

## 精炼渣酸性氧化浸出制备黑铜电解液实验

李俊, 周兆安, 刘小文, 毛谕章, 孙雁军, 周爱青

(广东飞南资源利用股份有限公司, 广东 肇庆 526233)

**摘要:** 这是一篇冶金工程领域的文章。研究了双氧水氧化酸性浸出法从高铜高锡阳极炉精炼渣中脱除铜制备黑铜电解液。主要考查了双氧水用量、反应温度、硫酸浓度、固液比和反应时间等因素对铜脱除效果的影响。结果表明, 在精炼渣 20.0 g, 2.0 mol/L 硫酸溶液 200 mL, S/L=1/10, 浸出温度 65 °C, 双氧水用量 10.0 mL, 搅拌速度 400 r/min 和浸出时间 60 min 时, Cu、As 的平均浸出率分别达到 88.98%、87.33%, 而 Ni 和 Sn 的浸出率仅为 7.72% 和 1.34%, 浸出液中铜离子浓度为 48.48 g/L, 可用于黑铜电解液的补充液。

**关键词:** 冶金工程; 精炼渣; 脱除; 氧化浸出; 黑铜电解液

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.03.024

中图分类号: TD982 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 03-0157-04

**引用格式:** 李俊, 周兆安, 刘小文, 等. 精炼渣酸性氧化浸出制备黑铜电解液实验[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(3): 157-160.

LI Jun, ZHOU Zhaoan, LIU Xiaowen, et al. Preparation of black copper electrolyte by acid oxidation leaching of refining slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(3): 157-160.

以含铜电镀污泥<sup>[1]</sup>、废弃电子线路板<sup>[2]</sup>、废杂铜<sup>[3]</sup>等含铜杂料为原料火法回收金属资源的企业, 整个火法精炼过程中产生大量的精炼渣, 精炼渣含有大量的 Sn、As、Pb、Sb、Cu、Ni 等金属, 还原阶段的精炼渣尤甚<sup>[4-5]</sup>。

精炼渣含铜很高, 是铜回收再利用的重要二次原料<sup>[6-7]</sup>。一般作为冷料返回转炉吹炼, 或与精矿一起在鼓风炉或反射炉中熔炼, 所产黑铜再经火法精炼、电解精炼产出阴极铜<sup>[8]</sup>。电解精炼过程需要不断补充电解液, 消耗其他含铜物料(如氧化铜<sup>[9]</sup>、硫酸铜等)制备硫酸铜电解液<sup>[10-11]</sup>, 成本较高。本文提出酸性氧化浸出法从精炼渣中预脱除部分铜制备黑铜电解液的工艺, 浸出渣返回铜火法系统, 从而实现金属铜内循环, 节约成本。

### 1 实验

#### 1.1 实验原料与试剂

原料为广东某金属再生资源公司的含铜污泥综合利用过程中阳极炉精炼产生的高铜高锡精炼渣(简称精炼渣), 破碎细磨后过筛(-0.074

mm), 主要成分见表 1, 物相分析结果见表 2。

表 1 精炼渣的主要化学成分/%

Table 1 Main chemical composition of refining slag							
Cu	Fe	Ni	As	Sn	Sb	Zn	Pb
61.46	3.787	2.941	2.043	2.922	0.551	0.427	0.654

表 2 精炼渣中铜的物相组成

Table 2 Phase composition of copper in refining slag					
物相名称	Cu <sup>0</sup>	硫化物	Cu <sub>2</sub> O	CuO	CuO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
分布率/%	15.32	3.03	72.64	3.91	5.10

由表 2 可知, 精炼渣中的铜主要以氧化态和金属态形式存在, 仅少量以硫化物形态存在。其他试剂: 试剂均为分析纯, 蒸馏水。

#### 1.2 实验设备

ZNCL-GS 型恒温水浴锅; SHZ-D(III) 型循环水真空泵; DZF-9070A 电热鼓风干燥箱; Agilent 5100 ICP-OES 型电感耦合等离子体发射光谱仪。

