

## 高铜高砷烟灰加压浸出工艺

徐志峰, 聂华平, 李 强, 卢秋虎, 王 巍, 月日辉

(江西理工大学 材料与化学工程学院, 赣州 341000)

**摘 要:** 研究了加压浸出在高铜高砷烟灰浸出中的应用。结果表明: 高铜高砷烟灰加压浸出较优的工艺条件为, 液固比(mL/g)为 5:1, 初始硫酸浓度为 0.74 mol/L, 浸出温度 453 K, 氧分压 0.7 MPa, 浸出时间 2 h, 搅拌转速 500 r/min; 在该条件下, Cu、Zn 浸出率分别约 95%和 99%, As 浸出率约 20%, Fe 浸出率仅 6%左右; Cu、Zn 与 As、Fe 的分离效果较好, 该浸出工艺运行效果良好且稳定。

**关键词:** 炼铜烟灰; 加压浸出; 铜; 砷

中图分类号: TF 111.31

文献标识码: A

## Pressure leaching technique of smelter dust with high-copper and high-arsenic

XU Zhi-feng, NIE Hua-ping, LI Qiang, LU Qiu-hu, WANG Wei, YUE Ri-hui

(School of Materials and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** The application of pressure leaching technology in the treatment of high-copper and high-arsenic smelter dust was studied. The results show that the optimal pressure leaching technique of copper smelter dust is determined as follows: the liquid to solid ratio (mL/g) of 5:1, the initial sulfuric acid concentration of 0.74 mol/L, the leaching temperature of 453 K, the oxygen partial pressure of 0.7 MPa, the agitation speed of 500 r/min. Under these conditions, the leaching rates of copper and zinc arrive at 95% and 99%, respectively, while those of arsenic and iron are approximately 20% and only 6%. Copper and zinc can be effectively separated from arsenic and iron in the leach. The pressure leaching technique of high-copper and high-arsenic smelter dust is further proved to be effective and stable.

**Key words:** copper smelter dust; pressure leaching; copper; arsenic

炼铜烟灰中含有 Cu、Pb、Zn、Bi 等多达 9 种以上的有价金属, 化学成分复杂。烟灰如果直接返回铜冶炼系统, 则不仅大大增加闪速炉入炉原料的杂质含量, 恶化炉况, 降低炉子的处理能力, 而且 As、Bi、Zn 等杂质的循环累积将直接影响电铜质量。此外, As 还将影响制酸触媒使用寿命进而降低 SO<sub>2</sub> 转化率和硫酸产品质量。因此, 将烟灰从铜冶炼系统中开路处理、综合回收有价金属是十分必要的<sup>[1-2]</sup>。日本同和矿业公司早在 1975 年即采用湿法处理炼铜烟灰<sup>[3]</sup>, 综合回收有价金属并投产至今。湿法冶炼方法是处理各种冶金废料(如含锌烟尘等)的有效方法<sup>[4-5]</sup>。

针对炼铜烟灰湿法处理工艺, 国内开展了大量研

究<sup>[6-9]</sup>。目前, 各大炼铜企业多采用“湿法-火法”联合工艺<sup>[10]</sup>, 即先采用水或稀硫酸浸出烟灰中的 Cu、Zn 等有价元素后, 浸出渣经火法还原熔炼生产粗铅以进一步回收 Pb 等金属。该工艺虽能初步回收炼铜烟灰中的各有价金属, 但还存在一些问题, 如有价元素综合回收率偏低、产品结构不尽合理等。尤其对于高铜高砷烟灰原料, 该工艺存在明显不适用性。

采用硫化钠-强碱体系氧化浸出方法<sup>[11]</sup>处理高砷烟灰时, 虽然可使 As 浸出率高达 95%, 但是, 该工艺碱及硫化物耗量大, 脱 As 后液中含 As 仍高达 15 g/L, 易造成溶液中 As 循环累积; 采用非氧化气氛密闭浸出的方法<sup>[12]</sup>处理低铜烟灰时, 可使铜烟灰中 80%

以上的 As 转入溶液中, 90%以上的 Cu 保留在浸出渣中, 实现 Cu 和 As 初步分离, 但该方法能否适用于高铜烟灰原料尚不明确; 对于低铜高砷的艾萨炉烟尘<sup>[13]</sup>, 也可以通过浸出方法将 As 转入溶液, 但必须衔接 As 浸出液后续处理工序, 如将 As 以 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形式开路<sup>[13]</sup>, 或者将 As 固化无害化处理<sup>[14]</sup>。

