

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.10.017

铜锰渣深度处理回收金属工艺研究及应用

王永浩¹, 赵彤², 岳心圆³

- (1. 甘肃省生态环境厅, 兰州 730000;
2. 金昌市生态环境局, 甘肃 金昌 737100;
3. 兰州金川新材料科技股份有限公司, 甘肃 金昌 737100)

摘要:对铜锰渣中金属含量进行分析,经热力学和试验条件下研究提出铜锰渣金属逐一分步沉淀的步骤,比选确定铜锰渣金属分离工序的选择性试剂和最优条件,并进行中试试验。结果表明,最优工艺路线和工艺控制条件为:1)铜锰渣浆化工序温度 30 ℃、液固比 3.0~3.5、搅拌时间 30 min;2)碳酸锰浸出工序温度 60~70 ℃、铁粉用量为理论量的 0.7±0.05 倍、反应时间 3.5 h;3)富集铜工序温度 30 ℃、液固比 1、反应时间 3 h;4)回收钴工序温度 70~80 ℃、pH=3.0~3.5、搅拌时间 30 min;5)回收锰工序温度 70~80 ℃、pH=8.0~8.5、搅拌时间 60 min。工艺条件稳定性和金属回收率达到预期,产品质量和工艺成熟度达到要求。

关键词:铜锰渣;有价金属;工艺技术;应用

中图分类号:X758

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)10-0126-07

Research and Application of Cu-Mn Slag Advanced Treatment Technology for Recovery of Metals

WANG Yong-hao¹, ZHAO Tong², YUE Xin-yuan³

(1. Department of Ecology and Environment of Gansu Province, Lanzhou 730000, China;

2. Jinchang Ecological Environment Bureau, Jinchang 737100, Gansu, China;

3. Lanzhou Jinchuan Advanced Materials Technology Co., Ltd., Jinchang 737100, Gansu, China)

Abstract: Metal contents of Cu-Mn slag were analyzed, step-by-step precipitation of Cu-Mn slag was put forward based on thermodynamics analysis and test, selective reagents and optimum conditions of separation process of Cu-Mn slag were selected and determined, and pilot test was conducted. The results show that the optimal process route and process control conditions are as follows: 1) Temperature of Cu-Mn slurring process is 30 ℃, L/S=3.0-3.5, and stirring time is 30 min. 2) Temperature of manganese carbonate leaching is 60-70 ℃, iron powder dosage is 0.7±0.05 times of theoretical amount, and reaction time is 3.5 h. 3) Temperature of copper enrichment process is 30 ℃, L/S=1, and reaction time is 3 h. 4) Temperature of cobalt recovery process is 70-80 ℃, pH=3.0-3.5, and stirring time is 30 min. 5) Temperature of manganese recovery process is 70-80 ℃, pH=8.0-8.5, and stirring time is 60 min. Stability of process conditions and metal recovery reach expected effect, and product quality and process maturity meet the requirements.

Key words: Cu-Mn slag; valuable metals; process technology; application

收稿日期:2021-06-10

基金项目:甘肃省固体废物与化学品污染防治科学基金(GSEP-2020-071)

作者简介:王永浩(1983-),男,甘肃兰州人,高级工程师,硕士研究生;通信作者:岳心圆(1983-),男,甘肃金昌人,工程师,硕士研究生

甘肃省矿产资源丰富,固体废物产生量大、种类多,资源化利用和环境风险防控任务相对较重,特别是全国不断加快工业固废综合利用示范基地建设^[1],积极打造工业固废资源综合利用产业链,大力推行固体废物的减量化、资源化和无害化力度,但仍有部分工业固体废物综合利用存在技术瓶颈。兰州新材料科技股份有限公司作为全国第二大镍钴冶炼企业^[2],每年近万吨的铜锰渣不能自行综合利用,跨省转移至其他省份进行综合利用,铜锰渣历史堆存数量虽然削减,但随着企业生产规模不断增大,如长期委托省外进行处理处置,不仅造成资源流失,而且运输环节存在较大环境风险。目前,国内对铜锰渣中有价金属离子的分离主要采用火法处理工艺,但火法处理工艺对铜锰渣中有价金属的提取并不经济科学,存在钴锰等金属回收率较低、杂质闭路循环、工艺生产控制要求高等弊端。对此,选用湿法冶金工艺技术开展铜锰渣深度处理回收有价金属的研究势在必行。