#### 1.3 实验方法

酸性氧化浸出实验是在一个 250 mL 烧杯中进行, 首先量取一定体积特定浓度的硫酸溶液倒入 250 mL 烧杯中, 并置于带磁力搅拌功能的恒温水

收稿日期: 2022-08-26

作者简介: 李俊(1986-), 男, 硕士, 主要从事冶金工程。

浴锅加热搅拌，达到反应所需的温度后，往烧杯中按固液比加入一定重量的精炼二道渣并充分搅拌，再加入一定量的氧化剂，盖上玻璃皿，减少溶液蒸发，待达到要求的反应时间后，采用真空抽滤方式过滤和淋洗，得到滤液和滤渣，滤液量体积再经稀释后用 ICP-OES 测定各金属含量，滤渣烘干、称重并测定化学组成，计算各金属的浸出率。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 氧化剂的选择

由表 2 可知，其中部分物料需经氧化才能浸出，根据酸性氧化浸出常用氧化剂，本文选择了双氧水（30%）、浓硝酸（65%）和空气进行对比实验，实验条件为精炼渣 20.0 g，浸出液硫酸浓度 2.0 mol/L，S/L=1/10，反应温度 85 °C，搅拌速度 400 r/min 和反应时间 120 min，不同氧化剂在酸性浸出过程中对各金属浸出率影响结果见表 3。

表 3 精炼渣酸性浸出实验结果

氧化剂类型	用量/ (mL/g物料)	浸出率/%				
		As	Fe	Ni	Sn	Cu
无氧化剂	/	75.79	42.21	13.25	0.15	60.28
空气	/	73.63	39.60	11.69	0.00	69.72
浓硝酸	0.5	75.43	41.59	14.68	0.00	91.22
双氧水	0.5	75.42	41.15	13.05	0.00	87.97

由表 3 可知，同等条件下，氧化剂的存在与否，对 As、Fe、Ni 和 Sn 等元素的浸出效果影响不大；但氧化剂的存在及类型对铜的浸出效果影响较大。无氧化剂存在时，Cu 的浸出率仅为 60.28%，使用空气作氧化剂时 Cu 的浸出率提高到了 69.72%，选用硝酸和双氧水等强氧化剂时 Cu 浸出率高于 85%，使用浓硝酸作氧化剂 Cu 浸出率甚至达到了 90%，浸出效果变化明显。结合表 2 中铜物相分析结果可以看出，氧化亚铜和氧化铜物相是相对容易被酸浸出的，而单质铜相在有氧化剂的情况下也容易浸出，在高温酸性溶液中空气也是可以缓慢氧化，但是硫化铜物相的铜就需要强氧化剂氧化。因此，才会出现如上的实验效果差异。兼顾浸出效果和环保角度考虑，本文选择双氧水作为氧化剂。

### 2.2 双氧水氧化浸出实验

为了获得双氧水氧化酸性浸出工艺的较佳反应条件，研究了双氧水添加量、反应温度、硫酸浓度和反应时间等对酸性氧化浸出工艺的影响。

#### 2.2.1 双氧水用量的影响

浸出条件：-0.074 mm 精炼渣 20 g，硫酸浓度

2.0 mol/L，S/L=1/10，反应温度 85 °C，搅拌速度 400 r/min 和反应时间 120 min，双氧水用量比对酸性浸出过程中各元素浸出效果影响结果见图 1。

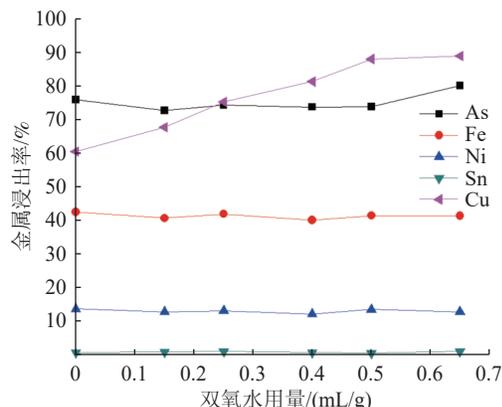


图 1 双氧水用量对各金属浸出率的影响

Fig.1 Effect of hydrogen peroxide dosage on metals leaching efficiencies

由图 1 可以看出，双氧水用量比由 0 增加至 0.50 mL/g 物料时，Cu 的浸出率从 60.28% 快速增加至 87.97%，随着双氧水用量的进一步增加，Cu 的浸出率变化不明显；而双氧水用量对 As、Fe、Ni 的浸出率影响不大，Sn 几乎不被浸出。综合考虑 Cu 的浸出率及其在原料中的品位，最终选择双氧水用量比为 0.5 mL/g 物料。

