



无定形FeS的缓释效应及其在铜砷硫化分离中的应用

张荣斐^{1,2}, 袁佳^{1,2}, 田佳^{1,2}, 韩海生^{1,2}, 孙伟^{1,2}

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 战略含钙矿物资源清洁高效利用湖南省重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 铜烟灰中砷与有价金属的高效分离一直是制约二次资源利用的核心问题。以典型铜冶炼烟灰为原料, 研究了影响烟灰选择性湿法脱砷的主要因素以及无定形FeS代替传统硫化剂在烟灰浸出液中的铜砷高效硫化分离行为。结果表明: 在最佳浸出条件下, 烟灰中铜浸出率超过95%, 砷浸出率超过86%; 无定形FeS随着陈化时间的延长, 由无定形逐渐趋于晶体化, 反应活性逐渐减弱; 与Na₂S相比, 无定形FeS具有良好的硫源缓释效应可有效减少反应过程中H₂S气体的逸出和改善产物的结晶性能。无定形FeS在实际浸出液中对铜的去除率大于99%, 硫化铜渣中砷含量不超过2%(质量分数); 缓释除砷阶段渣砷品位大于25%。无定形FeS为铜烟灰中有价金属与砷的分离提供了一种较优的备选方案。

关键词: 无定形FeS; 铜烟灰; 缓释硫化; 铜砷分离

文章编号: 1004-0609(2022)-08-2354-11

中图分类号: X758

文献标志码: A

引文格式: 张荣斐, 袁佳, 田佳, 等. 无定形FeS的缓释效应及其在铜砷硫化分离中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(8): 2354-2364. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-36746

ZHANG Xing-fei, YUAN Jia, TIAN Jia, et al. Sustained-release effect of amorphous FeS and its application in sulfurization separation of copper and arsenic[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(8): 2354-2364. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-36746

铜烟尘是铜在火法冶炼过程中产生的固体废弃物, 含有大量的有价元素, 经济回收价值极高^[1]。但烟灰中同时存在的砷等有害元素严重制约了铜烟灰的资源化利用^[2]。传统火法回收将烟灰直接返回熔炼系统中, 这使得砷在系统中循环往复, 造成累积, 不仅危害工人身体健康, 还恶化了产品的品质^[3]。而湿法处理如酸性浸出, 可使烟灰中Cu、Zn等的硫酸盐或氧化物进入浸出液中, 实现有价元素之间的选择性分离。对于高砷铜烟灰来说, 大量的

砷也同时进入溶液中^[4-6]。因此, 如何高效地实现浸出液中有价金属元素与砷的分离成为烟灰资源化利用的核心问题。

硫化沉淀法是基于溶度积常数的大小可在较低的pH下选择性地形成难溶性的硫化物沉淀, 实现有价金属的选择性回收^[7]。常用的硫化剂有可溶性硫化物Na₂S、CaS、H₂S以及有机药剂, 可用于深度去除某些金属离子。潘凤开等^[8]采用Na₂S分步硫化氧化锌烟灰的酸浸渣的浸出液, 得到了回收率高

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1901601, 2018YFC1901602); 中南大学中央高校基本科研业务费专项资金(2021zzts0894); 湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ5727); 湖南创新型省份建设专项“湖湘青年英才”(2020RC3001)

收稿日期: 2021-06-15; 修订日期: 2021-12-23

通信作者: 韩海生, 教授, 博士; 电话: 15111046402; E-mail: hanhaishengjingji@126.com

达 98% 的 As_2S_3 无定形渣, 浸出液中的 Sb 含量也降至毫克级别, 基本上去除了溶液中原有的 As 和 Sb, 并得到了各自相对应的高品位渣。LI 等^[9]用 Na_2S 处理经过芬顿法和氢氧化物沉淀法作用过的工业废水, 将其中残余的重金属离子含量降至 10^{-9} 级别。

