

doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2025.03.020

常压低酸浸出处理砷滤饼

魏栋, 石玉桥, 董广刚, 葛哲令

(阳谷祥光铜业有限公司, 山东 阳谷 252327)

摘要: 为解决铜冶炼企业产出砷滤饼委外处理费用高、有价值组分损失的问题, 开展了硫酸浸出处理砷滤饼的工艺试验。分别考察了硫酸浓度、浸出压力、浸出温度、浸出时间、液固比等因素对砷滤饼浸出效果的影响; 考察了不同冷却结晶温度对三氧化二砷结晶的影响。对砷滤饼进行无害化处理, 将砷滤饼中的砷转化为产品三氧化二砷, 节约了委外处理的费用, 同时还可回收其中的铜、硫等有价值组分。

关键词: 砷滤饼; 浸出; 还原; 结晶; 三氧化二砷

中图分类号: TF811 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-7545(2025)03-0146-06

Treatment of Arsenic Filter Cake by Acid Leaching under Normal Pressure

WEI Dong, SHI Yuqiao, DONG Guanggang, GE Zheling

(Xiangguang Copper Co., Ltd., Yanggu 252327, Shandong, China)

Abstract: In order to solve the problem of high exterior processing costs and loss of valuable components of arsenic filter cake for copper smelting enterprises, the process test of leaching arsenic filter cake with sulfuric acid was carried out. The effects of sulfuric acid concentration, leaching pressure, leaching temperature, leaching time and liquid-solid ratio on the leaching effects of arsenic filter cake were investigated, and the effects of different crystallization temperatures on crystallization of arsenic trioxide were studied. The arsenic cake was treated harmlessly, and the arsenic in the cake was converted into arsenic trioxide, which saves the cost of outsourcing treatment and recovered the valuable components such as copper and sulfur.

Key words: arsenic filter cake; leach; reduction; crystallization; arsenic trioxide

砷(As)是一种非金属元素, 砷单质以灰砷、黑砷和黄砷这三种同素异形体的形式存在。砷在自然界中分布较广^[1], 目前已发现的含砷矿物有数百种。砷的氧化物主要有三氧化二砷、五氧化二砷等, 其中三氧化二砷(又称为砒霜)是最常见的一种, 也是毒性很强的物质^[2], 易溶于酸, 不溶于水。砷与其化合物在玻璃、陶瓷、橡胶、塑料、合金、染料、药剂等行业有着广泛的应用。

砷滤饼是铜冶炼过程中产生的典型含砷固废^[3]之一, 不利于储存和运输。现阶段, 含砷物料的处理^[4-21]主要有两种途径, 一是进行无害化处

理, 将含砷固废转化为砷酸铁、砷酸钙等, 以稳定的砷酸盐形式存放; 另外就是对含砷固废进行脱砷处理, 把砷转化为三氧化二砷、单质砷等相关产品, 同时综合回收其中的铜、硫、铈、铅、锌等有色金属。

国内某铜冶炼厂硫酸车间每年产出砷滤饼3 000 t左右, 主要委外进行处理, 每年委外处理费用400万元~600万元, 砷滤饼委外处理费用较高, 同时还会造成有色金属的损失。本文开展了砷滤饼处理的工艺试验, 对砷滤饼进行无害化处理, 同时回收其中的有价值组分。

收稿日期: 2024-09-20

作者简介: 魏栋(1983-), 男, 学士, 高级工程师

1 试验部分

1.1 试验原料

试验原料取自国内某铜企硫酸车间,表1为硫酸车间2020年所产砷滤饼的化学成分分析结果。由表1可见,砷滤饼主要含砷,还含有一定量的铜、镉、铋、铟等。另外,砷滤饼水分很大,试验处理时无需破碎,可采用稀硫酸浆化后直接进行浸出处理。

