

含铜金精矿中单质硫的煤油浸取回收工艺

李竟菲, 王宝璐, 徐 敏, 朱 丽, 林 玲, 汤培平

(厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要:某含铜金精矿尾矿浸铜渣中含有质量分数约 15% 的单质硫,严重影响后续提金过程的氰化效果。实验进行了以煤油为溶剂的提硫过程研究,考察溶硫时间、温度、液固质量比等因素。实验表明:采用煤油二段浸取法,当工艺条件为液固质量比 2—3,温度 140 ℃,加热 40 min,单质硫的回收率为 98.4%,纯度达 99% 以上。对硫化矿处理过程尾矿中硫的回收,采用煤油为溶媒,是一种有效、环保的清洁生产过程,可以提高贵金属及伴生硫的综合回收率,易于工业应用。

关键词:铜金精矿;硫;煤油;回收

中图分类号: TF 831; TF 803.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-9954(2009)08-0075-04

Process technology on recovery of sulphur from copper-bearing gold concentrate by using kerosene method

LI Jing-fei, WANG Bao-lu, XUM in, ZHU Li, LIN Ling, TANG Pei-ping

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China)

Abstract: In the residues of copper-bearing gold concentrate there is mass fraction 15% sulfur which influences the effect of latish cyanogenation. The experiment was carried out with kerosene as solvent in sulfur removal process and the effect of leaching temperature and time, the mass ratio of kerosene to residue (liquid to solid) on the experiment was investigated. The results show that when the mass ratio of kerosene to residue is 2-3, heating temperature is 140 ℃, heating time is 40 min, the recovery efficiency of sulfur can be more than 98.4%, the purity of sulfur can be more than 99%. The new hydrometallurgical method which uses kerosene as solvent is an effective and clean process. It can improve comprehensive recovery efficiency of precious metals and sulfur, and is easy for industrialization without pollution.

Key words: copper-bearing gold concentrate; sulfur; kerosene; recovery

吉林某矿山含铜金精矿采用低温热压浸出工艺,浸出铜后矿石中的硫大部分被氧化成单质硫 S^0 存在于浸铜渣中,部分被氧化成 SO_4^{2-} 。此部分单质硫 S^0 如果不回收,造成后处理氰化单元氰化钠耗量增大,影响提金过程。尾矿浸铜渣中硫的质量分数约为 15%,对环境造成极大的影响^[1-3]。本过程可低成本回收硫,溶剂循环利用率高,对环境的影响小。我国大部分贵金属矿以硫化物矿构成。本研究涉及硫化矿尾矿的处理,在行业范围内,具有普遍意义。

冶金过程尾矿渣中元素硫的回收方法主要分物理法和化学法 2 类,物理法有:浮选法、热过滤法、高压倾析法等;化学法包括有机溶剂法和无机溶剂法^[4]。通常物理法的过程较复杂,化学法采用溶剂处理,脱硫效果普遍较好。但媒介物溶剂存在有毒有害

或易燃、易爆、成本高等不利因素。我国金川曾用煤油回收硫化镍电解阳极泥中的元素硫,总脱硫率可达 97%。考虑二硫化碳、二甲苯、环己烷等有机溶剂成本高、有毒等原因,本实验选用煤油作为浸取溶剂。

1 试样

实验所用矿样为吉林某矿山的浮选金精矿热压酸浸处理渣。矿石中金属矿物主要为黄铜矿(质量分数为 35%—36%),次之为黄铁矿及磁黄铁矿(质量分数为 12%—13%)、褐铁矿(质量分数为 14%—15%)、少量的白铁矿、毒砂、闪锌矿、方铅矿、辉铅铋矿,偶见斑铜矿、铜蓝、自然金、银金矿。非金属矿物主要为石英(质量分数为 17%—18%),少量的方解石、长石、云母等。

作者简介:李竟菲(1982—),女,硕士研究生,研究方向为化工过程设计与开发;汤培平(1956—),男,教授,通讯联系人,电话:(0592)2184998, E-mail: pp_tang@xmu.edu.cn

矿中金、银、铜的质量分数较高,硫质量分数较高而钙镁的较低,属于典型的酸性矿样。元素化学分析数据见表 1^[5]。

表 1 矿样的多元素化学分析结果 (质量分数)

