

用氯化浸出法从铜阳极泥中回收单质砷

刘远东, 吕喜聪, 邓成虎

(江西铜业集团公司贵溪冶炼厂, 江西 贵溪 335424)

摘要:研究了采用氯化浸出— NaH_2PO_2 选择性还原工艺回收铜阳极泥中的单质 As。考察了液固体积质量比、初始酸度、浸出温度、初始 Cl^- 质量浓度、浸出时间对 As 浸出率的影响, 以及还原温度、 NaH_2PO_2 与 As 的物质的量比、还原时间对 As 还原沉淀率的影响。结果表明: 最佳氯化浸出条件为初始酸度 220 g/L, 液固体积质量比 6/1, 浸出温度 70 °C, 初始 Cl^- 质量浓度 150 g/L, 浸出时间 2.5 h; 最佳还原条件为还原温度 80 °C, NaH_2PO_2 与 As 的物质的量比 2/1, 还原时间 2 h; 在最佳条件下所得单质 As 产品中 As 平均质量分数为 90.44%, 产品质量符合单质 As 的精制要求。

关键词:铜阳极泥; 氯化浸出; 选择性还原; 单质砷; 回收

中图分类号:TF803.21 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)04-0401-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.04.008

铜阳极泥是铜电解精炼阳极溶解及电解液中悬浮物沉降过程产生的所有底泥的总称^[1], 其中主要含 Cu、Au、Ag、Pt、Pd、Se、Te 和 Sn 等有价元素, 另外还有 As、Sb、Bi、Pb 等杂质元素^[2]。鉴于铜阳极泥是提取 Au、Ag、Pt、Pd 等贵金属的主要原料, 因此, 被视为是极具价值的二次资源^[3-5]。从铜阳极泥中提取稀贵稀散金属过程中, As 会分散到各工序中, 并以不同形式存在于中间物料和最终产品中, 易在冶炼系统中进行无效循环和富集, 不仅影响产能提升, 增加企业生产成本, 延长稀贵金属回收工艺流程, 还会严重影响贵金属产品质量和废水达标排放^[6]。因此, 在不影响稀贵稀散金属提取和分离情况下, 有必要预先分离脱除 As。目前, 从铜阳极泥中预处理脱除 As 的工艺有火法、湿法、火法-湿法联合等。其中, 具有原料适应性强、工艺流程短、处理能力大等优点的火法工艺是目前常见的阳极泥法脱砷工艺, 但该法存在脱砷效率不高、现场作业环境不佳、烟尘较多、尾渣较多等缺点^[7-14]; 湿法工艺具有脱砷效果佳, 环境相对友好等优势, 但存在废水和废渣量大、As 资源化水平低、废水处理

工序繁琐等不足^[15-18]; 火法-湿法联合工艺具有脱砷效率高、选择性好、有价金属回收率高等优点, 但存在脱砷工艺长、As 分散率高、As 回收率低等缺点^[19-21]。面对铜阳极泥综合处理过程中 As 带来的危害, 以及日益严格的环保要求, 开发出产品附加值高、环境友好、综合利用率高的新型 As 回收技术迫在眉睫。

单质 As 具有毒性小、导电性好、导热性佳等特点, 广泛应用于大规模集成电路、航空航天及医药医疗设备等领域^[22-24], 是砷基金属材料常用的合成材料之一。因此, 无论是从环保角度考虑, 还是基于单质 As 的应用前景, 将含 As 物料资源化以回收单质 As 将成为 As 回收利用一个新的研究方向^[25]。

基于单质 As 的应用前景广、潜在价值高等优势, 试验研究了采用氯化浸出—选择性还原法处理某冶炼厂的铜阳极泥, 通过氯化浸出将铜阳极泥中的 Cu、As、Sb、Bi 有效溶解进入溶液, 而将其他有价金属元素留在渣中, 之后采用选择性还原方式, 将溶液中的 As 直接还原成单质 As, 以实现 As 的高效回收, 而将其他元素保留在溶液中, 以便于后续的提取和分离。

