

铜沉淀法分离铜冶炼酸泥中铜硒汞新工艺研究

崔育涛^{1,2,3}, 李晓恒^{1,2,3}, 田静^{1,2,3}, 王亭圆^{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. 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;
3. 河南中原黄金冶炼厂有限责任公司, 河南 三门峡 472000)

[摘要] 针对目前铜冶炼酸泥处理存在的硒、汞分离困难、不彻底等问题,本文在不引入新杂质的前提下,创新性采用铜作为分离剂,有效分离了酸泥中的铜、硒、汞。具体工艺流程为酸泥氯化浸出-铜沉淀分离汞-二氧化硫还原沉硒-硫化沉铜,重点对铜分离硒和汞进行了试验研究。试验结果表明,控制反应温度 20 ℃、溶液中硒浓度不高于 20 g/L,采用焦亚硫酸钠调节溶液电位至 700 mV 左右,再加入分离剂铜分离硒和汞,当终点电位约为 450 mV 时结束反应,汞的还原率大于 98%,还原后液中汞含量低于 200 mg/L,得到的汞渣品位约为 80%,含硒量低于 1%。该工艺实现了硒和汞有效分离。

[关键词] 铜冶炼; 酸泥; 铜; 硒汞; 分离

[中图分类号] TF811

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2025)03-0058-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.03.010

0 引言

铜冶炼过程中,铜精矿原料在火法熔炼及吹炼阶段,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,该烟气在制酸系统喷淋净化降温过程中,不溶的部分杂质元素(如铅、铜、硒、汞等)也被捕获进入污酸,经固液分离后形成了酸泥^[1-3]。

酸泥除了含有铜、铅、硒、汞等元素,还含有部分金、银等贵金属,因而具有较高的回收价值。目前,国内外对酸泥的处理研究,大部分集中在火法焙烧脱硒脱汞,有关湿法处理工艺的研究不多,涉及硒汞分离的报道更是几乎没有^[4-8]。朱来东等^[9]提出了一种湿法处理酸泥的方法:酸泥先用水浸出铜,再采用酸浸出硒,硒溶液用二氧化硫还原,其研究的酸泥

成分较为简单,主要为铜、铅、硒,不含汞,不涉及酸泥处理中最重要的硒、汞分离问题;刘志楼等^[10]提出了一种从有色冶炼酸泥中分离汞、硒、铅的方法,酸泥中不含铜,采用氧压浸出铅和汞,最终获得铜汞合金,该氧压浸出设备及工艺较常压浸出复杂许多;黄凯等^[11]采用次氯酸钠与硝酸混合浸出汞-次亚磷酸钠还原汞工艺,得到的汞渣品位仅为 20% 左右,而且酸泥不涉及硒。

针对目前火法冶炼制酸系统酸泥处理现状,为了解决酸泥中铜、硒、汞分离不彻底的问题,本文采用氯化浸出-铜沉淀分离汞-二氧化硫还原沉硒-硫化沉铜工艺,以铜作为分离剂,将硒、汞进行有效彻底的分离。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验原料为某铜冶炼厂制酸系统产出的酸泥,对该酸泥进行物相分析,结果如图 1 所示。由图 1 可知,其主要成分为 $PbSO_4$ 、Hg 和 $CuSe$ 。

受冶炼原料成分的影响,冶炼产生的酸泥的成分在一定范围内变动,一般为 Cu 0.1% ~ 5.0%、Pb 30% ~ 60%、Se 0.1% ~ 15.0%、Hg 0.1% ~ 5.0%、Au 5 ~ 30 g/t、Ag 500 ~ 1 000 g/t。某一时间段酸泥的主要成分见表 1。

[收稿日期] 2024-11-11

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

[引用格式] 崔育涛,李晓恒,田静,等.铜沉淀法分离铜冶炼酸泥中铜硒汞新工艺研究[J].绿色矿冶,2025,41(3):58-62.

CUI Yutao, LI Xiaoheng, TIAN Jing, et al. Study on a new process of separating copper, selenium and mercury from copper smelting acid mud by copper precipitation method[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(3): 58-62.

