

铜冶炼烟尘金属分离及资源回收研究进展

徐俊静 宗清风

(山东中金岭南铜业有限责任公司, 山东 东营 257000)

【摘要】拟以铜冶炼烟尘为研究对象, 通过对其物化和矿物学特性的分析, 并将其与传统的碳热、硫酸、碱浸出、湿法-火法组合工艺相比较, 归纳出各自的基本原理、典型工艺、现状及存在的问题, 阐明非传统型冶金法在铜冶炼烟尘中的应用, 并对铜冶炼烟尘的资源化利用提出了新的思路。研究发现, 冶炼工艺和矿石质量对铜冶炼烟尘中砷、铜、锌的含量有很大的影响, 各元素的赋存状态也各不相同。碳热还原过程中, 利用金属砷酸盐及氧化物的分解作用, 将砷从有价金属中分离出来。采用硫酸浸出工艺, 可有效地从铜渣中提取金属, 达到多组分回收的目的; 采用碱浸法, 选择性地提取砷; 湿法-火法联用技术将火法选择性分离砷与湿法高效浸出金属相结合, 在复杂高砷铜冶炼烟尘治理中具有独特的优势。铜冶炼烟尘既具有资源特性, 又具有环境危险性, 其洁净生产与多金属资源化仍然是其研究的重点。

【关键词】铜冶炼; 烟尘; 资源回收; 火法; 湿法

一、铜冶炼烟尘工艺矿物学

(一) 铜冶炼烟尘工艺来源

铜冶炼烟尘是由微细矿物粒子及高温气流携带的冷凝液构成的含硫铜矿精矿, 经过预处理后, 在熔炼、吹炼过程中, 通过除尘系统回收的固体废弃物, 可分为冶炼用烟尘、精炼用烟尘等。

(二) 铜冶炼烟尘化学与矿物组成

铜冶炼烟尘是一种灰色的、密度在 $3.5\text{--}4.5\text{t/m}^3$ 之间的烟尘, 其中 40 微米以下的烟尘占 90% 以上。铜冶炼烟尘中含有大量的金属元素, 如锌、铅和铜, 以及易挥发的砷、锑、铋、硫等, 并含有少量的未反应性溶剂粒子和铈/熔渣滴落在渣层中。不同工艺条件下的代表性冶炼烟尘中的元素含量也不相同, 其中砷的质量分数在 4%–30% 之间, Cu 的质量分数在 0.10%–12.68%, Zn 的质量分数在 2.21%–15.56% 之间, 受冶炼工艺和原矿品质等因素的影响。

铜渣中的元素分布、赋存形态与溶出行为是铜渣资源化与安全处置的关键依据。通过 XRD 和 SEM 等分析, 铜冶炼烟尘中主要含有金属硫酸盐、砷酸盐和氧化物, 其中 Cd、Cu、Zn 以可交换态形式存在, 流动性强。袁佳等以“基因处理”思想为基础, 对我国典型铜冶炼烟尘的过程矿物学特性进行了系统研究, 为实现烟尘中有价金属 Cu、Pb、Bi 的高效分离与资源化利用奠定基础。

二、铜冶炼烟尘金属分离与回收

(一) 火法

1. 氧化焙烧法。As₂O₃ 具有较低的沸点和较高的

挥发性, 如果以 As₂O₃ 形式存在, 则会在二次烟中直接挥发。另外, 焙烧法能促进烟尘中硫化物的氧化, 对从焦炭中提取铜等金属具有重要意义。李学鹏等人对碳黑中砷的分离进行了研究, 发现 250℃、N₂ 流速 300 mL/min 和 120 min 的焙烧条件下, 碳黑中砷的逸出率达到 95.68%, 生成的砷化物以亚砷酸为主, 并以内扩散为主导。在氧化焙烧过程中, 矿物结构、焙烧时间、焙烧温度等对铜、锌等金属元素的迁移转化有重要的影响, 例如, 在氧化焙烧过程中, PbSO₄、ZnSO₄ 在高温下容易分解为 PbO、ZnO, 生成的 ZnO 与 Fe₂O₃ 生成 ZnFe₂O₄; 另外, 一些硫化物还能与硫酸根生成金属元素。XING et al. 针对含砷固体废物, 利用三氯化铁 (FeCl₃) 比 As₂O₃ 沸点低的特性, 提出了一种选择性氯化-低温焙烧工艺, 从固体废物中去除砷, 但其作用机制尚不明确。