在近 50 年内加压湿法冶金及其过程化学发展迅速<sup>[15-16]</sup>。作为一种清洁高效、强化浸出的湿法冶金新工艺, 加压浸出多应用于复杂难处理物料的处理。鉴于铜烟灰中的铜大多以难浸出的硫化物形态存在, 因此, 本文作者研究加压浸出在高铜高砷烟灰浸出中的应用, 在较低初始硫酸浓度条件下, 实现 Cu 选择性高效溶出, 同时将 As 固化入渣, Cu 和 As 分离效果良好, 为最终实现炼铜烟灰中各有价元素的清洁、高效回收奠定基础。

表 2 铜烟灰中铜的相分析结果

Table 2 Phase analysis of copper in copper smelter dust

| Water soluble phase |                          | Copper oxide phase |                          | Copper sulfide phase |                          | Other      |                          | Total     |                          |
|---------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|------------|--------------------------|-----------|--------------------------|
| Content/<br>%       | Occupation<br>in total/% | Content /%         | Occupation<br>in total/% | Content/%            | Occupation<br>in total/% | Content /% | Occupation<br>in total/% | Content/% | Occupation<br>in total/% |
| 5.43                | 47.93                    | 1.54               | 13.59                    | 4.21                 | 37.16                    | 0.15       | 1.32                     | 11.33     | 100.00                   |

1 实验

1.1 实验原料

实验所用高铜高砷烟灰, 其化学成分列于表 1。经工艺矿物学分析, 铜在烟灰中除以水溶相(硫酸铜)存在外, 大部分以硫化铜相存在(见表 2)。铜烟灰的背散射电子像及能谱分析结果如图 1 所示。由图 1 可知, 铜烟灰中既存在成分较单一的硫化铜颗粒, 如 A 点

表 1 铜烟灰的化学成分

Table 1 Chemical composition of copper smelter dust (mass fraction, %)

| Cu    | Pb    | Bi   | Zn   | As   | Cd   | Fe   | Sn   |
|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
| 11.91 | 12.98 | 1.71 | 9.80 | 4.94 | 1.95 | 1.71 | 3.59 |

