

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.04.002

铜冶炼烟尘选择性湿法脱砷及有价元素的同步回收

迟晓鹏^{1,2}, 许佳妍^{1,2}, 翁威^{1,2}, 谭文^{1,2}, 衷水平^{1,2,3}

1. 福州大学 紫金地质与矿业学院, 福州 350108;
2. 福建省新能源金属绿色提取与高值利用重点实验室, 福州 350108;
3. 紫金矿业集团股份有限公司, 福建 上杭 364200)

摘要:针对铜冶炼系统含砷烟尘中砷难以高效富集和脱除的问题,采用水浸-碱浸两步浸出工艺进行脱砷研究。结果表明:含砷烟尘先在液固比1:1的条件下常温水浸,然后在NaOH浓度2 mol/L、Na₂S浓度0.2 mol/L、温度70℃、液固比4:1的条件下碱浸,最终砷的平均浸出率为96.27%,浸出渣含砷量小于0.5%,铜、铁、锌、铅的平均浸出率分别为0.01%、0.01%、4.72%和11.17%。

关键词:砷;浸出;铜冶炼;含砷烟尘

中图分类号:X758;TF811

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2023)04-0008-06

Selective Wet Removal of Arsenic and Simultaneous Recovery of Valuable Elements from Copper Smelting Dust

CHI Xiao-peng^{1,2}, XU Jia-yan^{1,2}, WENG Wei^{1,2}, TAN Wen^{1,2}, ZHONG Shui-ping^{1,2,3}

(1. Zijin School of Geology and Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. Fujian Provincial Key Laboratory of Green Extraction and High-value Utilization of New Energy Metals, Fuzhou 350108, China;

3. Zijin Mining Group Co., Ltd., Shanghang 364200, Fujian, China)

Abstract: Address to difficulty to efficient enrichment and removal of arsenic from arsenic-bearing dust in copper smelting system, a two-step leaching process of water leaching and alkali leaching of arsenic removal from arsenic-bearing dust was studied. The results show that average final arsenic leaching rate is 96.27% and arsenic content in leaching slag is less than 0.5%, and the average leaching rate of Cu, Fe, Zn and Pb is 0.01%, 0.01%, 4.72% and 11.17%, respectively, when the arsenic-bearing dust is leached by water at room temperature with ratio of liquid to solid of 1:1 and then alkali leached under the conditions including NaOH concentration of 2 mol/L, Na₂S concentration of 0.2 mol/L, temperature of 70℃, and ratio of liquid to solid of 4:1.

Key words: arsenic; leaching; copper smelting; arsenic-bearing dust

铜冶炼过程砷的开路一直是行业关注的热点问题^[1-3]。砷对于铜冶炼属于有害元素,铜冶炼系统内砷的累积将影响工艺顺行,降低铜产品的质量^[4-6]。另外,砷是典型的有毒元素,含砷物料的无序排放及

堆存将对环境及人体健康构成严重威胁^[7-9]。铜冶炼系统砷的高效开路成为铜冶炼企业稳定运行与可持续发展的关键。

铜冶炼烟尘中富集了整个工艺系统中80%以

收稿日期:2022-11-24

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFC3900804);国家自然科学基金资助项目(52274349,51874101)

作者简介:迟晓鹏(1978-),男,博士,副教授,硕士研究生导师

上的砷元素,成为实现冶炼系统砷有效开路的最适合物料^[10-12]。然而现有含砷烟尘主要采用直接返炉处理进行有价铜元素的回收,存在如下困境:1)砷重新返回系统不断累积,严重威胁冶炼系统的顺行,甚至造成铜产品质量的下降^[13-16];2)含砷烟尘中除铜元素外,还富含铅、锌、铁、镉等元素,直接返炉无法实现有价元素的增值回收^[17-19];3)砷除了有害属性外,同时也是有用资源,在半导体器件^[20]、农业^[21]、涂料^[22]等领域得以广泛应用,高砷烟尘直接返炉失去了回收利用砷资源的有利机会。显然,以铜冶炼含砷烟尘为原料,开展砷的高效开路与有价元素的同步回收具有重要意义。

