

文章编号 :1674-9669(2015)06-0020-04
DOI :10.13264/j.cnki.ysjksx.2015.06.004

铜冶炼烟灰碱浸渣氨浸工艺

王胜, 张胜全

(兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室,兰州 730050)

摘要:以铜冶炼烟灰碱浸渣为原料,研究氨-硫酸铵体系的 pH 值、总氨浓度、氨铵摩尔比、液固质量比、反应温度、反应时间等因素对铜冶炼烟灰碱浸渣中铜锌浸出的影响规律.结果表明,最佳工艺条件为:总氨浓度为 5 mol/L、pH 值为 10、氨铵摩尔比为 2:1、液固质量比为 5:1,浸出温度为 70 °C,浸出时间为 60 min.此条件下铜和锌浸出率分别为 90.6 %和 92.4 %.

关键词:铜冶炼烟灰;碱浸渣;氨浸

中图分类号:TF811 文献标志码:A

Study on ammonia leaching process of alkali leaching residue of copper smelting dust

WANG Sheng, ZHANG Shengquan

(State key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Alkali leaching residue of copper converter flue dust as raw material, copper and zinc leaching influence of ammonia-ammonium sulphate system was investigated. The effects of pH, total ammonia concentration, $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, ratio of solid to liquid, leaching temperature and time on the leaching law of alkali leaching residue of copper converter flue dust were studied. The results show that copper and zinc leaching rate are 90.6 % and 92.4 % under the optimum condition. Such as total ammonia concentration is 5 mol/L, pH is 10, $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ is 2:1, L/S is 5:1, leaching temperature is 70 °C, leaching time is 60 minute.

Keywords: copper smelting dust; alkali leaching residue; ammonia leaching

在火法炼铜过程中,铜精矿中 Pb、Zn、As 等低沸点元素挥发、氧化或在气流作用下形成熔炼烟灰和吹炼烟灰^[1-3],烟灰按照收集位置不同分为粗烟灰和细烟灰,其中都含有 1 %~20 %的铜,为提高冶炼总回收率和综合利用有价金属^[4-7],大多数铜冶炼企业都将烟灰返回熔炼系统配料,这样做增加了入炉原料杂质含量,降低了炉子的处理能力并恶化炉况.Pb、Zn、As 等有害元素在铜冶炼系统中闭路循环,大多在电解液中富集,导致电铜品级下降,并增加了电解液

净化的净液量和难度.因此将烟灰开路,实现综合利用是十分必要的.

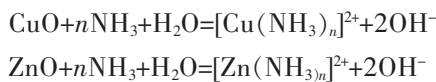
铜冶炼烟灰综合利用工艺^[8]可以分为火法、半湿法、全湿法及选冶联合 4 大类.采用火法处理普遍存在综合回收水平低、劳动条件差、产生二次污染等问题.湿法处理铜烟灰工艺近年来发展较快,该工艺是利用酸、碱、盐等浸出其中的 Cu、Zn、As、In 等金属,再利用不同的方法分别处理浸出液和浸出渣^[9-13],工艺流程一般较长.烟灰在烟气逸出过程中与烟气中的

收稿日期:2015-04-28

基金项目:省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室有色金属再利用培育项目(PY2014006)

作者简介:王胜(1971-),男,副教授,主要从事资源综合利用、超细粉体材料和金属有机框架材料制备等方面的研究,E-mail:wangtion@163.com.

O₂ 和 SO₂ 等接触而被氧化或硫酸化, 因此烟灰中所含的金属均以硫酸盐或氧化物形态存在^[13], 这有利于湿法综合利用, 但其中 As 含量在 3%~10%, 在有价金属利用之前须除去有害元素 As^[14]. 碱法除 As 有氢氧化钠法和氨浸法 2 种, 郑军福^[15]用 NaOH 浸出转炉烟灰, As 浸出率达到 95% 以上, 而 Ni 的浸出率小于 0.5%. 吴玉林^[16]对炼铜烟灰进行碱浸脱 As 的热力学及动力学研究, 表明砷的浸出过程受内扩散控制, 浸出动力学方程遵循未反应收缩核模型. 由于氨能与 Cu、Zn、Ni、Co 等形成络合物, 对金属具有较高的选择性, 适合处理含 Cu、Zn 的铜冶炼烟灰. 杨声海^[17]采用氨-氯化铵浸出高锌低砷烟灰, Zn 浸出率超过 96%. 张恩玉^[18]采用碳酸铵溶液浸出铜烟灰, Cu 浸出率为 85% 左右, Pb、Bi、Au、Ag 等有价金属富集后返炼铅系统予以回收. 本文主要是氨-硫酸铵体系浸出铜冶炼烟灰碱浸渣的工艺研究. 碱浸渣氨浸的主要反应如下:



1 试剂、设备及实验方法

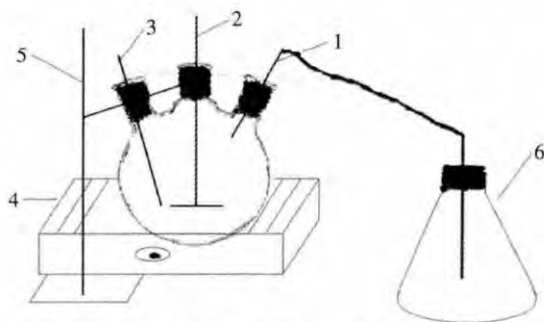
铜冶炼烟灰为白银有色金属集团公司铜业公司的电收尘烟灰, 烟灰及碱浸渣化学成分见表 1. 试剂有

表 1 烟灰及碱浸渣化学成分表 /%

Table 1 Analysis of chemical components in copper smelting dust and alkali leaching residue /%

元素	Cu	Zn	Bi	Pb	As	Fe
烟灰	8.85	10.8	2.03	15.4	4.52	4.87
碱浸渣	14.68	22.41	3.19	28.95	1.04	13.33

NaOH、NH₃·H₂O、(NH₄)₂SO₄ 等. 主要设备有电子天平, BPHSCAN-20 pH 计, VIS723 型可见分光光度计等. 溶液和渣的化学成分用可见分光光度计分析, 数据处理均以溶液中金属离子浓度计. 实验装置图见图 1.



1. 出气管; 2. 搅拌桨; 3. 温度计; 4. 水浴锅; 5. 铁架台; 6. 尾气吸收瓶.

图 1 实验装置图
Fig. 1 Experimental device

2 结果分析与讨论

氨-硫酸铵溶液浸出铜冶炼烟灰碱浸渣时, 渣中 Cu、Zn 与氨形成稳定络合物进入浸出液^[19], 实验过程主要考察了氨水浓度、pH 值、NH₃/NH₄⁺、液固质量比、温度、时间等因素对 Cu、Zn 浸出率的影响. 通过正交实验确定最佳工艺条件, 条件实验研究单一因素对 Cu、Zn 浸出率的影响规律.

2.1 pH 值及氨水浓度对 Cu、Zn 浸出率的影响

pH 值及氨水浓度对 Cu、Zn 浸出率的影响如图 2、图 3 所示. 由图 2 可见, 当浸出过程 pH 值为 10 时浸出率最高, Cu²⁺、Zn²⁺ 的氨络合物最稳定. 大于 10.5 时, 溶液中氨挥发较严重, 且由于 OH⁻ 浓度的增大, 溶液中的 Cu²⁺、Zn²⁺ 易与 OH⁻ 结合生成沉淀物, 从而导致 Cu、Zn 浸出率下降. 挥发氨用稀硫酸吸收, 吸收液用于配制硫酸铵溶液. 由图 3 可见, 在氨-硫酸铵浸出体

