

# 铜冶炼渣硫酸浸出回收铜试验研究

孙建军, 黄自力, 杨 蕖, 刘玉飞, 焦成鹏

(武汉科技大学冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081)

**摘要:**以硫酸溶液为浸出剂,采用常压氧化浸出法处理铜冶炼渣以回收渣中有价金属铜。考察了浸出温度,浸出时间,硫酸浓度,浸出液固比,氧化剂(双氧水)添加量对铜浸出率的影响。试验结果表明:在未加入氧化剂时,主要发生的是铜氧化物的简单酸溶反应,硫化铜几乎不溶于浸出液,因此铜浸出率很低;而随着氧化剂添加量的增加硫化铜被氧化浸出,因此铜浸出率增加很明显。此外,铜浸出率随着浸出温度,浸出时间和浸出液固比的增大而增大。浸出过程最佳的条件为:浸出温度 70℃,时间 180 min,硫酸浓度 2 mol/L,液固比 8:1,氧化剂(双氧水)添加量 400 mL/kg。铜浸出率可达到 91.2%。通过对浸出渣 XRD 和 SEM-EDS 分析可得浸出渣中主要的矿物为磁铁矿。在磁场为 2T 的条件下,浸出渣磁选可以得到品位 53.15% 的铁精矿。

**关键词:**铜冶炼渣;硫酸浸出;氧化浸出

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.06.022

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)06-0102-06

铜是人类社会进步不可或缺的材料<sup>[1]</sup>,目前随着社会经济的发展,高品位铜矿石日益贫乏,迫使人们更加重视铜渣中铜资源的回收利用<sup>[2]</sup>。我国是世界上主要的铜生产国,火法炼铜占铜生产的 95% 以上,火法炼铜每生产 1 t 铜平均产渣 2~3 t。2013 年我国生产铜渣 1500 万 t,铜渣堆存量已经超过 5000 万 t<sup>[3]</sup>,其中含有 50 多万 t 铜和相当数量的贵金属和稀有金属<sup>[4]</sup>。铜渣的大量堆存,一方面占用大量土地,造成资源浪费;另一方面渣中大量重金属离子及其它有害元素将在环境中大量堆积对堆放土壤及水体产生较大危害<sup>[5]</sup>。因此铜渣的资源化处理势在必行。

目前,铜冶炼渣的综合利用研究取得了很大的进展<sup>[6-11]</sup>。铜渣的处理方法主要有氨浸法<sup>[12]</sup>,浮选法<sup>[13]</sup>,硫酸浸出法<sup>[14-15]</sup>,细菌浸出法<sup>[16]</sup>,离析分选法<sup>[17]</sup>,火法贫化法<sup>[18]</sup>等。火法贫化主要采用鼓风机、反射炉、电炉、真空炉等贫化设备<sup>[19]</sup>,依靠夹杂铜与渣的密度差使其沉降并回收,从而降低渣中的

含铜量<sup>[20]</sup>;缺点是耗能大,成本高,弃渣含铜量依旧很高,其中部分渣的铜品位远大于开采的铜原矿品位。细菌浸出法技术尚不成熟,难以在短时间内获得实效,不易于实现工业化运用。硫酸浸出法具有设备简单,耗能低,浸出渣含铜量低,技术成熟,部分浸出酸重复使用的特点,而且硫酸是火法炼铜的产物,来源广泛。因此本试验采用硫酸浸出法处理铜冶炼渣,为实现该类铜渣中铜的资源化回收提供基础数据和理论指导。

## 1 试 验

### 1.1 试验原料及分析

某铜冶炼厂冶炼渣种类较多,铜的存在形式复杂,有用矿物中人造次生矿物含量较高,有用铜矿物与脉石矿物嵌布复杂且分散度高,外观呈球形,中空易碎,表面呈黑色和灰黑色。由于存放时间较长,铜渣中的部分硫化铜发生了氧化。

