

砷冰铜氧压酸浸选择性分离铜砷锑^①

吴艳新^{1,2,3}, 曾洪², 解滢涛^{1,3}, 刘腾腾^{1,3}

(1.河南豫光金铅股份有限公司,河南 济源 459000; 2.江西理工大学 材料冶金化学学部,江西 赣州 341000; 3.河南省先进有色金属材料产业研究院,河南 济源 459000)

摘要:以铜电解脱镍后液替代硫酸作为浸出剂,采用氧压酸浸-蒸发结晶-SO₂还原工艺实现砷冰铜资源化利用。结果表明,在硫酸浓度 120 g/L、浸出温度 120 °C、氧压 0.8 MPa、液固比 7:1、浸出时间 2 h 条件下,砷冰铜中铜、砷、锑浸出率分别为 97.99%、94.68%、17.28%,实现了高效浸出冰铜中铜、砷和选择性分离锑;氧浸液采用真空蒸发-自然冷却结晶析出硫酸铜,结晶母液采用 SO₂ 还原工艺制取三氧化二砷,得到的硫酸铜(以 CuSO₄·5H₂O 计)纯度可达 98.12%,三氧化二砷纯度达到 99.49%。

关键词:砷冰铜;氧压酸浸;硫酸铜;三氧化二砷;铜;砷;锑

中图分类号:TF111

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2023.03.029

文章编号:0253-6099(2023)03-0128-05

Selective Separation of Copper, Arsenic and Antimony from Arsenic Matte by Oxygen Pressure Acid Leaching

WU Yanxin^{1,2,3}, ZENG Hong², XIE Yingtao^{1,3}, LIU Tengting^{1,3}

(1. Henan Yuguang Gold and Lead Co Ltd, Jiyuan 459000, Henan, China; 2. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 3. Henan Research Institute of Advanced Nonferrous Metals Industry, Jiyuan 459000, Henan, China)

Abstract: With nickel removal solution after copper electrolysis taken to be a substitute for sulfuric acid as the leaching agent, a processing technique consisting of oxygen pressure acid leaching, evaporative crystallization and reduction by SO₂ was adopted to realize utilization of arsenic matte resource. The results show that with sulfuric acid concentration at 120 g/L, leaching temperature of 120 °C, oxygen partial pressure of 0.8 MPa, liquid-solid ratio of 7:1 and leaching time of 2 h, the leaching rates of copper, arsenic and antimony from arsenic matte can reach 97.99%, 94.68% and 17.28%, respectively, showing an efficient leaching of copper and arsenic from matte copper and selective separation of antimony can be actualized. The solution obtained from pressure acid leaching was then subjected to vacuum evaporation followed by natural cooling for crystallization, leading to the precipitation of copper sulfate. And then reduction by SO₂ was adopted to prepare arsenic trioxide using mother liquor, leading to the obtained copper sulfate with purity up to 98.12% and the obtained arsenic trioxide with purity up to 99.49%.

Key words: arsenic matte; oxygen pressure acid leaching; copper sulfate; arsenic trioxide; copper; arsenic; antimony

砷冰铜是铅冶炼企业铜浮渣通过底吹炉、反射炉或侧吹炉还原熔炼分铅后产生的副产物,主要为含铜、铅、砷、铁、锑等金属的合金,以及少量铜、铅、银等金属的硫化物,具有较高的综合回收价值^[1-5]。

目前针对砷冰铜的处理方法主要有火法、湿法和火法-湿法联合工艺^[6-7]。火法工艺得到的产物常与铜精矿熔炼得到的铜锍混合一起进入吹炼段,产出粗铜,

但在高温吹炼过程中会产生砷、铅尘和 SO₂ 等有害物质,且铜、铅回收率不高^[8-10]。火法-湿法联合处理工艺多采用氧化焙烧、硫酸浸出工艺,具有流程长、回收率较低的缺点^[11-12]。湿法处理工艺则可以有效减少砷污染,并且实现铅和砷的高效分离,是一种清洁的方式,因而成为处理砷冰铜的主要方法。现有湿法处理工艺主要有氯化铁法^[13]、常压氧化酸浸法^[14]、加压氧

① 收稿日期:2023-01-30

基金项目:国家重点研发计划重点专项(2019YFC1907301)

