

# 氧化浸出法从黑铜泥中分离回收铜砷试验研究

王雷<sup>1,2</sup>, 杨国洮<sup>1</sup>, 张峰<sup>1</sup>, 张桢楠<sup>1,2</sup>

(1. 山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东 烟台 264109;  
2. 烟台市金铜精矿清洁冶炼重点实验室, 山东 烟台 264109)

**摘要:**研究了采用氧化浸出法从黑铜泥中综合回收铜砷, 考察了酸度、双氧水用量、温度、浸出时间、液固体积质量比对铜和砷浸出率的影响。结果表明: 在酸度 200 g/L、双氧水用量 30%、温度 80 °C、浸出时间 2.0 h、液固体积质量比 9:1 条件下, 铜、砷浸出率达 99.53% 和 98.24%; 氧化酸浸液按  $n(\text{NaHS})/n(\text{Cu})=1.1$  加入硫化钠进行沉铜, 铜砷分离后液中铜质量浓度低于 0.01 g/L, 砷质量浓度大于 40 g/L, 铜砷得到有效分离; 富砷液通入二氧化硫还原, 可得到三氧化二砷和还原后液, 还原后液可返回氧化浸出。

**关键词:**黑铜泥; 氧化浸出; 双氧水; 硫化钠; 铜; 砷; 分离; 综合回收

**中图分类号:**TF813; TF803.21 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)01-0015-05

**DOI:**10.13355/j.cnki.sfyj.2024.01.003

粗铜电解精炼过程中的电解液成分会不断发生变化。为保证电解工序正常进行, 须在电解一段时间后净化电解液; 但用不溶阳极电积净化时, 从铜阳极进入到电解液中的砷会与铜一起沉积在阴极, 同时, 金、银、铅、铋、铊等杂质元素也会一同沉积, 形成黑铜泥<sup>[1-4]</sup>。黑铜泥如果长期堆存, 其中的有害元素(砷、铅等)会缓慢发生氧化反应形成氧化物, 对环境造成严重危害。因此, 对黑铜泥进行资源化无害化处理越来越受到关注<sup>[5-7]</sup>。

目前, 处理黑铜泥的方法主要分为火法和湿法两类。火法主要用于回收铜, 对设备的要求较高, 难以达到环保要求; 且在冶炼过程中砷被循环积累, 严重影响铜直收率和产品质量, 降低设备生产能力, 还会对人体健康造成危害<sup>[8-9]</sup>。湿法具有快速、高效、适应性强、环境友好等优点, 但会产生含砷废水, 处理难度较大, 成本较高<sup>[10-13]</sup>。

近年来, 对黑铜泥的湿法处理工艺主要有常压酸浸法和氧压浸出法<sup>[14-16]</sup>, 但对铜浸出方面的研究报道较多, 而对后续铜砷有效分离及回收研究报道较少。因此, 试验研究采用氧化酸浸法处理山东某冶炼公司的黑铜泥, 并通过硫化选择沉铜法实现铜砷分离, 进行工业化实践。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料及试剂

黑铜泥: 取自山东某冶炼公司铜电解车间, 化学分析结果见表 1, 主要化学成分为 Cu 和 As。

表 1 黑铜泥的主要化学成分 %

Au*	Ag*	Cu	As	Pb	Zn	Fe
0.2	9.6	56.35	36.74	1.36	0.039	0.091
Ca	Mg	Bi	H <sub>2</sub> O	Ni	Sb	S
0.54	0.24	0.12	18.65	0.72	0.94	1.92

\*. 单位为 g/t。

试验试剂: 硫酸, 95.0%~98.0%, 分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司; 硫化钠, 32%, 分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司; 双氧水, 30%, 分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司。

试验设备: 数显恒温水浴锅, HH-2 型, 金坛市华峰仪器有限公司; 悬臂式电动搅拌器, LC-OES-200 型, 力辰仪器科技有限公司。

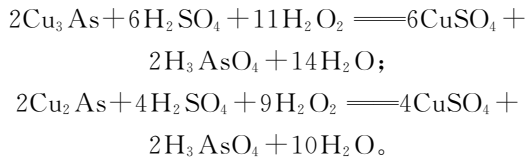
### 1.2 试验原理

黑铜泥主要物相为  $\text{Cu}_2\text{As}$  和  $\text{Cu}_3\text{As}^{[1]}$ 。

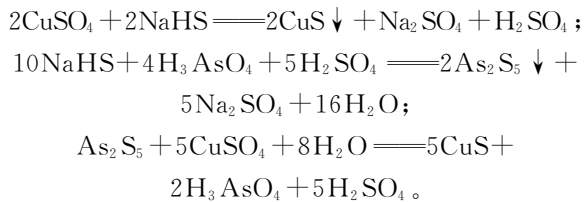
收稿日期: 2023-09-18

第一作者简介: 王雷(1989—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为有色金属冶金及化工工艺。

