

# 铜阳极泥预处理连续加压酸浸 工艺开发研究

王吉坤, 冯桂林

(云南冶金集团总公司, 昆明 650224)

[摘要] 介绍了新开发出来的一种具有较好工业应用前景的铜阳极泥预处理新工艺, 小型及半工业试验结果表明, 铜阳极泥直接加压酸浸, 可以充分利用生阳极泥中水溶性铜离子的催化氧化作用, 提高反应速度; 在连续浸出过程中 Ag, Se, Te 走向与间断浸出过程差别明显, 使浸出效果优于间断加压浸出预处理工艺, 有利于提高有价元素的综合回收。

[关键词] 铜阳极泥; 综合利用; 加压酸浸; 连续浸出

[中图分类号] TF811 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2009)05-0018-05

## 1 前言

铜阳极泥是铜电解过程的副产品, 由铜电解精炼过程中不发生电化学溶解的金、银等有价金属、杂质及铜粉组成, 产率约占阳极板质量的 0.2% ~ 1%, 是铜冶炼综合回收稀、贵金属的主要中间原料。铜阳极泥中各种成分的组成变化很大, 物质形态十分复杂, 处理工艺多种多样。采用高新技术和高效装备以简化生产工序、缩短稀贵金属占压周期、提高金银直收率和综合利用率为铜阳极泥处理技术的发展趋势。近年来, 国内外铜阳极泥处理工艺技术及装备有了很大发展。但纵观各类流程, 其最初的工艺步骤都是先将其中的铜分离出来, 以利于金、银等贵金属有效回收。这一阶段即为铜阳极泥的预处理工艺过程。

世界上已应用于工业生产的铜阳极泥预处理工艺主要有: 硫酸化焙烧水浸工艺, 氧化焙烧酸浸工艺, 空气氧化直接硫酸浸出工艺, 氧压酸浸工艺等。这些工艺各有特点, 但从高效、环保、综合利用考虑, 氧压酸浸工艺将是今后铜阳极泥预处理的发展趋势。

目前, 国际上采用氧压酸浸工艺进行铜阳极泥预处理的企业有 5 家, 皆为间断浸出。其中以瑞典波立登公司为代表, 并对外进行技术转让。瑞典波立登隆斯卡尔冶炼厂阳极泥预处理脱铜的流程是: 来自电解系统的阳极泥经洗涤过滤, 滤液返回电解, 滤渣浆化后泵入加压釜进行硫酸浸出; 加压浸出为间断操作, 氧气纯度 94%, 温度 165℃, 压力 0.86 MPa, 浸出时间 8 h, 铜浸出率 95% 左右<sup>[1]</sup>。我国没有一家企业采用加压浸出技术处理铜阳极泥。

云南铜业股份有限公司是目前我国产量最大的三家铜冶炼企业之一, 该厂阳极泥预处理脱铜一直采用常温常压空气氧化脱铜工艺。浸出时间长、能耗大、脱铜率低、劳动强度大和操作条件差。从 2005 年开始, 云南冶金集团技术中心和云南铜业股份公司合作开展“铜阳极泥预处理加压浸出工艺研究”, 经过历时 3 年多的探索, 取得了具有自主知识产权的半工业试验研究成果。半工业试验以压缩空气为氧化介质, 在工作压力 0.8 MPa, 温度 130 ~ 150℃、釜内停留时间 2 ~ 3 h 条件下进行连续浸出。铜浸出率为 95% ~ 98%, 脱铜渣含铜 0.3%

[收稿日期] 2008-12-08; 修回日期 2009-02-16

[作者简介] 王吉坤(1943-), 男, 云南楚雄市人, 云南冶金集团总公司教授级高级工程师, 博士生导师, 主要研究方向为有色冶金和有色金属材料; E-mail: fenggl@cymg.com