作者简介:吴艳新(1986—),男,河南辉县人,博士研究生,工程师,主要从事含砷固废资源化利用研究。

化酸浸法^[15]、常压氧化碱浸法^[16]、加压氧化碱浸法^[17]、氧化氨浸法^[18]和矿浆电解法^[19]。其中加压氧化酸浸法由于金属回收率高、操作环境友好等优势成为处理砷冰铜的主流工艺。但是,现有研究中对于高铜高砷浸出液如何分离铜、砷的研究较少。为此,本文开展了砷冰铜的氧压酸浸-蒸发结晶-SO₂还原全流程试验研究,深入探讨了铜、砷浸出的影响因素。并且通过蒸发结晶硫酸铜,为铜实现了一部分开路,通过SO₂还原得到三氧化二砷产品,实现了浸出液中铜、砷的分离回收。该工艺可为铅冶炼企业治理“砷害”和综合回收有价金属资源提供技术支持。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用砷冰铜产自河南济源某冶炼企业铜浮渣处理工序,经颚破、球磨、混合后用作实验原料,粒度为-0.074 mm。物料XRF分析结果如表1所示,电子探针显微分析结果如图1所示。

表1 砷冰铜主要元素分析结果(质量分数) %

Cu	As	Pb	S	Fe	Ni	Sb	其他
44.45	26.37	16.53	3.70	1.02	0.95	0.84	6.14

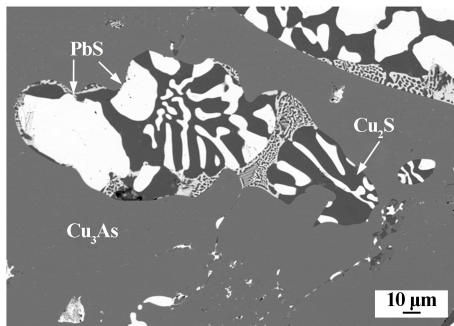


图1 砷冰铜电子探针显微分析结果

由表1可知,实验所用砷冰铜主要成分为铜、砷、铅、硫等,其中Cu含量为44.45%、As含量为26.37%、Pb含量为16.53%、S含量为3.70%。结合图1,可判断砷冰铜中主要物相为Cu₃As,夹杂少量Cu₂S、PbS和Pb。

1.2 实验方法

砷冰铜氧压浸出过程需要消耗硫酸,而现场铜电解系统净化工序硫酸镍结晶后液硫酸浓度高达300 g/L以上,本文用硫酸镍结晶后液替代新鲜硫酸溶液。用蒸馏水稀释硫酸镍结晶后液至一定硫酸浓度后,与砷冰铜按一定液固比调浆后放入1 L 铅高压釜内,开启

搅拌,并升温至实验温度,然后开始通入氧气,维持实验所需釜内压力。浸出结束后,对浸出料浆进行真空抽滤。收集滤液并计量其体积,取样分析。滤渣真空干燥后称取质量,取样分析。每次实验称取50 g 砷冰铜,控制搅拌速度550 r/min。

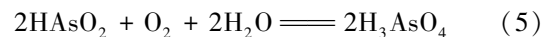
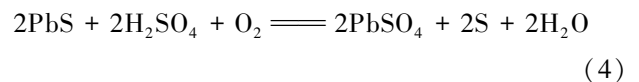
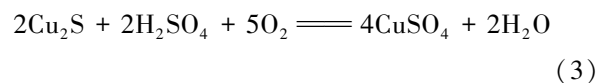
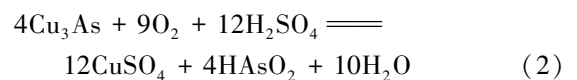
酸浸出样中Cu、As、Sb浸出率 η 计算方法如下:

$$\eta = \left(1 - \frac{w_1 m_1}{w_0 m_0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中 w_0 为原料中各元素的质量分数,%; w_1 为酸浸渣中各元素的质量分数,%; m_0 为砷冰铜的质量,50 g; m_1 为酸浸渣的质量,g。

1.3 实验原理

根据砷冰铜的物相组成,在硫酸溶液中高压氧化气氛条件下,砷冰铜中的砷将被氧化成AsO₂⁻,进入浸出液后进一步氧化成AsO₄³⁻,铜则以硫酸铜形式进入浸出液中,即砷冰铜中的砷和铜一并进入溶液中。同时,铅和锑在浸出渣中富集,实现As、Cu与Pb、Sb等有价金属的高效分离。砷冰铜加压浸出过程主要反应如下:



