

还原浸出炼锌系统提升铜回收率的生产实践

周东林, 王邦伟, 许志杰, 孙如波

(云锡文山锌铟冶炼有限公司, 云南 文山 663700)

[摘 要] 云锡文山锌铟冶炼有限公司采用赤铁矿除铁结合 SO_2 还原浸出进行湿法炼锌, 生产前期铜回收率一直偏低。公司针对该问题对铜在生产系统中的行为和平衡情况进行了分析, 发现 SO_2 还原浸出段铜浸出率低是造成系统铜回收率低的主要原因。通过在 SO_2 还原浸出段提高反应温度 $10 \sim 15^\circ\text{C}$ 、增加浸出时间 $30 \sim 45 \text{ min}$ 、提高初始酸度至 $20 \sim 30 \text{ g/L}$, 可提高铜浸出率 11% 左右; 合理控制 SO_2 气体的通入量, 一般以溶液 Fe^{3+} 含量的 1.2 倍为宜, 可避免 SO_2 气体通入过量导致铜被还原沉淀, 减少浸出渣带走铜量。采取以上措施以后, 最终提升系统铜回收率 10% 左右, 铜回收率达到 93% 。

[关键词] 湿法炼锌; SO_2 还原浸出; 铜回收率; 铜浸出率; 反应温度; 浸出时间; 初始酸度; SO_2 通入量

[中图分类号] TF813; TF803.2 [文献标志码] B [文章编号] 1672-6103(2021)05-0054-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.05.011

铜作为价值较高的金属, 在湿法炼锌过程中极具回收价值^[1]。不同湿法炼锌工艺中铜的回收率各不相同, 常规焙烧-浸出工艺铜回收率为 $35\% \sim 60\%$ ^[2]。云锡文山锌铟冶炼有限公司(以下简称“公司”)是国内首家采用赤铁矿除铁结合 SO_2 还原浸出湿法炼锌工艺的冶炼厂, 其先进的工艺技术可以使铜回收率达到 $85\% \sim 95\%$, 由于无现成的工艺技术经验可借鉴, 加之其独有的 SO_2 还原浸出工序, 增加了控制难度, 前期铜回收率一直偏低。公司对铜在该生产系统中的行为和平衡情况进行了分析, 找出了影响铜回收率的因素, 并采取了相应措施, 对生产过程参数进行了相应控制, 将铜的回收率提高至 93% 左右。

1 SO_2 还原浸出湿法炼锌工艺流程

公司采用的 SO_2 还原浸出湿法炼锌工艺主要流程为沸腾焙烧→中性浸出→三段净化→电解→熔铸; 渣的处理工艺主要为低酸浸出→ SO_2 还原浸出→铁粉沉铜→中和沉铟→赤铁矿除铁。整个生产系

统工艺流程简图如图 1 所示。

焙砂通过中性浸出后, 部分铜被浸出, 以 CuSO_4 形式存在于中上清溶液中, 中上清溶液输送至净化后, 添加过量锌粉作为还原剂进行反应, 生成铜镉渣, 铜镉渣送综合回收工序进一步处理, 产出铜精矿回收。

中性浸出渣中未能被浸出的铜则继续通过低酸浸出、 SO_2 还原浸出、高酸浸出三道工序进一步反应, 最终少量无法浸出的铜随浸出渣排出系统, 而溶液中的铜则通过添加过量铁粉作为还原剂, 使 Cu、As 等沉淀下来产出副产品进行铜砷渣回收。

2 铜在系统中的行为

2.1 铜在浸出过程中的行为

铜在焙砂中主要以氧化铜(CuO)、氧化亚铜(Cu_2O)的形式存在, 伴随有少量硫酸铜(CuSO_4)、铁酸铜(CuFe_2O_4)和硅酸铜($\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2$)^[3]。在中性浸出过程中, 只有部分铜被浸出进入溶液中, 以 CuSO_4 形式存在并输送到后续工序。中性浸出渣中残留的铜经过低酸浸出、 SO_2 还原浸出、高酸浸出三道工序进一步反应, 最终无法浸出的小部分铜随浸出渣排出系统。浸出渣主要成分见表 1。

