

# 用草酸从铜冶炼稀酸中选择性沉铜除砷试验研究

王雷<sup>1,2</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 264000;  
2. 烟台市金铜精矿清洁冶炼重点实验室, 山东 烟台 264109)

**摘要:**以铜冶炼稀酸为原料,研究了采用草酸选择性沉铜除砷,考察了草酸用量、溶液 pH、搅拌速度、反应温度和时间对铜砷分离的影响。结果表明:在  $H_2C_2O_4/Cu$  物质的量比 1.1、溶液 pH=0.4、搅拌速度 500 r/min、反应温度 25 °C、反应时间 30 min 条件下,铜沉淀率达 98.5% 以上,砷沉淀率低于 0.20%,铜、砷可实现高效分离。

**关键词:**稀酸;草酸;选择性;铜;沉淀;砷;分离

**中图分类号:**TF803.21;TF811

**文献标识码:**A

**文章编号:**1009-2617(2025)01-0040-05

**DOI:**10.13355/j.cnki.sfyj.2025.01.006

有色金属火法冶炼过程中不可避免地会产生大量二氧化硫烟气,烟气中一般夹带烟尘和其他杂质<sup>[1-3]</sup>,因此在将其送入制酸系统前,必须进行净化处理。通常采用循环水洗涤方式处理,净化过程中,烟气中的三氧化硫气体溶解于水形成稀酸,同时烟尘中的砷、铜、锌等重金属离子杂质溶于该稀酸中,造成稀酸成分复杂<sup>[4]</sup>。因此,研发有效的稀酸处理及有价元素回收技术成为了冶炼企业亟待解决的问题之一。

目前,从稀酸中去除重金属离子的方法主要有沉淀法、吸附法、离子交换法等<sup>[5-7]</sup>,其中以沉淀法应用范围最为广泛,主要包括石灰中和法、中和-铁盐共沉淀法和硫化法等<sup>[8-9]</sup>。前两种沉淀法虽能去除稀酸中的重金属离子,但在沉淀过程中,大多数重金属离子会发生共沉淀,形成含砷、铅等固体危险废物,后续处理较为困难,且有价元素也较难回收,造成资源浪费;相比之下,硫化法在处理稀酸方面优势明显,除砷效果较好<sup>[10-11]</sup>,但铜砷分离也较困难。针对稀酸中铜砷分离难问题,可以通过两种方法解决:一是采用缓释硫化法处理稀酸,得到硫化砷和硫化铜渣,但缓释硫化剂成本较高,反应过程较难控制;二是采用硫化砷置换或碱溶法处理含铜硫化砷渣,得到含砷废液和硫化铜渣,但含砷废液须再次硫化处理,且废水中会引

入钠盐,造成稀酸处理成本升高<sup>[12-14]</sup>。

为了解决上述技术难题,提高资源利用率,试验针对山东某冶炼股份有限公司的铜冶炼所产生的稀酸,研究了采用草酸选择性沉铜法分离回收其中的铜、砷,以期为企业提供一条可选择的铜砷分离回收新途径。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料、试剂

试验原料:山东某冶炼股份有限公司铜冶炼所产生的稀酸,pH=0.45,主要化学成分见表 1。可以看出:稀酸中主要有价元素为 Cu 和 As,其次为 Zn 和 Fe,另外还含有少量 Pb、Sb、Bi 等成分。

主要试剂:草酸、硫酸、氢氧化钠,均为分析纯,国药集团化学试剂上海有限公司。

表 1 稀酸的主要化学成分

Table 1 Main chemical components of dilute acid g/L

Cu	As	Pb	Zn	Fe	Sb	Bi
5.32	8.41	0.012	0.26	0.35	0.027	0.039

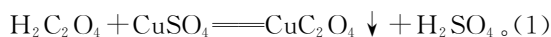
### 1.2 试验原理

稀酸中的砷主要以亚砷酸根形式存在,其他

收稿日期:2024-07-13

第一作者简介:王雷(1989—),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为冶金及化工工艺。

重金属以离子形式存在于溶液中。在酸性条件下,草酸根离子与铜离子反应生成不溶于稀酸的草酸铜沉淀,实现稀酸中铜和砷分离。化学反应方程式如下:



### 1.3 试验方法

取 600 mL 稀酸加入 1 L 烧杯中,边搅拌边缓慢加入适量草酸,加入硫酸或氢氧化钠调节溶液 pH,在一定温度下反应一定时间,过滤,滤液和固体烘干,取样分析其中铜、砷含量。

草酸选择性沉铜加入理论量按照反应式(1)进行计算,草酸加入量以  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Cu}$  物质的量比表示,铜、砷含量分别依据国家有色金属行业标准 YS/T 521.1—2009、YS/T 521.6—2009 分析。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 反应时间对铜、砷分离的影响

草酸用量 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Cu}$  物质的量比,下同) 1.1,控制溶液 pH=0.4、搅拌速度 500 r/min、反应温度 25 °C,考察反应时间对铜、砷分离的影响,试验结果如图 1 所示。

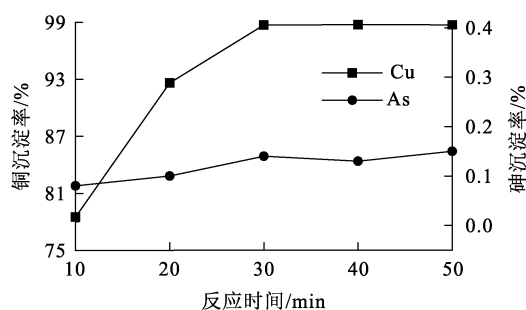


图 1 反应时间对铜、砷分离的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on separation of copper and arsenic

由图 1 看出:反应时间在 10~50 min 的考察范围内,随反应时间延长,铜沉淀率先升高后趋于稳定,砷沉淀率整体上略有升高;反应 10 min 时,铜沉淀率为 78.47%,砷沉淀率为 0.08%;反应 30 min 时,铜沉淀率达最大,为 98.69%,砷沉淀率仅为 0.14%。反应时间延长 20 min,铜沉淀率提高 20.22%,砷沉淀率仅提高 0.06%,说明反应时间对铜沉淀率的影响较大,对砷沉淀率几乎无影响。综合考虑能耗等因素,选择适宜的反应时间为 30 min。

### 2.2 草酸用量对铜、砷分离的影响

控制溶液 pH=0.4、搅拌速度 500 r/min、反应温度 25 °C、反应时间 30 min,考察草酸用量对铜、砷分离的影响,试验结果如图 2 所示。

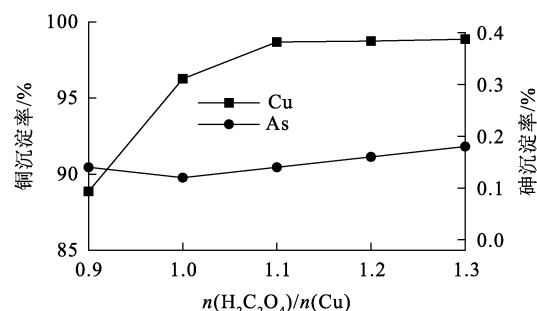


图 2 草酸用量对铜、砷分离的影响

Fig. 2 Effect of oxalic acid dosage on separation of copper and arsenic

由图 2 看出:草酸用量在 0.9~1.3 考察范围内,随草酸用量增加,铜沉淀率先升高后趋于稳定,砷沉淀率先降低后升高,但变化幅度不大;草酸用量为 0.9 时,铜沉淀率为 88.87%,砷沉淀率为 0.14%;草酸用量增至 1.1 时,铜沉淀率达最大,为 98.69%,砷沉淀率为 0.14%。草酸用量增加 0.2,铜沉淀率增大 9.82%,砷沉淀率不变,说明草酸用量对铜沉淀率影响较大,对砷无太大影响。这是因为草酸用量越大,与稀酸中铜离子反应的草酸根离子越多,有利于反应式(1)向正向进行,使铜离子沉淀量增大;但草酸用量过大时,稀酸中铜离子已基本反应完全,不再形成新的砷酸铜沉淀,铜沉淀率稳定不变。综合考虑成本等因素,选择适宜的草酸用量 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Cu}$  物质的量比) 为 1.1。