Table 1 Result of multielements analysis in core sample (mass fraction) %

Au	Ag	Cu	TFe	Fe()	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO
46	25	85	69	13	68	28	16	11	74
26	33	15	70	6	05	0	74	0	38
Na ₂ O	K ₂ O	TO ₂	Zn	As	Sb	Ni	Mn	Pb	质量损失
0.38	0.77	0.30	0.13	0.10	0.06	0.02	0.02	0.01	16.33

单位为 g/t; 其中单质硫 S⁰ 质量分数 15%—16%。

2 实验原理及流程

2.1 实验原理^[5]

实验利用硫在煤油中溶解度变化较大的特点 (见图 1),采用市售煤油为溶媒,过程为煤油溶解浸铜渣、加热溶硫、热过滤分离固体,液相轻组分冷却后得到硫磺,煤油返回使用的流程,对单质硫进行回收。过程采用单一可回收溶浸剂,操作简单、成本低、溶硫率及硫纯度高、贵金属损失率低等特点。

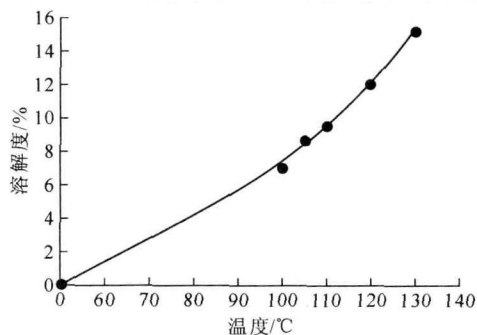


图 1 硫在煤油中的溶解度

Fig 1 Solubleness of sulfur in kerosene

2.2 实验流程

一段法采用含单质硫 S⁰ 矿样与适量煤油通过高温浸硫后在高温下过滤,滤液与不溶物分离。滤液冷却后析出单质硫,二者经过滤分离后,得单质硫磺,而溶剂可回收重复利用。二段法在一段法操作完毕后,其不溶物再加适量煤油进一步通过高温浸硫,并在高温下过滤,余下工艺同一段法。

3 实验方法

3.1 实验步骤

一段法取 10 g 矿样与定量煤油,装入锥形瓶中,锥形瓶配置冷凝回流装置,分别加热至不同温

度、振荡不同时间,趁热负压抽滤,滤渣用烘箱 (150—180)烘干后送分析。二段法则用一段法过程得到的滤渣,再将滤渣与 20 mL 煤油混溶装入锥形瓶 (配置冷凝回流装置)中,二次加热至 110—120 ,振荡约 10 min 趁热过滤。滤渣用烘箱 (150—180)烘干后送分析。

3.2 计算方法

溶硫收率和提硫收率采用下式计算:

$$\frac{m_0 - m_1}{m_0} \quad (1)$$

$$\frac{m_2}{m_0 - m_1} \quad (2)$$

式中: 为溶硫收率,%; 为提硫收率, m₀ 为溶硫前矿样中单质硫质量; m₁ 为溶硫后矿样中单质硫质量, g m₂ 为实际硫产量, g

煤油损失质量分数由锥形瓶配置冷凝管将冷凝后的煤油导出后称量算出。

4 结果分析和讨论

4.1 一段法

4.1.1 温度对溶硫过程的影响

取 10 g 矿样 (180目)与 30 mL 煤油,装入锥形瓶中,制备多份。分别在 100, 110, 120, 130, 140, 150 等不同温度下加热搅拌 10 min,趁热过滤。载硫煤油冷却至 20 析出硫,滤渣烘干送分析。实验结果如图 2所示。

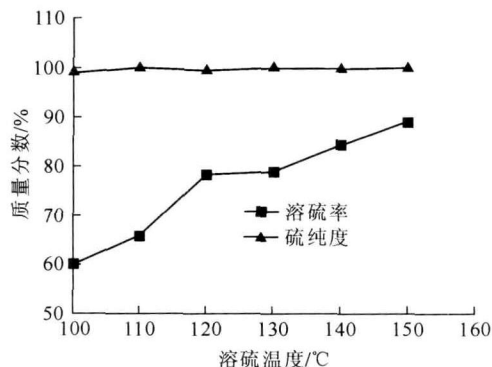


图 2 温度对溶硫率及析出硫纯度的影响

Fig 2 Effects of temperature on leaching rate and purity quotient of sulfur

由图 2看出,对温度因素的考察,加热温度高,滤渣样中硫残留量低;析出硫的纯度几乎不受温度影响,无明显变化,均在 99%左右。温度过高会导致浸取过程中煤油挥发,不利于溶硫率的提高和成本控制。本工艺过程中加热温度应控制在 130—140 为宜。