Cu<sub>2</sub>As 和 Cu<sub>3</sub>As 在硫酸体系下会与双氧水发生氧化还原反应, 砷被氧化成砷酸, 铜则以硫酸铜形式存在于溶液中。主要化学反应方程式如下:



加入硫化钠可将溶液中的铜和砷转化为硫化铜和硫化砷, 根据二者溶度积之差使铜砷得到分离。硫化钠在酸性溶液中会电离出钠离子和硫氢根离子, 之后硫氢根离子再二次电离出硫离子和氢离子, 硫离子与溶液中铜离子反应生成难溶硫化铜沉淀, 少量硫离子与砷酸根离子反应生成硫化砷, 生成的硫化砷与硫酸铜发生置换反应生成硫化铜沉淀。由于双氧水用量是过量的, 使得溶液中的砷会被快速氧化成砷酸, 因此, 不会有砷化氢气体逸出。发生的主要化学反应如下:



### 1.3 试验方法

**氧化酸浸:** 首先用去离子水将黑铜泥浆化, 置于烧杯中, 加入一定量硫酸和双氧水, 控制液固体积质量比, 在一定温度下浸出一定时间。反应结束后进行固液分离, 酸浸渣返回浸出, 含铜酸浸液备用。

**铜砷分离:** 含铜酸浸液中添加适量硫化钠, 在室温下反应 1 h。反应结束后进行固液分离。渣为硫化铜, 返火法冶炼系统处理; 液为富砷液, 通入二氧化硫还原, 得到三氧化二砷和还原后液, 还原后液返回黑铜泥氧化浸出。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 Cu、As 的氧化浸出

#### 2.1.1 酸度对 Cu、As 浸出率的影响

液固体积质量比 9 : 1, 温度 80 °C, 浸出时间 2.0 h, 双氧水用量 30% (相对于黑铜泥质量, 下同), 酸度对 Cu、As 浸出率影响试验结果如图 1 所示。

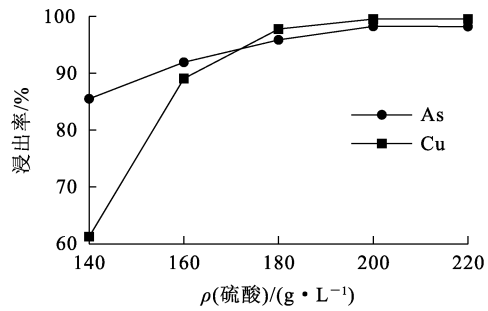


图 1 酸度对 Cu、As 浸出率的影响

由图 1 看出, 溶液酸度对黑铜泥 Cu、As 浸出率的影响较大, 随溶液酸度增大, Cu、As 浸出率逐渐升高后趋于稳定: 酸度增至 200 g/L 时, Cu、As 浸出率分别达 99.53%、98.24%; 之后继续增大酸度, Cu、As 浸出率变化不大。综合考虑, 选择溶液酸度为 200 g/L。

#### 2.1.2 双氧水用量对 Cu、As 浸出率的影响

酸度 200 g/L, 液固体积质量比 9 : 1, 温度 80 °C, 浸出时间 2.0 h, 双氧水用量对 Cu、As 浸出率的影响试验结果如图 2 所示。

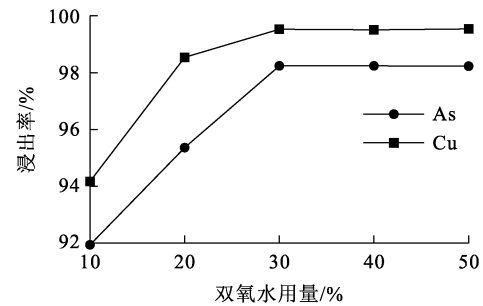


图 2 双氧水用量对 Cu、As 浸出率的影响

由图 2 看出: 随双氧水用量增大, Cu、As 浸出率先逐渐升高后趋于稳定, 双氧水用量为黑铜泥质量的 30% 时, Cu、As 浸出率分别为 99.53%、98.24%; 之后继续增加双氧水用量, Cu、As 浸出率变化不大。这是因为双氧水用量较少时, 黑铜泥氧化不完全, Cu、As 浸出率较低; 双氧水用量较多时, 反应较为充分, Cu、As 浸出率较高。综合考虑成本等因素, 选择双氧水用量为黑铜泥质量的 30%。