~0.8%。该工艺技术指标已经达到国际先进水平,发明专利“铜阳极泥加压酸浸预处理回收铜的新方法”于2007年获国家授权。

## 2 试验试料

阳极泥的物质组成:试料为新鲜铜阳极泥。根据历年的生产统计资料,阳极泥的化学成分如表1所示。

由于小型试验室试验与半工业试验之间的时间跨度较大,铜阳极泥中某些组分的含量并不完全一

致。小型试验所用试料及半工业试验试料的组成分别见表2及表3。

铜阳极泥各种金属的物相组成如下:  $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_{1.98}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}$  等;  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$ ,  $\text{AgSbS}_2$ ,  $\text{Ag}(\text{SbBi})\text{S}_2$ ,  $\text{Ag}$  等;  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$  等;  $\text{NiS}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  等;  $\text{PbSO}_4$ ;  $\text{Se}$ ;  $\text{Te}$ ;  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AgSbS}_2$ ,  $\text{Ag}(\text{SbBi})\text{S}_2$  等;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag}(\text{SbBi})\text{S}_2$  等;  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$  等;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SiO}_2$ 。

阳极泥中主要组分的物相组成见表4。

表1 阳极泥化学成分

Table 1 Chemical composition of copper anode slime

| 元素     | Ag     | Au        | Cu      | Se             | Te      | Pb                   |
|--------|--------|-----------|---------|----------------|---------|----------------------|
| 质量分数/% | 8 ~ 15 | 0.1 ~ 0.3 | 10 ~ 20 | 2 ~ 5          | 0.5 ~ 2 | 8 ~ 15               |
| 元素     | Bi     | As        | Sb      | $\text{SiO}_2$ | S       | $\text{H}_2\text{O}$ |
| 质量分数/% | 1 ~ 6  | 2 ~ 6     | 2 ~ 8   | 2 ~ 5          | 4 ~ 8   | 25 ~ 30              |

表2 小型试验阳极泥试料的化学成分

Table 2 Chemical composition of copper anode slime for small - scale test

| 元素     | Cu    | Au        | Ag    | Se   | Te   | As   | Sb   | Bi   | S    |
|--------|-------|-----------|-------|------|------|------|------|------|------|
| 质量分数/% | 14.12 | 4 346 g/t | 10.23 | 4.54 | 1.14 | 3.03 | 5.77 | 0.89 | 7.68 |

表3 半工业试验阳极泥化学成分

Table 3 Chemical composition of copper anode slime for pilot - plant test

| 元素     | Cu    | Ag          | Sb   | Pb      | As   | Se             | Te   | Ni    | Bi                      |
|--------|-------|-------------|------|---------|------|----------------|------|-------|-------------------------|
| 质量分数/% | 14.04 | 11.32       | 9.78 | 8.73    | 4.44 | 3.82           | 1.23 | 1.25  | 0.90                    |
| 元素     | Fe    | Au          | Zn   | Mn      | S    | $\text{SiO}_2$ | CaO  | MgO   | $\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 质量分数/% | 0.66  | 2 732.3 g/t | 0.11 | 0.001 5 | 7.42 | <0.5           | 0.17 | 0.096 | 0.41                    |

表4 阳极泥主要组分的物相组成

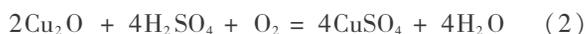
Table 4 The phase composition of copper anode slime's main components

| 物相     | $\text{PbSO}_4$         | $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ | $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})$ | $\text{CuFeS}_2$        | $\text{AgCl}$           | Ag   |
|--------|-------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------|-------------------------|------|
| 质量分数/% | 21.74                   | 12.53                      | 4.24                                  | 4.31                    | 11.56                   | 1.58 |
| 物相     | $\text{Bi}_2\text{O}_3$ | Se                         | Te                                    | $\text{Sb}_2\text{O}_3$ | $\text{As}_2\text{O}_3$ | Au   |
| 质量分数/% | 1.03                    | 4.84                       | 1.78                                  | 6.91                    | 3.98                    | <0.5 |

