

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.09.005

# 铜冶炼烟尘浸出过程中砷镉行为研究

王玉芳,周起帆,王海北,秦树辰

(矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

**摘要:**烟尘是铜冶炼过程中产生的典型含砷物料,具有有价金属及砷含量高的特点。目前企业对烟尘的处理多集中在铜、铅金属的回收上,对砷、镉等有害元素关注较少。针对熔池熔炼烟尘浸出过程中砷、镉行为进行了考察。研究表明,反应温度的升高和反应时间的延长均会造成砷、镉浸出率的降低,硫酸初始浓度是影响砷浸出率的重要因素。为实现砷镉的有效提取,最终确定最佳工艺条件为:硫酸初始浓度 100 g/L、液固比 3~4、室温浸出 1 h,铜、锌、砷、镉的浸出率可分别达到 99%、98.5%、85% 和 90% 以上。

**关键词:**铜冶炼;烟尘;浸出;砷;镉

**中图分类号:**TF803.2<sup>+</sup>1

**文献标志码:**A

**文章编号:**1007-7545(2021)09-0032-05

## Study on Behavior of Arsenic and Cadmium in Copper Smelting Flue Dust Leaching Process

WANG Yu-fang, ZHOU Qi-fan, WANG Hai-bei, QIN Shu-chen

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

**Abstract:** Flue dust is typical arsenic-containing material produced in copper smelting process, which is merit with valuable metals and high arsenic content. At present, treatment of flue dust is mainly focused on recovering of copper and lead, paid little attention to harmful elements such as arsenic and cadmium. Arsenic and cadmium behavior of bath smelting flue dust during leaching process was studied. The results show that both leaching ratio of arsenic and cadmium drops with increasing of reaction temperature and extension of reaction time. Initial sulfuric acid concentration is an important factor for extraction of arsenic. Extraction rate of copper, zinc, arsenic and cadmium is 99%, 98.5%, 85% and 90% respectively under the optimum conditions including initial sulfuric acid concentration of 100 g/L, L/S=3—4, and leaching at normal temperature for 1 h.

**Key words:** copper smelting; flue dust; leaching, arsenic; cadmium

烟尘是铜冶炼过程中产生的典型中间物料,烟尘率与铜精矿中挥发性杂质含量、熔炼工艺、返尘量等多因素密切相关,一般为 2%~8%。冶炼过程中虽部分烟尘返回熔炼系统配料处理,但为了避免铅、锌、砷等杂质的积累,仍有大量烟尘需要开路,尤其是处理精矿品位低、成分复杂的企业,产出烟尘

量较大。烟尘中除富含铜、铅、锌、铋、锑、金、银等有价金属外,还含有砷、镉等有害元素,且粒度较细,堆密度低,水溶性较强,属危险废物范畴。由于冶炼工艺和原料的不同,各企业产生的烟尘成分及物相组成存在一定差别,一般砷含量在 5%~15%,另外,闪速熔炼烟尘中硫化物含量相对较

