

铜冶炼制酸酸泥高效浸出工艺研究

李晓恒^{1,2,3}, 王永辉², 崔育涛^{1,2,3}, 田静^{1,2,3}, 孙婷婷^{1,2,3}

(1. 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南 三门峡 472000;

2. 三门峡职业技术学院, 河南 三门峡 472000;

3. 河南省黄金资源综合利用工程技术研究中心, 河南 三门峡 472000;

4. 河南中原黄金冶炼厂有限责任公司, 河南 三门峡 472000)

[摘要] 针对铜冶炼烟气制酸系统产出的酸泥,依据其多元素分析和物相分析结果,采用常压氧化浸出工艺将酸泥的铜、硒、汞与金、银、铅等金属分离,使铜、硒和汞进入浸出液中,金、银和铅则留在渣中形成贵铅渣,从而实现酸泥中有价元素的分离回收。考察影响铜、硒、汞浸出效果各因素,确定了酸泥氧化浸出的最佳工艺条件:液固比2:1、反应温度75℃、反应时间3h、氯酸钠用量为理论量的2.0倍。在此条件下,铜、硒、汞的浸出率分别达到95%、96%、99%以上,实现了从酸泥中分离有价元素的目的。

[关键词] 铜冶炼; 酸泥; 常压; 氧化浸出; 分离回收

[中图分类号] X758; TF803

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2025)01-0060-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.01.010

0 引言

铜冶炼过程中,在火法熔炼及吹炼阶段,铜精矿原料中的部分重金属及硫等元素在高温下氧化挥发形成二氧化硫烟气,该烟气一般进入制酸系统生产工业硫酸^[1-3]。烟气的主要成分除二氧化硫气体外,还有砷、铅、硒、汞、金、银等元素,同时还不同程度地夹杂有矿粉。在制酸系统中首先对烟气进行喷淋净化降温,脱除烟气中的绝大部分烟尘和三氧化硫,喷淋过程中可溶的砷、氟、氯等杂质元素以及不溶的杂质元素铅、铜、硒、汞等同时被捕获进入污酸,经固液分离,不溶的杂质就形成了制酸酸泥^[4-7]。该酸泥除了含有铜、铅、硒、汞等元素,还含有部分金、银等贵金属,具有较高的回收价值,由于其成分

复杂,难以进行单一处理,大部分企业直接将其返回配料系统重新入炉处理。国内外对制酸酸泥的研究,大部分集中在火法处理焙烧脱硒、脱汞,有关湿法处理工艺研究不多,已经报道的文献都是侧重于其中的一种或两种元素的处理,而且工艺及条件较为复杂。

某公司年产阴极铜40万t,采用具有国内自主知识产权的世界先进水平的富氧底吹“造汞捕金”及旋浮闪速吹炼工艺处理复杂金、铜精矿,年处理金铜精170万t,制酸系统每年产出酸泥600t,其主要成分为:Cu(0.1%~5.0%)、Pb(30%~60%)、Se(0.1%~15.0%)、Hg(0.1%~5.0%)、Au(5~30g/t)、Ag(500~1000g/t)^[8-10]。对其进行物相分析发现,其中的铅为硫酸铅,铜、硒为硒化铜,汞为单质汞,这与其他铜冶炼企业的酸泥成分差别较大。该公司目前的处理方式是将酸泥返回配料系统,没有对其中的有价元素单独回收,一定程度上造成了资源浪费。

针对以上情况,本文采用氯酸钠常压氧化浸出酸泥,将酸泥中的铜、硒、汞与金、银、铅分离,使铜、硒和汞进入溶液中,金、银和铅留在渣中形成贵铅渣,返回铅冶炼系统,最终达到综合回收酸泥中有价元素的目的。

1 试验

1.1 试验原料

试验所用酸泥的主要成分见表1。

[收稿日期] 2024-08-18

[作者简介] 李晓恒(1988—),男,硕士,冶金高级工程师,主要从事有色金属冶炼工作。

[通信作者] 崔育涛(1993—),男,甘肃白银人,本科,中级工程师,主要从事有色金属冶炼工作。

[引用格式] 李晓恒,王永辉,崔育涛,等.铜冶炼制酸酸泥高效浸出工艺研究[J].绿色矿冶,2025,41(1):60-64.

LI Xiaoheng, WANG Yonghui, CUI Yutao, et al. Study on efficient leaching process of acid mud from copper smelting[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(1): 60-64.

