

引文格式:刘元辉,张善辉,贺东晓,等.高硒碲铜阳极泥协同高铜渣硫酸化焙烧工艺研究[J].中国有色冶金,2024,53(5):95-102.

LIU Yuanhui, ZHANG Shanhui, HE Dongxiao, et al. Sulfated roasting process of high selenium tellurium copper anode slime combined with high copper slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(5): 95-102.

# 高硒碲铜阳极泥协同高铜渣硫酸化焙烧工艺研究

刘元辉<sup>1,2</sup>, 张善辉<sup>1</sup>, 贺东晓<sup>1</sup>, 赵祝鹏<sup>1</sup>

(1. 山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东 烟台 264109; 2. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

[摘要] 高硒碲铜阳极泥在硫酸化焙烧过程中,产出的焙砂易烧结成大块状,且硒蒸出率较低。针对此问题,本研究利用高铜渣中单质铜含量高的特征,探索了铜阳极泥协同高铜渣硫酸化焙烧工艺,并进行了条件试验。试验结果表明,采用高铜渣协同硫酸化焙烧工艺处理铜阳极泥可行,在铜阳极泥与高铜渣质量比(以干重计)1:0.1,硫酸与混合物浆化质量比0.85:1,浆化时间60 min,四段焙烧温度分别为300℃、480℃、570℃、610℃,焙烧时间120 min等较佳工艺条件下,焙砂中硒含量可以降至0.1%以下。工业试验表明,产出的焙砂颗粒小且内部呈蜂窝状,铜阳极泥中硒得到有效蒸出,焙砂中硒平均含量由原来的6.67%降到0.09%,脱除率达98.65%。硫酸化焙烧过程中生成的粗硒纯度大于96%,可用于生产高纯度硒或者直接外售;生成的焙砂可通过球磨水浸分铜,分铜渣氯化分金回收金,分金渣氨浸分银回收银,最后将分银渣火法熔炼进一步回收有价金属。相较常规铜阳极泥硫酸化焙烧方法,本工艺实现了铜阳极泥中硒的深度蒸出,也实现了高铜渣的有效处理,具有推广价值。

[关键词] 高硒碲铜阳极泥;高铜渣;协同处理;硫酸化焙烧;焙烧结块;硒回收

[中图分类号] TF811; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)05-0095-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.05.013

铜阳极泥是铜电解精炼中附着于阳极基体表面或沉淀于电解槽底或悬浮于电解液中的泥状物。目前铜阳极泥已成为金提取的一种重要原料<sup>[1-2]</sup>,颜色一般呈灰黑色,杂铜阳极泥呈浅灰色,粒度通常为100~200目(0.165~0.074 mm),含水率一般为20%~30%。铜阳极泥的物相组成比较复杂,各种金属存在的形式多种多样,其中铜主要以Cu、Cu<sub>2</sub>S、Cu<sub>2</sub>Se、Cu<sub>2</sub>Te形式存在,银主要以Ag、Ag<sub>2</sub>Se、Ag<sub>2</sub>Te及AgCl形式存在,金以游离状态存在,也有与碲结合的金。铜阳极泥的物相组成对阳极泥中贵金属的回收利用至关重要,阳极泥中硒和碲等元素的存在形态决定了阳极泥处理方法的不同<sup>[3-5]</sup>。

铜阳极泥相当稳定,在室温下氧化不明显。在没有空气的情况下不与稀硫酸和盐酸作用,但能与

硝酸发生强烈反应;在有空气存在时,可缓慢溶解于硫酸和盐酸,并能直接与硝酸发生强烈反应。在空气中加热阳极泥时,其中一些成分被氧化形成氧化物,如亚硒酸盐和亚碲酸盐,同时也形成SeO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>挥发<sup>[6-8]</sup>。

目前国内外主要冶炼厂处理铜阳极泥的生产流程基本相似,主要包括回转窑硫酸化焙烧工艺<sup>[9-10]</sup>和氧压酸浸工艺<sup>[11-13]</sup>,此外还有直接氯化工艺<sup>[14-15]</sup>,其中硫酸化焙烧工艺目前应用较为广泛。将阳极泥与浓硫酸共热时,发生氧化及硫酸化反应,阳极泥中的铜、银及其他贱金属形成相应的硫酸盐<sup>[16]</sup>,金则不变化,硒、碲氧化成氧化物及硫酸盐,硒的硫酸盐随温度的提高可进一步分解成SeO<sub>2</sub>,二氧化硒的沸点为684.9℃,在焙烧温度下可以挥发。氧压酸浸工艺主要是通过通过一定的硫酸浓度和一定的压力下,通过通入氧气,将铜阳极泥中硒碲铜浸出到溶液中,然后通过分步回收的方法,实现铜硒碲的回收<sup>[17-18]</sup>。直接氯化工艺