收稿日期: 2024-03-14

第一作者简介: 刘远东(1985—), 男, 本科, 工程师, 主要研究方向为湿法冶金。

通信作者简介: 邓成虎(1979—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为有色金属冶金。E-mail: chenghudeng@126.com。

1 试验部分

1.1 试验原料与试剂

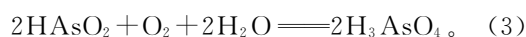
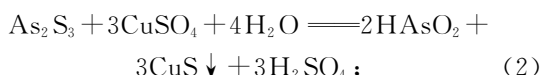
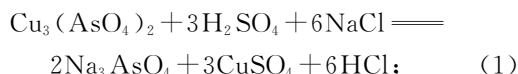
铜阳极泥:取自某铜冶炼厂电解车间,利用 iCAP Pro X Duo 型电感耦合等离子体发射光谱仪对铜阳极泥主要化学成分进行分析,结果见表 1。

Cu	As	Sb	Bi	Se	Te	Au	Ag
16.72	6.18	6.82	2.21	5.34	2.88	0.23	5.94

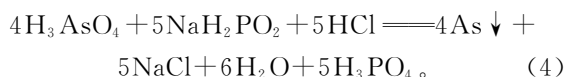
主要试剂:浓盐酸(36%)、浓硫酸(98%)、氯化钠、一水合次亚磷酸钠,均为分析纯,购自西陇科学股份有限公司。

1.2 试验原理

1)氯化浸出。As 在铜阳极泥中主要以 As_2S_3 、 $Cu_3(AsO_4)_2$ 等形式存在^[26]。加入浓 HCl、浓 H_2SO_4 、NaCl 和 H_2O 进行浆化,铜阳极泥中的 As_2S_3 在加热并通入压缩空气条件下,可与 $CuSO_4$ 反应生成 $HAsO_2$, $HAsO_2$ 中 +3 价的 As 会被 O_2 氧化成 +5 价的 As 并溶于浸出液中^[27];而浸出液中的 $Cu_3(AsO_4)_2$ 在酸性条件下也可以溶出。主要的反应方程式如下:



2)浸出液选择性还原。将一定量 NaH_2PO_2 直接加入酸性浸出液中制备单质 As。加入的 NaH_2PO_2 可使 H_3AsO_4 中的 +5 价 As 被选择性还原为单质 As,而其他元素不发生反应。发生的化学反应如下:



1.3 试验方法

铜阳极泥氯化浸出一选择性还原制备单质 As 的工艺流程如图 1 所示。

准确称取一定质量铜阳极泥,加入一定浓度的浓 H_2SO_4 、浓 HCl 和一定量 NaCl;调节溶液酸度和 Cl^- 浓度至一定值,搅拌混合均匀;在常压条件下,通入压缩空气,使溶液表面形成液膜;在设定温度下恒温反应一定时间,反应过程中用保鲜

膜密封烧杯以减少因蒸发导致的水分损失;反应结束后,趁热过滤,考虑到 $SbOCl$ 和 $BiOCl$ 遇水易分解,滤渣用 100 g/L H_2SO_4 溶液洗涤,滤渣和滤液计量后送样。

准确量取一定体积氯化浸出液,搅拌并加热,缓慢加入一定质量 NaH_2PO_2 ;在设定温度下持续恒温反应一定时间,反应过程中用保鲜膜密封烧杯以避免高温下反应体系中水分蒸发;反应结束后过滤,得到单质 As 粗产品和滤液。对单质 As 粗产品用去离子水进行多次洗涤,干燥后称质量。

将滤渣与滤液送化验室分析检测 As 含量,计算 As 浸出率和分析产品质量。As 浸出率计算公式为:

$$r = \frac{\rho V}{mw} \times 100\%. \quad (5)$$

式中: r —As 浸出率,%; ρ —浸出液中 As 质量浓度,g/L; V —浸出液体积,L; w —铜阳极泥中 As 质量分数,%; m —铜阳极泥质量,g。