1.2 试验过程

取适量砷滤饼置于反应釜内,加入适量硫酸溶液进行浆化,同时向反应釜内通入氧气或加入适量的过

氧化氢,开启搅拌进行预浸出。预浸一段时间后,开始进行砷滤饼的浸出处理,分别进行了高压酸浸和常压酸浸试验。浸出反应结束后,进行过滤,得到浸出后液和浸出渣。向浸出后液通入一定量的 SO_2 气体进行还原反应,然后再进行蒸发浓缩、结晶,过滤后得到粗三氧化二砷和结晶母液。粗三氧化二砷经洗涤净化、干燥后得到精制的三氧化二砷产品。结晶母液可根据情况返回蒸发结晶工序,也可返回前面工序参与砷滤饼的浆化;浸出后的滤渣可返回熔炼炉回收铜、硫等有价值组分。试验工艺流程如图1所示。

表1 砷滤饼化学成分

成分	Cu	Fe	Sb	Bi	As	水分
质量分数	0.3~9.1	0.001~0.097	0.007~0.34	0.1~0.36	14.7~42.6	14.8~64.7
平均值	1.49	0.03	0.063	0.25	27.63	53.26

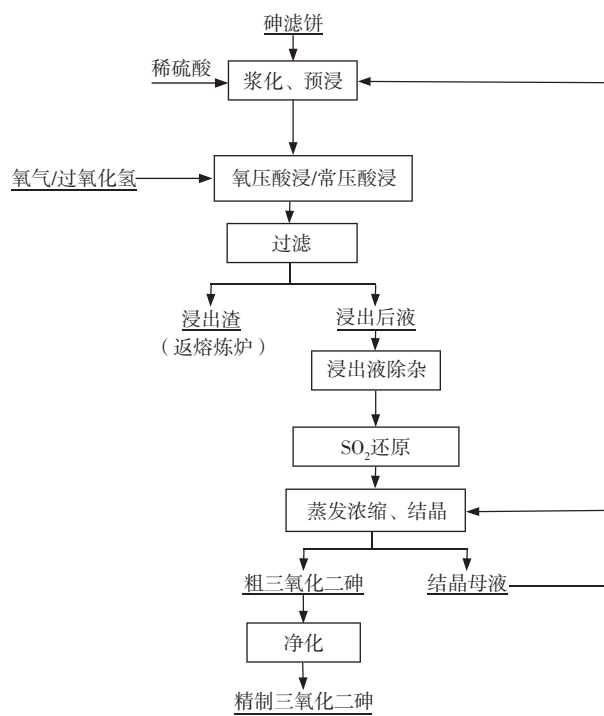


图1 砷滤饼处理试验工艺流程

Fig. 1 Process flow of arsenic cake treatment test

2 试验结果与讨论

试验考察了硫酸浓度、浸出压力、浸出温度、浸出时间、液固比等因素对砷滤饼浸出效果的影响。

2.1 浸出温度的影响

试验条件:硫酸浓度50 g/L、浸出压力为常压、浸出时间4 h、液固比5(体积质量比, mL/g, 下同)。该条件下,浸出温度对砷滤饼中砷的浸出率的影响

见表2所示。

由表2可见,随着温度的提高,砷滤饼中砷的浸出率逐步增大。当浸出温度提高到90℃时,砷的浸出率可达95.6%;浸出温度提高到100℃时,砷的浸出率有所提高,但提高幅度不大,只有0.5个百分点。考虑到过高的温度会增大能耗,也会增大浸出液的蒸发量。综合考虑,浸出温度选取90℃为宜。

表2 浸出温度对砷浸出率的影响

浸出温度/℃	70	80	90	100
砷的浸出率/%	65.3	83.4	95.6	96.1

2.2 硫酸浓度的影响

试验条件:浸出压力为常压、浸出时间4 h、浸出温度90℃、液固比5。该条件下,硫酸浓度对砷滤饼中砷的浸出率的影响见表3,浸出液中铋的含量见表4。

表3 硫酸浓度对砷浸出率的影响

硫酸浓度/(g·L ⁻¹)	120	160	200	240
砷的浸出率/%	94.3	95.6	95.3	96.4

表4 硫酸浓度对砷滤饼中铋浸出的影响

硫酸浓度/(g·L ⁻¹)	120	160	200	240
浸出液含铋/(mg·L ⁻¹)	59.1	80.6	110.7	145.2

由表3可见,硫酸浓度对砷滤饼中砷的浸出率影响不大,不同硫酸浓度下砷的浸出率均可达到95%左右。但是,由表4可见,铋的浸出受硫酸浓度的影响比较大,它随硫酸浓度的升高而不断增大。考虑到后续制备的三氧化二砷产品标准对杂质铋有着较高要求,作者又试验了其它酸度条件下的浸出情况,尽可能降低浸出液中铋的含量,试验结果见表5。

