doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.07.005

氧压浸出处理黑铜泥

江城[1,2]

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院,昆明 650093;
2. 紫金矿业集团股份有限公司,福建 龙岩 364204)

摘要:氧压浸出工艺作为一种强化冶金技术,具有技术指标稳定、作业环境良好、生产成本较低的特点,且对黑铜泥中砷浸出效果优于常规氧化酸浸、氧压碱浸。采用氧压浸出工艺处理黑铜泥,探索了硫酸初始浓度、压力、反应温度、液固比、反应时间等对铜、砷浸出的影响。结果表明,在液固比 8 mL/g、硫酸初始浓度 80 g/L、反应温度 120 ℃、氧分压 0.3 MPa、反应时间 2 h 的条件下,铜、砷浸出率分别达到 99.78%、97.08%,其中砷浸出率分别比氧化酸浸、氧化碱浸工艺高出 7.79、9.76 个百分点。氧压浸出是黑铜泥浸出处理工艺的良好选择,适合常规铜冶炼企业技术升级改造。

关键词:黑铜泥;氧压浸出;铜;砷
中图分类号:TF811 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2022)07-0024-06

Treatment of Black Copper Mud by Oxygen Pressure Leaching

JIANG Cheng[1,2]

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Zijin Mining Group Co., Ltd., Longyan 364204, Fujian, China)

Abstract: As an enhanced metallurgical technology, oxygen pressure leaching process has the characteristics of stable technical index, good operating environment and low production cost, and the leaching effect of arsenic from black copper mud is better than conventional oxidation acid leaching and oxygen pressure alkali leaching. Black copper mud was treated by oxygen pressure leaching process, and effects of initial concentration of sulfuric acid, pressure, reaction temperature, L/S, and reaction time on the leaching of copper and arsenic were explored. The results show that when L/S is 8 mL/g, initial concentration of sulfuric acid is 80 g/L, reaction temperature is 120 ℃, partial pressure of oxygen is 0.3 MPa, and reaction time is 2 h, the leaching rate of copper and arsenic is 99.78% and 97.08% respectively, and the leaching rate of arsenic is 7.79 and 9.76 percent points higher than that of oxidation acid leaching and oxidation alkali leaching, respectively. Oxygen pressure leaching is a good choice of black copper mud leaching process and suitable for upgrading of conventional copper smelting enterprises.

Key words: black copper mud; oxygen pressure leaching; copper; arsenic

随着火法熔炼工艺技术日趋成熟、规模效益日趋显现,铜冶炼企业原料竞争也越来越激烈,为提高企业竞争力和市场占有率,杂质含量高且成分复杂的原料被很多铜冶炼企业采购。原料中的砷对电解

收稿日期:2022-02-18
基金项目:福建省自然科学基金资助项目(2019J06028)
作者简介:江城(1975-),男,高级工程师

的影响大[1]。在铜电解精炼生产过程中,粗铜中的砷、锑、铋等杂质会降低电解铜的质量,必须定期对电解液进行净化脱杂,才能确保电解生产的平稳运行[2-3]。净化脱杂过程中形成的黑色泥沙状混合物(黑铜泥)[4-5]富含大部分砷、铋、锑、镍等杂质,如果直接返回铜熔炼系统回收铜,砷、铋、锑、镍等杂质就会在冶炼系统中循环,增加系统脱杂负担,而进入炉渣、烟灰的铋、锑也没有得到有效利用,造成资源浪费[6-7]。