[收稿日期] 2024-05-06 [修订日期] 2024-06-07

[录用日期] 2024-06-09 [出版日期] 2024-10-01

[第一作者] 刘元辉,男,本科,高级工程师,研究方向为稀贵金属综合回收。

则是在盐酸体系下,利用氯酸钠氧化将铜阳极泥中的硒碲铜浸出,但存在浸出过程中金的溶解,导致金分散<sup>[19]</sup>。

复杂高硒碲铜阳极泥在硫酸化焙烧过程中,产生的焙砂易烧结成大块,存在硒挥发率低及回收率低的问题。对于高硒碲但铜含量不高的铜阳极泥<sup>[20]</sup>,在硫酸化焙烧过程中产生的有效二氧化硫少,而高铜渣中的铜以熔析脱铜得到的单质铜含量高,其协同复杂铜阳极泥硫酸化焙烧可形成较多的二氧化硫,二氧化硫从焙砂中挥发时会产生气孔,同时与部分二氧化硒反应生成单质硒,由于单质硒沸点低,会很容易从焙砂中挥发出来,弥补复杂低铜高硒碲铜阳极泥硫酸化焙烧过程中的不足。因此,本文创新性提出复杂高硒碲铜阳极泥和高铜渣混合硫酸化焙烧的协同处理工艺,以提高铜阳极泥中硒的蒸出率及回收率,并对工艺参数进行优化,为复杂铜阳极泥的资源化提供借鉴。

1 试验部分

1.1 原料与试验试剂及设备

1)试验原料。试验所用的铜阳极泥及高铜渣取自恒邦冶炼厂,铜阳极泥及高铜渣中金、银、铜及其他杂质元素含量分析见表1和表2。

表1 铜阳极泥中各元素含量

Table 1 The element content in copper anode slime

|      | %    |       |      |      |      |      |      |      |
|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| 元素   | Au   | Ag    | Se   | Cu   | Pb   | Te   | As   | Sb   |
| 铜阳极泥 | 1.12 | 25.56 | 6.67 | 9.80 | 9.43 | 5.74 | 1.66 | 7.18 |

表2 高铜渣中各元素含量

Table 2 The element content in high copper slime

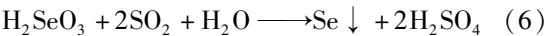
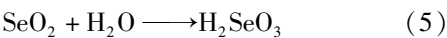
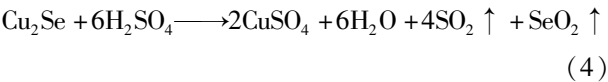
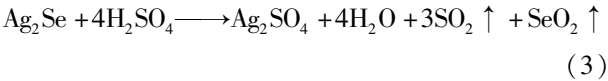
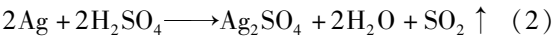
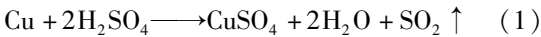
|     | %    |      |      |       |      |      |      |       |
|-----|------|------|------|-------|------|------|------|-------|
| 元素  | Au*  | Ag   | Se   | Cu    | Pb   | Te   | As   | Sb    |
| 高铜渣 | 47.3 | 2.17 | 0.01 | 10.20 | 5.43 | 1.01 | 0.83 | 16.05 |

注:带\*单位为g/t。

2)试验试剂。试验用到的硫酸为工业级98%。  
3)试验设备。试验用到的主要设备包括机械搅拌(JJ-1 60W,金坛区西城新瑞仪器厂)、马弗炉(STM-36-14,12 kW,河南三特炉业科技有限公司)、球磨机(XMBΦ240\*300,1.1 kW,鹤壁精中科技有限公司)及烧杯(3L)若干。

1.2 试验机理

铜阳极泥回转窑硫酸化焙烧蒸硒工艺主要是利用浓硫酸将铜阳极泥浆化,在高温条件下进行焙烧反应,从而将铜阳极泥中的单质铜、单质银、硒化铜、硒化银及其他硒碲化物进行氧化转化,从而实现硒以二氧化硒的形式与铜阳极泥分离,其他金属转化为硫酸盐,为后续湿法浸出分离提供条件,焙烧过程中发生的主要化学反应见式(1)~(6)。高铜渣的引入,主要在硫酸化焙烧过程中增加反应(1),从而增加硫酸化焙烧过程中二氧化硫产生量,增强蒸硒效果。



1.3 试验方法

称取铜阳极泥样品20 kg,测定水分为16%,高铜渣样品20 kg,将高铜渣样品使用小型球磨机进行磨样后,抽滤,测定水分18%。将铜阳极泥与高铜渣按一定的比例混合,加入一定量的硫酸进行浆化,通过控制铜阳极泥与高铜渣的质量比(以干重计)、混合物与硫酸浆化质量比、浆化时间、焙烧温度、焙烧时间,以焙砂硒含量为考查指标,优化铜阳极泥硫酸化焙烧工艺。

2 结果与讨论

2.1 铜阳极泥与高铜渣质量比对焙砂中硒含量的影响

按照不同质量比称取铜阳极泥与高铜渣,混匀,加入浓硫酸进行浆化,控制物料与酸料质量比为0.85:1,浆化时间为60 min,放入到马弗炉中,设置四段升温焙烧,温度分别为300℃、480℃、570℃、610℃,每段焙烧时间30 min,整体焙烧时间(下文简称为焙烧时间)为120 min,考察铜阳极泥与高铜渣质量比对焙砂中硒含量的影响,结果如图1所示。