2 实验结果与讨论

2.1 砷冰铜氧压酸浸实验

2.1.1 初始硫酸浓度的影响

在温度130℃、反应时间3 h、硫酸溶液加入量350 mL(即液固比为7 mL/g)、反应压力0.8 MPa、搅拌转速550 r/min条件下,考察了初始硫酸浓度对砷冰铜中Cu、As、Sb浸出率的影响,结果如图2所示。

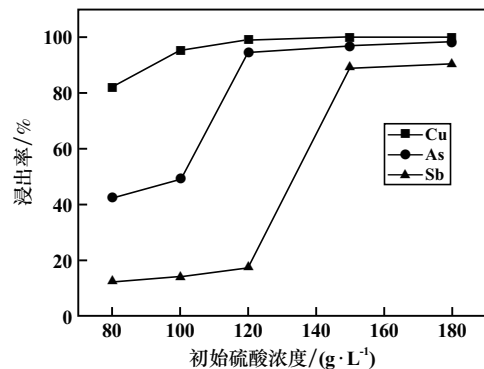


图2 初始硫酸浓度对砷冰铜中Cu、As、Sb浸出率的影响

从图2可知,在实验范围内,初始硫酸浓度对铜、砷、锑浸出率影响较为显著。硫酸浓度由80 g/L增加至120 g/L时,铜、砷、锑浸出率分别由82.14%、42.50%、12.50%提高到99.88%、98.15%、17.80%。硫酸浓度增加到150 g/L时,铜、砷浸出率几乎不变,而锑浸出率显著提升到89.28%。由反应方程式可以看出,砷冰铜氧压酸浸反应会消耗硫酸,硫酸浓度较低时,铜、砷浸出反应不彻底,当硫酸浓度达到150 g/L时,铜、砷浸出反应已经完成,多余的硫酸与锑反应使得锑浸出率大幅增加,而较高的锑浸出率会对后续还原工序的三氧化二砷品质造成影响,因而选择初始硫酸浓度为120 g/L。

初始硫酸浓度120 g/L,其他条件不变,所得砷冰铜氧压浸出渣的XRD分析结果见图3。

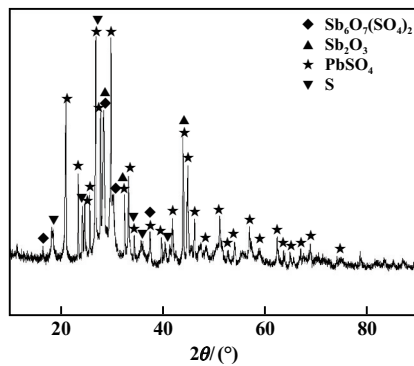


图3 砷冰铜氧压浸出渣 XRD 图谱

由图3可知,砷冰铜中Sb主要以 $Sb_6O_7(SO_4)_2$ 和 Sb_2O_3 形式存在,因而Sb浸出率较低;此外,浸出渣还存在 $PbSO_4$ 、S等物相。砷冰铜中铅在硫酸体系氧压浸出过程中不会被浸出,而是转变为硫酸铅进入氧压浸出渣。

2.1.2 液固比的影响

初始硫酸浓度120 g/L,其他条件不变,液固比对铜、砷、锑浸出率的影响如图4所示。

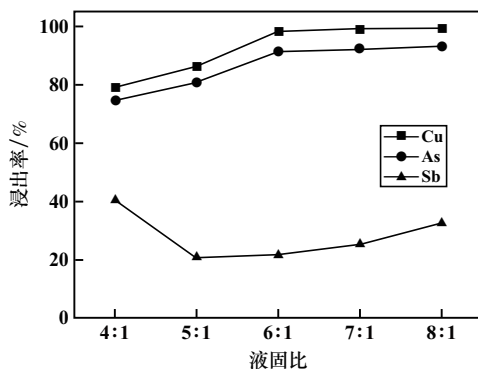


图4 液固比对砷冰铜中Cu、As、Sb浸出率的影响

从图4可知,实验范围内,随着液固比增大,铜、砷

浸出率有所提高。液固比由4:1增加至6:1时,铜、砷浸出率分别由79.23%、74.52%提高到98.35%、91.32%,锑浸出率由40.32%下降至21.63%。由于液固比6:1时得到的氧浸液铜过饱和程度过高,硫酸铜结晶析出较快,影响过滤、转移及渣品质,综合考虑,采用液固比7:1。