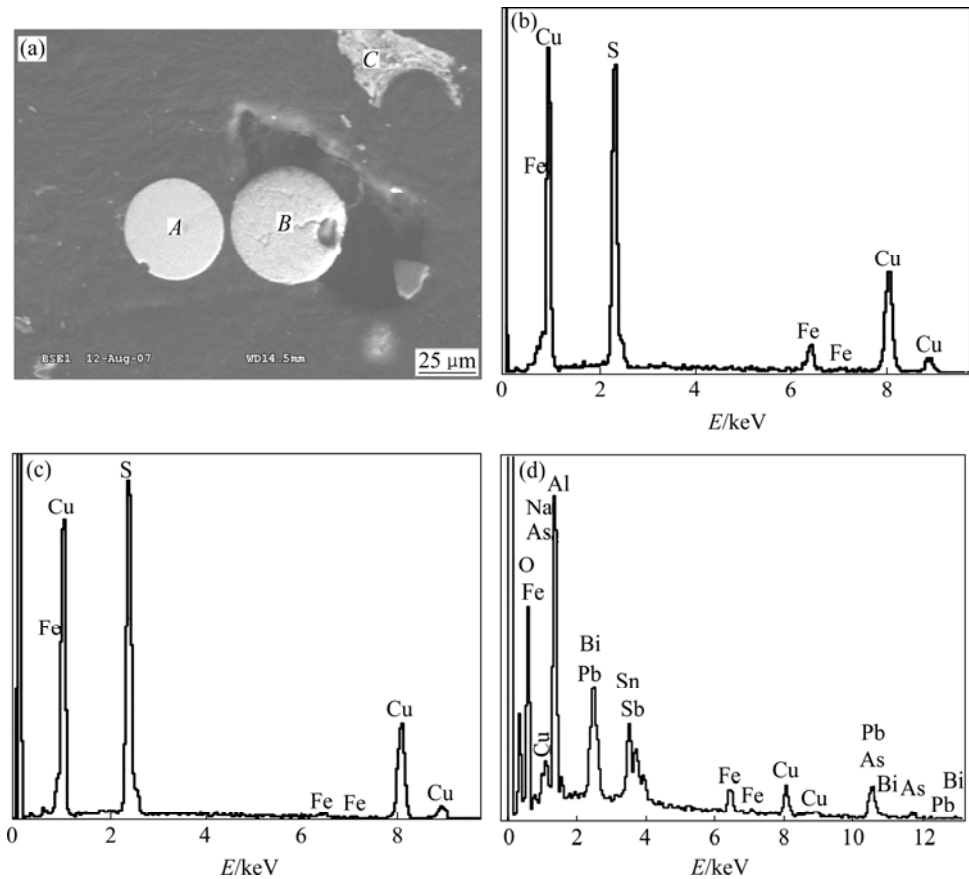


图 1 铜烟灰的背散射电子像及能谱分析

Fig.1 BE image(a) of copper smelter dust and corresponding EDS patterns of points A(b) , B(c)and C(d)

所在颗粒接近斑铜矿相, *B* 点所在颗粒接近辉铜矿相。此外, 铜烟灰中还存在成分非常复杂的尘粒, 如 *C* 点所在颗粒为某含氧盐相, 目前尚难明确判断其相态。常压条件下以硫化铜相存在的铜难以高效溶出, 而以复杂含氧盐相形态存在的铜将更难浸出。

铜烟灰浸出实验所用浸出剂由硫酸(分析纯)配制而成, 加压浸出过程中通入工业纯氧。

## 1.2 实验方法

铜烟灰浸出实验在 1.0 L 磁力搅拌衬钛高压釜中完成。首先将浸出剂和烟灰料按一定液固比加入钛胆中, 然后放入高压釜中加盖密封, 当升温至设定温度时开始通入氧气并计时, 在浸出过程中保持搅拌转速恒定。浸出结束后通水冷却并卸压启釜, 分别将浸出液和浸出渣送样分析。Cu、Zn、As 和 Fe 等元素浸出率计算均按渣计。

## 2 结果与讨论

首先进行常压浸出对比实验, 浸出条件为: 液固比(mL/g)为 5:1,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{ini}}=0.74 \text{ mol/L}$ , 浸出温度 95 °C, 浸出过程中不断通入空气。浸出 2 h 后 Cu 的浸出率为 50.90%, As 浸出率为 53.87%, Fe 浸出率为 75.37%; 当浸出时间延长至 4 h, Cu 浸出率仅提高至 55.98%, As 浸出率降至 31.47%, 而 Fe 浸出率依然高达 75.13%。由上述实验结果可见, 在常压条件下, 不仅很难实现高铜高砷烟灰中 Cu 高效溶出, 而且 Cu 与 As 和 Fe 的分离效果不好。

### 2.1 浸出温度的影响

考察了浸出温度对铜烟灰中 Cu、As 和 Fe 等元素浸出率的影响, 实验条件为: 液固比(mL/g)为 5:1,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{ini}}=0.74 \text{ mol/L}$ , 氧分压 0.7 MPa, 浸出时间 2 h, 搅拌转速 500 r/min。实验结果如图 2 所示。每次实验中, Zn 浸出率始终较高( $\geq 97\%$ ), 由此可见, 铜烟灰中 Zn 属易浸出元素。

由图 2 可见, 当浸出温度由 388 K 升高至 453 K, Cu 浸出率由 51.79%增大至 95.27%, 当温度进一步提高至 473 K 时, Cu 浸出率基本保持不变。总体上 As 的浸出率随温度升高而降低。由图 2 还可以看出, Fe 浸出率随温度升高而急剧降低, 这可能是由于高温下 Fe 溶出后又以铁矾形式水解入渣所致故。随着 Fe 大量水解入渣, As 的浸出率也明显下降。

因此, 浸出温度选择 453 K 为宜。

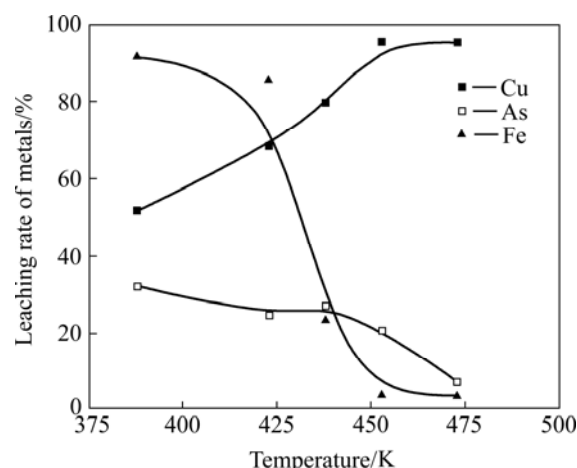


图 2 浸出温度对金属浸出率的影响

Fig.2 Effect of leaching temperature on leaching rate of metals

### 2.2 浸出时间的影响

在浸出温度为 453 K 条件下, 考察了浸出时间对铜烟灰中 Cu、As 和 Fe 等元素浸出率的影响, 其余实验条件同 2.1, 实验结果如图 3 所示。铜烟灰中 Zn 属易浸出元素, 对于各次实验而言, Zn 浸出率高于 98%。

