

两段酸浸法浸出铜烟尘中的铜锌铟^①

李学鹏¹, 王娟², 常军¹, 王子阳¹

(1. 铜仁学院材料与化学工程学院, 贵州铜仁 554300; 2. 铜仁学院大数据学院, 贵州铜仁 554300)

摘要: 以某铜烟尘为处理对象, 采用常压酸浸回收铜、锌, 氧压酸浸回收铟的两段酸浸法浸出其中的铜、锌、铟。常压酸浸法浸出铜烟尘中铜和锌的最佳条件为: 浸出温度 95 °C, 硫酸浓度 180 g/L, 搅拌速率 350 r/min, 液固比 4:1, 浸出时间 120 min, 此时铜、锌、铟浸出率分别为 84.25%、95.35% 和 9.98%。采用氧压酸浸法浸出铜烟尘中的铟, 最佳条件为: 浸出温度 220 °C, 搅拌速率 650 r/min, 釜内氧分压 0.60 MPa, 液固比 4:1, 硫酸浓度 180 g/L, 浸出时间 150 min, 此时铜、锌、铟浸出率分别为 93.12%、97.89% 和 99.50%。

关键词: 铜烟尘; 氧压酸浸; 浸出; 铟; 铜; 锌

中图分类号: TF046

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2020.01.026

文章编号: 0253-6099(2020)01-0109-05

Extraction of Copper, Zinc and Indium from Copper Dust with a Two-Stage Acid Leach Technique

LI Xue-peng¹, WANG Juan², CHANG Jun¹, WANG Zi-yang¹

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Tongren University, Tongren 554300, Guizhou, China; 2. School of Data Science, Tongren University, Tongren 554300, Guizhou, China)

Abstract: A two-step acid leaching technique was employed for treatment of a kind of copper dust for recovering copper, zinc and indium therein. In an experimental study, the first stage of atmospheric pressure acid leaching for recovering copper and zinc was performed under the optimal conditions including leaching temperature of 95 °C, sulfuric acid concentration of 180 g/L, agitation speed of 350 r/min, liquid-solid ratio of 4:1 and leaching time of 120 min, resulting in the leaching rates of Cu, Zn and In at 84.25%, 95.35% and 9.98% respectively; the second stage of oxygen pressure acid leaching for recovering indium was performed with the optimal conditions including leaching temperature of 220 °C, agitation speed of 650 r/min, partial oxygen pressure of 0.60 MPa, liquid-solid ratio of 4:1, sulfuric acid concentration of 180 g/L and leaching time of 150 min, with the leaching rates of Cu, Zn and In at 93.12%, 97.89% and 99.50%, respectively.

Key words: copper dust; oxygen pressure acid leaching; leaching; indium; copper; zinc

火法炼铜时精矿中易挥发的组分, 例如锌、铅、锡、铟、砷等大量挥发进入烟尘中, 形成铜烟尘^[1]。铜烟尘中含有铜、锌、铟等有价金属, 具有较好的回收价值。铜烟尘中有价金属的回收方法主要有: 火法挥发法、湿法浸出法和火法-湿法联合法^[2-4]。火法挥发法是在高温下, 于一定的还原气氛中, 将铜烟尘中锌铟等有价金属挥发富集进入烟尘, 富集的烟尘作为锌冶炼原料用以提取有价金属^[5-6]。湿法浸出法是以酸、碱或水为浸出剂, 将铜烟尘中铜锌铟等有价金属浸入溶液中, 铜锌铟等再在溶液中进行分离^[7-14]。火法-湿法联合法, 首先采用火法挥发将锌铟等有价金属富集入烟尘

中, 再采用湿法浸出法回收烟尘中的有价金属^[15]。由于铜烟尘成分复杂, 目前尚无固定的处理方法, 需根据铜烟尘的实际成分采用适当的处理方法。本文采用常压酸浸回收铜、锌, 氧压酸浸回收铟的两步酸浸法处理某铜烟尘, 高效地浸出了铜烟尘中的铜、锌、铟, 为处理该类物料提供了一种新的思路。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料(铜烟尘)化学成分如表 1 所示, 原料 X 射线衍射分析如图 1 所示。