由表5可见,随着硫酸浓度的不断降低,砷滤饼中砷的浸出率影响不大,但浸出液中铋的含量随着不断降低。由此可见,低硫酸浓度可控制砷滤饼浸出过程中铋的浸出。硫酸浓度降低至30 g/L时,砷滤饼中砷的浸出率会出现一定下降。综合考虑,硫酸浓度选取50 g/L为宜。

表5 不同硫酸浓度条件下砷滤饼中砷、铋的浸出情况

Table 5 Leaching of arsenic and bismuth from arsenic cake under different sulfuric acid concentrations

硫酸浓度/(g · L ⁻¹)	浸出液含铋/(mg · L ⁻¹)	砷的浸出率/%
90	36.8	95.7
70	18.5	94.9
50	5.6	94.2
30	5.1	89.4

2.3 液固比的影响

试验条件:硫酸浓度50 g/L、浸出压力为常压、浸出温度90 °C、浸出时间4 h。该条件下,浸出液固比对砷滤饼中砷的浸出率的影响见表6。

表6 液固比对砷浸出率的影响

Table 6 Effect of liquid-solid ratio on arsenic leaching rate

液固比	3	4	5	6
砷的浸出率/%	71.4	85.3	94.9	95.4

由表6可见,随着液固比的不断增大,砷滤饼中砷的浸出率随之增大。当液固比为5时,砷的浸出率接近95%,此后再增大液固比,砷滤饼中砷的浸出率增加不明显。综合考虑,浸出时的液固比选取5为宜。

2.4 浸出压力的影响

试验条件:硫酸浓度50 g/L、浸出时间4 h、浸出温度90 °C、液固比5。该条件下,浸出压力对砷滤饼中砷的浸出率的影响见表7,浸出压力与浸出液中铋含量关系见表8。

表7 浸出压力对砷浸出率的影响

Table 7 Effect of leaching pressure on leaching rate of arsenic

浸出压力/MPa	0.6	0.8	1.0	1.2
砷的浸出率/%	95.2	94.6	95.3	95.1

表8 浸出压力对砷滤饼中铋浸出的影响

Table 8 Effect of leaching pressure on bismuth leaching from arsenic cake

浸出压力/MPa	0.6	0.8	1.0	1.2
浸出液含铋/(mg · L ⁻¹)	17.3	25.4	44.1	56.2

由表7可见,浸出压力对砷滤饼中砷的浸出率影响不大,各种压力条件下砷的浸出率均可达到95%左右。但是,由表8可见,浸出压力增大时,浸出液中铋含量明显升高。而且,高压浸出时,浸出液中含有一定量的铁,反应釜内胆腐蚀明显,分析认为这是砷滤饼含有一定量的氟所致。因此,又考虑尝试了三组常压浸出试验。常压浸出时,砷的浸出也能够达到比较好的效果,而且浸出液中铋的含量明显降低,如表9所示。综合考虑,砷滤饼的浸出采用常压浸出。

表9 常压浸出时浸出液中铋含量与砷浸出率情况

Table 9 Bismuth content and arsenic leaching rate in leaching solution under atmospheric pressure

试验编号	浸出液含铋/(mg · L ⁻¹)	砷的浸出率/%
1	5.1	95.4
2	5.5	94.6
3	5.2	95.4

2.5 浸出时间的影响

试验条件:硫酸浓度50 g/L、浸出压力为常压、浸出温度90 °C、液固比5。该条件下,浸出时间对砷滤饼中砷的浸出率的影响见表10。

表10 浸出时间对砷浸出率的影响

Table 10 Effect of leaching time on leaching rate of arsenic

浸出时间/h	2	3	4	5
砷的浸出率/%	73.1	89.4	94.6	95.2

由表10可见,浸出时间2 h时,砷滤饼中砷的浸出率只有73.1%。当浸出时间延长至4 h后,砷的浸出率可提高至94.6%。此后再延长浸出时间,砷的浸出率变化不明显。综合考虑,浸出时间选取4 h为宜。