4.1.2 时间对溶硫过程的影响

实验样品制备同 4.1.1 节。温度控制在 130—

140 ℃,反应时间分别控制在 10、20、30、40、50、60 min,趁热过滤。图 3 对时间因素的考察表明,加热温度在 130—140 ℃时,加热时间控制在 40 min 左右可达到较理想的溶硫效果,加热 40 min 之后,溶硫率随时间变化不明显,此时增加反应时间已没有实际意义,且随着加热时间的延长煤油挥发量会增加;析出硫的纯度几乎不受温度影响,无明显变化,均在 99% 左右。所以反应时间应控制在 40 min 以内。

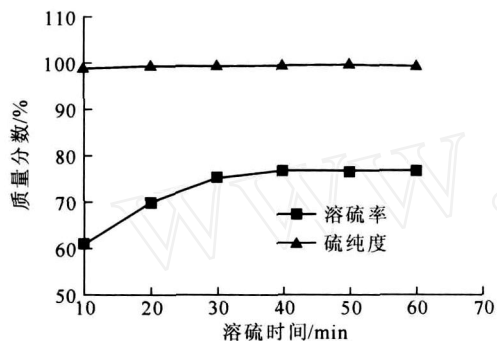


图 3 时间对溶硫率及硫单质纯度的影响

Fig. 3 Effects of time on leaching rate and purity quotient of sulfur

4.1.3 液固质量比和温度对溶硫过程的影响

图 4 和图 5 分别表征了液固质量比和温度对析硫过程的影响。

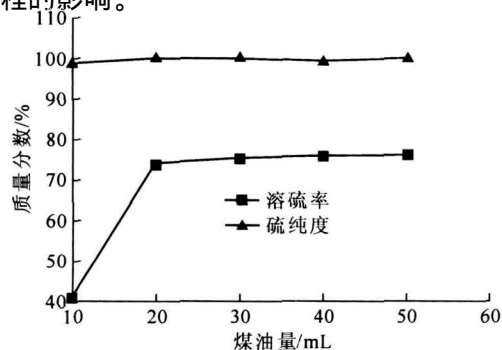


图 4 煤油量对溶硫率的影响

Fig. 4 Effects of dosage of kerosene on leaching rate and purity quotient of sulfur

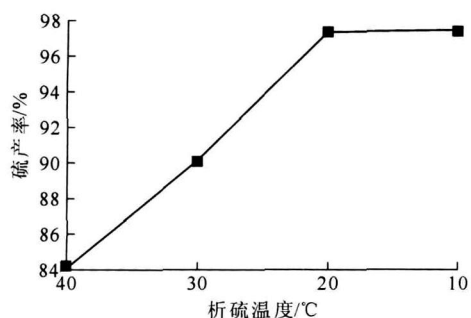


图 5 析硫温度对硫产率的影响

Fig. 5 Effects of temperature of sulfur separation on productive rate of sulfur

当取煤油 30 mL 时,溶硫率达到最大值。当析硫温度降低至 20 ℃时,含硫煤油中 95% 以上的硫可析出。

4.1.4 溶剂损失研究

煤油在浸取过程中存在损失现象,主要发生在加热过程中的挥发和析出的硫、过滤渣及滤纸可能也会粘附部分煤油。在液固质量比 2.5、温度控制在 130—140 ℃,加热 40 min 的条件下考察煤油的损失及硫的回收率,硫的纯度列于表 2。

表 2 过滤次数对煤油损失以及硫回收率和硫纯度的影响

	过滤次数		
	1	2	3
煤油损失质量分数	28.2	40.4	50.2
滤饼含油质量分数	9.9	8.7	8.2
单质硫回收率	75.6	99.3	99.8
单质硫纯度	99.9	100	100

从表 2 可以看出,在多次过滤提高硫的回收率的同时,煤油损失质量分数也不断增大。在以上条件下进行第 2 次过滤操作,单质硫的回收率已高达 99.3%,但其煤油质量损失率也迅速增加至 40.4%。分析煤油损失主要是由加热挥发及煤油包裹滤渣造成的,硫及滤纸的煤油残留量相对很少。过滤次数应取二次为佳,并考虑适当降低二次浸取时的温度等反应条件,以有效控制煤油的挥发损失问题。