由图1可以看出,随着铜阳极泥与高铜渣质量比减少,焙砂中硒含量呈现较为明显的下降,当二者的质量比为1:0.1时,焙砂中硒含量降至0.09%,

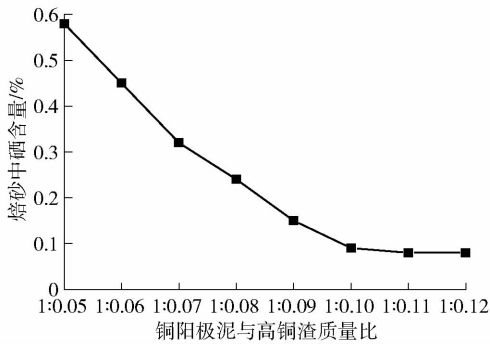


图 1 铜阳极泥与高铜渣质量比对焙砂中硒含量的影响

Fig.1 Effect of mass ratio of copper anode slime to high copper slag on selenium content in roasted sand

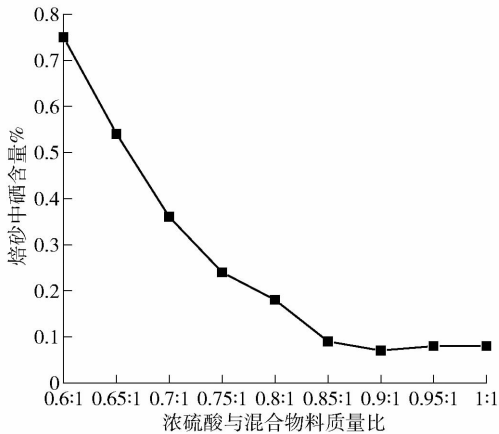


图 2 酸料质量比对焙砂中硒含量的影响

Fig.2 Effect of mass ratio of sulfuric acid and mixture on selenium content in roasted sand

较好实现了铜阳极泥中硒的蒸出。这是因为高铜渣中含有单质铜,加入到铜阳极泥中会增强与浓硫酸反应(式(1)),生成  $\text{SO}_2$  气体使得结构松散,从而避免烧结形成大块及焙砂中的硒被包裹而无法有效蒸出问题。随着铜阳极泥与高铜渣质量比减少,焙砂中的硒含量继续降低,但会影响铜阳极泥的处理量,从生产角度考虑,选择铜阳极泥与高铜渣质量比为 1:0.1 较为适宜。

### 2.2 酸料质量比对焙砂中硒含量的影响

按质量比 1:0.1 称取铜阳极泥与高铜渣 200 g,加入不同质量比的浓硫酸进行浆化,浆化时间为 60 min,放入到马弗炉中,设置四段升温焙烧,温度分别为 300 ℃、480 ℃、570 ℃、610 ℃,焙烧时间为 120 min,考察酸料质量比对焙砂中硒含量的影响,结果如图 2 所示。

从图 2 可看出,不同的酸料比对焙砂中硒含量的影响较大,酸料比增加,焙砂中硒含量明显降低,增加硫酸量提高了反应效率和焙烧效果,强化了铜阳极泥中硒的挥发蒸出。当酸料比达到 0.85:1 时,焙砂中硒含量可以降至 0.1% 以下;继续增加酸料比,焙砂中硒含量虽有降低,但降低幅度较小。综合考虑生产实际情况,酸料比为 0.85:1 时,既能保证铜阳极泥的硒的有效蒸出,又可降低硫酸用量,减少过量硫酸对窑体腐蚀。因此,选择酸料比为 0.85:1 较为适宜。

### 2.3 浆化时间对焙砂中硒含量的影响

按质量比 1:0.1 称取铜阳极泥与高铜渣 200 g,加入浓硫酸进行浆化,控制酸料质量比为 0.85:1,

进行浆化,放入到马弗炉中,设置四段升温焙烧,温度分别为 300 ℃、480 ℃、570 ℃、610 ℃,焙烧时间为 120 min,考察浆化时间对焙砂中硒含量的影响,结果如图 3 所示。

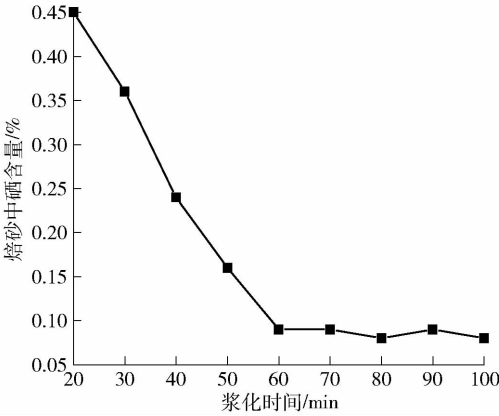


图 3 浆化时间对焙砂中硒含量的影响

Fig.3 Effect of slurry reaction time on selenium content in roasted sand

由图 3 可以看出,浆化时间对焙烧后焙砂中硒指标影响明显,当浆化时间不足时,由于铜阳极泥与高铜渣及硫酸混合反应时间不足,反应不充分,焙砂中硒含量较高,当浆化时间为 60 min 时,焙砂中硒含量可降至 0.1%,继续延长浆化时间,焙砂中硒含量变化不大,因此,综合考虑生产效率,最佳的浆化时间以 60 min 为宜。