湿法浸出含砷烟尘以实现砷的高效开路得到广泛关注,但脱砷过程难以兼顾共存有价元素的同步回收,进一步通过工艺创新强化砷元素的选择性浸出以实现高效脱砷及有价元素的同步分离具有重要意义^[23-24]。本文以铜冶炼闪速熔炼烟尘为原料,创新性采用水浸—碱浸分步次序浸出,在水浸阶段实现了部分有价元素的选择性优先分离、在碱浸步骤掌握了砷元素强化浸出脱除优化条件,从而显著降低了水浸液及浸出渣等中间物料砷含量,实现了含砷烟尘中砷的高效脱除及有价元素的同步回收,有望为铜冶炼砷元素的选择性高效开路提供借鉴。

1 试验部分

1.1 试验原料

本研究所采用的原料为闪速熔炼产生的含砷烟尘,烟尘经充分混匀后进行化学成分分析,结果为(%):Cu 19.04、Fe 13.78、Zn 2.43、As 3.70、S 7.22、Pb 2.63。可以看出,含砷烟尘的含量比较复杂,除砷以外,还有铜、铁、锌、铅等有价金属。烟尘的X射线衍射分析结果如图1所示,烟尘中砷主要以硫化砷、氧化砷的形式存在,铅主要以氧化物的形式存在,锌、铁、铜等有价金属主要以硫化物和金属氧化物的形式存在。

1.2 试验方法及工艺流程

称取适量含砷烟尘加入四口圆底烧瓶中,将其置于可控恒温水浴锅中,调整反应温度和搅拌速度开始水浸反应。反应进行至设定时间后,取下烧瓶趁热过滤,洗涤浸出渣,通过电感耦合等离子体光谱仪(iCAP7000)分析水浸液中各成分的含量,计算浸出率。再将浸出渣和适量碱性浸出剂加入四口圆底烧瓶中,按照同样的方法浸出和检测,计算各成分的浸出率,主要工艺流程如图2所示。砷的浸出过程

发生的化学反应如下:

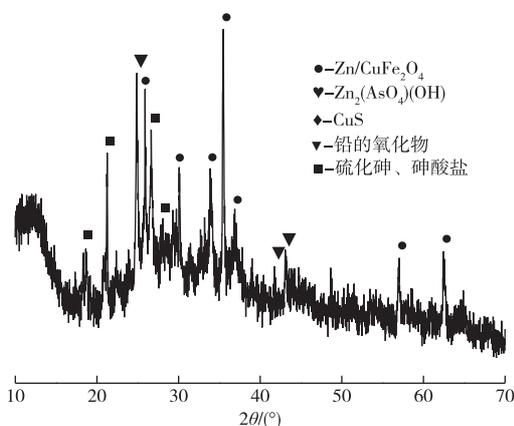
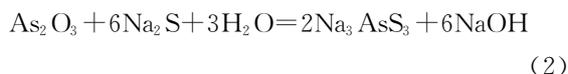


图1 含砷烟尘的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of arsenic-bearing dust

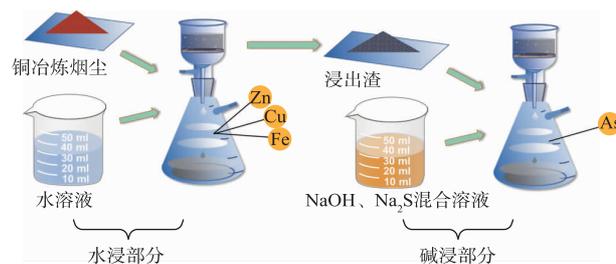


图2 含砷烟尘浸出工艺流程

Fig. 2 Flow chart of leaching process of arsenic-bearing dust

2 结果与讨论

本研究采用单因素考察方法,首先探究了水浸试验液固比、温度对砷浸出率的影响。其次探究了碱浸试验液固比、温度、NaOH用量、Na₂S用量等条件对砷浸出率的影响,从而得到最优水浸—碱浸两步浸出工艺参数。

