

重金属

提高硫化铜精矿氧压浸出过程中氧气利用率的策略分析

徐克华¹, 陈志彬², 刘 柳²

(1. 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 丹霞冶炼厂, 广东 韶关 512325;

2. 中南大学 能源科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

[摘 要] 火法炼铜工艺因环保问题受到制约,发展湿法炼铜氧压直接浸出工艺成为关注焦点。本文对氧压浸出过程中氧气利用率的影响因素进行了分析,采用计算流体力学技术对其气液两相流动过程进行了数值模拟,明晰了浸出过程中搅拌桨形状、转速以及液固比对高压釜内氧气浓度分布的影响规律,并通过改变投料速度、液固比以及排气时间等参数,在 30 L 四隔室卧式高压釜中进行了 3 组硫化铜精矿氧压浸出工业试验。结果表明:当液固比为 8:1、转速为 300 r/min、桨叶形式为双层推进式时,氧气利用率可达到 94.1%。

[关键词] 硫化铜精矿; 氧压浸出; 搅拌桨; 液固比; 氧气利用率; 数值模拟

[中图分类号] TF811; TF803.2⁺1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)03-0028-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.03.005

0 引言

含铜矿物的冶炼方法包括火法与湿法两大类,其中火法冶炼占全球铜产量的 80%^[1-2]。硫化铜精矿大部分采用火法冶炼,通过将硫化铜精矿中的铜冶炼成粗铜,然后将粗铜电解得到阴极铜。火法炼铜过程中产生大量的含 SO₂ 烟气,传统方法是将烟气送制酸工序生产硫酸,其硫酸产量约为精铜产量的 4 倍,给硫酸的运输贮存及销售带来极大的困难。为此,国内外很多学者围绕 SO₂ 烟气直接还原制硫磺的工艺进行了研究,目前主要技术有 H₂ 还原法、碳还原法、CH₄ 还原法、CO 还原法、NH₃ 还原法

等^[3-4],但由于生产成本过高,这些技术尚未得到工业化应用。实际上,即使应用烟气制酸或制硫磺,火法炼铜技术带来的 SO₂ 烟气对环境的污染仍无法避免。

传统的湿法炼铜工艺主要有低品位硫化矿的生物浸出-萃取-电积工艺和硫化铜精矿焙烧-浸出工艺。前者主要适应于低品位矿;后者因需要焙烧,带来 SO₂ 烟气污染,已被逐渐淘汰^[4-5]。21 世纪发展起来的硫化铜精矿加压浸出工艺具有流程短、回收率高的特点,在浸出过程中,硫以元素硫或硫酸根的形式进入渣或溶液中,可用于处理复杂、低品位物料,具有广阔的应用前景^[6-8]。

在硫化铜精矿氧压浸出过程中,氧气不仅起到搅拌流体的作用,同时也是浸出反应中重要的氧化剂^[9],氧气利用率是评价其工艺技术水平的重要指标。为此本文对氧压浸出工艺过程中氧气利用率的影响因素进行分析,采用数值模拟方法研究搅拌桨形状、转速以及矿浆比等参数对高压釜中氧气分布的影响规律,制定提高氧气利用率的优化操作方案,并进行相应的工业试验。

[收稿日期] 2021-01-30 [修订日期] 2021-03-07

[录用日期] 2021-03-08 [出版日期] 2021-06-28

[作者简介] 徐克华(1973—),男,硕士,高级工程师,主要从事重金属冶炼生产和管理工作。

[通讯作者] 刘柳(1988—),男,博士,讲师,研究方向为热工设备仿真与优化。

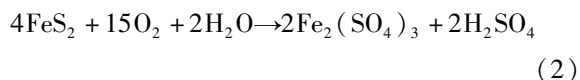
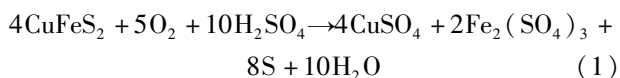
[基金项目] 国家重点研发计划资助项目(2018YFE0123100)

[引用格式] 徐克华, 陈志彬, 刘柳. 提高硫化铜精矿氧压浸出过程中氧气利用率的策略分析[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(3): 28-33.