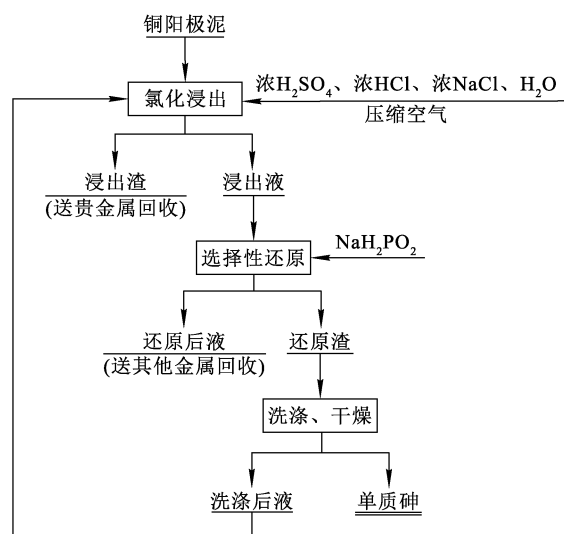


图 1 铜阳极泥氯化浸出一选择性还原制备单质 As 的工艺流程

2 试验结果与讨论

2.1 氯化浸出

2.1.1 液固体积质量比对 As 浸出率的影响

初始酸度 220 g/L(以 H_2SO_4 计,下同),浸出温度 70 °C,初始 Cl^- 质量浓度 150 g/L,浸出时间 2.5 h,液固体积质量比对 As 浸出率的影响试验结果如图 2 所示。

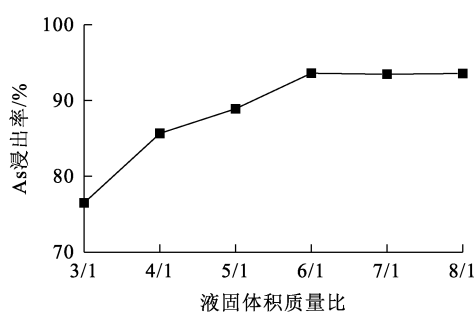


图 2 液固体积质量比对 As 浸出率的影响

由图 2 看出,随液固体积质量比增大,铜阳极泥中 As 浸出率呈不断上升趋势:液固体积质量比增至 6/1 时,As 浸出率达 93.61%;继续增大液固体积质量比,As 浸出率无明显提高。由于液固体积质量比过大易导致酸耗增加,废水处理量大,生产成本升高,因此综合考虑,确定 6/1 为最佳液固体积质量比。

2.1.2 初始酸度对 As 浸出率的影响

液固体积质量比 6/1,浸出温度 70 °C,初始 Cl^- 质量浓度 150 g/L,浸出时间 2.5 h,初始酸度对 As 浸出率的影响试验结果如图 3 所示。

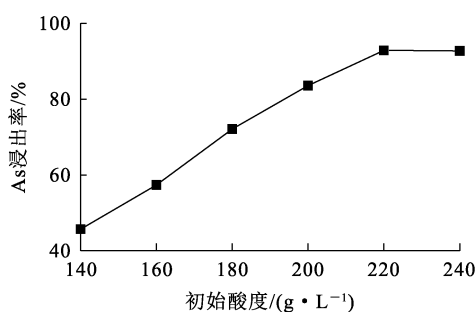


图 3 初始酸度对 As 浸出率的影响

由图 3 看出:随初始酸度增大,As 浸出率先升高后趋于稳定。这是因为酸度越高,有利于促进反应(1)向右进行,提高 As 浸出率;初始酸度增至 220 g/L 后,由于发生反应(2)、(3),As 会转化为 HAsO_2 、 H_3AsO_4 ,因此,As 浸出率基本不发生变化。综合考虑生产成本及浸出液利用率,确定 220 g/L 为最佳初始酸度。

2.1.3 浸出温度对 As 浸出率的影响

初始酸度 220 g/L,液固体积质量比 6/1,初始 Cl^- 质量浓度 150 g/L,浸出时间 2.5 h,浸出温度对 As 浸出率的影响试验结果如图 4 所示。

