

铜浸出液氧化-水解除铁及回收铜的试验研究^①

张汉泉¹, 陈官华¹, 蔡祥¹, 付金涛², 张鹏飞¹, 余洪¹

(1. 武汉工程大学资源与安全工程学院, 湖北武汉 430205; 2. 西部矿业集团锡铁山分公司, 青海西宁 816203)

摘要: 针对 Fe 和 Cu 含量分别为 2.158 g/L 和 0.730 g/L 的含铜硫酸渣浸出液, 采用氧化-中和水解除铁-硫化沉淀法回收其中的铜。对比了碳酸钠与石灰乳两种水解沉淀剂的除铁效果以及硫化钠与硫代硫酸钠两种沉铜剂的效果。最佳除铁条件为: 以碳酸钠为除铁水解沉淀剂、H₂O₂ 和铁离子摩尔比 1.5、水解 pH 值 4.0、水解温度 85 ℃、水解时间 3 h, 最佳沉铜条件为: 硫化钠作为沉铜剂 (用量为除铁后液中铜离子的等摩尔数)、沉淀 pH 值 4.0、沉淀温度 85 ℃、沉淀时间 2 h。最佳工艺条件下, 浸出液综合除铁率为 92.98%、铜综合回收率为 90.34%, 沉淀得到铜品位为 61.65% 的硫化铜渣, 可作为冶炼产品直接出售。

关键词: 铜浸出液; 氧化水解除铁; 硫化沉铜

中图分类号: TF803.2

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2020.04.030

文章编号: 0253-6099(2020)04-0120-04

Experimental Study on Oxidation and Hydrolysis Process for Removing Iron and Recovering Copper from Copper Lixivium

ZHANG Han-quan¹, CHEN Guan-hua¹, CAI Xiang¹, FU Jin-tao², ZHANG Peng-fei¹, YU Hong¹

(1. School of Resources and Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, Hubei, China; 2. Xitianshan Branch of West Mining Group Co Ltd, Xining 816203, Qinghai, China)

Abstract: As for the sulfuric slag leachate containing 2.158 g/L Fe and 0.730 g/L Cu respectively, a process consisting of oxidation, neutralization and hydrolysis for iron removal followed by sulfide precipitation was adopted for recovering copper herein. The iron removal effects by using sodium carbonate and lime milk as the hydrolytic precipitators, as well as the effects of recovering copper from sodium sulfide and sodium thiosulfate as the copper precipitation agents were investigated based on comparison. The hydrolysis for iron removal is optimally performed at 85 ℃ for 3 h, with sodium carbonate as the hydrolysis precipitant for iron removal, with H₂O₂ and iron ion at a molar ratio of 1.5 and pH of 4.0, and then the copper precipitation is optimally performed at 85 ℃ for 2 h, at pH of 4.0, with sodium sulfide as the copper precipitation agent (with the amount at the equivalent mole fraction of copper ions in the solution after iron removal). It is found that the final comprehensive iron removal rate of the lixivium is 92.98%, the comprehensive copper recovery rate is 90.34%, and the precipitated copper sulfide slag is graded 61.65% Cu, which can be directly sold as a smelting product.

Key words: copper lixivium; oxidation and hydrolysis for iron removal; copper precipitation by sulfurization

硫酸渣主要由含铁矿物组成, 因此其浸出液中除含有铜元素外, 还含有较高的铁。浸出液中铁的存在会影响铜的回收, 因此需进行净化除铁。目前常用的除铁方法有中和水解法、铁矾法、针铁矿法、磷酸盐法和萃取法等, 其中中和水解法工艺简单、条件温和、操作方便、应用广泛^[1-4]。溶液中铜离子的富集回收可以采用硫化沉淀法, 利用硫化物溶解度的差异, 优先将铜沉淀分离出来^[5-9]。本文采用氧化-中和水解除铁-

硫化沉淀法回收硫酸渣浸出液中的铜, 旨在为企业回收该类浸出液中的铜提供参考。

1 试验

1.1 试验原料与试剂

试验原料为铜陵有色金属集团含铜硫酸渣经稀硫酸浸出后所得浸出液, 其主要成分光谱分析结果见表 1。

① 收稿日期: 2020-03-04

作者简介: 张汉泉(1972-), 男, 湖北黄冈人, 教授, 主要研究方向为矿物加工、造块理论与工艺。

通讯作者: 余洪(1986-), 男, 四川达州人, 博士, 主要研究方向为化学选矿。

表1 浸出液主要成分/(g·L⁻¹)

