

氯化焙烧综合回收硫精矿中有价金属研究

胡杨甲¹, 赵志强¹, 刘慧南¹, 刘赣华², 包申旭³, 罗思岗¹, 赵杰¹, 王国强¹

(1. 矿冶科技集团有限公司 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 100160;

2. 江西铜业集团 银山矿业有限责任公司, 江西 德兴 334201; 3. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 武汉 430070)

摘要: 银山硫精矿含金 1.40 g/t, 银 21.0 g/t, 铜 0.17%, 硫 47.08%, 铁 41.21%, 具有较高的经济价值, 仅作为硫精矿制酸将造成资源浪费。针对该硫精矿进行了“氯化焙烧-焙砂制粒-氯化焙烧”的工艺条件试验。扩大试验各金属挥发率为金 96.72%, 银 90.91%, 铜 52.48%, 熟球含铁 60.72%, 抗压强度 2.105 kN, 达到三级品要求, 实现了硫精矿中有价金属的综合回收。由于扩大试验焙烧设备及操作方面的原因, 铜的挥发率远低于小型试验, 在实际生产中须予以重视。机理分析表明, 焙烧时需要采取必要措施抑制氯化钙在低温度下的分解, 提高氯化钙的利用率。

关键词: 有色金属冶金; 氯化焙烧; 硫精矿; 有价金属; 金; 银

中图分类号: TF83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)04-0051-05

Study on Comprehensive Recovery of Valuable Metals in Sulfur Concentrates by Chlorination Roasting

HU Yang-jia¹, ZHAO Zhi-qiang¹, Liu Hui-nan¹, LIU Gan-hua²,
BAO Shen-xu³, LUO Si-gang¹, ZHAO Jie¹, WANG Guo-qiang¹

(1. State Key Laboratory of Mineral Processing, BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;

2. Yinshan Mining Co. Ltd., Jiangxi Copper Group, Dexing 334201, Jiangxi, China;

3. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The sulfur concentrate of Yinshan contains 1.40 g/t of Au, 21.0 g/t of Ag, 0.17% of Cu, 47.08% of S and 41.21% of Fe. It has high economic value, and it will cause waste of resources if it is only used as a sulfur concentrate for sulfuric acid production. The process conditions of "oxidizing roasting-calcination granulation-chlorination roasting" were studied for the sulfur concentrate. The large-scale test results showed that the final metal volatilization rates were 96.72%, 90.91% and 52.48% for Au, Ag and Cu, respectively. The resulted iron pellet contains 60.72% of Fe, and its compressive strength is 2.105 kN which meets the requirements of grade III, realizing the comprehensive recovery of valuable metals in sulfur concentrates. Due to the expansion of the calcination equipment and operation in the plant test, the volatilization rate of copper is far lower than that of the small-scale test, which should consider the difference in practical production. The mechanism analysis showed that necessary measures should be taken to inhibit the decomposition of calcium chloride at lower temperature and improve the utilization rate of calcium chloride.

Key words: nonferrous metallurgy; chlorination roasting; sulfur concentrates; valuable metals; gold; silver

我国的硫铁矿资源非常丰富,主要集中在广东、安徽、江西、四川、辽宁、内蒙古、陕西等省份。

收稿日期: 2020-05-07

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2015BAB13B02); 北京矿冶科技集团有限公司基金项目(JTKJ1820)

第一作者: 胡杨甲, 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 有色金属选冶工艺。E-mail: ajia216@163.com

目前我国较大规模的硫铁矿山有广东云浮硫铁矿、安徽新桥硫铁矿等,此外一些有色金属矿山也伴生一定规模的硫铁矿资源^[1-3]。硫铁矿最主要的用途是生产硫酸和硫磺,我国约有 75% 以上的硫铁矿用于硫酸生产。通常硫铁矿中的有价元素为硫和铁,某些伴生的硫铁矿还含有其它有价金属,在制酸过程中,硫铁矿中的硫得到回收利用。而硫铁矿中的铁和其它有价金属则进入烧渣中^[4-5]。若不对烧渣中的铁和其它有价金属进行回收利用将会造成极大的资源浪费。

