铜冶炼电尘灰综合回收处理工艺研究

王 雷
(山东恒邦冶炼股份有限公司,山东 烟台 264100)

摘 要: 铜冶炼电尘灰来源于复杂金铜精矿熔炼过程中产生的冶炼烟气,铜冶炼电尘灰若直接返回熔炼炉,会造成杂质元素累积,对最终产品造成重大影响;若直接堆积存放,会造成严重的环境污染。因此,急需一种铜冶炼电尘灰综合回收处理工艺。以铜冶炼电尘灰为试验研究对象,在80 ℃和酸度为80 g/L下,对铜冶炼电尘灰进行酸浸2 h,Cu、Zn和As的浸出率分别达到95.6%、97.8%和94.5%。按照摩尔比为1.2∶1(Zn∶Cu)加入锌粉,得到含Cu量为90%以上的海绵铜。用氧化锌粉调节置换后,溶液pH=2.5,按照摩尔比为1.1∶1(Fe∶As)加入硫酸铁进行除As,除As后溶液的含As量小于30 mg/L。除As后往溶液内鼓入空气,并加入氧化锌粉调节pH=4.5,得到含Fe量低于20 mg/L的硫酸锌溶液,以硫酸锌溶液作为原料,经电积后可得到金属Zn。

关键词: 铜冶炼; 电尘灰; 置换反应; 综合回收
中图分类号: TF813; X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8764(2020)04-0077-06
doi: 10.13403/j.sjqt.2020.04.059

Research on comprehensive recovery and treatment technology of copper smelting electric dust

Wang Lei
(*Shandong Humon Smelting Co.,Ltd.,Yantai* 264100,*Shandong*)

Abstract Copper smelting electric dust originates from the smelter off-gas generated in the process of complex copper concentrate smelting. If the copper smelting electric dust is directly returned to the smelting furnace,the impurity elements will be accumulated and a significant impact on the final product will be caused; moreover,serious environmental pollution will be occurred if they are cumulated and stored directly. Therefore,a comprehensive recovery and treatment technology for copper smelting electric dust is urgently needed. Taking the copper smelting electric dust as the research object,under the conditions of the temperature of 80 ℃ and the acidity of 80 g/L,an acid leaching of the copper smelting electric dust is conducted for 2 h,and then the leaching rates of Cu,Zn and As can reach 95.6%,97.8%,and 94.5% respectively. After the zinc power in a molar ratio of 1.2∶1 (Zn∶Cu) is added,a sponge copper with a Cu content of more than 90% can be obtained. After adjusting and replacing with zinc oxide powder,the pH of the solution is equal to 2.5,and then iron sulfate is added to remove As in a molar ratio of 1.1∶1 (Fe∶As); the As content in the solution after removing As is less than 30 mg/L. After that,air is injected into the solution and zinc oxide powder is added to adjust pH=4.5,the zinc sulfate solution with a Fe content of less than 20 mg/L can be obtained. At last,taking the zinc sulfate solution as raw material,metal Zn can be obtained after electrodeposition.

Key words copper smelting; electric dust; replacement reaction; comprehensive recovery

复杂金铜精矿在熔炼过程中会产生大量的冶炼烟气,烟气经余热锅炉回收热量后进入电收尘系统,电收尘系统回收的电尘灰就是铜冶炼电尘灰,其含有大量的Cu、Pb、Zn、Bi等多种贵重金属。铜冶炼电尘灰若直接回炉到富氧底吹熔炼炉中,会大大提高原料中杂质(As、Bi、Zn)的质量分数,降低炉的处理能力[1-3]。而且Bi、Sb、As、Fe等杂质的循环积累,对铜

收稿日期: 2020-01-07
作者简介: 王 雷(1989—),男,工程师,主要从事冶金工艺研究。

中国知网 https://www.cnki.net

精炼电解过程中的Cu品质产生重大的影响。此外，富氧底吹熔炼过程中产生的烟气中含有大量的含As化合物，将大大缩短用于硫酸生产钒催化剂的使用寿命[4-5]。另外，铜冶炼电尘灰若直接堆积存放，会对周围环境造成严重污染；直接对外售卖，价格低且运输困难，不能合理回收其有价金属。因此，有必要研究铜冶炼电尘灰的处理工艺，实现有价金属的综合回收。