2.6 综合条件试验

经过单因素试验,确定了砷滤饼的浸出条件为:硫酸浓度50 g/L、浸出压力为常压、浸出温度90 °C、液固比5、浸出时间4 h。在该条件下,进行了三组砷滤饼的浸出试验,浸出情况见如表11所示,浸出渣成分如表12所示。

2.7 制备三氧化二砷

待浸出液的温度降至60 °C后,向浸出液中通入适量的二氧化硫气体进行充分还原,得到还原后液。

表11 较优条件下砷滤饼中砷、铋的浸出情况

Table 11 Leaching of arsenic and bismuth from arsenic cake under optimal conditions

试验编号	浸出液含铋/(mg·L ⁻¹)	砷的浸出率/%
1	5.3	95.4
2	4.9	94.7
3	5.5	95.1

表12 较优条件下浸出所得砷滤饼浸出渣的成分

Table 12 Composition of the leaching residue of arsenic filter cake obtained by leaching under optimum conditions

试验编号	As	S	Cu	Bi
1	3.26	90.6	0.64	0.53
2	3.64	89.3	0.63	0.39
3	3.35	91.7	0.59	0.44

然后,将还原后液进行蒸发浓缩,最后进行冷却结晶。冷却结晶阶段,分别进行了常温水冷结晶、0℃

水冷结晶和-18℃冷冻结晶试验。冷却结晶过程结束,进行过滤,分别得到白色的三氧化二砷结晶。用WSD-3U荧光白度计对不同冷却条件下制备的三种三氧化二砷进行了白度检测,同时对其化学成分进行了检测分析,三氧化二砷结晶情况见表13,外观质量如图2所示,化学成分如表14所示。结果表明,产品三氧化二砷,主品位>99.5%,含砷>75.5%,符合GB/T 26721—2011三氧化二砷国家标准As₂O₃-1的要求。

表13 冷却温度对三氧化二砷结晶的影响

Table 13 Effect of cooling temperature on crystallization of arsenic trioxide

结晶方式	砷的结晶率/%	结晶物含砷量/%	结晶物白度
常温水冷结晶	45.4	73.2	43.21
0℃水冷结晶	52.6	75.3	63.56
-18℃冷冻结晶	63.1	75.6	69.89

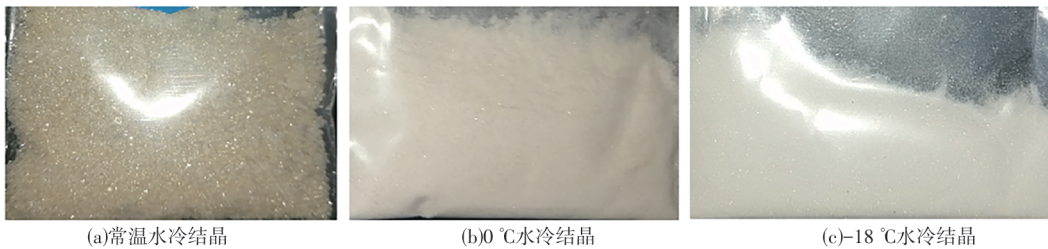


图2 不同结晶条件下三氧化二砷的结晶情况

Fig. 2 Crystallization of arsenic trioxide under different crystallization conditions

表14 三氧化二砷化学成分

Table 14 Chemical compositions of arsenic trioxide

批号	Cu	Fe	Bi	As	Pb	Zn
02005141500	<0.001 0	0.001 4	<0.001 0	75.55	<0.001 0	<0.001 0
202005291500	0.001 4	0.001 2	<0.001 0	75.53	<0.001 0	<0.001 0
202006181630	<0.001 0	<0.001 0	<0.001 0	75.56	<0.001 0	<0.001 0
GB/T 26721—2011标准As ₂ O ₃ -1	≧0.005	≧0.002	≧0.001	≦75.36	≧0.001	≧0.001