2. 还原焙烧法。燃煤烟尘中砷主要以 As₂O₅ 和砷酸盐形式存在, 其挥发率较低, 需要通过炭、硫化剂等进行还原焙烧。SHI et al. 利用真空碳热还原-硫化焙烧法去除铜烟中的砷, 并对其脱除过程中砷的演化规律进行了研究。GAO et al. 根据铜冶炼烟尘中铜、锌的熔点差异, 利用 1200℃ 的碳热还原法, 将锌氧化还原为锌, 再经低温冷凝回收, 得到的锌纯度为 98.57%, 铜的纯度为 99.99%, 锌的回收率为 99.94%, 铜的回收率为 98.86%。为同步净化铜烟中多种砷, CHEN 等采用硫铁矿作为助剂, 在 550℃ 以上高温条件下, 砷酸盐转化为挥发性 As₂O₃。拟采用

“以废治废”的思想,通过向铜灰中添加硫酸,将含砷化合物($\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$)的还原和砷硫化物(As_2S_3)的协同氧化,并通过冷凝法回收 As_2O_3 。在不加入硫酸的情况下,产品中的砷以 As_2O_3 为主;在焙烧法中,硫酸和炭共存的情况下,要注意防止 SO_2 的污染。CHE et al. 利用金属离子对硫亲和性,将冶炼废渣酸作为助剂,通过“低温焙烧-高温还原”两步火法脱除铜冶炼烟尘,实现砷-砷分离,铅铋合金回收,铜铈富集铜。

整体上,火法脱硫技术的优点是通过对金属中的砷酸根及氧化物进行有效的分解,将砷以氧化亚砷的形态挥发到烟尘中,有效地将砷与其他有价金属有效分离;同时,该过程中的金属硫化物不会流失,便于主熔炼体系的回收利用。但是,火法生产过程中存在着大量的高温积碳,产生大量的碳排放,能源消耗巨大。

(二) 湿法

1. 酸性浸出。申请者前期研究表明,在酸性条件下,铅的浸出速率与pH值呈显著的U型关系,JAROIKOVÁ et al. 研究表明,在酸性条件下,As的浸出速率最低,而 $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ 、 $\text{PbCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ 、 $\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ 的浸出率均呈U型曲线,pH值为3,浸出率最高,pH为9浸出率最低,Bi的浸出率与pH值之间不存在显著的相关性;在中性/碱性环境下,新型生态Ca-Pb型砷酸盐对砷等污染物的释放起着重要的调控作用,并为相关污染物的归趋和固化奠定基础。王玉芳等对铜冶炼烟尘中砷镉的酸性浸出规律进行了初步的研究,结果表明,硫酸浓度对砷的浸出有显著的影响,提高温度或延长反应时间都会导致砷镉浸出率的下降,尤其是对镉的浸出作用更为显著。MORALES et al. 研究表明,水浸法冶炼烟尘是一种放热法,浸出溶液中含有硫酸铜、硫酸锌及微量 As_2O_3 ,与直接酸浸法相比,水浸渣中铜、砷和锌的浸出率较高;采用旋风分离器对浸出渣进行分级,对铜、砷进行初步分离;另外,将酸浸后的烟尘与造纸企业的共同化工艺中的污泥混合,达到固化的目的。刘海浪等人研究了铜冶炼高砷灰中As、Pb和Zn在硫酸作用下的浸出规律,研究表明,烟尘中铅和 $(\text{Fe}, \text{Zn})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶出速率与液-固比、pH值等因素密切相关,在高浓度硫酸条件下,铅浸出率仍然较低,主要原因是铅与 SO_4^{2-} 生成沉淀,导致浸出率较低。ZHENG

