

铜冶炼电收尘酸浸液硫化砷渣沉铜行为研究^①

马云聪¹, 许俊², 佘宗华¹, 罗豪¹

(1.长沙矿冶研究院有限责任公司,湖南长沙410012; 2.广西金川有色金属有限公司,广西防城港538000)

摘要:针对高硫酸浓度且铁、砷以高价态 Fe^{3+} 、 As^{5+} 形式存在的酸浸液,采用硫化砷渣为沉铜剂沉铜。首先开展了不同酸浓度下单一 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 溶液中硫化砷渣加入量实验,在此基础上再进行了实际酸浸液沉铜、浸出砷实验。结果表明,采用硫化砷渣沉铜时,首先发生 Fe^{3+} 与 S^{2-} 的氧化还原反应,其次是 As^{5+} 与 S^{2-} 的氧化还原反应,最后是 Cu^{2+} 的硫化沉淀反应;硫化砷渣加入量为理论量的1.4倍时,沉铜率较高,但砷溶出率较低。

关键词:铜冶炼;电收尘;硫化砷渣;沉铜;溶出;砷;铁;高酸度

中图分类号: X705

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.06.025

文章编号: 0253-6099(2023)06-0116-03

Copper Precipitation Process with Arsenic Sulfide Residue for Acid Leaching Solution of Electrostatic Precipitator Dust from Copper Smelting Production

MA Yuncong¹, XU Jun², SHE Zonghua¹, LUO Hao¹

(1. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co Ltd, Changsha 410012, Hunan, China; 2. Guangxi Jinchuan Nonferrous Metals Co Ltd, Fangchenggang 538000, Guangxi, China)

Abstract: The acid leaching solution of electrostatic precipitator dust from copper smelting has a high concentration of sulfuric acid, in which the iron and arsenic exist in the form of Fe^{3+} and As^{5+} , thus it is decided to adopt arsenic sulfide residue as the precipitant for copper precipitation. Firstly, an experiment was performed on the addition of arsenic sulfide residue in single Cu^{2+} and Fe^{3+} solution with different acid concentrations. Based on that, an experiment was performed for copper precipitation and arsenic leaching in the actual acid leaching solution. The results show that in the process of copper precipitation with arsenic sulfide residue, oxidation and reduction reactions between Fe^{3+} and S^{2-} occur firstly, which is followed by oxidation and reduction reactions of As^{5+} and S^{2-} , and finally a sulfurization reaction for precipitation of Cu^{2+} . When the addition of arsenic sulfide residue is at an amount of 1.4 times the theoretical amount, it is shown that the copper precipitation rate is relatively higher, but the rate of arsenic dissolution is lower.

Key words: copper smelting; electrostatic precipitator dust; arsenic sulfide residue; copper precipitation; dissolution; arsenic; iron; high acidity

电收尘又称白烟尘,是铜冶炼生产过程中产生的固体副产物,含有铜、锌、铅、铋、金、银等有价元素^[1-4]。电收尘中赋存较高含量的有害成分砷,随着环保要求越来越高,迫切需要对含砷电收尘进行安全综合治理或综合回收利用^[5]。目前较为经济的做法是将电收尘直接返回熔炼系统处理,但会造成炉料成分波动,且有害成分砷等循环富集,导致铜产品质量下降^[6]。为充分回收电收尘中有价元素及实现有害元素的循环再利用,对电收尘进行酸浸处理,使可溶性锌、铜、砷、铁

进入溶液,铅、铋、金、银等有价成分在浸出渣中富集得到高价值贵金属渣^[7-9]。以硫化砷渣为沉铜剂,回收酸浸液中的有价金属铜,再返回熔炼系统回收铜;利用还原剂 SO_2 将富砷后液中的 As^{5+} 还原成低价 As^{3+} , As^{3+} 结晶析出白砷^[10],实现有害成分砷的回收再利用。

本文以某铜冶炼企业的电收尘强酸浸出后的酸浸液为研究对象,利用硫化砷渣作为沉铜剂沉淀酸浸液中的铜。根据酸浸液实际成分,首先研究不同硫酸浓度条件下单一成分(含铜或含铁)溶液与硫化砷渣的

① 收稿日期: 2023-07-01

基金项目: 国家重点研发计划课题(2018YFC1903304-03)