### 2.4 焙烧温度对焙砂中硒含量的影响

按质量比 1:0.1 称取铜阳极泥与高铜渣 200 g,

加入浓硫酸进行浆化,控制酸料质量比为 0.85:1,浆化时间为 60 min,放入到马弗炉中,设置四段升温

焙烧,每段焙烧 30 min,焙烧时间为 120 min,考察焙烧温度对焙砂中硒含量的影响,结果如图 4 所示。

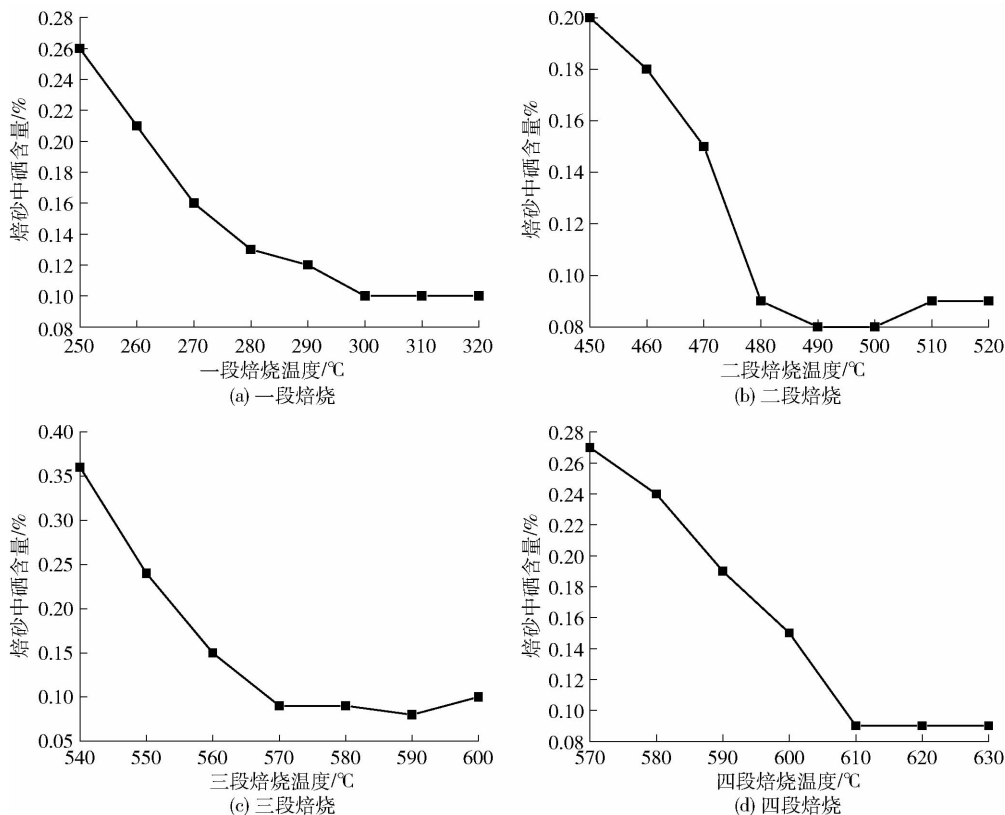


图 4 焙烧温度对焙砂中硒含量的影响

Fig. 4 Effect of the roasting reaction temperature on selenium content in roasted sand

从图 4 可看出,温度对铜阳极泥和高铜渣硫酸化焙烧影响较为显著。在不同的焙烧温度下,焙砂中硒含量差距较大,一段和二段焙烧温度属于烘干区,即将铜阳极泥和高铜渣在浆化好后进行烘干,三段温度为硫酸化焙烧区,四段温度为二氧化硒挥发区。在高温度焙烧条件下虽然焙砂中硒含量较低,但高温度意味着高能耗,增加了燃料使用,同时高温对设备的耐高温要求较高,增加了设备的负荷,综合考虑焙烧效果及生产成本,选择四段焙烧温度分别为 300 ℃、480 ℃、570 ℃、610 ℃较适宜。

## 2.5 焙烧时间对焙砂中硒含量的影响

按质量比 1:0.1 称取铜阳极泥与高铜渣 200 g,加入浓硫酸进行浆化,控制酸料质量比为 0.85:1,浆化时间 60 min,放入到马弗炉中,设置四段升温焙烧,温度分别为 300 ℃、480 ℃、570 ℃、610 ℃,考察焙烧时间对焙砂中硒含量的影响,结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出,焙砂中硒含量随着焙烧时间