但可溶性硫化剂使用过程中存在易产生 H_2S 、产物粒度细难以过滤和产物夹杂严重等问题; 难溶硫化物沉淀法与可溶硫化物沉淀法相比, 可在强酸性环境下较好地实现硫化沉淀。周康根等^[10]用自制的无定形硫化锰研究去除氯化铜锰液中的重金属, 结果表明, 在无定形硫化锰投加量为理论的 2.3 倍时, 溶液中铜、钴、锌的去除率均超过了 99.5%。赵中伟等^[11]使用新型高效除铜剂 $NiCS_3$ 在工业生产中得到了良好的应用。李琛等^[12]对比了 ZnS 粉末和 Na_2S 分别作为硫化剂除铜的效果, 发现 ZnS 是较好的沉淀剂, 在最佳条件下同沉淀率可达 99.17%, 且沉铜产物更容易过滤。总的来说, 难溶硫化物沉淀法是基于不同硫化物间的溶度积差异, 利用不同硫化物之间的沉淀转化, 以获得所需的硫化物类型, 通过减慢硫源的释放速度来解决可溶性硫化剂在酸性体系下使用所带来的问题。此类方法在医学上和农业化肥领域被称为缓释技术, 即是指通过采用某些措施来降低活性剂在特定体系中释放速度, 使其缓慢地释放, 从而使得体系中的活性制剂可在一定的时间内维持有效浓度, 持续反应^[13]。

因此, 本文通过对比筛选, 选用溶度积较大 ($K_{sp}=1.59 \times 10^{-19}$) 且易于合成的无定形 FeS 作为硫化缓释剂^[14], 探究其在强酸性多金属体系下缓释硫化分离铜砷的性能, 以期提高分离精度, 减少或杜绝 H_2S 气体的产生, 改善硫化产物的过滤性能, 实现烟灰中有价金属元素的资源化和砷的高效净化。

1 实验

1.1 实验材料

本次实验中所用到的高砷铜烟尘来源于为西部矿业集团。XRF 和 XRD 分析结果如表 1 和图 1 所示, 从中可以看出, 铜烟灰中元素成分复杂, 主要以铅、铜和砷元素为主, 原渣中的主要物相为硫酸铅和五水硫酸铜, 其他元素的物相通过 XRD 未能检测出。

表 1 铜冶炼烟灰主要元素成分及含量

Table 1 Main elements composition and content of copper smelting dust (mass fraction, %)

S	Pb	Cu	As	Bi
12.36	24.95	14.20	5.78	2.50
Zn	Fe	Cd	Sb	Mo
2.34	1.44	0.35	0.22	0.13

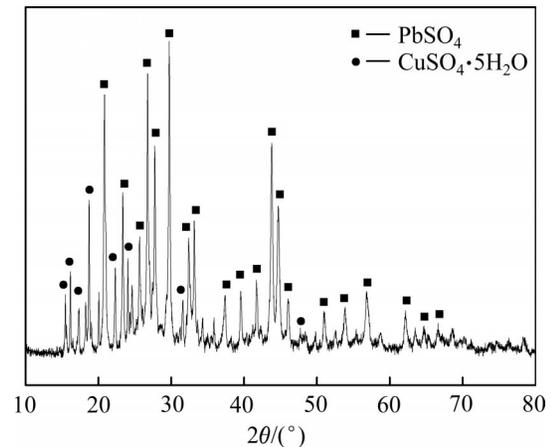


图 1 铜冶炼烟灰原渣的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of copper smelting dust

为了查明铜烟灰原料中的主要元素的存在形式, 对原料进行了矿物解离度分析 (MLA)。其中铜铅锌砷元素在铜烟灰中的赋存状态分析如表 2 所示。由表 2 可以看出, 铜烟灰中物质主要为铜铅锌铁砷硫酸盐, 其次为含钾砷锌铁的硫酸铜、 $(CuPbAgNi)(AsSbSeS)$ 氧化物和铜铁砷硅氧化物。90% 以上的铜铅锌元素以硫酸盐的形式存在, 余者多赋存在氧化物中。砷主要以砷酸盐形式存在硫酸盐其中, 其次为氧化物的形式存在。

无定形 FeS 合成所用到的九水合硫化钠 ($Na_2S \cdot 9H_2O$) 与七水合硫酸亚铁 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 均为分析纯, 含砷模拟废水所用亚砷酸钠 ($NaAsO_2$) 购自湖南长沙市丰裕化工玻璃仪器有限公司 (分析纯), 含少量的 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 等杂质离子。本论文实验所用的含砷溶液模拟液均为去离子水配制的 2 g/L 亚砷酸钠溶液, H_2SO_4 为质量分数为 98% 的优级纯。