作者简介: 马云聪(1991—),男,湖南岳阳人,工程师,主要从事矿产资源湿法冶金资源回收利用研究。

反应行为,确定硫化砷渣添加量最佳比例,进而再针对实际酸浸液进行硫化砷渣沉铜研究,确定硫化砷渣沉铜参数,为后续硫化砷渣沉铜提供技术依据。

1 实验部分

1.1 实验仪器

主要实验仪器有 WYS2000 原子吸收光谱仪、101-2 型电热鼓风干燥箱、JEA602 型电子天平、HWCL-5 电动搅拌器、SHZ-D(Ⅲ)循环水真空泵、ICP 光谱仪等。

1.2 实验样品

实验样品为某铜冶炼企业产出的电收尘经水浸、酸浸两级处理后得到的酸浸液,其主要成分如表 1 所示。

表 1 电收尘酸浸液主要成分 g/L

Cu	As	Fe	Zn	Cd	H ₂ SO ₄
15.88	28.08	49.00	9.48	4.86	332.22

以分析纯 CuSO₄·5H₂O 和 H₂O·Fe₂(SO₄)₃ 为原料,配制含铜溶液和含铁溶液。

溶液中离子价态及浓度对硫化砷渣沉铜的影响不同。分别采用重铬酸钾滴定法和 ICP 仪器测定溶液中含量较高的 Fe 和 As 价态,结果如表 2 所示。其中 Fe³⁺ 占酸浸液总 Fe 含量的 94.6%,As⁵⁺ 占酸浸液总砷含量的 78.8%,可知 Fe 和 As 在酸浸液中主要以氧化性的高价态形式存在。

表 2 电收尘浸出液中 Fe 和 As 价态分析结果 g/L

Fe		As	
Fe ²⁺	Fe ³⁺	As ³⁺	As ⁵⁺
2.63	46.37	5.94	22.14

硫化砷渣主要化学成分定量分析结果见表 3。硫化砷渣的主要成分为 As 和 S。As 的价态分析结果表明,硫化砷渣中 96.2% 为低价态 As³⁺,本文以硫化砷(As₂S₃/As₂S₅)结合的硫为有效硫计算,得出硫化砷渣中有效硫含量为 27.36%,渣中单质硫约占总硫的 38.0%。

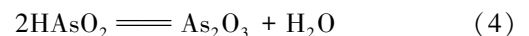
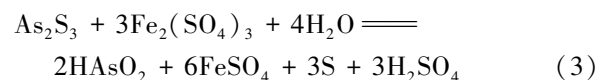
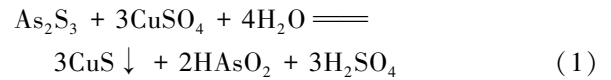
表 3 硫化砷渣主要化学成分(质量分数) %

Cu	As	S	Fe	Bi	Zn	Cd
0.61	40.77	43.24	0.064	0.073	0.019	0.14

1.3 实验原理

根据前期实验研究结果以及相关资料^[11],选择硫化砷渣沉铜的反应温度为 85 ℃,反应时间为 3 h。硫

化砷渣沉铜的主要反应为砷渣主要成分 As₂S₃ 中的 S²⁻ 与酸浸液中的 Cu²⁺ 反应形成难溶 CuS 沉淀,同时与溶液中共存的高价 Fe³⁺、As⁵⁺ 发生氧化还原反应。硫化砷渣中的砷以亚砷酸 HAsO₂ 形式进入溶液中,利用亚砷酸溶解度较小且易于脱水的特性,在降温后以白砷(As₂O₃)形式结晶析出,实现铜砷分离。相关反应如下:



2 实验结果与讨论

首先研究不同硫酸浓度下单一含铜溶液和含铁溶液与硫化砷渣的反应,确定硫化砷渣的最佳添加量,再以单一成分最佳硫化砷渣添加量为基准,针对实际酸浸液进行硫化砷渣沉铜研究,确定硫化砷渣沉铜参数。

2.1 初始硫酸浓度对硫化砷渣沉铜加入量的影响

实验采用分析纯试剂 CuSO₄·5H₂O 配制 Cu²⁺ 浓度 20 g/L 的硫酸铜溶液作为沉铜原液,研究不同硫酸浓度下硫化砷渣对单一成分 Cu²⁺ 的硫化沉铜效果。每次取 200 mL 含铜溶液,以实际参与硫化沉铜反应的有效 S²⁻ 计算,使 S/Cu 物质的量比分别为 1.0、1.2、1.4、1.5,在搅拌状态下加入不同质量的硫化砷渣,反应结束后抽滤,沉铜渣以酸化水淋洗,与溶液一起送样检测,分析结果见表 4。