2.1 水浸试验

取含砷烟尘50g,在室温下浸出2h,搅拌速度为350r/min,考察水浸液固比和温度对砷、铜、铁、锌、铅和硫浸出率的影响,结果如图3所示。从图3可知,在水浸试验中,各元素的浸出率随液固比和温度的上升无明显变化,所以在后续试验中,水浸时固定液固比为1:1、温度为室温。水浸结果表明,硫的浸出率最高,不低于70%;在有价金属中,锌和铜的浸出率较高,分别为40%和30%左右;铁的浸出

率较低,在10%以内;铅和砷的浸出率极低,几乎为0。这说明铜、铁、锌主要以可溶性硫酸盐的形式存在,而铅主要以不溶性氧化物和硫化物的形式存在,这与含砷烟尘X射线衍射分析结果相符合。

各元素的平均浸出率为(%) : Cu 34.42、Fe 8.44、Zn 42.83、As 2.34、S 75.40、Pb 0.38。可

以看出,水浸脱除了34.42%的铜、42.83%的锌、8.44%的铁、75.4%的硫、微量的铅和砷,由于铜、铁、锌等有价金属的浸出率较高,而砷浸出率极低,所以该浸出液可回收利用,实现了部分有价元素的优先回收及砷元素的进一步富集,为后续砷的碱浸高效浸出创造了有利条件。

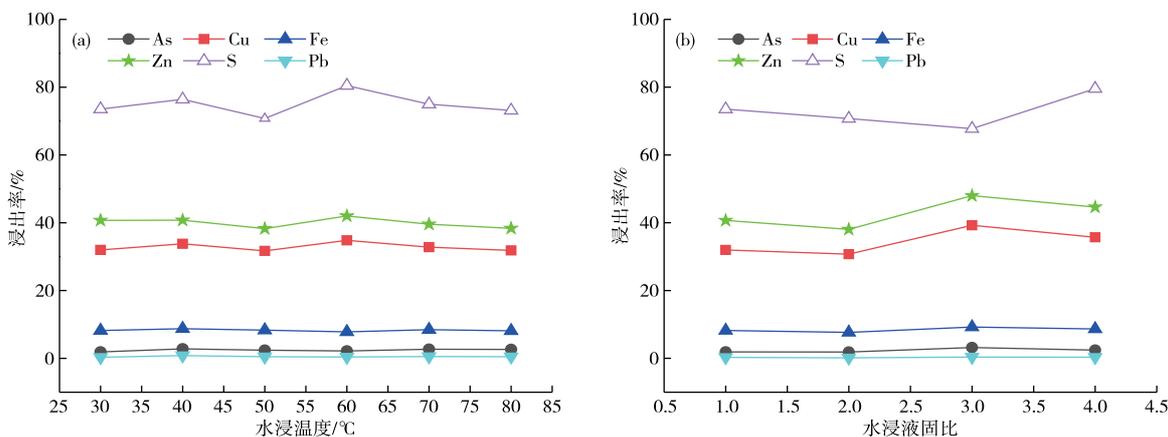


图3 水浸温度(a)和水浸液固比(b)对浸出率的影响

Fig. 3 Effects of temperature (a) and ratio of liquid to solid (b) on leaching rate during water leaching

2.2 碱浸试验

2.2.1 NaOH 浓度对浸出率的影响

称取一定量的 NaOH 和 Na₂S 溶于水,Na₂S 浓度为 0.2 mol/L,在液固比(碱性溶液体积与水浸渣质量之比)为 4 : 1、浸出温度 60 °C、搅拌速度 350 r/min 的条件下浸出 2 h,考察 NaOH 浓度对砷、铜、铁、锌、铅和硫浸出率的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知,由于水浸部分去除了部分可溶性铜、锌和铁,同时铜、锌和铁在碱性条件下形成不溶于水的氢氧化物,所以在碱浸时,铜、锌和铁的浸出率接近 0。铅的浸出率随 NaOH 浓度的增高不断上升。当碱浓度由 0.5 mol/L 提高至 4.0 mol./L 时铅浸出率由 7.75% 增加至 57.16%,表明部分铅以可溶于 NaOH 溶液的氧化铅形式存在。砷的浸出率随着 NaOH 浓度的提高先增加后趋于稳定,这与文献^[25]的报道一致。在 NaOH 浓度为 2 mol/L 时,砷的最高浸出率可达 90% 以上,因此综合考虑,NaOH 浓度选择 2 mol/L 较为适宜。