作者调研了国内 11 家主要铜冶炼企业,有 5 家企业所产黑铜泥作为中间物料返回熔炼系统,如河南中原黄金冶炼厂、大冶有色、金川集团、侯马北铜铜业、广西南国铜业等;有 4 家企业所产黑铜泥为外售,如江西铜业贵溪冶炼厂、阳谷祥光铜业、广西金川有色、东营方圆有色;有 2 家企业不产黑铜泥,如铜陵有色采用“酸浸—浓缩结晶”工艺生产五水硫酸铜,结晶后液用于砷滤饼加压浸出,浸出渣与砷滤饼一起加压浸出,最终溶液生产三氧化二砷;北方铜业将需净化处理的电解液泵至矿山用于铜矿石堆浸。从这些铜冶炼企业处理黑铜泥的方式看,黑铜泥返回熔炼系统、直接外售或采用其他工艺进行综合处理,主要与该铜冶炼企业生产工艺及产品市场、所占区域环境等因素有关。但黑铜泥返回熔炼系统,极有可能将造成入炉原料成分不稳定、炉况恶化、炉子处理能力下降等,特别是砷的不断循环富集,影响制酸、电解工序运行成本和阴极铜产品质量,而外售则折价损失较大,影响企业经济效益。

目前,黑铜泥处理工艺主要有火法、半湿法及全湿法三类。外售接收企业主要采用火法处理,一般采用鼓风炉、反射炉,通常与其它烟灰、废料混合进行熔炼,不仅有价金属综合回收率低、劳动条件差,而且因砷挥发而导致二次污染;湿法工艺主要有酸浸法、碱浸法、氧压酸浸法等,常规酸浸法、碱浸法处理黑铜泥,铜、砷浸出难以达到预期效果[8]。

控制一定的温度和氧压情况下,在硫酸溶液介质中,以氧气为氧化剂,采用氧压酸浸工艺处理黑铜泥,铜、砷等进入溶液,而锑、铋等基本不被浸出并在浸出渣中富集[9-11]。氧压酸浸法作为一种强化冶金技术,克服了传统冶炼工艺浸出率低、作业环境差等缺点,具有高分离效率、低成本、作业环境良好的优点[12]。本文分别考察了硫酸初始浓度、反应温度、氧分压、反应时间、液固比等对铜、砷浸出效果的影响。

1　试验部分

1.1　试验原料

黑铜泥取自福建某冶炼厂,成分检测分析结果见表 1。黑铜泥主要成分为铜、砷,此外还有金、银、硫、锑、铋等其它成分。XRD 分析结果见图 1,黑铜泥中铜主要成分以 Cu_3As、Cu_5As_2 等形式存在。

表 1　黑铜泥主要成分

Table 1　Components of black copper mud　　/%

成分	Au*	Ag*	Cu	有效 S	As	Sb	Bi	Pb	Fe	其它
含量	3.09	8.34	52.30	2.30	26.82	2.40	3.53	1.69	0.062	6.87

注:* 单位为 g/t

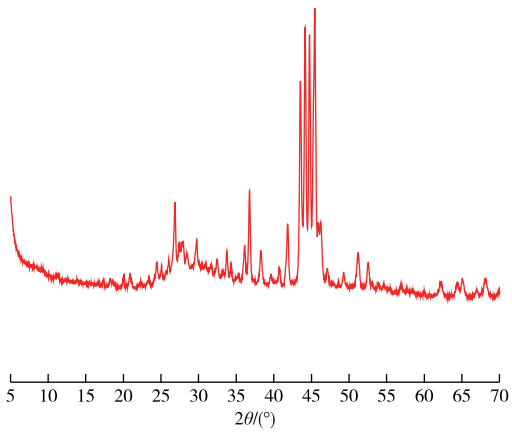

图 1　黑铜泥的 XRD 谱

Fig. 1　XRD pattern of black copper mud

取黑铜泥按液固比 3(体积质量比,mL/g,下同)加入清水浸泡,浸泡液 pH 约为 2.5,硫酸浓度为 0.2 g/L,浸出液中铜、砷含量分别为 1.36 g/L、61.48 mg/L。清水浸泡工艺酸度低、温度低,导致铜、砷浸出时间久,速度慢,效率低下,且浸出效果差。