江铜银山矿业公司所产硫精矿含金 1.40 g/t, 银 21.0 g/t, 铜 0.17%, 硫 47.08%, 铁 41.21%, 具有较高的经济价值。江西铜业集团针对银山矿业公司所生产的硫精矿中有价元素的回收开展了很多工作,但一直没有取得突破性的进展。仅作为硫精矿出售,产品的附加值很低,造成资源浪费。由于该硫精矿中金含量较低,且嵌布粒度很细,通过氧化焙烧-氰化工艺只能回收金、银,经济效益不佳。

本文采用“氧化焙烧-焙砂制粒-氯化焙烧”的工艺对针该硫精矿进行试验。采用氧化焙烧烟气制酸回收硫,氯化焙烧实现金、银、铜等有价金属的氯化挥发回收,获取铁球团产品。实现硫精矿中有价金属元素的综合回收利用。

1 试验

1.1 原料

试验所用矿样为银山矿浮选硫精矿,其主要化学成分见表 1,该含金硫精矿中有价金属元素为金、银、铜、铁,可通过氯化焙烧实现综合回收利用^[6]。

含金硫精矿中的金属矿物主要为黄铁矿;另有少量铜矿物,且以黝铜矿为主,黄铜矿较少;偶见方铅矿、闪锌矿。脉石矿物含量较少,主要为石英、白云母、钾长石、钠长石等。对其中的金进行化学物相分析,分析结果见表 2。结果表明,硫精矿中金主要以硫化物包裹形式存在,其占有率为 97.12%。

1.2 试验方法及设备

1.2.1 试验方法

硫精矿氧化焙烧-氯化焙烧试验具体操作步骤:

1) 称取一定质量的含金硫精矿试验样品在电炉中进行氧化焙烧,得到焙砂,测定焙砂中主要元素的含量;2) 称取一定质量的焙砂,配入一定比例的粘

表 1 硫精矿主要化学成分分析结果

Tab.1 Analysis results of main chemical composition of sulfur concentrate

成分	Au	Ag	S	Cu	Pb	Zn
含量	1.40 g/t	21.00 g/t	47.08%	0.17%	0.028%	0.027%
成分	As	Sb	Fe	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃
含量	0.30%	0.035%	41.21%	0.039%	3.85%	0.80%
成分	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O		
含量	0.08%	0.075%	0.28%	0.080%		

表 2 金的化学物相分析结果

Tab.2 Results of chemical phase analysis of gold

相别	裸露金	硫化物包裹金	硅酸盐矿物包裹金	合计
金含量/(g/t)	<0.01	1.35	0.04	1.39
占有率/%	—	97.12	2.88	100

结剂和氯化剂,混合均匀;3) 向混匀试样中加入适量水分润磨后制粒,控制生球粒度 10~13 mm;4) 称量生球的质量,然后将生球在 200℃ 下烘干 1.0 h 得到干球,然后进行称重;5) 称取一定量的干球在马弗炉中进行焙烧,入炉温度为 400℃,控制升温速度为 30℃/min,达到设定温度后恒温焙烧一定时间后停炉,待炉内试样冷却后取出;6) 称取熟球质量,并平行测量熟球抗压强度,然后采用振动制样机对熟球进行制样,测定熟球中的主要元素含量。

1.2.2 试验设备

试验主要设备包括: SX30-40-20 高温马弗炉; SX-10-12 箱式电阻炉; DHG-9620A 电热鼓风干燥箱; XZM-100 振动制样机; 球磨机; WDS-10 电子拉伸压力机; 圆盘制粒机。