1 工艺流程及其氧气利用率影响因素分析

1.1 工艺流程

典型的硫化铜精矿主要由黄铜矿、黄铁矿等矿物组成^[10],在氧压浸出过程中主要发生式(1)、式(2)所示反应^[11]。



硫化铜精矿氧压浸出工艺流程示意图如图 1 所示^[12]。将硫化铜精矿细磨后,加入 H_2SO_4 体系的废电解液制成一定浓度的矿浆,再采用隔膜泵将矿浆泵入高压釜进行氧压浸出,浸出后的矿浆进入闪蒸槽,进行降温降压处理。浸出过程中通过调节排料阀控制排料管矿浆流量,以维持高压釜压力的稳定;定期间断开启高压釜正常排气口一段时间,排出未反应的惰性气体。

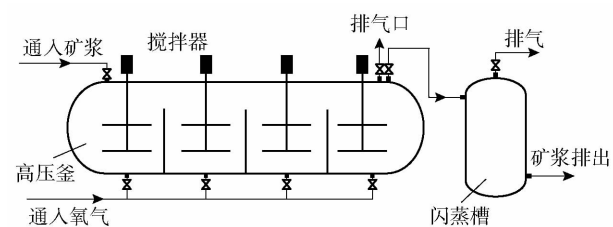


图 1 硫化铜精矿氧压浸出工艺流程示意图

1.2 氧气利用率影响因素分析

在高压釜浸出过程中,氧气利用率主要与氧气在浆液中浓度分布及运动状态相关。氧气分布越均匀,气泡尺寸越小,气液相接触面积越大,氧气利用率越高;液相速度越快,越有利于精矿固体颗粒的溶解,氧气的利用率越高;反应釜压力越大,越有利于浸出反应的进行,进而提高氧气的利用率。影响氧气在浆液中浓度分布与运动状态的主要因素包括:搅拌桨的结构尺寸与转速、矿浆的液固比、氧气流量、温度以及釜内压力等参数。

2 高压釜内氧气浓度分布的数值模拟

由于高压釜的封闭性,加上气液两相流在线检测的困难,尚无法直接获取高压釜内氧气浓度的分布情况。目前,计算流体力学(Computational Fluid Dynamics, CFD)是再现密闭反应器中物理场的重要

手段。为此,本文利用文献[13]中锌精矿氧压浸出过程数值模拟的方法,对硫化铜精矿氧压浸出过程物理场进行数值模拟,研究搅拌桨形状、转速以及液固比对氧气浓度分布的影响规律。

首先对高压釜的物理模型进行简化,以高压釜中的一个隔室为研究对象;其次,考虑到高压釜液面波动较小,以釜内液相高度空间为计算区域,液相表面为氧气的脱气边界,如图 2 所示。通过软件 ANSYS Fluent18.0 对隔室内的气液两相流场进行模拟,液相为矿浆,密度为 $1\,207\text{ kg/m}^3$;气相为氧气,密度为 $5.919\,5\text{ kg/m}^3$ 。由于模拟主要研究的是高压釜内氧气浓度分布情况及不同参数对氧气分布的影响规律,且铜精矿浸出反应时间较长,对釜内氧气消耗较慢,同时浸出过程中釜内持续通入氧气,因此模拟中不考虑釜内的浸出反应对氧气的消耗。高压釜内液相速度与气相浓度分布如图 3 所示。