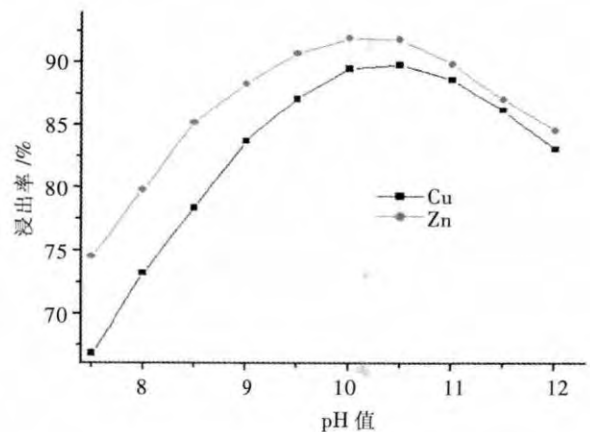


图 2 pH 值对 Cu、Zn 浸出率的影响

Fig. 2 Effect of pH on leaching rate of copper and zinc

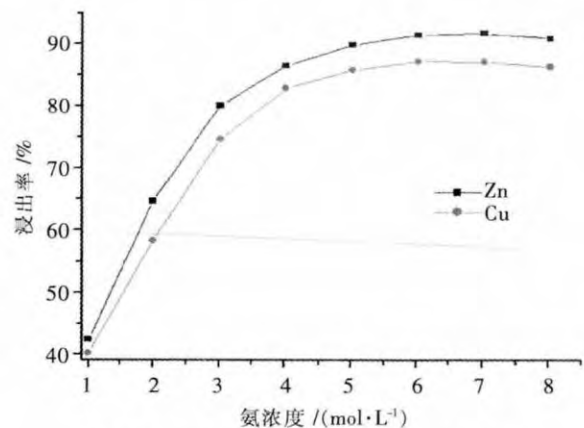


图 3 氨浓度对 Cu、Zn 浸出率的影响

Fig. 3 Effect of ammonia concentration on leaching rate of copper and zinc

系中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 极易与 NH_3 形成稳定络合物进入溶液,氨水是形成氨络合物的来源,随浸出液中游离氨浓度增加, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 稳定区域增大,促进了 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 形成氨络合物;总氨浓度大于 5 mol/L 时,溶液中游离氨的浓度随总氨浓度的增加变化不明显, Cu 、 Zn 的浸出率变化也不大.综合考虑总氨浓度为 5 mol/L, pH 值为 10.

2.2 氨铵比对 Cu 、 Zn 浸出率的影响

氨铵摩尔比对 Cu 、 Zn 浸出率的影响如图 4 所示.由图 4 可见由于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液能与氨水形成缓冲溶

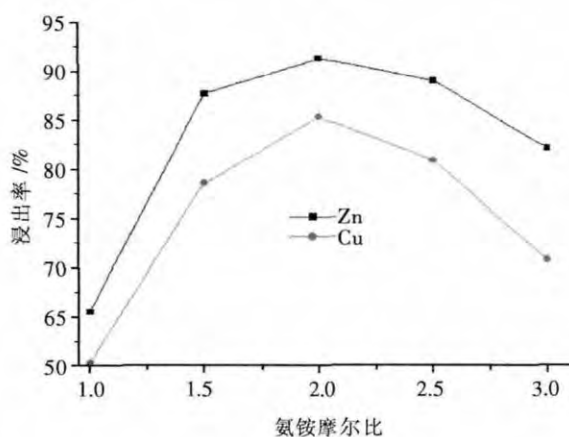


图 4 氨铵比对 Cu 、 Zn 浸出率的影响

Fig.4 Effect of $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ on leaching rate of copper and zinc

液维持浸出体系 pH 值的稳定,增大 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度有助于浸出过程中游离氨的生成,促进其与铜冶炼烟灰碱浸渣中的 Cu 、 Zn 形成氨络合物,进而提高 Cu 、 Zn 的浸出反应速率与浸出率.但 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度增加到一定浓度时,浸出反应速率受溶质扩散速率控制, Cu 、 Zn 浸出率的增加逐渐减缓, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度对浸出反应速率的影响变小.且 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 对 pH 值也有影响, $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 增加 pH 值也增加, pH 值大于 10.5 时,会因沉淀的生成使浸出率降低.综合考虑确定氨铵摩尔比为 2:1.

2.3 液固质量比对 Cu 、 Zn 浸出率的影响

液固质量比对 Cu 、 Zn 浸出率的影响如图 5 所示.由图 5 可见,当铜冶炼烟灰碱浸渣的量一定时,随着液固质量比的增加,溶液中游离氨的总量增加,碱浸渣中可与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 络合的氨总量增加;另外可以使矿浆黏度减小,改善了扩散条件,促使液固两相充分接触,使得 Cu 、 Zn 的浸出率增加.结合浸出率和浸出液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度,液固质量比取 5:1.