① 收稿日期: 2019-08-10

基金项目: 国家自然科学基金(51804220); 铜仁学院博士科研启动基金(200030405)

作者简介: 李学鹏(1985-), 男, 江西丰城人, 副教授, 博士, 主要从事冶炼二次资源回收利用研究工作。

表1 原料化学成分(质量分数)/%

As	Zn	Cu	Pb	Sn	In ¹⁾	Bi	Ag ¹⁾
0.31	27.91	5.85	28.32	20.21	907	0.37	262

1) 单位为 g/t。

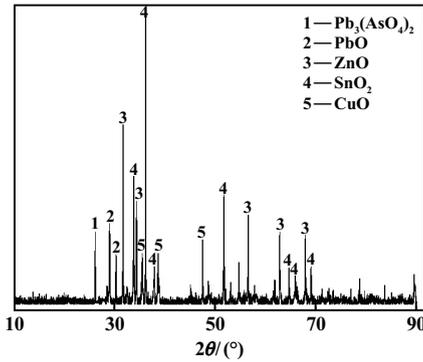


图1 烟尘 X 射线衍射分析

由图1可知,烟尘中铜和锌的物相主要为CuO和ZnO。由于烟尘中钢含量很低,X射线衍射分析检测不出钢的物相,采用化学物相法分析钢的物相,分析结果如表2所示。

表2 原料中钢化学物相(质量分数)/%

In ₂ O ₃	InO+InO ₂	In ₂ S ₃	In ₂ (SO ₄) ₃	其他
80.32	13.11	3.68	2.37	0.52

由表2可知,原料中钢的物相主要为氧化物、硫化物和硫酸盐。

1.2 实验设备及实验方法

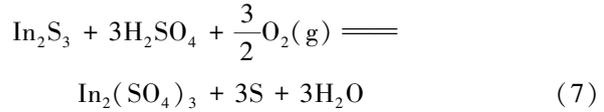
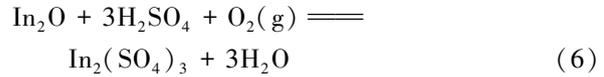
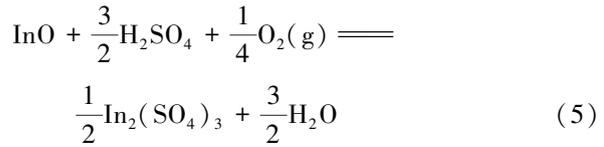
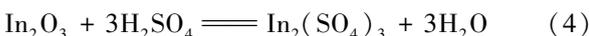
实验主要设备为浸出槽和2 L压力釜。2 L压力釜采用导热油加热,精确温度控制范围为20~240℃,控温精度±2℃。原料经磨矿过150目(0.106 mm)筛,与一定浓度的硫酸溶液在搪瓷反应釜中进行酸浸反应,反应结束后取样检测。元素浸出率按式(1)计算:

$$x_i = \frac{m_0 \omega_i - m_1 \omega'_i}{m_0 \omega_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中 x_i 为 i 元素的浸出率,%; m_0 为烟尘加入质量,g; ω_i 为烟尘中 i 元素含量,%; m_1 为浸出后物料质量,g; ω'_i 为浸出后物料中 i 元素的含量,%。

1.3 实验原理

采用常压酸浸法浸出铜和锌,采用氧压酸浸法浸出钢,发生的主要化学反应如下:



2 实验结果及讨论

2.1 铜和锌的常压酸浸实验

2.1.1 搅拌速率对铜锌浸出率的影响

浸出温度90℃,硫酸浓度150 g/L,液固比4:1,浸出时间90 min,不同搅拌速率对铜锌浸出率的影响如图2所示。

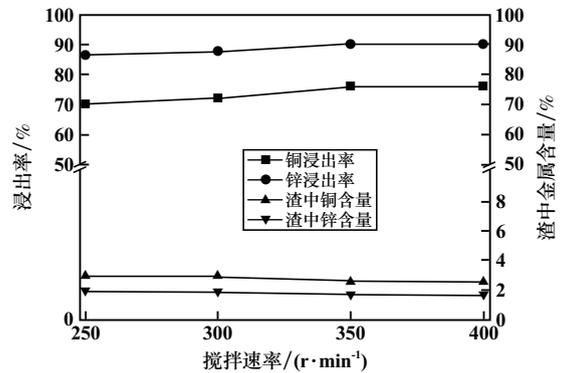


图2 搅拌速率对铜锌浸出率的影响

由图2可知,提高搅拌速率,铜和锌浸出率升高,搅拌速率为350 r/min时,铜、锌浸出率分别为75.98%和90.13%,浸出渣中铜和锌含量分别降低至2.56%和1.69%。确定最佳搅拌速率为350 r/min。

2.1.2 浸出温度对铜锌浸出率的影响

搅拌速率350 r/min,其他条件不变,浸出温度对铜锌浸出率的影响如图3所示。

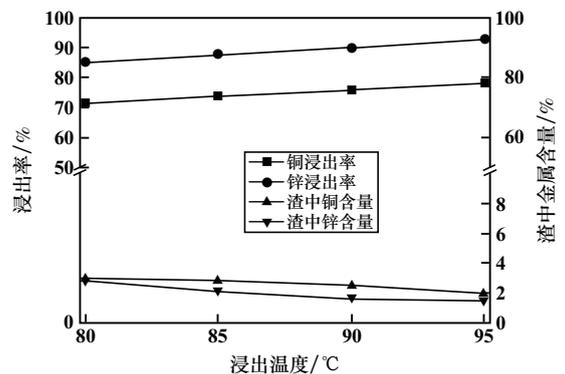


图3 浸出温度对铜锌浸出率的影响

由图3可知,随着浸出温度升高,铜和锌浸出率升高,浸出温度为95℃时,铜、锌浸出率分别为78.33%和92.89%,浸出渣中铜和锌含量分别降低至2.03%和1.58%。确定最佳浸出温度为95℃。

2.1.3 硫酸浓度对铜锌浸出率的影响

浸出温度95℃,其他条件不变,硫酸浓度对铜锌浸出率的影响如图4所示。

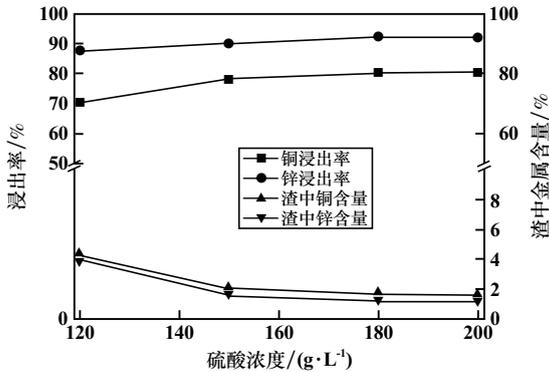


图4 硫酸浓度对铜锌浸出率的影响

由图4可知,提高硫酸浓度,铜和锌浸出率升高,硫酸浓度为180 g/L时,铜、锌浸出率分别为80.22%和93.31%,浸出渣中铜和锌含量分别降低至1.64%和1.23%。确定最佳硫酸浓度为180 g/L。