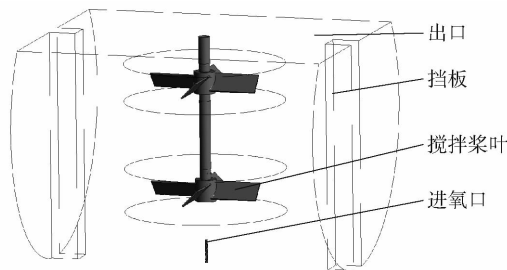


图 2 高压釜中的一个隔室结构示意图

由图 3(a)可知,流体在下层推进桨叶的作用下向下运动。流体碰撞釜壁后,沿着釜壁向上运动,到达液面时发生转向,向釜中央运动。上层推进桨对下层桨叶上方的流体起到了下压的作用。流体会在釜内形成一大一小的循环流动区,分别位于下层桨叶下方以及两层桨叶之间。釜内气相在循环流动区附近的浓度较大,这是因为在循环流动区流体压力较低,导致气相在该区域分布较多。如图 3(b)所示,在桨叶下方,气相从进氧口进入,由于桨叶会在釜底形成向下的螺旋流动,因此气相的分布并不对称。气相在流体的带动下沿着釜壁向上运动进入两层桨叶之间的循环区。

2.1 搅拌桨形状对氧气浓度的影响

搅拌桨具有 2 层搅拌桨叶,上层桨叶均为推进式;对于下层桨叶,一种为推进式,如图 4(a)所示,另一种为平直叶圆盘涡轮,如图 4(b)所示。两种类

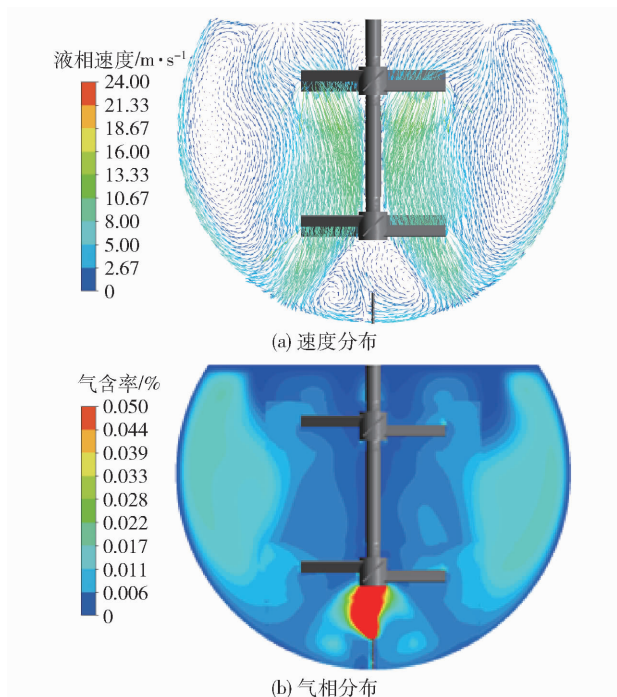


图3 高压釜内速度及气相分布

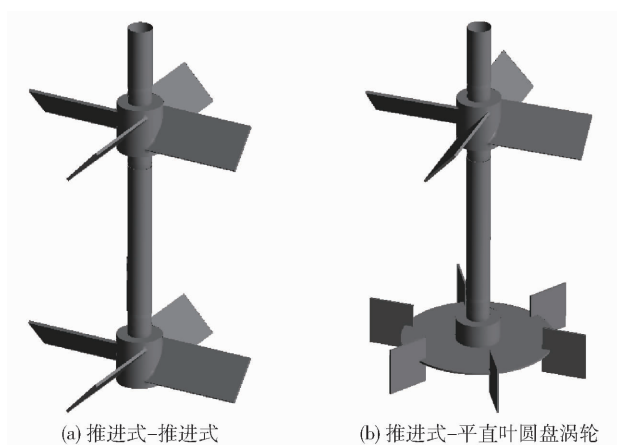


图4 双层搅拌桨结构

型搅拌桨的上层桨叶形式均为四折叶开启涡轮形式,有较好对流循环能力和一定的湍流扩散能力,有

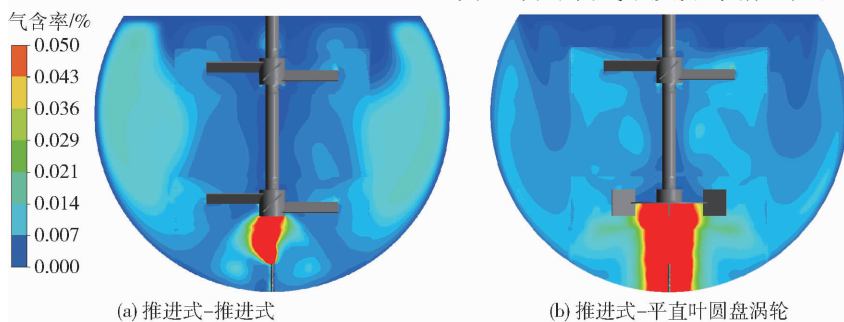


图5 不同桨叶类型下氧气分布

利于桨叶上方的氧气及液相重新进入两层桨叶之间的区域进行循环浸出反应。对上述两种双层搅拌桨的高压釜内流场特性及氧气浓度分布进行数值模拟,如图5所示。