表1 酸泥成分 %

元素	Au*	Ag*	Cu	Pb	Se	Hg
含量	16.50	582.30	3.57	46.56	12.28	2.69

注:带“*”单位为 g/t。

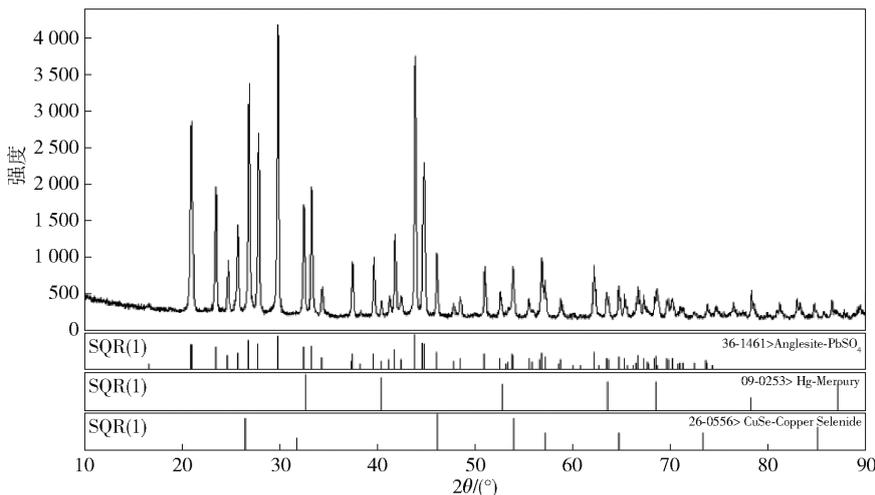


图1 酸泥 XRD 图

1.2 试验方法

称取一定量的酸泥于玻璃烧杯中,按照一定的液固比搅拌调浆,加入适量的氧化剂,在一定温度下反应一段时间后,进行固液分离并对滤饼进行洗涤,最后采用 ICP 检测滤液中各元素的含量,采用 XRF 分析滤饼成分。按照式(1)计算各元素的浸出率。工艺流程如图1所示。

$$R = (1 - M_1/M_2) \times 100\% \quad (1)$$

式中,R 为各元素的浸出率,%;M₂ 为原料中金属量;M₁ 为滤渣中金属量。

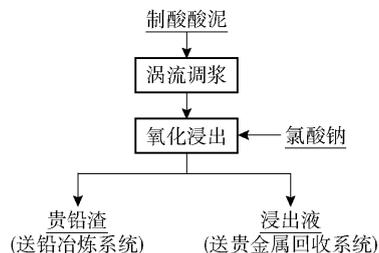
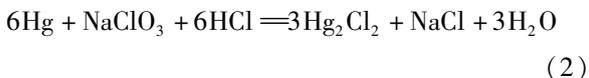


图2 制酸酸泥高效浸出工艺流程图

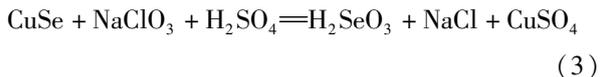
1.3 试验原理

将酸泥进行氧化浸出的目的是将其中的大部分铜、硒、汞转入溶液中,以利于后续分别回收,金、银、铅等金属以沉淀的形式留在浸出渣中。该浸出步骤主要涉及的反应方程式见式(2)~(3)。



从表1可以看出,该酸泥中的铅、硒含量较高,金、银、铜、汞也达到了具有回收价值的含量。

酸泥的 XRD 图谱如图1所示。从图1可以看出,酸泥的主要物相为 PbSO₄、Hg 和 CuSe。



2 试验结果与讨论

对影响浸出效果的各浸出条件进行了单因素试验,主要考察氧化剂选型、反应温度、液固比、反应时间以及氧化剂用量等因素的影响,以选定最佳的浸出条件。

2.1 浸出条件选择

2.1.1 氧化剂的选择

为了找到合适的氧化剂,分别进行了气态、液态、固态等不同类型的多种氧化剂探索试验,结果如图3所示。

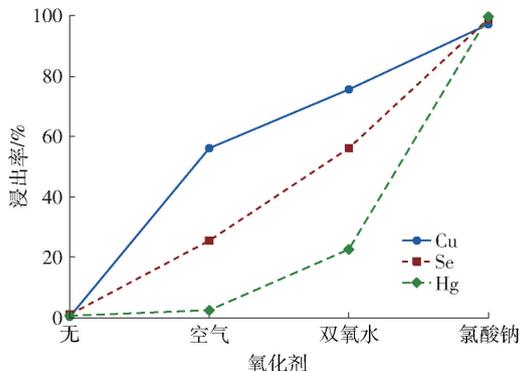


图3 不同氧化剂对浸出率的影响

从图3可以看出,浸出酸泥中的铜、硒、汞,必须要添加氧化剂才能取得较好的浸出效果,而且氧化

剂氧化性越强,铜、硒、汞的浸出效果越好。空气的氧气含量太低,氧化效果有限;双氧水在高温下,分解速率加快,导致利用率不高,虽然铜的浸出率可达80%,但是硒、汞的浸出效果较差;以氯酸钠作为氧化剂时,铜、硒、汞的浸出效果均比较理想,浸出率均达到95%以上,尤其是汞可以完全被浸出,因此选用氯酸钠作为氧化剂。