**收稿日期:**2021-04-14

**基金项目:**国家重点研发计划项目(2018YFC1900306,2018YFC1900303)

**作者简介:**王玉芳(1977-),女,河北沧州人,正高级工程师,硕士

高,熔池熔炼烟尘中铜主要以硫酸盐和氧化物等形式存在。

冶炼工艺的发展及环保要求的提高也促使烟尘处理技术不断改进,国内外开展了大量研究工作<sup>[1]</sup>,主要分为火法和湿法两大类,火法主要是利用  $As_2O_3$  沸点低、易挥发的性质,通过还原焙烧<sup>[2]</sup>、硫酸化焙烧<sup>[3]</sup>等方式使砷挥发进入二次烟尘中。湿法根据反应介质的不同分为硫酸体系、盐酸体系和碱性体系三种,盐酸体系主要包括 Cashman 法<sup>[4]</sup>和 CR 法<sup>[5]</sup>,对装备要求较高;碱性体系主要是采用  $NaOH$ 、 $NaOH-NaS$  或  $NH_3-NH_4HCO_3$  等对烟尘进行浸出<sup>[6-8]</sup>,砷以砷酸盐的形式浸出进入溶液,铜沉淀进入渣中,总体处理成本较高。硫酸体系产出溶液易于处理,生产成本低,主要包括常压浸出法、加压浸出法<sup>[9]</sup>及生物法等。加压浸出法可有效提高烟尘中铜的浸出率,但砷易沉淀进入渣中。铜冶炼厂原来多将烟尘外售给小型企业进行处理,随着环保要求的提高,企业也开始自建烟尘处理系统,多采用硫酸常压浸出法将铜浸出进入溶液,铅渣送铅冶炼厂配料处理或采用密闭鼓风炉熔炼回收铅铋等。目前对于烟尘浸出的研究与应用多针对铜、锌等有价金属行为进行考察,以铜、铅金属的回收为主,对砷、镉的行为研究较少,尤其是砷、镉的浸出率总体不高,铅渣中砷品位较高。砷镉的高效浸出可有效降低铅渣中有害元素含量,避免污染的二次转移,降低对环境的风险。本研究重点针对熔池熔炼烟尘常压浸出过程中砷、镉行为进行了考察。

## 1 试验原料及研究方法

### 1.1 试验原料

本研究所用原料为国内某企业提供的熔池熔炼炉烟尘,该烟尘中铅、铜、砷等元素含量稍高,分别为 23.64%、9.73%和 8.15%,镉的含量为 0.46%,硫、锌、铋、锑、铁含量分别为 8.59%、3.67%、1.79%、1.21%和 1.15%,此外还含有 6.23 g/t 的金以及 277 g/t 的银。烟尘整体粒度较细,平均粒径为 12.97  $\mu m$ ,其中 0.5~14  $\mu m$  占比高达 77.78%,外观呈灰白色,水溶性高。烟尘 XRD 分析结果见图 1,由 XRD 分析结果可看出,烟尘中主要物相为硫酸铅、砷酸铅、硫酸铜、氧化砷及硫酸锌等。

经化学物相分析发现,铜主要以硫酸铜、氧化铜形式存在,分别占总铜量的 93%和 5%;砷主要以氧化物和砷酸盐等形式存在,分别占总砷量的 79.7%和 19.6%。

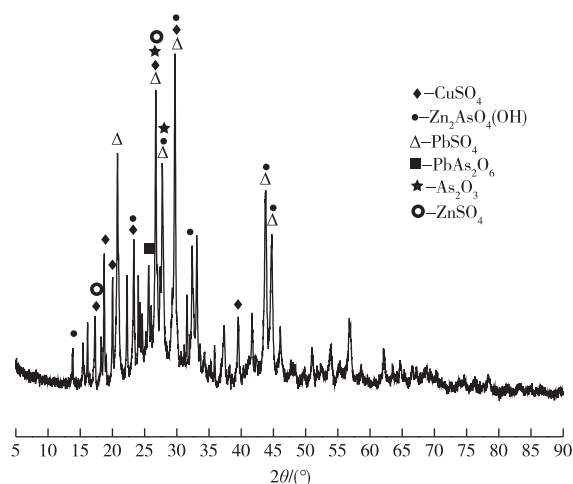


图 1 白烟尘的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of copper flue dust

### 1.2 试验研究方法

浸出试验在恒温水浴锅中进行,水浴锅提前升温至预定温度。称取 50 g 烟尘置于烧杯中,按预定液固比加入适量水进行浆化,将称量的硫酸缓慢加入并搅拌均匀,将烧杯放入水浴锅中,控制磁力搅拌机转速 300 r/min,待矿浆温度升至反应温度后开始计时,反应过程中尽量密闭并及时补水,防止水分过度蒸发。反应时间到达后过滤矿浆,浸出液、浸出渣计量后分别送分析。研究过程中重点考察了硫酸浓度、反应温度、反应时间等各因素对铜、锌、砷、镉等浸出率的影响。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 硫酸浓度的影响

