

某湿法提铜萃余液回收铜锌工艺研究

林斌

(紫金矿业集团股份有限公司, 福建 上杭 364200)

摘要: 本文对某湿法提铜萃余液采用除铁 - 硫化 - 深度中和处理工艺处理, 可以实现萃余液中铜、锌综合回收, 铜、锌总回收率分别达 76.45% 和 80.03%, 深度处理后的铜离子浓度均 $< 0.5 \text{ mg/L}$, 可达到排放标准, 实现萃余液的资源化和无害化处理。

关键词: 含铜酸性水; 硫化法; 萃余液; 回收铜锌

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.02.031

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 02-0172-06

铜湿法冶金的流程为浸出 - 萃取 - 反萃 - 电积, 目前研究最多并且发展最快的是生物氧化浸铜^[1]。福建某低品位次生硫化铜矿采用生物氧化浸出法提铜, 矿石经生物堆浸, 浸出液经萃取 - 电积生产阴极铜, 萃取后的萃余液返回堆场进行喷淋浸出。由于该矿区地处南方潮湿多雨区域, 随着降雨时堆浸场汇水进入系统, 系统水量累积, 同时萃余液循环喷淋使酸铁在系统内不断累积, 对萃取效率带来极大影响, 必须定期开路处理萃余液。该矿目前主要通过石灰中和的方式处理, 但萃余液中含有 60~120 mg/L 的铜、200~500 mg/L 的锌, 随着中和渣白白流失, 造成有价金属的流失, 同时大量中和渣的堆存对环境造成一定的负担。

任华杰等^[2]从含铜 0.2 g/L、锌 1.2 g/L 的萃余液中的首先采用硫化 - 浮选法回收铜, 然后再进行中和 - 硫化法回收锌, 铜、锌回收率较理想; 张玉明等^[3]采用中和 - 铁粉还原法从提铜萃余液中回收铜和银, 也取得较好效果; 杨秋菊^[4]通过磷酸盐除铁 - 三维电解法回收萃余液中铜, 处理后铜

浓度降至 2 mg/L。但由于该提铜萃余液含铜低, 酸铁浓度高, 处理量大, 以上方法均不太适用于该湿法提铜萃余液中铜锌的回收。本文通过相关试验, 结合矿区现有设备及生产条件, 探索该萃余液中回收铜和锌的经济可行的方法。

1 试验

1.1 试验原料

实验室试验所用湿法提铜萃余液来源于福建某矿山, 该萃余液铜、锌离子浓度分别为 81.14 mg/L 和 193.87 mg/L, 具有一定资源化价值, 但总铁离子和硫酸浓度较高, 分别为 6943 mg/L 和 11760 mg/L, 导致直接采用硫化法回收铜锌时存在药剂耗量大、成本高、环境不友好等缺点。该萃余液主要成分分析结果见表 1。

表 1 某湿法提铜萃余液分析结果 / (mg·L⁻¹)

Table 1 Analysis results of the raffinate of copper hydrometallurgy

Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al	总 As	Ni ²⁺	Pb ²⁺	H ₂ SO ₄
81.14	193.87	313	6630	1.02	42.10	1.42	0.28	11760

收稿日期: 2019-06-26; 改回日期: 2019-07-23

作者简介: 林斌 (1983-), 男, 工程师, 硕士学位。

1.2 试验流程

某湿法提铜萃余液回收铜锌工艺主要分为萃余液中和除铁→硫化法回收铜锌→废水深度处理达标外排三个步骤，流程见图 1。

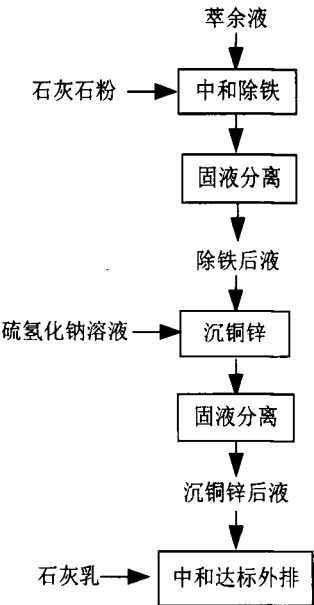


图 1 某湿法提铜萃余液回收铜锌工艺流程
Fig.1 Process flow of copper and zinc recovery from the raffinate of copper hydrometallurgy