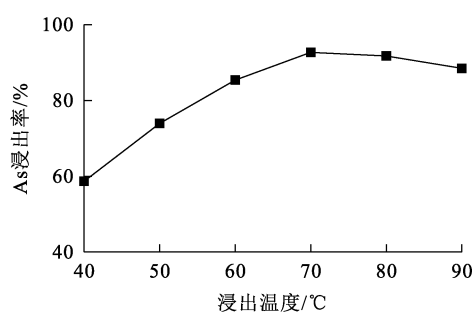
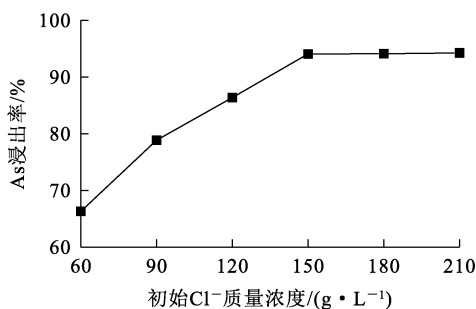


图 4 浸出温度对 As 浸出率的影响

由图 4 看出:浸出温度较低时,As 浸出率不高,随浸出温度升高,As 浸出率先升高后下降;浸出温度升至 70 °C 时,As 浸出率达最高,为 92.67%。这是因为温度低于 70 °C 时,温度越高,越有利于反应(2)、(3)向右进行,促进 As_2S_3 和 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ 化学键断裂;继续升高温度,浸出体系中的 H^+ 和 Cl^- 会结合形成 HCl,HCl 易挥发使得体系内的酸度和 Cl^- 浓度下降,从而导致 As 浸出率下降。综合考虑能源消耗和现场作业环境,确定 70 °C 为最佳浸出温度。

2.1.4 初始 Cl^- 质量浓度对 As 浸出率的影响

初始酸度 220 g/L,液固体积质量比 6/1,浸出温度 70 °C,浸出时间 2.5 h,初始 Cl^- 质量浓度对 As 浸出率的影响试验结果如图 5 所示。

图 5 初始 Cl^- 质量浓度对 As 浸出率的影响

由图 5 看出:随初始 Cl^- 质量浓度升高,As 浸出率先升高后趋于稳定,这是因为大多数金属的氯化物相对其他盐类在水中的溶解度较大^[28]; Cl^- 质量浓度升至 150 g/L 后,As 浸出率基本无明显变化。 Cl^- 质量浓度越高,意味着加入体系的 HCl 和 NaCl 越多,对设备的腐蚀程度越大,同时对废水的处理难度也加大。综合考虑相关因素,确定 150 g/L 为最佳初始 Cl^- 浓度。

2.1.5 浸出时间对 As 浸出率的影响

初始酸度 220 g/L,液固体积质量比 6/1,浸

出温度 70 °C, 初始 Cl⁻ 质量浓度 150 g/L, 浸出时间对 As 浸出率的影响试验结果如图 6 所示。

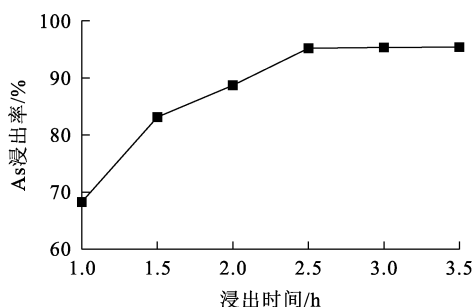


图 6 浸出时间对 As 浸出率的影响

由图 6 看出: 随浸出时间延长, As 浸出率升高; 浸出 2.5 h 后, As 浸出率基本无明显变化。综合考虑能源消耗和处理能力, 确定 2.5 h 为最佳浸出时间。

2.2 浸出液选择性还原

2.2.1 还原温度对 As 还原沉淀率的影响

取上述最佳氯化浸出条件下所得含 As 滤液, 在 NaH₂PO₂ 与 As 的物质的量比 2/1、还原时间 2 h 条件下, 考察还原温度对 As 还原沉淀率的影响, 试验结果如图 7 所示。