Fe	Cu	Co	Ca	Mg	K	Na	S
2.158	0.730	0.038	0.275	0.133	0.036	0.033	11.812

主要试剂 H₂O₂、碳酸钠、氧化钙、硫化钠、硫代硫酸钠均为分析纯。

1.2 试验方法

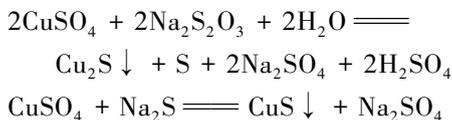
除铁过程:取适量体积的浸出液于烧杯中,置于恒温水浴锅内加热搅拌,加入适量氧化剂 H₂O₂,记录浸出液 pH 值变化,缓慢滴定加入除铁沉淀剂,保持水解 pH 值稳定,保温一段时间后过滤,滤液定容测铁和铜含量,计算浸出液除铁率和铜回收率。

沉铜过程:取适量除铁后液,水浴加热搅拌,缓慢加入沉铜试剂,保持溶液 pH 值稳定,保温一段时间后过滤,滤液定容测铜含量,计算铜回收率。

1.3 试验原理

浸出液中铁主要为 Fe³⁺ 和 Fe²⁺,常采用水解法生成 Fe(OH)₃ 除铁。由于 Fe(OH)₂ 的溶度积远大于 Fe(OH)₃ 的溶度积,因此为提高除铁率,通常在 85 °C 左右,加入氧化剂 H₂O₂ 将 Fe²⁺ 氧化成 Fe³⁺。由溶度积常数可知,在同一溶液环境下,溶度积常数越小,越容易生成沉淀。Fe(OH)₃ 溶度积 K_{sp} 为 4×10⁻³⁸,假设溶液中的 Fe²⁺ 全部氧化为 Fe³⁺ 时,由溶度积计算可得铁离子发生水解沉淀的 pH 值为 2.0;假设 Fe³⁺ 沉淀完全时,c(Fe³⁺) ≤ 1×10⁻⁵ mol/L,此时 pH 值为 3.2。同理,Cu(OH)₂ 的 K_{sp} 为 2.2×10⁻²⁰,开始沉淀 pH 值为 5.14,沉淀完全时 pH 值为 6.67。通过控制溶液 pH 值可以实现铁离子与铜离子的沉淀分离。

Cu₂S 和 CuS 的溶度积常数分别为 2×10⁻⁴⁸ 和 6×10⁻³⁶,采用硫化沉淀法可回收除铁后液中的铜,常用的沉淀剂有 Na₂S₂O₃, Na₂S。铜硫化沉淀的反应式如下:

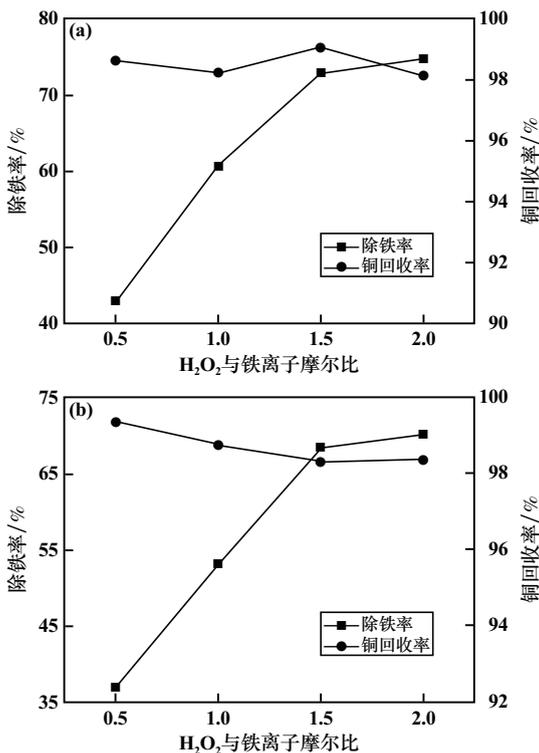


2 试验结果与讨论

2.1 浸出液氧化-水解除铁试验

2.1.1 H₂O₂ 用量和除铁试剂的影响

试验条件:水解 pH 值 3.0,水解温度 85 °C,水解时间 3 h,分别采用质量分数为 10% 的碳酸钠溶液和 10% 的稀石灰乳作为除铁沉淀剂,H₂O₂ 用量与浸出液中铁离子摩尔比对除铁的影响见图 1。