从图5(a)可以观察到,在高转速下,氧气会在推进式-推进式搅拌桨作用下向下运动,最后沿着釜壁运动到两层桨叶之间;而推进式-平直叶圆盘涡轮搅拌桨的下层桨叶为平直叶圆盘涡轮,氧气从进氧口进入釜内后,受到下层桨叶圆盘的阻碍作用,氧气会在圆盘下方聚集,如图5(b)所示,造成氧气分散效果差,氧气消耗大。因此,平直叶圆盘涡轮更适用于低转速工况下的搅拌,可以防止氧气直接穿过桨叶脱离液面;而在高转速下,双层推进式搅拌桨的氧气分布更加均匀,更多的气相从釜底进入釜中部,有利于增加气液的接触面,提高浸出反应中氧气的利用率。

取下层桨叶所在平面作为观察面,进一步观察不同桨叶区域附近氧气的分布情况,如图6所示。对比两种桨叶后方的氧气分布,可以明显看到,氧气在推进式桨叶后方的分布较少,而在平直叶圆盘涡轮桨叶后方产生明显“气穴”现象,导致搅拌功率的下降^[14]。因此,在后续的数值模拟以及工业试验中,均采用推进式-推进式的搅拌桨。

2.2 转速对氧气浓度分布的影响

搅拌桨在转动过程中,产生的剪切力作用于流体,不同的搅拌转速使流体获得不同的轴向及径向速度,从而影响釜内的氧气浓度分布。分别对 200 r/min、250 r/min、300 r/min、350 r/min 四种转速下的氧气浓度分布进行数值模拟,研究转速对氧气浓度分布的影响规律。为了比较不同转速对釜内氧气浓度分布的影响,以上下桨叶所在平面将釜内空间区域分为三部分,如图7所示。不同转速下釜内不同区域的氧气浓度分布情况如图8所示。