1.3 试验方法

(1) 除铁方法：取一定量萃余液放入烧杯中，常温下采用石灰石粉对其进行中和除铁反应一定时间，反应结束后过滤，记录滤液体积，并取一定滤液送样检测铜、锌离子和总铁含量，考察除铁效果和计算铜、锌的损失率。

(2) 铜锌回收方法：取一定量除铁后液放入烧杯中，常温下采用硫化钠溶液进行沉铜和锌，反应结束后过滤，记录滤液体积，并取一定滤液送样检测铜、锌离子含量，计算铜和锌的回收率。

(3) 中和达标方法：取一定量沉铜锌后液放入烧杯中，常温下采用石灰乳将其中和至 pH 值 8.0 左右，并反应一定时间，待反应结束后加入絮凝剂搅拌均匀，再倒入 2 L 量筒内沉降，并在沉降 30 min 时取上清液送样检测相关元素含量，考察中和后液达标外排情况。

1.4 计算

$$\text{损失率}\% = 100 - \frac{\text{除铁滤液体积} \times \text{滤液铜(锌)浓度}}{\text{萃余液铜(锌)金属量}} \times 100\%$$

$$\text{除铁率}\% = 100 - \frac{\text{除铁滤液体积} \times \text{滤液铁浓度}}{\text{萃余液铁金属量}} \times 100\%$$

$$\text{回收率}\% = 100 - \frac{\text{沉铜(锌)滤液体积} \times \text{滤液铜(锌)浓度}}{\text{除铁后液铜(锌)金属量}} \times 100\%$$

2 结果和讨论

2.1 萃余液除铁试验

2.1.1 pH 值对除铁效果与铜锌损失率的影响

采用石灰石粉对萃余液进行除铁 60 min，除铁 pH 值对除铁效果及铜、锌损失率影响的试验结果见图 2。

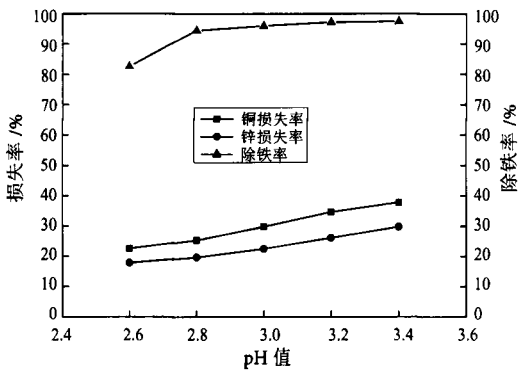


图 2 pH 值对除铁效率及铜锌损失率的影响
Fig.2 Effect of pH value on iron removal efficiency and loss rate of copper and zinc

萃余液采用石灰石粉进行中和除铁时，沉淀物中的铁是一种水合金属氧化物，以无定型和针铁矿的形态存在，由于铁凝胶的吸附作用，使废水中的重金属离子通过共沉淀作用也有部分被沉淀^[5]。由图 2 试验结果可知，铁的去除效果随 pH 值的增大而不断提高，铜和锌的损失率也随 pH 值的增大而增加，这是由于 pH 值过高后铁快速沉淀形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{nFe}^{3+} \cdot 3(\text{n-x})\text{SO}_4^{2-}$ 胶体加大对铜锌的吸附作用^[6]。在确保铁对后续硫化沉铜、锌的影响较小的前提下，应尽量减小铜、锌的损失率，因此，萃余液除铁时选择 pH 值为 2.8 ~ 3.0 为宜，此时，除铁率大于 94.49%，铜、锌损失率分别小于 25.31% 和 19.63%。

2.1.2 反应时间对除铁效果与铜锌损失率的影响

采用石灰石粉将萃余液 pH 值调至 2.8 ~ 3.0, 除铁时间对除铁效果及铜、锌损失率影响的试验结果见图 3。

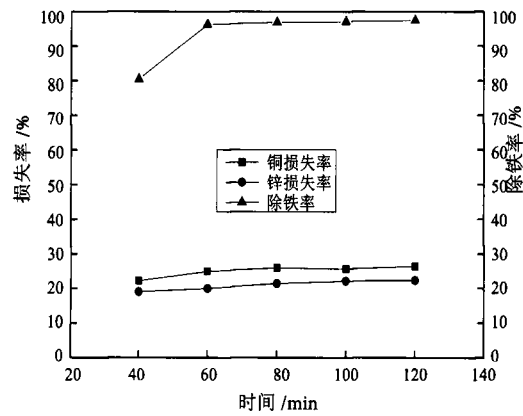


图 3 反应时间对除铁效率及铜锌损失率的影响
Fig.3 Effect of reaction time on iron removal efficiency and loss rate of copper and zinc