铜渣 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析结果见表 1,X 射线衍射分析(XRD)结果见图 1。由图 1 可知

收稿日期:2016-05-19

基金项目:国家自然科学基金(51272188)资助

作者简介:孙建军(1989-),男,硕士。

通讯作者:黄自力(1965-),男,博士,教授,主要从事矿物加工与资源综合利用研究,huangzili0424@sina.com,13697322175。

渣中主要物相为铁橄榄石和磁铁矿。由于渣中铜含量较少 XRD 无法检测,通过光学显微镜进一步分析渣中铜物相组成,结果表明该铜渣中硫化铜占有率为 68.80%,氧化铜占有率为 15.63%,金属铜占有率为 15.57%。由偏光显微镜发现渣中部分铜矿物被铁橄榄石包裹,铁橄榄石包裹体结构见图 2,铜渣 SEM 图片见图 3。

表 1 铜冶炼渣荧光光谱分析/%

Table 1 XRF analysis of copper smelting slag

Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Sn	Sb	Mo
1.060	36.410	0.008	0.867	1.711	0.188	0.145	0.080
S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
1.821	0.149	25.431	3.756	2.501	4.002	1.110	0.484

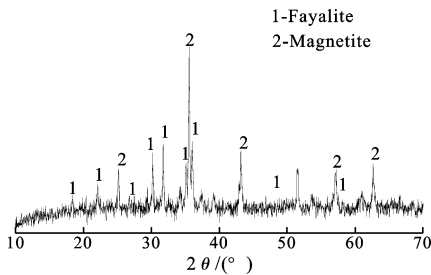


图 1 铜渣 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of copper smelting slag

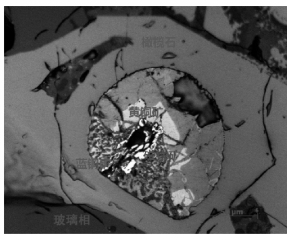


图 2 铁橄榄石包裹体结构

Fig. 2 Fayalite inclusion structure

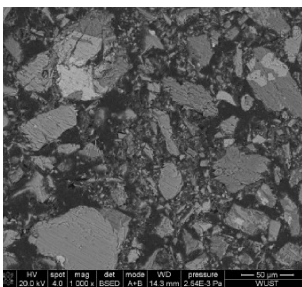


图 3 铜渣 SEM

Fig. 3 SEM picture of copper slag

## 1.2 试验仪器,试剂和工艺流程

仪器: Mastersizer2000 激光粒度仪, X 射线衍射仪(XRD), X 射线荧光光谱分析仪(XRF), JSM-6610 扫描电子显微镜, Nikon LV100 POL 型偏反光显微镜, XZM-100 振动磨样机, JJ-1 大功率电动搅拌器, HH-2 数显恒温水浴锅, 三口烧瓶, XTLZ-Φ260 真空过滤机, 101 型电热鼓风干燥箱。

药剂: 硫酸和双氧水均为国产分析纯。

试验的工艺流程见图 4。铜冶炼渣破碎、磨矿至一定细度,放入三口烧瓶中并加入一定体积的硫酸溶液,由大功率电动机械搅拌器控制其搅拌速度。当水浴温度达到浸出温度后,将三口烧瓶放入水浴锅中开始浸出。浸出结束后使用磁选机和真空过滤机固液分离。

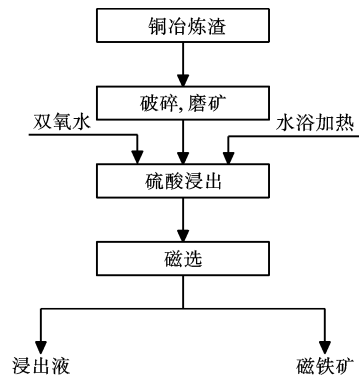


图 4 铜冶炼渣硫酸浸出流程

Fig. 4 Flow chart of sulfuric acid leaching of copper smelting slag

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 铜渣粒度对铜浸出率的影响

铜渣粒度对铜浸出率有较大的影响。铜矿物的颗粒越小,其表面积就越大,反应时与浸出剂的接触面积就越大,化学反应速率增加快,浸出达到平衡的时间就越短;铜矿物被铁橄榄石包裹的含量也随着铜渣粒度的减小而降低。但磨矿粒度过细不仅增加生产费用,而且增大矿浆黏度从而增大固液相扩散阻力,影响铜的浸出率。通过试验确定最佳的铜冶炼渣浸出粒度累计分布曲线见图 5。

