

文章编号:1673-9981(2010)02-0156-05

氰化尾渣综合利用研究

高远, 王继民, 吴昊, 刘天平

(广州有色金属研究院稀有金属研究所, 广东 广州 510650)

摘要:采用一步氯化挥发法处理氰化提金后的尾渣,考察了工艺配方、焙烧温度、焙烧时间及气氛等因素对脱铜、脱砷效果的影响。结果表明,采用一步氯化挥发法脱除铜砷的效果良好,适当配比制球,在焙烧温度1160℃的条件下,尾渣中的铜砷脱除率达到90%以上,并可通过冷凝收尘回收铅、锌、银等有色金属。烧渣中铁的品位达到64%以上,可作为优良的炼铁原料。

关键词:氯化冶金; 脱铜; 脱砷; 氰化尾渣

中图分类号: TD985

文献标识码: A

云南某铁金矿在氰化提金后,尾渣经选矿工艺获得的磁铁矿、褐铁精矿(TFe品位约55%)中砷、铜含量超标,且难以用选矿手段进一步分离富集。针对这一难题,采用一步挥发法^[1]使砷、铜的脱除率达到90%以上,并对尾渣中的铜、铅、银等有色金属在氯化挥发过程中的挥发情况进行考察,为铁金矿的氰化尾渣中的铁和其他金属资源的有效利用提供一条环保而经济的回收途径。

该氰化尾渣细度细,成分杂(铜砷铅锌银等元素含量高),且含有微量的氰化物。通过长期的试验研究工作,发现采用还原挥发^[2-4]及氯化挥发^[5-6],可实现有害成分的脱除及有价值元素的回收^[7-8],最后烧渣中铁的品位达到64%以上,该方法是对低品位复杂铁资源进行经济回收利用的可行技术。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

C600红外线气体分析仪、箱式电阻炉、管式气氛电阻炉等;

还原剂:宾川煤,经球磨机粉碎至-0.106 mm后作还原剂;

氯化剂为氯化钠和氯化钙(无水);

粘结剂:河南省信阳产无机膨润土。

1.2 工艺流程

一步氯化挥发法脱砷铜的工艺流程如图1所示。

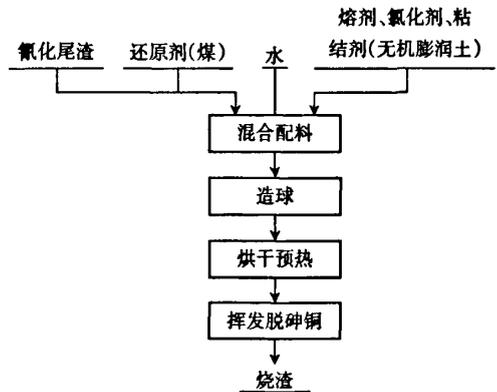


图1 脱砷铜工艺流程图

Fig.1 The technics flowsheet of copper removal and arsenic removal

1.3 氰化尾渣的物相与化学成分分析

氰化尾渣的化学成分及物相列于表1,化学分

收稿日期:2009-12-14

作者简介:高远(1970—),男,安徽太和人,高级工程师,硕士。

析和 X 射线衍射物相鉴定结果表明,该铁矿原料是以褐铁矿(Fe_2O_3)为主的多金属共生矿,其中有赤铁矿和少量磁铁矿(Fe_3O_4)。脉石矿物主要为石英、白云石和方解石。矿中除含有较高的铁外,还含有

铅、锌、铜、砷以及硫、银等,复杂矿物主要为铜、铅、锌等的铁酸盐($\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)、硅酸盐和复磷酸盐($\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2, n\text{MeOAs}_2\text{O}_5$),以及铜、铅、锌、铁的氧化物和硫化物。