表 4 硫酸浓度对硫化砷渣沉铜加入量的影响

硫酸浓度/ (g·L ⁻¹)	S/Cu 物质的量比	溶液体积/ mL	沉铜率/%	As 浸出率/%
0	1.0	188	84.52	89.50
	1.2	181	98.80	95.40
	1.4	186	99.99	85.20
	1.5	176	99.99	78.30
100	1.0	380	78.50	96.20
	1.2	384	93.20	95.00
	1.4	186	99.99	82.54
	1.5	180	99.99	76.66
200	1.0	374	76.40	92.40
	1.2	353	87.32	90.52
	1.4	196	99.99	86.71
	1.5	196	99.99	75.30
300	1.0	396	72.70	88.53
	1.2	392	81.80	87.00
	1.4	200	88.40	86.15
	1.5	200	99.99	70.00

从表4可见,S/Cu物质的量比一定时,随着硫酸浓度升高,沉铜率下降;初始硫酸浓度较高时,为了保证较高的沉铜率,必须提高S/Cu物质的量比,增加硫化砷渣加入量。

同时,S/Cu物质的量比一定时,随着硫酸浓度升高,硫化砷渣中As浸出率总体呈下降趋势;As浸出率降低,硫化砷渣利用率降低,沉铜渣中砷含量上升,难以获得砷含量低于2%的沉铜渣。

以硫化砷渣为沉铜剂,以单一含Cu²⁺的硫酸铜溶液沉铜,溶液的起始硫酸浓度宜控制在200 g/L以下。

2.2 初始硫酸浓度对硫化砷渣还原Fe³⁺的影响

铜冶炼电收尘酸浸液含有较高浓度的Fe³⁺,对S²⁻有较强的氧化能力,沉铜时会增大硫化砷渣加入量,进而降低硫化砷渣利用率。为探究溶液中Fe³⁺对硫化砷渣沉铜时的影响,以化学纯试剂H₂O·Fe₂(SO₄)₃配制单一含Fe³⁺浓度为20 g/L的Fe₂(SO₄)₃溶液,在不同硫酸浓度条件下探索最佳硫化砷渣加入量。每次取200 mL含Fe³⁺溶液,以实际参与硫化反应的有效S²⁻进行计算,Fe³⁺/S物质的量比分别为1.30、1.47、1.64,在85℃水浴条件下反应3 h后抽滤、淋洗,分析结果见表5。

表5 硫酸浓度对硫化砷渣氧化还原加量的影响

硫酸浓度/ (g·L ⁻¹)	Fe ³⁺ /S 物质的量比	溶液体积/ mL	Fe还原率/%	As浸出率/%
0	1.30	194.0	98.08	80.85
	1.47	194.0	97.71	90.12
	1.64	194.0	95.58	93.78
100	1.30	209.0	99.99	83.35
	1.47	208.0	98.95	91.67
	1.64	202.5	94.57	94.26
200	1.30	214.5	99.99	87.61
	1.47	214.0	95.91	92.80
	1.64	218.5	85.90	92.31
300	1.30	220.0	97.86	74.57
	1.47	218.0	91.40	80.52
	1.64	222.0	89.12	85.24

由表5可知,初始硫酸浓度一定时,随着Fe³⁺/S物质的量比增大,即硫化砷渣加入量降低,Fe³⁺还原率逐渐降低,As浸出率逐渐增高。但在整个硫酸浓度区间内,增加硫酸浓度对Fe还原率和As浸出率的影响不明显,表明硫酸浓度对Fe³⁺与硫化砷渣之间的氧化还原反应进程影响不大。初始硫酸浓度低于300 g/L,Fe³⁺/S物质的量比1.30时,Fe³⁺还原率可达98%以上,硫化砷渣中As浸出率也较高,硫化砷渣利用率高;但硫酸浓度增至300 g/L时,As浸出受到明显抑制,As

浸出率大幅度下降。

2.3 实际酸浸液硫化砷渣沉铜实验

依据单一成分硫化砷渣加入量实验结果,结合表1,取200 mL电收尘酸浸液,按S/Cu物质的量比1.6、Fe³⁺/S物质的量比1.30,以两者的含量确定硫化砷渣加入量基准,分别按基准硫化砷渣加入量的0.8、1.0、1.2、1.4倍进行实验,结果见表6。

表6 实际酸浸液沉铜时硫化砷渣加入量实验

硫化砷渣 加入量倍数	沉铜率/%	Fe还原率/%	As ⁵⁺ 还原率/%	As浸出率/%
0.8	11.34	99.20	71.32	60.63
1.0	56.70	96.92	78.30	47.63
1.2	84.67	95.22	93.17	44.13
1.4	99.99	99.92	98.88	36.53