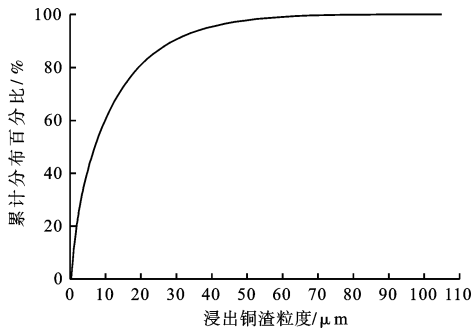


图 5 浸出铜冶炼渣累计粒度分布曲线

Fig. 5 Cumulative particle size distribution curve of leaching copper smelting slag

### 2.2 浸出温度对铜浸出率的影响

温度升高可以加快化学反应速率,增大扩散系数和强化固液相的扩散,同时升高温度还可以提高颗粒表面的活性和增大铜渣中铜组分在浸出液中的溶解度。在浸出时间 150 min,硫酸浓度 2 mol/L,液固比 6 : 1,双氧水 400 mL/kg 的条件下探讨浸出温度对铜浸出率的影响,结果见图 6。

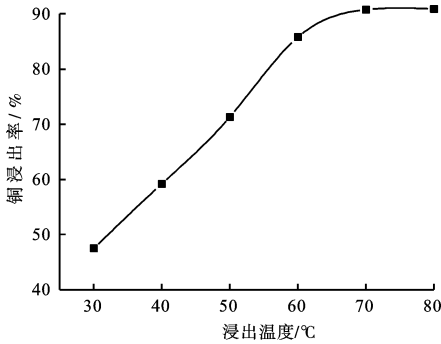


图 6 温度对铜浸出率的影响

Fig. 6 Effect of temperature on the leaching rate of copper

由图 7 可得随着浸出温度的升高,铜浸出率增加较大。浸出温度从 30℃ 升高至 70℃,铜浸出率从 47.5% 增加到 90.8%,因为随着温度的升高强化了固液间的扩散,提高了传质速率,加快了化学反应速率。继续升高浸出温度至 80℃,铜浸出率仅仅升高了 0.1%。综合考虑浸出温度为 70℃。

### 2.3 浸出时间对铜浸出率的影响

浸出时间是影响铜浸出率的重要参数,延长浸出时间可以增加硫酸与铜矿物的反应时间,提高铜

的浸出率,但浸出时间越长生产费用就越高。在浸出温度 70℃,硫酸浓度 2 mol/L,液固比 6 : 1,双氧水 400 mL/kg 的条件下探讨浸出温度对铜浸出率的影响,结果见图 7。

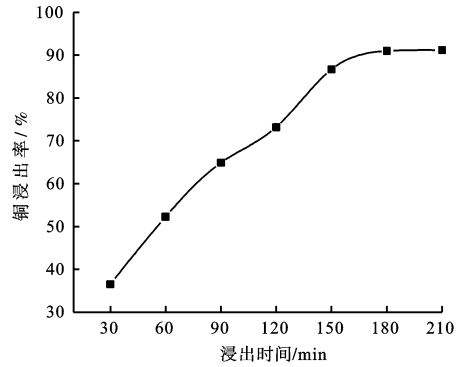


图 7 浸出时间对铜浸出率的影响

Fig. 7 Effect of leaching time on the leaching rate of copper

由图 7 可得随着浸出时间的延长,铜浸出率持续增加。当浸出时间延长至 180 min 时,铜浸出率达到了 91.2%,因为随着浸出时间的延长,铜矿物与硫酸反应的时间也相应增加;继续延长浸出时间至 210 min,铜浸出率仅仅升高了 0.2%,这是因为此时浸出液中的 Cu<sup>2+</sup> 形成了动态平衡。从经济方面考虑最佳的浸出时间为 180 min。