2.2.2 Na₂S 浓度对浸出率的影响

在 NaOH 浓度 2 mol/L、浸出温度 60 °C、搅拌速度 350 r/min 的条件下浸出 2 h,考察 Na₂S 浓度对砷、铜、铁、锌、铅和硫浸出率的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可知,铜、锌和铁的浸出率不随着 Na₂S 浓度的变化而变化,且浸出率始终保持极低的状态。

铅的浸出率随着 Na₂S 浓度的增加而呈现先增高后降低的趋势,当 Na₂S 浓度增加到 0.1 mol/L 以上时,释放 S²⁻ 到溶液中,将氧化铅转化为硫化铅,从而抑制铅的浸出。随着 Na₂S 的含量增加,硫的浸出率变大。因此综合考虑,Na₂S 浓度不能过大也不能过小,过小无法抑制铅的浸出,过大会在浸出液中带入过量 S²⁻,所以优选 0.2 mol/L。在该浓度下 As 的浸出率高达 93.79%、铅、铁、锌及铜的浸出率仅分别为 68.13%、2.02%、7.19% 及 0.05%。

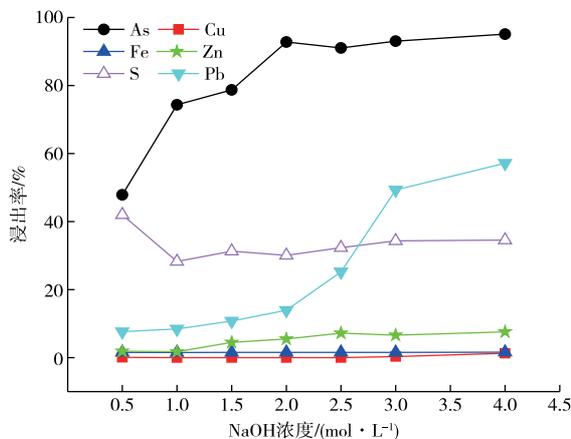
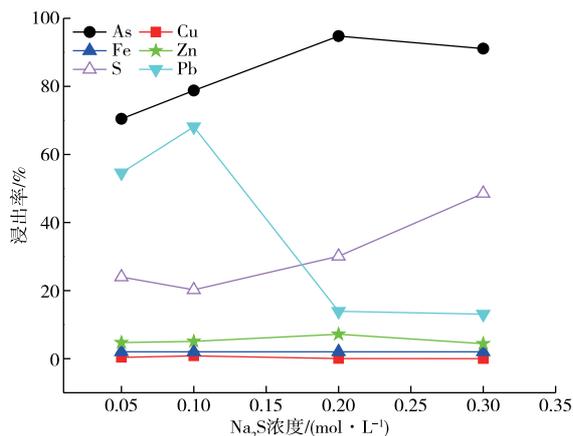


图4 NaOH 浓度对浸出率的影响

Fig. 4 Effects of NaOH concentration on leaching rate

图5 Na_2S 浓度对浸出率的影响Fig. 5 Effects of Na_2S concentration on leaching rate

2.2.3 温度对浸出率的影响

在 Na_2S 浓度 0.2 mol/L, NaOH 浓度 2 mol/L 的条件下,保持其他条件不变,考察碱浸温度对砷、铜、铁、锌、铅和硫浸出率的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可知,随着浸出温度的升高,铅的浸出率先增高,在 50 °C 时开始减小,这是因为提高温度可以增加铅反应的活性,但是当温度继续升高,铅的沉淀反应平衡正向移动,从而导致浸出率逐渐降低。砷的浸出率逐步提升,这说明砷在 NaOH 中的溶解度随着温度的升高而升高,在 70 °C 时,砷的浸出率高达 97.94%。因此综合考虑,碱性浸出温度选择 70 °C 较为适宜。

