

氨浸置换法资源化废杂铜的研究

朱磊, 段学臣, 刘扬林, 丁珣, 张智健

(1. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410083

2. 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 湖南长沙 410083)

摘要: 采用碳铵浸取-置换沉积新方法资源化、无害化回收废杂铜。考察浸取时间、氨水浓度、碳酸铵用量、催化剂用量对浸取效果的影响, 并讨论还原剂用量、置换时间及搅拌速度对沉积过程的影响。结果表明: 在 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$: 6.5 g, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 6 mol/L, 浸取催化剂: 12 mL, 浸取时间 3 h 的最优条件下, 铜、锌的浸取率分别达到 93.12%、95.03%, 而伴生元素留在滤渣中。二段置换沉积过程中, 在最佳工艺条件下, 制备出产品纯度与附加值高的铜粉和七水硫酸锌。铜的回收率达到 98.3%。该工艺具有操作简单、生产效率高、成本低、无污染等特点。

关键词: 铜; 湿法冶金; 氨浸

中图分类号: TF042 X75 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2010)04-0025-06

Ammonium Leaching and Cementation Method for Recycling Waste Copper

ZHU Lei, DUAN Xue-chen, LIU Yang-lin, DING Xun, ZHANG Zhi-jian

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education of China, Changsha 410083, China)

Abstract The recovering copper using dynamic leaching and cementation techniques is studied. The effects of leaching time, ammonia, ammonium carbonate and catalyst on the comprehensive leaching ratio are investigated. Optimum leaching conditions are found as 6.5 g ammonium carbonate, 6 mol/L ammonia, 12 mL catalyst and 3 h leaching time. More than 93.12%, 95.03% of Cu and Zn is effectively recovered respectively. The extraction rate is determined by reducing agent, cementation time and stirring speed. After such variables are optimized, more than 98.3% of copper is recovered. A filtrate (ZnSO_4 solution) is also obtained. The method is simple in technique, low in cost, high in recovery and pollution-free.

Key words copper; hydrometallurgy; ammonia leaching

0 引言

随着有色矿业开采、加工与利用规模的不断扩大, 各国都不同程度地面临着资源与能源短缺以及环境的恶化。自 20 世纪 90 年以来, 世界各国都十分重视 2 次金属资源中有价金属的高效提取与综合利用问题。近年来废杂铜产量增长迅速, 废杂铜的无害化、资源化处理技术的开发受到广泛重视^[1-4]。

目前, 最常用的废物处理方法是采用火法回收金属, 即采用 2 段法将废杂铜经鼓风炉还原熔炼或转炉吹炼, 再经反射炉精炼成阳极铜^[3]。该方法能耗高, 且回收过程中对环境污染严重。另一种是采用湿法工艺回收废杂铜, 即热酸浸出-净化-置换法^[4], 但该方法在浸出过程中, 除 Zn、Cu 可溶解外, Fe 和 Al 等都可溶于热酸溶液中, 消耗较多的酸, 且后续净化工艺复杂。在湿法冶金中由于碱性氨浸^[5]法具有选择溶解

收稿日期: 2009-11-23 基金项目: 湖南省科技计划项目 (2009FJ3097); 长沙市科技计划项目 (K0902131-11)。

作者简介: 朱磊 (1985-), 男, 硕士, 主要研究方向: 固体废物资源化处理。E-mail: zhulei_203@163.com

Cu、Zn、Co 等元素, 净化工艺简单, 成本低以及无污染等特点, 为寻求可以替代酸法回收废杂铜体系更为经济有效的处理系统提供了新思路。

研究首次采用碱性氨浸新工艺回收废杂铜, 控制适当的浸取条件, 使废杂铜中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 选择性络合, 经过滤使铜、锌与伴生元素分离。通过蒸氨、酸溶、锌置换沉铜工艺, 产出高品位海绵铜粉和纯度较高的硫酸锌。该工艺流程短、金属回收率高、同时采用闭路循环, 不仅可减少环境污染, 而且可充分利用原料, 具有较高的推广价值。