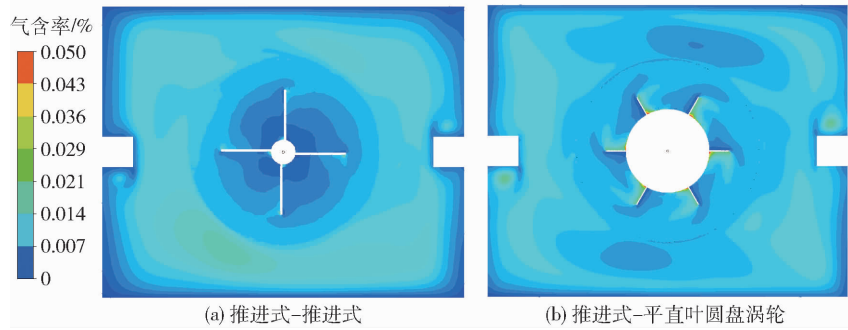


图 6 下层桨叶所在平面氧气分布情况

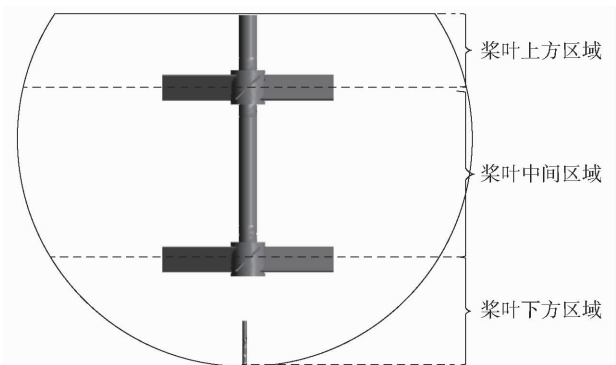


图 7 高压釜内空间区域划分

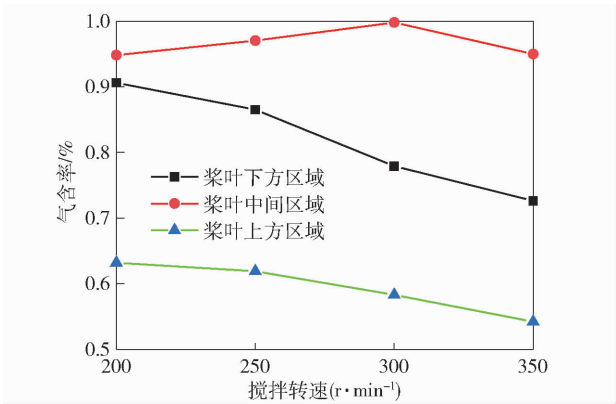


图 8 不同转速下釜内氧气浓度分布

从图 8 可以看出, 桨叶中间区域气含率最高, 其次是桨叶下方区域。随着转速增大, 釜底搅拌强度增大, 更多的氧气会从桨叶下方运动到桨叶中间, 使得桨叶下方区域气含率逐渐减小, 而桨叶中间区域气含率逐渐增大; 转速的增大, 会使氧气沿着釜壁上升速度加快, 在桨叶上方导致氧气更快脱离流体, 因此桨叶上方区域气含率逐渐减小。

2.3 液固比对氧气浓度的影响

液固比指的是体系中液体质量与固体质量之

比, 不同液固比会改变釜内液相的密度及黏度。实际生产过程中, 铜精矿浸出的液固比一般较低, 控制在 3:1~5:1, 造成釜内矿浆流动性差, 进而降低氧气的利用率。而提高液固比可以改善矿浆的流动性, 保证氧气与物料充分接触, 从而提高氧气的利用率, 为此选择 7:1、8:1、9:1 三种不同液固比分析釜内氧气的分布情况, 探索高液固比对氧气分布的影响。不同液固比下液相的物性参数结果见表 1, 不同液固比下釜内气含率变化如图 9 所示。

表 1 不同液固比下液相的物性参数

液固比	7:1	8:1	9:1
密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1 307.000	1 350.000	1 107.000
黏度/ $\text{kg}\cdot(\text{m}\cdot\text{s})^{-1}$	0.020	0.010	0.005

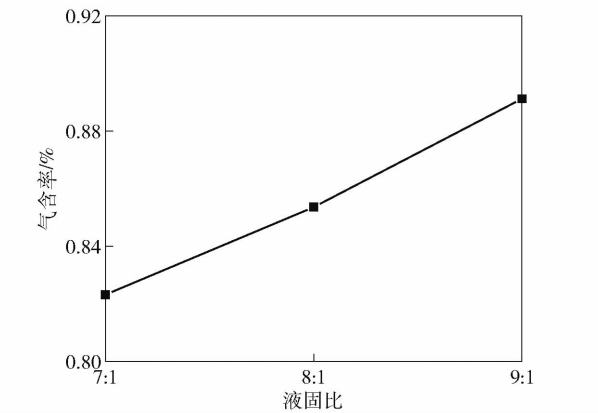


图 9 不同液固比下釜内气含率

从图 9 可以看出, 随着液固比的增大, 釜内气含率逐渐增大。这是因为在低液固比时, 矿浆的密度及黏度大, 釜内的流动性较差, 因此氧气无法很好地在釜内进行扩散; 反之, 在高液固比时, 矿浆的密度及黏度较小, 在同样搅拌转速下, 矿浆的流动在釜内运动更加紊乱, 有利于氧气在釜内的扩散, 增大气液