取适量黑铜泥进行筛分,并分析不同粒级筛分物种铜、砷含量情况,结果见表 2。从表 2 可知,黑铜泥中粒径+104 μm 的部分样品,含铜达 90%以上,主要为铜粒子,夹带有少量的砷化铜,砷含量不足 5%,可直接返回转炉系统;粒径-104 μm 部分样品中,铜、砷含量均约为 42%,且该粒级样品量占比高达 87%,是黑铜泥脱砷回收铜的重点研究方向。

表 2 黑铜泥不同粒级粒度铜砷含量

Table 2 Distribution of copper and arsenic content in black copper mud with different particle sizes

粒径/μm	粒度分布/%		不同粒级铜砷含量/%	
	单个	累计	铜	砷
+2 000	9.87	9.87	90.22	4.07
−2 000+104	3.02	12.89	91.77	3.34
−104	87.11	100.0	42.02	42.95

1.2 试剂与设备

主要试剂:分析纯硫酸,浓度≥96.0%。主要设备:GSHA-2 型反应釜。

2 试验原理及方法

2.1 试验原理

一定的温度和氧压下,黑铜泥中的铜、砷在硫酸介质中被氧气氧化,形成 Cu^{2+} 和 AsO_4^{3-} 进入溶液,铋、锑富集在浸出渣中[9-11]。

$$O_2(g)=2[O] \quad (1)$$

$$2As+3[O]+H_2O=2HAsO_2 \quad (2)$$

$$Cu+[O]+H_2SO_4=CuSO_4+H_2O \quad (3)$$

$$HAsO_2+[O]+H_2O=H_3AsO_4 \quad (4)$$

$$Cu_xAs_y+(1.5y+x)[O]+xH_2SO_4+(0.5y-x)H_2O=xCuSO_4+yHAsO_2 \quad (5)$$

$$Cu+H_3AsO_4+H_2SO_4=HAsO_2+CuSO_4+2H_2O \quad (6)$$

2.2 试验方法

将一定量的黑铜泥置于反应釜中,按一定液固体积质量比加入硫酸溶液调浆,间歇充氧、升温,达到设定温度后,机械搅拌至反应时间,结束反应真空过滤,浸出渣用水淋洗致中性后烘干,称重送样检测铜、砷,分析铜、砷浸出效果。

3 结果与讨论

3.1 氧化酸浸、氧化碱浸常规浸出试验

取适量黑铜泥分别进行常规氧化酸浸、氧化碱浸试验,试验条件如下。

常规氧化酸浸:液固比 10、硫酸初始浓度 100 g/L、反应温度 90 ℃、每克黑铜泥 30% H_2O_2 加入比例 1 mL(分 6 次加入,每次间隔 10 min 左右)、反应时间 3 h。

氧化碱浸:液固比 10、氢氧化钠初始浓度 1.5 mol/L(60 g/L)、反应温度 90 ℃、每克黑铜泥 30% H_2O_2 加入比例 1 mL(分 6 次加入,每次间隔 10 min左右)、反应时间 3 h。

从表 3 可知,常规氧化酸浸、氧化碱浸砷浸出率均约 90%,具有较好的浸出效果,但浸出效果仍然没有达到预期,且过氧化氢药剂耗量大,成本高,工业化实施意义不大。

表 3 氧化酸浸、氧化碱浸常规浸出试验结果

Table 3 Test results of oxidation acid leaching and oxidation alkali leaching

处理工艺	渣率/%	渣品位/%		浸出率/%		残余/(g·L^{-1})	
		铜	砷	铜	砷	H_2SO_4	NaOH
氧化酸浸	6.27	56.86	45.82	93.18	89.29	33.86	—
氧化碱浸	63.20	82.03	5.38	0.87	87.32	—	35.61