2.1.4 液固比对铜锌浸出率的影响

硫酸浓度180 g/L,其他条件不变,液固比对铜锌浸出率的影响如图5所示。

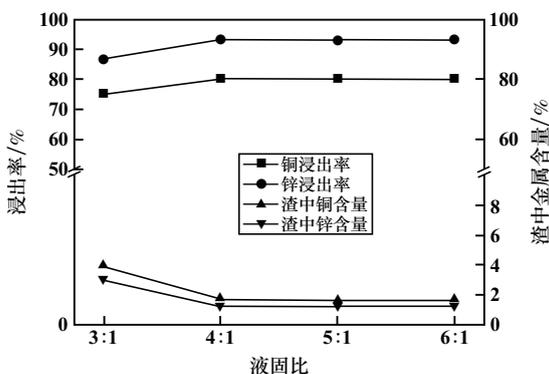


图5 液固比对铜锌浸出率的影响

由图5可知,增大液固比,铜和锌浸出率分别升高,液固比为4:1时,铜、锌浸出率分别为80.22%和93.31%,浸出渣中铜和锌含量分别降低至1.64%和1.23%。确定最佳液固比为4:1。

2.1.5 浸出时间对铜锌浸出率的影响

液固比4:1,其他条件不变,浸出时间对铜锌浸出率的影响如图6所示。

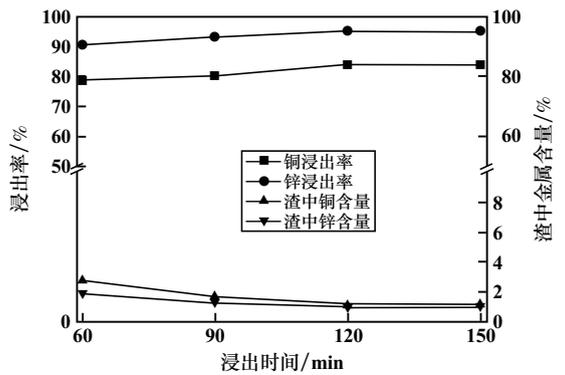


图6 浸出时间对铜锌浸出率的影响

由图6可知,延长浸出时间,铜和锌浸出率升高,浸出时间为120 min时,铜、锌浸出率分别为84.25%和95.35%,浸出渣中铜和锌含量分别降低至1.12%和0.96%。确定最佳的浸出时间为120 min。

2.1.6 常压浸出综合试验

在浸出温度95℃、硫酸浓度180 g/L、搅拌速率350 r/min、液固比4:1、浸出时间120 min的实验条件下,钢浸出率仅为9.98%,浸出渣中钢含量富集至1250 g/t。常压酸浸法对钢的浸出效果差,原因是浸出渣中钢含量过低,常压浸出难以达到好的效果。

2.2 钢的氧压酸浸实验

2.2.1 搅拌速率对钢浸出率的影响

浸出温度160℃,硫酸浓度150 g/L,釜内氧分压0.60 MPa,液固比4:1,浸出时间120 min,考察不同搅拌速率对钢浸出率的影响,结果如图7所示。

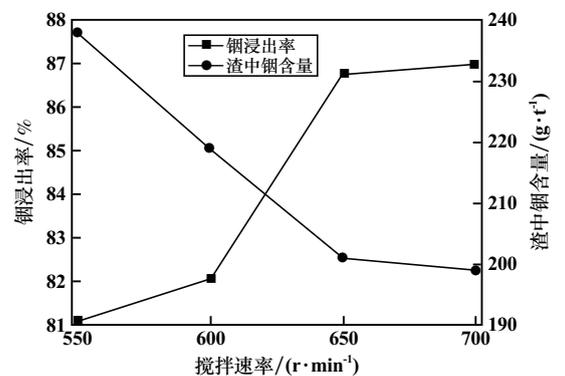


图7 搅拌速率对钢浸出率的影响

由图7可知,提高搅拌速率,钢浸出率升高,搅拌速率为650 r/min时,钢浸出率为86.78%,浸出渣中钢含量降低至201 g/t。确定最佳搅拌速率为650 r/min。

