

从酸泥中提取铜和硒的试验研究

贺来荣^{1,2}, 郭金权^{1,2}, 陈彩霞^{1,2}, 苏俊敏^{1,2}, 赵秀丽^{1,2}, 张彦儒^{1,2},
欧晓健^{1,2}, 陈小林^{1,2}, 席海龙^{1,2}

(1. 镍钴资源综合利用国家重点实验室, 甘肃 金昌 737100; 2. 金川集团股份有限公司, 甘肃 金昌 737100)

[摘要] 在铜冶炼过程中会产出大量含二氧化硫的烟尘, 经喷淋后形成酸泥, 酸泥主要成分为铅的化合物, 还含有一定量的硒和铜等有价金属元素以及一些稀散贵金属元素。本试验以铜冶炼厂产出酸泥为原料开展试验研究, 采用“加压氧浸-LIX984 萃取除铜-铁粉还原沉硒-粗硒提纯”工艺提取酸泥中的硒、铜有价元素。试验研究结果表明: 控制合适的高压氧浸条件, 硒的浸出率大于 91%, 铜的浸出率大于 95%; 采用 LIX984 萃取除铜时, 铜的萃取率大于 92%, 铜的反萃率大于 95%; 铁粉还原沉硒产出粗硒粉经进一步提纯, 可产出硒品位为 99.26% 的硒粉产品。整个工艺试剂用量少、无废水排放, 是一种绿色环保工艺, 实现了酸泥中铜和硒的高效提取。

[关键词] 酸泥; 加压氧浸; 萃取; 反萃; 还原沉硒; 绿色冶金; 资源回收; 铜硒提取

[中图分类号] TF811; TF843.5; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)06-0024-07

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.06.004

在铜冶炼过程中会产出大量含二氧化硫烟尘, 经收尘后烟气送制酸车间生产硫酸^[1]。烟气在进入制酸车间前需喷淋降温, 大量微细烟尘和在输送过程中新生成的固体产物会随喷淋水进入沉淀池, 形成酸泥^[2]。酸泥主要成分为铅的化合物, 还含有一定量的硒和铜等有价金属元素以及一些稀散贵金属元素, 是一种宝贵的二次资源^[3]。

目前, 从酸泥中回收硒和铜的方法大体上可分为火法冶炼工艺和湿法冶炼工艺^[4-6]。火法冶炼工艺主要利用二氧化硒易于挥发的特性, 采用氧化焙烧方法在高温的条件下将酸泥中硒以二氧化硒气态的形式分离出来, 再经还原后得到粗硒产品^[7]。该工艺成熟度高、原料适应性强, 但能耗高、环境污染严重, 硒的回收率低, 不能实现铜等其他有价金属的综合回收利用^[8], 不符合目前提倡的低碳、环保要求^[9]。湿法冶炼工艺主要采用氯酸钠、双氧水等氧化剂在硫酸系统和盐酸体系中完成浸出过程^[10], 硒

以亚硒酸根的形式进入溶液, 再利用二氧化硫和亚硫酸钠作为还原剂进行还原反应, 即可得到粗硒粉。该工艺环境污染小, 硒回收率高^[11], 但工艺过程添加的氯酸钠、双氧水等辅助试剂消耗量大, 且利用率低, 产出大量废水和废渣, 环保压力较大^[12]。

本文根据酸泥原料特性, 结合现有酸泥处理工艺存在的不足, 采用“加压氧浸-LIX984 萃取除铜-铁粉还原沉硒-粗硒提纯”工艺, 实现酸泥中铜和硒的提取。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂及设备

试验所用原料为铜冶炼厂烟气喷淋洗涤产生的酸泥, 经水洗后, 在 105 °C 的条件下烘干。外观颜色为土灰色, 主要化学成分分析数据见表 1。

表 1 酸泥化学成分分析数据

Table 1 Analysis data of chemical compositions

of acid mud						%
成分	Pb	Bi	Se	Cu	S	Ag*
含量	53.41	1.16	5.15	2.56	8.57	35

注: 带 * 元素单位为 g/t

试验所用试剂及设备分别见表 2、表 3。

[收稿日期] 2022-06-30

[作者简介] 贺来荣(1984—), 陕西绥德人, 大学本科, 冶金工程师, 主要从事浸出、萃取、电解等湿法冶金工艺研究。

[引用格式] 贺来荣, 郭金权, 陈彩霞, 等. 从酸泥中提取铜和硒的试验研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(6): 24-30.