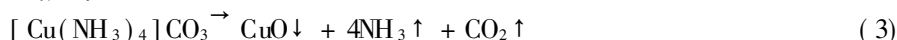
1 实验部分

1.1 实验原理

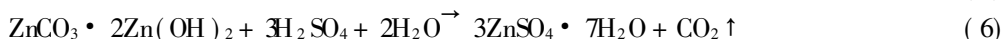
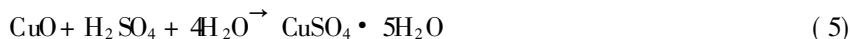
采用湿法碱性浸取, 使废杂铜中的 Cu^{2+} 及 Zn^{2+} 选择性的与氨生成稳定的 $\text{Me}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ 进入溶液。浸取过程中, 利用反应物本身的化学能, 而不需要外界提供大量的能量, 当加入催化剂后, 促进了浸取反应速度, 主要反应方程式为^[6,7]:



对浸取液进行加热蒸氨, 使铜、锌络合离子分解成氧化物和碱式碳酸盐, 放出 NH_3 和 CO_2 , 并利用氨的水溶性进行回收氨, 反应方程式如下:



蒸氨后, 加入适量稀 H_2SO_4 并且控制溶液的 $\text{pH} = 5.2 \sim 5.5$ 反应方程式如下:



采用锌粉还原剂使溶液中的 Cu^{2+} 还原为 Cu 分离液经过浓缩、结晶、过滤、洗涤即可得到 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 产品。

2 实验方法

2.1 实验原料

废杂铜原料来自广西某铜制品加工厂, 其主要化学成份见表 1 所示。

表 1 废杂铜化学成份及含量

Tab 1 Composition of waste copper

| 元素 | Cu | Zn | Fe | Al | Pb | Sb | Bi | P | Mn | 杂质 |
|------|------|-------|-----|------|------|-------|-------|------|-------|------|
| 含量 % | 59.3 | 37.71 | 1.0 | 0.91 | 0.21 | 0.005 | 0.002 | 0.01 | 0.492 | 0.31 |

废杂铜中 Cu、Zn 的含量约 97%, 因此, 将其进行 2 次回收利用非常必要。实验所用试剂: 碳酸铵, 氨水, 催化剂, 锌粉, 浓硫酸均为分析纯。

2.2 试验检测及表征

铜、锌含量采用容量分析; 杂质元素采用原子吸收仪 (CAAM-2001) 进行分析; 采用 Philips Tecnai 30 型透射电子显微镜 (200 kV) 观测样品的晶粒尺寸和形貌。

3 结果与讨论

3.1 碱性氨浸正交实验

碱性氨浸^[6]是本工艺流程的关键程序, 决定铜、锌的回收率及固液分离性能。影响浸出的主要因素有氨水浓度、碳酸铵用量、催化剂用量、浸取时间。由于温度影响不显著, 设定温度为 40°C 。实验中每次取黄铜: 5 g, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 30 mL, 15 mol/L, 为保证铜、锌完全溶解, 氨水用量稍高于理论值。为了强化浸出, 采用

高速磁力机械搅拌和空气搅拌联合进行, 转速为 240 r/min

对主要因素采用 $L_9(3^4)$ 正交试验, 分析它们对浸取率的影响, 直观分析结果见表 2 极差分析结果见表 3

表 2 正交实验直观分析

Tab 2 Scheme and results of orthogonal experiment

| 实验因素 | A $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{g}$ | B $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | C 催化剂 /mL | D 时间 /t | Cu 浸取率 /% | Zn 浸取率 /% |
|------|---|---|-----------|---------|-----------|-----------|
| 1 | ①6.5 | ①4 | ①8 | ①2.0 | 88.87 | 89.39 |
| 2 | ①6.5 | ②6 | ②10 | ②2.5 | 90.89 | 91.51 |
| 3 | ①6.5 | ③8 | ③12 | ③3.0 | 96.19 | 94.32 |
| 4 | ②7.5 | ①4 | ②10 | ③3.0 | 94.10 | 92.57 |
| 5 | ②7.5 | ②6 | ③12 | ①2.0 | 94.27 | 92.31 |
| 6 | ②7.5 | ③8 | ①8 | ②2.5 | 89.88 | 92.84 |
| 7 | ③8.5 | ①4 | ③12 | ②2.5 | 95.92 | 93.95 |
| 8 | ③8.5 | ②6 | ①8 | ③3.0 | 91.57 | 92.31 |
| 9 | ③8.5 | ③8 | ②10 | ①2.0 | 92.58 | 94.32 |