1 铜锰渣工艺路线及选择性沉铜应用分析

铜锰渣富集大量的铜、钴、锰等有价金属元素,当前国内分离钴铜的方法有萃取分离法^[3]、金属沉淀法、硫化物沉淀法^[4]、氢氧化物沉淀法等。近年来,金川集团镍钴院和兰州新材料科技股份有限公司

曾经分别对该物料进行过溶剂萃取分离锌铜—化学沉淀法分离钙镁工艺流程研究,得到了较纯净的锰溶液,但由于溶液含锌高、负载有机锌的反洗困难、萃取工艺投资过大、锰金属价格低、投入产出效益不高,而未能实现工业应用。兰州新材料科技股份有限公司也曾开展了铜锰渣综合利用产业化工艺研究^[5],其工艺流程为:碳酸铜锰渣→浆化→硫酸溶解→硫化除杂→除钙镁→碳铵沉锰→洗涤→盐酸溶解→高纯氯化锰溶液,试验发现,研究的工艺技术存在很多问题:一是硫化除杂工序有价金属钴、铜全部进入硫化渣,钴铜与锌分离困难,回收难处理;二是工艺流程长,加工成本高;三是体积膨胀大,锰损失严重,直收率低^[6]。对此,项目组采用理论分析、试验比对等手段,先期开展铜锰渣湿法工艺条件下的铜金属分离工序研究^[7]。

1.1 铜锰渣性质

兰州金川新材料科技股份有限公司钴产品生产过程中,配套建成多条 P204 萃取除杂生产线,钴生产过程中反洗液含大量的有价金属,其主要金属含量见表 1。由于反洗液贮存运输成本较高,须采用碳酸钠和氢氧化钠进行沉铜处理产生铜锰渣。铜锰渣为固态物质,主要成分(%):水分 30~50、Cu 8~15、Co 0.5~2、Mn 25~35、Cl 10-20。可见铜锰渣富集了大量的铜、钴、锰等有价金属元素,属《国家危险废物名录》中危险废物,具有毒性特性。

表 1 反洗液化学成分

Table 1 Chemical compositions of backwash solution

/(g·L⁻¹)

工序	Co	Cu	Fe	Ca	Mg	Zn	Mn	Cd	Al	Cr
萃取 1#	1.23	36.53	0.028	10.4	0.014	7.35	111.87	<0.001	0.83	<0.001
萃取 2#	2.64	41.72	0.019	12.11	0.014	8.86	132.14	0.001	0.97	<0.001
萃取 3#	2.27	37.14	0.018	10.39	0.014	7.34	115.57	<0.001	0.72	<0.001
萃取 4#	5.76	31.89	0.016	10.60	0.027	7.03	114.11	<0.001	0.66	<0.001
富集 1#	1.74	37.88	<0.001	15.15	0.023	6.85	135.97	0.001	6.13	<0.001
富集 2#	1.54	30.70	<0.001	14.80	0.022	6.38	133.26	0.001	4.60	<0.001
富集 3#	2.51	26.19	0.011	11.90	0.020	5.64	111.81	<0.001	4.50	<0.001
平均	2.53	34.58	0.02	12.19	0.02	7.06	122.10	0.001	2.63	0.001

1.2 热力学分析

比对 HSC Chemistry 6.0 软件系统,得出了 Cu²⁺、Co²⁺、Mn²⁺和 Zn²⁺等离子的碳酸盐沉淀—溶解反应式及其溶解平衡常数(见表 2)。依据表 2 的各方程式,绘制溶解度(以金属计,g/L)对碳酸根浓

度 c(CO₃²⁻)的关系曲线,如图 1 所示。由图 1 可知:控制适当的碳酸根浓度(通过酸度调控实现),可优先将 Cu²⁺转换为 Cu₂(OH)₂CO₃沉淀,从而实现 Cu²⁺与 Mn²⁺、Co²⁺、Zn²⁺等的有效分离,实现 Cu 金属产品制备。

表2 碳酸盐沉淀-溶解平衡常数

Table 2 Equilibrium constant of carbonate precipitation-dissolution

碳酸盐沉淀—溶解反应式	log K
$\text{CuCO}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-9.848
$\text{CoCO}_3 \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-9.530
$\text{MnCO}_3 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-9.464
$\text{ZnCO}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-9.867
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4.205
$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Zn}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	8.811