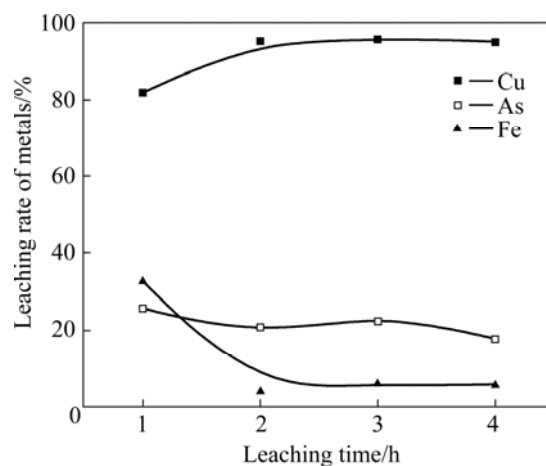


图 3 浸出时间对金属浸出率的影响

Fig.3 Effect of leaching time on leaching rate of metals

由图 3 可知, 当浸出时间由 1 h 延长至 2 h, Cu 浸出率由 81.97%增大至 95.27%, Fe 浸出率由 32.50%降至 3.86%。之后, Cu、Fe 浸出率不再随浸出时间进一步延长而明显变化。当浸出时间达到 2 h 时, 浸出液中 Fe 浓度已降至 0.042 g/L, 该浸出结果对于浸出液后续处理而言是极有利的。

在所考察的时间范围内, As 的浸出率未见明显变化。因此, 浸出时间选择 2 h 为宜。

### 2.3 初始硫酸浓度的影响

在浸出温度 453 K, 浸出时间 2 h 条件下, 考察始

酸浓度( $c(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{ini}}$ )对铜烟灰中 Cu、As 和 Fe 等元素浸出率的影响,其余实验条件同 2.1 节,实验结果如图 4 所示。铜烟灰中 Zn 属易浸出元素,即使  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{ini}}$  低至 0.25 mol/L, Zn 浸出率依然可以达到 90%以上;当  $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{ini}}$  为 0.74 mol/L 时, Zn 浸出率高达 98.72%。

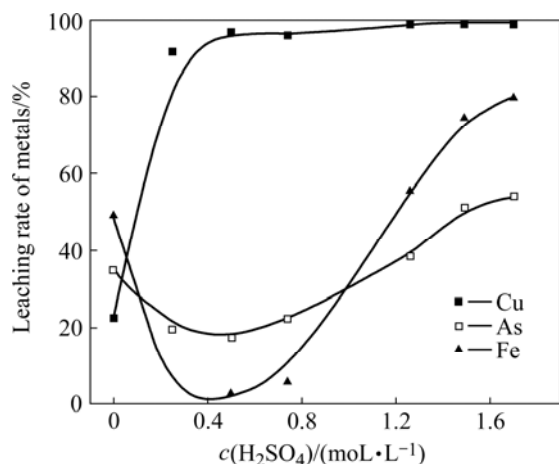


图 4 初始硫酸浓度对金属浸出率的影响

Fig.4 Effect of initial sulfuric acid on leaching rate of metals

由图 4 可知, As 和 Fe 的浸出行为相似, 在 0~0.50 mol/L 范围内, 随  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{ini}}$  升高, As 和 Fe 浸出率明显降低; 当  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{ini}}$  由 0.50 mol/L 进一步增大时, As 和 Fe 的浸出率明显升高。对于 Cu 的浸出而言, 在 0~0.50 mol/L 范围内, 随  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{ini}}$  升高, Cu 浸出率不断增大, 当  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{ini}}$  由 0.50 mol/L 进一步增大时, Cu 浸出率的增幅不明显。

因此, 在保障 Cu 高效溶出的同时, 为取得 Cu 与 As、Fe 良好的分离效果,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{ini}}$  选择 0.74 mol/L 为宜。