1.2 实验方法

1.2.1 铜烟灰酸性浸出实验

按照每次实验的条件向 250 mL 三口烧瓶中加入自来水和硫酸, 将其置于加热磁力搅拌器中, 加

表2 铜铅锌砷元素赋存状态分析

Table 2 Analysis of occurrence state of copper lead zinc arsenic elements

Mineral	Mass fraction/%			
	Cu	Pb	Zn	As
Tenorite	0.04	0	0	0
(CuPbZnFeAs)SO ₄ (OH) _x	81.76	93.41	96.33	91.72
Chalcanthite-Bonattite(KAsZnFe)	11.52	0	0	0.84
Leightonite(Zn)	0.79	0	2.78	0
(CuPbAgNi)(AsSbSeS) ₂ O _x	0	4.97	0	4.8
Cu ₃ Fe ₃ AsSiO ₁₁	4.1	0	0	1.11
Paulmooreite(Cu)	0.18	1.18	0	1.23

热方式采用砂浴加热。待烧瓶中液体升温到指定温度后,加入20 g铜烟灰进行反应,当反应到达特定时间后,停止反应,取出浆液进行液固分离,并对浸出渣采用去离子水洗涤三次,液样送ICP检测,渣样烘干后送XRF检测。

1.2.2 无定形FeS的制备方法

选用FeSO₄·7H₂O和Na₂S·9H₂O作为合成FeS的原料,合成最终浓度为0.5 mol/L,具体合成步骤为:在氮气保护气氛下,将Na₂S溶液缓慢地倒入FeSO₄溶液中,FeSO₄与Na₂S的摩尔质量比为1.2:1,即可得到呈胶体状悬浮在溶液中的产物无定形FeS。

在合成过程中主要发生的化学反应为:



1.2.3 浸出液中铜砷梯级分离实验

每次取200 mL浸出液于500 mL的三口烧瓶中进行铜砷分离实验,置于恒温水浴锅中以控制温度的变化,将一定剂量的无定形FeS悬浊液加入浸出液中进行一段铜砷分离;然后取出过滤,在滤液中继续加入一定剂量的无定形FeS悬浊液进行二段缓释硫化除砷,反应条件均为常温条件下反应时间30 min,液样送ICP检测,渣样烘干后送XRF检测。

1.3 表征与分析

采用德国布鲁克公司的X射线衍射仪(XRD)和Mastersizer2000型激光粒度分析仪对无定形FeS和反应硫化渣的物相和粒度组成进行表征。采用EDKORS手持式硫化氢气体检测仪监测反应过程中

的硫化氢逸出情况。由ICP-OES(德国斯派克仪器分析公司制造SPECTRO BLUE SOP型号)检测澄清液中Cu、As含量。采用德国布鲁克公司生产的S4 Pioneer型X射线荧光光谱仪对铜烟灰原料以及实验过程中产生的固体渣进行元素含量分析。

2 结果与讨论

2.1 铜烟灰的选择性酸性浸出

在单因素条件下考察浸出初始酸度、反应温度、液固质量比和反应时间对烟灰中主要元素浸出行为的影响,其结果如图2所示。

从图2可以看出,四种因素对其中铜锌元素的影响不大,主要是由于铜锌元素在烟灰多以氧化物或硫酸盐的形式存在,容易浸出,而铅铋元素的浸出率几乎为0,留在浸出渣中;初始酸度(见图2(a))、反应温度(见图2(b))、液固质量(见图2(c))比对砷的浸出影响较大,其中初始酸度和液固质量比与砷的浸出率呈正相关,有学者研究表明^[15-17],砷酸盐在强酸或者强碱的条件下溶解度较高,在中性条件下溶解度较低,与本实验砷元素的浸出现象一致;增大液固比可以降低溶液的黏度,使固体在液体中更好地分散,增加各元素与氢离子接触的机会,加速H₂SO₄的扩散和固-液间的化学反应,从而提高元素的浸出率。而温度与砷的浸出率呈负相关,温度的提高会对砷酸盐的溶解度造成负面影响。许立魏等^[18]对Ca₅(AsO₄)₃OH的溶解度进行了研究,发现在酸性条件下Ca₅(AsO₄)₃OH的溶解度会随着温度的升高而降低,温度的升高降低了砷酸

盐的溶解度, 从而导致砷浸出率的降低。由于铜和锌元素有小部分也以砷酸盐的形式存在, 故砷酸盐溶解度的降低也会对铜和锌的浸出率造成一定的影响。基于上述单因素实验的结果, 可确定较优的铜烟灰铜锌砷元素浸出条件为: 初始酸度 50 g/L, 反应温度 25 °C, 液固比 7:1, 反应时间 30 min。