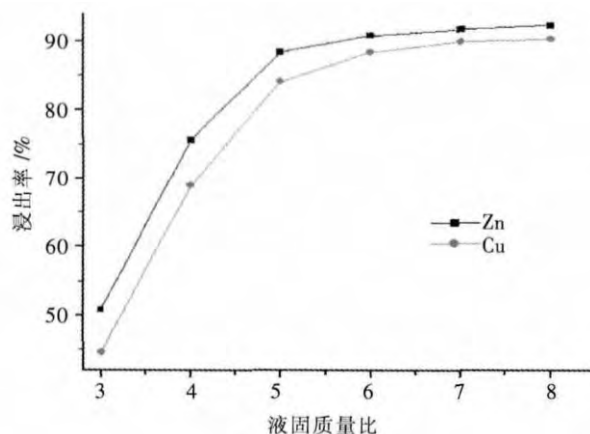


图 5 液固质量比对 Cu 、 Zn 浸出率的影响

Fig.5 Effect of L/S on leaching rate of copper and zinc

2.4 温度对 Cu 、 Zn 浸出率的影响

温度对 Cu 、 Zn 浸出率的影响如图 6 所示.由图 6 可见,随反应温度的升高,氨浸反应所需的活化能降低, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 与氨络合反应的稳定常数也随之增加,浸出率也不断增加.在浸出温度达到 70 °C 后, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 与氨络合反应的稳定常数变化幅度减小,此时 Cu 、 Zn 浸出率趋于稳定.温度过高,由于 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 与氨形成的氨络合物稳定性降低,且在较高温度的挥发损失而不利于络合反应的进行,降低了浸出率^[20].确定最佳温度为 70 °C.

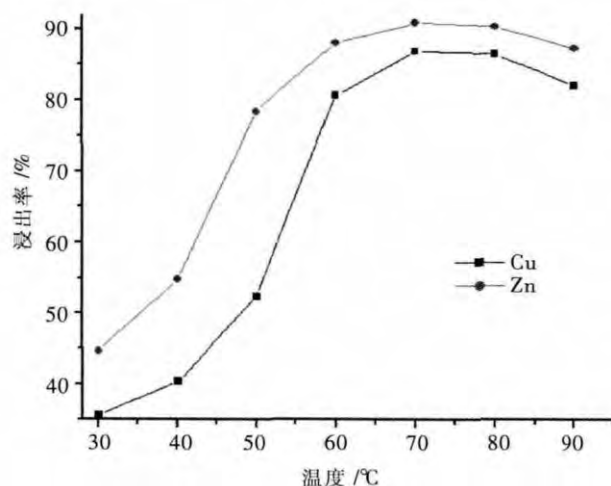


图 6 温度比对 Cu 、 Zn 浸出率的影响

Fig.6 Effect of temperature on leaching rate of copper and zinc

2.5 时间对 Cu 、 Zn 浸出率的影响

时间对 Cu 、 Zn 浸出率的影响如图 7 所示.由图 7 可见,增加氨浸时间会使氨浸反应进行得完全和彻底,接近 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 与氨络合反应的平衡状态;时间过长,氨浸液中氨因挥发消耗逐渐增大,导致其浓度逐渐降低,浸出率会有所降低.确定最佳时间为 60 min.

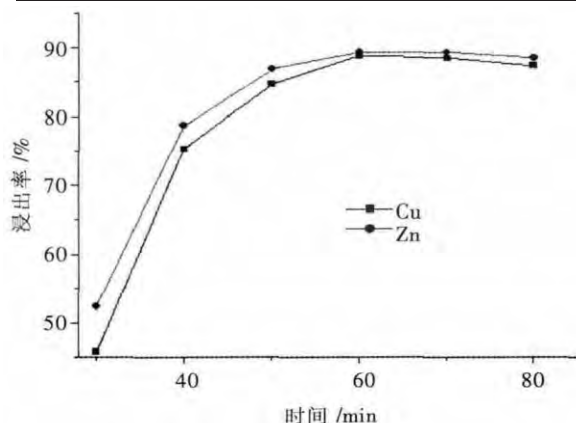


图7 时间对 Cu、Zn 浸出率的影响

Fig.7 Effect of time on leaching rate of copper and zinc

3 结论

1) 氨-硫酸铵法浸出铜冶炼烟灰碱浸渣的最佳工艺条件为:总氨浓度为 5 mol/L、pH 值为 10、氨铵摩尔比为 2:1、液固质量比为 5:1,浸出温度为 70 °C,浸出时间为 60 min. 在此条件下 Cu 和 Zn 浸出率分别为 90.6 %和 92.4 %.