自20世纪70年代以来，湿法冶金被广泛应用于铜冶炼电尘灰的处理[6]。目前，我国对铜冶炼电尘灰作了大量的研究[7-8]。大部分企业都采用湿法与火法冶金相结合的方法处理铜冶炼电尘灰。先用水或稀硫酸浸出电尘灰，再将浸出渣生产粗铅[9]。实践证明，该工艺处理低铜电尘灰效果良好，可初步回收利用有价金属。但由于Cu、Zn等贵重金属不易被回收，且As在湿法冶金过程中的分散性较强，不能集中处理，因此该技术不适用于处理高Cu、高As电尘灰。电尘灰中的As处理是冶金工业的一个关键问题，近些年来国外已经开展了大量相关研究[10-12]。本文提出酸浸－置换－沉砷－除铁－电积锌的综合回收工艺处理铜冶炼电尘灰。该工艺不仅能够有效地解决铜冶炼电尘灰难处理的问题，而且能够有效地回收电尘灰中的有价金属；通过沉砷工艺，可得到稳定的、不溶性的砷酸铁，减少了As在生产过程中的危害；该工艺无废气、废渣生成，产生的电贫液可作为浸出液回用。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

试验原料为铜冶炼电尘灰、硫酸(分析纯)、锌粉(工业级)、硫酸铁(工业级)、氧化锌(工业级)。铜冶炼电尘灰化学成分和物相分析结果如表1、2所示。

表1 电尘灰样品的化学成分

Au/(g·t^{-1})	Ag/(g·t^{-1})	质量分数/%							
		Cu	Pb	Zn	Fe	Sb	Bi	As	Cd
17.00	423.10	9.14	28.26	3.79	1.39	0.70	5.70	8.53	0.62

表2 电尘灰的Cu、Zn和As物相分析(质量分数) %

元素名称	金属	氧化物	硫化物	硅酸盐	其他
Cu	0.51	89.02	2.22	1.10	7.15
Zn	2.50	88.23	2.31	1.09	5.87
As	2.32	87.62	3.58	1.16	5.32

1.2 试验方法

试验工艺流程如图1所示。主要包括5个步骤：①酸浸：电尘灰加水浆化，加入硫酸，电尘灰与水的固液比为1∶3，加热温度为80 ℃，酸浸时间为2 h，反应后固液分离，浸出渣用于火法炼铅配矿，酸浸液备用；②置换：酸浸液按Cu的量加入锌粉，置换温度为室温，置换时间为1 h，反应后固液分离，置换渣为海绵铜，液体为置换液备用；③沉砷：置换液加氧化锌粉调节适宜pH，按As的量加入硫酸铁，沉砷温度为80 ℃，沉砷时间为2 h，反应后固液分离，沉砷渣为砷酸铁，液体为沉砷液备用；

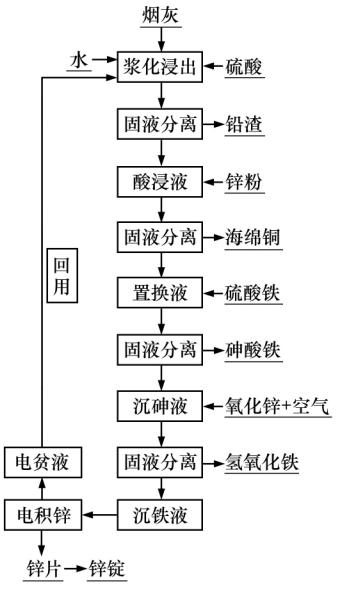


图1 工艺流程

④除铁：往沉砷液中通入空气，加入氧化锌粉搅拌调节pH值，使液体中的Fe沉淀，反应后固液分离，沉铁渣为氢氧化铁，液体为沉铁液

中国知网 https://www.cnki.net

备用；⑤电积锌：沉铁液排入电积锌车间，以 Pb-Ag 为主要成分的多元素合金板为阳极，纯 Al 压延板为阴极，析出周期为 24 h，槽电压为 3.1～3.4 V，车间温度控制在 38～40 ℃，电流密度为 400～550 A/m^2。