表 3 Cu、Zn 浸取结果的极差分析

Tab 3 Range analysis of the results of Cu and Zn leaching

| K_i | Cu 浸取率极差分析 | | | | Zn 浸取率极差分析 | | | |
|--------------------|----------------|--------|--------|--------|----------------|--------|--------|--------|
| | A | B | C | D | A | B | C | D |
| K_1 | 275.95 | 278.89 | 270.32 | 275.72 | 275.22 | 275.91 | 274.54 | 276.02 |
| K_2 | 278.25 | 276.73 | 277.51 | 276.69 | 277.72 | 276.13 | 278.40 | 278.30 |
| K_3 | 280.07 | 278.65 | 286.38 | 281.86 | 280.58 | 281.48 | 280.58 | 279.20 |
| k_1 | 91.98 | 92.96 | 90.11 | 91.90 | 91.74 | 91.97 | 91.95 | 92.01 |
| k_2 | 92.75 | 92.24 | 92.52 | 92.23 | 92.57 | 92.04 | 92.80 | 92.77 |
| k_3 | 93.36 | 92.88 | 95.46 | 93.95 | 93.53 | 93.83 | 93.53 | 93.07 |
| R | 1.38 | 0.72 | 5.35 | 2.05 | 1.17 | 1.86 | 2.02 | 1.07 |
| 因素主 [→] 次 | CDAB | | | | CBAD | | | |
| 最优条件组合 | $C_3D_3A_3B_1$ | | | | $C_3B_3A_3D_3$ | | | |

注: K_i (各水平得率之和) $k_i = K_i / 3$; R: (k 中最大值减最小值)。

由表 3 可知: 对于不同的指标而言, 因素影响的主次顺序不同。综合考查 3 个因素对 2 个指标影响的主次顺序(主[→]次): CDAB, 由极差 R 知 B、D 都为次要因素: $R_{\text{Cu-D}} - R_{\text{Cu-B}} > R_{\text{Zn-D}} - R_{\text{Zn-B}}$ 且 $R_{\text{Zn-D}}$ 相差不大, A 同样为次要因素(由 R 知)且 Cu、Zn 中的 k_2 、 k_3 相差不大。极差分析结果表明, 结合经济因素, 为降低能耗, 浸取最优条件为 $C_3D_3A_2B_2$, 即: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$: 6.5 g $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 6 mol/L, 浸取催化剂: 12 mL, 浸取时间 3 h。在选定的最佳条件下进行了扩大验证实验和 3 次连续循环实验, 铜、锌浸出率分别为 93.12%、95.03%, 均达到了较高水平, 浸出渣过滤性能良好。浸出液含铜 50.4 g/L, 锌 44.9 g/L。

3.2 蒸氨及酸溶

在氨浸过程中, 为使原料中的 Fe、Mn、Pb 等不进入溶液, 浸出液的 pH 值控制在 10.5 左右。实验中发现, 由于锌的两性特点, 对浸取液直接进行置换达不到分离效果。为了资源化利用浸取液, 节约生产成本, 并且有效地分离溶液中的 Cu 和 Zn, 本过程采用蒸氨-酸溶工艺, 并且在蒸氨的过程中, 同时采用闭路冷凝循环装置回收氨, 蒸氨后, 加稀硫酸控制 pH = 5.2~5.5。

3.3 置换沉积

在湿法冶金中常用置换法^[8,9]从稀溶液中回收金属。从热力学的角度考虑^[4,10,11], 置换反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ 为电化学放热反应, 无数个微电池形成短路电池, 在锌粉颗粒表面发生锌的溶解和铜单质的析出。被置换的极限程度取决于电势差 $\Delta \varepsilon = \alpha_{\text{Cu}^{2+}} / \alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 5.2 \times 10^{-38}$ 。由于 $\Delta \varepsilon$ 很小, 表明锌粉置换铜热力学

学上具有更大的平衡常数. 说明锌完全可以将铜从溶液中置换出来. 通常置换反应速度服从一级反应速度方程: $-dC_{Me^{n+}}/dt = kC_{Me^{n+}}$. 式中 $C_{Me^{n+}}$ —起始 Cu 离子浓度 (g/L); $C_{Me^{n+}}$ —时间 t 的 Cu 离子浓度 (g/L); k —传质系数 (min⁻¹); t —反应时间 (min). 由于 $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 > E_{Zn^{2+}/Zn}^0$ ($0.426V > 0.36V$), 故用锌置换铜的过程受扩散控制. 因此强化扩散传质步骤有利于提高置换反应速率.