由图 3 试验结果可知，萃余液采用石灰石粉进行中和除铁时，当反应时间小于 60 min 时，铁的去除率随反应时间的增加而急剧增大，当反应时间大于 60 min 后，铁的去除率随反应时间增加趋于平缓，但铜和锌的损失率随反应时间的增加而增加，因此，萃余液除铁时选择反应时间 60 min 为宜，此时，除铁率为 96.24%，铜、锌损失率分别小于 24.92% 和 20.01%。

2.2 硫化沉铜锌试验

2.2.1 硫化氢钠用量对铜锌回收率的影响

采用硫化法回收除铁后液中的铜和锌，当反应时间为 10 min 时，硫化钠用量对铜和锌的回收率影响的试验结果见图 4。

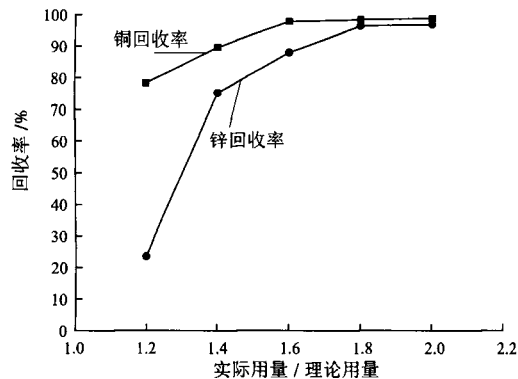


图 4 硫化氢钠用量对铜锌回收率的影响
Fig.4 Effect of sodium hydrosulfide dosage on recovery of copper and zinc

由图 4 试验结果可知，铜和锌的回收率均随硫化氢钠用量的增加而增大，对于铜，当硫化氢钠实际用量大于理论用量的 1.6 倍后，铜回收率随硫化氢钠用量的增加而趋于平缓；对于锌，当硫化氢钠实际用量大于理论用量的 1.8 倍后，锌回收率随硫化氢钠用量的增加而趋于平缓；为此，硫化法回收铜和锌时，选择硫化氢钠用量为理论用量的 1.8 倍为宜，此时，铜和锌的回收率分别为 98.48% 和 96.41%。

2.2.2 反应时间对铜锌回收率的影响

采用硫化法回收除铁后液中的铜和锌，当硫化氢钠用量为理论用量的 1.8 倍时，反应时间对铜和锌的回收率影响的试验结果见图 5。

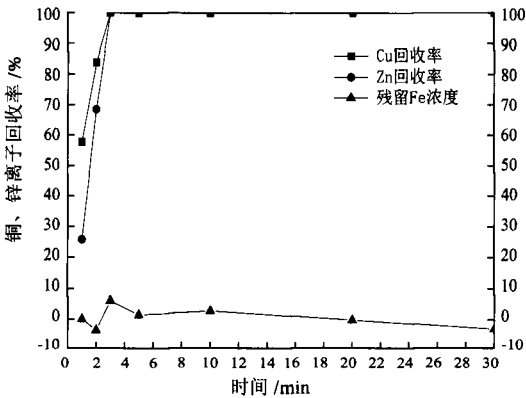


图 5 反应时间对铜锌回收率的影响
Fig.5 Effect of reaction time on recovery of copper and zinc

由图 5 试验结果可知，当反应时间小于 5 min 时，铜和锌的回收率均随反应时间的增加而急剧增大，而后铜和锌的回收率均随反应时间而趋于平缓，因此，硫化法回收铜锌时，反应时间选择 5 ~ 10 min 为宜，此时，铜和锌的回收率分别为 98.77% 和 96.91%。

2.3 除铁及沉铜锌扩大试验

取 20 L 某湿法提铜萃余液，在上述较佳试验条件下按图 1 流程进行除铁 - 沉铜锌 - 扩大试验，其中第二步沉铜锌用 10 L 除铁后液进行，沉铜锌反应完毕均采用絮凝沉降进行固液分离，扩大试验结果见表 2。