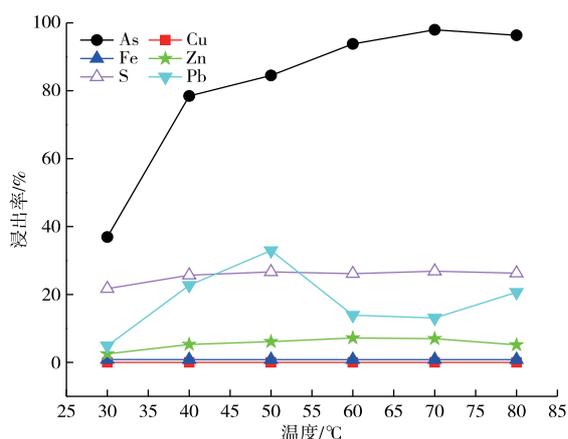


图6 温度对浸出率的影响

Fig. 6 Effects of temperature on leaching rate

2.2.4 液固比对浸出率的影响

在 Na_2S 浓度 0.2 mol/L, NaOH 浓度 2 mol/L, 浸出温度 70 °C 的条件下,保持其他条件不变,考察

液固比对砷、铜、铁、锌、铅和硫浸出率的影响,结果如图 7 所示。由图 7 可知,液固比对各元素的浸出率影响不大,铅的浸出率低于 13%, 锌的浸出率低于 7%, 铜和铁的浸出率几乎为零,砷的浸出率随着液固比的增加先增大后趋于稳定,因此综合考虑,碱性浸出的液固比选择 4 : 1 较为适宜。

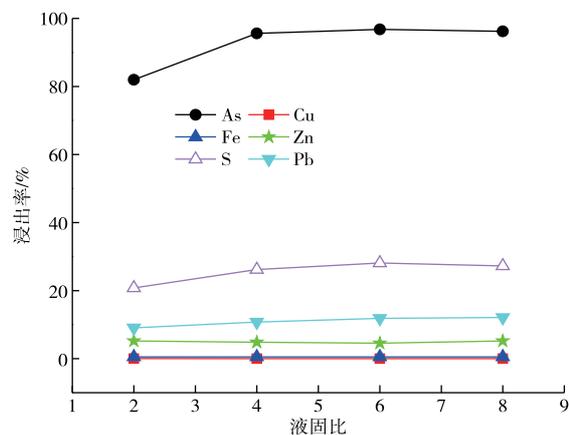


图7 液固比对浸出率的影响

Fig. 7 Effects of ratio of liquid to solid on leaching rate

2.3 重复性验证试验

根据上述单因素试验结果,可以确定含砷烟尘水浸—碱浸两步浸出法的最优条件。1)第一段水浸条件:液固比 1 : 1、温度常温;2)第二段碱浸条件: NaOH 浓度 2 mol/L、 Na_2S 浓度 0.2 mol/L、温度 70 °C、液固比 4 : 1。为了考察工艺稳定性,进行 3 组平行试验,结果如表 1 所示。由表 1 可知,在最佳条件下,砷的平均浸出率高达 96.27%,而铜和铁的浸出率几乎为零,锌和铅等有价金属浸出率也较小,说明经过水浸—碱浸两步浸出工艺,烟尘中的有价金属与杂质元素高效分离,实现了砷的选择性富集与脱除、有利于有价资源的同步回收。

表 1 水浸—碱浸两步浸出验证性试验结果

次数	Cu	Fe	Zn	As	S	Pb
1	0.01	0.01	5.48	96.71	24.76	11.79
2	0.01	0.02	4.23	95.88	20.41	10.65
3	0.01	0.00	4.45	96.23	22.86	11.08
平均值	0.01	0.01	4.72	96.27	22.68	11.17