表 1 氰化尾渣的化学成分

Table 1 Chemical components of cyanidation slags

w / %

TFe	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	Mn	Cu	Pb	Zn	P	S	As
55.74	1.84	0.76	0.62	5.14	1.39	0.32	0.98	0.13	0.052	0.013	0.048

1.4 实验方法

生料球的配比为 $m(\text{矿粉}) : m(\text{还原剂煤}) : m(\text{氯化剂}) : m(\text{膨润土}) = 100 : (0 \sim 18) : (5 \sim 15) : 1$ 。

备料:将原料氰化尾渣湿磨粉碎,取样烘干,碾细,过 0.106 mm 的筛子备用;煤经烘干也粉碎至 0.106 mm;将上述铁矿粉、煤粉和膨润土以及氯化剂按比例配料后在混料筒中旋转混料 0.5 h 以上。

造球:使用膨润土作为粘结剂,在自制的小型圆盘造球机上造球,球径为 14~20 mm;生料球在 110 °C 下烘干 5 h 以上,取出备用。

通过对温度、氯化剂、还原剂含量、保温时间及气氛等条件进行全面实验,在以下范围内寻求达到预期脱除铜砷效果的最优工艺条件:

氯化脱铜砷温度 850~1200 °C、保温时间 15~150 min。实验主要是在气氛保护管式电阻炉中进行的,最高温度 1200 °C。

2 结果与讨论

脱铜砷试验的升温曲线如图 2 所示,在此升温曲线下对各脱铜砷参数进行实验。

2.1 工艺配方对脱除效果的影响

不同工艺配方的铜砷脱除效果的列于表 2。高温下氯化钙分解出的氧化钙会与高价砷结合,生成稳定的磷酸钙留在球团中,氯化剂过多对砷的脱除不利,但增加氯化剂的用量有利于铜的挥发,随着氯化剂用量的增加,铜的脱除率逐渐提高。经反复实验证实,当氯化剂用量达到 7% 时,脱除砷铜的效果较

佳,此时,不同的氯化剂种类,即氯化钙和氯化钠的不同配比,对铜的挥发没有明显的影响,但对砷的脱除效果有一定的影响。

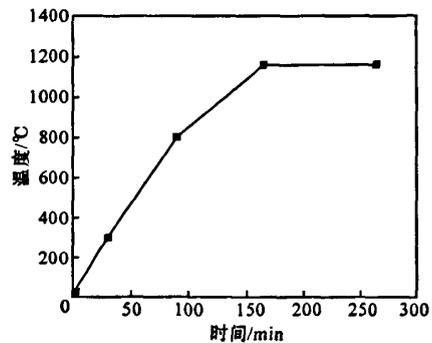


图 2 管式气氛电阻炉的升温曲线

Fig.2 Temperature curve of tube resistance furnace

在料球中加适量的还原剂煤,可在高温下局部形成脱砷反应所需的还原气氛,另外,还原剂还可降低氧气的分压,使氯化剂 NaCl 和 CaCl_2 的分解得到抑制。反应初期,脱砷反应明显而铜的氯化反应受到抑制。随着反应的进行,还原剂碳被消耗,局部还原气氛被氧化气氛取代,氯化剂的分解加速了铜的氯化脱除(表 2)。当 $m(\text{氯化钙}) : m(\text{氯化钠}) = 5 : 2$ 时,若生料球中的煤含量过多,则需较长的挥发时间,当生料球中煤含量达到 10% 时,需在高温下挥发 150 min 左右,否则对铜的脱除不利。因此,还原剂煤的含量在 6% 左右比较合适。综合考虑,理想的工艺配方为: $m(\text{氰化尾渣}) : m(\text{还原剂煤}) : m(\text{氯化剂}) : m(\text{膨润土}) = 100 : 6 : 7 : 1$,氯化剂中的氯化钙和氯化钠的质量比为 5 : 2。