表2 试验所用试剂一览表

Table 2 Experimental reagents

序号	材料	规格	来源	作用
1	硫酸	试剂纯,98%	白银良友化学试剂有限公司	原料浸出
2	瓶装氧气	工业级,99.5%	金川集团股份有限公司动力厂	浸出过程中硒和铜的氧化剂
3	LIX984 萃取剂	工业级,99%	湖北东曹化学科技有限公司	铜萃取剂
4	260号溶剂油	工业级,99%	武汉华翔科洁生物技术有限公司	萃取稀释剂
5	铁粉	一等品,90%	灵寿县鑫鑫矿产品加工厂	还原亚硒酸
6	水	自来水	自来水厂	配置浆料

表3 试验所用设备一览表

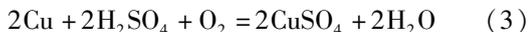
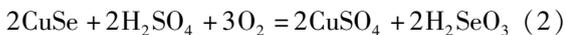
Table 3 Experimental equipment

序号	材料	规格	来源	作用
1	高压釜	5L	威海新元化工机械有限公司	原料浸出
2	搅拌机	SN-MS-3D	山东龙煤工矿机械有限公司	浸出物料搅拌
3	加热板	DB-III	济南童鑫生物科技有限公司	控制反应温度
4	循环水真空泵	SHZ-D(III)	巩义市瑞德仪器设备有限公司	浸出物料液固分离
5	烘箱	DHG-9140A	济南泰医生物技术有限公司	烘干渣样
6	振荡器	HY-5A	常州市臣明实验仪器科技有限公司	萃取混合
7	精密电子称	FA-E/JA-P	济宁市裕泽工业科技有限公司	称量固体重量

1.2 试验流程及原理

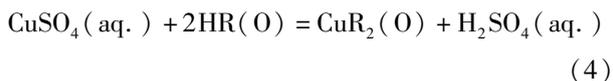
酸泥含有的主要元素为铅、硒、铜、铋,其他元素含量较低,还含有少量的银。其中,铅主要以硫酸铅的形式存在,硒以单质硒、硒化铜等硒化物的形式存在,铋主要以单质和氧化物化合物形式存在。在硫酸体系下,进行加压氧浸时,硒以亚硒酸的形式进入溶液,铜以硫酸铜的形式进入溶液,而铅和铋主要以硫酸盐的形式留在渣中。试验流程如图1所示。

主要涉及浸出反应见式(1)~(3)



浸出液中主要成分为 H_2SeO_3 和 CuSO_4 , 采用 LIX984 萃取剂进行萃取除铜,用硫酸反萃负载有价相后即可得到纯净的硫酸铜溶液,可制备硫酸铜结晶产品。