et al. 通过对铜冶炼烟尘中Fe、Zn、Cu、As等元素的溶出和迁移规律进行了研究,发现通过调节液相pH值,可以实现铁砷共析出,而铜、锌损失很小,为铜冶炼烟尘和冶炼污酸的同步净化与分离提供参考。黄家全等比较了水、硫酸和混合酸(硫酸和盐酸)浸出铜灰的效果,结果表明,在水浸条件下,烟尘中砷、镉的浸出率在60%以上;硫酸浸出可明显改善Cu、As、Cd、Fe浸出率,但由于 Cl^- 的存在,As、Cd、Fe浸出速率更高,且设备易受侵蚀,且Pb、Bi溶出,对浸出渣回收Pb、Bi不利,故浸出工艺以硫酸为主。将铜冶炼产生的酸性废液(如铜)和铜电解废液替代,不仅可以减少铜、镍的回收消耗,而且可以通过缩短反应时间或加入亚硫酸钠来抑制砷酸铋的生成,从而实现对砷的深层浸出,优化工艺参数,铜浸出率达到99%,砷浸出率达到80%,有利于浸出渣中有价金属Pb、Ag、Bi等的富集。

砷酸盐通常比亚砷酸盐更易溶解。采用氧化型和压力型浸出率相结合的方法,可以有效地促进砷的浸出。林鸿汉发现,仅用空气作为氧化剂,进行了两次酸浸取(一次酸浸取时,硫酸浓度为50克/升,氧气浸出2小时),其固液比为1:5,温度为90℃;二段法(75 g/L)的浸出率只有65.52%,砷浸出率为48.12%,主要原因在于烟尘中存在着难以浸出的砷酸盐和硫化物。KARIMOV et al. 研究了富氧压浸出条件下铜、锌、砷的浸出规律,研究表明,在常压-氧压两段浸出条件下,烟尘中的铜的浸出率可达93%,锌的浸出率可达96%,砷的浸出率可达99%。目前,我国冶金行业主要采用硫酸法提取烟尘,而烟尘中的铅渣需经过冶炼后制成电铅,或将其送入铅冶炼厂进行处理,其组成复杂,其中的关键在于对浸出液中的金属离子进行有效分离,实现对其进行有效分离,并从其中提取出有价金属如锌、铜等。拟采用铁粉、锌粉、硫化钠、超声强化-单斜磁性黄铁矿,通过高压法制备臭葱石, SO_2 还原,铁盐沉砷-富里酸(水泥)固化等方法,实现溶液中砷的高效脱除和固定。另外,Hume et al. 研究表明, SO_2 还可脱除浸出液中的痕量杂质,如银、铅、碲、硒,而Zn、Cd、Bi、Pb等可采用水解法提取。

除了硫酸浸出,XUE et al. 以盐酸浸出-还原-蒸馏的方法,在优化的浸出条件(HCl 的初始浓度为4.0 mol/L、固液比为6:1、浸出温度90℃、浸出2小时)下,砷的浸出率可达97.5%,铋的浸出率可达

96.8%；然后用 NaH_2PO_2 使 92.5% 的 As^{3+} 在 90°C 下反应 1.5 小时；通过 $190\sim 200^\circ\text{C}$ 的精馏回收，为烟尘中的砷和锑的分步分离研究奠定了基础。

2. 碱性浸出。AIGUACIL 等通过氨水 (NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 等) 将铜冶炼烟尘中的铜提取出来，得到铜铵溶液，再通过提取或替代法进行回收，但该方法对铜烟中铜的浸出率较低。LI et al. 根据电化学高级氧化的基本原理，将碳黑 / 聚四氟乙烯的质量比 1: 4 修饰成碳黑，并在 25°C 、1.0 V、氧气流速 400 mL/min、75 g/L NaOH 溶液中反应 90 min，对铜冶炼烟尘中的砷去除率达到 98.04%，说明电化学氧化可以加速 As 的氧化。TIAN et al. 使用 NaOH- Na_2S 作为浸取剂，研究表明，砷的浸出遵循扩散规律，浸出率可达 80%，并用砷酸镁铵 ($\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 对碱液中砷进行了分离，达到了经济、安全、无污染的目的。ZHANG et al. 采用 NaOH-S 系统对烟尘中的砷进行了选择性浸取，结果表明单质硫可以抑制烟尘中的铅锑溶出。

GUO et al. 将球磨-碱法联合应用于铜冶炼烟尘中，由于球磨法减少了碳烟颗粒尺寸，增大比表面积，有利于其溶出，从而有效地提高了碳烟的浸出速率，同时也降低了反应活化能 (7 kJ/mol)。