3.2 氧压浸出工艺

3.2.1 硫酸初始浓度对铜砷浸出效果的影响

试验条件:取 100 g 黑铜泥,液固比 10,硫酸初始浓度分别为 40、60、80、100、120 g/L,氧分压 0.4 MPa,反应温度 130 ℃,反应时间 3 h,浸出结果如图 2 所示。从图 2 可知,随着硫酸初始浓度的增加,黑铜泥铜、砷浸出率呈明显上升趋势,当硫酸初始浓度达到 80 g/L 时,铜、砷浸出率分别达到 99.5%、96.5%,继续提升硫酸初始浓度,铜、砷浸出率变化不大,硫酸浓度越高,对设备要求加大,同时增加药剂成本,综合考虑硫酸初始浓度以 80 g/L 为宜。

3.2.2 氧分压对铜砷浸出效果的影响

试验条件:取 100 g 黑铜泥,液固比 10,硫酸初始浓度 80 g/L,氧分压分别为 0.25、0.3、0.35、0.4、0.45 MPa,反应温度 130 ℃,达到条件下反应时间3 h,结果如图 3 所示。从图 3 可知,黑铜泥氧压浸出是耗氧工艺,增大氧分压有利于反应进行,随着氧分压的增加,黑铜泥铜、砷浸出率有所提升,当氧分压达到 0.3 MPa 时,铜、砷浸出率已分别达 99.76%、97.51%,继续提升氧分压对铜、砷浸出影响不大,基于设备及安全因素考虑,氧分压设为 0.3 MPa。

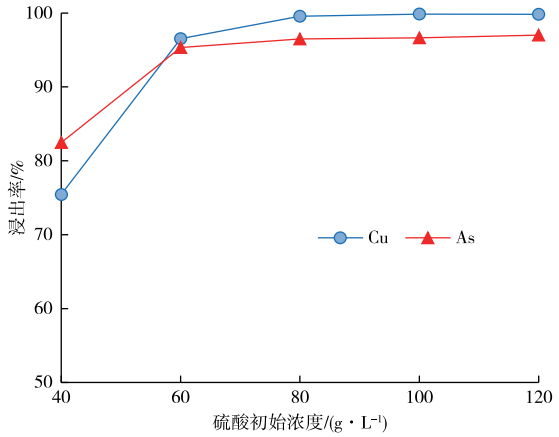

图 2　硫酸初始浓度对铜砷浸出的影响

Fig. 2　Effects of initial concentration of sulfuric acid on leaching of copper and arsenic

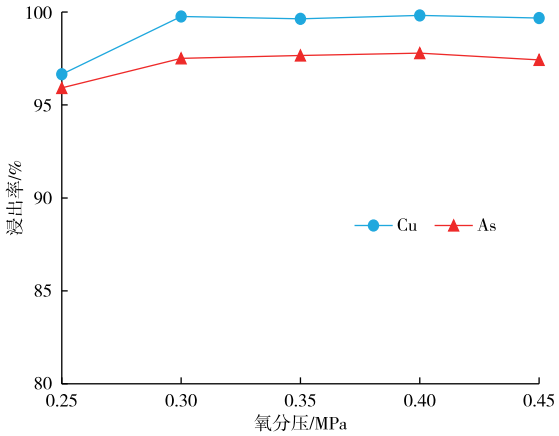

图 3　氧分压对铜砷浸出的影响

Fig. 3　Effects of oxygen partial pressure on leaching of copper and arsenic

3.2.3　反应温度对铜砷浸出效果的影响

试验条件:取 100 g 黑铜泥,液固比 10,硫酸初始浓度 80 g/L,氧分压 0.3 MPa,反应温度分别为 110、115、120、125、130 ℃,达到条件下反应时间 3 h,结果如图 4 所示。从图 4 可知,随着反应温度的升高,黑铜泥铜、砷浸出率明显上升,当反应温度达到 120 ℃时,铜、砷浸出率已分别达 99.76%、97.71%。温度的升高促进 H_2AsO_2 的溶解,有利于反应方程式(4)、(5)向正向反应移动,有利于黑铜泥浸出,但当温度提升到一定程度后,黑铜泥溶解受温度影响较小,铜、砷浸出效果变化不大。因此,反应温度定为 120 ℃。