主要涉及萃取及反萃原理见式(4)~(5)。



式中:aq.代表水相;O代表有机相;HR代表LIX984

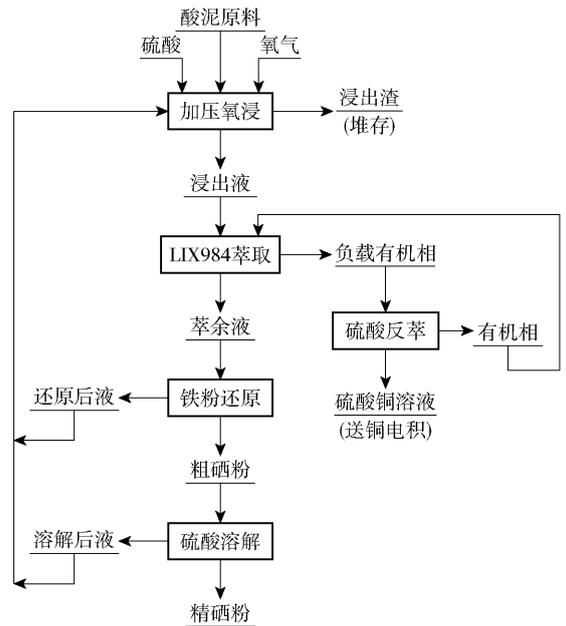


图1 酸泥中铜和硒提取工艺流程

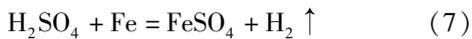
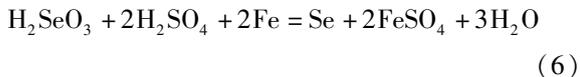
Fig. 1 Process flow for extracting copper and selenium from acid mud

萃取剂。

溶液经萃取除铜后,剩余成分主要为 H_2SeO_3 ,

可利用铁粉进行还原,生成粗硒粉。为了提高粗硒粉纯度,再采用硫酸溶解粗硒粉,可将其中未反应的铁粉溶解脱除,而硒粉不溶解,即可制备出精制硒粉产品。

主要涉及还原反应和铁粉溶解反应见式(6)~(7)。



1.3 试验方法

称取 500 g 酸泥原料,先用水将其配置成浆料,再加入一定量的硫酸,混合均匀后倒入高压釜中升温,当温度升至设定值后通入氧气并开始计时,保温反应一定的时间,降温泄压,将反应后的物料从高压釜内抽出,采用真空抽滤泵过滤,得到浸出渣和浸出液分别送样分析。根据分析数据及渣量和浸出液体积计算硒和铜的浸出率。采用萃取的方法脱除浸出液中的铜离子,将浸出液和有机相按照一定的比例倒入分液漏斗,再固定在振荡器上,振荡设定的时间后,取下静置分层,得到萃余液和负载有机相。负载有机相经硫酸反萃后得到硫酸铜溶液,有机相返回循环使用。萃余液中含有的主要物质为亚硒酸,加入一定量的铁粉进行还原,控制一定的反应温度和反应时间,制备得到粗硒粉。还原后液返回浸出循环使用,粗硒粉用硫酸溶解,可得到精制硒粉产品,溶解液与还原后液合并处理,返回浸出工序。

2 试验结果与讨论

2.1 酸泥高压氧浸试验

2.1.1 硫酸用量对硒和铜浸出率的影响

根据化学成分可知,原料的主要耗酸物质为硒和铜,与硫酸按照摩尔比 1:1 反应,经计算,500 g 酸泥原料理论硫酸消耗量为 281 mL。

固定反应条件:原料 500 g,液固体积质量比 3:1 (mL/g),反应温度 160 °C,反应氧分压 0.2 MPa,反应时间 2 h。考虑到理论计算与实际偏差及其他影响因素,分别开展硫酸用量为理论酸量的 0.8 倍、0.9 倍、1.0 倍、1.1 倍、1.2 倍共 5 组硫酸用量条件试验,考察硫酸用量对硒和铜浸出率的影响。试验结果见图 2。

由图 2 可知,随着硫酸用量的增加,硒和铜的浸出率均逐渐升高,铜的浸出率高,变化平缓,硒的浸

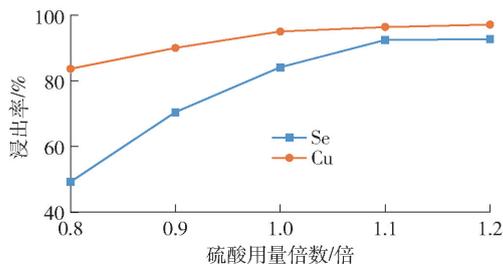


图 2 硫酸用量倍数对硒、铜浸出率的影响

Fig. 2 Effect of sulfuric acid amount of selenium and copper leaching rates

出率低,上升较快。当硫酸用量不足时,铜的浸出率高,而硒的浸出率低,表明酸泥中的铜先于硒与硫酸反应。当硫酸用量为理论用量的 1.1 倍时,硒和铜的浸出率均增长较为缓慢。综合考虑,确定硫酸为理论用酸量的 1.1 倍(即 309 mL)为宜,此时硒的浸出率为 92.44%,铜的浸出率为 96.28%。