图1 H₂O₂ 用量对除铁的影响

(a) 碳酸钠;(b) 石灰乳

由图 1 可知,随着氧化剂 H₂O₂ 用量增加,浸出液中的 Fe²⁺ 被氧化为 Fe³⁺,浸出液中铁去除率逐渐升高,H₂O₂ 与铁离子摩尔比大于 1.5 时,浸出液中 Fe²⁺ 被氧化完全,铁去除率变化不大。相同条件下,碳酸钠溶液比石灰乳除铁效果更好。综合考虑除铁率和铜回收率,后续试验采用碳酸钠为除铁水解试剂,选择 H₂O₂ 与铁离子摩尔比为 1.5。

2.1.2 水解 pH 值的影响

采用质量分数为 10% 的碳酸钠溶液作除铁沉淀剂,H₂O₂ 与铁离子摩尔比为 1.5,其他条件不变,水解 pH 值对除铁的影响见图 2。

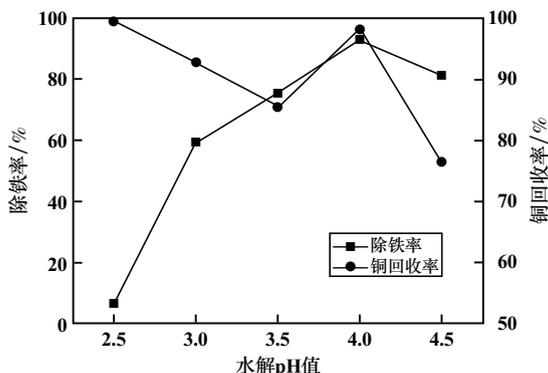


图2 水解 pH 值对除铁的影响

由图 2 可知,随着水解 pH 值增大,除铁率逐渐增

加,铜回收率先下降后上升再下降。选择最佳水解 pH 值为 4.0,此时除铁率为 92.98%,铜回收率为 98.32%。

2.1.3 水解温度的影响

水解 pH 值 4.0,其他条件不变,水解温度对除铁的影响见图 3。由图 3 可知,随着水解温度升高,浸出液中除铁率逐渐增加,铜回收率先下降后上升。由于温度越高,Fe²⁺氧化越快,越利于水解生成氢氧化铁沉淀,故选择水解温度 85 ℃。

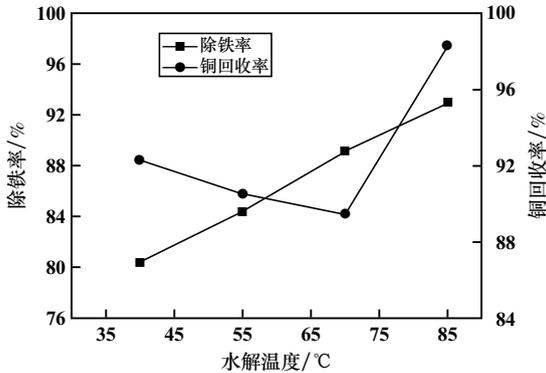


图3 水解温度对除铁的影响

2.1.4 水解时间的影响

水解温度 85 ℃,其他条件不变,水解时间对除铁的影响见图 4。由图 4 可知,随着水解反应时间增加,除铁率逐渐增加,铜回收率先增后降,当水解时间延长至 3 h 后,除铁率趋于稳定,铜回收率开始下降。这是由于温度较高,溶液水分蒸发流失导致铜浓度变大,溶液中生成氢氧化铜沉淀,导致铜回收率下降。故选择最佳水解时间为 3 h,此时除铁率达到 92.98%,铜回收率为 98.32%。