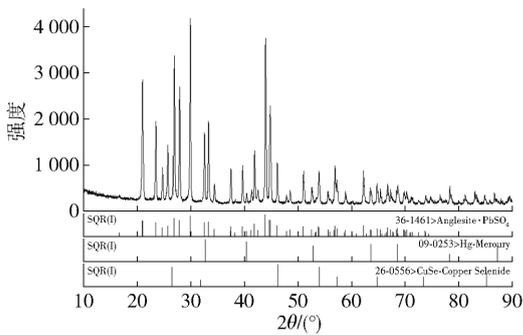


图1 酸泥物相分析结果

表1 酸泥成分 %

元素	Au*	Ag*	Cu	Pb	Se	Hg
含量	18.9	688.9	2.35	46.31	7.78	2.761

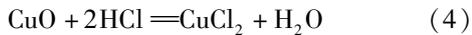
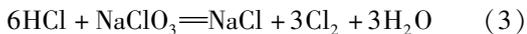
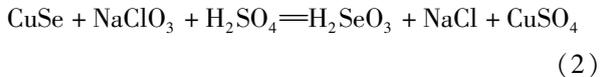
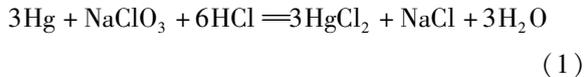
注:带“*”单位为 g/t。

由表1可知,此酸泥中金、银含量较高,铜、硒、汞的含量分别为2.35%、7.78%、2.761%。

1.2 试验原理

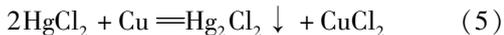
1.2.1 酸泥强化浸出

酸泥含有金、银以及铜、硒、汞、铅等有价值金属。采用氯酸钠强化浸出,将铜、硒、汞同时浸出,使其进入溶液中,金、银、铅等金属则留在渣中,达到初步分离的目的。该浸出步骤主要涉及的反应方程式见式(1)~(4)。



1.2.2 还原分汞

酸泥经过强化浸出后,其中的汞主要以 HgCl_2 的形式存在,由于浸出液中本身含有铜元素,为避免引入新的杂质,采用铜片作为还原剂选择性地将汞以淡黄色丝光状的不溶性 Hg_2Cl_2 的形式沉淀下来,从而实现硒、汞分离的目的。涉及的主要反应见式(5)。



1.3 工艺流程

整个试验工艺流程如图2所示。

1.4 试验方法

量取一定体积的酸泥浸出液于烧杯中,在常温下搅拌反应,先加入焦亚硫酸钠溶液调节溶液电位至一定值后,再加入铜片继续反应,反应过程中不断

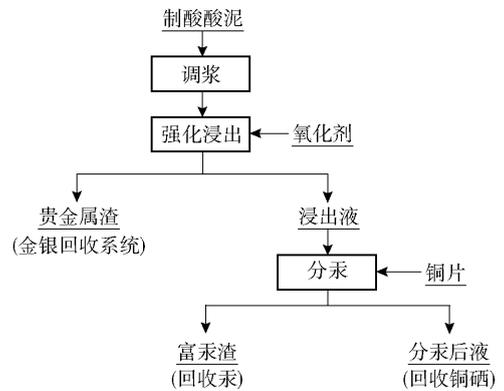


图2 酸泥硒汞分离工艺流程

监测溶液电位,至特定值后,停止反应,固液分离,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(6)计算汞的沉淀率。

$$\Phi = (1 - m_1/m_2) \times 100\% \quad (6)$$

式中, Φ 为沉淀率,%; m_1 为反应后溶液中金属量,g; m_2 为反应前溶液中金属量,g。

2 试验结果与讨论

2.1 酸泥强化浸出

参照目前生产流程酸泥浸出工艺的指标,将酸泥按照液固比 2:1 调浆后,加入 2.0 倍硒和汞摩尔量的氯酸钠,于 75 °C 下反应 3 h,过滤后得到浸出液和浸出渣,浸出渣返回金银贵金属回收系统。浸出液多元素分析结果见表2。

