害炼铜新工艺研究(I)—三氯化铁浸出铜精矿及其浸出剂的再生 [J]. 有色金属(冶炼部分), 1997, (6): 13–16.
- [9] 范兴祥, 彭金辉, 黄孟阳, 等. 浸出黄铜矿的新工艺研究 [J]. 矿冶工程, 2005, 25(3): 58–62.
- [10] Jena P K, Brocchi E A. Extraction of Copper from Salobo (Bazil) Chalcopyrite Concentrate and Aqueous Slurries Thereof by Chlorination with Chlorine Gas [J]. Trans. Inst. Min. Metall. C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 1992, 101: 48–51.
- [11] Kanari N, Gaballah I, Allain E, et al. Chlorination of Chalcopyrite Concentrates [J]. Metall. Mater. Trans. B, 1999, 30(4): 567–576.
- [12] Kumar M L, Li K, Warren G W. Kinetics and Modeling of the Gas-phase Chlorination of Chalcopyrite: I. Reaction with Powder [J]. Can. Metall. Q., 1987, 26(1): 29–36.
- [13] Olsen R S, Yee D H, Hundley G L, et al. Chlorination Process for the Recovery of Copper from Chalcopyrite [J]. Trans. Soc. Min. Eng. AIME, 1973, 254(4): 301–305.
- [14] Smith K A, Iwasaki I. Chlorination of Copper and Nickel Sulfide Concentrates [J]. Miner. Metall. Process., 1985, 2(1): 42–47.
- [15] 玉川建雄, 小林幹男, 岩崎巖, 等. 表面が安定化改質された塩化焼鉍の製造方法 [P]. 日本特許: 3463090, 2003–08–22.

A New Process of Low-temperature Chlorination of Chalcopyrite Concentrate without Environmental Contamination

FU Nian-xin¹, Iwasaki I², Tamagawa T³, Kobayashi M³

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China;

2. Natural Resources Research Institute, University of Minnesota, Coleraine, MN 55722, USA;

3. Research Inst. Environ. Manage. Technol., National Inst. Adv. Ind. Sci. Technol., Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan)

Abstract: A low-temperature chlorination process of chalcopyrite concentrate was studied using a small fluidized bed reactor. The effects of Cl_2 supply, temperature and particle size of the concentrate on the chlorination behavior, fluidization condition and reaction products were investigated. The results show that proper excess of Cl_2 supply is necessary for full chlorination of the concentrate. The Cl_2 concentration in effluent gases should not be beyond 0.015% in order to prevent the formation of more S_2Cl_2 and the vaporization of $FeCl_3$. The increase in reaction temperature can effectively reduce the sulfur contents in the products, decreasing to 2%~3% at an appropriate temperature of 270°C . The sticking of the particles is due to the fritting of a low-melting-point eutectic mixture at high temperature. The particles with larger sizes ($147\sim 208\ \mu\text{m}$) are favorable for the fluidized bed to be in a steady-state fluidization state. The exhaust chlorine and S_2Cl_2 from the lower reactor are expended for the chlorination of the concentrate in the upper one in the two-stage chlorination experiment. The fully chlorinated products with an average 2.8% sulfur content can be obtained, and the system can continuously run smoothly under the optimized operating conditions (at 270°C of the lower reactor temperature and within 0.015% of Cl_2 concentration in the effluent gases, and at $250\sim 270^\circ\text{C}$ of the upper reactor temperature).

Key words: chalcopyrite; low temperature chlorination; particle sticking; fluidized bed