铜在中性浸出、低酸浸出、 SO_2 还原浸出、高酸

[收稿日期] 2021-02-26 [修订日期] 2021-04-09

[录用日期] 2021-04-11 [出版日期] 2021-10-28

[作者简介] 周东林(1991—), 男, 云南会泽人, 助理工程师, 主要从事湿法炼锌生产和技术管理工作。

[引用格式] 周东林, 王邦伟, 许志杰, 等. 提高还原浸出炼锌系统铜回收率的实践[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(5): 54-58.

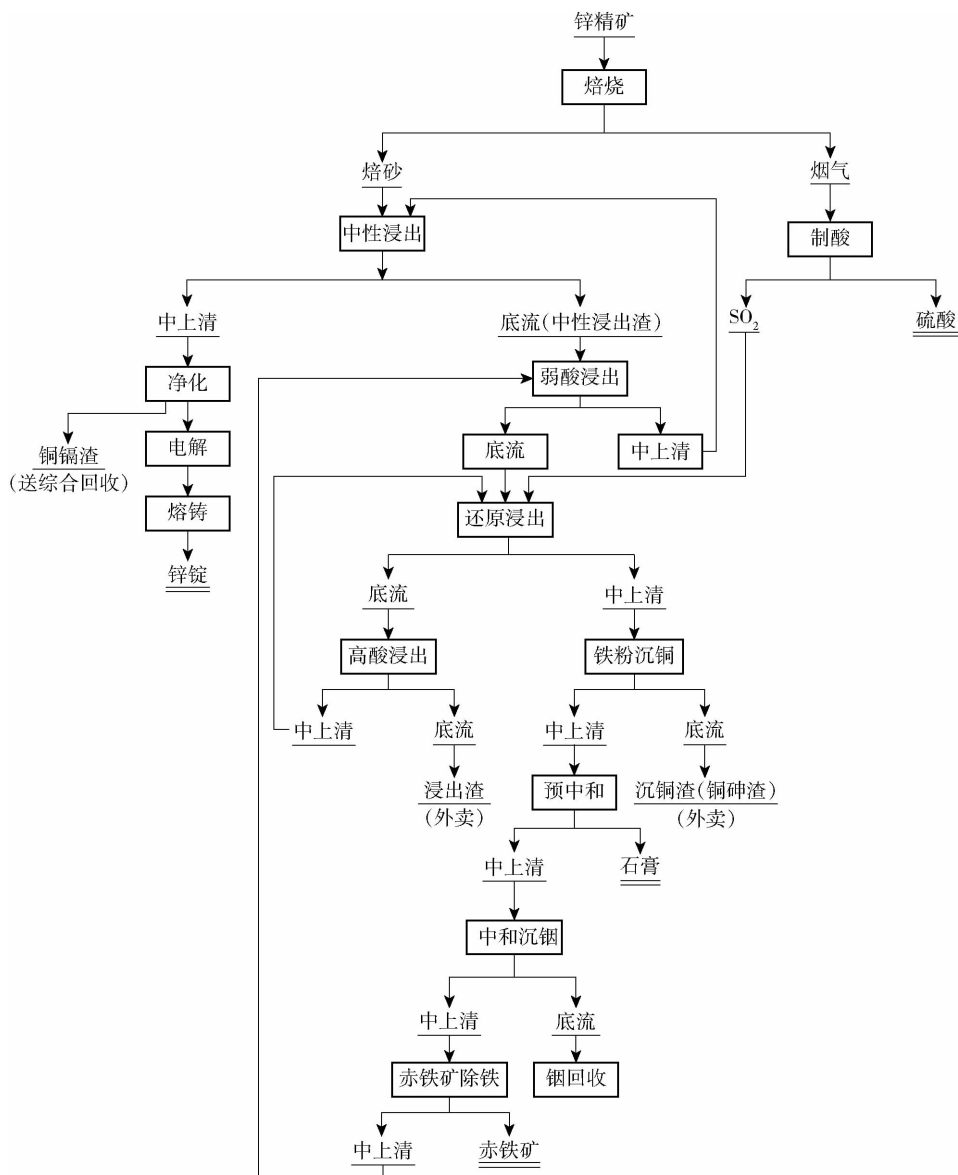


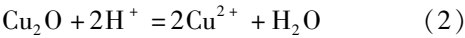
图 1 SO₂ 还原浸出湿法炼锌工艺流程图

表 1 浸出渣主要成分

成分	Zn	Fe	Cu	In *	Ag	Pb
含量	2.36	3.67	0.87	95	0.086	5.75

注：* 单位为 g/t

浸出过程中主要发生如式(1) ~ (2)所示反应。

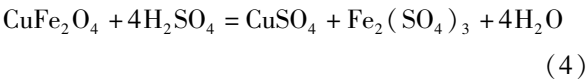


Cu²⁺ 在 25 ℃ 时的水解 pH 值为 4.604^[4], 生产中中性浸出的终点 pH 值控制在 5.0, 因此中上清溶液在输送至净化和储存的过程中, 不可避免地会有部分 Cu²⁺ 发生水解, 发生如式(3)所示反应。



2.2 铜在 SO₂ 还原浸出过程中的行为

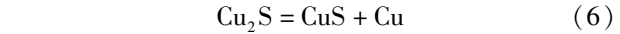
铁酸铜在常规条件下难以被浸出, 在 SO₂ 还原浸出并且高温、高酸、带压(压力 0.2 MPa)的条件下可以分解, 发生式(4)所示反应。