2 结果与讨论

2.1 氧化焙烧温度对砷硫脱除率影响

硫精矿通过氧化焙烧过程脱去硫和砷,焙烧烟气可制酸,硫和砷的脱除对后续氯化焙烧过程非常重要,因此考查了氧化焙烧温度对砷、硫的脱除率影响,结果见图 1。

图 1 结果表明,650℃~900℃ 区间内,硫的脱除率大于 99%,变化不大;对砷而言,砷的脱除率随着焙烧温度的增加而增加,焙烧温度达到 700℃ 后,继续提高焙烧温度,砷的脱除率提高幅度有限。

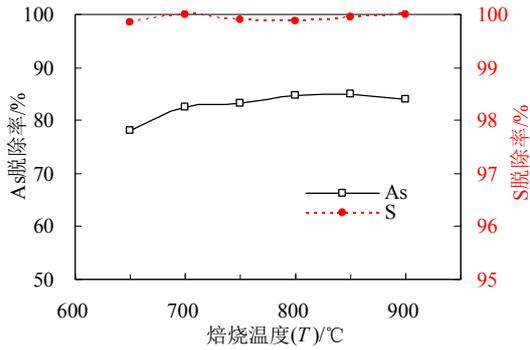


图 1 焙烧温度对砷、硫脱除率的影响

Fig.1 Effect of roasting temperature on removal rate of arsenic and sulfur

2.2 球团制粒试验

2.2.1 粘结剂用量

试验条件：称取 700℃的氧化焙砂，磨矿至 -0.038 mm 占 70.0%，配入不同比例的膨润土和粘结剂 NJ-1，以及 6.0%的氯化钙制粒。生球烘干后在高温马弗炉中进行氯化焙烧，保持 1200℃恒温焙烧 1.0 h，待炉内试样冷却后取出，生球进行了落下强度测试，熟球进行抗压强度测试。结果见表 3。由表 3 可见，随着粘结剂用量的增加，生球、熟球强度也在逐步增加。当膨润土的配比为 2.0%，NJ-1 粘结剂配比为 1.0%时，生球落下强度为 5.8 次，熟球强度为 2.12 kN，均可达标。

表 3 粘结剂用量试验结果

Tab.3 Results of pellet binder dosage test

粘结剂比例(外配质量比)/%	生球落下强度/次	熟球抗压强度/kN
膨润土 2.0% + NJ-1 粘结剂 0.5%	3.7	2.08
膨润土 2.0% + NJ-1 粘结剂 1.0%	5.8	2.12
膨润土 2.0% + NJ-1 粘结剂 1.5%	6.5	2.10
膨润土 1.0% + NJ-1 粘结剂 1.0%	5.0	1.88

2.2.2 焙砂磨矿细度

试验条件：称取 700℃的氧化焙砂，磨矿至不同细度，按质量比例配入 2%的膨润土、1%的粘结剂 NJ-1，以及 6%的氯化钙制粒。生球烘干后在高温马弗炉中进行氯化焙烧，保持 1200℃恒温焙烧 1.0 h，待炉内试样冷却后取出，生球进行了落下强度测试，熟球进行抗压强度测试，结果见表 4。表 4 结果表明，随着磨矿细度的增加，生球、熟球强度也在逐步增加。当磨矿细度为 -0.038 mm 占 70.0%时，生球落下强度和熟球抗压强度均可达标。

表 4 磨矿细度试验结果

Tab.4 Results of grinding fineness test

磨矿细度/%	生球落下强度/次	熟球抗压强度/kN
-0.038 mm 占 59.0%(未磨)	1.0	1.84
-0.038 mm 占 65.0%	3.7	1.97
-0.038 mm 占 70.0%	5.9	2.12
-0.038 mm 占 80.0%	6.4	2.16

2.3 氯化焙烧试验

2.3.1 氯化焙烧温度

试验条件：称取 700℃的氧化焙砂，磨矿至 -0.038 mm 占 70.0%，配入 2.0%膨润土、1.0%粘结剂 NJ-1，以及 6.0%的氯化钙制粒。生球烘干后在高温马弗炉中进行氯化焙烧，保持设定温度恒温焙烧 1.0 h，待炉内试样冷却后取出，分析熟球中主要元素含量，计算挥发率。结果见图 2。