3 结论

某铜冶炼企业开展了砷滤饼工艺处理试验,可将砷滤饼中的砷转化为符合国标GB/T 26721—2011的产品三氧化二砷,浸出渣可返炉回收其中的铜、硫等有价值组分,取得了良好效果。

1) 砷滤饼浸出的较优工艺条件为:硫酸浓度50 g/L、浸出压力为常压、浸出温度90℃、液固比5、浸出时间4 h。该条件下,砷滤饼中砷的浸出率可达95%左右。

2) 砷滤饼浸出后液经过二氧化硫还原、蒸发结晶后可制备符合GB/T 26721—2011三氧化二

砷国家标准As₂O₃-1要求的产品三氧化二砷,主品位>99.5%,含砷>75.5%;浸出渣返回熔炼炉回收其中的铜、硫等有价值组分,可实现砷滤饼的无害化处理。

3) 采用常压、低酸对砷滤饼进行浸出,可显著降低浸出液中的铋含量,还可降低浸出时对设备的腐蚀,有利于后续制备三氧化二砷时控制杂质铋的含量。

4) 相比水冷结晶,冷冻结晶可提高还原后液中砷的结晶率,也有利于提高产品三氧化二砷的白度和细度,减少铅、锌、铋等杂质的析出。

参考文献

- [1] 蒋开喜,王海北,王玉芳,等.铜冶炼过程中硫化砷渣综合利用技术[J].有色金属科学与工程,2014,5(5):13-17.
JIANG K X, WANG H B, WANG Y F, et al. Comprehensive utilization technology of arsenic sulphide slag in copper smelting process[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2014, 5(5): 13-17.
- [2] 田静,李晓恒,张文岐,等.湿法工艺处理三氧化二砷制备单质砷的工艺研究[J].中国有色冶金,2022,51(4):52-56.
TIAN J, LI X H, ZHANG W Q, et al. Preparation of elemental arsenic from arsenic trioxide by hydro-metallurgical process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(4): 52-56.
- [3] 王海北,邹小平,谢铿,等.典型固废资源化与无害化处置技术[J].有色金属(冶炼部分),2022(9):1-8.
WANG H B, ZOU X P, XIE K, et al. Technologies of recycling and harmless treatment for typical solid wastes[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(9): 1-8.
- [4] 曲胜利,董准勤,陈涛,等.含砷物料资源化利用与无害化处置技术路线探讨[J].中国有色冶金,2018,47(4):44-48.
QU S L, DONG Z Q, CHEN T, et al. Recycling and zero-harm treatment technology of the As-bearing material[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018, 47(4): 44-48.
- [5] 张鸽,苗雨,张弛,等.高砷废渣中砷的稳定化[J].有色金属工程,2024,14(7):157-162.
ZHANG G, MIAO Y, ZHANG C, et al. Stabilization of As in high arsenic waste slag[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2024, 14(7): 157-162.
- [6] 陈海君,谢海云,晋艳玲,等.高砷铜矿湿法脱砷及砷固化技术研究进展[J].矿冶,2023,32(3):114-123.
CHEN H J, XIE H Y, JIN Y L, et al. Research progress of wet arsenic removal and arsenic solidification process of high arsenic copper ore[J]. Mining and Metallurgy, 2023, 32(3): 114-123.
- [7] 牛永胜,王源瑞,庞振业,等.从铜冶炼系统砷铋渣中提取砷试验研究[J].湿法冶金,2022,41(4):338-342.
NIU Y S, WANG Y R, PANG Z Y, et al. Recovery of arsenic in arsenic-bismuth slag from copper smelting system[J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(4): 338-342.
- [8] 魏栋,刘士祥,董广刚.铜冶炼含砷物料处理技术研究进展[J].铜业工程,2021(5):34-38.
WEI D, LIU S X, DONG G G. Research progress of arsenic-containing materials treatment technology in copper smelting[J]. Copper Engineering, 2021(5): 34-38.
- [9] 周安梁,李田玉,李光明,等.砷滤饼加压浸出的试验研究[J].中国资源综合利用,2020,38(3):7-9.
ZHOU A L, LI T Y, LI G M, et al. Experimental study on pressure leaching of arsenic cake[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(3): 7-9.
- [10] 张建平.冶金固废资源化利用现状及发展[J].有色冶金设计与研究,2020,41(5):39-42.
ZHANG J P. Status and development of metallurgical solid waste resource utilization[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2020, 41(5): 39-42.
- [11] 王玉芳,李相良,周起帆,等.铜冶炼烟尘处理技术综述[J].有色金属工程,2019,9(11):53-59.
WANG Y F, LI X L, ZHOU Q F, et al. Review on copper smelting flue dust treatment technology[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019, 9(11): 53-59.
- [12] 迟晓鹏,许佳妍,翁威,等.铜冶炼烟尘选择性湿法脱砷及有价元素的同步回收[J].有色金属(冶炼部分),2023(4):8-13.
CHI X P, XU J Y, WENG W, et al. Selective wet removal of arsenic and simultaneous recovery of valuable elements from copper smelting dust[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(4): 8-13.
- [13] 邹小平,黄胜,王海北,等.一种铜砷滤饼控铜浸砷工艺探索[J].中国资源综合利用,2019,37(9):5-7,20.
ZOU X P, HUANG S, WANG H B, et al. Study on a copper-arsenic filter cake for controlling copper leaching from arsenic[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2019, 37(9): 5-7, 20.
- [14] 迟晓鹏,郭芸杉,吕旭龙,等.铜渣脱砷的研究现状及进展[J].世界有色金属,2018(23):1-3,5.
CHI X P, GUO Y S, LYU X L, et al. The research status and progress of arsenic removal from copper slag[J]. World Nonferrous Metals, 2018(23): 1-3, 5.
- [15] 沈忱,闵小波,史美清,等.砷滤饼的铜砷分离[J].中国有色金属学报,2017,27(2):356-362.
SHEN C, MIN X B, SHI M Q, et al. Separation of copper and arsenic in arsenic filtration cake[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(2): 356-362.
- [16] 张焕然,刘晓英,衷水平,等.富砷砷滤饼加压浸出工艺研究[J].中国有色冶金,2015,44(5):59-62.
ZHANG H R, LIU X Y, ZHONG S P, et al. Study on pressure leaching process of arsenic-rhenium filter cake[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2015, 44(5): 59-62.
- [17] 杜娟,李媛媛,张广积,等.铜砷滤饼废渣的生物浸