2.1.2 反应温度对硒和铜浸出率的影响

固定反应条件:原料 500 g,液固体积质量比 3:1 (mL/g),硫酸用量 309 mL,反应氧分压 0.2 MPa,反应时间 2 h。开展反应温度为 130 °C、140 °C、150 °C、160 °C、170 °C 的 5 组条件试验,考察温度对硒和铜浸出率的影响。试验结果见图 3。

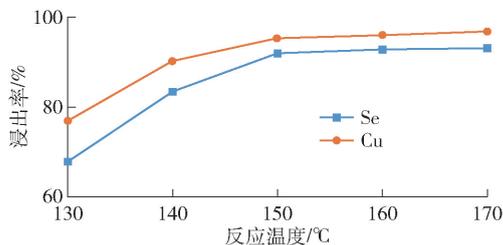


图 3 反应温度对硒、铜浸出率的影响

Fig. 3 Effects of reaction temperature on leaching rates of selenium and copper

由图 3 可知,在试验温度范围内,温度对硒和铜的浸出率影响较小,随着反应温度的升高,硒和铜的浸出率缓慢上升。当反应温度达到 150 °C 时,再升高温度,硒和铜的浸出率升高幅度较小。综合考虑,确定反应温度 150 °C 为宜,此时硒的浸出率为 91.88%,铜的浸出率为 95.24%。

2.1.3 反应时间对硒和铜浸出率的影响

固定反应条件:原料 500 g,液固体积质量比 3:1 (mL/g),硫酸用量 309 mL,反应氧分压 0.2 MPa,反

应温度 150 ℃。开展反应时间为 0.5 h、1.0 h、1.5 h、2.0 h、2.5 h 的 5 组条件试验,考察反应时间对硒和铜浸出率的影响。试验结果见图 4。

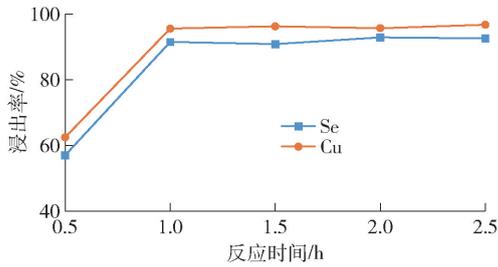


图 4 反应时间对硒、铜浸出率的影响

Fig. 4 Effects of reaction time on leaching rates of selenium and copper

由图 4 可知,当反应时间为 1.0 h 时,浸出过程基本完成,再延长反应时间,硒和铜的浸出率基本不变。综合考虑,确定反应时间为 1.0 h 为宜,此时硒浸出率为 91.52%,铜浸出率为 95.57%。

2.1.4 最佳条件验证浸出试验

固定反应条件:原料 500 g,液固体积质量比 3:1 (mL/g),硫酸用量 309 mL,反应氧分压 0.2 MPa,反应温度 150 ℃,反应时间 1 h。共开展了 3 组最佳条件平行验证试验。试验数据及结果见表 4、表 5。

表 4 浸出渣试验数据

Table 4 Experimental data of leached residue

编号	成分							渣率/%
	Pb	Bi	Se	Cu	As	S	Ag*	
1#	60.59	1.33	0.50	0.14	0.61	9.38	41.00	87.30
2#	61.52	1.32	0.45	0.12	0.58	9.11	42.00	86.80
3#	60.46	1.34	0.51	0.13	0.57	9.24	44.00	87.60
平均	60.86	1.33	0.49	0.13	0.59	9.24	42.33	87.23

注: * 元素单位为 g/t

表 5 浸出液试验数据

Table 5 Experimental data of leachate

编号	成分/(g·L ⁻¹)					体积/mL
	Pb	Bi	Se	Cu	As	
1#	0.71	0.02	15.72	8.13	0.55	1480
2#	0.68	0.02	15.83	8.52	0.56	1520
3#	0.66	0.03	16.02	8.61	0.54	1490
平均	0.68	0.02	15.86	8.42	0.55	1497