## 3 铜阳极泥加压浸出预处理脱铜的基本原理<sup>[2,3]</sup>

### 3.1 铜阳极泥硫酸直接浸出脱铜的基本化学过程

铜阳极泥预处理直接酸浸脱铜工艺是以硫酸为浸出剂,以氧气或空气中的氧为气相氧化介质进行反应。脱铜反应如下:



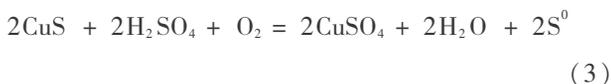
控制反应速度的关键过程是氧溶解于水的速度。在常压下,氧气在水中的溶解度非常小,且随温度升高而降低。在有盐、酸或碱存在时,氧的溶解度一般随着溶液中这些组分的浓度增加而降低。因此,以上反应虽然在常温常压下即可进行,但反应速度慢且反应进行不彻底。

### 3.2 铜阳极泥加压酸浸预处理过程强化的基本原理

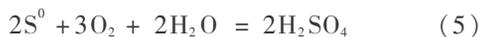
加压浸出是在高于大气压力条件下使浸出作业的温度高于常压液体的沸点的湿法冶金过程。对于多相反应而言,升高反应系统的温度对反应速度产生明显的影响,温度升高将促进粒子热运动加强,增加反应产物的溶解度、提高活化分子比率、降低溶液的黏度、增大扩散推动力以及减薄扩散层等等,多种推动因素使反应速度的温度系数的值大于1(1.2~1.5)。反应速度由此可以获得更大的提高速率;当密闭容器中的压力提高时,氧在水中的溶解度也会随之而增大。在高温高压下,气体在水中的溶解度随压力和温度的升高而增大,这对高温高压下的湿法冶金过程是有利的;高压釜内由于气相氧化介质的高速鼓入并充分分散,矿浆始终处于被氧饱和的情况下,氧化速度将不取决于气体在液体中的扩散,而是取决于在被氧化的固相组分表面上进行化学反应的速度。同时,也与在溶液中氧的浓度和催化剂存在与否有关,如果在溶液中有催化剂存在,则金属及许多金属矿物的氧化过程便明显加速<sup>[4-6]</sup>。

上述各种因素的综合作用,决定了铜阳极泥加压酸浸工艺属于湿法冶金的强化过程。

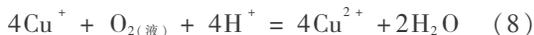
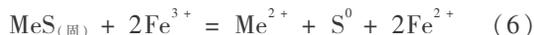
因此,在加压条件下,反应式(1)和(2)能更快地向右进行,同时阳极泥中的硫化物也发生如下反应:



在高酸度条件下,部分单体硫与氧发生反应生成硫酸:



在酸性介质中,通常铜离子和铁离子一同充作催化剂,铜盐的催化作用可以用下列方程说明:



## 4 小型试验

### 4.1 试验设备

试验采用工作容积为2 L和10 L,带可控电磁搅拌及电加热的钛质高压釜,最高工作压力2 MPa。

固液分离设备采用真空抽滤,真空泵真空度0.07 MPa左右。

### 4.2 试验内容

试料为湿生阳极泥和水洗阳极泥,分别用工业

纯氧和压缩空气作为氧化介质,先后进行了不同酸度、不同浸出温度、不同浸出时间、不同工作压力和液固比条件下的加压浸出试验,并在上述条件试验基础上进行了综合试验。

条件试验采用2 L加压釜进行,综合试验的试验装置为10 L加压釜。

### 4.3 试验结果

#### 4.3.1 湿生阳极泥直接浸出与阳极泥水洗渣浸出的对比试验

在液固比为5:1,浸出时间90 min,硫酸质量浓度70 g/L,工作压力0.85 MPa,温度150 °C的条件下,进行了阳极泥水洗、滤渣浆化再浸出和生阳极泥不经水洗直接浸出的对比试验。

试验结果显示:生阳极泥直接浸出的铜浸出率明显高于水洗滤渣浆化再浸出的浸出率。证明由于湿生阳极泥中含有一定数量的硫酸铜,直接浆化后体系中存在的大量铜离子,通过反应式(6),(7),(8)的进行,起到电子传递作用成为浸出反应过程的催化剂,加速了金属铜和硫化铜的氧化溶解速度。