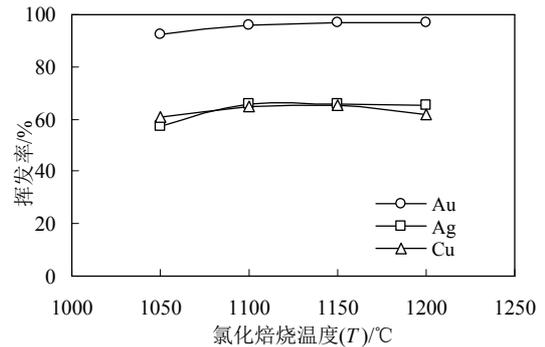


图 2 焙烧温度对金、银和铜挥发率的影响

Fig.2 Effect of roasting temperature on volatilization rate of gold, silver and copper

图 2 结果表明，金的挥发率随着焙烧温度的升高而逐渐升高，但温度超过 1100℃后提高有限；而银和铜的挥发率略有降低。在 1100℃条件下焙烧，金、银挥发率分别为 94.81%和 65.60%。

2.3.2 氯化钙用量

试验条件：称取 700℃的氧化焙砂，磨矿至 -0.038 mm 占 70.0%，配入 2.0%膨润土和 1.0%粘结剂 NJ-1，以及不同用量的氯化钙制粒。生球烘干后在高温马弗炉中进行氯化焙烧，保持 1100℃恒温焙烧 1.0 h，待炉内试样冷却后取出，分析熟球中主要元素含量，计算挥发率。结果见图 3。

图 3 结果表明，随着氯化钙用量的提高，金、银、铜的挥发率有着显著的提高，当氯化钙用量从

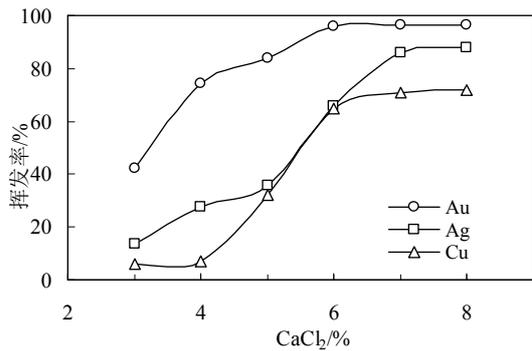


图 3 氯化钙用量对金、银和铜挥发率的影响

Fig.3 Effect of CaCl₂ dosage on volatilization rate of gold, silver and copper

3.0%提高到 7.0%的时候,金的挥发率从 42.15%提高至 96.37%;银的挥发率从 13.51%提高至 85.97%,铜的挥发率从 6.12%提高至 70.61%,而继续提高氯化钙用量金、银、铜挥发率变化不大。在氯化钙用量为 7.0%时,金、银和铜的挥发率分别为 96.37%、85.97%和 70.61%,球团产品中铁的品位为 61.03%。

2.4 氯化焙烧扩大试验

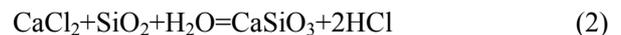
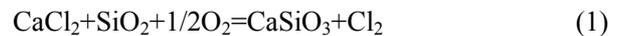
氯化焙烧扩大试验样品为银山硫精矿的氧化焙砂。利用混料机将 2.0%的膨润土、1.0%的 NJ-1、7.0%的氯化钙、以及氧化焙砂混匀,润磨至-0.038 mm 占 70.0%后,进入圆盘造球机制粒,控制生球粒度为 10~13 mm。生球经干燥后进入回转窑氯化焙烧。在回转窑内烟气与物料逆流操作,控制高温区温度为 1100℃~1150℃,球团由回转窑排入冷却筒后出料,经格筛分级,合格粒级球团产品装袋。窑尾出来的烟气经过重力除尘、喷淋塔洗涤,再由风机外排。喷淋塔出来的浆液由压滤机压滤,滤饼为含金酸泥,作为后续提金原料,滤液中和后循环