2.2.2 浸出温度对钢浸出率的影响

搅拌速率650 r/min,其他条件不变,浸出温度对钢浸出率的影响如图8所示。由图8可知,随着浸出温度升高,钢浸出率升高,浸出温度为220℃时,钢浸

出率为 93.90%，浸出渣中铜含量降低至 155 g/t。确定最佳浸出温度为 220 ℃。

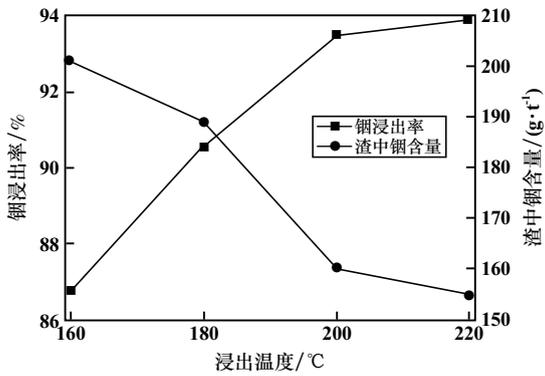


图 8 浸出温度对钢浸出率的影响

2.2.3 硫酸浓度对钢浸出率的影响

浸出温度 220 ℃,其他条件不变,硫酸浓度对钢浸出率的影响如图 9 所示。

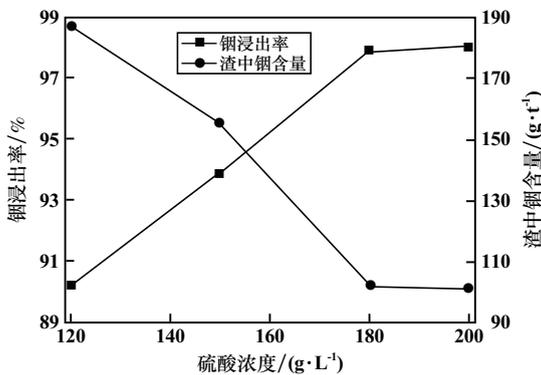


图 9 硫酸浓度对钢浸出率的影响

由图 9 可知,提高硫酸浓度,钢浸出率升高,硫酸浓度为 180 g/L 时,钢浸出率为 97.89%,浸出渣中铜含量降低至 102 g/t。确定最佳硫酸浓度为 180 g/L。

2.2.4 液固比对钢浸出率的影响

硫酸浓度 180 g/L,其他条件不变,液固比对钢浸出率的影响如图 10 所示。由图 10 可知,增大液固比,钢浸出率升高,液固比为 4:1 时,钢浸出率为 97.89%,