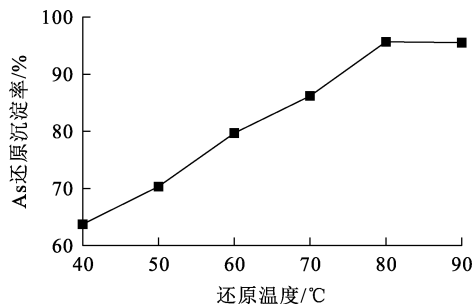


图 7 还原温度对 As 还原沉淀率的影响

由图 7 看出: As 还原沉淀率随还原温度升高先升高后趋于稳定。还原温度高于 80 °C 时, As 还原沉淀率趋于稳定, 是因为反应温度越高, 溶液中参与反应的活性分子扩散速度越大, 分子间活化能越高, 有利于 H₃AsO₄ 电离出 H⁺ 和 AsO₄⁻, 促进反应向正反应方向进行, 从而提高 As 还原沉淀率。综合考虑能源消耗等因素, 确定 80 °C 为最佳还原温度。

2.2.2 NaH₂PO₂ 与 As 的物质的量比对 As 还原沉淀率的影响

还原温度 80 °C, 还原时间 2 h, NaH₂PO₂ 与 As

的物质的量比对 As 还原沉淀率的影响试验结果如图 8 所示。

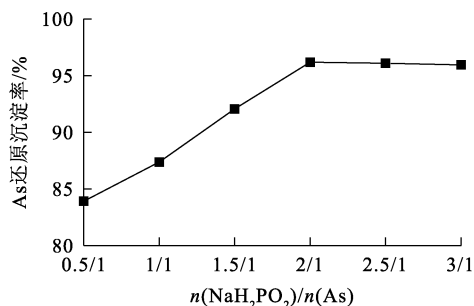


图 8 NaH₂PO₂ 与 As 的物质的量比对 As 还原沉淀率的影响

由图 8 看出: 随 NaH₂PO₂ 与 As 的物质的量比增大, As 还原沉淀率先升高后趋于稳定; NaH₂PO₂ 与 As 的物质的量比为 2/1 时, As 还原沉淀率达最高, 为 96.18%。这是因为 NaH₂PO₂ 与 As 的物质的量比在 1/1 到 2/1 之间时, 有利于反应(4)向正反应方向进行, 生成单质 As; 继续增大 NaH₂PO₂ 与 As 的物质的量比, 参加还原反应的 NaH₂PO₂ 增多, 有利于还原反应进行, 从而提高 As 还原沉淀率; 而还原反应沉淀率达最大值后, 继续添加 NaH₂PO₂ 则对 As 的还原沉淀率提高作用很小, 且过量的 NaH₂PO₂ 可能还会与浸出液中其他元素发生化学反应, 从而增加产品中杂质含量, 不利于后续 As 的精制和其他有价元素的回收利用。综合考虑, 确定 2/1 为最佳 NaH₂PO₂ 与 As 的物质的量比。

2.2.3 还原时间对 As 还原沉淀率的影响

还原温度 80 °C, NaH₂PO₂ 与 As 的物质的量比 2/1, 还原时间对 As 还原沉淀率的影响试验结果如图 9 所示。

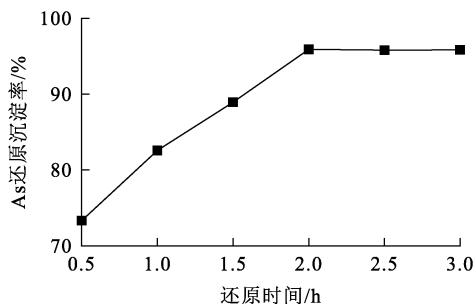


图 9 还原时间对 As 还原沉淀率的影响

由图 9 看出:随还原时间延长,As 还原沉淀率升高,还原 2 h 时,As 还原沉淀率达 95.91%;继续延长还原时间,As 还原沉淀率基本无明显变化。综合考虑能耗等因素,确定 2 h 为最佳还原时间。

2.3 综合验证试验

根据上述试验确定了最佳工艺条件。最佳氯化浸出条件为:液固体积质量比 6/1,初始酸度 220 g/L,浸出温度 70 °C,初始 Cl⁻ 质量浓度 150 g/L,浸出时间 2.5 h;最佳选择性还原条件为:还原温度 80 °C,NaH₂PO₂ 与 As 的物质的量比 2/1,还原时间 2 h。在最佳工艺条件下进行 5 组综合验证试验,结果见表 2。