喷淋使用。

扩大试验按照给料量为 10.0 kg/h 进行稳定投料生产运行,从 2020 年 8 月 18 日 0 时至 2020 年 8 月 19 日 24 时,在扩大连续试验稳定运行期间进行了取样分析,每小时取样分析。扩试平均指标为,熟球中元素含量金 0.06 g/t,银 2.63 g/t,铜 0.14%,铁 60.72%,硫 0.036%,氯 0.008%,砷 0.20%,各金属挥发率为金 96.72%,银 90.91%,铜 52.48%。熟球抗压强度 2.105 kN,达到三级球团的要求。在扩大试验中,金、银的挥发率均优于小型试验的结果,而由于扩大试验焙烧设备及操作方面的原因,铜的挥发率远低于小型试验,在实际生产中必须予以重视,避免出现这种情况。

2.5 氯化钙分解机理分析

氯化焙烧过程氯化钙分解的主要反应有^[7-8]:



对以上化学反应进行了热力学分析,通过计算这些主要反应的 $\Delta G^\circ - T$ 关系式,得出吉布斯自由能和温度的关系图,如图 4 所示。由图 4 可见,热力学分析以上反应在较低温度下都可进行。若焙烧原料中有一定的 SiO_2 、 Al_2O_3 ,以及少量的残留黄铁矿,将会促进氯化钙的分解。虽然在氯化焙烧过程中,氯化钙的分解是必要的,但氯化钙过早地分解将会造成无效损失。因此焙烧时需要采取必要措施抑制氯化钙在较低温度下的分解,确保在较高温度下有足够的氯化钙参与氯化反应,提高氯化钙的利用率。

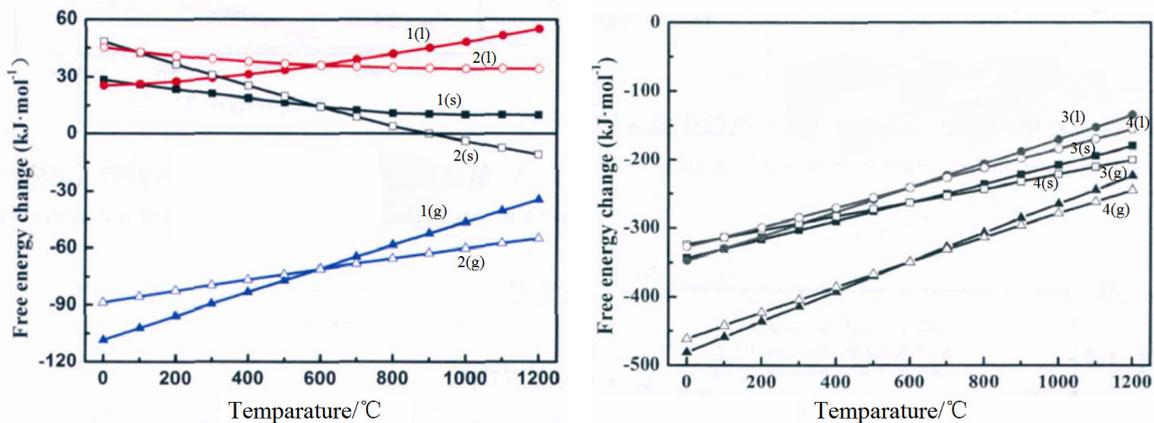


图 4 氯化焙烧过程主要 CaCl₂ 分解反应的 $\Delta G^\circ - T$ 图

Fig.4 The $\Delta G^\circ - T$ figure of main CaCl₂ decomposition chemical reactions during chlorination roasting

3 结论

1) 银山所产的硫精矿含铁 41.21%，金 1.40 g/t，硫 47.08%，铜 0.17%，银 21.0 g/t，具有较高的经济价值。硫精矿中金主要以硫化物包裹形式存在，采用直接氰化工艺，浸出率较低。