表 2 扩大试验结果
Table 2 Expanded test results

项目	上清液 / (mg·L ⁻¹)			渣 / %				渣率 / (g·L ⁻¹)	回收率 / %	
	Cu	Zn	体积 / L	Cu	Zn	Fe	As		Cu	Zn
沉铁	75.36	191.42	16.7	0.04	0.04	11.15	0.027	52.02	77.55	82.44
硫化钠沉铜锌	1.08	5.64	9.95	8.72	25.37	8.45	0.048	0.73	98.57	97.07
总回收率 / %									76.45	80.03

扩大试验有效验证了小试结果，最终铜总回收率达 76.45%，锌总回收率达 80.03%。

2.4 中和达标试验

按 1.3 试验方法中的中和达标方法对沉铜锌后液深度处理，沉降性能见表 3 和图 6，沉降 30 min 时上清液检测分析结果见表 3。

表 3 中和深度达标沉降结果

Table 3 Settlement results of neutralization depth reaching the standard

30min 沉降结果					
沉降总高 / mm	5 min 沉降速度 / (m·h ⁻¹)	10 min 沉降速度 / (m·h ⁻¹)	30 min 沉降速度 / (m·h ⁻¹)	泥浆层高度 / %	底流液固比
360	2.58	1.30	0.52	26.67	5.67

从表 3、图 6 和表 4 试验结果可知，沉铜锌后液的中和达标渣浆进行絮凝沉降时，沉降性能较

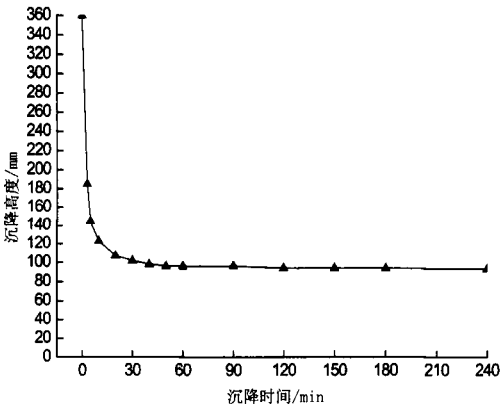


图 6 中和达标沉淀沉降曲线

Fig. 6 The settlement curve of neutralization precipitation

理想，30 min 的沉降速度为 0.52 m/h，泥浆层高度为 26.67%，底流液固比为 26.67%，且沉降 30 min 时的上清液可达到 (GB8978-1996) 一级排放标准要求。

表 4 沉铜锌后液石灰中和后液的分析结果 / (mg·L⁻¹)

Table 4 Analysis results of the neutralization solution after copper and zinc precipitation

Cu	Pb	Zn	As	Cd	Ni	Cr	Hg	CODCr	NH ₃ -N
0.028	< 0.001	0.0242	0.0035	0.0012	0.0104	0.0045	< 0.001	25	3.11

3 成本及效益分析

3.1 药剂成本

萃余液铜锌资源化回收处理工艺消耗药剂主要为碳酸钙、硫化剂、石灰及絮凝剂等，根据小试试验，各药剂的消耗量、价格、成本估算列于表 5 和表 6。

表 5 工艺药剂消耗量及价格

Table 5 The reagent consumption and price of the process

药剂	消耗量	价格 / (元·t ⁻¹)
碳酸钙	消耗量与萃余液酸度、铁含量和碳酸钙有效含量有关。小试试验期间碳酸钙有效含量为 90%~95% 之间。小试试验期间碳酸钙消耗量为 26.2 kg/m ³ 。	120

硫化剂	硫化剂的消耗与铜、锌、铁离子浓度有密切关系，萃余液中铜、锌、铁离子浓度越高，消耗越多。试验硫化剂消耗量为 0.38 kg/m ³ 。	1400
石灰	石灰的消耗与废水 pH 值和酸性底泥量有关。小试试验期间石灰消耗量为 6.5 kg/m ³ 。	300
絮凝剂	5.5 g/m ³	20000

表 6 新工艺药剂消耗成本计算

Table 6 Calculation of reagent consumption cost of the new process

药剂	消耗量 / (kg·m ⁻³)	单价 / (元·t ⁻¹)	成本 / (元·m ⁻³)
碳酸钙	26.2	120	3.1
硫化剂	0.38	1400	0.53
石灰	6.5	300	1.95
絮凝剂	0.01	20000	0.2
合计			5.78