综合以上实验,确定一段法最佳工艺条件为液固质量比控制在 2.4—2.6,温度控制在 130—140 ℃,加热时间 30—40 min;当选取 10、20、50、100、200、250 g 不同质量矿样进行验证性实验,结果表明溶硫率均为 75% 以上,单质硫纯度达到 99% 以上,贵金属损失率接近 0。

4.2 二段法

二段法在一段法的基础上对滤渣进行二次浸硫,操作方法同一段法相同,且因为矿样中含硫质量分数减少,二段法的操作条件适当降低,经过二段法处理,一段法后的滤渣含硫质量分数可由 7% 左右迅速下降到 0.3%—0.6%,单质硫纯度在 99% 以上,二段法操作其单质硫回收率为 98% 以上,单质硫纯度接近 100%,见表 3。

表 3 煤油回收单质硫综合考察实验结果

Table 3 Result of integrated survey on the replication experiment by using kerosene method %

	一段法		二段法	
	前	后	前	后
单质硫质量分数	17.6	6.3	17.6	0.3
单质硫回收率	75.6		98.4	
单质硫纯度	99.9		100	

5 结论

(1)本实验过程数据可作为硫化物矿回收硫工业化装置设计的初始应用数据。利用本实验室开发的 SFW-450 耦合三相反应器,可在同一设备内完成液固气三相的溶解、过滤、洗涤等操作,减少对环境的影响。作为清洁生产过程,是一种具有可工业化前景的工艺方法。

(2)根据工程条件不同可进行一段法或二段法工艺路线的选择。一段法工艺,液固质量比 2—3,温度为 130—140,加热 30—40 min;经过二段法再次

浸取,可回收矿样中质量分数约 99%的单质硫。

(3)溶剂煤油对于其他溶硫性能更好的甲类有机溶剂而言,安全程度较高,但仍属乙类火灾等级危险物质,同样需纳入危险化学品管理范畴,强化安全措施。

(4)因表面效应,残存的微量煤油会对处理后渣产生包裹现象。下一步将对此进行深入研究。

参考文献:

- [1] 姚淑华,石中亮,宋守志. 有色金属矿物中硫资源的回收及综合利用 [J]. 中国资源综合利用, 2003 (8): 14-18
- [2] LOCHMANN J, PEDL IKM. Kinetic anomalies of dissolution of sphalerite in ferric sulfate solution [J]. Hydrometallurgy, 1995, 37: 89-96
- [3] 赵毅霞. 铜渣氯浸渣处理工艺研究 [D]. 兰州:兰州理工大学, 2007.
- [4] 林鸿汉. 从铜金精矿中湿法综合回收金银铜硫的工艺研究 [J]. 矿冶工程, 2006, 26 (1): 51-55.
- [5] 周勤俭. 湿法冶金渣中元素硫的回收方法 [J]. 湿法冶金, 1997, 9 (3): 50-54

【上接第 66 页】

4 结论

对吸热器 5 种不同结构进行了温度场的模拟,通过以上的分析和讨论,可以看出:吸热器结构对温度分布有很大的影响,从而将影响到氨分解反应,决定能量的转换储存的效果。球形和圆锥形结构的吸热器在性能上优于其他 3 种结构。理论上球形结构最适宜,但还要考虑到实际制造上的难易程度来决定吸热器的结构。

参考文献:

- [1] 刘涛,林汝谋,金红光. 能源利用与环境领域的研究 [J]. 中国科学基金, 2003, 17 (1): 30-33
- [2] 刘志刚,张春平,赵耀华,等. 一种新型腔式吸热器的设计与实验研究 [J]. 太阳能学报, 2005, 26 (3): 332-337.
- [3] 陶文铨. 数值传热学 [M]. 2 版. 西安:西安交通大学出版社, 2001.

- [4] SENDH L K N, REDDY K S. Comparison of receivers for solar dish collector system [J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49: 812-819.
- [5] CHU I E H, RA ITHBY G D. Computation of radiant heat transfer on a non-orthogonal mesh using the finite-volume method [J]. Numerical Heat Transfer, Part B, 1993, 23: 269-288.
- [6] RA ITHBY G D, CHU I E H. A finite-volume method for predicting a radiant heat transfer in enclosures with participating media [J]. J Heat Transfer, 1990, 112: 415-423.
- [7] PRABHU E. Solar trough organic rankine electricity system (STORES) stage 1: power plant optimization and economics [R]. California: National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2006: 4-5.
- [8] HARR ISJ A, LENZ T G. Thermal performance of solar concentrator/cavity receiver systems [J]. Solar Energy, 1985, 34 (2): 135-142.