为了提高锌的置换率, 实验采用 2 段置换法, 即均匀加入锌粉 0.8 倍理论值, 在不断搅拌下进行置换, 经过滤、洗涤、干燥可得金属铜粉, 将除去铜粉后的溶液继续加入少量锌粉使溶液完全变成无色硫酸锌溶液.

3.4 反应条件对对置换率的影响

3.4.1 搅拌速度和置换时间对置换率的影响

置换过程中, 为了获得最优实验条件, 固定其他条件不变, 加入锌粉 0.8 倍理论值 ($Zn/Cu = 0.8$ (at)), 测搅拌速度、置换时间与置换率的关系, 如图 1, 2 所示.

从图 1, 2 实验结果可知, 搅拌速度 250 r/min 置换时间控制在 1 h 左右时, 置换率较好. 继续提高搅拌速度和反应时间, 置换率基本保持恒定. 强化搅拌也有利于被置换离子的扩散, 增加与锌粉接触的机会, 加速置换反应的进行. 延长反应时间可以提高置换物质间的接触几率, 提高置换效果.

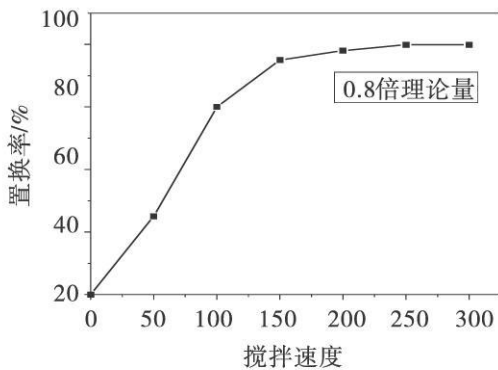


图1 搅拌速度与置换率的关系

Fig.1 Effect of stirring speed on the cementation ratio

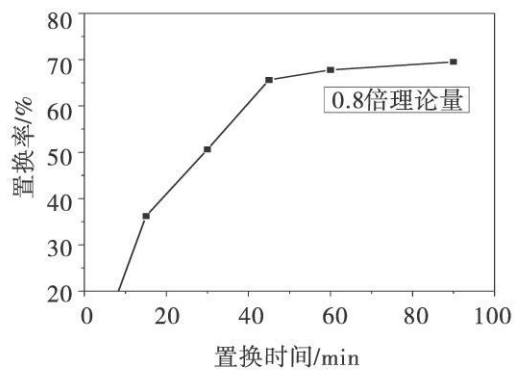


图2 置换时间与置换率的关系

Fig.2 Effect of the time on the cementation ratio

3.4.2 溶液 pH 及初始液温度对置换的影响

考察不同 pH 下铜置换率以及溶液初始温度对置换的影响, 如图 4 所示.

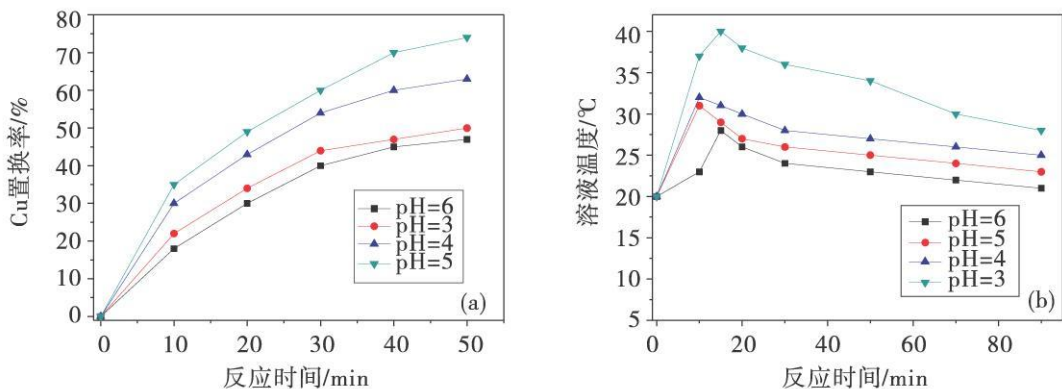


图3 pH值对置换的影响(a)和溶液温度随置换时间的变化(b)