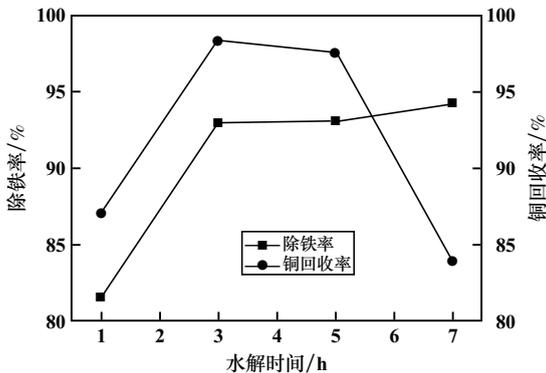


图4 水解时间对除铁的影响

2.2 沉淀法回收除铁液中的铜

对除铁优化条件下,即 H₂O₂ 与铁离子摩尔比 1.5、水解 pH 值 4.0、水解温度 85 ℃、水解时间 3 h,得到的除铁后液进行硫化物沉淀回收铜试验。

2.2.1 沉淀剂种类及用量对回收铜的影响

在沉淀 pH 值 4.0、沉淀温度 85 ℃、沉淀时间 2 h 条件下,分别采用硫化钠和硫代硫酸钠为沉铜试剂,沉铜试剂用量与溶液中铜摩尔比对铜回收率的影响见图 5。由图 5 可知,硫化钠比硫代硫酸钠的沉铜效果更好,在试验条件范围内,选用硫化钠为沉淀剂时,铜回收率随硫化钠用量增加变化较小,铜回收率均达 90% 以上。因此,选择硫化钠为沉铜试剂,合适的用量为除铁后液中铜离子的等摩尔数,此时除铁后液中铜回收率为 90.42%。

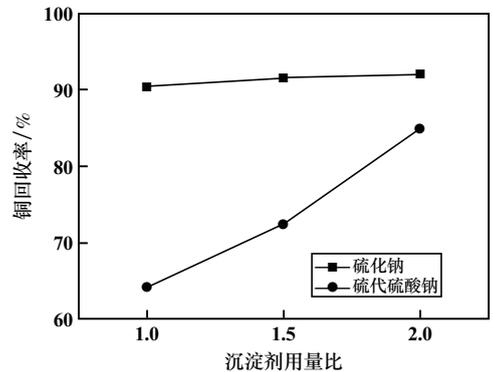


图5 沉淀剂种类及用量对铜回收率的影响

2.2.2 沉淀 pH 值的影响

采用硫化钠为沉淀剂,用量为除铁后液中铜离子的等摩尔数,其他条件不变,沉淀终点 pH 值对铜回收率的影响见图 6。由图 6 可以看出,随着沉淀 pH 值升高,铜回收率呈锯齿状变化,当 pH 值为 4.0 时铜回收率达 91.57%。选择合适的沉淀 pH 值为 4.0。

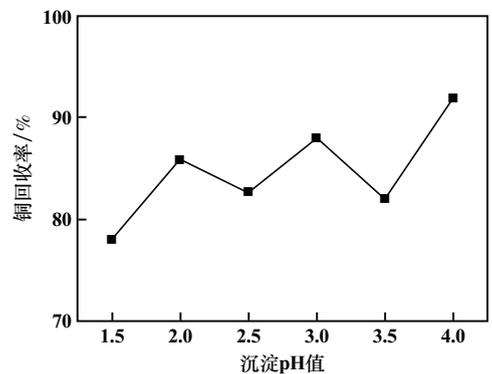


图6 沉淀 pH 值对铜回收率的影响

2.2.3 沉淀温度的影响

沉淀 pH 值 4.0,其他条件不变,沉淀反应温度对铜回收率的影响见图 7。由图 7 可以看出,铜回收率随着温度升高而逐渐提高,当温度为 85 ℃ 时,铜回收率为 91.88%。故选择合适的沉淀温度为 85 ℃。

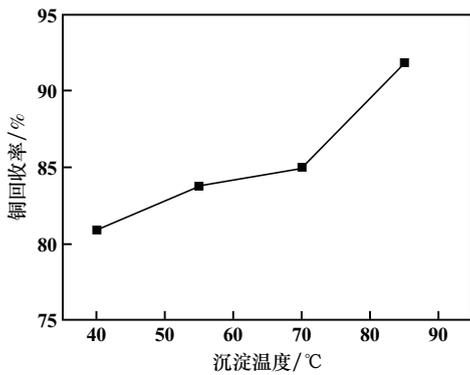


图7 沉淀温度对铜回收率的影响

2.2.4 沉淀时间的影响

沉淀温度 85 °C,其他条件不变,沉淀时间对铜回收率的影响见图 8。由图 8 可以看出,随着沉淀反应时间增加,铜回收率逐渐降低,反应时间为 2 h 时铜回收率达 90.80%。故选择合适的沉淀反应时间为 2 h。