#### 2.1.3 温度对 Cu、As 浸出率的影响

酸度 200 g/L, 液固体积质量比 9 : 1, 双氧水用量 30%, 浸出时间 2.0 h, 温度对 Cu、As 浸出率的影响试验结果如图 3 所示。

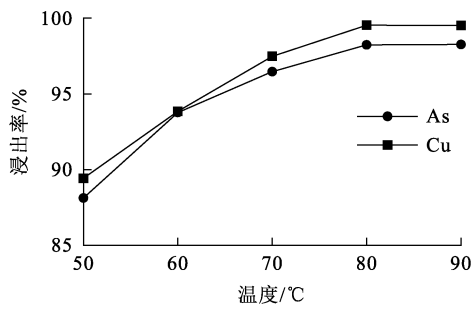


图 3 温度对 Cu、As 浸出率的影响

由图 3 看出:温度在 50~80 °C 范围内,随温度升高,Cu、As 浸出率升高,说明温度升高有利于黑铜泥与双氧水反应,提高浸出效果;继续升高温度,Cu、As 浸出率无明显变化。温度较低不利于 Cu 和 As 的浸出,温度较高时,会加速双氧水自身分解,导致双氧水用量增大。综合考虑,选择反应温度为 80 °C。

#### 2.1.4 浸出时间对 Cu、As 浸出率的影响

酸度 200 g/L,液固体积质量比 9 : 1,双氧水用量 30%,温度 80 °C,浸出时间对 Cu、As 浸出率的影响试验结果如图 4 所示。

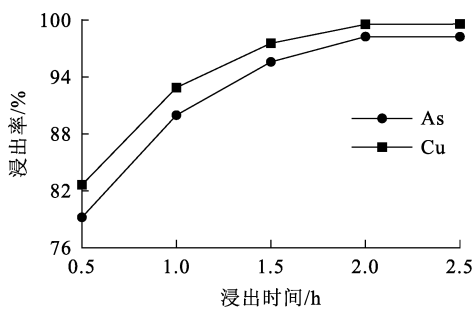


图 4 浸出时间对 Cu、As 浸出率的影响

由图 4 看出,浸出时间对黑铜泥浸出有较大影响,随浸出时间延长,Cu、As 浸出率先逐渐升高后趋于稳定;浸出时间延长至 2.0 h 时,Cu、As 浸出率达最大,分别为 99.53% 和 98.24%;继续延长浸出时间,Cu、As 浸出率无明显变化。综合考虑能耗,选择浸出时间为 2.0 h。

#### 2.1.5 液固体积质量比对 Cu、As 浸出率的影响

酸度 200 g/L,双氧水用量 30%,温度 80 °C,浸出时间为 2.0 h,液固体积质量比对黑铜泥 Cu、As 浸出率的影响试验结果如图 5 所示。

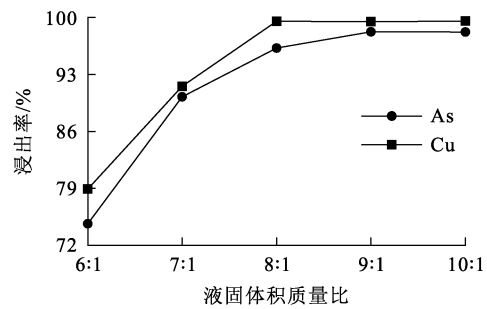


图 5 液固体积质量比对 Cu、As 浸出率的影响

由图 5 看出:液固体积质量比在 6 : 1~9 : 1 范围内,随液固体积质量比增大,Cu、As 浸出率升高;继续增大液固体积质量比,黑铜泥中 Cu、As 浸出率无明显变化。这是因为液固体积质量比较小时,溶液中硫酸铜和砷酸达到饱和,液固体积质量比增大有利于反应向生成硫酸铜和砷酸方向进行。综合考虑,选择液固体积质量比为 9 : 1。