在 SO₂ 还原浸出过程中, 除发生上述反应外, 当 SO₂ 气体通入过量时, 溶液 Fe³⁺ 被彻底还原后, 过量的 SO₂ 气体还会继续与 Cu²⁺ 发生反应生成难溶于稀硫酸的硫化亚铜, 使铜被还原, 形成沉淀进入渣中, 发生式(5)所示反应。

$2\text{CuSO}_4 + 5\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} \downarrow + 6\text{H}_2\text{SO}_4$ (5)

SO₂ 还原浸出是一个无氧, 高温(120 ℃)的反应条件。而硫化亚铜在隔绝空气环境中加热又会生成硫化铜和铜, 发生式(6)所示反应。



2.3 铜在铁粉沉铜过程中的行为

铁粉沉铜产出铜砷渣是该系统铜的回收途径之一, 低酸浸出、SO₂ 还原浸出、高酸浸出三道工序所浸出的溶液中的铜均在此过程被铁粉还原沉淀, 生成铜砷渣, 铜砷渣主要成分见表 2。在此过程发生的主要化学反应见式(7)~(8)。

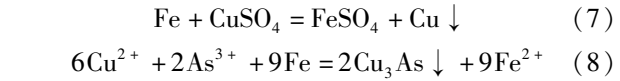
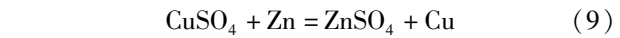


表 2 铜砷渣主要成分						%
成分	H ₂ O	Zn	Cu	As	Fe	In *
含量	28. 49	0. 884	60. 97	13. 36	0. 572	182

注: * 单位为 g/t

2.4 铜在净化过程中的行为

含有 CuSO₄ 的中上清溶液输送至净化工序后, 在添加过量锌粉条件下, 铜被置换出来进入渣中, 产出铜镉混合渣后送综合回收, 在此过程发生式(9)所示反应。



2.5 铜在综合回收中的行为

铜镉渣在 70~80 ℃ 的温度下做进一步浸出, 控制终点 pH 值在 2.0~3.5 之间, 镉被浸出进入溶液中, 铜则留在渣内, 渣所夹带的溶液中的铜与二次置换渣中 Cd 和过量锌粉反应, 生成金属铜, 产出铜精矿进行回收, 铜精矿主要成分见表 3。发生的主要化学反应见式(10)~(11)。