接触面积。而当液固比过大时,虽然氧气浓度分布的均匀性有所增加,但由于矿浆浓度降低,使得氧气利用率变化不大,同时会造成酸的浪费,增加酸对设备的腐蚀。

3 工业试验

将硫化铜精矿(物相主要为 CuFeS₂)细磨后,加入 H₂SO₄体系的废电解液制成一定浓度的矿浆,采用隔膜泵以一定流量泵入 30 L 四隔室卧式高压釜进行氧压浸出工业试验,浸出过程中定期间断开启

高压釜正常排气口一段时间,排出未反应的惰性气体。通过调节排料阀控制排料管矿浆流量,以稳定高压釜压力不变。通过改变投料速度、液固比以及排气时间等参数,进行了三组工业试验,其试验技术参数及结果见表 2,其中氧气利用率 C 通过式(3)计算。

$$C = \frac{V_{in} - V_{out}}{V_{in}}$$

(3)

式中: C 为氧气利用率,%; V_{in} 为通入高压釜内的氧气,m³; V_{out} 为排除高压釜的剩余氧气,m³。

表 2 试验技术参数及结果

技术参数	案例 1	案例 2	案例 3
投料速度/kg·h ⁻¹	1. 88	2. 14	1. 67
浸出液固比	8: 1	7: 1	9: 1
搅拌桨形式	双层、推进式	双层、推进式	双层、推进式
搅拌速度/r·min ⁻¹	300	260	350
温度/℃	140	140	140
压力/MPa	1. 2	1. 2	1. 2
搅拌时间/h	2	2	2
通氧方式	从高压釜下层进入,流量为 0. 48 kg/h	从高压釜下层进入,流量为 0. 56 kg/h	从高压釜下层进入,流量为 0. 43 kg/h
排气方式	每隔 5 h 间断开启高压釜正常 排气口 15 min	每隔 4. 5 h 间断开启高压釜正常 排气口 18 min	每隔 5. 5 h 间断开启高压釜正常 排气口 10 min
氧气利用率/%	94. 1	92. 2	93. 9

从表 2 可以看出,当液固比为 8: 1、转速为 300 r/min,桨叶形式为双层推进式桨叶时,氧气利用率最高 94. 1%,高于锌精矿等原料氧压浸出过程中的氧气利用率 87%。

4 结论

1)硫化铜精矿氧压浸出过程中氧气利用率与高压釜中气液两相流的流动状况密切相关,其影响因素包括:搅拌桨的结构尺寸与转速、矿浆的液固比、氧气流量、温度以及釜内压力等。

2)高压釜中气流两相流的数值模拟结果表明:与推进式-平直叶圆盘涡轮的搅拌桨相比,推进式-推进式搅拌桨更有利于提高氧气浓度分布的均匀性,提高浸出反应中氧气的利用率;转速对氧气浓度分布的影响规律较为复杂,过高或过低的转速均不利于提高氧气利用率;液固比增大有利于提高釜内气含率,但氧气利用率还受矿浆浓度的

影响。

3)三组硫化铜精矿氧压浸出的工业试验结果表明:液固比为 8: 1、转速为 300 r/min、桨叶形式为双层推进式时,氧气利用率可达到 94. 1%。

[参考文献]

[1] 郝荣. 中国铜冶炼行业发展探讨[J]. 中国有色金属, 2019 (8): 68 - 69.

[2] 杨明, 狄聚才. 中国铜冶炼技术进步与发展趋势[J]. 建筑工程技术与设计, 2017(17): 4502 - 4502.

[3] 茆卫兵, 纪罗军. 二氧化硫制硫磺技术研究及进展[J]. 硫酸工业, 2015(4): 1 - 6.

[4] 张卫民, 王焰新. 低品位硫化铜矿微生物强化浸出的研究进展[J]. 中国有色冶金, 2006,35(1): 25 - 29,33.