根据浸出渣平均成分计算,硒的浸出率为 91.70%,铜的浸出率为 95.57%,达到了试验预期效果。本工艺产出浸出渣铅含量较高,还含有一定量的铋,主要以硫酸铅和硫酸铋的形式存在,同时含有 42.33 g/t 银,具有较高的利用价值,可作为炼铅原料,在炼铅的过程中回收其中的银。

2.2 LIX984 萃取脱除浸出液中铜的试验

工业生产实践表明,10% 的 LIX984 有机相最大铜离子负载量为 5.1 ~ 5.4 g/L,实际萃取效率为 70% ~ 75%。为了减少有机相的用量,LIX984 有机相配置浓度控制在 20% ~ 25% 为宜。本项目产出浸出液含铜为 8.50 g/L,按照 20% 的 LIX984 有机相最大铜离子负载量为 10.2 g/L,萃取效率为 70%,则萃取除铜理论相比(O/A)为 1.2。

2.2.1 逆流萃取级数对铜萃取率的影响

为了保证铜的萃取率,结合工业生产经验,按照相比(O/A)1.2,开展萃取除铜逆流级数试验。取浸出液 100 mL,20% 的 LIX984 有机相 120 mL,萃取时间 5 min,萃取温度 25 ℃,分别进行萃取级数为 2 级、3 级、4 级、5 级、6 级逆流萃取试验,考察萃取级数对铜萃取率的影响。试验结果如图 5 所示。

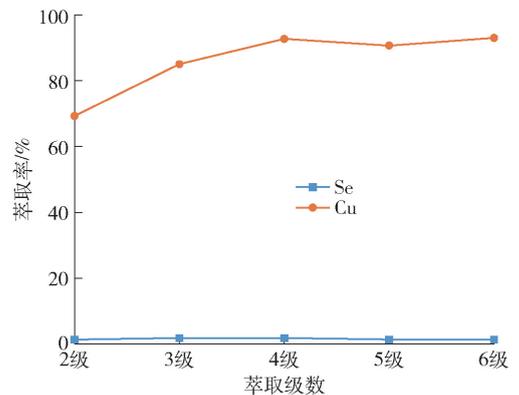


图 5 萃取级数对铜萃取率的影响

Fig. 5 Effect of extraction stages on leaching rate of copper

由图 5 可知,随着萃取级数的增加,LIX984 对铜的萃取率逐渐升高,硒基本不萃取,存在 1% ~ 2% 的夹带损失。主要因为 LIX984 萃取剂为阳离子萃取剂,而硒主要以亚硒酸根的形式存在,故 LIX984 萃取剂不萃取溶液中的硒。当萃取级数为 4 级时,铜的萃取率不再升高,表明萃取过程已经达到平衡。综合考虑,确定萃取级数为 4 级,此时铜的

萃取率为 92.53% , 硒的夹带率为 1.65% 。

2.2.2 反萃取酸度对铜反萃率的影响

采用硫酸反萃负载有机相中的铜离子, 负载有价铜离子浓度为 6.55 g/L。硫酸铜饱和结晶浓度为 55 g/L, 为了避免硫酸铜结晶, 确定反萃相比(O/A)为 8:1。取负载有机相 240 mL, 反萃液 30 mL, 反萃时间 5 min, 反萃温度 25 °C, 开展反萃硫酸浓度为 140 g/L、160 g/L、180 g/L、200 g/L、220 g/L 共 5 组不同硫酸浓度反萃试验, 考察铜的反萃效果。试验结果如图 6 所示。