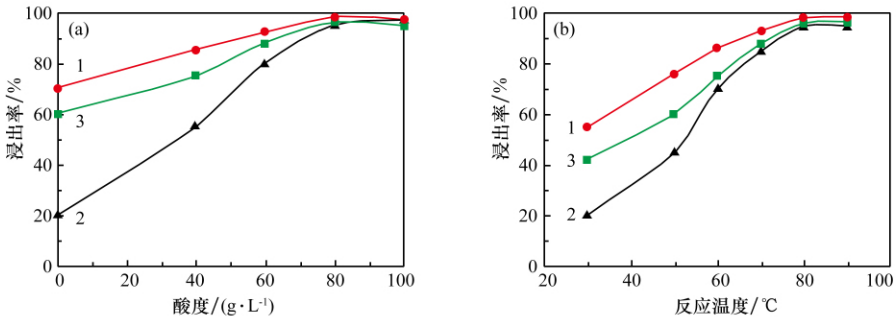
1.3　检测方法

滤渣与滤液中低质量分数的 As、Cu、Fe、Pb、Zn 的测定采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪法，高质量分数的金属离子测定采用传统滴定法。试验中涉及的检测仪器有 6300 型电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)、101－1 型电热鼓风干燥箱、梅特勒－托利多 PL604E 型电子天平、JJ－1 电动搅拌器、SHZ-D(Ⅲ) 循环水真空泵。

2　结果与讨论

2.1　初始酸度和反应温度对铜冶炼电尘灰 Cu、Zn 和 As 浸出率的影响

将铜冶炼电尘灰加水浆化(电尘灰与水的固液比为 1∶3)，加入硫酸，加热浆液至一定温度，酸浸时间设为 2 h，反应后将固液分离，对液体和固体进行取样分析。设置加热温度为 80 ℃，浆液初始酸度分别为 0、40、60、80、100 g/L，得到 Cu、Zn 和 As 的浸出率如图 2(a) 所示。按照 80 g/L 酸度加入硫酸，反应温度分别为 30、50、60、70、80、90 ℃，得到 Cu、Zn 和 As 的浸出率如图 2(b) 所示。



(a) 初始酸度；(b) 反应温度

浸出率/%：1－Zn；2—As；3—Cu。

图 2　初始酸度和反应温度对 Cu、As、Zn 浸出率的影响

由图 2(a) 可知：在酸度为 0～80 g/L 时，随着酸度的增大，电尘灰中 Cu、As、Zn 的浸出率随之增加；继续增大初始酸度后，Cu、As、Zn 的浸出率无明显变化，因此 80 g/L 的酸度为最佳酸度。由图 2(b) 可知，铜冶炼电尘灰在反应温度为 30～80 ℃的范围内，随着反应温度的升高，电尘灰的 Cu、Zn 和 As 浸出率随之增大；继续升高反应温度后，铜冶炼电尘灰中 Cu、Zn 和 As 的浸出率无明显增大，说明反应温度为 80 ℃是最佳反应温度。分析原因认为：电尘灰中 Cu、Zn 和 As 的物相主要以金属氧化物的形式存在(表 2)，增加酸度和增大反应温度有利于 Cu、Zn 和 As 浸出。

2.2　锌粉量对 Cu 置换率的影响

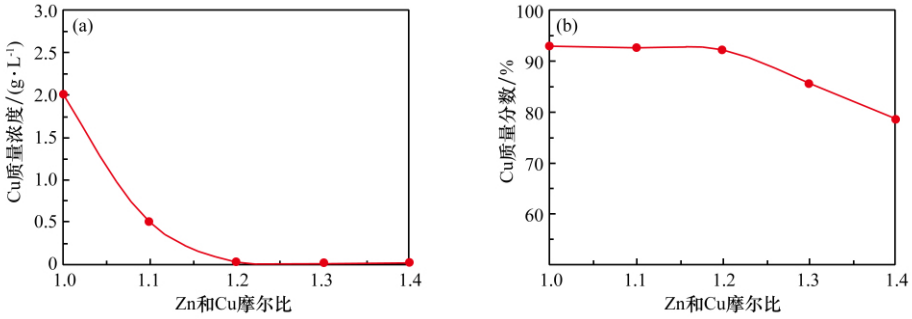
按酸浸液含 Cu 量往溶液中加入锌粉，设置 Cu 和 Zn 的摩尔比分别为 1∶1、1∶1.1、1∶1.2、1∶1.3 和 1∶1.4，置换温度为室温，置换时间为 1 h，反应后将固液分离，将滤渣洗涤、烘干，对干渣和滤液进行取样分析，结果如图 3 所示。