表 2 综合验证试验结果

试验编号	产品中砷质量分数/%
1	89.67
2	89.36
3	90.78
4	91.33
5	91.08
平均	90.44

由表 2 看出,所制备的单质 As 产品中 As 平均质量分数为 90.44%,可为后续制备高纯 As 提供合格原料。

还原渣的 XRD 图谱如图 10 所示。可以看出:还原渣主要由单质 As 和 As₂O₃ 组成,说明铜阳极泥氯化浸出液在用 NaH₂PO₂ 还原过程中,浸出液中的砷酸盐或亚砷酸盐被直接还原成单质 As,而其他元素并未被还原沉淀,实现了 As 的选择性分离。还原渣中少量的 As₂O₃ 可能是物料烘干或者检测过程中出现的部分氧化现象,对后期制备高纯 As 不会产生明显影响。

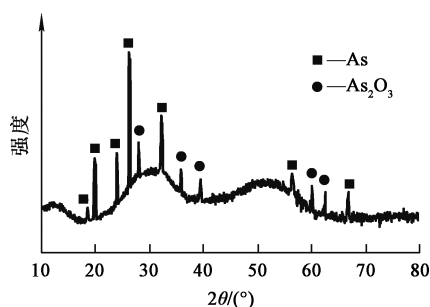


图 10 还原渣的 XRD 图谱

3 结论

用氯化浸出—NaH₂PO₂ 选择性还原法处理铜阳极泥,可回收其中的单质 As。在最佳的氯化浸出条件下,As 浸出率可达 96.22%;在最佳还原条件下,As 还原沉淀率可达 98.13%,最终所得单质 As 产品中 As 质量分数为 90.44%,品质良好。由于铜阳极泥氯化浸出液成分复杂,还原渣中仍可能含少量杂质离子,后期可通过多次酸洗去除。与从硫化砷渣中回收单质 As 的传统方法相比,该法选择性强,流程短,回收率高,能实现 As 的高附加值、无害化回收再利用,可为下一步单质 As 的精制提供合格的原料。

参考文献:

- [1] 张焕然. 铜阳极泥脱铜脱硒处理工艺研究及应用[J]. 黄金, 2022,43(10):74-77.
- [2] DONG Z L,JIANG T,XU B,et al. Comprehensive recoveries of selenium, copper, gold, silver and lead from a copper anode slime with a clean and economical hydrometallurgical process[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 393. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124762.
- [3] 廖春发,肖杰,曾颜亮,等. 响应曲面法优化低砷铋铜阳极泥硫酸化焙烧蒸硒[J]. 矿冶,2022,31(2):59-65.
- [4] 张二军,肖芬. 采用加盐氧化焙烧—硫酸浸出工艺从铜阳极泥中回收铜和银[J]. 湿法冶金,2021,40(2):106-109.
- [5] 房孟钊. 从金还原后液中回收贵金属的试验研究[J]. 铜业工程,2023(1):157-162.
- [6] 张金池,张福元. 我国铜、铅阳极泥脱砷工艺研究现状[J]. 有色金属科学与工程,2021,12(2):14-22.
- [7] LU W H, YIN Z L. Study on thermal decomposition and arsenic removal of a silver bearing copper ore[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 153:1-7.
- [8] ZHONG D P, LI L, TAN C. Separation of arsenic from the antimony-bearing dust through selective oxidation using CuO[J]. Metallurgical and Materials Transactions: B, 2017, 48(2):1308-1314.
- [9] ZHONG D P, LI L. Separation of arsenic from arsenic-antimony-bearing dust through selective oxidation-sulfidation roasting with CuS[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(1):223-235.
- [10] 王华,李磊,钟大鹏,等. 一种铜阳极泥还原-有机硫化法分离砷并回收铋、锡的方法:CN107828967B[P]. 2019-12-03.
- [11] 万新宇,齐渊洪,高建军. 含砷铜渣 N₂-CO 气氛中还原焙烧脱砷新工艺[J]. 矿冶工程,2017,37(6):80-83.
- [12] ZHONG D P, LI L, TAN C. Recovery of antimony from antimony-bearing dusts through reduction roasting process under CO-CO₂ mixture gas atmosphere after firstly oxida-