表2 浸出液成分 g/L

元素	Cu	Se	Hg
含量	10.68	35.36	12.55

由表2可以看出,酸泥经氯酸钠强化氧化浸出后,浸出液中的铜、硒、汞含量很高。

2.2 还原分汞

酸泥强化浸出铜、硒、汞后,采用铜还原分离浸出液中的汞元素,对影响还原效果的各个还原条件进行了单因素试验,主要考察溶液初始电位、终点电位、还原温度以及溶液中硒浓度对还原汞效果的影响,以选定最佳的还原条件。

2.2.1 初始电位选择

由于浸出溶液中含有部分氯酸根及氯气,会消耗还原剂铜,若直接用铜还原沉汞,铜的用量较大,因此,先用强还原剂焦亚硫酸钠消耗掉其中的氯酸根及氯气,再用铜还原沉汞。取一定量的浸出液,于常温下缓慢加入焦亚硫酸钠溶液,反应过程中观察

溶液颜色并监测溶液电位,取样分析测定汞含量并计算汞的沉淀率。试验结果见表3。

表3 初始电位调节试验结果

溶液电位/mV	溶液状态	Hg 沉淀率/%
900	澄清透亮	0
850	澄清透亮	1.3
800	澄清透亮	0
750	澄清透亮	0.6
700	澄清、开始出现悬浮物	2.3
650	浑浊、有红色沉淀生成	28.6

根据氯、硒、汞三者的氧化还原电位,三者被还原的顺序为氯(1.36 V) > 汞(0.920 V) > 硒(0.74 V)。由表3可知,随着焦亚硫酸钠的不断加入,溶液的电位不断下降,这是由于加入的焦亚硫酸钠消耗掉了溶液中的氯酸根及氯气,当氯酸根及氯气消耗完后,焦亚硫酸钠开始与汞离子发生氧化还原反应。当溶液电位降至700 mV时,汞离子开始被还原,因此,选择用焦亚硫酸钠调节溶液电位至700 mV。

2.2.2 反应温度影响

一般情况下,在化学反应过程中,温度对反应能否进行、反应速率大小以及反应产物种类有很大影响。取一定量的浸出液,先用焦亚硫酸钠调节溶液电位至700 mV左右,再加入理论量3.0倍的铜,控制反应时间2 h,改变反应温度,考察反应温度对汞沉淀率的影响,试验结果如图3所示。

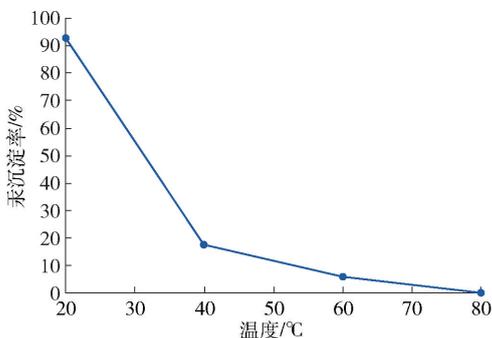


图3 还原温度试验结果

从图3可以看出,汞的沉淀率与反应温度为负相关关系;温度越高,汞的沉淀率反而越低,这是因为还原剂采用的是铜,温度高了反而不利用铜的反应,当反应温度由20 °C升高至40 °C时,汞沉淀率由92.8%急速降至17.4%,说明温度对汞的沉淀起着至关重要的作用,而且从生产上来讲,不需要额外提

供热量是最经济的,因此,选择还原温度为20 °C即可。

2.2.3 反应终点电位选择

由于实践中采用的是连续生产,如果通过不断测定溶液中的汞含量的方法确定还原剂铜的加入量,极为不便,因此采用测定反应终点电位的方法来确定反应终点,无需计算铜用量。取一定量的浸出液,先用焦亚硫酸钠调节溶液电位至700 mV左右,然后缓慢连续加入铜,同时测量电位并取样分析其中的汞含量。试验结果如图4所示。