#### 2.2 硫化氢钠用量对 Cu、As 分离的影响

取氧化酸浸后液,加入硫化氢钠,常温下反应 1.0 h,硫化氢钠用量对铜砷分离的影响试验结果如图 6 所示。

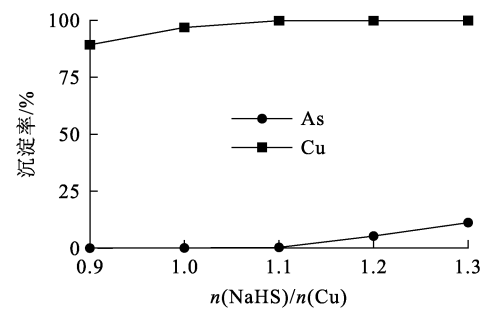


图 6 硫化氢钠用量对 Cu、As 分离的影响

由图 6 看出: $n(\text{NaHS})/n(\text{Cu})$  为 0.9~1.1 时,铜沉淀率随硫化氢钠用量增大而升高,砷沉淀率随硫化氢钠用量增大无明显变化; $n(\text{NaHS})/n(\text{Cu})$  为 1.1~1.3 时,铜沉淀率较平稳无明显变化,但砷沉淀率显著升高。这是因为加入硫化氢钠后,硫化氢钠先与硫酸铜反应生成硫化铜沉淀,少量硫化氢钠与砷酸反应生成硫化砷沉淀,硫化砷直接与硫酸铜反应生成硫化铜;硫化氢钠用量较大时,溶液中的铜几乎会沉淀完全,硫化氢钠开始与砷酸反应生成硫化砷沉淀,导致砷沉淀率明

显升高。因此,试验过程中须严格控制硫化钠用量。综合考虑,选择硫化钠用量  $n(\text{NaHS})/n(\text{Cu})$  为 1.1。

### 2.3 黑铜泥综合回收试验

在酸度 200 g/L、双氧水用量 30%、温度 80 °C、

浸出时间 2.0 h、液固体积质量比 9:1 最佳试验条件下,按照  $n(\text{NaHS})/n(\text{Cu})=1.1$  加入硫化钠溶液,进行 3 组(1#~3#)综合回收试验,分析氧化酸浸液、铜砷分离后液主要成分及三氧化二砷产品质量,结果见表 2、3。

表 2 综合试验结果

金属	黑铜泥中 $\omega_B/\%$	1#		2#		3#	
		氧化酸浸液中 $\rho_B/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	铜砷分离后液中 $\rho_B/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	氧化酸浸液中 $\rho_B/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	铜砷分离后液中 $\rho_B/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	氧化酸浸液中 $\rho_B/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	铜砷分离后液中 $\rho_B/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
Cu	58.35	62.25	<0.01	63.18	<0.01	62.97	<0.01
As	36.74	40.18	40.03	41.21	42.15	40.54	41.02
Pb	1.36	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Zn	0.039	0.041	0.04	0.034	0.033	0.037	0.036
Fe	0.091	0.1	0.097	0.095	0.095	0.094	0.094

表 3 三氧化二砷产品质量分析结果

名称	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu	Zn	Fe	Pb	Bi	%
样品 1	99.58	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	
样品 2	99.60	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
样品 3	99.56	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1*	99.50	0.005	0.001	0.002	0.001	0.001	

\*.《三氧化二砷产品标准》(GB/T 26721—2011)。

由表 2 看出:氧化酸浸液中 Cu 质量浓度均大于 60 g/L,砷质量浓度均大于 40 g/L;氧化酸浸液经硫化钠处理后所得铜砷分离后液中铜质量浓度均低于 0.01 g/L,砷质量浓度均大于 40 g/L。

由表 3 看出:3 组综合试验所得三氧化二砷产品纯度均达 99.5% 以上,符合《三氧化二砷产品标准》(GB/T 26721—2011)。说明采用双氧水和硫酸对黑铜泥进行氧化酸浸,再用硫化钠进行沉铜,铜砷浸出率较高,处理效果较好,实现了铜砷的有效分离。

### 3 结论

黑铜泥综合处理难度较大,采用氧化酸浸、压滤、铜砷分离和还原工艺进行处理,综合回收铜和砷,砷能得到资源化、无害化处理。在酸度 200 g/L、双氧水用量 30%、温度 80 °C、浸出时间 2.0 h、液固体积质量比 9:1 最佳条件下,Cu、As 浸出率分别可达 99.53%、98.24%;氧化酸浸液按  $n(\text{NaHS})/n(\text{Cu})=1.1$  加入硫化钠进行沉铜后,铜砷分离后液中铜质量浓度均低于 0.01 g/L,砷质量浓度均