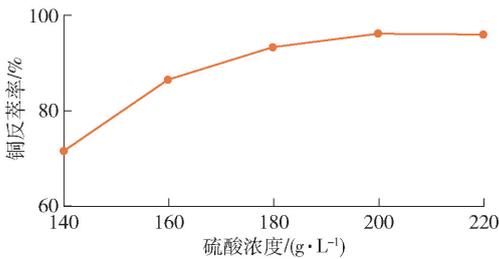


图 6 反萃酸度对铜反萃率的影响

Fig. 6 Effects of stripping acidity on stripping rate of copper

由图 6 可知, 硫酸浓度越高, 铜的反萃率越大。当反萃酸度达到 200 g/L 时, 铜的反萃率最大。当继续增加硫酸浓度时, 铜的反萃率出现降低趋势, 且反萃过程中第三相产生量增多, 表明硫酸浓度过高, 会破坏有机相。综合考虑, 反萃硫酸浓度 200 g/L 为宜, 此时铜的反萃率为 96.12% 。

2.2.3 反萃级数对铜反萃的影响

取负载有机相 240 mL, 200 g/L 硫酸反萃液 30 mL, 在时间 5 min、温度 25 °C 条件下, 分别进行反萃级数为 1 级、2 级、3 级、4 级、5 级的反萃试验, 考察反萃级数对铜反萃率的影响。试验结果见图 7。

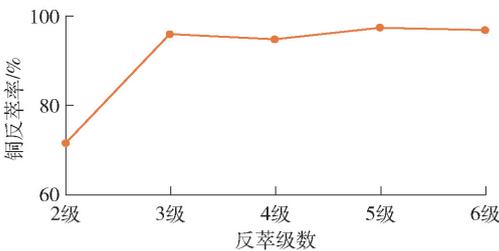


图 7 反萃取级数对铜反萃率的影响

Fig. 7 Effects of extraction stages on leaching rate of copper

由图 7 可知, 随着反萃级数的增加, 铜的反萃率升高。当反萃级数为 3 级时, 铜的反萃过程已经达到平衡。综合考虑, 确定反萃级数为 3 级, 此时铜的反萃率为 95.88% 。

2.2.4 萃取及反萃验证试验

为了验证萃取效果, 开展了 LIX984 萃取及反萃验证试验。萃取试验条件为: 取浸出液 200 mL, 20% 的 LIX984 有机相 240 mL, 萃取时间 5 min, 萃取温度 25 °C, 萃取级数 4 级。反萃试验条件为: 取负载有机相 240 mL, 200 g/L 硫酸反萃液 30 mL, 反萃时间 5 min, 反萃温度 25 °C。试验数据及结果如表 6 所示。

表 6 萃取及反萃验证试验数据及结果

Table 6 Validation test data and results of

分析项	extractant stripping g/L				
	Pb	Bi	Se	Cu	As
萃取前液	0.65	0.02	15.77	8.31	0.54
萃余液	0.63	0.02	15.53	0.59	0.55
反萃液	0.003 3	0.000 1	0.016	49.32	0.002 4

由表 6 可知, 验证试验得到的反萃液含铜 49.32 g/L, 含硒 0.016 g/L, 其他杂质元素含量较低, 铜的萃取率为 92.90%, 反萃率为 95.83%。该溶液能够满足铜电积阴极液的要求, 可直接送铜电积系统生产铜产品。

2.3 铁粉还原沉硒及粗硒提纯试验

2.3.1 铁粉还原沉硒试验

考虑到溶液中还含有 0.68 g/L 的铜离子, 且产生的沉硒后液需返回浸出过程, 不必要将溶液中的硒完全沉淀, 故铁粉按照理论用量的 0.8 倍加入。取 3 000 mL 溶液, 加入还原铁粉 52.8 g, 反应温度 50 °C, 反应时间 2 h, 共开展 3 组铁粉还原沉硒试验。试验结果如表 7 所示。

由表 7 可知, 铁粉按照 0.8 倍的理论用量加入后, 主要与亚硒酸反应生成粗硒粉。铜离子与硫酸变化量较小, 二者基本不与铁粉反应, 表明亚硒酸的氧化性大于铜离子和氢离子。在此条下, 硒的平均还原沉淀率为 76.30%, 产出粗硒粉平均品位为 95.99% 。

2.3.2 粗硒粉提纯试验

粗硒粉中主要杂质元素为未完全溶解的铁粉,

表7 铁粉还原沉硒试验数据及结果

Table 7 Test data and results of reduction and sedimentation of selenium by iron powder