2.1.3 反应温度的影响

液固比7:1,其他条件不变,反应温度对铜、砷、锑浸出率的影响如图5所示。

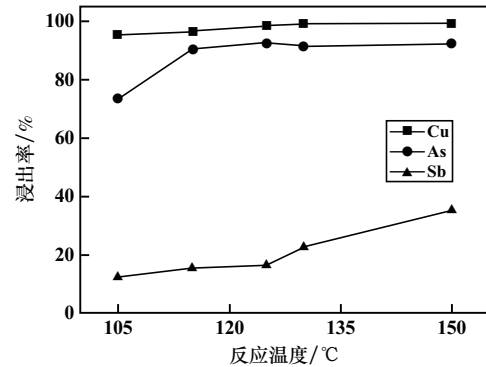


图5 反应温度对砷冰铜中Cu、As、Sb浸出率的影响

从图5可知,在实验范围内,铜浸出率变化较为平缓。当温度由105℃提升至125℃时,砷浸出率由73.35%提高至92.56%;反应温度低于125℃时锑浸出率较低,当温度达到150℃时,锑浸出率达到35.24%。为了保证铜、砷浸出率和减少锑浸出,便于后续溶液中有价金属回收,同时减少能耗,选择反应温度120℃。

2.1.4 反应压力的影响

反应温度120℃,其他条件不变,反应压力对铜、砷、锑浸出率的影响如图6所示。

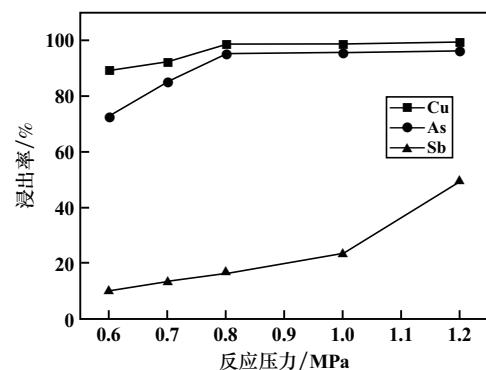


图6 反应压力对砷冰铜中Cu、As、Sb浸出率的影响

从图6可知,当反应压力从0.6 MPa提升至0.8 MPa时,铜、砷浸出率分别由89.23%、72.65%提升至98.53%、95.53%,继续提高反应压力,铜砷浸出率无明显变化;锑浸出率随着反应压力提升逐渐增大。为了保证较高

的铜、砷浸出率及较低的锑浸出率,选择反应压力(氧压)为0.8 MPa。

2.1.5 反应时间的影响

反应压力0.8 MPa,其他条件不变,反应时间对铜、砷、锑浸出率的影响如图7所示。

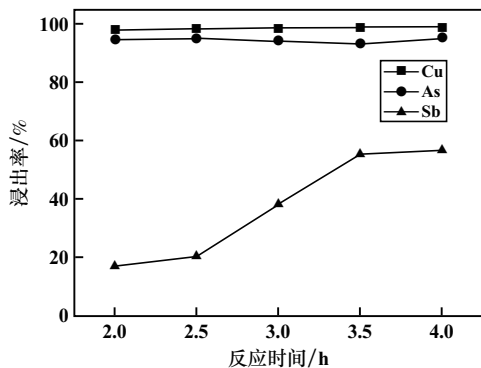


图7 反应时间对砷冰铜中Cu、As、Sb浸出率的影响

从图7可知,在实验范围内,铜、砷浸出率没有明显变化,反应时间2 h时,铜、砷浸出率分别为97.99%、94.68%,锑浸出率随着反应时间延长而增加,当反应时间由2 h延长到4 h,锑浸出率由16.89%增加到56.75%。因此,选择反应时间2 h。

2.1.6 砷冰铜氧压浸出优化条件实验

根据单因素实验结果,得到砷冰铜氧压浸出较优工艺条件为:反应温度120℃、初始硫酸浓度120 g/L、反应压力0.8 MPa、液固比7:1、反应时间2 h、搅拌速度550 r/min。在该条件下,铜浸出率97.99%、砷浸出率94.68%、锑浸出率17.28%;渣率为3.5%,浸出渣中铅含量28.42%、铋含量2.30%,浸出渣可以用于回收铅、铋。