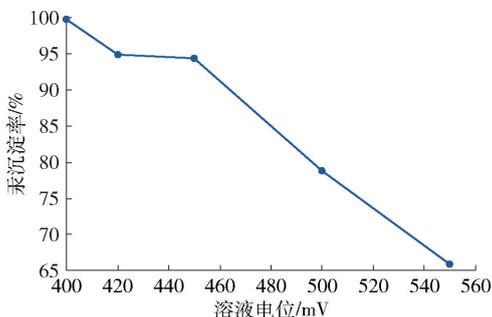


图4 终点电位选择试验结果

由图4可知,随着溶液中游离的汞离子不断被还原沉淀,溶液的电位也随着不断降低;当溶液中的汞基本被还原沉淀完全时,溶液的电位为450 mV,此时测得溶液中汞含量为168 mg/L。因此,在反应过程中,当溶液电位为450 mV时,停止反应,进行固液分离,此时可将溶液中的汞含量降低至200 mg/L以下,汞的沉淀率达到95%以上。

2.2.4 溶液中硒浓度选择

实验中发现,当溶液中硒浓度较高时,用焦亚硫酸钠调节电位过程中有红色的硒生成,而且在铜还原汞的过程中部分硒也会被还原,导致最终得到的富汞渣中硒含量较高,未达到有效分离硒和汞的目的。从反应动力学来讲,反应物浓度越高,反应正向进行的速率越快,当硒浓度过高时,硒被还原的反应速率超过了汞的速率,导致硒优先被还原。因此,需要探究合适的硒浓度。取一定量的浸出液,稀释至不同的硒含量,探究硒浓度对汞沉淀率的影响。试验结果如图5所示。

从图5可以看出,硒浓度的高低对于汞的沉淀无显著影响;当溶液中硒的浓度超过30 g/L时,部分硒会被优先还原进入汞渣中,并且随着硒浓度的升高,被还原的硒逐渐增多;当溶液中硒浓度为50 g/L时,硒的还原率为6%,此时得到的汞渣中含硒量为22.74%。为保证硒和汞的有效彻底分离,

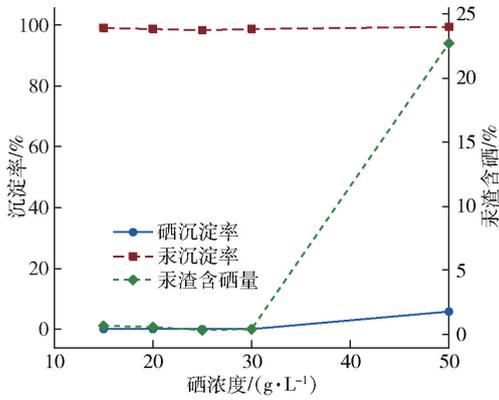


图5 硒浓度选择试验结果

在还原沉汞时应避免硒的沉淀,从实验结果来看,选择溶液中硒浓度不超过 20 g/L 为最佳。

2.3 验证试验

考虑到实际生产中,酸泥中各元素的含量是不断变化的,为了验证方案的适应性,取不同时间段的酸泥浸出后进行试验。试验条件为:焦亚硫酸钠调节电位至 700 mV 左右、反应温度为 20 ℃、终点电位为 450 mV 左右、溶液中硒浓度不高于 20 g/L。酸泥成分见表 4,试验结果见表 5。

表4 不同时间段酸泥成分 %

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	1.83
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	2.69
8#	16.26	687.3	3.01	28.94	17.08	2.767

注:带*单位为 g/t。

表5 验证试验结果

酸泥批次	Hg 沉淀率/%	汞渣成分	
		Se/%	Hg/%
1#	99.28	0.167	79.21
2#	98.63	0.658	79.34
3#	99.21	0.325	78.71
4#	98.99	0.925	79.20
5#	98.52	0.569	84.88
6#	98.12	0.952	81.13
7#	99.54	0.623	80.92
8#	99.72	0.936	80.22