分析项	溶液成分/(g·L ⁻¹)				体积/mL	粗硒粉成分/%			重量/g
	Se	Cu	Fe	H ₂ SO ₄		Se	Cu	Fe	
沉淀前液	15.52	0.68	0.18	13.45	3 000	—	—	—	—
沉淀后液 1 [#]	3.72	0.61	17.75	11.21	2 910	96.32	0.47	3.05	36.8
沉淀后液 2 [#]	3.52	0.58	18.06	10.89	2 850	95.47	0.42	4.06	37.2
沉淀后液 3 [#]	3.88	0.63	17.34	12.47	2 930	96.18	0.45	3.27	36.9
平均	3.71	0.61	17.72	11.52	2 896.67	95.99	0.45	3.46	37.01

还含有少量铜,为此采用硫酸溶解的方法,进一步提纯粗硒粉,产出品质较好的精硒粉产品。取 100 g 粗硒粉,配置硫酸浓度为 100 g/L 溶解液,加入 500 mL 溶解液进行反应,反应温度 80 ℃,反应时间 2 h。试验结果见表 8。

表8 粗硒粉提纯试验数据及结果

Table 8 Data and results of crude selenium powder purification test

名称	%			
	Se	Cu	Fe	其他
粗硒粉	95.99	0.45	3.46	0.10
硒粉产品	99.26	0.46	0.17	0.11

由表 8 可知,采用硫酸溶解粗硒粉时,硫酸主要与硒粉中残留的铁粉反应,与硒不反应。该方法可将粗硒粉品位从 95.99% 提高至 99.26%。本试验产出的硒粉能够满足有色金属行业标准《硒粉》(YS/T 1354—2020)中 FSe99 规定的质量要求,可作为硒粉出售。

3 结论

1) 本文提出“加压氧浸-LIX984 萃取除铜-铁粉还原沉硒-粗硒提纯”工艺,可高效地将硒和铜从酸泥中提取出来,产出硒粉产品和硫酸铜溶液,尾液返回加压氧浸工序循环使用,整个工艺试剂用量少、无废水排放,是一种绿色环保工艺。

2) 采用加压氧浸的方法浸出酸泥中的硒和铜,确定的最佳浸出条件为:硫酸用量为理论用量的 1.1 倍,反应温度 150 ℃,反应时间 1 h。在此条件下,硒的浸出率大于 91%,铜的浸出率大于 95%。

3) LIX984 萃取除铜最佳萃取试验条件为:有机相浓度 20%,萃取相比(O/A)1.2:1,萃取级数 4 级,

在此条件下,铜的萃取率大于 92%,硒的萃取夹带率 1%~2%。反萃试验条件为:反萃液硫酸浓度 200 g/L,反萃取相比(O/A)8:1,反萃级数 3 级,在此条件下,铜的反萃率大于 95%。

4) 按照理论用的 0.8 倍加入铁粉还原沉硒,产出粗硒粉品位为 95.99%,经硫酸溶解提纯后,可得到硒品位为 99.26% 的硒粉产品。

[参考文献]

- [1] 催家友,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.
CUI Jiayou, ZHANG Shanhui, HOU Shaobin, et al. Research and recovery application of selenium from sulfuric acid mud[J]. Mining & Metallurgy, 2019, 28(1): 77-79.
- [2] 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.
WANG Xiaowu, FAN Xingxiang, LI Yongxiang. Research on extraction of selenium from acid mud containing selenium[J]. Hydrometallurgy of China, 2013, 32(5): 316-318.
- [3] 王日.铜阳极泥预处理工艺优化[J].矿冶,2004,13(4):46-49.
WANG Ri. Optimization of pretreatment process for copper anode slime[J]. Mining & Metallurgy, 2004, 13(4): 46-49.
- [4] 李栋,徐润泽,许志鹏,等.硒资源及其提取技术研究进展[J].有色金属科学与工程,2015,6(1):18-23.
LI Dong, XU Runze, XU Zhipeng, et al. Selenium research development of its extraction technology[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2015, 6(1): 18-23.
- [5] 李倩,张宝,申文前,等.硒酸泥制备粗硒新工艺[J].中南大学学报(自然科学版),2011,42(8):2209-2214.
LI Qian, ZHANG Bao, SHEN Wenqian, et al. Novel technology for preparation of crude Se from selenium acid mud[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2011, 42(8): 2209-2214.
- [6] 彭荣秋.镍冶金[M].长沙:中南大学出版社,2005:143-153.
PENG Rongqiu. Nickel metallurgy[M]. Shanghai: Central South University Press, 2005: 143-153.