#### 2.2.2 反应温度的影响

浸出条件：-0.074 mm 精炼渣 20 g，浸出液硫酸浓度 2.0 mol/L，S/L=1/10，双氧水用量比为 0.5 mL/g 物料，搅拌速度 400 r/min 和反应时间 120 min，反应温度对酸性浸出过程中各金属浸出效果的影响结果见图 2。

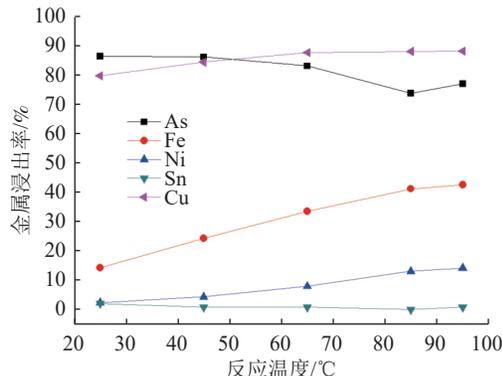


图 2 反应温度对各金属浸出率的影响

Fig.2 Effect of reaction temperature on metals leaching efficiencies

图 2 表明，当浸出温度大于 65 °C 之后，继续升温对 Cu 的浸出率影响不大，而浸出温度对 Fe 的浸出率影响相对大些，为了保持一个合适的铜和杂质浸出率，并综合考虑浸出能耗，选择浸

出温度为 65 °C 较为适宜。

### 2.2.3 反应时间的影响

浸出条件：-0.074 mm 精炼渣 20 g，浸出液硫酸浓度 2.0 mol/L，S/L=1/10，反应温度 65 °C，双氧水用量比为 0.5 mL/g 物料，搅拌速度 400 r/min，反应时间对酸性浸出过程中各金属浸出效果影响结果见图 3。

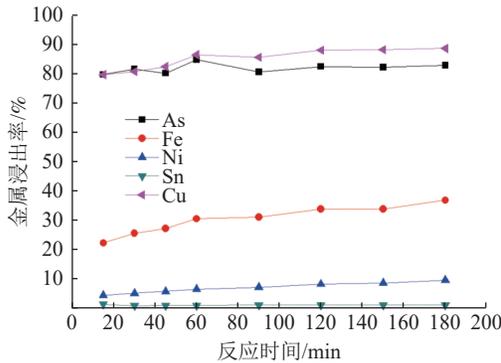


图3 反应时间对各金属浸出率的影响

Fig.3 Effect of reaction time on metals leaching efficiencies

由图 3 可知，随着浸出反应时间的延长，各金属的浸出率均有不同程度的升高，其中 Fe 的影响较大；对 Cu 而言，由 15 min 延长至 180 min 时，Cu 浸出率从 79.22% 提升到 88.15%，加双氧水后反应仅 15 min 就获得 79.22% 的铜浸出率，效果相当可观，从反应时间的付出和获得效果来看，反应时间 60 min 以上即可，过长的时间会影响操作效率和增加不必要的能耗。

### 2.2.4 硫酸浓度的影响

浸出条件：-0.074 mm 精炼渣 20 g，S/L=1/10，反应温度 65 °C，双氧水用量比为 0.5 mL/g 物料，搅拌速度 400 r/min，浸出时间 60 min，硫酸浓度对各金属浸出效果影响结果见图 4。