基于对比试验所获结果,阳极泥试料不再进行水洗预脱铜,直接将湿生阳极泥调浆后进行浸出。

#### 4.3.2 氧气加压浸出试验

以工业纯氧作为氧化介质,在硫酸质量浓度100 g/L,温度120 °C,浸出时间60 min,液固比5:1,浸出压力0.8 MPa的条件下,获得铜浸出率为98.2%以上。渣含铜0.42%以下。Ag,Se等金属走向相对集中。

#### 4.3.3 空气加压浸出试验

以专门配制的瓶装压缩空气作为氧化介质,在硫酸质量浓度100 g/L,温度100 °C,浸出时间为60 min,液固比5:1,浸出压力0.8 MPa条件下,获得铜浸出率≥98%,渣含铜≤0.4%,Ag,Se等金属的走向较氧压浸出过程集中。

## 5 铜阳极泥连续加压酸浸预处理工艺半工业试验

在小型试验基础上,进行了阳极泥处理能力2~3 t/d规模的半工业试验,整个试验在生产现场进行,前后工序与现行生产流程衔接,试料直接从流程中分流进入半工业试验系统,浸出矿浆合并生产流程进入后续工序。

### 5.1 半工业试验的试验装置系统集成及主要设备

铜阳极泥连续加压酸浸半工业试验装置包括调

浆计量槽、高位硫酸罐、加压计量泵、高压浸出釜、闪蒸槽、矿浆泵、高压气体缓冲罐、空气压缩机、液氧汽化装置、高压蒸汽供应系统、试验系统动力配电柜, 监控仪表及二次仪表柜等构成。相关设备用泵和管道连接成一个完整的连续浸出系统。

高压浸出釜是铜阳极泥连续加压酸浸工艺半工业试验的关键设备。结构为带钛加热(冷却) 盘管的钢质衬钛卧式 4 室 5(搅拌) 桨连续浸出高压釜, 容积 3.24 m<sup>3</sup>。搅拌机采用变频调速电机拖动; 通过传感器测控高压釜工作压力及分别检测各室工作介质的温度, 物位计监测液位, 仪表监测系统具有超限报警功能; 高压釜设置限压安全阀。

## 5.2 铜阳极泥连续加压酸浸半工业试验工艺流程

阳极泥按试验工艺控制条件经浆化、过滤、调酸、调浆后, 用耐腐蚀矿浆隔膜计量泵按照预定的流量, 连续泵入加压釜, 釜内按工艺控制条件保温、保压。压缩空气用移动式空压机供给; 氧气用杜瓦罐经液氧汽化器汽化后供给。矿浆经浸出后通过出料管持续排至  $\phi 2\ 000\ \text{mm} \times 2\ 000\ \text{mm}$  闪蒸槽卸压、降温, 然后经板框压滤机过滤, 滤液返回电解系统; 滤渣(脱铜渣) 送下道工序处理。半工业试验的工艺流程见图 1。