### 2.3 反应温度对铜、砷分离的影响

草酸用量 1.1,控制溶液 pH=0.4、搅拌速度 500 r/min、反应时间 30 min,考察反应温度对铜、砷分离的影响,试验结果如图 3 所示。可以看出:反应温度在 25~45 °C 考察范围内,随反应温度升高,铜沉淀率保持 98.69% 不变,砷沉淀率先升高后降低,但变化不大;继续升高温度,砷沉淀率变化仍不大,但铜沉淀率明显降低,55 °C 时降至 97.24%,这是因为温度越高,草酸铜溶解度越大,因此,必须严格控制反应温度。综合考虑,选择适宜的反应温度为 25~45 °C。

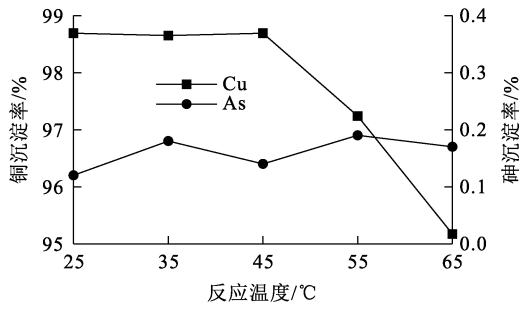


图 3 反应温度对铜、砷分离的影响  
Fig. 3 Effect of reaction temperature on separation of copper and arsenic

### 2.4 溶液 pH 对铜、砷分离的影响

草酸用量 1.1, 控制搅拌速度 500 r/min、反应温度 25 °C、反应时间 30 min, 考察溶液 pH 对铜、砷分离的影响, 试验结果如图 4 所示。

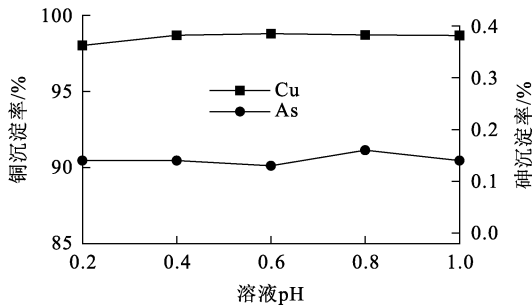


图 4 溶液 pH 对铜、砷分离的影响  
Fig. 4 Effect of reaction temperature on separation of copper and arsenic

由图 4 看出: 溶液 pH 在 0.2~1.0 考察范围内, 随 pH 升高, 铜和砷沉淀率均无显著性变化, 铜沉淀率保持在 98.50% 以上, 砷沉淀率为 0.20% 以下, 说明溶液 pH 对铜砷分离影响较小。因此, 溶液 pH 为 0.2~1.0 均适合进行草酸选择性沉铜。

### 2.5 搅拌速度对铜、砷分离的影响

草酸用量 1.1, 控制溶液 pH=0.4、反应温度 25 °C、反应时间 30 min, 考察搅拌速度对铜砷分离的影响, 试验结果如图 5 所示。可以看出: 搅拌速度在 200~600 r/min 考察范围内, 随搅拌速度增大, 铜沉淀率无明显变化, 砷沉淀率先降低后趋于稳定。这是因为搅拌速度较慢时, 一部分砷被包裹在草酸铜中, 另一部分砷吸附在草酸铜表面;

搅拌速度较快时, 砷吸附受到影响, 草酸铜对砷吸附率减小, 部分砷溶解于溶液中, 造成砷沉淀率略微降低。综合考虑, 选择适宜的搅拌速度为 500 r/min。

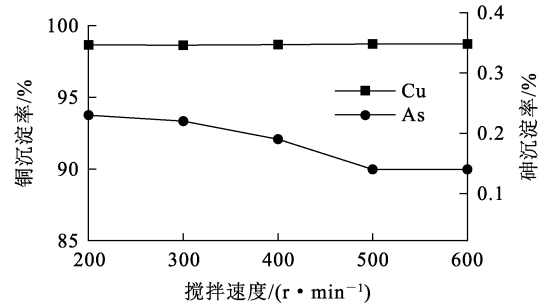


图 5 搅拌速度对铜、砷分离的影响  
Fig. 5 Effect of stirring speed on separation of copper and arsenic