2.1.2 氯酸钠用量对浸出率的影响

称取酸泥按液固比2:1调浆浸出,控制反应温度75℃、反应时间3h,在其他条件不变的情况下,改变氯酸钠用量,探究氯酸钠用量对各元素浸出率的影响,结果如图4所示。

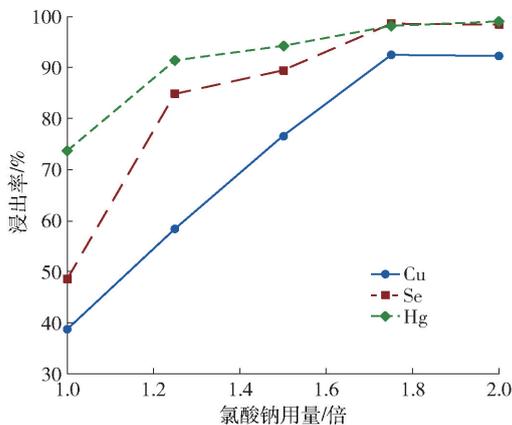


图4 氯酸钠用量对浸出率的影响

从图4可以看出,随着氯酸钠用量的增加,铜、硒、汞三者的浸出率不断增大,这是由于一方面在溶液体积不变的情况下,随着氯离子浓度的增加,反应向正向移动;另一方面,氯酸钠在溶液中除了与铜、硒、汞反应外,还会发生副反应生成氯气,导致完全反应所需的用量大于理论量。当氯酸钠用量为理论量的1.75倍时,铜浸出率为92.5%,硒浸出率为98.7%,汞浸出率为98.2%。为保证尽可能高的浸出率,氯酸钠稍微过量较好。因此,选择氯酸钠用量为理论量的2.0倍。

2.1.3 反应温度对浸出率的影响

称取酸泥按液固比2:1调浆浸出,氯酸钠加入量为硒汞理论量的2倍,控制反应时间3h,在其他条件不变的情况下,改变反应温度,探究温度对各元素浸出率的影响,结果如图5所示。

从图5可以看出,随着温度的升高,铜、硒、汞三者的浸出率增大,这是因为温度越高,反应物分子间的碰撞越快,分子在单位时间内完成的有效碰撞增多,化学反应速率和扩散速率增加,相同条件下,浸

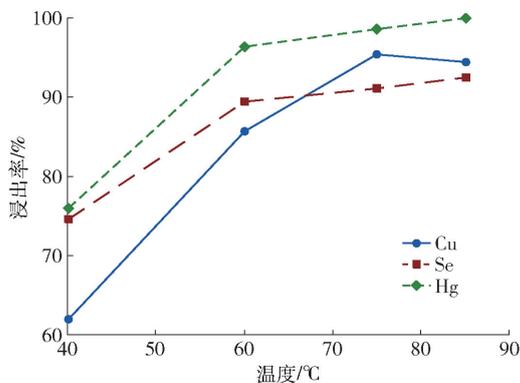


图5 反应温度对浸出率的影响

出率也就越高。当温度为75℃时,铜的浸出率为95.5%,硒的浸出率为91.2%,汞的浸出率为98.7%,三者的浸出率均达到90%以上。因此,选择浸出温度为75℃。

2.1.4 反应时间对浸出率的影响

称取酸泥按液固比2:1调浆浸出,控制反应温度75℃,氯酸钠用量为理论量的2.0倍,在其他条件不变的情况下,改变反应时间,探究时间对各元素浸出率的影响,结果如图6所示。