表2 氰化尾渣脱除铜砷实验结果

Table 2 The result for eliminating Cu and As from cyanidation slags

实验 编号	生料球配方 ¹⁾ /g					生料中铜砷含量 w/%		熟料中铜砷含量 w/%		脱除率 ²⁾ /%	
	A	B	C	D	E	铜	砷	铜	砷	铜	砷
0306	100	18	5	2	1	0.254	0.038	0.041	0.0046	86.8	90.1
0310	100	0	2	5	1	0.30	0.045	0.024	0.011	92.9	78.3
0422	100	6	5	2	1	0.281	0.042	0.033	0.0049	90.9	91.0
0509	100	12	5	2	1	0.267	0.040	0.069	0.0067	79.6	86.8
0605	100	4	3	4	1	0.286	0.043	0.085	0.013	75.6	75.3
0702	100	18	1	6	1	0.254	0.038	0.030	0.010	90.0	78.7
0731	100	4	5	2	1	0.286	0.043	0.037	0.0078	88.7	84.2
0805	100	4.8	4	1.6	1	0.287	0.043	0.11	0.0048	67.3	90.5
08061	100	6	5	2	1	0.283	0.042	0.027	0.0045	91.7	90.8

1)A,B,C,D,E分别表示矿粉、煤、氯化钙、氯化钠和膨润土

2)铜砷脱除率 = $\frac{\text{生料重量} \times \text{生料中铜砷含量} - \text{烧后熟料重量} \times \text{熟料中铜砷含量}}{\text{生料重量} \times \text{生料中铜砷含量}} \times 100\%$

2.2 氯化挥发温度对铜砷脱除率的影响

采用 $m(\text{氰化尾渣}) : m(\text{还原剂煤}) : m(\text{氯化剂}) : m(\text{膨润土}) = 100 : 6 : 7 : 1$ 配方(氯化剂中 $m(\text{CaCl}_2) : m(\text{NaCl}) = 5 : 2$)时,氯化温度对脱铜砷的影响如图3和图4所示。由图3可见,随着温度的升高,砷的残存量不断降低,至1160℃左右时达到最低。温度继续升高,砷的残存量稍有上升。由图4可见,随着温度的升高,铜的残存量不断降低,至1160℃左右时达到最低。温度继续升高,铜的残存量又有所上升。由此可见,氯化温度并不是越高越好,采用本配方,在空气气氛中,以管式电阻炉作为挥发试验炉,升温至1160℃、保温1h,杂质铜从 $w(\text{Cu}) = 0.283\%$ 降至 $w(\text{Cu}) = 0.027\%$,铜的脱除率达到91.7%;杂质砷从 $w(\text{As}) = 0.042\%$ 降到 $w(\text{As}) = 0.0045\%$,砷的脱除率达到90.8%,铜砷的脱除率均达到了预期的目标。

2.3 保温时间的影响

采用 $m(\text{氰化尾渣}) : m(\text{还原剂煤}) : m(\text{氯化剂}) : m(\text{膨润土}) = 100 : 6 : 7 : 1$ 的配方,铜砷的脱除率与保温时间的关系如图5和图6所示。由图5和图6可见,在最初的30min内,铜砷的脱除效果最明显,之后进入一个平台期,铜的脱除率变化不大,而砷的残存量在90min后反而略有上升。这是由于随着反应时间的延长,炉中的氧化性气氛增强,未及时排出的氧化砷被氧化为难挥发的 As_2O_5 残