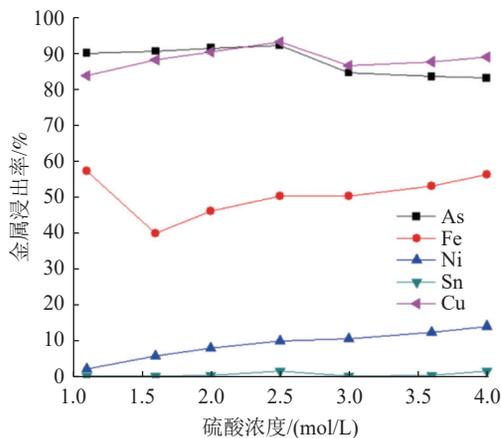


图4 硫酸浓度对各金属浸出率的影响

Fig.4 Effect of sulfuric acid concentration on metals leaching efficiencies

图 4 表明，浸出液硫酸浓度对 As、Fe 和 Sn 的浸出率影响不大，对 Cu、Ni 的浸出率有一定的影响，其中 Ni 浸出率随硫酸浓度的增加而增加，这是因为镍主要以难溶化合物形态存在，提高酸度有利于分解浸出；Cu 浸出率随酸度的增大呈现先增后减，这是因为酸度过大时，短时间内浸出较多的铜离子，而铜离子对双氧水具有催化分解的作用，减弱了双氧水的利用率。综合考虑，选择浸出液硫酸浓度 2.5 mol/L 为宜。

### 2.2.5 优化条件实验

通过单因素实验确定较佳工艺条件为精炼渣 20.0 g，硫酸浓度 2.5 mol/L，S/L=1/10，浸出反应温度 65 °C，双氧水用量比为 0.5 mL/g 物料，搅拌速度 400 r/min 和浸出时间 60 min。在此优化条件下进行三组平行实验，结果表明：Cu 和 As 的平均浸出率分别达到 88.98% 和 87.33%，而 Ni 和 Sn 的浸出率仅为 7.72% 和 1.34%。浸出液的主要离子浓度见表 4，该溶液经简单补添加剂等调整之后可直接作为某黑铜电解液的补充液。

表 4 浸出液组成情况/(g/L)

Table 4 Composition of leaching solution

名称	Cu	As	Ni	Fe	Sn	Sb	Bi
浸出液	48.48	1.64	0.20	1.08	0.03	0.33	/
某黑铜电解液	40~55	<15	<20	<3.0	/	<0.7	<1

浸出渣的化学成分见表 5，铜的化学物相组成见表 6。浸出渣中铜的物相主要以 CuO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相、金属相和硫化物相为主，该部分铜难以浸出。另一方面，浸出渣中 Ni 和 Sn 品位得到进一步提高，可直接返回火法回收工艺。

表 5 浸出渣平均化学成分/%

Table 5 Average chemical composition of acid leaching residue

Cu	As	Ni	Fe	Sn	Sb	Bi
20.20	0.80	8.11	7.51	8.49	0.9	0.06

表 6 浸出渣中铜的物相组成

Table 6 Phase composition of copper in leaching residue

物相名称	Cu <sup>0</sup>	硫化物	Cu <sub>2</sub> O	CuO	CuO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
分布率/%	27.28	25.68	3.29	0.96	42.79

## 3 结论

(1) 实验证明采用双氧水酸性氧化浸出法脱除阳极炉精炼渣中的铜、砷是可行的，且该工艺简单、有效。

(2) 通过单因素实验，得出双氧水氧化浸出脱除铜的较佳工艺条件为：精炼渣 20.0 g，硫酸浓度 2.5 mol/L，S/L=1/10，浸出反应温度 65 °C，双

氧水用量比为 0.5 mL/g 物料, 搅拌速度 400 r/min 和浸出时间 60 min。在此条件下, Cu 和 As 的平均浸出率分别达到 88.98% 和 87.33%, 而 Ni 和 Sn 的浸出率仅为 7.72% 和 1.34%。

(3) 通过实验可知, 浸出过程 Sn、Ni 浸出少, 金属品位得到进一步提高, 浸出渣通过还原熔炼工艺可以进一步回收 Cu、Ni、Sn 和贵金属等, 浸出液可满足黑铜电解补充液的质量要求, 该工艺有利于金属资源的综合回收, 实现内循环, 降低生产成本。