由图 3 可知：在加入锌粉量与酸浸液含 Cu 量的摩尔比分别为 1～1.2 的范围内，随锌加入量的增加，溶液中的含 Cu 量逐渐降低(图 3(a))，置换出的海绵铜含 Cu 量≥90%，说明增加锌粉有利于酸浸液中的 Cu 朝金属 Cu 方向转化；继续增加锌粉的量，溶液中 Cu^{2+} 质量浓度几乎无明显变化，但海绵铜的含 Cu 量逐渐降低(图 3(b))，这可能是锌粉过量后置换出了 Cd、Pb 等其他金属。以上试验说明当 Cu 和 Zn 的摩尔比为 1∶1.2 时，锌粉的加入量最佳。

2.3　硫酸铁对除 As 的影响

按置换液含 As 量往溶液中加入硫酸铁，设置 As 和 Fe 的摩尔比分别为 1∶0.9、1∶1、1∶1.1、

中国知网　https://www.cnki.net



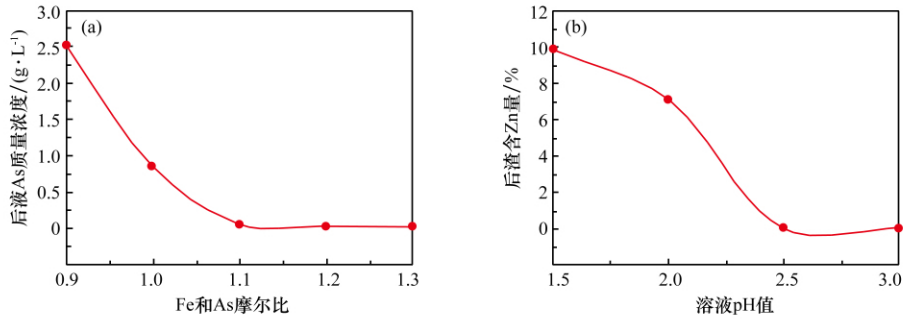
(a) 后液中的 Cu; (b) 后渣中的 Cu

图 3 锌粉加入量对铜置换率的影响

1∶1.2 和 1∶1.3，反应过程中加入氧化锌粉调节溶液的 pH = 2.5，沉砷温度为 80 ℃，沉砷时间为2 h，反应后将固液分离，对滤渣和滤液进行取样分析，结果如图 4(a) 所示。由图 4(a) 可知，在加入硫酸铁的 Fe 和 As 的摩尔比为 0.9 ~ 1.1 的范围内，后液中 As 的质量浓度随着加入硫酸铁量的增加而降低，说明在此范围内，增加硫酸铁有利于溶液中的 As 转化为砷酸铁。在加入硫酸铁后，在 Fe 和 As 的摩尔比在 1.1 ~ 1.3 的范围内，后液中 As 的质量浓度无明显降低，说明硫酸铁在最佳加入量时，Fe 和 As 的摩尔比为 1.1∶1。

按置换液 As 的质量浓度加入硫酸铁，加入硫酸铁的 Fe 和 As 的摩尔比为 1∶1.1，反应过程中加入氧化锌粉分别调节溶液 pH = 1.5、2.0、2.5、3.0，沉砷温度为 80 ℃，沉砷时间为 2 h，反应后固液分离，对滤渣和滤液进行取样分析，结果如图 4(b) 所示。由图 4(b) 可知: 随着往溶液中加入氧化锌粉后，调节溶液的 pH 值越高，后液中 As^{2+} 的质量浓度越低，最佳条件下溶液的 pH 值为 2.5。