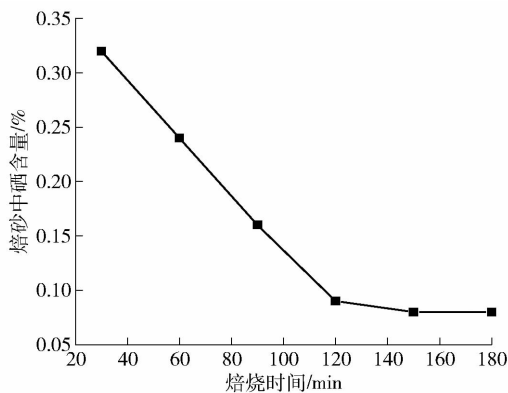


图 5 焙烧时间对焙砂中硒含量的影响

Fig. 5 Effect of roasting reaction time on selenium content in roasted sand

的延长而降低,焙烧时间不足 120 min 时,焙砂中硒含量超过 0.1%,而在焙烧时间为 120 min 时,焙砂中硒含量可以降至 0.1% 以下,继续延长焙烧时间,

焙砂中硒含量变化不明显。综合考虑生产效率及生产成本,选择焙烧时间为 120 min 较适宜。

3 生产验证

为验证铜阳极泥与高铜渣混合焙烧优化工艺对焙砂中硒含量影响效果,在工业回转窑中开展 5 窑次焙烧生产试验,控制铜阳极泥与高铜渣的质量比(以干重计)1:0.1、混合物与硫酸浆化质量比为 0.85:1、浆化时间 60 min、焙烧温度四区分别为 300 ℃、480 ℃、570 ℃、610 ℃、焙烧时间 120 min,焙烧结束后,取样化验焙砂中硒的含量,结果见表 3。

表 3 优化条件下工业试验效果

Table 3 Industrial experiments results under optimized conditions

| 试验窑次  | 硒含量% | 平均硒含量% |
|-------|------|--------|
| No. 1 | 0.09 |        |
| No. 2 | 0.12 |        |
| No. 3 | 0.07 | 0.09   |
| No. 4 | 0.09 |        |
| No. 5 | 0.08 |        |

从表 3 中可看出,将铜阳极泥与高铜渣混合浆化后,采用实验室优化后的工艺参数,可以有效地将铜阳极泥中的硒蒸出,焙砂中平均硒含量可以由原料的 6.67% 降到 0.09%,脱除率达 98.65%,达到了铜阳极泥硫酸化焙烧深度脱硒的预期目标。

3.1 铜渣协同焙烧前后焙砂形态

通过协同焙烧后,焙砂由原来的大颗粒致密状改善为内部蜂窝状,为后续湿法浸出脱铜提供便利,铜阳极泥与高铜渣混配处理前、后焙砂实物照片及切面照片分别如图 6 和图 7 所示。协同焙烧产物为内部蜂窝状小颗粒焙砂,这些焙砂后续可通过球磨水浸分铜,将分铜渣氯化分金回收金,再将分金渣氨浸分银回收银,最后将分银渣火法熔炼进一步回收有价金属。

3.2 铜渣协同焙烧前后硒回收率对比

未加入铜渣协同处理之前,铜阳极泥焙砂中硒含量在 0.5% 左右(表 4),加入铜渣协同焙烧后,焙砂中硒含量降至 0.1% 左右。按年处理铜阳极泥 2 500 t 计算,焙砂产率为铜阳极泥量的 1.2 倍(日常统计数据),年可多蒸出硒 12 t,按当前粗硒价格为 15.8 万/t,年可多创造价值 189.6 万元,经济价



图 6 铜阳极泥混配前后硫酸化焙烧后渣形貌  
Fig.6 Morphology of slag after sulfating roasting of copper anode slime before and after mixing

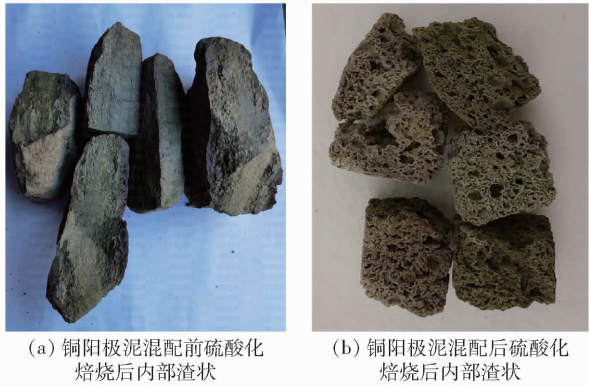


图 7 铜阳极泥混配前后硫酸化焙烧后渣内部形貌  
Fig.7 The internal morphology of slag after sulfating roasting of copper anode slime before and after mixing

值较为显著。

表 4 原工艺焙砂中有价元素含量

Table 4 The content of valuable elements in the roasted sand by original process %

| 元素 | Au   | Ag    | Se   | Te   | As   | Bi   | Sb   | Cu   |
|----|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| 含量 | 1.01 | 20.13 | 0.51 | 5.24 | 0.56 | 0.98 | 6.12 | 8.12 |