[5] 姚刚, 谢添, 高帮飞, 等. 提高刚果(金)某铜钴矿湿法冶炼回收率的措施[J]. 世界有色金属, 2019 (19): 10 - 12.

[6] 兰玮锋. 铜钴硫化物精矿氧压浸出工艺研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(4): 115 - 117.

[7] 刘自亮. 硫化铜精矿氧压浸出液除铁工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(2): 29 - 32.

- [8] 全一喆, 刘自亮, 何醒民, 等. 硫化铜精矿加压酸浸工艺大规模工业应用的可行性分析[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(4): 23–25, 43.
- [9] 蒋开喜. 加压湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2016: 113–115.
- [10] 董铁广, 华一新. 黄铜矿湿法冶金研究进展[J]. 有色矿冶, 2009, 25(3): 28–32.
- [11] McDonald R G, Muir D M. Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part I. Comparison of high and low temperature reaction kinetics and products[J]. Hydrometallurgy, 2007, 86(3/4): 191–205.
- [12] 长沙有色冶金设计研究院有限公司. 一种提高硫化铜精矿氧压浸出过程中氧气利用率的方法: CN11270084A[P]. 2020–6–12.
- [13] CHEN Zhibin, YAN Hongjie, ZHOU Ping, et al. Parametric study of gas-liquid two-phase flow field in horizontal stirred tank [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. DOI: 10.1016/S1003–6326(21)65618–2.
- [14] 谷德银, 刘作华, 张姬一哲, 等. 搅拌槽内气液两相混沌混合及分散特性[J]. 化工学报, 2018, 69(2): 625–632.

Technological research on improving the oxygen utilization ratio in the process of oxygen pressure leaching of copper sulfide concentrate

XU Ke-hua, CHEN Zhi-bin, LIU Liu

Abstract: The pyrometallurgical copper smelting process is restricted due to environmental protection issues, and the development of the direct oxygen pressure leaching process has become the focus of attention. The influencing factors of the oxygen utilization rate in the oxygen pressure leaching process was analyzed. The gas-liquid two-phase flow was numerically simulated by the technology of computational fluid dynamics. The effects of the shape of the stirring blade, the rotation speed, and the liquid-solid ratio during the leaching process on the oxygen concentration distribution in the autoclave were clarified. Three sets of copper sulfide concentrate oxygen pressure leaching industrial tests were carried out in a 30 L four-compartment horizontal autoclave by changing the feeding speed, liquid-solid ratio and exhaust time and other parameters. The results show that the oxygen utilization rate can reach 94.1% when the liquid-to-solid ratio is 8:1, the rotation speed is 300 r/min, and the blade type is double-layer propulsion.

Key words: copper sulfide concentrate; oxygen pressure leaching; stirring blade; liquid-solid ratio; oxygen utilization rate; numerical simulation

1~4 月我国十种有色金属产量 2 143 万吨 同比增长 11.5%

5 月 31 日, 国家发改委发布有色金属行业 1~4 月运行情况。

一是冶炼产品产量快速增长。据国家统计局数据, 1~4 月, 我国十种有色金属产量为 2 143 万吨, 同比增长 11.5%。其中, 精炼铜产量 337.8 万吨, 同比增长 15.3%; 原铝产量 1 302 万吨, 同比增长 9.6%; 铅产量 226.6 万吨, 同比增长 22.5%; 锌产量 218.8 万吨, 同比增长 6.2%。

二是加工材产量大幅增长。据国家统计局数据, 1~4 月, 铜加工材产量 653 万吨, 同比增长 10.2%; 铝材产量 1 894 万吨, 同比增长 19.6%。

三是主要品种价格继续快速增长。据中国有色金属工业协会数据, 1~4 月, 国内铜现货平均价为 64 008 元/吨, 同比上涨 44.2%; 铝现货平均价为 16 644 元/吨, 同比上涨 27.0%; 铅现货平均价为 15 163 元/吨, 同比上涨 7.0%; 锌现货平均价为 21 468 元/吨, 同比上涨 27.1%。

(资料来源: 中国有色金属学报)