由表6可知,随着硫化砷渣加入量增加,沉铜率上升,As⁵⁺还原率上升,Fe还原率整体较为平稳,As浸出率降低。在Cu、As、Fe三种成分及高浓度硫酸共存的沉铜反应中,Fe³⁺优先完成氧化还原反应,且Fe³⁺和As⁵⁺与硫化砷渣的氧化还原反应优先Cu²⁺的硫化沉铜反应,这需要在实际应用中引起重视。硫化砷渣加入量为1.4倍时,沉铜反应完全,沉铜率达99.99%,As⁵⁺还原率98.88%,Fe还原率99.92%。

硫化砷渣加入量1.4倍时,As浸出率低,仅有36.53%,导致沉铜渣中砷含量高达35%,沉铜渣品质较差。所以在高硫酸浓度、高Fe³⁺和高As⁵⁺含量的实际酸浸液中,选择较高沉铜率时,势必导致As浸出率低,难以得到优质的沉铜渣,必须综合考虑沉铜率与沉铜渣中砷含量,确定硫化砷渣的加入量。

3 结 论

1) 随着硫酸浓度提高,沉铜率、As浸出率和As⁵⁺还原率均降低,但对Fe³⁺还原率影响不大。反应过程中Fe³⁺和As⁵⁺的氧化还原反应优先于沉铜反应。

2) 随着硫酸浓度升高,为了保证沉铜率,必须增大硫化砷渣加入量,导致As浸出率降低、硫化砷渣利用率降低、沉铜渣中As含量增高,难以获得品质较好的沉铜渣。酸浸液中硫酸浓度宜控制在200 g/L以下。

参考文献:

- [1] 牛建军. 铜冶炼烟尘的综合利用[J]. 矿冶工程, 2022, 42(3): 118-120.
- [2] 张 琰. 铜烟灰中硫酸浸取有价金属的研究[J]. 金川科技, 2019(2): 17-19.
- [3] 全温灿, 孙辅泽, 徐志峰, 等. 铜再生烟灰浸出液净化试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(9): 106-111.

(下转第127页)

废物名录后钨渣处置困难的现状,研究开发新的绿色环保洁净的钨冶炼工艺和成套设备迫在眉睫。

参考文献:

- [1] 王琨琳. 我国钨品生产和出口管理政策研究[D]. 北京:北京化工大学, 2002.
- [2] 赵中伟,李江涛,陈星宇,等. 我国白钨矿钨冶炼技术现状与发展[J]. 有色金属科学与工程, 2013,4(5):11-14.
- [3] 李仲泽. 中国钨产业高质量发展的思考[J]. 中国钨业, 2021,36(5):1-10.
- [4] 张训鹏. 冶金工程概论[M]. 长沙:中南工业大学出版社, 1998.
- [5] 叶帷洪,王崇敬. 钨——资源冶金性质和应用[M]. 北京:冶金工业出版社, 1983.
- [6] Kulkarni A D, Cleary J G, Corp W E. Processing of ammonium paratungstate from tungsten ores: US4115513[P]. 1978-09-19.
- [7] 莫似浩. 钨冶炼的原理和工艺[M]. 北京:轻工业出版社, 1984.
- [8] 赵中伟. 新形势下钨提取冶金面临的挑战与发展[J]. 矿产保护与利用, 2017(1):98-102.
- [9] 彭少方. 钨冶金学[M]. 北京:冶金工业出版社, 1981.
- [10] 李洪桂. 稀有金属冶金学[M]. 北京:冶金工业出版社, 1990.
- [11] 孙培梅,李运姣,李洪桂,等. 白钨矿碱分解过程的热力学[J]. 中国有色金属学报, 1993,3(2):37-39.
- [12] 曾之琪,肖连生,张贵清. 碱性钨萃余液返回高压浸出的试验研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2013,41(6):1-6.
- [13] 方 奇. 苛性钠压煮法分解白钨矿[J]. 中国钨业, 2001,16(5-6):80-81.