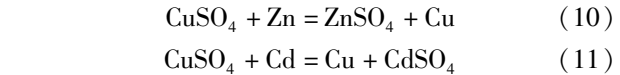


表 3 铜精矿主要成分					%
成分	H ₂ O	Zn	Cd	Cu	
含量	28. 22	2. 0	2. 91	59. 97	

3 铜的平衡及损失

3.1 铜的平衡

表 4 为公司 2019 年 9 月~2020 年 1 月炼锌系统铜平衡情况, 从表中可以看出, 80% 以上的铜通过铜精矿和铜砷渣被回收。少量的铜随浸出渣带出系统, 该部分损失的铜约占系统平衡的 12%~15%, 是造成铜损失最多的地方。极少量溶液中的铜被石膏渣和赤铁矿渣夹带出系统。

表 4 2019 年 9 月至 2020 年 1 月炼锌系统铜的平衡情况

年月	焙砂含铜/t	铜精矿含铜/t	沉铜渣含铜/t	浸出渣含铜/t	石膏渣含铜/t	赤铁矿渣含铜/t	回收率/%
2019 年 9 月	240. 03	103. 5	105. 21	30. 4	0. 59	0. 89	83
2019 年 10 月	224. 02	93. 21	94. 89	34	1. 12	0. 34	83
2019 年 11 月	203. 68	71. 45	101. 45	29. 58	0. 7	0. 34	84
2019 年 12 月	225. 02	91. 26	98. 45	32. 31	0. 57	2. 29	83
2020 年 1 月	203. 02	80. 21	92. 31	28. 97	0. 97	0. 62	84

3.2 铜损失原因分析

从表 4 炼锌系统铜的平衡情况分析, 铜的损失主要源自浸出渣带走的量, 约占系统 12%~15% 左

右, 为进一步探究浸出渣含铜情况, 对公司 2019 年 12 月份含铜异常偏高的浸出渣进行物相分析, 部分结果详见表 5。

表 5 浸出渣 X 射线衍射部分结果						%
浸出渣样	CuFe ₂ O ₄	CuS	Cu ₂ S	ZnFe ₂ O ₄	ZnSO ₄ ·H ₂ O	SiO ₂
1 [#] 浸出渣	12. 96	—	—	18. 50	8. 31	4. 63
2 [#] 浸出渣	—	4. 54	—	14. 31	9. 15	22. 91
3 [#] 浸出渣	—	—	7. 35	23. 40	—	16. 33

1) 物相结果表明,浸出渣内铜以三种形态存在,分别是 CuFe_2O_4 、 CuS 、 Cu_2S ,其中 CuFe_2O_4 为焙砂固有。1[#]浸出渣内 CuFe_2O_4 含量高达 12.96%,分析原因为浸出不充分,有残留所致。

2)3[#]浸出渣内含 7.35% 的 Cu_2S ,表明铜在浸出过程中 Cu^{2+} 被还原成了 Cu^+ ,结合铜的行为进行分析,可以确定在 SO_2 还原浸出过程中,通入过量的 SO_2 气体,导致溶液中铜被还原沉淀,而 Cu_2S 在后续高酸浸出段难以被浸出彻底,最终导致铜被浸出渣带走形成损失。