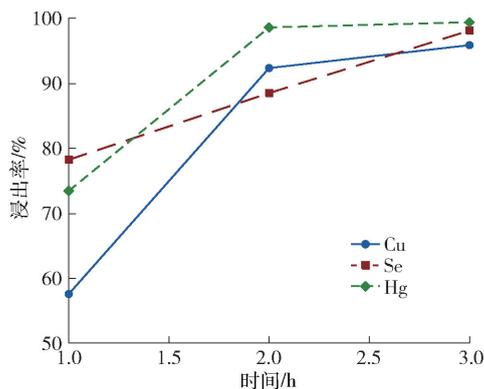


图6 反应时间对浸出率的影响

从图6可以看出,随着反应时间的延长,铜、硒、汞的浸出率逐渐增加。理论上而言,反应时间对浸出率没有直接的影响,但当反应物浓度和温度一定时,随着反应的进行,浸出速率逐渐变慢。当反应时间为2h时,铜和汞的浸出率都在90%以上,硒的浸出率低于90%;当反应时间延长至3h后,铜、硒、汞的浸出率均达到95%以上。因此,选择浸出时间为3h。

2.1.5 液固比对浸出率的影响

称取酸泥调浆浸出,控制反应温度75℃,反应时间3h,氯酸钠用量为理论量的2.0倍,在其他条件不变的情况下,改变浸出液固比,探究液固比对各元素浸出率的影响,结果如图7所示。

从图7可以看出,液固比对各元素浸出率的影

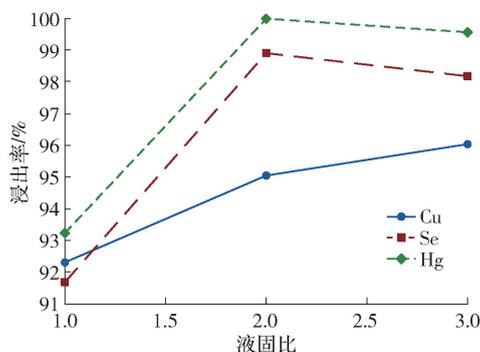


图7 液固比对浸出率的影响

响不大;当液固比为1:1时,铜、硒、汞三者的浸出率

都能达到90%以上;继续提高液固比为2:1时,各元素的浸出率均达到95%左右,说明适当提高液固比可增加各元素浸出率,同时考虑到由于酸泥的成分波动较大,为了使浸出时产生的氯气能顺利排出(还原沉汞时 Cl_2 会消耗还原剂)以及满足后续还原沉汞时对硒含量的要求($\text{Se} < 20 \text{ g/L}$),原则上应采用高液固比。因此,选择浸出液固比为2:1。

2.3 放大试验

按照以上单因素试验获得的最佳条件进行放大试验,称取20 kg酸泥,在70 L反应釜中进行。放大试验结果见表2。

表2 放大试验结果

序号	元素	浸出渣/%			浸出液/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			浸出率/%		
		Cu	Se	Hg	Cu	Se	Hg	Cu	Se	Hg
1 [#]	原料	1.6	5.36	0.615	5 520	18 300	2 148	96.81	97.62	100.00
	产品	0.06	0.15	—						
2 [#]	原料	2.29	4.39	1.08	14 290	23 800	5 750	95.31	96.43	100.00
	产品	0.13	0.19	—						

从表2可以看出,放大试验中铜浸出率达到95%以上,硒浸出率达到96%以上,汞浸出率达到100%,与之前单因素试验的结果基本一致。

2.2 适应性试验

由于酸泥的成分波动较大,其各组分含量为Cu(0.1%~5.0%)、Pb(30%~60%)、Se(0.1%~15%)、Hg(0.1%~5.0%),为了验证上述试验参数的适应性,取不同时间段的酸泥进行试验,考察铜、硒、汞三种元素的浸出效果。试验条件为:液固比2:1、反应温度75℃、反应时间3 h(包括排 Cl_2 的1 h)、氯酸钠用量为理论量的2.0倍。结果见表3、表4。

表3 不同酸泥样品成分 %

批次	Au*	Ag*	Cu	Pb	Se	Hg
1 [#]	14.6	495.6	0.25	60.74	2.87	0.076
2 [#]	28.5	510.6	2.79	56.53	3.99	0.921
3 [#]	7.0	588.0	0.66	58.79	1.85	0.453
4 [#]	51.0	633.5	4.34	36.99	9.88	1.830
5 [#]	27.2	674.1	2.05	42.65	14.09	3.689
6 [#]	18.9	688.9	2.35	46.31	7.78	2.761
7 [#]	16.5	582.3	3.57	46.56	12.28	2.690
8 [#]	16.26	687.3	3.01	28.94	17.08	2.767