首先在室温条件下考察硫酸浓度对烟尘中铜、锌、砷、镉浸出率的影响,反应时间为 1 h,反应液固比为 4(体积质量比, mL/g,下同),试验结果如图 2 所示。研究发现硫酸浓度对铜、锌浸出率影响较小。在不添加硫酸直接水浸情况下,铜、锌的浸出率分别为 88.8%和 94.5%左右;补加少量硫酸调整矿浆 pH 在 2 左右,铜、锌浸出率可分别提升至 94.1%和 96.5%以上;当硫酸初始浓度达到 20 g/L 以上时,铜、锌浸出率变化较小,浸出率均可达到 97.5%以上,当硫酸初始浓度达到 60 g/L 以上时,铜、锌浸出率均可达到 98.5%以上。结合烟尘 XRD 及元素化学物相分析结果,主要是烟尘中铜、锌主要以可溶性硫酸盐形式存在,少量铜以氧化物形式存在,较易浸出。

硫酸浓度对砷、镉浸出率的影响较为显著。在

不添加硫酸直接水浸的情况下,砷、镉的浸出率仅分别为43%和50%;控制矿浆pH=2的情况下,砷、镉的浸出率可分别提高至52%和73%。之后随着初始硫酸浓度的升高,砷、镉的浸出率逐渐增加,当初始硫酸浓度达到100 g/L以上时,镉浸出率变化趋于稳定,约90%左右,但砷浸出率一直呈上升趋势,当初始硫酸浓度达到180 g/L时,砷的浸出率可达到90%以上。

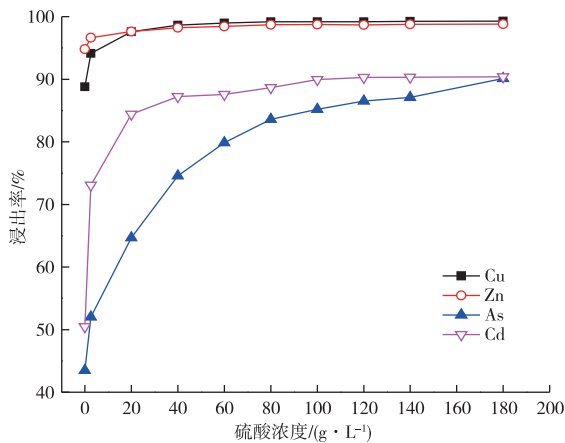


图2 硫酸浓度对浸出率的影响  
Fig. 2 Effects of sulfuric acid concentration on leaching

### 2.2 温度的影响

由于硫酸浓度对铜、锌浸出率影响较小,且铜锌浸出率较高,反应在低酸条件下进行可有效降低系统溶液酸度,便于后续溶液处理,但酸度过低易造成砷的沉淀,使得硫酸铅渣中砷含量较高,不利于有害元素的集中处理。本文分别在初始硫酸浓度为20 g/L和80 g/L条件下,控制液固比4,考察了反应温度(室温28、60、70、80、100℃)对砷、镉浸出率的影响,试验结果如图3所示。

由图3可以看出,无论是在初始硫酸浓度20 g/L还是80 g/L条件下,随着反应温度的升高,砷、镉的浸出率均有所降低,尤其是镉降低较为明显。在初始硫酸浓度80 g/L条件下,反应温度由室温(28℃)上升至100℃,砷的浸出率由83.6%下降至79.5%,镉的浸出率由88.7%下降至70.5%;在初始硫酸浓度20 g/L条件下,反应温度由室温上升至80℃,砷、镉的浸出率分别由64.7%和84.4%下降至61.2%和72.9%。总体上,初始硫酸浓度80 g/L

条件下砷、镉浸出率均高于同等条件下初始硫酸浓度20 g/L的浸出率,即高酸有利于砷、镉的浸出,同酸度条件下低温有利于砷、镉的浸出,为提高烟尘中砷镉的浸出率,反应过程可在室温下进行。