2.2 氧浸液结晶分铜

采用上述砷冰铜氧压浸出优化条件进行重复实验,得到3.5 L浸出液,进行蒸发浓缩、冷却结晶实验。氧压浸出液主要成分如表2所示。

Cu	As	Sb	H ₂ SO ₄
62.15	35.19	0.22	6.14

2.2.1 蒸发后液密度对铜结晶率的影响

取400 mL浸出液,溶液蒸发浓缩至一定密度后,在25℃下水冷结晶4 h,蒸发后液密度对硫酸铜结晶率的影响如图8所示。

由图8可知,在实验范围内,结晶率随着溶液密度升高而升高,密度由1.38 g/cm³提升至1.41 g/cm³时,

结晶率由65.35%提升到71.52%,密度提升至1.42 g/cm³时,结晶率增加至71.82%,综合考虑结晶率及蒸发能耗,选择蒸发后液密度为1.41 g/cm³。

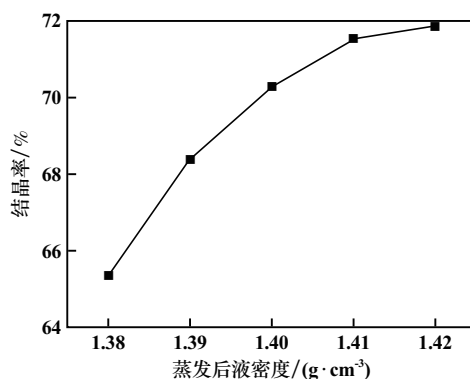


图8 蒸发后液密度对结晶率的影响

2.2.2 结晶时间对铜结晶率的影响

取400 mL浸出液,蒸发后液密度1.41 g/cm³,在25℃下冷却结晶,结晶时间对结晶率的影响如图9所示。

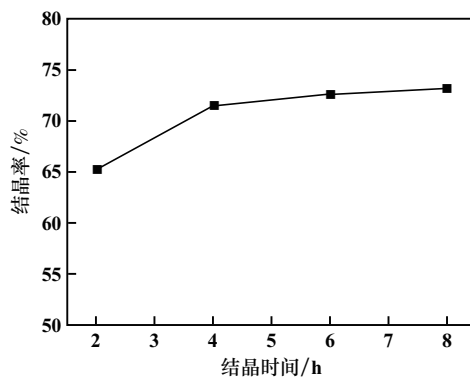


图9 结晶时间对结晶率的影响

由图9可知,结晶时间由2 h增加到4 h,结晶率从65.23%提高到71.53%,再延长结晶时间,结晶率变化不大,因而选择结晶时间为4 h。对硫酸铜结晶产品(以CuSO₄·5H₂O计)进行分析,结果如表3所示。

Cu	As	Pb	Fe	Ni	Zn	Ca
33.17	1.03	0.024	0.001 5	0.11	0.069	1.30

得到的硫酸铜晶体平均含铜为33.17%(相当于CuSO₄·5H₂O含量98.12%),因为未进行重溶过滤重结晶,硫酸铜结晶纯度偏低,但可以作为冶炼厂原料返回熔炼工序,实现铜的回收。

2.2.3 结晶母液制取As₂O₃

浸出液中的铜经蒸发结晶后,采用SO₂还原工艺

处理结晶母液回收砷,在 SO_2 流速 100 mL/min 、反应温度 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 10 h 条件下,砷沉淀率可达 70% ,制取的 As_2O_3 产品主要化学成分如表 4 所示。由表 4 可知, As_2O_3 产品纯度 99.49% ,产品达到二级品以上水平,可以直接出售。 As_2O_3 产品主要物相如图 10 所示。由图 10 可知,产品中只有 As_2O_3 相,没有其他杂相,说明产品纯度高。

表 4 As_2O_3 产品主要化学成分(质量分数) %

Pb	Zn	Cu	Fe	Sb	Cd	Bi	As_2O_3
0.011	0.004	0.009 8	0.003	0.42	0.005 3	0.009 8	99.49