3.3 产物粗硒成分及烟气治理

硫酸化焙烧过程中产生过量二氧化硫烟气,这些烟气大部分在硒吸收塔内与蒸出的二氧化硒反应得到单质硒,少量的二氧化硫通过尾气吸收塔使用双氧水进行吸收。生成的单质硒形态如图 8 所示,成分见表 5。得到的粗硒经洗涤预处理后,通过熔

炼炉熔化再经真空蒸馏可得到合格 4N 硒锭。

表 5 粗硒中有价元素含量

Table 5 Content of valuable elements in crude selenium %

| 元素 | Se    | Te   | Hg    | Bi   | Sb   |
|----|-------|------|-------|------|------|
| 含量 | 96.18 | 0.01 | 0.005 | 0.01 | 0.02 |



图 8 吸收塔回收粗硒形态

Fig.8 The shape of crude selenium recovered by the absorber

4 结论

针对高硒碲铜阳极泥在硫酸化焙烧过程中硒挥发率低的问题,本文创新性提出采用高铜渣协同铜阳极泥硫酸化焙烧工艺,以提高铜阳极泥中硒的蒸出率及回收率,并进行了条件试验对工艺参数进行优化,得到以下主要结论。

1)使用铜阳极泥与高铜渣协同焙烧蒸硒,较优工艺条件为铜阳极泥与高铜渣的质量比(以干重计)1:0.1、混合物与硫酸浆化质量比 0.85:1、浆化时间 60 min、四段焙烧温度分别为 300℃、480℃、570℃、610℃、焙烧时间 120 min,此条件下焙砂中硒含量可以降至 0.1% 以下。

2)铜阳极泥和高铜渣协同硫酸化焙烧过程中,生成的粗硒纯度大于 96%,可用于生产高纯度硒或者直接外售;生成的焙砂可通过球磨水浸分铜,分铜渣氯化分金回收金,分金渣氨浸分银回收银,最后将分银渣火法熔炼进一步回收有价金属。

3)工业试验表明,本文方法处理铜阳极泥适用性强,在流程生产中运行稳定,在较佳工艺条件下焙砂中硒含量可以由原来的 6.67% 降到 0.09%,脱除率达 98.65%。相较常规铜阳极泥硫酸化焙烧方法,本工艺实现了铜阳极泥中硒的深度蒸出,也实现

了高铜渣的有效处理,具有推广价值。

[参考文献]

[1] 凌永芳. 铜阳极泥回转窑硫酸化焙烧蒸硒设计研究[J]. 湖南有色金属, 2023, 39(3): 46–48.  
LING Yongfang. Design and research of selenium evaporation in sulphuric acid roasting of copper anode slime in rotary kiln[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2023, 39(3): 46–48.

[2] 李洪江, 杨向辉, 刘艳敏, 等. 从铜阳极泥中回收粗硒的工艺改进和生产实践[J]. 云南冶金, 2023, 52(2): 76–80.  
LI Hongjiang, YANG Xianghui, LIU Yanmin, et al. Technology improvement and production practice on crude selenium recycling from copper anode slime[J]. Yunnan Metallurgy, 2023, 52(2): 76–80.

[3] 雷刚, 刘永平. 铜阳极泥预处理除杂试验研究[J]. 湿法冶金, 2022, 41(6): 543–547.  
LEI Gang, LIU Yongping. Removal of impurities from copper anode slime[J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(6): 543–547.

[4] 王凯徽, 陈为亮, 廖春发, 等. 工艺参数对铜阳极泥硫酸化焙烧蒸硒的影响[J]. 有色金属工程, 2022, 12(10): 72–79.  
WANG Kaihui, CHEN Weiliang, LIAO Chunfa, et al. Effect of process parameters on selenium evaporation by sulfation roasting of copper anode slime[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(10): 72–79.

[5] 张焕然. 铜阳极泥脱铜脱硒处理工艺研究及应用[J]. 黄金, 2022, 43(10): 74–77.  
ZHANG Huanran. Study on the process of copper and selenium removal from copper anode slime and its application[J]. Gold, 2022, 43(10): 74–77.

[6] 薛平, 徐新炜, 秦庆伟. 用空气氧化-酸浸法从铜阳极泥中预脱铜试验研究[J]. 湿法冶金, 2022, 41(5): 405–408.  
XUE Ping, XU Xinwei, QIN Qingwei. Removal of copper from copper anode slime by air oxidation-acid leaching Method[J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(5): 405–408.

[7] 李玉东, 董亮成, 袁瑞, 等. 选冶联合处理铜阳极泥高酸高氯废水资源化利用生产实践[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(3): 117–120.  
LI Yudong, DONG Jingcheng, YUAN Rui, et al. Production practice of resourceful utilization of high-acid high-chlorine wastewater from joint mineral processing and metallurgical treatment of copper anode slime[J]. Metallurgy China Nonferrous, 2022, 51(3): 117–120.