在除 As 过程中主要发生的反应见式(1) ~ (5)。



(a) 硫酸铁加入量; (b) 溶液 pH 值

图 4 硫酸铁加入量和溶液 pH 值对除砷的影响

$$Fe_2(SO_4)_3 + HAsO_2 + 2H_2O = H_3AsO_4 + 2FeSO_4 + H_2SO_4 \quad (1)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2H_3AsO_4 = 2FeAsO_4\downarrow + 3H_2SO_4 \quad (2)$$

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \quad (3)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 \quad (4)$$

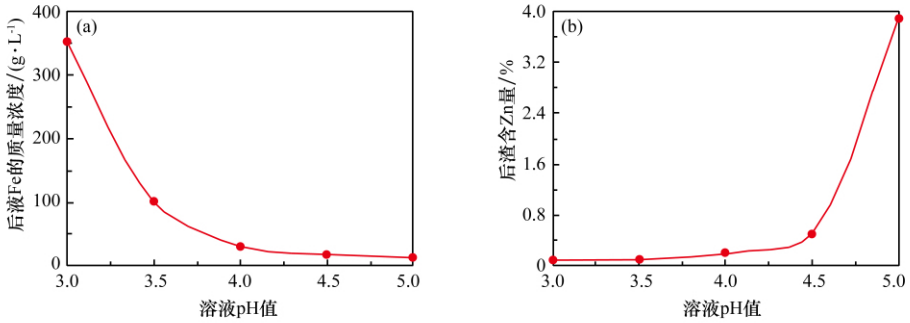
$$H_2SO_4 + ZnO = ZnSO_4 + H_2O \quad (5)$$

在整个除 As 过程中，多次加入氧化锌粉调节溶液 pH 值，保证溶液 pH = 2.5 左右，加入的部分硫酸铁把溶液中亚砷酸氧化成砷酸和硫酸亚铁，砷酸与硫酸铁反应生成砷酸铁盐，硫酸亚铁在搅拌的条件下被空气中的 O_2 氧化成硫酸铁。二价铁和三价铁的转化与砷酸铁的生成与 Berre 等[13] 报道的砷酸铁的转化相类似，在酸度较低和较高温度下，形成的砷酸铁更稳定。

中国知网 https://www.cnki.net

2.4　pH 值对除 Fe 的影响

往沉砷液中通入空气，加入氧化锌粉搅拌分别调节 pH 值为 3.0、3.5、4.0、4.5 和 5.0，使液体中的 Fe 沉淀，反应后固液分离，取固体和液体分别进行分析，结果如图 5 所示。



(a) pH 值和后液中 Fe 的关系；(b) pH 值和后渣中 Zn 的关系

图 5　pH 值对除 Fe 的影响

由图 5 可知，溶液 pH 值对除 Fe 影响较大。在 pH 值为 3.0～4.5 范围内，溶液中 Fe 的质量浓度随 pH 的增大迅速降低，此时滤渣中含 Zn 量较小(图 5(b))，说明增大溶液 pH 值有利于 Fe^{2+} 的去除，而较高酸度下溶液中的 Zn^{2+} 未发生水解反应，损失较少。继续增加溶液 pH 值时，溶液中 Fe 质量浓度略微降低，但滤渣中含 Zn 量突然增高，说明此酸度下有少部分 Zn^{2+} 水解形成氢氧化锌沉淀。因此选择加氧化锌粉调节 pH 为 4.5 时，除 Fe 效果较佳，此时 Fe 的质量浓度为 18.2 mg/L，符合后续电积锌溶液中 Fe 质量浓度 <20 mg/L 要求。

3　铜冶炼电尘灰酸浸实践应用

根据试验较佳条件进行铜冶炼电尘灰酸浸处理，随机取 3 组样品进行酸浸液及浸出渣化验，结果如表 3 所示。

表 3　样品组分分析结果

化学元素	铜冶炼电尘灰/%	1 号样品			2 号样品			3 号样品		
		酸浸液/(g·L⁻¹)	酸浸渣/%	浸出率/%	酸浸液/(g·L⁻¹)	酸浸渣/%	浸出率/%	酸浸液/(g·L⁻¹)	酸浸渣/%	浸出率/%
Cu	9.13	29.09	0.98	95.58	29.10	0.98	95.61	29.18	0.92	95.89
As	12.01	26.83	1.10	94.70	26.75	1.16	94.40	26.89	1.06	94.90
Zn	3.82	12.47	0.20	97.90	12.38	0.26	97.20	12.49	0.18	98.10
Fe	1.41	0.53	3.05	11.24	0.52	3.06	11.04	0.52	3.06	11.14
Pb	27.69	0.10	67.46	0.11	0.08	67.48	0.09	0.12	67.45	0.13