3.2.4　反应时间对铜砷浸出效果的影响

试验条件:取 100 g 黑铜泥,液固比 10,硫酸初始浓度 80 g/L,氧分压 0.3 MPa,反应温度 120 ℃,

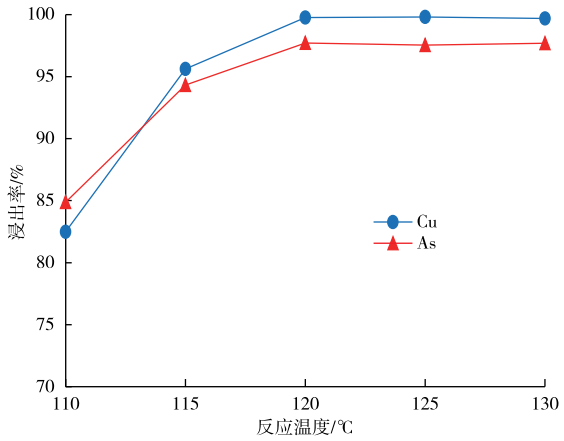

图 4　反应温度对铜砷浸出的影响

Fig. 4　Effects of reaction temperature on leaching of copper and arsenic

达到条件下反应时间分别为 1、1.5、2、2.5、3 h,结果如图 5 所示。从图 5 可知,随着反应时间的延长,黑铜泥铜、砷浸出率上升,当反应时间达到 2 h 时,铜、砷浸出率已分别达 99.38%、97.55%以上,继续延长反应时间,铜砷浸出率变化,表明反应基本完全。综合成本及效率,反应时间 2 h 较为适宜。

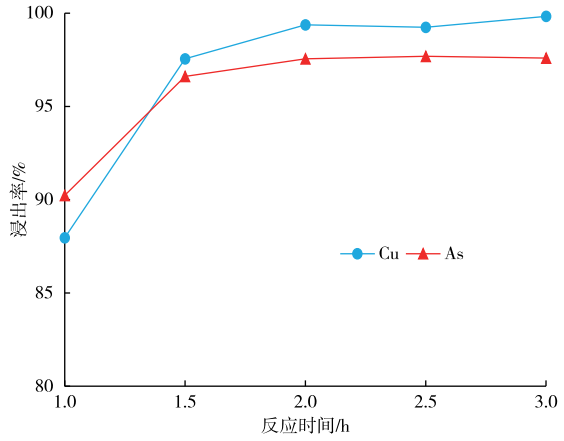

图 5　反应时间对铜砷浸出的影响

Fig. 5　Effects of reaction time on leaching of copper and arsenic

3.2.5　液固比对铜砷浸出效果的影响

试验条件:取 100 g 黑铜泥,液固比分别为 6、7、8、9、10,硫酸初始浓度 80 g/L,氧分压 0.3 MPa,反应温度 120 ℃,达到条件下反应时间 2 h,结果如图 6 所示。从图 6 可知,随着液固比的增加,黑铜泥铜、砷浸出率上升,当液固比达到 8 时,铜、砷浸出率已分别达 98.83%、97.02%以上,提高液固比主要是降低溶液中反应产物浓度,促使反应正向发生,当液固比达到一定程度时,反应趋于平衡,继续加大液

固比,对铜砷浸出效果影响不大。因此,液固比以 8 为宜。

3.2.6 综合条件试验

在上述单因素试验基础上,开展黑铜泥氧压浸出工艺综合试验,试验条件为:液固比 8、硫酸初始浓度 80 g/L、氧分压 0.3 MPa、反应温度 120 ℃、达到条件下反应时间 2 h,结果如表 4 所示。从表 4 可知,在最佳工艺参数条件下,黑铜泥采用氧压酸浸工艺,铜砷浸出率分别达 99.78%、97.08%,浸出渣含铜、砷分别降为 1.40%和 9.30%。其中砷浸出率分别比氧化酸浸、氧化碱浸工艺高出约 7.79、9.76 个百分点,浸出效果良好;同时,浸出渣中锑、铋品位分别为 15.32%、19.83%,较黑铜泥富集了 6.38 和 5.62 倍,为有价元素锑、铋的回收创造条件。