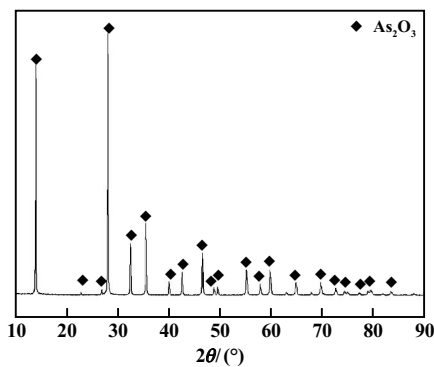


图 10 As_2O_3 产品 XRD 谱图

3 结 论

1) 采用氧压酸浸-蒸发结晶- SO_2 还原工艺对砷冰铜进行资源化利用,优化工艺条件为:反应温度 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 、初始硫酸浓度 120 g/L 、反应压力 0.8 MPa 、液固比 $7:1$ 、反应时间 2 h 、搅拌速度 550 r/min ,此时铜浸出率 97.99% 、砷浸出率 94.68% 、锑浸出率 17.28% ,实现了冰铜中铜砷的高效选择性浸出以及与锑的分离。

2) 优化工艺条件下得到的浸出液,采用真空蒸发-冷却结晶析出硫酸铜,当浸出液蒸发后液密度为 1.41 g/cm^3 、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 水冷结晶 4 h 后,硫酸铜结晶率可达 71.53% ,产品 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纯度可达 98.12% 。

3) 结晶母液采用 SO_2 还原工艺制取 As_2O_3 ,在 SO_2 流速 100 mL/min 、反应温度 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 10 h 条件下,砷沉淀率可达 70% ,制取的 As_2O_3 产品纯度达到了 99.49% 。

4) SO_2 还原后液送铜电解系统处理,整个循环系统中避免了产生废水,具有较好的经济效益和环境效益。

参考文献:

- [1] 刘大方,史谊峰,舒波,等.从鼓风炉冶炼粗铅副产物铅冰铜中提铜的工艺研究[J].中国有色冶金,2017,46(4):12-15.
- [2] 王火印,吴玲,李永祥,等.湿法富集铅冰铜中的贵金属[J].湿法冶金,2014,33(1):16-19.
- [3] Nurlan D, Aidar A. Forms of oxygen presence in copper-lead matte[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020,9(5):11826-11833.
- [4] 湛宏海,罗立群,王明细,等.铅冰铜氧压浸出铜锌试验研究[J].中国矿业,2020,29(1):85-89.
- [5] 杨卫严,周亮亮.铅冰铜一步熔炼新工艺的机理与应用[J].有色冶金设计与研究,2020,41(2):11-15.
- [6] 薛向欣,邢振兴,程功金,等.含砷物料脱砷技术研究与开发的现状和展望[J].有色金属(冶炼部分),2019(1):7-11.
- [7] Basir A, Rabah M. Hydrometallurgical recovery of metal values from brass melting slag[J]. Hydrometallurgy, 1999,53(1):31-34.
- [8] JIN Bingjie, YANG Xianwan. Pressure oxidative leaching of lead-containing copper matte[J]. Hydrometallurgy, 2009,96(1/2):57-61.
- [9] 姚建明.铜浮渣火法处理工艺的研究现状及发展[J].有色冶金节能,2015,31(2):14-17.
- [10] 梁勇,李亮星,廖春发,等.铜闪速炉烟灰焙烧脱砷研究[J].有色金属(冶炼部分),2011(1):9-11.
- [11] 郭远贵,廖谨鹏,刘伟,等.砷冰铜常压酸浸回收铜工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2020(1):22-26.
- [12] 胡深,张勤,刘海鹏,等.铜冶炼过程中烟尘脱砷方法研究进展[J].中国资源综合利用,2021,39(1):106-109.
- [13] 谭霖.氯化铁浸出铅冰铜的工艺研究[J].湖南有色金属,2020,36(1):29-31.
- [14] 郭远贵,廖谨鹏,刘伟,等.砷冰铜常压酸浸回收铜工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2020(1):22-26.
- [15] Ruiz M C, Grandon L, Padilla R. Selective arsenic removal from enargite by alkaline digestion and water leaching[J]. Hydrometallurgy, 2014,150:20-26.
- [16] Reynolds J E, Coltrinari E L. Process for recovery arsenic compounds by sodium hydroxide leaching: US Patent, US 4244927[P]. 1981-06-13.
- [17] 肖红霞,李任,杜冬云.氧化氨浸工艺回收硫化砷渣中的铜[J].环境工程学报,2016,10(2):893-898.
- [18] 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.
- [19] 罗吉束.矿浆电解的研究现状及展望[J].黄金科学技术,2003(6):36-43.

引用本文:吴艳新,曾洪,解滢涛,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.