注：药剂成本计算参考小试试验数据。

由表 6 数据可以看出，新工艺处理萃余液药剂消耗总成本为 5.78 元 /m³ 左右，按目前直接中和处

理工艺,石灰用量约 23 kg/m^3 , 成本在 6.9 元/m^3 , 药剂成本可降低 1.12 元/m^3 , 按每年处理 400 万方萃余液估测, 药剂费用下降可节省成本 448 万元。

3.2 铜锌回收价值

该矿每年中和处理的金属铜约 320 t, 采用本设计工艺铜回收率 50% ~ 70%, 按 50% 计算, 每年可回收铜 160 t, 铜价格按照 4 万元 / t 计算, 每年铜回收效益近 640 万元; 总中和处理锌约 600 t, 回收锌按 50% 回收率计每年可回收锌 300 t, 锌价格按 2 万元 / t 计算, 每年锌回收效益近 600 万元, 铜锌合计效益近 1700 万元, 经济效益显著。

4 结 论

针对目前萃余液废水处理过程中渣量大、成本高和有价值金属未回收, 且萃余液中铜锌含量较其它湿法铜冶炼企业低, 酸铁浓度更高, 回收难度更大等问题, 进行了相关试验, 结论如下:

(1) 根据铜湿法冶炼厂萃余液的特点, 采用了除铁 - 硫化 - 深度中和处理工艺处理, 该技术可以实现萃余液中铜、锌的综合回收, 铜、锌总回收率分别达 76.45% 和 80.03%。

(2) 相比于目前采用的石灰中和处理工艺, 本技术方案的药剂消耗成本比旧工艺略低 (约 1.12 元/m^3), 同时可回收萃余液中外排的有价值金属铜和锌, 降低药剂成本及回收铜锌合计可实现效益近 1700 万元 / 年。

(3) 采用除铁 - 硫化 - 深度中和处理工艺处理提铜萃余液, 技术上可行, 经济上合理, 实现经济效益和环保效益的统一, 在铜湿法冶炼企业中具有一定的推广价值和应用前景。

参考文献:

- [1] 杨习威, 张吉明, 孙宇辉. 分析铜湿法冶金现状及未来发展方向 [J]. 世界有色金属, 2018(18):10-12.
Yang X W, Zhang J M, Sun Y H. Analysis of Current Situation and Future Development Direction of Copper Hydrometallurgy [J]. World Nonferrous Metals, 2018 (18): 10-12.

[2] 任华杰. 萃余液回收金属铜、锌可行性报告 [A]. 中国冶金矿山企业协会矿山技术委员会、金属矿产资源高效循环利用国家工程研究中心、国家固体废物处理与处置工程技术研究中心、金属矿山杂志社. 2008 年全国金属矿山难选矿及低品位矿选矿新技术学术研讨与技术成果交流暨设备展示会论文集 [C]. 中国冶金矿山企业协会矿山技术委员会、金属矿产资源高效循环利用国家工程研究中心、国家固体废物处理与处置工程技术研究中心、金属矿山杂志社: 中国冶金矿山企业协会, 2008, 3.

Ren H J. Feasibility Report on Recovery of Copper and Zinc from Raffinate [A]. China Metallurgical Mines Association Mining Technical Committee, the Metal Mineral Resources and Efficient Recycling National Engineering Research Center, National Engineering Research Center for Solid Waste Treatment and Disposal, Metal Mines Magazine. In 2008 the National Metal Mines Difficult Dressing and Low Grade Ore Beneficiation Technology Academic Exchange with Technology and Equipment Exhibition on [C]. China Metallurgical Mines Association Mining Technical Committee, the Metal Mineral Resources and Efficient Recycling National Engineering Research Center, National Solid Waste Treatment and Disposal Engineering Technology Research Center, Metal Mines Magazine: China Metallurgical Mines Association, 2008, 3.

[3] 张玉明, 张福元, 王社古, 等. 湿法炼铜萃余液有价值金属综合回收试验研究 [J]. 中国有色冶金, 2014, 43(6):71-74.
Zhang Y M, Zhang F Y, Wang S G, et al. Experimental Study on the Comprehensive Recovery of Valuable Metals from Hydrometallurgy Copper Extract [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2014, 43 (6): 71-74.