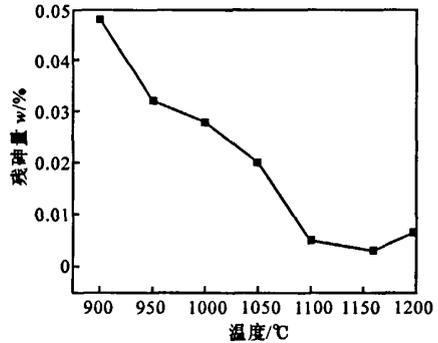


图3 挥发温度与残砷量的关系

Fig.3 The relation between volatilization temperature and As remnant content

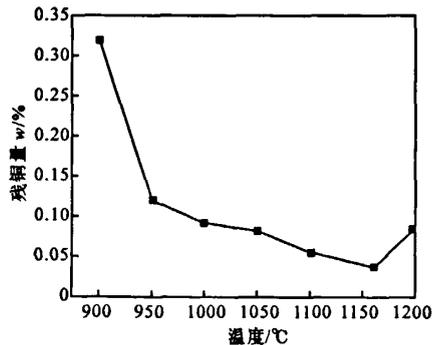


图4 挥发温度与残铜量的关系

Fig.4 The relation between volatilization temperature and Cu remnant content

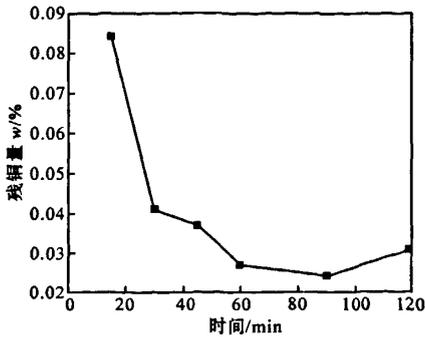


图5 1160℃下保温时间与脱铜关系曲线

Fig.5 The relation between total heating time and eliminating Cu at 1160℃

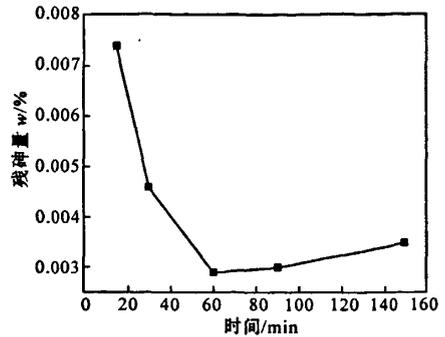


图6 1160℃下保温时间与脱砷关系曲线

Fig.6 The relation between total heating time and eliminating As at 1160℃

留在料中.由此可见,将保温时间控制在60~90 min较合适.

2.4 气氛的影响

在高温氯化过程中,炉内的气氛变化如图7所示.由于脱砷需要在中性或还原气氛中进行,氧气含量应低于5%;而脱铜要求氧化气氛,氧气含量15%左右.因此,在一步法脱除铜砷的工艺中,对气氛的控制是非常重要的,可通过在生料球中加入还原剂煤及调节空气量来实现对气氛的控制.

2.5 铁及其他元素在产物中的分布情况

Pb,Zn及Ag在高温氯化过程中的分布情况列于下表3.

由表3可见,氧化尾渣中铅在高温氯化过程的挥发率超过97%,锌的挥发率不太稳定,但总体上超过60%,银的挥发率超过60%.这几种金属均可

通过收集挥发物进行回收.

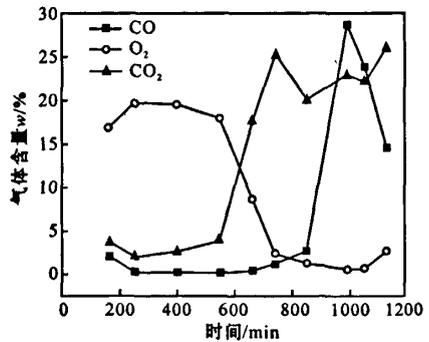


图7 高温氯化挥发过程中气氛的变化

Fig.7 The change of gas composition in high temperature chlorinating volatilization

表3 银、铅、锌在高温氯化中的分配
Table 3 Ag,Pb,and Zn distributing in high temperature chlorinating volatilization