### 2.4 硫酸浓度对铜浸出率的影响

浸出过程中硫酸浓度越大,酸与金属化合物的反应越剧烈,反应速度越快,浸出率也会提高。但硫酸浓度过高不但对设备造成压力,而且酸度越高渣中重金属离子浸出的几率也会增大。在浸出温度为 70℃,时间 180 min,液固比 6 : 1,双氧水 400 mL/kg 的条件下探讨硫酸浓度对铜浸出率的影响,结果见图 8。

由图 8 可得随着硫酸浓度的增加,渣中铜浸出率逐渐增加。因为浸出液中的有效组分与铜渣中含铜组分接触的几率随着硫酸浓度的提高而增大。硫酸浓度从 0.5 mol/L 增加到 2 mol/L 铜浸出率从 54.5% 升高至 90.8%;进一步增加硫酸浓度,铜浸出率变化较小。综合考虑浸出硫酸浓度为 2 mol/L。

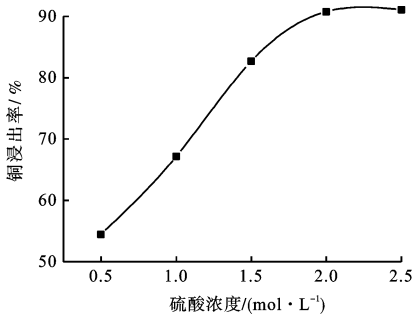


图8 硫酸浓度对铜浸出率的影响

Fig. 8 Effect of sulfuric acid concentration on the leaching rate of copper

## 2.5 浸出液固比对铜浸出率的影响

浸出液固比不但影响浸出剂消耗量而且影响浸出矿浆黏度,从而影响铜浸出率和后续的处理。适当的液固比可以降低矿浆黏度,有利于反应物和生成物的迅速扩散。在浸出温度 70℃,浸时间 180 min,硫酸浓度 2 mol/L,双氧水 400 mL/kg 的条件下探讨浸出液固比对铜浸出率的影响,结果见图 9。

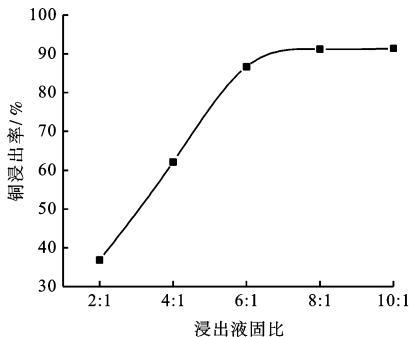


图9 浸出液固比对铜浸出率的影响

Fig. 9 Effect of L/S ratio on the leaching rate of copper

由图 9 可得随着浸出液固比的增大铜浸出率逐渐增加,因为随着浸出液固比的增大,浸出液中不但硫酸含量增加而且矿浆黏度逐渐降低,强化了浸出矿浆中固液相的扩散,有利于铜矿物的浸出。但随着浸出液固比的增大浸出设备容积也要增大,而且液固比增大会增加后续工作负荷。综合考虑浸出液固比为 8 : 1。

## 2.6 双氧水添加量对铜浸出率的影响

由铜冶炼渣的工艺矿物学研究可得渣中含有大

量的硫化铜,在稀硫酸浸出液中硫化铜矿物难以浸出,硫化铜矿的氧化需要一定量的氧化剂,因此在浸出液中加入强氧化剂双氧水。双氧水是一种二元弱酸,具有强氧化性。在浸出过程中添加双氧水还可以减少硅胶的生成,有利于浸出液的后续处理。在浸出温度 70℃,浸出时间 180 min,硫酸浓度 2 mol/L,浸出液固比 8 : 1 的条件下探讨双氧水添加量对铜浸出率的影响,结果见图 10。