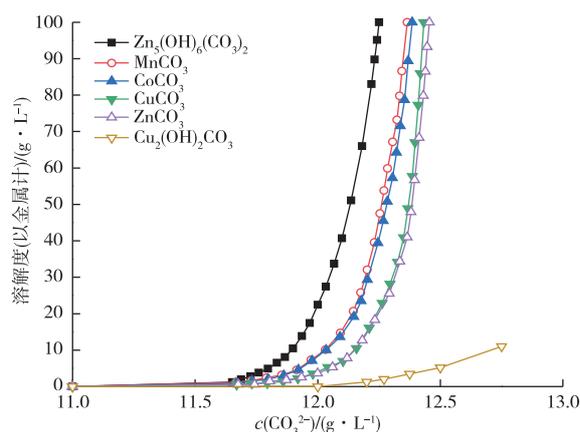


图1 金属离子碳酸盐的溶解度与 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 的关系

Fig. 1 Relationships between solubility of metal ions carbonate and $c(\text{CO}_3^{2-})$

1.3 模拟试验及存在问题分析

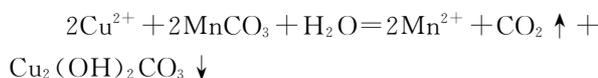
在开展碳酸钠单一沉淀剂对金属离子进行沉淀试验的基础上,同步开展碳酸钠/氢氧化钠复合沉淀对各金属离子沉淀率的影响试验,发现,碱液直接加入到模拟液(顺加料)反应器中和碱液和碳酸钠同步加入模拟液(并加料)反应器中时,试验结果存在差异。主要为:不同加料方式,碱液损失数量不同,其中顺加料所需碱液数量比并加料碱液损失多;不同加料方式金属沉淀率不同,并加料方式比顺加料更有利于 Cu^{2+} 与 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 的有效分离;不同加料方式影响最终 pH,并加料终点 pH 高于顺加料,晶粒的直径变大,便于过滤分离。同时,实践发现,模拟液铜锰渣混合液和实际工业产氯化铜锰液的富铜渣液固分离效果相差非常大,模拟铜锰渣混合液所产富铜渣的沉降性和过滤性能均较好,但实际工业氯化铜锰液的所产富铜渣的沉降性极差,过滤速度非常慢。经分析,主要是沉铜过程所产碱式碳酸铜的 K_{sp} 非常小(20 °C 时为 4.58×10^{-33}),沉淀过程中形成大量的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 晶核,导致富铜渣的“胶

体化”,影响了富铜渣的沉降和过滤性能。此外,实际工业氯化铜锰液中还残留有一些萃取剂,它们具有表面活性剂的功能,能有效分散沉淀产出的颗粒物,使富铜渣的颗粒更小,过滤性能变得更差。针对实践存在的问题,依据结晶动力学原理研究发现,通过降低 OH^- 或 CO_3^{2-} 的浓度,能达到降低 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 成核速率和提高晶粒长大速率的目的,确保选择性沉淀 Cu 过程中获得颗粒大、沉降性能好的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 沉淀。基于难溶性的 MeCO_3 化合物在一定酸度条件下,存在 $\text{MeCO}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Me}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ 和 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 可逆平衡反应,缓慢释放出 CO_3^{2-} ,提供形成碱式碳酸铜所需的 CO_3^{2-} ,同时也存在 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ 的可逆平衡反应,缓慢释放 OH^- ,提供形成碱式碳酸铜所需的 OH^- 。因此,调控一定酸度的条件下,加入难溶性的 MeCO_3 固体,能够缓慢地、极微量地 (10^{-6} 数量级)不断地释放出 CO_3^{2-} 和 OH^- ,确保了 $[\text{Cu}^{2+}]^2 \times [\text{OH}^-]^2 \times [\text{CO}_3^{2-}]$ 乘积接近 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 的溶度积常数 K_{sp} ,刚好达到 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 形成晶粒的条件,使 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 晶粒长大速率大于其晶核形成速率,得到粒径大、颗粒粗的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 沉淀物。基于氯化铜锰液中 Mn^{2+} 的含量最高,为减轻其余离子后续分离难度和节省试剂的消耗量,最终确定采用碳酸锰作为选择性沉淀铜的试剂。