3 结论

1) 闪速熔炼含砷烟尘中的铜、铁、锌主要以可溶

于水的硫酸盐形式存在,而砷主要以可溶于碱的砷酸盐和硫化砷的形式存在。相较一步碱性浸出工艺,通过水浸预处理可率先去除烟尘中水溶性金属盐,实现了有价金属的优先回收,达到了含砷烟尘中砷和其他有价金属次序分离的目的。该工艺不但促进了有价金属的回收利用,而且整体提高了砷的浸出效率。

2)含砷烟尘在最优条件下,即第一段水浸液固比1:1、常温水浸2h,得到低浓砷、高浓有价金属的水浸液;第二段碱浸在NaOH浓度2mol/L、Na₂S浓度0.2mol/L、温度70℃、液固比4:1、搅拌速度350r/min的条件下碱浸2h,砷在碱浸液中得到富集,砷的平均浸出率高达96.27%,铜和铁的浸出率几乎为零,锌和铅等有价金属浸出率也较小,同步获得了高浓度含砷碱液及无砷碱浸渣,实现了砷在碱浸液中的选择性富集,且获得的无砷渣易于后续进一步综合回收利用。

参考文献

- [1] 傅作健. 重金属生产中砷的综合利用问题[J]. 有色金属(冶炼部分), 1975(9):26-31.
FU Z J. Comprehensive utilization of arsenic in heavy metal production [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1975(9):26-31.
- [2] 徐沛斌, 雷良奇, 莫斌吉, 等. 砷的地球化学学习性及尾矿源砷污染防治[J]. 金属矿山, 2012, 41(9):158-161.
XU P B, LEI L Q, MO B J, et al. Arsenic geochemical behaviour and prevention of arsenic pollution from sulfide tailings[J]. Metal Mine, 2012, 41(9):158-161.
- [3] 邓帮强, 林元吉. 铜冶炼过程中铅、砷分布及危害预防[J]. 世界有色金属, 2017(14):12-13.
DENG B Q, LIN Y J. Distribution and hazard prevention of lead and arsenic in copper smelting process [J]. World Nonferrous Metals, 2017 (14): 12-13.
- [4] 王晓丹. 铜冶炼过程中含砷烟尘的组成与脱砷工艺综述[J]. 山西冶金, 2018, 41(2):87-88.
WANG X D. Composition of As-containing dust from copper pyrometallurgical industry and review of the processes for arsenic elimination[J]. Shanxi Metallurgy, 2018, 41(2):87-88.
- [5] 赵思佳. 有色冶金工业含砷烟尘处理及利用研究进展[J]. 湖南有色金属, 2012, 28(3):20-24.
ZHAO S J. Research progress of arsenic dust treatment and utilization in nonferrous metallurgy industry[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2012, 28(3):20-24.
- [6] 李泽熙, 李飒, 郭远杰, 等. 2017年中国铜冶炼行业砷污染源大气排放清单[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(10):86-90.
LI Z X, LI S, GUO Y J, et al. Atmospheric emission inventory of arsenic from copper smelting industry in China, 2017[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(10):86-90.
- [7] TSOMAIA N N. Apropos of the harmful effect of arsenic dust on workers [J]. Gigena Truda I Professional'nye Zabolevaniia, 1965, 9(9):49-51.
- [8] ADELOJU S B, KHAN S, PATTI A F. Arsenic contamination of groundwater and its implications for drinking water quality and human health in under-developed countries and remote communities: a review [J]. Applied Sciences, 2021, 11(4):1926-1938.
- [9] LANGSTON M E, BROWN H E, LYNCH C F, et al. Ambient UVR and environmental arsenic exposure in relation to cutaneous melanoma in Iowa[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 19(3):1742-1760.
- [10] 罗小华. 含砷铜矿物的除砷研究[J]. 金属矿山, 2000, 29(7):56-57.
LUO X H. Study on removal of arsenic from arsenic-containing copper minerals [J]. Metal Mine, 2000, 29(7):56-57.
- [11] DANIEL J C, ANDREW R B. Pyrometallurgical removal of zinc from basic oxygen steelmaking dust: a review of best available technology [J]. Resources Conservation & Recycling, 2020, 157: 104746. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.104746.
- [12] 刘风华, 易宇, 邹结富, 等. 含砷烟尘的综合利用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(3):10-14.
LIU F H, YI Y, ZHOU J F, et al. Comprehensive utilization of arsenic bearing dust [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(3):10-14.
- [13] 刘金艳, 辛靖靖, 杨林恒, 等. 含砷铜矿石的生物浸出技术进展[J]. 金属矿山, 2018(3):13-18.
LIU J Y, XIN J J, YANG L H, et al. Advances in bioleaching technology of arsenic-bearing copper ores[J]. Metal Mine, 2018(3):13-18.
- [14] 周安梁, 李田玉, 李光明, 等. 白烟尘浸出液的铜砷回收试验研究[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(12):13-16.
ZHOU A L, LI T Y, LI G M, et al. The experiment study on recovery of copper and arsenic from the white fume lixivium [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2019, 37(12):13-16.
- [15] CHE J Y, ZHANG W J, MA B Z, et al. A shortcut