从表 4 可以看出,取不同批次各元素含量不同的酸泥强化浸出后,得到的浸出液按照硒汞分离的最佳条件进行试验,汞的沉淀率均在 98% 以上,得到的汞渣中含硒量小于 1%,含汞量可达 80%,硒和汞分离效果较好,实现了溶液中硒和汞的有效分离,各指标参数达到了预期效果。

3 结论

针对目前有色冶炼行业酸泥中硒和汞分离困难、不彻底的现状,本文在不引入新杂质的前提下,创新性地采用铜作为分离剂,有效分离了酸泥中的硒和汞,实现了铜、硒、汞三种元素的分离回收。

1) 酸泥强化浸出后,铜、硒、汞基本全部浸出进入溶液中,采用铜作为还原剂,将其中的汞分离出来,分汞液后续分离铜和硒,富汞渣后续还原制备粗汞。

2) 重点对硒汞分离过程进行了详细研究,得出分离二者的最佳工艺条件为:控制反应温度 20 ℃、溶液中硒浓度不高于 20 g/L 的前提下,先采用焦亚硫酸钠调节溶液电位至 700 mV 左右,再加入还原剂铜分离硒和汞,当终点电位为 450 mV 左右时反应结束,此时汞的还原率大于 98%,还原后液中汞含量低于 200 mg/L,得到的汞渣含汞量 80% 左右,含硒量低于 1%,达到了硒和汞有效分离的目的。

3) 采用该法分离酸泥中的硒和汞是可行的,由于酸泥中本身含有铜,采用铜作为分离剂,既有效分离了硒和汞,又不引入新的杂质,达到了预期目的。

[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] 陈海清,谭令,苏莎,等. 一种铜冶炼烟气生产硫酸所产酸泥中有价元素的提取方法: 201310467218.3[P]. 2014-01-22.
- [5] 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.
- [6] 王晓武,范兴祥,李永祥. 从含硒酸泥中提取硒的试验研究[J]. 湿法冶金, 2013, 32(5): 316-318.
- [7] 王永梅,李雪山,曲超. 含硒酸泥除汞提硒的工艺研究

- [J]. 世界有色金属, 2021(12): 4-6.
- [8] 杨卫严, 陈耿涛, 周亮亮. 一种处理酸泥的冶炼新工艺 [J]. 有色冶金设计与研究, 2015, 36(6): 20-22.
- [9] 朱来东, 鲁兴武, 李彦龙, 等. 一种酸泥中回收稀贵金属的方法: 201610252644.9[P]. 2016-07-27.
- [10] 刘志楼, 徐志峰, 蓝明燕, 等. 一种从有色冶炼酸泥中分离汞、硒、铅的方法: 201711327545.3[P]. 2018-05-08.
- [11] 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.

Study on a New Process of Separating Copper, Selenium and Mercury from Copper Smelting Acid Mud by Copper Precipitation Method

CUI Yutao^{1,2,3}, LI Xiaoheng^{1,2,3}, TIAN Jing^{1,2,3}, WANG Tingyuan^{1,2,3}

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

2. Henan Gold Resources Comprehensive Utilization Engineering Technology Research Center, Sanmenxia 472000, China;

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

Abstract: In view of the problems of difficult and incomplete separation of selenium and mercury in the treatment of copper smelting acid mud, this paper innovatively used copper as a separating agent without introducing new impurities to effectively separate selenium and mercury in the acid mud. The specific process flow was acid mud chlorination leaching-copper precipitation separation mercury-sulfur dioxide reduction precipitation selenium-sulfurization precipitation copper. The test was carried out on the factors of separating selenium and mercury. The results showed that under the premise of reaction temperature of 20 °C and selenium concentration in the solution not higher than 20 g/L, the sodium metabisulfite was used to adjust the potential of the solution to about 700 mV, and then the separation agent copper was added to separate selenium and mercury. When the end point potential was about 450 mV, the reaction ended. At this time, the reduction rate of mercury was greater than 98%, and the mercury content in the solution after reduction was less than 200 mg/L. The grade of mercury slag obtained was about 80% and the selenium content was less than 1%, which achieved the purpose of effective separation of selenium and mercury.

Key words: copper smelting; acid mud; copper; selenium mercury; separation