- tion roasted [J]. Journal of Central South University, 2018, 25(8):1904-1913.
- [13] 李卫锋,刘素红.火法分离阳极泥中有价金属的冶炼方法及其装置:CN101255500B [P]. 2011-02-09.
- [14] 成全明,杨华锋,黄宪涛.富氧侧吹阳极泥直接还原熔炼的方法:CN102230085A [P]. 2011-11-02.
- [15] 李怀仁,陈家辉,徐庆鑫,等.氯化浸出铅阳极泥回收金的研究[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2011,36(5):14-19.
- [16] 夏彬,邓成虎,黄绍勇,等.高杂质铜阳极泥预处理的工艺研究[J].矿冶,2013,22(1):69-71.
- [17] FERNÁNDEZ M A, SEGARRA M, ESPIELL F. Selective leaching of arsenic and antimony contained in the anode slimes from copper refining [J]. Hydrometallurgy, 1996, 41(2/3):255-267.
- [18] STEINLECHNER S. Characterization and process development for the selective removal of Sn, Sb, and As from anode Slime obtained from electrolytic copper refining [J]. Journal of Mining and Metallurgy Section B, 2018, 54(1):81-89.
- [19] 郭学益,许志鹏,田庆华,等.低温碱性熔炼分离富集铜阳极泥中的有价金属[J].中国有色金属学报,2015,25(8):2243-2250.
- [20] 田庆华,程利振,袁廷刚,等. NaOH-Na₂S熔盐法处理分银渣[J].中南大学学报(自然科学版),2014,45(8):2553-2558.
- [21] 王晓阳,王文祥,方红生,等.高砷高锡阳极泥中砷锡分离工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2018(6):9-12.
- [22] 李梦醒,潘瑞,徐冰洁,等.砷的还原热力学及纳米零价铁除砷初步探究[J].工业水处理,2021,41(4):37-42.
- [23] 赵侣璇,刘凯,覃楠钧,等.硫化砷渣氯化铜浸出及制备单质砷的研究[J].轻工科技,2018,34(7):95-97.
- [24] 彭志强,廖亚龙,周娟.高纯砷制备研究进展及趋势[J].化工进展,2013,32(12):2929-2933.
- [25] MIN X B, JIANG G H, WANG Y Y, et al. Sulfidation roasting of zinc leaching residue with pyrite for recovery of zinc and iron [J]. Journal of Central South University, 2020, 27(4):1186-1196.
- [26] 王日.铜阳极泥预处理工艺优化[J].矿冶,2004,13(4):46-49.
- [27] 林欣,于中民.加压浸出砷滤饼制备单质砷试验研究[J].湿法冶金,2023,42(4):394-399.
- [28] PUVVADA G V K, SRIDHAR R, LAKSHMANAN V I. Chloride metallurgy: PGM recovery and titanium dioxide production [J]. JOM, 2003, 55(8):38-41.

Recovery of Elemental Arsenic from Copper Anode Slime by Chlorination Leaching Method

LIU Yuandong, LYU Xicong, DENG Chenghu

(Guixi Smelter, Jiangxi Copper Co., Ltd., Guixi 335424, China)

Abstract: The recovery of As from copper anode slime by chlorination leaching—NaH₂PO₂ selective reduction process was studied. The effects of liquid volume to solid mass ratio, initial acidity, leaching temperature, initial Cl⁻ mass concentration and leaching time on the leaching rate of As. The effects of reduction temperature, molar ratio of NaH₂PO₂ to As and reduction time on the precipitation rate of As were investigated. The results show that the optimum chlorination leaching conditions are initial acidity of 220 g/L, liquid volume to solid mass ratio of 6/1, leaching temperature of 70 °C, initial Cl⁻ mass concentration of 150 g/L and leaching time of 2.5 h. The optimum reduction conditions are reduction temperature of 80 °C, molar ratio of NaH₂PO₂ to As of 2/1, reduction time of 2 h. Under the optimal conditions the average mass fraction of As is 90.44%, and the product quality can meet the refining requirements of elemental arsenic.

Key words: copper anode slime; chlorination leaching; selective reduction; elemental arsenic; recovery