- 出[J]. 过程工程学报, 2014, 14(3): 415-420.
- DU J, LI Y Y, ZHANG G J, et al. Bioleaching of Cu-As-containing filter cake waste[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2014, 14(3): 415-420.
- [18] 王青, 廖亚龙, 周娟, 等. 含砷物料制备 As_2O_3 的研究进展[J]. 环境工程, 2015, 33(3): 97-101, 105.
- WANG Q, LIAO Y L, ZHOU J, et al. Reviewer on preparation of arsenic oxide from materials containing arsenic[J]. Environmental Engineering, 2015, 33(3): 97-101, 105.
- [19] 李倩, 成伟芳. 硫化砷渣的综合利用研究[J]. 广州化工, 2013, 41(13): 17-19.
- LI Q, CHENG W F. Study on comprehensive recycling of arsenic sulfide slag[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(13): 17-19.
- [20] 刘国梁, 王建雷, 陈勃伟. 有色冶炼含砷危废玻璃固化技术研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(4): 148-153.
- LIU G L, WANG J L, CHEN B W. Research progress on vitrification technology of arsenic-bearing hazardous waste in non-ferrous smelting industry[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(4): 148-153.
- [21] 杨坤. 含砷烟尘脱砷工艺研究进展[J]. 云南冶金, 2022, 51(2): 76-81.
- YANG K. Research progress on process of arsenic removal from arsenic-bearing fume[J]. Yunnan Metallurgy, 2022, 51(2): 76-81.