大于 40 g/L,铜砷可得到有效分离。该法可为综合回收黑铜泥中的有价元素提供一定技术参考。

### 参考文献:

- [1] 刘启武. 黑铜泥综合利用技术研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2011.
- [2] 祝仕清. 黑铜泥常压浸出工艺的优化[J]. 铜业工程,2022(3):66-67.
- [3] GHODRAT M, RHAMDHANI M A, BROOKS G, et al. Techno economic analysis of electronic waste processing through black copper smelting route[J]. Journal of Cleaner Production,2016,126:178-190.
- [4] DUTRÉ V, VANDECASTEELE C. Solidification/stabilisation of hazardous arsenic containing waste from a copper refining process[J]. Journal of Hazardous Materials, 1995,40(1):55-68.
- [5] LEIST M, CASEY R J, CARIDI D. The management of arsenic waste: problems and prospects [J]. Journal of Hazardous Materials,2000,76(1):125-138.
- [6] 陈伟文. 黑铜泥资源化无害化的处理方法[J]. 有色金属材料与工程,2020,41(2):61.
- [7] 王玉棉,黄雁,周兴,等. 黑铜泥综合回收工艺研究[J]. 兰州理工大学学报,2012,38(1):12-15.

- [8] 王雷. 黑铜泥与硫化渣综合回收工艺研究[J]. 四川冶金, 2020, 42(2): 20-23.
- [9] SHIH C J, LIN C F. Arsenic contaminated site at an abandoned copper smelter plant; waste characterization and solidification/stabilization treatment [J]. Chemosphere, 2003, 53: 691-703.
- [10] 田文增, 陈白珍, 仇勇海. 有色冶金工业含砷物料的处理及利用现状[J]. 湖南有色金属, 2004, 20(6): 11-15.
- [11] 唐仁衡. 由黑铜渣制备砷酸铜工艺及理论研究[D]. 长沙: 中南工业大学, 2000.
- [12] 刘永平. 黑铜泥氧压酸浸工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(12): 13-16.
- [13] 许晓阳, 王乾坤, 郭金溢, 等. 从黑铜泥中加压氧化浸出铜和砷[J]. 湿法冶金, 2022, 41(1): 1-4.
- [14] FERNANDEZ M A, SEGARRA M, SPIELL F E. Selective leaching of arsenic and antimony contained in the anode slimes from copper refining[J]. Hydrometallurgy, 1996, 41(2/3): 255-267.
- [15] PIRET N L. The removal and safe disposal of arsenic in copper processing [J]. Journal of Metals, 1999, 51(9): 16-17.
- [16] 贺山明, 张彪, 彭如振, 等. 黑铜泥常压氧化碱浸脱砷试验研究[J]. 湿法冶金, 2022, 41(5): 457-460.

## Separation and Recovery of Copper and Arsenic from Black Copper Slime by Oxidation Leaching Method

WANG Lei<sup>1,2</sup>, YANG Guotao<sup>1</sup>, ZHANG Feng<sup>1</sup>, ZHANG Huinan<sup>1,2</sup>

(1. Shandong Humon Smelting Co., Ltd., Yantai 264109, China;

2. Yantai Key Laboratory of Gold and Copper Concentrate Clean Smelting, Yantai 264109, China)

**Abstract:** The comprehensive recovery of copper and arsenic from black copper slime by oxidation leaching method was studied. The effects of acidity, hydrogen peroxide content, temperature, leaching time and liquid volume to solid mass ratio on the leaching rate of copper and arsenic were investigated. The results show that under the conditions of acidity of 200 g/L, hydrogen peroxide content of 30%, temperature of 80 °C, leaching time of 2.0 h, liquid volume to solid mass ratio of 9 : 1, the leaching rates of copper and arsenic can reach 99.53% and 98.24%, respectively. After oxidative acid leaching, sodium hydrosulfide is added into the solution at the rate of  $n(\text{NaHS})/n(\text{Cu}) = 1.1$  to precipitate copper. The mass concentration of copper in the solution after copper and arsenic separation is lower than 0.01 g/L, and the mass concentration of arsenic is greater than 40 g/L. The copper and arsenic are effectively separated. Arsenic-rich liquid can be reduced with sulfur dioxide, and arsenic trioxide and reduced liquid can be returned to the oxidation leaching process.

**Key words:** black copper slime; oxidation leaching; hydrogen peroxide; sodium hydrosulfide; copper; arsenic; separation; comprehensive recovery

## 本刊声明

本刊已加入《中国期刊全文数据库》(中国知网)、《中文科技期刊数据库》(维普网)、《中国核心期刊(遴选)数据库》(万方网)、《超星期刊数据库》(超星移动“域出版”平台)、钛学术智慧平台、美国 EBSCO 数据库(EBSCO Information Services), 许可在其网站及其系列数据库产品中以数字化方式复制、发行、信息网络传播本刊全文。本刊所付稿酬包括上述各项目。作者向本刊投稿即视为同意我刊上述声明, 如有异议请在投稿时声明。