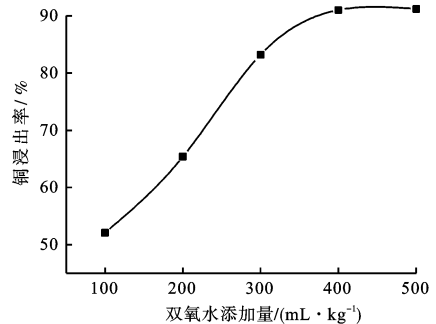


图10 双氧水添加量对铜浸出率的影响

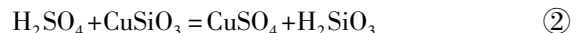
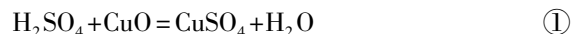
Fig. 10 Effect of the amount of hydrogen peroxide on the leaching rate of copper

由图 10 可得氧化剂添加量对铜浸出率有很大的影响,在试验范围内铜浸出率随着氧化剂添加量的增加而增加。双氧水添加量从 100 mL/kg 增加至 400 mL/kg 时,铜浸出率从 52.1% 逐渐增加到 91.2%,浸出率得到了很大的提高;继续增加双氧水添加量,铜浸出率没有明显的增加。综合考虑双氧水添加量为 400 mL/kg。

## 3 浸出机理和浸出渣分析

### 3.1 浸出机理

渣中铜的氧化态化合物很容易与硫酸发生反应,如①和②所示:

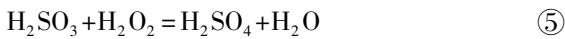
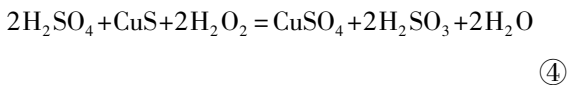


这些反应在常温下即可发生,通过水浴加热法可以加速反应进程和提高铜浸出率。

由图 2 可得渣中部分铜矿物被铁橄榄石包裹,铁橄榄石包裹体的破坏对于提高铜的浸出率具有重要的意义,铁橄榄石与硫酸反应如③所示:



由表 2 可知铜渣中铜主要以硫化铜的形式存在,在不加入氧化剂的情况下,稀硫酸不会与硫化铜反应,导致铜的浸出率低而且浪费大量的酸。双氧水是一种强氧化剂,在浸出过程中促进硫化铜和硫酸反应,双氧水与硫化铜和硫酸的反应如④所示;同时双氧水可以将浸出过程中生成的亚硫酸氧化成硫酸,进一步降低了浸出过程中硫酸的消耗量,反应如⑤所示:



### 3.2 浸出渣 XRD 和 SEM-EDS 分析

浸出后铜冶炼渣中含铜为 0.33%,通过 XRD 分析浸出后渣中主要物相,结果见图 11。比较浸出前后铜冶炼渣的 XRD 图谱可得渣中物相发生了很大的变化。浸出后铜冶炼渣中铁橄榄石消失,渣中主要存在的矿物为磁铁矿。

为了进一步了解浸出渣的性质,通过 SEM-EDS 分析,结果见图 12。

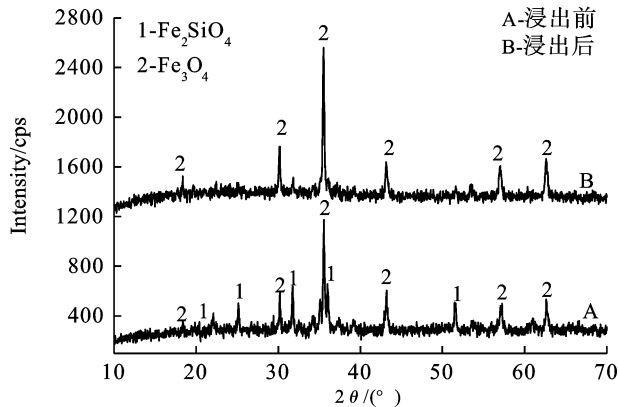


图 11 浸出渣的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD pattern of leaching residue