### 2.6 稳定性测试

根据上述单因素试验确定适宜的工艺条件为: 草酸用量 1.1, 溶液 pH=0.4, 搅拌速度 500 r/min, 反应温度 25 °C, 反应时间 30 min。为了验证试验稳定性, 在该条件下进行 5 次试验, 结果如图 6 所示。

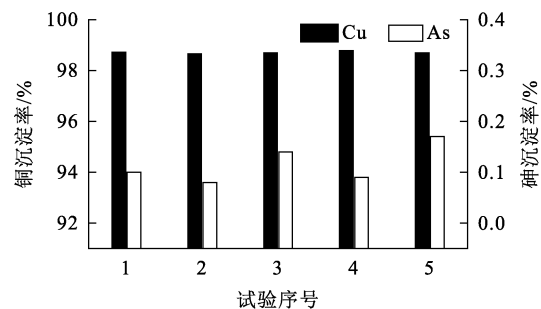


图 6 试验稳定性测试结果  
Fig. 6 Stability test results of experiment

由图 6 看出: 5 次试验的铜沉淀率均高于 98.5%, 而砷沉淀率均低于 0.20%, 说明采用草酸从稀酸中分离铜、砷试验稳定性较好。

### 2.7 中试扩大试验

为了获得最佳的稀酸处理技术指标, 在最佳工艺条件下进一步进行了中试扩大试验。试验结束后压滤, 滤渣和滤液取样送分析, 结果见表 2。可以看出: 滤液样品中铜质量浓度均低于 0.1 g/L,

滤渣样品中砷质量分数均低于 0.15%,说明草酸选择性沉铜效果较好。

表 2 中试扩大试验结果

Table 2 Experimental results of pilot scale -up test

样品	滤液中 $\rho_B/(g \cdot L^{-1})$		滤渣中 $w_B/\%$	
	Cu	As	Cu	As
1#	0.082	8.40	40.08	0.13
2#	0.073	8.52	40.15	0.13
3#	0.091	8.41	40.12	0.14
4#	0.084	8.39	40.89	0.12
5#	0.082	8.48	40.99	0.13

### 3 结论

针对山东某冶炼股份有限公司铜冶炼所产稀酸,采用草酸选择性沉铜法可有效分离铜、砷。优化工艺条件为:  $H_2C_2O_4/Cu$  物质的量比 1.1,溶液  $pH=0.2\sim 1.0$ ,反应温度  $25\sim 45\text{ }^\circ\text{C}$ ,反应时间 30 min。在优化条件下,铜沉淀率低于 98.5%,砷沉淀率低于 0.20%,中试扩大试验所得压滤液中铜质量浓度低于 0.1 g/L,滤渣中砷质量浓度低于 0.15%,实现了稀酸中铜砷的高效分离。

### 参考文献:

[1] 李旺旺. 硫铁矿制酸过程的废稀酸中砷及重金属元素去除及回用研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2014.

[2] 陈竹青. 硫铁矿制酸装置污酸脱砷生产实践[J]. 硫酸工业, 2020(5): 43-45.  
CHEN Zhuqing. Production practice of arsenic removal from waste acid in pyrite acid plant[J]. Sulphuric Acid Industry, 2020(5): 43-45.

[3] 张佳桦, 崔雅茹, 王国华, 等. 从铁矾渣侧吹熔炼—烟化法烟灰中回收锌镉及其净化除杂[J]. 湿法冶金, 2024, 43(2): 121-128.  
ZHANG Jiahua, CUI Yaru, WANG Guohua, et al. Recovery and purification of zinc and cadmium from dust of side blowing-fuming process for treating jarosites[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(2): 121-128.

[4] 钟擅兵, 孙宝庭, 陈永强, 等. 砷锑烟尘与冶炼污酸的联合处置[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(1): 130-137.  
ZHONG Shanbing, SUN Baoting, CHEN Yongqiang, et al. Combined disposal of arsenic-antimony dust and smelting waste acid[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2024(1): 130-137.