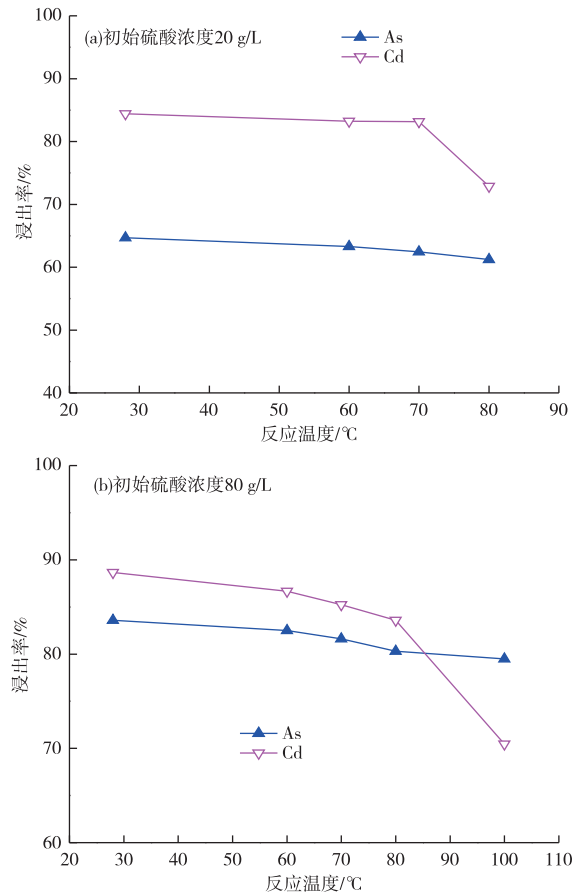


图3 温度对浸出率的影响  
Fig. 3 Effects of temperature on leaching

### 2.3 反应时间的影响

在硫酸初始浓度80 g/L、室温(28℃)、液固比4的条件下考察了反应时间对铜、锌、砷、镉浸出率的影响。试验结果如图4所示。由图4可以看出,在初始硫酸浓度稍高情况下,延长反应时间对铜、锌、砷的浸出率无明显影响,但镉的浸出率随着时间的延长反而降低,反应时间由1 h延长至3 h,镉浸出率由88.7%降低至82.4%,即延长反应时间不利于镉的回收。另外,研究中在反应温度80℃条件下进行了对比试验,存在相同的反应规律,且高温下镉浸出率下降更为明显,反应时间由1 h增加至3 h,镉浸出率由83.6%下降至74.1%,即较长的反应时间不利于镉的浸出。

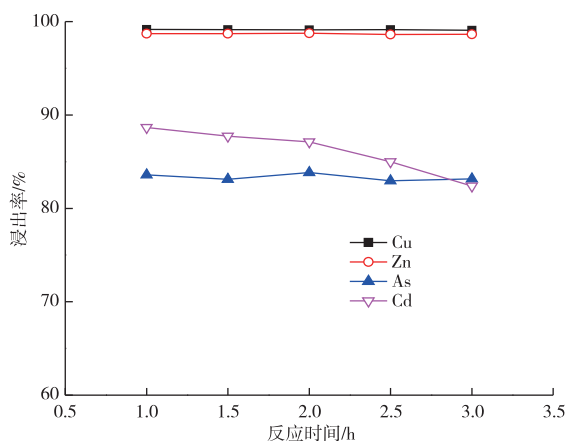


图4 反应时间对浸出率的影响

Fig. 4 Effects of reaction time on leaching

## 2.4 液固比的影响

在室温、硫酸用量 16 g、反应时间 1 h 的条件下考察了液固比对铜、锌、砷、镉浸出率的影响,在液固比为 2、3、4 和 5 条件下(对应的初始硫酸浓度分别为 160、107、80 和 60 g/L),试验结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,在该条件下,液固比对铜、锌、砷、镉的浸出率影响较小,生产过程中在保证矿浆浓度可充分搅拌的条件下即可,工业生产中一般控制浸出液固比 3。