结合图 11、12 可得渣中铁橄榄石包裹体完全破坏,导致被其包裹的铜矿物暴露在硫酸溶液中,在强氧化剂双氧水的氧化作用下与硫酸反应生成 CuSO<sub>4</sub>,这对于提高铜的浸出率具有积极的意义。由于浸出渣中主要矿物为磁铁矿,通过磁选可以得到品位 53.15% 的铁精矿。

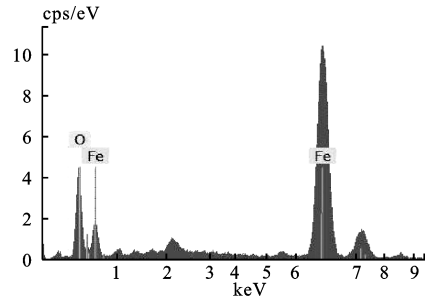
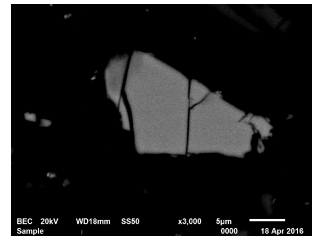


图 12 浸出渣的 SEM-EDS 分析

Fig. 12 SEM-EDS analysis of leaching residue

## 4 结 论

(1)铜渣直接硫酸浸出的最佳条件为浸出温度 70°C,时间 180 min,硫酸浓度 2 mol/L,液固比 8 : 1,双氧水添加量 400 mL/kg,铜浸出率 91.2%。

(2)浸出过程中加入氧化剂(双氧水)对铜的浸出率具有极大的提高。

(3)浸出渣 XRD 和 SEM-EDS 分析可得浸出渣中主要的物相为磁铁矿,通过磁选可得品位 53.15% 的铁精矿。

### 参考文献:

[1]倪冲,赵燕鹏,阮福辉,等. 氨浸法从含砷石灰铁盐渣中回收铜的动力学[J]. 中国有色金属报,2013(6):1769-1774.

[2]陈茂生,朱心明,许燕,等. 除硅铜冶炼水淬渣的硫酸化浸出实验[J]. 材料导报,2014,28(18):86-89.

[3]吴龙,郝以党. 铜渣资源化利用现状及高效化利用探讨[J]. 中国有色冶金,2015,44(2):61-64.

[4]王红梅,刘四清,刘文彪,等. 国内外铜炉渣选矿及提取技术综述[J]. 铜业工程,2006(4):19-22,86.

[5]李磊,胡建杭,魏永刚,等. 铜渣中铜的回收工艺及新技术[J]. 材料导报,2013,27(11):21-26.

[6]G. Liu,R. Zhu. Study of China's current copper slag on the use of resources[J]. Mining and Metallurgy,2008,17(3):59-63.