Fig.3 Effect of pH on the cementation ratio (a) and the change of solution temperature with cementation time (b)

由图 3 可知, 在加入 $Zn/Cu = 0.8$ (at) 时, pH 为 4 和 5 时置换率分别达到 60%, 72%, 而在 pH 为 3 和 6 时置换率只有 38%, 41%. 主要因为在酸性溶液中采用负电位金属作置换剂时, 氢离子具有清洁锌

粉表面的氧化物能力,且可侵蚀锌粉表面,增加其表面活性,加速海绵铜的结晶析出,所以铜的置换率随着 pH 值的降低而提高.置换过程中难免发生析氢的副反应,过低的 pH 将导致置换剂的有损消耗.采用锌粉置换沉积铜,最佳酸度为 $\text{pH} \approx 5$ 图 3 为溶液温度在不同 pH 下随置换时间的变化.虽然升高温度可以加速离子的扩散,有利于提高置换反应速率,但在热力学上却不利于过程的进行;同时温度升高,锌粉的溶解增多,增加了锌粉的消耗,因此置换除铜要控制溶液初始温度为 $25 \sim 35^\circ\text{C}$.

置换过程控制搅拌速度 250 r/min 置换时间 1 h 溶液 $\text{pH} \approx 5$ 溶液初始温度 $25 \sim 35^\circ\text{C}$ 的最优条件下得到海绵铜置换率为 76% ($\text{Zn}/\text{Cu} = 0.8(\text{a.t.})$).干燥后的置换产物采用原子吸收仪分析铜粉品位,所得海绵铜纯度 $\text{Cu} \geq 99\%$.为进一步了解样品形貌特征及粒径分布,对样品进行 TEM 分析,如图 4 所示.

图 4 为通过液相还原法制备的铜粉的 TEM 照片.由图可知,锌置换后的铜粉粒径介于微纳米之间,所得样品由纳米颗粒组成的二维纳米片.由于其较高品位及纳米特性可用作粉末冶金原料.

3.5 锌粉 2 次置换

为了充分回收金属铜,对 1 次置换滤液进行 2 次置换^[11].首先对滤液进行硫酸酸化处理,调节 $\text{pH} \approx 5.2$ 加入 $\text{Zn}/\text{Cu} = 0.8(\text{a.t.})$ 并与 $25 \sim 35^\circ\text{C}$ 恒温水浴,控制搅拌速度 250 r/min 置换时间 1 h 2 段净化前后滤液含铜浓度见表 4

由表 4 净化前液浓度结果看出,该溶液中铜离子浓度较低,为进一步降低杂质,在一段基础上进行 2 段净化.在 $\text{Zn}/\text{Cu} = 0.8(\text{a.t.})$ 基础上,控制净化时间 $60 \sim 80 \text{ min}$ 净化温度 $25 \sim 35^\circ\text{C}$ 之间、搅拌速度 250 r/min 滤液中铜离子基本被置换完全.

干燥后的 2 次置换产物呈深红色,在 2 次置换产物中,由于 $\text{Zn}/\text{Cu} = 0.8(\text{a.t.})$ 海绵铜的纯度达 99.5% .经 2 次锌粉置换,浸出液中 92% 的铜被置换出来,2 次置换滤液中主要是锌离子.

3.6 七水硫酸锌制取

提取海绵铜后的滤液,其中含锌 94.2 g/L ,将该滤液进行蒸发浓缩到含锌约 240 g/L ,然后冷却至常温结晶出 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.过滤分离,得 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 副产品,风干后,产品质量达到标准(HG/T 2326-92)一级.结晶母液含较高浓度硫酸,返回酸溶循环利用,可以减少新酸用量.海绵铜品位达到特等品要求.铜、锌的回收率分别达到 98.3% 、 96.8% .

4 结 论

1) 采用碱性氨浸法处理废杂铜,其特点是采用氨-碳酸铵为浸取液,提高了 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 在浸取液中的浓度,而杂质作为不溶物得以分离,为后续蒸氨、净化置换中间物创造了有利条件.