### 参考文献:

- [1] 谭芳香, 黄以伟. 高品位杂铜 NGL 炉冶炼工艺及生产实践[J]. *矿冶*, 2021, 30(1):52-57.
- TAN F X, HUANG Y W. Research and production practice of high grade miscellaneous copper in a NGL furnace smelting process[J]. *Mining and Metallurgy*, 2021, 30(1):52-57.
- [2] 吴迪, 刘玉坤. 含铜工业污泥危废高温熔池处置技术工艺路线[J]. *中国资源综合利用*, 2020, 38(8):180-182.
- WU D, LIU Y K. Disposal technology route of hazardous waste high temperature molten pool of copper sludge[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2020, 38(8):180-182.
- [3] 郭鹏辉. 含铜污泥与废线路板协同处理及综合利用技术[J]. *中国资源综合利用*, 2019, 37(10):71-73.
- GUO P H. Co-treatment and comprehensive utilization of copper-containing sludge and waste circuit board[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2019, 37(10):71-73.
- [4] 李冲, 徐小锋, 黎敏, 等. 侧吹熔池熔炼废线路板工艺及装置[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(9):87-91.
- LI C, XU X F, LI M, et al. Technology and equipment of waste printed circuit board treated by side-blown bath smelting process[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2019(9):87-91.
- [5] 任朋, 田应忠, 郭鑫. 河南某冶炼铜渣浮选回收铜的实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(6):155-157.
- REN P, TIAN Y Z, GUO X. Experimental study of recycling copper by flotation in copper smelting slag in Henan Province[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(6):155-157.
- [6] 吕旭龙, 袁水平, 印万忠, 等. 某铜冶炼企业冶炼炉渣配矿浮选试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(1):114-118.
- LYU X L, ZHONG S P, YIN W Z, et al. Experimental study on flotation of different proportion smelter slag in a copper smelting enterprise[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):114-118.
- [7] 杨俊奎, 徐斌, 马永鹏, 等. 铜冶炼开路烟尘综合回收研究现状[J]. *矿产综合利用*, 2019(5):9-16.
- YANG J K, XU B, MA Y P, et al. Research status of comprehensive recovery of open-circuit dusts in copper smelter[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(5):9-16.
- [8] 王成彦, 王忠. 铜的再生与循环利用[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2010.12: 67-77.
- WANG C Y, WANG Z. Copper regeneration and recycling[M]. Changsha: Central South University Press, 2010.12: 67-77.
- [9] 付文峰. 使用再生氧化铜制备电解铜箔用电解液[J]. *印制电路信息*, 2015, 23(4):66-67.
- FU W F. Use recycled copper oxide preparation of electrolytic copper foil electrolyte[J]. *Printed Circuit Information*, 2015, 23(4):66-67.
- [10] 范翔, 廖星星, 史磊. 废杂铜电解主要作业参数和添加剂使用方法研究及生产实践[J]. *中国资源综合利用*, 2020, 38(3):38-40.
- FAN X, LIAO X X, SHI L. Research on the main operating parameters and additives for waste copper electrolysis and production practice[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2020, 38(3):38-40.
- [11] 株洲冶炼厂《冶金读本》编写小组. 铜、铅、锌冶金分析[M]. 长沙: 湖南人民出版社, 1974.10: 416-420.
- Zhuzhou Smelting Plant "Metallurgy Reader" Writing Group. Metallurgical analysis of copper, lead and zinc[M]. Changsha: Hunan People's Publishing House, 1974.10: 416-420.

## Preparation of Black Copper Electrolyte by Acid Oxidation Leaching of Refining Slag

LI Jun, ZHOU Zhaoan, LIU Xiaowen, MAO Anzhang, SUN Yanjun, ZHOU Aiqing  
(Guangdong Feinan Resources Recycling Co., Ltd., Zhaoqing 526233, Guangdong, China)

**Abstract:** This is an article in the field of metallurgical engineering. The preparation of black copper electrolyte by removing copper from secondary refining slag of high copper and high tin anode furnace by hydrogen peroxide oxidation and acid leaching was studied. The process conditions related to the removal efficiency of the copper and arsenic were researched including the hydrogen peroxide dosage, reaction temperature, sulfuric acid concentration and reaction time. Results show that, under the following optimal conditions, including refining slag of 20.0 g, 2.5 mol/L sulfuric acid of 200 mL, solid-liquid ratio of 1/10, temperature of 65 °C, dosage of hydrogen peroxide of 10.0 mL, stirring speed of 400 r/min and leaching time of 60 min, the leaching ratios of Cu and As can reach 88.98% and 87.33%, respectively, and the leaching ratios of Ni and Sn were only 7.72% and 1.34%, respectively. The concentration of copper ion in the leaching solution was 48.48 g/L, which can be used as the supplement of black copper electrolyte.

**Keywords:** Metallurgical engineering; Refining slag; Removal; Oxidation leaching; Copper electrolyte