## 2.4 氧分压的影响

在浸出温度 453 K, 浸出 2 h,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{ini}}$  为 0.74 mol/L 条件下, 考察氧分压对铜烟灰中 Cu、As 和 Fe 等元素浸出率的影响, 其余实验条件同 3.1 节。实验结果如图 5 所示。在本实验条件下, Zn 仍属易浸出元素(浸出率高于 98%)。

由图 5 可见, 氧分压对 As 和 Fe 的浸出率影响不明显。在 0.3~0.7 MPa 范围内, 随氧分压增高, Cu 浸出率增大, 当氧分压高于 0.7 MPa 后, Cu 浸出率变化不明显。因此, 氧分压取 0.7 MPa 为宜。

## 2.5 加压浸出工艺的稳定性

经上述实验确定, 高铜高砷烟灰加压浸出的较优工艺条件为: 液固比(mL/g)为 5:1,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{ini}}$  为 0.74

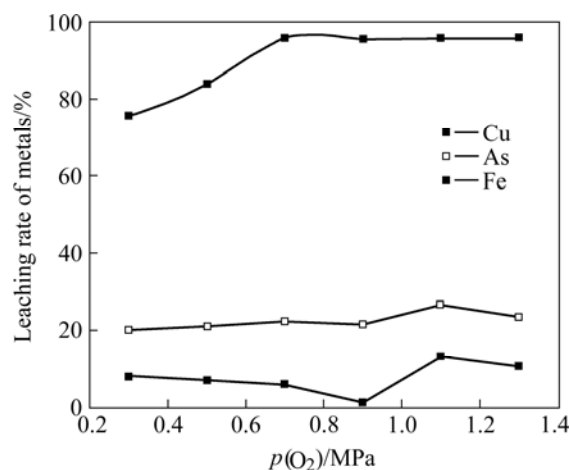


图 5 氧分压对浸出率的影响

Fig.5 Effect of oxygen partial pressure on leaching rate of metals

mol/L, 浸出温度为 453 K, 氧分压为 0.7 MPa, 浸出时间为 2 h, 搅拌转速为 500 r/min。在上述工艺条件下, Cu 和 Zn 浸出理想, 浸出率分别达到 95.67%和 99.14%, 而 As 和 Fe 浸出率分别为 22.36%和 6.0%。所得浸出液中各金属浓度分别为:  $[\text{Cu}] = 14.95\text{g/L}$ ,  $[\text{Zn}] = 12.41\text{g/L}$ ,  $[\text{Fe}] = 0.042\text{g/L}$ ,  $[\text{As}] = 0.85\text{g/L}$ 。

为考察浸出工艺的稳定性, 进行重复实验, 实验结果如图 6 所示。由图 6 可知, 经本研究确定的高铜高砷烟灰加压浸出工艺运行高效且稳定。

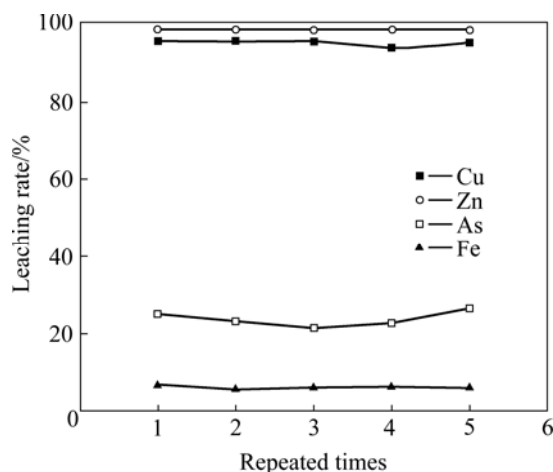


图 6 炼铜烟灰加压浸出重复实验结果

Fig.6 Repeated experimental results of pressure leaching of copper smelter dust

## 3 结论

1) Cu 在烟灰中除以水溶相(硫酸铜)存在外, 大部

分以硫化铜相存在。铜烟灰中既存在成分较单一的硫化铜颗粒, 还存在成分非常复杂的含氧盐尘粒。

2) 在常压浸出条件下, 不仅很难实现高铜高砷烟灰中 Cu 的高效浸出, 而且 Cu 与 As、Fe 分离效果不好。在加压浸出条件下可以取得常压浸出难以取得的理想的浸出结果。

3) 高铜高砷烟灰加压浸出较优的工艺条件为: 液固比(mL/g)为 5:1,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{ini}}=0.74 \text{ mol/L}$ , 浸出温度 453 K, 氧分压 0.7 MPa, 浸出时间 2 h, 搅拌转速 500 r/min。Cu、Zn 浸出率分别约 95%和 99%, As 浸出率约 20%, Fe 浸出率仅 6%左右, 浸出液中 Fe、As 浓度仅分别为 0.042 g/L 和 0.85 g/L。该浸出工艺运行高效且稳定。

#### 致谢:

在对铜烟灰的工艺矿物学分析过程中, 得到了北京矿冶研究总院矿产资源所汤集刚教授的帮助, 在此深表谢意!