2 工艺条件的试验结果

2.1 铜锰渣沉铜工艺条件分析

碳酸锰粉料加入到氯化铜锰液发生两个主要反应,一是中和溶液中游离的盐酸,二是沉淀溶液中的 Cu^{2+} ,其反应原理为:



为了确定碳酸锰选择性沉淀铜的工艺条件^[8],经大量试验,逐一探索了碳酸锰用量、反应时间、反应温度等因素对铜锰渣混合液中各金属离子沉淀率或回收率的影响规律。对照单因素确定的试验条件,经综合条件试验验证,最终优化确定碳酸锰选择性沉淀铜条件为:碳酸锰用量为理论量的 0.7 ± 0.05 倍、反应温度 60 °C、反应时间 3.5 h。在上述优化条件下,渣计 Cu^{2+} 的平均沉淀率为 84.40%,而 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Zn^{2+} 等的沉淀率均比较低。由于 Al^{3+} 水解沉淀的 pH 很低,无论是条件试验还是综合试验, Al^{3+} 基本沉淀完全,综合试验平均沉淀

率为83.48%，因此后续的水解净化除铝过程可以省略。在确定的工艺条件下，综合试验1[#]、2[#]、3[#]所产富铜渣中Cu的含量均达到了富铜渣中Cu≥40%的要求(见表3)。

表3 综合条件下金属离子沉淀率或回收率

Table 3 Precipitation rate or recovery rate of metal ions under comprehensive conditions /%

样品编号	Cu	Mn	Co	Ca	Zn	Al
沉铜-综-1	79.85	1.35	4.75	0.016	0.057	83.60
沉铜-综-2	85.27	1.19	5.55	0.12	0.18	83.63
沉铜-综-3	88.08	2.10	9.14	0.04	0.04	83.21
平均	84.40	1.55	6.48	0.059	0.092	83.48

2.2 萃取剂对铜锰渣沉铜工艺条件分析

LIX984是螯合萃取剂，具有极高的选择性，可从两端化学键合金属离子。当萃取剂键合金属离子后，萃取剂将一个氢离子释放到水相溶液中，然后金属被萃取。体积比为1:1的5-十二烷基水杨醛肟(LIX860-I)和2-羟基-5-壬基苯乙酮肟(LIX84-I)的混合物不含调节剂，能很好地从含有可溶性硅或很细的固体颗粒溶液中萃取铜。试验发现，控制好萃取段水相pH的条件下，可以很好地将铜从溶液中分离出来。钴系统萃取箱更换氯化铜锰溶液氢离子0.5~1 mol/L，需要用碳酸钠调节pH到2.0，过滤后再用LIX984萃铜。

2.3 铁粉对铜锰渣沉铜工艺条件分析

铁粉加入压滤后液中主要发生两个反应，一是中和溶液中游离的H⁺，二是沉淀溶液中的Cu²⁺。试验表明，随着铁粉料投加量的增加，铜锰渣混合液

中各金属离子的沉淀率也随之增大，尤其是Cu²⁺和Al³⁺的沉淀率明显大于其他金属离子的沉淀率。由表4可见，当铁粉投加量由理论量的0.4倍增加到1.0倍时，Cu²⁺的沉淀率由68.78%增加到99.20%，而Al³⁺的沉淀率由24.61%增加到87.98%。同时，随着铁粉投加量的增加，也伴随着Mn²⁺和Co²⁺两种有价金属沉淀增加较多，当铁粉用量由理论量的0.4倍增加到1.0倍时，Mn²⁺和Co²⁺的沉淀率分别由0.11%和0.47%增加到13.79%和8.64%。但是，随铁粉用量增加，Ca²⁺和Zn²⁺沉淀率均较低，分析原因主要是海绵铜渣夹带所致。因此，综合考虑既保证溶液中的Cu²⁺基本沉淀，又尽可能降低Mn²⁺和Co²⁺的沉淀率，还要确保渣的优良过滤性能，铁粉投加量为理论用量的0.7±0.05倍。此外，在铁粉用量为理论量1.0倍条件下，随着时间的延长，铁粉置换对铜置换率先减小后增大，当反应时间分别为1.0、1.5、2.5 h时，Cu²⁺的置换率分别为99.24%、98.07%、99.86%，Co²⁺的置换率分别为30.86%、41.19%、36.3%，其余金属离子的沉淀率变化幅度不大。依据上述试验结果，经综合试验验证，铁粉置换回收铜、钴取得了预期的效果，而Mn²⁺、Ca²⁺和Zn²⁺的平均沉淀率分别为1.82%、0.15%和3.97%，表明金属铁粉置换过程中Mn²⁺、Ca²⁺和Zn²⁺损失较小。最终确定铁粉置换除铜的优化工艺条件为：铁粉用量为理论量的1.0倍、反应时间1.0 h。此外，综合试验还验证了沉铜后液中的Cu²⁺对Co²⁺的置换具有诱导效应。