[5] EDUARDO B, JEREZ O, PARADA F, et al. Neutralization and co-precipitation of heavy metals by lime addition to

effluent from acid plant in a copper smelter[J]. Minerals Engineering, 2018, 122: 122-129.

- [6] 马永明, 郭红兵. 石灰-铁盐法除砷工艺及其在工业含砷酸性废水处理中的应用[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(3): 101-104.  
MA Yongming, GUO Hongbing. Technology of arsenic removal with lime-iron salt process and its application in treatment of industrial arsenic-bearing acidic wastewater[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(3): 101-104.
- [7] RICHARD J D K, THOMAS F, RENAUD D, et al. Continuous circuit coprecipitation of arsenic(V) with ferric iron by lime neutralization; the effect of circuit staging, co-ions and equilibration pH on long-term arsenic retention[J]. Hydrometallurgy, 2015, 151: 42-50.
- [8] 张候文, 杨大锦, 代龙果, 等. 从酸性高浓度含砷溶液中脱砷研究进展[J]. 湿法冶金, 2024, 43(4): 370-379.  
ZHANG Houwen, YANG Dajin, DAI Longguo, et al. Research progress on removing of arsenic in acidic high concentration arsenic waste solutions[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(4): 370-379.
- [9] RIVEROS P A, DUTRIZAC J E, SPENCER P. Arsenic disposal practices in the metallurgical industry[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2001, 40(4): 395-420.
- [10] 赵洪贵, 陈朋伟, 陆山青. 硫化法除砷工艺在污酸处理中的应用实践[J]. 硫酸工业, 2022(10): 36-39.  
ZHAO Honggui, CHEN Pengwei, LU Shanqing. Application of arsenic removal by sulfurization in treatment of waste acid[J]. Sulfuric Acid Industry, 2022(10): 36-39.
- [11] 王雷, 杨国洮. 含砷稀酸硫化脱砷工艺研究[J]. 硫酸工业, 2022(9): 44-47.  
WANG Lei, YANG Guotao. Study on the process of arsenic removal by sodium sulfide precipitation method for arsenic-containing dilute acid[J]. Sulphuric Acid Industry, 2022(9): 44-47.
- [12] 黄伟, 李志明. 铜电解液净化工艺中铜砷的高效分离与回收方法研究[J]. 世界有色金属, 2023(15): 7-9.  
HUANG Wei, LI Zhiming. Research on efficient separation and recovery methods of copper and arsenic in copper electrolyte purification process[J]. World Nonferrous Metals, 2023(15): 7-9.
- [13] 袁松, 李旻廷, 魏昶, 等. 铜冶炼烟尘酸性浸出液中铜、砷分离行为研究[J]. 化学工业与工程, 2023, 40(4): 111-121.  
YUAN Song, LI Minting, WEI Chang, et al. Separation behavior of copper and arsenic in acid leaching solution of copper smelting dust[J]. Chemical Industry and Engineering, 2023, 40(4): 111-121.
- [14] 王雷, 杨国洮, 张峰, 等. 氧化浸出法从黑铜泥中分离回收铜砷试验研究[J]. 湿法冶金, 2024, 43(1): 15-19.  
WANG Lei, YANG Guotao, ZHANG Feng, et al. Separation and recovery of copper and arsenic from black copper slime by oxidation leaching method[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(1): 15-19.

## Selective Precipitation of Copper and Removal of Arsenic from Copper Smelting Dilute Acid Using Oxalic Acid

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

(1. Shandong Humon Smelting Co., Ltd., Yantai 264000, China;

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

**Abstract:** Aiming at the dilute acid of copper smelting as raw material, the selective precipitation of copper and removal of arsenic with oxalic acid was studied. The effects of oxalic acid addition dosage, solution pH, stirring speed, reaction temperature and time on the separation of copper and arsenic were investigated. The results show that under the conditions of  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Cu}$  molar ratio of 1.1, solution pH=0.4, stirring speed of 500 r/min, reaction temperature of 25 °C and reaction time of 30 min, the precipitation rate of copper is more than 98.5%, and the precipitation rate of arsenic is less than 0.20%, copper and arsenic can be separated efficiently.

**Key words:** dilute acid; oxalic acid; selectivity; copper; precipitation; arsenic; separation