- [14] 李洪桂. 适应钨资源形势的变化开拓钨冶金的新工艺[J]. 中国钨业, 1999,14(5-6):136-139.
- [15] 李洪桂,刘茂盛,戴朝嘉,等. 钨矿物原料碱分解的新工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 1987(增刊1):3-9.
- [16] 丁治英,赵中伟. 氟盐溶液浸出白钨矿的热力学分析[J]. 稀有金属与硬质合金, 2004,32(1):8-10.
- [17] 赵中伟,孙丰龙,杨金洪,等. 我国钨资源、技术和产业发展现状与展望[J]. 中国有色金属学报, 2019,29(9):1902-1916.
- [18] 李小斌,崔源发,周秋生,等. 一种钨矿物原料的预处理方法: CN201410527644.6[P]. 2016-07-13.
- [19] 李小斌,崔源发,周秋生,等. 由钨矿物原料零废水排放制备 APT 的方法: CN201410528246.6[P]. 2016-09-07.
- [20] Carvalho R A G D, Cruz M C, Gonçalves M C, et al. Bioleaching of tungsten ores[J]. Hydrometallurgy, 1990,24:263-267.
- [21] Sebahattin Gürmen, Servet Timur, Cüneyt Arslan, et al. Production of pure tungsten oxide from scheelite concentrates[J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2002,31:221-228.
- [22] KE J J, YUE L D, LIU W D. Kinetic of dissolution of synthetic scheelite by an alkaline EDTA leach solution[J]. Hydrometallurgy, 1986,16:325-334.
- [23] 徐略渭,何秉轩,徐国钻,等. WO_3 - $CaSO_4$ 在 HCl - Na_2SO_4 溶液中的平衡溶解[J]. 工程科学学报, 2023,45(6):883-889.
- [24] 钱景贤,薛饶伯 节译. 钨冶金学[M]. 北京:中国工业出版社, 1964.

引用本文: 李 军,张秋江. 白钨矿分解工艺技术评价与发展方向展望[J]. 矿冶工程, 2023,43(6):123-127.

(上接第 118 页)

- [4] 景元涛. 铜冶炼烟尘浸出液处理新工艺探究[J]. 世界有色金属, 2022(23):1-3.
- [5] 赵思佳. 有色冶金工业含砷烟尘灰处理及利用研究进展[J]. 河南有色金属, 2012,28(3):20-24.
- [6] 蒋清元,周剑飞,杨 文. 铜吹炼白烟尘处理的研究及应用进展[J]. 湖南有色金属, 2019,35(4):33-35.
- [7] 吴艳新,曾 洪,解澄涛,等. 砷冰铜氧压酸浸选择性分离铜砷锑[J]. 矿冶工程, 2023,43(3):128-132.
- [8] 王子彪,何贵香,占焕武,等. 高铜铅冰铜氧压浸出[J]. 矿冶工程, 2022,42(6):122-126.

- [9] 周安梁. 白烟尘浸出液铜砷回收试验研究[J]. 中国资源综合利用, 2019,37(12):13-16.
- [10] 田 静,赵亚峰,马喜功,等. 金铜冶炼高砷烟尘酸浸液铜砷分离回收工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2018,47(3):33-34.
- [11] 王 磊. 铜冶炼电收尘灰浸出液与硫化砷渣综合处理工艺研究[J]. 硫酸工业, 2020(1):36-40.

引用本文: 马云聪,许 俊,余宗华,等. 铜冶炼电收尘酸浸液硫化砷渣沉铜行为研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(6):116-118.

(上接第 122 页)

- [2] 王其洪,邵剑华,林银河,等. 微型流化床内 CO 还原铁矿粉动力学试验[J]. 钢铁研究学报, 2012,24(4):6-9.
- [3] 延 黎,黄武胜,吴世超,等. 某高磷鲕状铁矿石气基直接还原-磁选提铁降磷研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(1):72-75.
- [4] 高恩霞,钟国万,蒋 曼,等. 硫酸渣与高炉灰共还原-磁选回收铁试验研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(4):95-99.
- [5] 徐其言,李志平,谷张涵,等. 巴西铁矿粉流态化还原条件优化研究[J]. 钢铁钒钛, 2020,41(3):99-104.
- [6] Spreitzer D, Schenk J. Fluidization behavior and reducibility of iron ore fines during hydrogen-induced fluidized bed reduction[J]. Particulate, 2020,52:36-46.

- [7] 刘明磊. 正交试验设计中的方差分析[D]. 沈阳:东北林业大学, 2011.
- [8] 练 强,张 杰. 锰渣硫酸浸出正交实验探究[J]. 矿冶工程, 2020,40(2):108-110.
- [9] 林银河,郭占成,唐惠庆. 微型流化床中气氛对还原度的影响[J]. 钢铁研究学报, 2014,26(4):18-23.
- [10] 李 丽. 多因素多水平复杂正交试验的方差分析[J]. 延安大学学报(自然科学版), 2018,37(3):27-31.

引用本文: 朱国民,丁 敬,黄金玉,等. 基于交互正交试验的铁矿粉流态化还原影响因素研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(6):119-122.