表4 不同铁粉用量的渣计金属离子置换率或回收率

Table 4 Metal ion replacement rates or recovery rates of slag meter with different iron powder content

样品编号	Cu	Mn	Co	Ca	Zn	Al	备注
沉铜-Fe-1-S	68.78	0.11	0.47	0.004	0.008	24.61	
沉铜-Fe-2-S	89.58	0.22	1.92	0.004	0.015	62.36	1-6号样的铁粉投加
沉铜-Fe-3-S	93.04	0.45	2.97	0.010	0.021	72.73	量分别是理论量的
沉铜-Fe-4-S	99.54	0.66	5.36	0.021	0.050	84.07	0.4、0.5、0.6、0.7、
沉铜-Fe-5-S	99.79	7.56	6.36	0.083	0.17	84.55	0.8、1.0倍
沉铜-Fe-6-S	99.20	13.79	8.64	0.15	0.44	87.98	

2.4 沉铜后液除铁工艺条件分析

为了除去置换沉铜工序引进的铁离子，对除铜后液加入氧化剂将二价铁离子氧化为三价，沉淀针铁矿^[9]。针铁矿法沉淀铁获得的铁渣颗粒粗大，易于过滤，夹带有价元素少。为了确定针铁矿法沉铁的最优工艺条件，重点探索研究氧化剂用量、反应温

度、反应时间、终点pH控制等因素对铁离子沉淀去除率、过滤速度及有价金属回收率的影响规律。根据综合试验结果，确定针铁矿除铁的氧化剂为氯酸钠溶液(120 g/L)、投加量为理论量的1.2倍、反应温度为70℃、反应时间为1.5 h。在此条件下，针铁矿对除铁离子的平均去除率达到99.4%，而Mn²⁺

的平均沉淀率仅为0.59%,达到预期效果。

2.5 除铁后液除钴工艺条件分析

以除铁后液(针铁矿除铁滤液混合样)作为硫化钠沉淀除钴的原料,将硫化钠溶液投加到除铁后液中,利用 Co^{2+} 的强络合能力,加入适量硫化钠,使溶液中 Co^{2+} 与 S^{2-} 形成硫化钴沉淀,实现溶液中 Co^{2+} 的富集,硫化沉淀的主要目的是去除溶液中的钴并尽可能地将 Mn^{2+} 保留在溶液中。为了确定硫化钠沉淀除钴的工艺条件,主要探索了硫化钠用量、反应时间、反应温度、硫化钠不同状态等因素对除铁后液中各金属离子去除率或回收率的影响规律。试验发现,一是随着硫化钠投加量由理论用量的1.0倍增加到2.5倍时,金属钴离子的去除率或沉淀率由21.20%增加到101.13%。随着硫化钠投加量的增加,且硫化钴沉淀渣中Mn和Zn的含量变化不大,Mn和Zn的平均含量分别为28.38%和31.5%。因此,硫化沉淀除钴过程的最佳投加量为理论量的2.5倍。二是反应时间对硫化除钴的影响较大,反应时间由1.5h延长到2.5h时,钴的去除率由87.56%增加到101.23%,表明时间延长有利于钴的去除效果。因此,硫化沉淀除钴的最佳反应时间为2.5h。三是温度由50℃升高到80℃时,硫化沉淀除钴的效果均呈现先升高后降低的现象,温度升高到70℃时,除钴率达到最大值。因此,硫化沉淀除钴的优化反应温度为70℃。四是以硫化钠溶液加料方式的除钴效果比投加硫化钠固体形态时钴的去除率高17.83个百分点,因此综合条件试验时投加硫化钠溶液。