- [7] 李宝磊,张正洁,侯海盟,等.某铜冶炼企业含汞废物污染特征及风险分析[J].有色金属(冶炼部分),2017(2):67-70.
LI Baolei, ZHANG Zhengjie, HOU Haimeng, et al. Pollution characteristics and risk analysis of mercury-bearing waste in copper smelter[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2017(2): 67-70.
- [8] 蔡世兵.从高品位硒、碲废料中分离回收硒和碲[J].湿法冶金,2008,27(1):35-37.
CAI Shibing. Separation and recovery of selenium and tellurium from high-grade waste materials[J]. Hydrometallurgy of China, 2008, 27(1):35-37.
- [9] 艾永亮,李伯平,曾青云,等.冶炼废渣综合回收铀、铌、钽和锡[J].世界核地质科学,2012(2):115-118.
AI Yongliang, LI Boping, ZENG Qingyun, et al. Comprehensive recovery of uranium, niobium, tantalum and tin from smelter tail-
- ings[J]. World Nuclear Geoscience, 2012(2):115-118.
- [10] 刘新建.铜阳极泥全湿法处理新工艺的研究[D].沈阳:东北大学,2009.
LIU Xinjian. Study on the new process of copper anode slime wet treatment[D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.
- [11] 卫芝贤,杨文斌,王靖芳,等.硒碲的萃取分离工艺研究[J].稀有金属,1995,19(3):188-190.
WEI Zhixian, YANG Wenbin, WANG Jingfang, et al. Study on extraction and separation of selenium and tellurium[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1995, 19(3):188-190.
- [12] 朱雪梅,王一哲.有色冶炼的重金属污染[J].中国有色金属,2009(19):62-63.
ZHU Xuemei, WANG Yizhe. Heavy metal pollution in non-ferrous smelting[J]. China Nonferrous Metals, 2009(19):62-63.

Experimental study on extraction of copper and selenium from acid mud

HE Lai-rong^{1,2}, GUO Jin-quan^{1,2}, CHEN Cai-xia^{1,2}, SU Jun-min^{1,2}, ZHAO Xiu-li^{1,2},
ZHANG Yan-ru^{1,2}, OU Xiao-jian^{1,2}, CHEN Xiao-lin^{1,2}, XI Hai-long^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Nickel and Cobalt Resources Comprehensive Utilization, Jinchang 737100, China;
2. Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737100, China)

Abstract: A large amount of SO₂-bearing off-gas dust is generated during copper smelting process, which turns into acid mud after being sprayed. The acid mud mainly contains lead compounds, and a certain amounts of valuable metals, such as selenium and copper, and some scattered precious metals. An experimental study was carried out with the acid mud produced by a copper smelter as raw material by adopting the process of pressure oxidative leaching-LIX984 extraction for Cu removal-iron powder reduction for Se precipitation-purification of crude selenium, to extract Se, Cu and other valuable elements from the acid mud. The results show that under proper POX leaching conditions, the leaching rate of Se is more than 91% and that of Cu is more than 95%; in the section of LIX984 extraction for Cu removal, the Cu extraction rate is more than 92% and the Cu stripping rate is more than 95%; selenium powder product with 99.26% Se grade can be obtained after the crude selenium resulting from the iron powder reduction is subject to further purification. The process is environment-friendly due to low reagent consumption and zero discharge of wastewater. The research has realized comprehensive utilization of Cu and Se from the acid mud.

Key words: acid mud; pressure oxidative leaching; extraction; reverse extraction; reduction for selenium precipitation; green metallurgy; resource recovery; recovery of copper and selenium