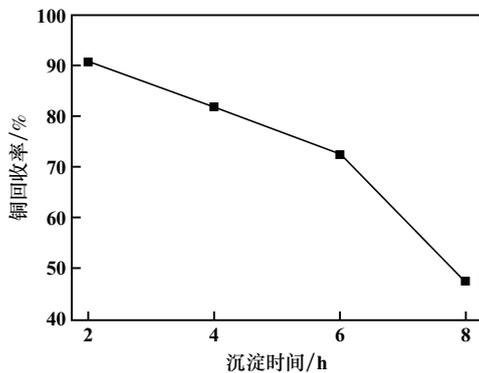


图8 沉淀时间对铜回收率的影响

2.2.5 综合试验

在以硫化钠作为沉淀剂(用量为除铁后液中铜离子的等摩尔数)、沉淀 pH 值 4.0、沉淀温度 85 °C、沉淀时间 2 h 的优化条件下,得到 Cu、Fe 含量分别为 61.65%和 1.26%的硫化铜渣,可作为铜冶炼原料直接出售,沉铜尾液中 Fe 和 Cu 含量分别降到 0.003 g/L 和 0.001 4 g/L。铜在氧化-水解除铁-硫化沉铜流程中的综合回收率为 90.34%。

3 结 论

1) 以碳酸钠为除铁水解沉淀剂、 H_2O_2 与铁离子摩尔比 1.5、水解 pH 值 4.0、水解温度 85 °C、水解时间 3 h 的最佳除铁条件下,浸出液中除铁率为 92.98%,铜回收率为 98.32%。

2) 以硫化钠作为沉淀剂(用量为除铁后液中铜离子的等摩尔数)、沉淀 pH 值 4.0、沉淀温度 85 °C、沉淀时间 2 h 的最佳沉铜条件下,除铁后液中铜回收率为 91.88%。

3) 根据条件试验确定的最佳工艺流程下,浸出液综合除铁率为 92.98%、铜综合回收率为 90.34%,沉铜尾液中 Fe、Cu 含量分别为 0.003 g/L 和 0.001 4 g/L;沉铜渣中 Cu、Fe 含量分别为 61.65%和 1.26%,可作为铜冶炼原料直接出售。

参考文献:

- [1] 钟 斌,曾清全. 钴浸出液氧化中和除铁的实验研究[J]. 山西冶金, 2015,38(1):42-44.
- [2] 王红军,刘久清,周 钦,等. 低品位铜矿浸出液除铁及纳滤浓缩铜的研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014,45(12):4111-4115.
- [3] 邓志敢,魏 昶,张 帆,等. 湿法炼锌赤铁矿除铁及资源综合利用新技术[J]. 有色金属工程, 2016,6(5):38-43.
- [4] 陈国宝,杨洪英,周立杰,等. 针铁矿法从铜钴矿生物浸出液中除铁的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(3):1-3.
- [5] 彭丽娟. 高铁生物浸铜液回收铜及除铁工艺研究[D]. 长沙:中南大学冶金与环境学院, 2011.
- [6] 李 琛,韩俊伟,刘 维,等. 硫化沉淀法回收锌浸出液中的铜[J]. 矿冶工程, 2019,39(1):102-105.
- [7] 俎小凤,王 夏. 铜萃余液综合回收铜、锌试验研究[J]. 黄金, 2013,34(2):50-54.
- [8] 沈贤德. 硫化-酸化法从氰化浸金溶液中回收铜和氰化物的试验研究[D]. 福州:福州大学紫金矿业学院, 2014.
- [9] 田 静,赵亚峰,马喜功,等. 金铜冶炼高砷烟尘酸浸液铜砷分离回收工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2018,47(3):33-34.

引用本文: 张汉泉,陈官华,蔡 祥,等. 铜浸出液氧化-水解除铁及回收铜的试验研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(4):120-123.