批号	生料球 w/%				氯化熟球 w/%			
	银/(g·t ⁻¹)	铅	锌	铁	银/(g·t ⁻¹)	铅	锌	铁
0309	19.9	0.98	0.13	54.3	9.4	0.022	0.045	64.8
0310	18.7	0.95	0.12	55.1	7.4	0.017	0.0067	65.2
0312	20.1	1.01	0.13	55.7	9.0	0.028	0.062	66.1
03131	19.6	1.00	0.15	52.9	7.8	0.023	0.070	64.9
03161	18.4	0.99	0.11	55.4	6.0	0.017	0.046	65.1
03162	17.9	0.87	0.16	56.2	4.5	0.017	0.024	66.2

3 结论

(1)采用 $m(\text{氰化尾渣}) : m(\text{煤}) : m(\text{氯化剂}) : m(\text{膨润土}) = 100 : 6 : 7 : 1$, 氯化剂中 $m(\text{CaCl}_2) : m(\text{NaCl}) = 5 : 2$ 的配比, 氰化尾渣中铜砷的脱除率可达 90% 以上. 氯化温度以 $1160 \pm 30^\circ\text{C}$ 为宜, 若生料球不多应尽量在 30 min 内完成氯化, 氯化时间一般控制在 60~90 min. 理想的气氛条件是: 脱砷要保持中性或还原气氛状态, 氧气含量小于 5%, 而脱铜要氧化气氛, 氧气含量 15% 左右. 可通过在生料球团内配煤和在加热过程调节空气量来实现.

(2)经高温氯化焙烧后的熟球中的铜砷含量大幅降低, $w(\text{Cu}) = 0.027\%$, $w(\text{As}) = 0.0045\%$, 铜砷的脱除率均超过 90%; 在高温氯化挥发过程中, 料球中的一些金属元素, 如银、铅、锌等也有明显的挥发, 可通过冷凝收尘收集加以回收.

参考文献:

- [1] 朱俊士. 选矿试验研究与产业化[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005, 600-614.
- [2] 古映莹, 徐文洪, 杨天足, 等. 氧化-还原焙烧工艺综合处理二次硫铁矿[J]. 矿产综合利用, 2008(8): 41-44.
- [3] 刘景槐, 李学军. 含砷铜精矿回转窑焙烧脱砷工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2000, 16(1): 23-25.
- [4] 熊大民, 陈玉明, 王勋业. 金矿石焙烧脱砷新技术试验研究[J]. 黄金, 2001, 22(9): 29-31.
- [5] 张光德, 阎立懿. 气-固反应去除废钢中铜的热力学分析[J]. 化工冶金, 2000, 21(1): 64-67.
- [6] 张光德, 阎立懿, 解希元, 等. 氧化气氛下铜的氯化机理研究[J]. 钢铁研究, 2000, 113(2): 25-27.
- [7] 刘清, 招国栋, 赵由才. 有色冶金废渣中有价金属回收的技术及现状[J]. 有色冶金设计与研究, 2007, 23(28): 22-26.
- [8] LAZARIDIS N K, PELEKA E N. Copper removal from effluents by various separation techniques [J]. Hydro-metallurgy, 2004, 74: 149-156.

Study on comprehensive utilization of cyanidation slags

GAO Yuan, WANG Ji-min, WU Hao, LIU Tian-ping

(Research Department of Rare Metal, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Comprehensive treatment of the cyanidation slags was carried out using a one-step chlorinating volatilization method. The effect of technical parameters, such as the technological formula, the temperature and time of calcination and surrounding gas on the removal of copper and arsenic was examined. The results showed that the one-step chlorinating volatilization technology is suitable for eliminating Cu and As. When the calcination temperature reached 1160°C and a pellets was made at a suitable scale, the eliminating ratio of Cu and As was over 90%, meanwhile several valuable metals such as, Pb, Ag and Zn can be restored. Also the grade of Fe amounted to over 64% in the cinder, which can be used as a fine iron-making raw material.

Key words: chlorinating metallurgy; copper removal; arsenic removal; cyanidation slags