#### REFERENCES

- [1] GELDENHUIS J M A. Recovery of valuable from flue dust fines[J]. Minerals Engineering, 2002(15): 95–98.
- [2] 余忠珠. 铜转炉烟灰综合利用[J]. 有色冶炼, 1997(1): 37–40.  
YU Zhong-zhu. Comprehensive utilization of copper converter dust [J]. Nonferrous Smelting, 1997(1): 37–40.
- [3] 王 钟. 多金属精矿冶炼烟灰的湿法处理方案的确定[J]. 重有色冶炼, 1979(3): 8–17, 31.  
WANG Zhong. Determination of hydrometallurgical treatment programs of multi-metal concentrates smelting dusts [J]. Heavy Nonferrous Metals Smelting, 1979(3): 8–17, 31.
- [4] DREISINGER D B. A challenge for the 1990s: the hydrometallurgical treatment of wastes and residues [J]. JOM, 1990(1): 27–32.
- [5] JHN M K, KUMAR V, SINGH R J. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes [J]. Resources Conservation & Recycling, 2001, 33: 1–22.
- [6] 阮胜寿, 路永锁. 浅议从炼铜电收尘烟灰中综合回收有价金属[J]. 有色冶炼, 2003(6): 41–44.  
RUAN Sheng-shou, LU Yong-suo. On comprehensive recovery of valuable metals from ESP dust in copper smelting [J]. Nonferrous Smelting, 2003(6): 41–44.
- [7] 叶 飞. 含铜冶炼烟灰的处理方法[J]. 有色冶金设计与研究, 1994(4): 61–63.  
YE Fei. Disposal of copper smelter dusts [J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 1994(4): 61–63.
- [8] 付运康. 粗铜冶炼电收尘烟灰的湿法处理[J]. 四川有色金属, 2000(3): 47–50.  
FU Yun-kang. Hydrometallurgy of electric precipitator dusts from Blister copper smelting [J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2000(3): 47–50.
- [9] 陈 雯, 沈强华, 王达建, 张宗华, 陈国木. 铜转炉烟灰选冶联合处理新工艺研究[J]. 有色矿冶, 2003, (3): 45–47, 65.  
CHEN Wen, SHENG Qiang-hua, WANG Da-jian, ZHANG Zong-hua, CHEN Guo-mu. Study on the new process for treating copper converter dusts [J]. Nonferrous Mining and Metallurgy, 2003(3): 45–47, 65.
- [10] 王江胜. 铜转炉烟灰处理工艺[J]. 铜业工程, 2005(1): 27–40.  
WANG Jiang-sheng. Reclaiming valuable metals from copper converter dust [J]. Copper Industrial Engineering, 2005(1): 27–40.
- [11] 周红华. 高砷锑烟灰综合回收工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2005(1): 21–22, 53.  
ZHOU Hong-hua. Research on synthetic recycle of dust being rich in Sb and As[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2005(1): 21–22, 53.
- [12] KE J. Recovery of metal values from copper smelter flue dust [J]. Hydrometallurgy, 1984(2): 217–220.
- [13] 徐养良, 黎 英, 丁 昆, 孔庆尧. 艾萨炉高砷烟尘综合利用新工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2005(5): 16–18.  
XU Yang-liang, LI Ying, DING Kun, KONG Qing-yao. A new process for comprehensive utilization of high-arsenic dust from Isa furnace[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2005(5): 16–18.
- [14] MONHEMIUS A J, SWASH P M. Removing and stabilizing As from copper refining circuits by hydrothermal process [J]. JOM, 1999(9): 30–33.
- [15] DERRY R. Pressure hydrometallurgy: A review[J]. Minerals Sci Eng, 1972(1): 3–24.
- [16] 邱定蕃. 加压湿法冶金过程化学与工业实践[J]. 矿冶, 1994, 3(4): 55–67.  
QIU Ding-fan. Process chemistry and industrial practice of pressure hydrometallurgy [J]. Mining & Metallurgy, 1994, 3(4): 55–67.

(编辑 龙怀中)