[8] 张文岐, 李晓恒, 田静, 等. 从高金高银铜阳极泥物料中回收铋的工艺[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(4): 100–105.  
ZHANG Wenqi, LI Xiaoheng, TIAN Jing, et al. Process for recovering Sb and Bi from Cu anode slime with high Au and Ag content[J]. Metallurgy China Nonferrous, 2022, 51(4): 100–105.

[9] 廖春发, 肖杰, 曾颜亮, 等. 响应曲面法优化低砷铋碲铜阳极泥硫酸化焙烧蒸硒[J]. 矿冶, 2022, 31(2): 59–65.

- LIAO Chunfa, XIAO Jie, ZENG Yanliang, et al. Optimization of sulfation roasting evaporation of Se from copper anode slime containing low As, Sb and Bi by response surface methodology [J]. *Mining and Metallurgy*, 2022, 31(2): 59–65.
- [10] 谢祥添, 徐星然, 赵燕燕, 等. 铜阳极泥硒回收率的提高与生产实践[J]. *铜业工程*, 2020(6): 64–66.
- XIE Xiangtian, XU Xingran, ZHAO Yanyan, et al. Improvement of selenium recovery rate of copper anode slime and its production practice[J]. *Copper Engineering*, 2020(6): 64–66.
- [11] 徐海, 刘庆杰, 周洪杰. 铜阳极泥硫酸化焙烧系统的技术改造[J]. *中国有色冶金*, 2019, 48(5): 61–64.
- XU Hai, LIU Qingjie, ZHOU Hongjie. Modifications of the sulfated roasting system for copper anode slime[J]. *Metallurgy China Nonferrous*, 2019, 48(5): 61–64.
- [12] 潘天宇, 谷文. 提高硫酸化焙烧-还原法处理电解铜阳极泥生产粗硒回收率的生产实践[J]. *中国有色冶金*, 2020, 49(1): 54–56.
- PAN Tianyu, GU Wen. Production practice of improving the recovery rate of crude selenium from electrolytic copper anode slime by sulfuric acid roasting and reduction process [J]. *Metallurgy China Nonferrous*, 2020, 49(1): 54–56.
- [13] 李华健, 刘秉国, 宇文超, 等. 响应曲面法优化微波硫酸化焙烧铜阳极泥脱硒[J]. *矿冶*, 2019, 28(3): 54–59.
- [14] LI Huajian, LIU Bingguo, YU Wen et al. Optimization of removing selenium by microwave sulfating calcination from copper anode slime using response surface methodology[J]. *Mining and Metallurgy*, 2019, 28(3): 54–59.
- [15] 张焕然, 王俊娥, 陈杭, 等. 铜阳极泥预处理工艺改进生产实践[J]. *中国有色冶金*, 2018, 47(5): 20–23.
- ZHANG Huanran, WANG Jun'e, CHEN Hang, et al. Production practice of pretreatment process improvement for copper anode slime[J]. *Metallurgy China Nonferrous*, 2018, 47(5): 20–23.
- [16] 王海荣. 铜阳极泥湿法预处理工艺研究[J]. *中国有色冶金*, 2018, 47(4): 70–73.
- WANG Hairong. Research of wet pretreatment process of copper anode slime[J]. *Metallurgy China Nonferrous*, 2018, 47(4): 70–73.
- [17] 詹有北, 王平, 路永锁, 等. 杂铜阳极泥氧化焙烧-酸浸工艺试验研究[J]. *湖南有色金属*, 2018, 34(2): 22–25.
- ZHAN Youbei, WANG Ping, LU Yongsuo, et al. Experimental study of scrap copper anode slime by oxidizing roasting-leaching technology[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2018, 34(2): 22–25.
- [18] 谢圣中, 侯晓川, 卓晓军. 铜电解阳极泥焙烧脱硒工艺研究[J]. *中国铝业*, 2017, 41(3): 6–9.
- XIE Shengzhong, HOU Xiaochuan, ZHUO XiaoJun. Technology research of electrolytic copper anode slime for roasting selenium [J]. *China Molybdenum Industry*, 2017, 41(3): 6–9.
- [19] 刘勇, 谢克强, 马文会, 等. 杂铜阳极泥综合回收有价金属实验研究[J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2017, 42(2): 8–14, 33.
- LIU Yong, XIE Keqiang, MA Wenhui, et al. Experimental study of comprehensive recovery valuable metals from miscellaneous copper anode slime [J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2017, 42(2): 8–14, 33.
- [20] 王兴, 崔家友, 侯绍彬, 等. 复杂金泥、铜阳极泥混配处理技术研究及应用实践[J]. *贵金属*, 2013, 34(S1): 22–25.
- WANG Xing, CUI Jiayou, HOU Shaobin, et al. The processing technology and application practice of the mixture of complex gold mud and copper anode mud [J]. *Precious Metals*, 2013, 34(S1): 22–25.