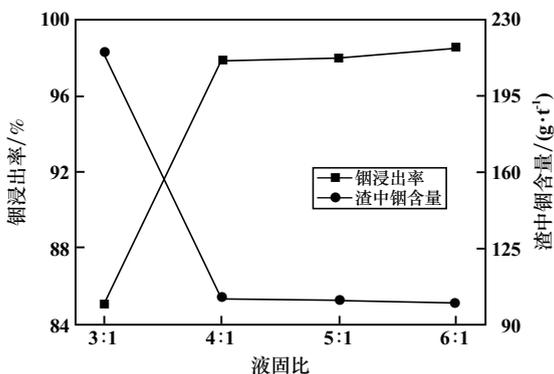


图 10 液固比对钢浸出率的影响

浸出渣中铜含量为 102 g/t。确定最佳浸钢液固比为 4:1。

2.2.5 浸出时间对钢浸出率的影响

液固比 4:1,其他条件不变,浸出时间对钢浸出率的影响如图 11 所示。

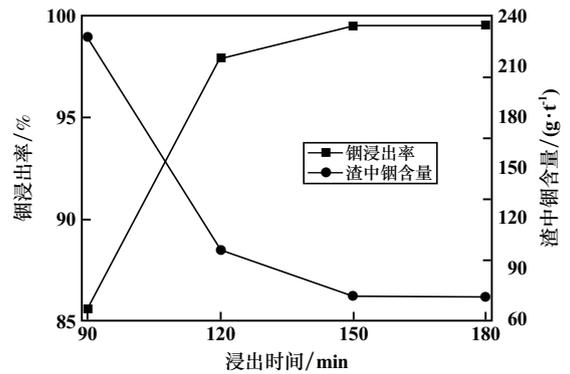


图 11 浸出时间对钢浸出率的影响

由图 11 可知,延长浸出时间,钢浸出率升高,浸出时间为 150 min 时,钢浸出率为 99.50%,浸出渣中铜含量降低为 75 g/t。确定最佳浸出时间为 150 min。

2.3 浸出渣

通过上述单因素实验,确定常压酸浸最优条件为:浸出温度 95 ℃,硫酸浓度 180 g/L,搅拌速率 350 r/min,液固比 4:1,浸出时间 120 min,此条件下铜、锌、钢浸出率分别为 84.25%、95.35%和 9.98%。氧压酸浸最优条件为:浸出温度 220 ℃,搅拌速率 650 r/min,釜内氧分压 0.60 MPa,液固比 4:1,硫酸浓度 180 g/L,浸出时间 150 min,此条件下,铜、锌、钢浸出率分别为 93.12%、97.89%和 99.50%。经两段酸浸后,浸出渣中各元素含量如表 3 所示。

表 3 浸出渣化学成分(质量分数)/%

As	Zn	Cu	Pb	Sn	In ¹⁾	Bi	Ag ¹⁾
0.42	0.06	0.09	45.89	31.97	75	0.47	424

1) 单位为 g/t。

3 结 论

1) 采用两段酸浸法可有效浸出铜烟尘中的铜、锌、钢,实现了铜、锌、钢的高效浸出,为处理该类物料提供了一种新的思路。

2) 常压酸浸最优条件为:浸出温度 95 ℃,硫酸浓度 180 g/L,搅拌速率 350 r/min,液固比 4:1,浸出时间 120 min;氧压酸浸最优条件为:浸出温度 220 ℃,搅拌速率 650 r/min,釜内氧分压 0.60 MPa,液固比 4:1,硫

酸浓度 180 g/L,浸出时间 150 min。两段浸出后,铜、锌、钢浸出率分别为 93.12%、97.89% 和 99.50%,浸出渣中铜、锌、钢含量分别降低至 0.09%、0.06% 和 75 g/t。

参考文献:

- [1] 阮胜寿,路永锁. 浅议从炼铜电收尘烟灰中综合回收有价金属[J]. 有色冶炼, 2003(6):41-44.
- [2] Zheng Yajie, Wang Yong, Xiao Faxin. Recovery of copper sulfate after treating As-containing wastewater by precipitation method[J]. Journal of Central South University, 2009,16(2):242-246.
- [3] 刘大方,史谊峰,舒波,等. 铜冶炼烟尘回收钢技术进展[J]. 矿冶工程, 2017,37(2):98-103.
- [4] 范旷生,何贵香,刘平,等. 铜烟尘加压浸出工艺研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(3):108-110.
- [5] 陈为亮,王君,焦志良,等. 炼铜烟尘综合利用技术与实践[C]//第十六届中国科协年会——全国重有色金属冶金技术交流会论文集, 2014:55-59.
- [6] 袁海滨,朱玉艳,张继斌. 高铜含锡烟尘直流矿热炉挥发的工艺[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013,44(6):2200-2206.
- [7] 袁海滨. 高铜烟尘火法提取白砷实验及热力学研究[J]. 云南冶

金, 2011,40(6):27-30.