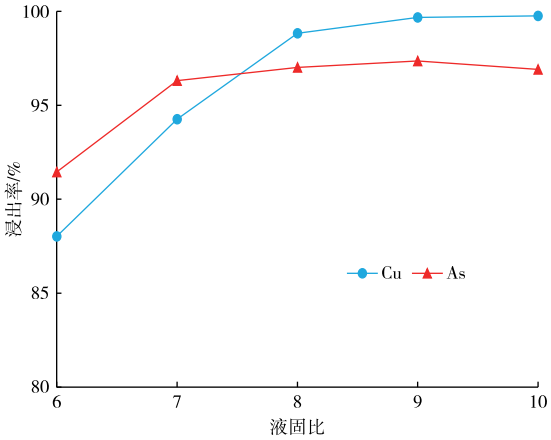

图 6 液固比对铜砷浸出的影响

Fig. 6 Effects of L/S on leaching of copper and arsenic

表 4 黑铜泥氧压酸浸综合试验结果

Table 4 Comprehensive test results of oxygen pressure acid leaching of black copper slime /%

试验	渣率	渣含量		浸出率	
		Cu	As	Cu	As
平行-1	8.39	1.38	9.31	99.78	97.09
平行-2	8.45	1.41	9.29	99.77	97.07
平均值	8.42	1.395	9.30	99.775	97.08

4 结论

1)福建某冶炼厂黑铜泥采用氧化酸浸、氧化碱浸等常规工艺处理,铜、砷难以取得较好的浸出效果。采用氧压酸浸强化浸出处理该黑铜泥是可行的,浸出效果较好。

2)氧压酸浸最佳条件为:液固比 8 mL/g、硫酸初始浓度 80 g/L、氧分压 0.3 MPa、反应温度 120 ℃、反应时间 2 h,铜、砷浸出率分别达 99.78%、97.08%,其中砷浸出率分别比氧化酸浸、氧化碱浸工艺高出 7.79、9.76 个百分点;浸出渣中锑、铋品位分别为 15.32%、19.83%,较黑铜泥富集了 6.38 和 5.62 倍,为有价元素锑、铋的回收创造条件。

3)氧压浸出作为一种强化冶金技术,为黑铜泥浸出回收有价金属提供了一种新选择、新思路,适合常规铜冶炼企业技术优化升级改造。

参考文献

[1] 胡深,张勤,刘海鹏,等. 铜冶炼过程中烟尘脱砷方法研究进展[J]. 中国资源综合利用,2021,39(1):106-109,127.
HU S,ZHANG Q,LIU H P,et al. Research progress in the process of arsenic removal in copper smelting process[J]. China Resources Comprehensive Utilization,2021,39(1):106-109,127.

[2] 倪志聪,陈丽杰,张喆秋,等. 铜电解液中主要杂质净化脱除研究现状[J]. 湿法冶金,2018,37(5):337-341.
NI Z C,CHEN L J,ZHANG Z Q,et al. Research progress on removal of major impurities in copper electrolyte[J]. Hydrometallurgy,2018,37(5):337-341.

[3] 王胜,申莹莹,王玉棉,等. 黑铜泥浸出工艺研究[J]. 有色金属工程,2018,8(3):78-81.
WANG S,SHEN Y Y,WANG Y M,et al. Study on leaching process of black copper sludge[J]. Nonferrous Metals Engineering,2018,8(3):78-81.