注:带“*”单位为g/t。

表4 不同批次酸泥的各元素浸出率 %

批次	Cu	Se	Hg
1 [#]	95.31	98.50	99.20
2 [#]	96.36	98.67	100.00
3 [#]	95.10	96.72	100.00
4 [#]	98.63	98.56	100.00
5 [#]	98.24	99.44	99.80
6 [#]	97.22	98.57	100.00
7 [#]	98.45	99.10	100.00
8 [#]	99.52	98.90	100.00

从表4可以看出,对于不同成分的酸泥,按照实验最佳浸出条件进行浸出,铜、硒、汞的浸出效果均比较理想,三者的浸出率都在95%以上,说明此浸出条件对不同成分的酸泥也是适用的。故选择酸泥浸出的最佳条件为:液固比2:1、反应温度75℃、反应时间3 h、氯酸钠用量为理论量的2.0倍。

3 结论

对铜冶炼烟气制酸系统产生的酸泥进行常压氧化浸出,铜、硒、汞被氧化浸出进入溶液中,金、银、铅不会被浸出,留在渣中形成贵铅渣,送入铅冶炼系统,实现了酸泥中有价元素的分离回收。着重考察了不同的浸出条件对铜、硒、汞浸出效果的影响,最

终确定了酸泥氧化浸出的最佳条件为:液固比 2:1、反应温度 75 ℃、反应时间 3 h、氯酸钠用量为理论量的 2.0 倍。在最佳反应条件下,铜、硒、汞的浸出率分别可达到 95%、96%、99% 以上,达到了从酸泥中分离有价元素的目的。

[参考文献]

- [1] 贾康乐. 铜冶炼酸泥中铜的高效回收分析[J]. 冶金管理, 2022(23): 31-33.
- [2] 陈一恒, 刘士祥, 董广刚, 等. 铜冶炼酸泥氧压浸出工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(5): 11-13.
- [3] 刘士祥, 陈一恒, 董广刚, 等. 铜冶炼含汞酸泥湿法处理工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(3): 23-27.
- [4] 周霜, 钟宇, 向仁军, 等. 涉重酸泥硒汞提取分离技术研究[J]. 湘潭大学学报(自然科学版), 2020, 42(1): 86-94.
- [5] 陈治毓, 潘从明, 季婷, 等. 从难处理贵金属酸泥中分离回收硒和碲[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(2): 60-64.
- [6] 黄凯, 安俊菁, 赵杨, 等. 铜冶炼制酸酸泥中汞富集试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(7): 21-24.
- [7] 崔家友, 张善辉, 侯绍彬, 等. 硫酸净化酸泥中硒元素回收技术研究及应用[J]. 矿冶, 2019, 28(1): 77-79.
- [8] 程浩. 酸泥废渣中金属元素含量的测定[J]. 山西化工, 2022, 42(6): 34-35, 38.
- [9] 王劲榕. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定进口酸泥中砷和汞[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(4): 51-54.
- [10] 刘名红, 毛小晶, 项建峰, 等. ICP-AES 测定酸泥中硒碲含量[J]. 有色冶金设计与研究, 2021, 42(1): 10-12, 43.

Study on Efficient Leaching Process of Acid Mud from Copper Smelting

LI Xiaoheng^{1,2,3}, WANG Yonghui², CUI Yutao^{1,2,3}, TIAN Jing^{1,2,3}, SUN Tingting^{1,2,3}

(1. Henan Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resources, Sanmenxia Henan 472000, China;

2. Sanmenxia Vocational and Technical College, Sanmenxia Henan 472000, China;

3. Henan Engineering Research Center for Comprehensive Utilization of Gold Resources, Sanmenxia Henan 472000, China;

4. Henan Zhongyuan Gold Smelter Co., Ltd., Sanmenxia Henan 472000, China)

Abstract: According to the results of multi-element analysis and phase analysis of the acid sludge produced by the acid system of copper smelting flue gas, the copper, selenium, mercury and gold, silver, lead and other metals of the acid sludge were separated by atmospheric pressure oxidation leaching process, so that copper, selenium and mercury entered the leaching solution, while gold, silver and lead remained in the slag to form precious lead slag, so as to realize the separation and recovery of valuable elements in the acid sludge. The factors affecting the leaching effect of copper, selenium and mercury were investigated, and the optimum process conditions for the oxidative leaching of acid mud were determined: liquid-solid ratio 2:1, reaction temperature 75 ℃, reaction time 3 h, and sodium chlorate dosage 2.0 times of the theoretical amount. Under these conditions, the leaching rates of copper, selenium and mercury reached more than 95%, 96% and 99%, respectively, which achieved the purpose of separating valuable elements from acid mud.

Key words: copper smelting; acid mud; atmospheric pressure; oxidation leaching; separation and recovery