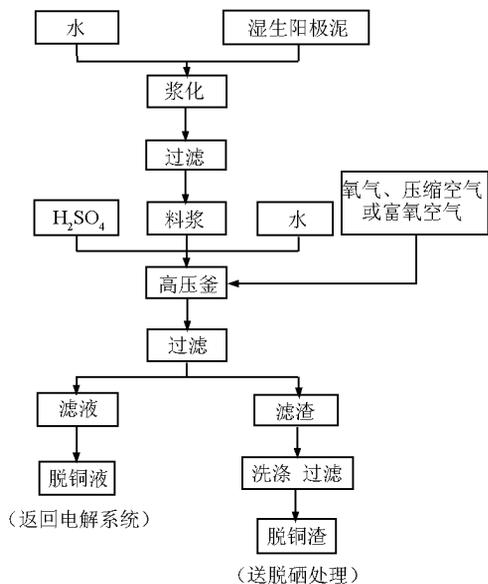


图 1 半工业试验工艺流程图

Fig. 1 Technological flow chart of half-industrialized test

## 5.3 过程及结果

半工业试验分两个阶段进行。第一阶段正式投料试验累计运行 31 d, 最长连续运行 17 d, 处理铜阳极泥(干重) 近 50 t, 主要开展了以工业纯氧作为氧化介质的连续浸出试验, 后期进行了部分以压缩空气作为氧化介质的试验。第二阶段试验全部以压缩空气作为氧化介质, 其间因蒸汽供应问题分为两段, 前段投料 14 d, 处理阳极泥(干重) 约 33 t; 后段 10 d, 处理阳极泥(干重) 约 22 t, 两段均为连续运转。整个半工业试验合计处理阳极泥约 105 t。

半工业试验流程通畅, 系统运行稳定, 工艺参数易于控制; 试验结果规律性明显, 数据分布集中; 检测仪表、控制装置工作稳定, 数据采集及显示准确及时, 单元控制灵敏, 保证了试验过程对工艺参数的调整控制和系统的安全运行。

### 5.3.1 工艺参数及铜脱除结果

半工业试验的工艺参数控制条件为: 矿浆酸度 100 ~ 200 g/L, 液固比 5:1, 釜压 0.8 MPa, 浸出时间 2 ~ 3 h, 浸出温度 100 ~ 150 °C。

以工业纯氧作为氧化介质, 先后进行了 6 个工艺条件组合的试验, 通过对 110 多份试验采样的化验分析, 获得结果为: 脱铜渣含 Cu < 0.8 %, 脱铜率 95 % ~ 98 %, 渣率 60 % ~ 64 %。

以压缩空气作为氧化介质, 先后进行了 9 组工艺参数的试验。对 142 份取样分析化验的结果显示: 脱铜渣含 Cu 0.31 % ~ 0.86 %, 脱铜率 95 % ~ 98 %, 渣率 55 % ~ 65 %。

### 5.3.2 Ag, Se, Te 在加压浸出过程中走向行为的跟踪分析<sup>[4-6]</sup>

Ag, Se 的走向。试验过程中, 按照生产过程现场控制分析的常用办法, 在浸出矿浆滤液中加入氯化钠进行快速检测, 经多次检测均未发现滤液中产生 (AgCl) 白色絮状沉淀物, 可以认定 Ag 未被浸出。

经对部分浸出液进行的定量分析显示: 只有少量 Se 进入溶液。

Te 的走向。Te 在连续加压酸浸预处理过程中的走向行为是本次试验的主要试验内容之一。半工业试验在氧气加压浸出试验的各个阶段以及空气氧化加压浸出试验阶段都跟踪了 Te 浸出的情况。对生阳极泥试料调浆后的料浆取样分析结果: 固相(滤渣) 含 Te 1.8 % ~ 2.0 %, 滤液中 Te 含量 0.00x g/L。浸出矿浆中: 氧压浸出滤液 Te 波动于 0.11 ~ 0.27 g/L, 滤渣 1.69 % ~ 1.88 %, Te 的浸出

率渣计 20.83 % ,液计 28.39 % 。空气氧化浸出滤液中 Te 一般为 0.0x g/L,滤渣 1.33 % ~ 2.03 % ,浸出率 17.5 % (渣计)和 19.2 % (液计)。

从上述数据看出,连续加压浸出过程中 Te 的走向行为与间断加压浸出有明显区别。分析认为,连续浸出高压釜系用隔板将反应室分成多个空间,第一室的料浆通过溢流口逐渐流向后面各室。连续加压浸出过程中,由于浸出体系中不断有生阳极泥料浆加入,在强烈搅拌状态下,总有部分生阳极泥随溢流矿浆流到后面的反应室中,致使反应釜中各室都存在尚未被氧化的硫化物和单质金属。由于其所具有的还原性,降低了系统的氧化电位,使 Te 的氧化溶解速度推动力降低。已经氧化溶解的 Te (包括 Ag,Se)也可能被重新还原为固相。