2) 采用加热减压蒸氨操作,同时氨、二氧化碳得以回收,因而工艺简单,操作简便,废水处理后可循环使用.

3) 锌粉置换沉积海绵铜和脱铜后液蒸发浓缩结晶 ZnSO_4 产出纯度较高的海绵铜和 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.铜、锌的回收率分别达到 98.3% 、 96.8% 的较高水平.

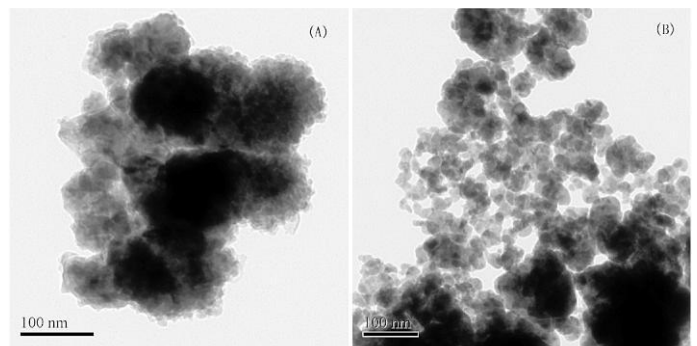


图4 铜粉TEM图片
Fig.4 TEM images of copper powder

表 4 锌粉置换除 Cu₂段实验结果: ($\text{Zn}/\text{Cu} = 0.8(\text{a.t.})$)

Tab 4 The result of copper purification using Zinc powder

| 项目 名称 | 净化液 体积 /mL | 置换前液含 Cu/(g·L ⁻¹) | 置换后液含 Cu/(g·L ⁻¹) | 置换率 /% |
|----------|---------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------|
| C-1 | 150 | 11.98 | 7.72 | 36.1 |
| | 155 | 7.6 | 4.15 | 45.39 |
| C-2 | 150 | 11.98 | 7.74 | 35.4 |
| | 155 | 7.5 | 4.28 | 42.93 |

4) 氨-碳酸铵体系特点及热力学研究表明, 工艺适合于处理各种废杂铜, 是综合利用铜合金尾料再生的有效途径之一; 并且该工艺减少了原材料的消耗, 降低了生产成本, 提高了经济效益, 适合工业化生产.

参考文献:

- [1] 王成彦, 邱定蕃, 徐盛明. 金属 2 次资源循环利用意义、现状及亟需关注的几个领域 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(1): 359-366
- [2] 张小娟, 李鑫钢, 曹宏斌等. 1K-C2 从废线路板酸性浸出液中萃取回收 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(12): 2284-2290
- [3] 邱定蕃, 王成彦, 王春. 中国废杂铜回收与应用 [J]. 有色金属, 2003, 4(55): 94-97.
- [4] 陈维平, 朱士鏊, 龚建森, 等. 湿法处理铜合金工艺过程的物理化学探讨 [J]. 湖南大学学报, 1993, 6(20): 121-127.
- [5] OSHITA KOYAMA K, ALAM S, et al. Recovery of High Purity Copper Cathode from Printed Circuit Boards Using Ammoniacal Sulfate or Chloride Solutions [J]. Hydrometallurgy, 2007, 89: 82-88
- [6] BINGÖL D, CANBAZOĞLU M, AYDOĞAN S. Dissolution Kinetics of Malachite in Ammonia/Ammonium Carbonate Leaching [J]. Hydrometallurgy, 2005, 76: 55-62
- [7] ARZUTUG EM, KOCAKERM M M, COPUR M. Leaching of Malachite Ore in NH_3 -Saturated Water [J]. Ind Eng Chem. Res. 2004, 43: 4118-4123
- [8] STEFANOWICZ T, OSIŃSKA M, N-ZAGOZDA S. Copper Recovery by the Cementation Method [J]. Hydrometallurgy, 1997, 47: 69-90
- [9] GOUVEA L R, MORAIS C A. Recovery of Zinc and Cadmium from Industrial Waste by Leaching/Cementation [J]. Minerals Engineering, 2007, 20: 956-958
- [10] 马荣骏. 湿法冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007, 709-728
- [11] 周彦波, 金锡标, 鲁军. 从硬质合金的硝酸浸出液中回收钴和铜 [J]. 湿法冶金, 2006, 3(25): 153-156