3)2[#]浸出渣内含 4.54% 的 CuS ,则是因为 Cu_2S 在 SO_2 无氧条件下还原浸出,受热分解生成。

综上所述,浸出渣在 SO_2 还原浸出阶段,控制通入适量的 SO_2 气体,避免铜被还原沉淀进入渣中形成损失,是提高铜回收率的关键。

4 实践及效果

4.1 SO_2 还原浸出条件的控制

SO_2 还原浸出是利用高温、高酸、加压的条件,进一步对低酸浸出渣内残留的锌、铁、铜、镉进行浸出。1[#]浸出渣内 12.96% 是 CuFe_2O_4 ,从铜在 SO_2 还原浸出过程的行为可以看出, CuFe_2O_4 主要在 SO_2 还原浸出过程分解。生产实践表明,在一定范围内提高反应温度、延长反应时间、提高反应初始酸度可提高铜在 SO_2 还原浸出的浸出率,这和吴越东等在文献[5]中得出的结论一致,因此,公司采取了以下措施。

1)提高反应温度。 SO_2 还原浸出 1[#]釜反应温度多控制在 95~100℃,铜的浸出率只有 60%~70%。通过扩大 1[#]还原釜蒸汽管道,增加蒸汽通入量,将 1[#]釜反应温度提升 10~15℃。

2)延长反应时间。在一定时间内,铜的浸出率随反应时间的延长而增加。由于 SO_2 还原浸出为 5

个固定体积的还原釜,釜的液位波动范围小,反应时间基本固定,因此在反应前端还原前矿浆槽内把还原前矿浆和热废电解液提前进行混合,并增加蒸汽内插管通入蒸汽提高槽内温度,使整个 SO_2 还原浸出的反应提前,增加反应时间约 30~45 min。

3)提高反应初始酸度。及时调整废电解液加入量,加强酸度控制,将 SO_2 还原浸出初始酸度提升至 20~30 g/L。

通过以上措施的调整和控制,公司 SO_2 还原浸出工序铜的浸出率自 2020 年 2 月开始有了较大提升,铜在还原浸出段的浸出率由之前的 64% 提升到了 85% 左右,详见表 6。

4.2 还原气氛的控制

SO_2 气体主要用于将 SO_2 还原浸出过程浸出的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,为后续工序提供合格溶液。 SO_2 气体通入量以溶液 Fe^{3+} 含量的 1.2 倍为准,由于上游工序来料含铁量不定,造成 SO_2 气体通入量难以控制,为此,公司采取了以下措施。

1)加强还原前矿浆浓度的监测和流量的控制,确保上游来料浓度、流量稳定。同时在还原前矿浆储槽内提前加入热废液,调整矿浆比重,减缓矿浆浓度的波动对系统带来的影响。

2)分别在 1[#]、3[#]还原釜增加还原电位计,监测反应釜内还原气氛,及时调整 SO_2 气体通入量,防止 SO_2 气体过量,造成 Cu^{2+} 被还原。

3)观察 SO_2 还原浸出渣的颜色。生产实践表明,正常情况渣的颜色为灰白色,如渣呈现黑色,则可确定有 Cu^{2+} 被还原,则应对 SO_2 气体通入量及时调整。

通过采取以上措施,公司自 2020 年 2 月开始 SO_2 还原浸出渣含铜逐步降低,可以确保还原浸出渣含铜低于 0.5%。表 6 为 2019 年 10 月至 2020 年 4 月浸出渣含铜及铜浸出率情况。

表 6 2019 年 9 月~2020 年 3 月 SO_2 还原浸出渣含铜及铜浸出率 %

年月	2019 年 10 月	2019 年 11 月	2019 年 12 月	2020 年 1 月	2020 年 2 月	2020 年 3 月	2020 年 4 月
SO_2 还原浸出渣含铜	2.03	1.74	1.94	0.45	0.32	0.35	0.31
Cu 浸出率	64	64	71	68	84	86	85