2.6 除钴后液回收锰工艺条件分析

经查阅资料,碳酸根沉淀金属离子的研究技术较为成熟,大量研究表明,碳酸根沉淀锰离子合适的工艺条件为:温度70℃、反应时间1.5h、碳酸钠用量为理论用量的1.2倍、终点 $\text{pH}=7\sim 8^{[10]}$ 。在套用上述优化的工艺条件基础上,试验探索两种不同加料方式:碳酸钠溶液加入到氯化锰溶液中(正加料)和氯化锰溶液加入到碳酸钠溶液中(反加料)对碳酸锰沉淀产物过滤性能的影响,研究了不同加料方式对碳酸锰沉淀产物过滤性能的影响。试验表明,反加料试验的液固分离时间较正加料的短,反加料沉淀产物含水率较正加料方式低14.5个百分点,反加料得到产品的纯度优于正加料,反加料的粗碳酸锰产品中Mn

的含量优于工业级碳酸锰产品的技术指标。

3 全流程工艺和最优条件的研究

经对铜锰渣深度回收有价金属技术工艺条件的试验攻关,综合考虑投资、成本效益和生产现场实际的基础上开展全流程试验研究,确定铜锰渣资源化利用技术的工艺流程为:铜锰渣加氯化铜锰溶液进行浆化、浸出,碳酸锰调节 pH ,选用铁屑置换铜元素生成海绵铜、针铁矿除铁、硫化钠沉淀回收钴金属、碳酸钠沉淀回收锰。并比选确定了各工艺过程最优工艺条件,实现了铜锰渣金属离子的有效回收利用,而且节约成本,便于控制,对铜锰渣的资源综合利用技术的应用提供支持。铜锰渣处理各工艺过程的优化条件如下。

浆化:液固比3~5、反应温度60℃、碳酸锰用量为理论量 0.7 ± 0.05 倍、反应时间3.5h。

溶解、调节 pH :终点 $\text{pH}=2.5\sim 3.0$ 。

铁粉除铜:铁粉用量为理论量的1.0倍、 $\text{pH}=3.0\sim 3.5$ 、反应时间1.0h、海绵铜 $\geq 70\%$ 。

针铁矿除铁:氯酸钠溶液(120g/L)投加量为理论量的1.2倍、反应温度70℃、反应时间1.5h、 $\text{pH}=2.5$ 。

硫化钠除钴:硫化钠溶液,投加量为理论量的2.5倍、反应温度70℃、反应时间2.5h、 $\text{pH}=3\sim 4$ 、 $\text{CoS}\geq 18\%$ 。

碳酸钠除锰:碳酸钠用量为理论量的1.2倍、温度70℃、反应时间1.5h、 $\text{pH}=7\sim 8$ 、 $\text{MnCO}_3\geq 40\%$ 。

4 中试试验的主要指标和结果分析

为验证工艺条件的稳定性和评估铜锰渣深度回收有价金属工艺过程的技术经济指标,项目组连续开展两个月中试试验。共投入铜锰渣46批次,其中总铜、总钴和总锰的质量测算分别为12.25、1.06及29.17t,共产出21批次海绵铜11.70t、硫化钴矿0.91t及19批次碳酸锰21.74t。产出的20批次废渣中含铜、钴和锰含量均小于标准(含钴 $\leq 0.5\%$,含铜 $\leq 0.5\%$),并经浸出毒性测试,废渣中毒性物质含量均未超出《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)限定值。此外,中试确定了铜锰渣资源化利用工艺过程的条件及技术控制指标见表5、表6。

表5 产品化学成分含量及收率控制

Table 5 Control of content and yield of chemical components in products

名称	Cu	Fe	Co	Mn	Cl	Zn	Ca
海绵铜/%	80.00	10.0	0.2	0.5	0.50	—	—
硫化钴矿/%	0.5	0.5	18	5.0	0.05	20	—
碳酸锰/%	0.1	0.1	—	>30	0.05	0.1	0.1
废水	废水中铜、钴、锰金属均小于0.01 g/L,达到废水污染物指标≤0.01 g/L要求						
废气	尾气经收集经尾气处理系统处理后达标排放						
废渣/%	0.064	2.897	0.091	1.924	—	—	—
直收率/%	95.51	—	85.85	74.53	—	—	80