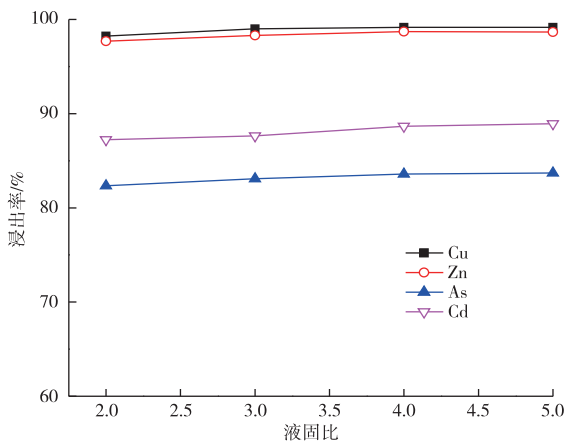


图5 液固比对浸出率的影响

Fig. 5 Effects of L/S on leaching

另外,本文还考察了氧化剂对砷浸出率的影响,研究表明,低酸度下氧化剂的加入会造成砷氧化沉淀进入渣中,不利于砷的浸出。

## 3 结论

1)硫酸浓度、反应温度、反应时间、液固比等因素对熔池熔炼烟尘中铜、锌浸出率影响较小,但对

砷、镉浸出率影响较明显。随着反应温度的上升及反应时间的延长,砷、镉的浸出率均有所下降,即高温及较长的反应时间不利于砷、镉的浸出,硫酸浓度对砷浸出率影响较大,随着硫酸浓度的增加砷、镉的浸出率不断上升。在硫酸浓度 60 g/L 时,铜和锌的浸出率均可达到 98.5% 以上,但需达到 180 g/L 以上时砷浸出率才可达到 90%。

2)综合考虑后续溶液处理及渣中砷含量等因素,最终确定烟尘直接浸出最佳工艺条件为:反应温度为室温、硫酸浓度 100 g/L、反应时间 1 h、液固比 3~4,在该条件下,铜、锌的浸出率可分别达到 99% 和 98.5% 以上,砷、镉的浸出率可达到 85% 和 90% 以上。

## 参考文献

- [1] 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):56-62.  
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): 56-62.
- [2] 张晓峰,曹佐英,肖连生,等.焙烧对高砷白烟尘中铜浸出率的影响及其热力学分析[J].矿冶工程,2012,32(5):86-89.  
ZHANG X F, CAO Z Y, XIAO L S, et al. Effects on copper leaching rate in high-arsenic copper smelting ash by roasting and its thermodynamics[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(5): 86-89.
- [3] 李思唯,刘志宏,刘智勇,等.铜闪速熔炼电收高砷烟尘硫酸化焙烧脱砷试验研究[J].湿法冶金,2017,36(4):336-341.  
LI S W, LIU Z H, LIU Z Y, et al. Removal of arsenic from ESP dust of copper flash smelting by sulphating roasting[J]. Hydrometallurgy of China, 2017, 36(4): 336-341.
- [4] RICHARD S K, BEDAL W E. Chloride-process treatment of smelter flue dusts[J]. Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 1992, 44(12): 35-38.
- [5] 唐谟堂,李鹏,何静,等.CR法处理铜转炉烟尘制取砷酸铜[J].中国有色冶金,2009,38(6):55-59.  
TANG M T, LI P, HE J, et al. CR process for treating dust from copper converter to prepare copper arsenate[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2009, 38(6): 55-59.
- [6] 夏光祥,张福鑫.碱浸法脱砷的研究[J].有色金属(冶炼部分),1982(3):13-16.  
XIA G X, ZHANG F X. Study on arsenic removal by alkaline leaching[J]. Nonferrous Metals (Extraction Metallurgy), 1982(3): 13-16.

- [7] VIRCIKOVA E, HAVLIK M. Removing As from converter dust by hydrometallurgical method [J]. Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 1999,51(9):20-23.
- [8] 郝士涛. 铜冶炼烟尘碱浸脱砷预处理及有价金属综合回收[D]. 江西 赣州:江西理工大学,2012.
- HAO S T. Copper smelting dusts arsenic removal by alkaline leaching and comprehensive recovery of valuable metals [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology,2012.
- [9] XU Z F, LI Q, NIE H P. Pressure leaching technique of smelter dust with high-copper and high-arsenic[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010,20(S1):176-181.