2) 针对银山硫精矿进行了“氧化焙烧-焙砂制粒-氯化焙烧”的工艺条件试验。通过扩大试验，最终各金属挥发率为金 96.72%，银 90.91%，铜 52.48%。熟球抗压强度 2.105 kN，含铁 60.72%，达到三级球团的要求。由于扩大试验焙烧设备及操作方面的原因，铜的挥发率远低于小型试验，在实际生产中必须予以重视，避免出现这种情况。

3) 热力学分析表明，焙烧时需要采取必要措施抑制氯化钙在较低温度下的分解，提高氯化钙的利用率，进而降低氯化钙的消耗。

参考文献：

[1] 王庚亮. 硫铁矿在中国硫资源中的地位分析[J]. 化工矿产地质, 2018, 40(1): 53-55.
WANG G L. Analysis on pyrite's status in sulfur resource of China[J]. Geology of Chemical Minerals, 2018, 40(1): 53-55.

[2] 张跃, 唐明林, 扬守明, 等. 我国硫铁矿资源开发利用现状和进展[J]. 硅酸盐通报, 2013(5): 895-896.
ZHANG Y, TANG M L, YANG S M. Status and progress of exploiting pyrites resources in china[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013(5): 895-896.

[3] 王俐. 含金硫精矿综合回收试验研究[J]. 材料研究与

应用, 2010, 9(3): 219-220.
WANG L. Comprehensive recovery research on pyrite concentrate containing gold in Yunnan province[J]. Materials Research and Application, 2010, 9(3): 219-220.

[4] 胡杨甲, 贺政, 赵志强, 等. 高砷难处理硫精矿氰化浸出提银试验研究[J]. 贵金属, 2015, 36(3): 14-15.
HU Y J, HE Z, ZHAO Z Q, et al. Study on the extraction of silver from high arsenic refractory sulfur concentrate [J]. Precious Metals, 2015, 36(3): 14-15.

[5] 徐光泽. 硫铁矿烧渣回收铜金属的工艺研究[J]. 硫酸工业, 2009(5): 48-50.
XU G Z. Study on recovery technology of copper metal from pyrite cinder[J]. Sulphuric Acid Industry, 2009(5): 48-50.

[6] 王志坚. 氯化挥发综合回收炉渣中金、银等有色金属的工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2009(4): 25-27.
WANG Z J. Study on the comprehensive utilization of value metal in slag by chlorination volatilization process [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2009(4): 25-27.

[7] 丁剑, 叶树峰. 焙烧氰化渣氯化挥发提金的研究[J]. 黄金科学技术, 2014, 22(4): 113-116.
DING J, YE S F. Research on gold recovery from residue of roasting-cyaniding process by chloridizing roast[J]. Gold Science and Technology, 2014, 22(4): 113-116.

[8] 严以发. 含砷、锑和铁的硫化物金精矿焙烧过程的热力学分析[J]. 黄金, 1986, 7(3): 27-32.
YAN Y F. Thermodynamic analysis of roasting process of gold concentrate containing arsenic, antimony and iron sulfide[J]. Gold, 1986, 7(3): 27-32.

《贵金属》期刊简介/征订

《贵金属》(Precious Metals)季刊创办于1980年，为昆明贵金属研究所和中国有色金属学会共同主办、国内外公开发行的学术期刊。主要报道8个贵金属元素(Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru)在冶金、材料、化学、分析测试等科技领域的研究论文、综合评述。

《贵金属》入编中文核心期刊，为中国科技核心期刊和中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊。期刊被中国知网、万方、维普和超星等全文数据库

收录，是美国化学文摘(CA)、英美金属学会金属文摘(MA)、美国剑桥科技文摘(CSA)等的文献源期刊。《贵金属》影响因子一直位于国内同类期刊前列，是国内外贵金属科技人员的重要参考资料来源。

《贵金属》期刊全年4期，定价¥25.00/期。全年订阅¥100.00，邮寄发票另需EMS快递费¥20.00。若需订阅纸刊，请将需求及联系信息发至编辑部邮箱：bjba@ipm.com.cn，联系电话：0871-68328632。