试验结果表明,不论采用压缩空气或工业纯氧进行连续加压浸出均能有效实现脱铜的目的,脱铜渣含铜均可降低至 0.8 % 以下,脱铜率达到 95 % ~ 98 % ,有价金属走向集中,流程简短、作业成本和过程能耗都将有所降低。经过第二阶段的补充试验,充分证明了空气氧化脱铜具有更好的选择性。在预定的各种工艺控制条件下,绝大多数脱铜渣含 Cu 分析结果都稳定在 0.6 % ~ 0.8 % 之间,最低达 0.3 % ~ 0.4 % 。

加压酸浸预处理以脱铜为主要目标,本半工业试验包括系统带负荷试车及设备调试阶段在内,两个阶段先后进行了 19 个工艺参数组合的试验。第一阶段设备调试期以压缩空气为氧化介质,先后进行了 4 组条件的探索试验;改为工业纯氧作为氧化介质后,先后改变了 6 次工艺参数组合;第二阶段全部以压缩空气作为氧化介质,先后作了 7 个工艺参数组合的试验。分析数据充分显示了各种工艺参数对脱铜率的影响,其趋势和规律都十分明显,氧化介质供给速度、料浆酸度对于铜的浸出影响较为明显,浸出温度在 130 ℃ 以上即能满足工艺要求。第一阶段最后进行的空气加压浸出试验,充分借鉴了前面各段试验所积累的经验,采用了较为有利的工艺参数,取得了本次试验中最好的脱铜指标。第二阶段是在第一阶段空气氧化试验基础上进行的,目标性更强,有关工艺参数得到必要的优化,对本工艺的产业化应用将更具指导作用。

## 6 结语

1)半工业试验证实,铜阳极泥加压酸浸预处理工艺不论采用压缩空气或工业纯氧作为氧化介质,均能达到有效脱铜的目的,采用所选取的工艺控制条件,脱铜率均大于 95 %、脱铜渣含铜基本稳定在 0.8 % 以下,其中空气氧化试验经过两个阶段共 9 组工艺参数调整,正常情况脱铜渣含铜已稳定在 0.31 % ~ 0.89 % 之间。

2)阳极泥不经水洗,直接进行加压酸浸,充分利用生阳极泥中的水溶性铜离子进行催化氧化,可以提高反应速度。试验证明,欲使硫化物快速并充分地氧化,提高反应系统的温度并使用催化剂比增大高压釜内氧的分压更为有效。

3)通过半工业试验,发现采用连续加压浸出工艺处理铜阳极泥,在铜获得甚高浸出率的情况下,Ag,Se,Te 等组分均更好地集中于固相中,并有较为明显的富集,有价金属走向集中有利于简化伴生有价金属的回收工艺和提高资源综合利用率。

4)与国际上目前工业应用的纯氧间断加压酸浸工艺比较,在脱铜渣含铜指标相同的情况下,本工艺以更为廉价和安全的压缩空气为氧化介质,作业效率和反应器(高压釜)单位容积处理能力大幅度提高,有价金属走向更为集中,流程简短,过程连续、高效,作业成本、过程能耗和建设投资都将有所降低,在钛质高压设备中比使用纯氧具有更高的安全性。

## 参考文献

- [1] 董凤书. 波立登隆斯卡尔冶炼厂阳极泥的处理[J]. 有色冶炼, 2003, 8(4): 25 - 27
- [2] 孙 戩. 金银冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986: 267 - 269
- [3] 宁远涛, 赵怀志. 银[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005
- [4] 张博亚, 王吉坤, 彭金辉. 铜阳极泥中碲的回收[J]. 有色金属(冶炼部分), 2006, (2): 31 - 34
- [5] 张博亚, 王吉坤, 彭金辉. 加压酸浸从铜阳极泥中脱除碲的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2007, (4): 27 - 29
- [6] 张博亚, 王吉坤. 加压酸浸预处理铜阳极泥的工艺研究[J]. 矿冶工程, 2007, 27(5): 41 - 43

(下转 30 页)