注:2020 年 1 月处于调整期,数据有误

4.3 实践效果

通过调整 SO_2 还原浸出工艺控制条件,合理调

控 SO_2 气体通入量后,公司湿法系统铜的回收率达到 90% 以上。表 7 为通过采取措施和调整工艺控

制条件后铜的回收情况。

表 7 2020 年 3 ~ 5 月系统铜回收情况

年月	焙砂含铜/t	铜精矿含铜/t	沉铜渣含铜/t	浸出渣含铜/t	石膏渣含铜/t	赤铁矿渣含铜/t	回收率/%
2020 年 3 月	219. 45	99. 33	104. 31	10. 3	0. 87	0. 26	93
2020 年 4 月	231. 45	96. 45	115. 41	9. 78	0. 69	0. 45	92
2020 年 5 月	227. 87	93. 48	118. 18	8. 89	0. 88	0. 41	93

5 结论

云锡文山锌铟冶炼有限公司采用赤铁矿除铁结合 SO₂ 还原浸出进行湿法炼锌并回收其中有价金属,生产前期铜回收率一直偏低,公司针对该问题对铜在生产系统中的行为和平衡情况进行了分析,找出了影响铜回收率的因素,并采取了相应措施,将铜的回收率提高至 93% 左右。

1)系统铜回收率低主要是由于 SO₂ 还原浸出段铜浸出率低,原因是通入 SO₂ 气体过量导致溶液中铜被沉淀进入还原浸出渣中形成损失。

2)通过在 SO₂ 还原浸出段提高反应温度 10 ~ 15 ℃、增加浸出时间 30 ~ 45 min、提高 SO₂ 初始酸度至 20 ~ 30 g/L,可提高铜浸出率 11% 左右。

3)合理控制还原浸出 SO₂ 气体的通入量,一般

以溶液 Fe³⁺ 含量的 1.2 倍为宜,可避免 SO₂ 气体通入过量导致铜被还原沉淀,减少浸出渣带走铜量。

4)通过调整还原浸出控制条件,合理控制 SO₂ 气体通入过量,最终可提升系统铜回收率约 10%,使铜回收率达到 93% 左右。

[参考文献]

[1] 姜艳,肖锐敏,李自静,等. 湿法炼锌中铜回收工艺的改进研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2013(4):1-2, 44.

[2] 戴江洪,李建平,陆业大. 当今锌湿法冶金现状及发展趋势[J]. 中国有色冶金,2012, 41(8): 27-30.

[3] 梅光贵,王德润,周敬元,等. 湿法炼锌学[M]. 长沙:中南大学出版社,2001:73-74.

[4] 陈欢,王建兵,张继森,等. 提高常规湿法炼锌铜直收率的实践[J]. 中国有色冶金,2015,44(4):23-24, 39.

[5] 吴跃东,范兴祥,董海刚,等. 氧化焙烧—酸浸法从铜浮渣中提取铜[J]. 有色金属(冶炼部分),2013(8):5-7, 38.

Production practice to improve Cu recovery in zinc hydrometallurgy system

ZHOU Dong-lin, WANG Bang-wei, XU Zhi-jie, SUN Ru-bo

Abstract: Yunxi Wenshan Zinc Indium Smelting Co., Ltd adopted hematite Fe removal combined with SO₂ reduction leaching for Zinc hydrometallurgy. Cu recovery had been relatively low in early production. To address the problem, the Company analyzed the behaviors and balance status of Cu in the production system, and found that low Cu leaching rate in SO₂ reduction leaching section was the major cause for the low Cu recovery in the system. By increasing the reaction temperature by 10-15 ℃, leaching time by 30-45 min and initial acidity to 20-30 g/L in SO₂ reduction leaching section, Cu leaching rate can be increased by about 11%; in addition, by controlling the volume of SO₂ input at an appropriate level, generally 1.2 times the content of Fe³⁺ in the solution, Cu precipitation caused by excessive SO₂ input can be avoided, and the loss of Cu into the leaching slag can be reduced. With the above measures, the final Cu recovery rate of the system is improved by about 10% up to 93%.

Key words: zinc hydrometallurgy; SO₂ reduction leaching; Cu recovery rate; Cu leaching rate; reaction temperature; leaching time, initial acidity; SO₂ input