[4] 杨秋菊. 湿法炼铜中铜萃余液和浸出液高效处理技术研究 [D]. 中南大学, 2012.

Yang Q J. Research on Efficient Treatment Technology of Copper Raffinate and Leachate in Hydrometallurgy Copper [D]. Central South University, 2012.

[5] 丁希楼, 丁春生. 石灰石-石灰乳二段中和法处理矿山酸性废水 [J]. 能源环境保护, 2004(2):27-29.

Ding X L, Ding C S. Treatment of Mine Acid Wastewater by Two-stage Neutralization of Lime-lime Emulsion [J]. Energy and Environmental Protection, 2004 (2): 27-29.

[6] 陈国宝, 杨洪英, 周立杰, 等. 针铁矿法从铜钴矿生物浸出液中除铁的研究 [J]. 有色金属: 冶炼部分, 2013(3):1-3.

Chen G B, Yang H Y, Zhou L J, et al. Study on Iron Removal from Copper-cobalt Bioleach Solution by Goethite Method [J]. Nonferrous Metals:smelting part, 2013 (3): 1-3.

(下转 150)

Chen B, Xia X O, Liu F M. Comprehensive Utilization of High Hardness Copper Slag [J]. Copper Engineering, 2009 (2) : 4-6.

[6] 谢晓峰. 从铜渣氯化烟尘中湿法回收铜的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.

Xie X F. Study on Wet Recovery of Copper from Chlorinated Copper Residue Soot [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.

[7] 甄安心, 袁强, 罗棋, 等. 无皂化萃取分离稀土的研究现状与展望 [J]. 资源信息与工程. 2018,33(2):99-104.

Zhen A X, Yuan Q, Luo Qi, et al. Research Status and Prospect of Unsaponified Extraction and Separation of Rare Earth [J]. Resources Information and Engineering. 2008,33 (2) : 99-104.

[8] 李伟, 李展, 郭学益, 等. 粗硫酸镍净化除杂试验研究 [J]. 湿法冶金, 2015,34(1):72-75.

Li W, Li Z, Guo X Y, et al. Experimental Study on Purification and Impurity Removal of Crude Nickel Sulfate [J]. Hydrometallurgy, 2015,34 (1) : 72-75.

Research on Recovery of Iron and Copper in Copper Slag

Li Tao, Liu Chen, She Shijie

(Sinosteel Anhui Tianyuan Technology Co.,Ltd.,maanshan,Anhui,China)

Abstract: Copper oxide is the main form of valuable copper in a copper slag in Anhui Province, which contains 11.45% magnetic iron oxide. It is determined that iron is recovered by magnetic separation first, and then copper is leached, extracted and crystallized from the magnetic separation tailings. The results show that iron concentrate with 61.45% iron grade and 32.96% recovery can be obtained under the conditions of grinding fineness - 0.074 mm is 80%, magnetic field strength 234 KA/m, and re-grinding fineness - 0.037 mm is 90% , magnetic field strength 93.6 KA/m. The product meets the C60 quality standard and greatly reduces the interference of iron to the follow-up process. The leaching rate of copper from 100g magnetic separation tailings reached 80% under the conditions of 120 g sulfuric acid, 20 ml hydrogen peroxide, 1:7 solid-liquid ratio,80℃ and 2 h stirring. Subsequently, the leachate at O/A=1:1, 30% extractant content and 3 pH value in aqueous phase,add 3 stages of extraction, stripping and crystallization, a copper grade of 24.65% and a recovery rate of 88.79% of copper sulfate pentahydrate can be obtained, which has high purity.

Keywords: Copper slag; Magnetic separation; Leaching; Extraction; Crystallization

////////////////////////////////////
(上接 176 页)

Study on Recovery of Copper and Zinc from the Raffinate of Copper Hydrometallurgy

Lin Bin

(Zijin Mining Group Co., Ltd., Shanghang, Fujina, China)

Abstract:In this paper, iron removal - sulfurization - deep neutralization process was used to treat the raffinate of copper hydrometallurgy. which can realize comprehensive recovery of copper and zinc in the raffinate. The total recovery of copper and zinc reached 76.45% and 80.03% respectively, the copper ion concentrations after deep treatment were all less than 0.5 mg/L, which can reach discharge standards and realize the resource recovery and harmless treatment of the Raffinate.

Keywords:Acidic water containing copper; Sulfurization; Raffinate; Recovery of copper and zinc