[4] 王玉棉,周兴,黄雁,等. 黑铜泥酸性浸出及铜砷分离研究[J]. 兰州理工大学学报,2011,37(6):19-22.
WANG Y M,ZHOU X,HUANG Y,et al. Research on acid leaching of black copper sludges and separation of copper and arsenic[J]. Journal of Lanzhou University of Technology,2011,37(6):19-22.

[5] 朱祖泽,贺家齐. 现代铜冶金学[M]. 北京:科学出版社,2003:565-570.
ZHU Z Z,HE J Q. Modern copper metallurgy[M]. Beijing:Science Press,2003:565-570.

[6] 张春生,刘刚. 硫化锌加压浸出工艺在湿法冶金中的设计运用[J]. 有色金属设计,2009(4):49-57.
ZHANG C S,LIU G. Design application of zinc sulfide

pressure leaching process in hydrometallurgy [J]. Nonferrous Metals Design,2009(4):49-57.

[7] 王吉坤,冯桂林.铜阳极泥预处理连续加压酸浸工艺开发研究[J].中国工程科学,2009,11(5):18-22,30.
WANG J K,FENG G L,Research and development of the continuous pressure acid leaching technology for the pretreatment of copper anode slime[J]. Engineering Science,2009,11(5):18-22,30.

[8] 贺山明,王晓明,徐志峰,等.黑铜泥氢氧化钠氧压碱浸脱砷研究[J].矿冶工程,2017,37(2):94-97.
HE S M,WANG X M,XU Z F,et al. Removing arsenic from black copper slime with sodium hydroxide medium by oxygen pressure alkaline leaching process[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2017,37(2):94-97.

[9] 徐志峰,李强,王成彦.复杂硫化铜矿热活化加压浸出工艺[J].中国有色金属学报,2010,20(12):2413-2418.
XU Z F,LI Q,WANG C Y,et al. Heat activation pretreatment and pressure leaching of complex copper sulfide ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2010,20(12):2413-2418.

[10] 汪胜东,蒋训雄,蒋开喜,等.富钴结壳湿法冶金工艺中硫化渣的加压浸出[J].有色金属(冶炼部分),2006(1):17-19.
WANG S D,JIANG X X,JIANG K X,et al. Study on sulfurized residue from cobalt-crust by acid leaching under pressure [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2006(1):17-19.

[11] 王海北,蒋开喜,邱定蕃,等.国内外硫化铜矿湿法冶金发展现状[J].有色金属,2003,55(4):101-104.
WANG H B,JIANG K X,QIU D F,et al. Status of hydrometallurgical development on copper sulfide ores[J]. Nonferrous Metals,2003,55(4):101-104.

[12] 刘永平.黑铜泥氧压浸出工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2015(12):13-16.
LIU Y P,Technical study on oxygen pressure acid leaching of black copper mud[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2015(12):13-16.

(上接第 13 页)

LI F,TANG Q M,YANG Q H,et al. Influence factors on stability of copper extractant[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2016(9):10-12.

[20] 代宗.难处理氧化铜矿酸浸-萃取-电积工艺研究[D].昆明:昆明理工大学,2019.
DAI Z. Study on acid leaching extraction electrowinning process of refractory oxidized copper ore[D]. Kunming:Kunming University of Science and Technology,2019.

[21] 陈正奎.铜电解沉积过程中阴极过电位影响因素研究进展[J].湖南有色金属,2015,31(5):33-37.
CHEN Z K. Progress in factors study affecting deposition overpotential during copper electrolysis[J]. Hunan Nonferrous Metals,2015,31(5):33-37.

[22] 方亚超,潘明熙,黄惠,等.铜电解沉积过程中添加剂的影响研究现状及展望[J].矿冶,2021,30(5):61-69.
FANG Y C,PAN M X,HUANG H,et al. Current situation and prospect of additives in copper electrolysis deposition process[J]. Mining and Metallurgy,2021,30(5):61-69.