表6 各工艺过程的优化条件及工序技术控制

Table 6 Optimization conditions of each technological process and technological control of process

工序名称	主要反应料液	温度/℃	pH控制	流量控制	其他条件控制
浆化	废水、铜锰渣	30	无	按一定比例加渣和废水控制固液比	液固比 3.0 ~ 3.5, 搅拌 30 min
碱吸收	配置后 5 mol/L 液碱	30	吸收塔储槽液碱 pH = 11 时,需换碱	无	每小时巡检并检测塔内 pH
浸出	氯化铜锰液、铜锰渣浆料、浓硫酸、碳酸钠	60~70	还原时 pH = 1.0, 反应终点 pH = 1.5~3.0	铜锰液 10 m ³ /h, 加硫酸 1.75 + 0.8 m ³ , 加碳酸钠约 1.7 t	加铜锰液和硫酸时控制速度,防止气泡过多;控制好还原终点
置换除铜	除钙后液、还原铁粉	30	无	还原铁粉量 = 除钙后液中铜含量 × 体积 × 1.1	加铁粉时间 ~ 3 h, 反应终点的控制及检测
氧化	除铜后液、氯酸钠	70	初始调 pH = 0.8~1.0	硫酸钠重量 = 除铜后液中铁含量 × 体积 × 0.4	搅拌 30 min, 氧化后液 Fe ²⁺ < 0.1 g/L
除铁	氧化后液、5 mol/L 氢氧化钠	80~85	底水和过程控制 pH = 2.0~2.5, 终点控制 pH = 3.0 左右	氧化后液流量 ~ 6 m ³ /h, 氢氧化钠流量 ~ 750 L/h	反应釜近满时停止加氧化后液,加氢氧化钠调 pH = 3.0, 再搅拌 15 min
沉钴	除铁后液、硫化钠溶液	70~80	控制反应釜内 pH = 3.0~3.5, 终点控制 pH = 4.0 左右	硫化钠流量 ~ 600 L/h, 除铁后液流量 ~ 6 m ³ /h	反应釜近满时停止加除铁后液,加硫化钠调 pH = 4.0, 再搅拌 30 min
沉锰	除钴后液、固体碳酸钠	70~80	pH = 8.0~8.5	缓慢加入碳酸钠	碳酸钠加入时间 ~ 3 h, 碳酸钠加完后保温陈化搅拌 1 h
压滤	反应釜各浆料	无	洗涤时进 60 °C 热水	注意滤液和洗水分开排放	卸渣操作时两人协调作业,检查滤液罐是否满液,防止冒槽、跑滤

铜锰渣资源化利用中试试验结果表明:

1)按中试工艺可实现氯化铜锰液和铜锰渣的有价金属资源化,将铜锰液和铜锰渣的铜、钴、锰有效分离。其中,铜制成海绵铜粉,钴制成硫化钴精矿,锰制成碳酸锰,做为冶炼精加工行业的原料。中试生产产生的废渣、废气、废水达到标准要求。

2)中试试验发现了海绵铜产品的质量波动,主要是操作不熟练,对工艺条件控制不到位,特别是在工艺设备方面未发现并及时处理压滤机固液分离过程中的穿滤透滤现象,致使海绵铜品质未能完全达到预期目标,在今后工艺控制方面可关注解决。

3)工艺路线和技术参数达到设计要求,产出的产品质量和金属回收率达到设计要求,铜锰渣由危险废物转变为一般工业固体废物,去除毒性危害元素,有价金属资源化实现产品制备,实现了废渣的减量化、资源化和无害化。

5 结论

1)采用碳酸锰替代碳酸钠选择性沉淀氯化铜锰液中的 Cu²⁺,确保了富铜渣高效的液固分离,解决了碳酸盐沉淀铜过程中液固分离的技术瓶颈,为其工业应用奠定基础。

2)采用铁粉置换除铜技术,实现了溶液中 Cu^{2+} 的还原富集回收。

3)利用Cu、Mn、Zn、Co等不同金属的氧化还原电位差,使用不同沉淀剂或还原剂分离回收金属。其中,铜直收率为95.5%(大于90%),海绵铜产品铜含量80%(大于70%);钴直收率85.75%(大于80%),硫化钴返洗后钴含量85.85%(大于50%);锰直收率74.53%,制备出合格的碳酸锰产品。