3. 酸性-碱性复合浸出。针对铜冶炼烟尘的矿石结构特点，采用酸碱复合浸出铜冶炼烟尘中金属成为一种新途径。GUO et al. 采用 NaOH- Na_2S 对炉渣中的砷进行选择性浸取，将锑、铅以 $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ 、 PbS 形式沉淀于炉渣中，液相中的砷经氧化析出，经酸性溶解、浓缩结晶制得 As_2O_3 。LIU et al. 以铅烟为研究对象，提出了 H_2O_2 浸出 -Cd-As 共沉淀-逐级固砷技术。ZHANG et al. 研究了碱浸法去除含砷烟尘中的砷，然后进行中-酸双阶段浸出，烟尘中锌浸出率为 98.4%，铜浸出率为 96.01%。ZHANG et al. 通过二级逆流碱浸出-一级酸浸，对高砷烟尘中 As、Cu、Zn 的浸出规律进行了研究，结果表明浸出率大于 95.5%。

湿法浸取金属效率高，但需依据物料组成对浸出介质进行调控与优化，以达到多元组分的高效分离与回收。

(三) 湿法-火法联合工艺

为实现资源的高效利用，可将湿法-火法组合过程有机结合，以充分发挥二者的优势。张晓峰等人研究了焙烧对高砷白灰铜浸出过程的影响，结果表明，

焙烧 600°C 即可完全分解硫化物， 500°C 焙烧 1 小时可得到 95% As_2O_3 ，再用 1 mol/L 硫酸浸取，铜浸出率可达 98% 以上。PRIYA et al. 将硫酸焙烧-水浸-电解法相结合，对烟尘中的铜进行了有效回收。拟采用硫酸焙烧-水-力-化学还原联用技术，研究不同温度条件下铜锌、镉和铅在不同温度下的循环利用效果，为非强酸碱协同作用下的含铅硫酸盐固体废弃物的资源化利用提供新思路。冯卿等以无烟煤与硫酸联合焙烧高砷铜冶炼烟尘，再加入水浸出，铜的浸出率可达 94.5%，锌的浸出率达 99.9%。

三、结论

铜冶炼烟尘是一种重要的二次资源，也是一种潜在的环境污染。铜冶炼烟尘的资源化利用和无害化处理一直是国内外的研究热点。目前，我国煤炭行业主要采用化学方法和湿法两种，前者流程短、操作简便、成本低，适用于高含砷量、低挥发性的原料，但存在能耗高、砷回收率低、烟尘潜在污染等问题；另外，火法冶炼含砷烟尘时，易产生高温烧结，导致操作难度大。湿法工艺具有能耗低，对环境污染小，金属综合回收率高，适用范围广，可以生产多种产品。湿法冶金包括酸浸出和碱浸出两个系统，前者较为成熟，易于与主流程联用，但存在含砷铁渣、砷钙渣等有害废弃物，虽经沉淀萃取或固化后易引起二次砷污染，危害生态安全，但是随着资源利用和重金属治理逐渐受到高度重视，低成本、高效的铜冶炼烟尘资源回收工艺将是未来铜冶炼行业必须关注的核心问题。

参考文献:

- [1] 赵巧云. 砷化镓材料发展状况概述 [J]. 电子测试, 2016, 27 (9X): 183-184.
- [2] 李石, 邱立莉, 张鹏. 环保竣工验收中对铜冶炼产生固废的处理方法研究 [J]. 再生资源与循环经济, 2015, 8 (3): 42-44.
- [3] 王倩, 郭莉, 陈绍华, 薛余化, 杜冬云. 辉光放电等离子体辅助碱浸铜冶炼烟灰中铜砷分离 [J]. 化工学报, 2017, 68 (5): 1932-1939.
- [4] 王玉芳, 李相良, 周起帆, 秦树辰. 铜冶炼烟尘处理技术综述 [J]. 有色金属工程, 2019, 9 (11): 53-59.
- [5] 易克俊. 砷在铜冶炼过程的分布及其控制 [J]. 湖南有色金属, 2001, 17 (z1): 1-2.