## Sulfated roasting process of high selenium tellurium copper anode slime combined with high copper slag

LIU Yuanhui<sup>1,2</sup>, ZHANG Shanhui<sup>1</sup>, HE Dongxiao<sup>1</sup>, ZHAO Zhupeng<sup>1</sup>

(1. Shandong Humon Smelting Co., Ltd., Yantai 264109, China;

2. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** During the sulfuric acid roasting process of copper anode mud with high selenium and tellurium content, the roasted sand was sintered into large blocks, resulting in a low evaporation ratio of selenium. In response to this issue, this study utilized the high content of elemental copper in high copper slag to explore the synergistic sulfuric acid roasting process of copper anode mud and high copper slag, and conducted conditional experiments. The experimental results indicate that it is feasible to use high copper slag synergistic sulfuric acid roasting process to treat copper anode mud, and under the condition of a mass ratio of copper anode slime to high copper slag (measured by dry weight) of 1:0.1, the mass ratio of sulfuric acid to the mixture of 0.85:1, the slurry time of 60 minutes, and the four zones of roasting temperature of 300 °C, 480 °C, 570 °C, 610 °C, and 120 minutes, respectively. The selenium content in the roasted sand could be reduced to below 0.1%. Industrial tests have shown that the produced roasted sand particles are small and honeycomb shaped internally. The selenium in the copper anode mud

is effectively evaporated, and the average selenium content in the roasted sand is reduced from 6.67% to 0.09%, with a removal rate of 98.65%. The crude selenium generated during the sulfation roasting process has a purity greater than 96% and can be used to produce high-purity selenium or directly sold externally; The copper in the generated roasted sand can be separated by ball milling water leaching, gold can be recovered by chlorination, silver can be recovered by ammonia leaching of gold slag, and finally valuable metals can be further recovered by pyrometallurgical melting of silver slag. Compared with the conventional copper anode mud sulfuric acid roasting method, this process achieves deep evaporation of selenium from copper anode mud and effective treatment of high copper slag, which has promotional value.

**Key words:** copper anode slime with high selenium and tellurium content; high copper slag; co-processing; sulfation roasting; roast agglomerates; selenium recovery

## 中铝国际贵阳院科技成果结硕果 四项科技成果“国际领先”、 一项科技成果“国际先进”

近日,由中国工程院院士桂卫华、沈政昌和昆明理工大学教授杨斌等9位行业知名专家组成的专家组,对中铝国际贵阳铝镁设计研究院有限公司(以下简称贵阳院)牵头完成的“三水铝石矿生产氧化铝提质降耗关键技术研究及应用”等5项科技成果进行评价。经评审,其中4项成果整体技术达到国际领先水平,1项成果整体技术达到国际先进水平。本次科技成果评价会由中国有色金属工业协会组织召开。

“三水铝石矿生产氧化铝提质降耗关键技术研究及应用”技术,成功解决了国内三水铝石矿生产氧化铝工艺尚不成熟完善、存在技术瓶颈的问题,主要包含4个技术创新点,即前置净化型两段分解技术、蒸发母液侧流冷却结晶草酸盐去除及有价金属回收技术、氧化铝生产流程热势能多级能源高效综合利用技术、基于模型统筹的全厂水资源优化匹配技术。该成果的整体技术经评价达到国际领先水平。

“基于钛-镁联合生产工艺的多极性镁电解槽技术开发及应用”项目,开发了多极性镁电解槽技术和多极性镁电解槽。该技术在海绵钛行业得到了广泛的推广应用,目前应用槽数300台以上,设计产能超过30万吨。通过多家海绵钛企业生产实践证明,该技术大幅提高了镁电解槽单槽产能,吨镁综合电耗降低3000 kWh以上,液镁纯度、氯气浓度大幅提升。该成果的整体技术经评价达到国际领先水平。

“基于均质化的高导电铝母线节能低碳关键技术开发及应用”项目,以电解铝行业中电能传输与损耗的重要介质——铝母线作为节能降耗的关键突破点,通过研究低成本的均质化铝母线晶粒技术,发明了铝母线制造的新工艺,开发出预制型强散热的新型母线结构,提高了传统铝母线系统材料的导电率,有效降低了母线系统电阻,可降低铝母线压降13%~15%。该成果的整体技术经评价达到国际领先水平。

“铝用阳极及其组件质量追溯管理集成装备及分析评价系统”项目,针对铝用阳极及其组件缺乏有效追溯管理导致质量控制困难,开发了炭素阳极及其组件经久耐用新型标识装备和系统,构建阳极全流程生产数据及关联数据融合平台,打通从阳极生产到铝电解生产的全流程数据通道,从而促进电解铝的高效节能生产和智能化装备系统集成升级。该成果的整体技术经评价达到国际领先水平。

“基于精准温控及自动过程控制的车底式焙烧炉开发及应用”项目,针对车底式焙烧能耗高、智能化水平低的问题,从工艺体系、设备体系、控制体系3个方面开展研究,开发了焙烧炉物理场仿真模型,首创多参数温度智能控制技术;发明了沥青烟高效焚烧及余热高效回收技术;研发了装填清卸一体化联动工艺及装备。该项目成果获得授权专利8项、软件著作权6项,在特种石墨及石墨电极领域取得广泛应用。该成果的整体技术经评价达到国际先进水平。

(资料来源:中国有色金属报)