- [8] 洪育民. 贵溪冶炼厂闪速炉电收尘烟灰除砷及综合利用研究[J]. 湿法冶金, 2003,22(4):208-212.
- [9] 徐养良,黎英,丁昆,等. 艾萨炉高铜烟尘综合利用新工艺[J]. 中国有色冶金, 2005(5):16-18.
- [10] 易宇,石靖,田庆华,等. 高铜烟尘氢氧化钠硫化钠碱性浸出脱砷[J]. 中国有色金属学报, 2015,25(3):806-813.
- [11] 李林波,李路路,武姣娜. 锌冶炼铜烟灰中铜氧化浸出研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(6):88-91.
- [12] 曾纪术,陆瑶. 铜钢余液氧化除铁渣对回转窑尾气水脱氟作用研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(1):95-97.
- [13] 谢美求. 从还原挥发氧化锌烟尘中提锌、钢工艺研究[J]. 矿冶工程, 2008,28(2):63-65.
- [14] 沈雨娟. 锌冶炼过程中钢的富集与回收技术研究进展[J]. 矿产综合利用, 2012(4):3-6.
- [15] 吴军,宋祥莉,秦国敏. 铜闪速炉烟灰硫酸化焙烧后焙砂浸出试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(5):5-7.

引用本文: 李学鹏,王娟,常军,等. 两段酸浸法浸出铜烟尘中的铜锌钢[J]. 矿冶工程, 2020,40(1):109-113.

(上接第 104 页)

- [5] Xiaoguo shi, Ang tian, Junhua you, et al. Degradation of organic dyes by a new heterogeneous Fenton reagent-Fe₂GeS₄ nanoparticle [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018(353):182-189.
- [6] 李蓉,吴小宁. 辅助类 Fenton 体系催化剂的研究进展[J]. 化工与材料, 2018,16(2):2-3.
- [7] Xiangsong meng, Sultan ahmed khoso, Jiangqiu wu, et al. Efficient COD reduction from sulfide minerals processing wastewater using

Fenton process[J]. Minerals Engineering, 2019, 132(3):110-112.

- [8] 于怀东,项念,杨扬,等. 锰离子对 Fenton 反应的影响[J]. 武汉大学学报(理学版), 2006,52(4):453-456.

引用本文: 孙磊,吴江求,曹学锋,等. 微电解 Fenton 法处理有机废水可行性研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(1):101-104.

(上接第 108 页)

- [6] 黄前军,刘可人,蒋朝金,等. 铅渣湿法处理新工艺研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(1):104-106.
- [7] Gernon M D, Wu M, Buszta T, et al. Environmental benefits of methanesulfonic acid. Comparative properties and advantages[J]. Green Chemistry, 1999,1(3):127-140.
- [8] 林西华,费敬银,骆立立,等. 甲基磺酸盐快速镀镍工艺参数对镀层内应力的影响[J]. 材料保护, 2014,47(8):10-14.
- [9] Hasan M, Rohan J F. Cu Electrodeposition from methanesulfonate electrolytes for ULSI and MEMS applications[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2010,157(5):D278-D282.
- [10] 李杨刚,何静,廖方文,等. 甲基磺酸溶液萃取提钢过程中消除第三相及破乳的机理研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(5):65-68.
- [11] Zajkoska S P, Mulone A, Hansal W E G, et al. Alkoxyated β -Naphthol as an additive for Tin plating from chloride and methane

sulfonic acid electrolytes[J]. Coatings, 2018,8(2):79-96.

- [12] Pewnim N, Roy S. Electrodeposition of tin-rich Cu-Sn alloys from a methanesulfonic acid electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2013(90):498-506.
- [13] Bengoa L N, Pary P, Conconi M S, et al. Electrodeposition of Cu-Sn alloys from a methanesulfonic acid electrolyte containing benzyl alcohol[J]. Electrochimica Acta, 2017(256):211-219.
- [14] Walsh F C, Ponce de León C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid[J]. Surface and Coatings Technology, 2014(259):676-697.
- [15] Prengaman R D. Recovering lead from batteries[J]. Jom, 1995,47(1):31-33.

引用本文: 常聪,李有刚,陈永明,等. 甲基磺酸体系铅电沉积工艺研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(1):105-108.