- approach for cooperative disposal of flue dust and waste acid from copper smelting; decontamination of arsenic-bearing waste and recovery of metals [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 843: 157063. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.157063.
- [16] GUO X Y, YU Y, SHI J, et al. Leaching behavior of metals from high-arsenic dust by NaOH-Na₂S alkaline leaching[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(2): 575-580.
- [17] 张旭. 高砷锡烟尘碱性浸出脱砷试验研究[J]. *云南冶金*, 2020, 49(3): 53-55.
ZHANG X. Experimental study on arsenic removal by alkaline leaching from high arsenic tin fume [J]. *Yunnan Metallurgy*, 2020, 49(3): 53-55.
- [18] 易宇, 叶逢春, 王红军. 含砷烟尘选择性浸出砷及其动力学[J]. *矿冶工程*, 2020, 40(6): 99-102.
YI Y, YE F C, WANG H J. Selective leaching of arsenic from arsenic-bearing dust and its kinetics[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2020, 40(6): 99-102.
- [19] 谢祥添, 张勇, 汪为慧, 等. 铜旋浮冶炼电收尘烟灰脱砷工艺研究[J]. *中国有色冶金*, 2021, 50(1): 53-56.
XIE X T, ZHANG Y, WANG W H, et al. Study on arsenic removal process of electrostatic precipitator dust from copper flotation smelting [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2021, 50(1): 53-56.
- [20] CHAKRAVORTY A, DUFOUR C, KANJILAL D, et al. GaAs a model system to study the role of electron-phonon coupling on ionization stimulated damage recovery [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2022, 55(50): 505301. DOI: 10.1088/1361-6463/ac9c13.
- [21] 黄干生, 全昌荣. 湿法提砷新工艺探索[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 1994(3): 3-4.
HUANG G S, QUAN C R. Exploration on new technology of wet extraction of arsenic [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 1994(03): 3-4.
- [22] LIU W, HUANG C, HAN J W, et al. Removal and reuse of arsenic from arsenic-bearing purified residue by alkaline pressure oxidative leaching and reduction of As(V) [J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 199: 105541. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105541.
- [23] 孙航宇, 杨洪英, 王志鹏, 等. 浓硫酸预活化—浸出高铅锌含砷烟尘[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2022(5): 26-31.
SUN H Y, YANG H Y, WANG Z P, et al. Concentrated sulfuric acid pre-activation and leaching of arsenic containing dust with high-lead-zinc content [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2022(5): 26-31.
- [24] 林鸿汉. 白烟尘氧化浸出铜砷工艺研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2020(7): 16-19.
LIN H H. Study on leaching process of copper and arsenic from white dust by oxidation [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2020(7): 16-19.
- [25] HE Y L, XU R D, HE S W, et al. φ -pH diagram of As-Na-H₂O system for arsenic removal during alkaline pressure oxidation leaching of lead anode slime [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(3): 676-685.