4)铜锰渣湿法深度提取有价金属的最优工艺路线和工艺控制条件:铜锰渣浆化工序温度控制 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、液固比 $3.0\sim 3.5$ 、搅拌时间 30 min ;碳酸锰浸出工序温度控制 $60\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、用量为理论量的 0.7 ± 0.05 倍、反应时间 3.5 h ;富集铜工序温度控制 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、液固比 1 、反应时间 3 h ;回收钴工序温度控制 $70\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、pH控制在 $3.0\sim 3.5$ 、搅拌时间 30 min ;回收锰工序温度控制 $70\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、pH控制在 $8.0\sim 8.5$ 、搅拌时间 60 min 。

参考文献

- [1] 石军. 循环经济助力产业转型升级[J]. 中国经贸导刊, 2014(34):8-9.
SHI J. Circular economy facilitates industrial transformation and upgrading[J]. China Economic & Trade, 2014(34): 8-9.
- [2] 鲁玉宝,孙天娇,赵明山朗,等. 从“祖国的金娃娃”到“东方普罗旺斯”的华丽转变——改革开放四十年以来金昌地区辉煌成就调查[J]. 中国市场, 2020(3):38-39,43.
LU Y B, SUN T J, ZHAO M S L, et al. The magnificent transformation from “the golden doll of the motherland” to “the Oriental Provence”: A survey of the glorious achievements of Jinchang since the reform and opening-up four decades ago[J]. China Market, 2020(3):38-39,43.
- [3] 范连勇,徐斌,金倬敏,等. 一种钴冶金废料中提取有价金属的方法:CN201710265461.5[P]. 2017-08-18.
FAN L Y, XU B, JIN Z M, et al. The invention relates to a method for extracting valuable metal from cobalt metallurgical waste: CN201710265461. 5 [P]. 2017-08-17.
- [4] 李良彬,刘超,彭伟文,等. 一种利用硫化铜渣回收制备三元前驱体材料的方法:CN201811527889.3[P]. 2019-03-29.
LI L B, LIU C, PENG W W, et al. The invention relates to a method for preparing ternary precursor material by recovering copper sulfide slag: CN201811527889. 3[P]. 2019-03-29.
- [5] 周康根,梁春盛,彭长宏. 一种氯化铜锰溶液中全组分回收利用的方法:CN201610298841.4[P]. 2017-10-24.
ZHOU K G, LIANG C S, PENG C H. A method for recovery and utilization of all components in copper-manganese chloride solution: CN201610298841. 4 [P]. 2017-10-24.
- [6] 赵中伟,黄少波,霍广生,等. 复杂镍浸出液萃取净化的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2010(1):5-8.
ZHAO Z W, HUANG S B, HUO G S, et al. Purification of nickel leaching solution by solvent extraction [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2010(1):5-8.
- [7] 李林涛. 有色金属冶炼废渣中的有价金属可回收技术探讨[J]. 世界有色金属, 2019(19):9,12.
LI L T. Discussion on the recovery technology of valuable metals from smelting waste residue of nonferrous metals[J]. World Nonferrous Metals, 2019(19):9,12.
- [8] 王湘月,周晓君,阳春华. 不确定条件下的湿法炼锌除铜过程机会约束优化控制[J]. 化工学报, 2020, 71(3): 1226-1233.
WANG X Y, ZHOU X J, YANG C H. Chance constrained optimization for copper removal process under uncertainty in zinc hydrometallurgy[J]. CIESC Journal, 2020, 71(3):1226-1233.
- [9] 陈松,安然,李继洲,等. 镍精矿氯气浸出液净化除铁工艺[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 2000, 31(5): 419-421.
CHEN S, AN R, LI J Z, et al. The process for removal of iron from chlorine leaching solution of nickel concentrate[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2000, 31(5):419-421.
- [10] 罗能荣,王鹃. 从氯化铜锰液中回收有价金属的生产实践[J]. 有色冶金节能, 2017, 33(2):51-53.
LUO N R, WANG J. Production practice of valuable metal recovery from copper and manganese chloride solution[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2017, 33(2):51-53.