- [7] W. Sun, C. Chen, H. Tang. Effects and action mechanism of CO<sub>2</sub>-3 on flotation rate of calcite [J]. Journal of China university of Mining and Technology, 2012, 41 (6) : 48-51.
- [8] A. M. Wei. Study on mineral processing technology of copper converter cinder. Mining and Metallurgy, 2004, 13 (1) : 38-41.
- [9] W. Qin, P. Wang, L. Ren, Q. Wei, Z. Peng, Y. Gu. Effect of matching relationship between particles and bubbles on the flotation of fine cassiterite [J]. Journal of China university of Mining and Technology, 2012, 41 (3) : 420-424.
- [10] J. L. Zhang. Analysis tests on copper slag grinding and properties of comprehensive collection influence factors [J]. Gansu Metal; 2010, 32 (1) : 28-33.
- [11] X. H. Liu, G. S. Gai, Y. F. Yang, Z. T. Sui, L. Li, J. X. Fu. Kinetics of the leaching of TiO<sub>2</sub> from Ti-bearing blast furnace slag. Journal of China university of Mining and Technology, 18 (2), (2008), 275-278.
- [12] 程琼, 章晓林, 刘殿文, 等. 某高碱性氧化铜矿常温常压氨浸试验研究 [J]. 湿法冶金, 2006, 25 (2) : 74-77.
- [13] 杨威, 刘有才, 符剑刚, 等. 某高结合率氧化铜渣的浮选试验研究 [J]. 矿冶工程, 2011, 31 (3) : 51-54, 58.
- [14] F. Yin, P. Xing, Q. Li, C. Y. Wang, Z. Wang. Magnetic separation-sulphuric acid leaching of Cu-Co-Fe matte obtained from copper converter slag for recovering Cu and Co [J]. Hydrometallurgy, 2014 (149) : 189-194.
- [15] 刘小平, 刘炳贵. 氧化铜矿搅拌酸浸试验研究 [J]. 矿冶工程, 2004, 24 (6) : 51-52.
- [16] 杨松荣, 邱冠周, 胡岳华, 等. As<sup>3+</sup> 及 As<sup>5+</sup> 对生物氧化过程的影响及其转化过程的探讨 [J]. 国外金属矿选矿, 2003, 40 (1) : 4-7.
- [17] 陈连秀, 刘中华. 难选氧化铜矿离析-浮选试验研究 [J]. 新疆有色金属, 2003 (1) : 15-17.
- [18] H. S. Altundogan, F. Tiimen. Metal recovery from copper converter slag by roasting with ferric sulphate [J]. Hydrometallurgy. 1997 (44) : 361-267.
- [19] 昂正同. 降低闪速熔炼渣含铜实践 [J]. 有色金属: 冶炼部分, 2002 (5) : 15-17.
- [20] 杜清枝, 段一新, 黄治家, 普靖中, 张昭盛, 邓嘉光, 班自新. 炼铜炉渣贫化的新方法及其机理 [J]. 有色金属: 冶炼部分, 1995 (03) : 17-19.

## Study on Recovery of Copper from Copper Smelting Slag by Sulfuric Acid leaching

Sun Jianjun, Huang Zili, Yang Nie, Liu Yufei, Jiao Chengpeng

(Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Resources,

Wuhan University of Science and Technology, Hubei, Wuhan, China)

**Abstract:** Using sulfuric acid solution as leaching agent, copper smelting slag was treated by atmospheric oxidation leaching process to recover valuable metals of copper from slag. The effects of leaching temperature, leaching time, sulfuric acid concentration, liquid to solid ratio and the dosage of oxidant (hydrogen peroxide) on the leaching rate of copper were investigated. Experimental results show that without addition of the oxidant to leaching solution most of copper existing as copper oxide can be leached through simple acid-dissolution, copper sulfide is almost insoluble in leaching solution, so the copper leaching rate is very low; while with dosage of the oxidant increased the copper sulfide oxidation leaching, so the copper leaching rate increased obviously. In addition, the leaching rate of copper increases with the increase of leaching temperature, leaching time and liquid to solid ratio. The optimum parameters are as follows: the leaching temperature of 70°C for 180 min, sulfuric acid concentration at 2mol/L, liquid to solid ratio of 8 : 1, dosage of the oxidant (hydrogen peroxide) for 400mL/kg, the copper leaching rate can be reached of 91.2%. The main minerals are magnetite of the leaching residue by the analyses of XRD and SEM-EDS. The grade of 53.15% of the iron concentrate can be obtained under the condition of the magnetic field intensity at 2T.

**Keywords:** Copper smelting slag; Sulfuric acid leaching; Oxidation leaching