注：表中%为质量分数。

由表 3 可知：酸浸渣中含 Cu 量均低于 1%，含 As 量均低于 1.5%，含 Fe 量均低于 3.5%，含 Zn 量均低于 0.5%，含 Pb 量高于 65%，酸浸渣运到火法炼铅车间，作为炼铅的原料；3 组样品中的 Cu、As 和 Zn 的浸出率均值分别为 95.69%、94.67% 和 97.67%，浸出率与试验结果相似。因此，铜冶炼电尘灰酸浸试验方案可行，在后续工艺实践应用时，可以继续跟踪观察，以寻找更优工艺流程条件。

4　结　论

(1) 铜冶炼电尘灰的综合处理难度较大，采用酸浸、压滤、置换、沉砷、除铁和电积等步骤进行处理，综合回收 Cu、Zn、Pb，As，使电尘灰得到有效无害化处理。

(2) 通过试验得出最佳工艺条件：酸浸时，

中国知网　https://www.cnki.net

最佳酸度为 80 g/L，温度为 80 ℃；锌粉置换 Cu 时，Zn 和 Cu 的摩尔比为 1.2∶1；沉砷时的 Fe 和 As 的摩尔比为 1.1∶1，溶液 pH = 2.5；加氧化锌粉除 Fe 时，调节溶液的最佳 pH 为 4.5。

参考文献

[1] Geldenhuis J M A. Recovery of valuables from flue dust fines [J]. Minerals Engineering,2002,15(1-2):95-98.

[2] 郝俊懋,张春霞,王海风,等. 烧结烟气典型污染物排放形势及减排技术分析 [J]. 烧结球团,2016,41(6):59-64.

[3] 崔红岩,曾建民,吴龙忠. 含锌铅粉尘综合利用的研究现状和发展方向 [J]. 江苏冶金,2008,36(6):15-17.

[4] 郭玉华,马忠民,王东锋,等. 烧结除尘灰资源化利用新进展 [J]. 烧结球团,2014,39(1):56-59.

[5] 付运康. 粗铜冶炼电收尘烟灰的湿法处理 [J]. 四川有色金属,2000(3):47-50.

[6] 裴世红,张翔,田野,等. 从铜冶炼厂电收尘灰中回收铜、锌 [J]. 沈阳化工学院学报,2002,16(1):14-17.

[7] 曹达军. 铜冶炼电尘灰中铜回收工艺的工业应用研究 [J]. 世界有色金属,2017(12):44-44.

[8] 王家好,孔涛. 铜冶炼电尘灰中铜回收工艺的工业应用 [J]. 黄金,2015,36(2):78-80.

[9] 戴国团,容涛. 高碱度烧结矿生产实践与冶炼效果 [J]. 烧结球团,1980,5(4):5.

[10] Monhemius A J,Swash P M. Removing and stabilizing As from copper refining circuits by hydrothermal processing [J]. JOM,1999,51(9):30-33.

[11] Riveros P A,Dutrizac J E,Spencer P. Arsenic disposal practices in the metallurgical industry [J]. Canadian Metallurgical Quarterly,2001,40(4):395-420.

[12] 孙乐栋,李杰,光明,等. 炼铜烟灰硫酸浸出及铜浸出动力学研究 [J]. 矿冶工程,2016,36(1):97-100.

[13] Le Berre J F,Gauvin R,Demopoulos G P. A study of the crystallization kinetics of scorodite via the transformation of poorly crystalline ferric arsenate in weakly acidic solution [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2008,315(1-3):117-129.

广告索引

淄博山冶工业装备有限公司(封 1)

秦皇岛鸿泰科技股份有限公司(封 2)

宁波太极环保设备有限公司(封 3)

河北同业冶金科技有限责任公司(封 4)

中国知网 https://www.cnki.net