2) 氨-硫酸铵浸出体系随总氨浓度、液固质量比的增加 Cu、Zn 的浸出率均呈上升趋势, 到达一定程度后趋于平缓;而氨铵摩尔比、浸出时间、温度和 pH 值超过一定值后浸出率呈下降趋势.

3) 氨-硫酸铵体系浸出铜冶炼烟灰碱浸渣时, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 极易与 NH_3 形成稳定络合物进入溶液, Zn^{2+} 与 NH_3 较 Cu^{2+} 与 NH_3 形成络合物容易, 且 Cu、Zn 浸出率的变化趋势相近.

参考文献:

- [1] 侯新刚,张琰,张霞.从铜转炉烟灰中浸出铜、锌试验研究[J].湿法冶金,2011,1(3):57-59.
- [2] 姜柏秋,张均杰.从铜冶炼电收尘烟灰中综合回收有价金属的实

- 践[J].有色冶金节能(环保与综合利用),2012,12(6):45-47.
- [3] 吴军,宋祥莉,姜国敏.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.
- [4] 梁勇,李亮星,廖春发,等.铜闪速炉烟灰焙烧脱砷研究[J].有色金属(冶炼部分),2011(1):9-11.
- [5] Liu Q, Yang S H, Chen Y M, et al. Selective recovery of lead from zinc oxide dust with alkaline Na [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014(24):1179-1186.
- [6] 张晓峰,曹佐英,肖连生,等.焙烧对高砷白烟灰中铜浸出率的影响及其热力学分析[J].矿冶工程, 2012,32(5):86-89.
- [7] 廖贻鹏,林文军,刘一宁.从进口、转炉氧化锌及铜烟灰中回收锌的试验研究[J].湖南有色金属,2008,24(6):13-15.
- [8] 唐谟堂,李鹏,何静,等.CR 法处理铜转炉烟灰制取磷酸铜[J].中国有色冶金,2009,12(6):55-59.
- [9] 梁德华,王成彦,张永禄,等.锌烟灰浸出液中铜和锗的提取[J].矿冶, 2014,23(4):76-78.
- [10] 杨永强,王成彦,杨玮娇,等.锌烟灰焙砂浸出铜、锗、锌的研究[J].有色金属(冶炼部分),2014(7):11-13.
- [11] Kasikova A G, Areshina N S, Mal'ts I E. Hydrometallurgical processing of the fine dusts of copper production of OAO Kol'skaya GMK [J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2010,44(5):811-817.
- [12] Xu Z, Li Q, Nie H. Pressure leaching technique of smelter dust with high-copper and high-arsenic [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010,20(1):176-181.
- [13] 赵玉娜,朱国才.白烟灰浸出液砷与锌的分离与回收[J].矿冶,2006,15(4):84-87.
- [14] 邢鹏,王成彦,尹飞,等.高砷锌烟灰脱砷研究[J].矿冶,2014,23(3):54-56.
- [15] 郑军福,孙留根,于英东,等.镍冶炼转炉烟灰碱浸脱砷试验研究[J].中国资源综合利用(实验研究),2014,32(4):21-23.
- [16] 吴玉林,徐志峰,郝士涛.炼铜烟灰碱浸脱砷的热力学及动力学[J].有色金属(冶炼部分),2013(4):3-7.
- [17] 杨声海,唐谟堂,邓昌雄,等.由氧化铜转炉烟灰氨法制取高纯锌[J].中国有色金属学报,2001,11(6):1110-1113.
- [18] 张恩玉,鲁兴武,贡大雷,等.利用碳酸铵溶液处理铜烟灰的研究[J].矿冶工程,2013,33(6):68-70.
- [19] 李洪桂.湿法冶金学[M].长沙:中南大学出版社,2005(2):164-168.
- [20] 陈启元,王树宾,胡慧萍,等.氨-碳酸法浸出含锌烟灰[J].有色金属(冶炼部分),2012(6):7-10.