按照上述工艺条件进行重复实验, 结果如表 3 和图 3 所示。从图 3 中的 XRD 谱表明, 经过浸出, 残渣中的物相主要以硫酸铅为主, 硫酸铜的峰已经消失, 表示铜已基本完全进入浸出液中。从表 3 可以看出, 铅和铋基本未进入浸出液中, 全部保留在

浸出渣中, 铜锌浸出率超过 95%, 砷浸出率超过 86%, 较好实现了有价金属元素之间的选择性分离。

2.2 无定形 FeS 的表征与缓释性能

由于无定形 FeS 采用沉淀法合成, 陈化时间对其粒度, 晶体结构和形貌等有较大影响, 这些因素可能会影响无定形 FeS 的活性^[19-21], 图 4 所示为无定形 FeS 在不同陈化时间下 XRD 谱和粒度分布变化图。

从图 4(a)可以看出, 刚合成的无定形 FeS 为无

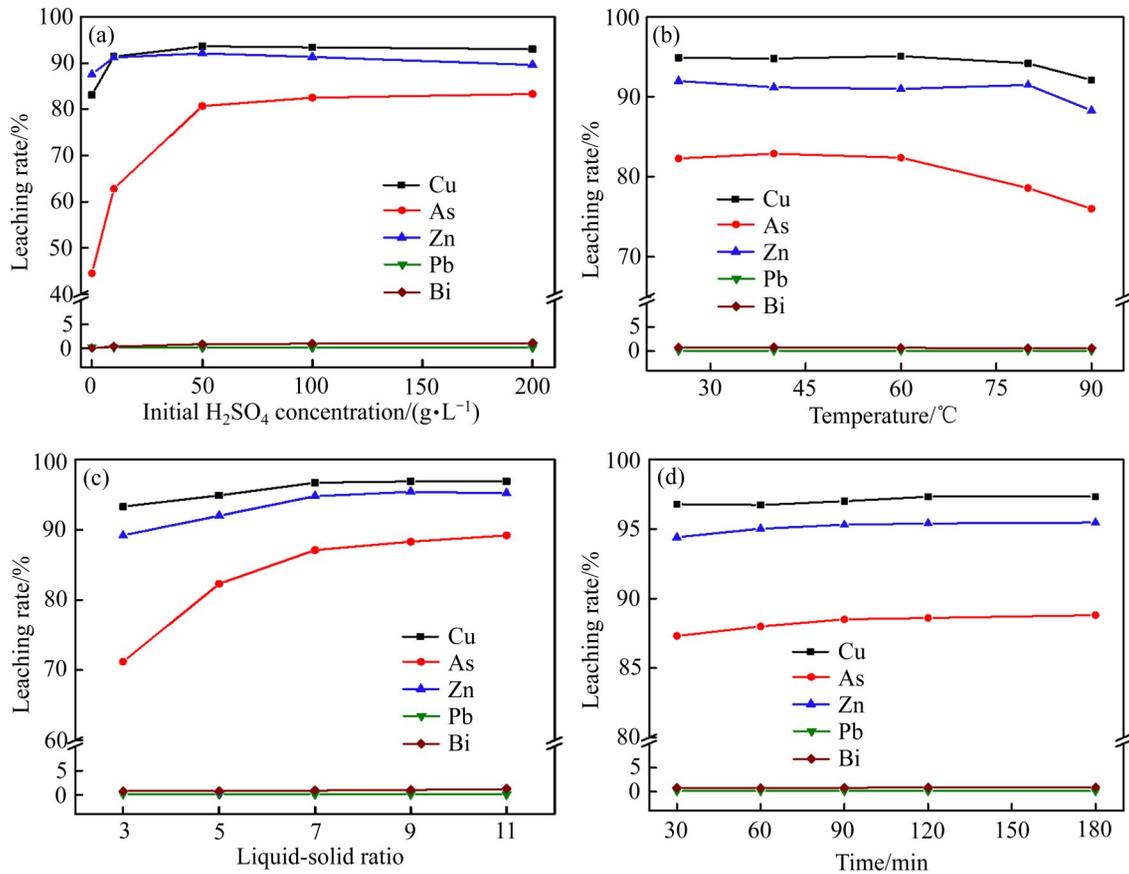


图 2 初始酸度、反应温度、液固质量比和反应时间对元素浸出率的影响

Fig. 2 Effects of solution initial acidity(a), temperature(b), liquid-solid mass ratio(c) and reaction time(d) on elements leaching from copper smelting dust

表 3 铜烟灰浸出工艺稳定性实验

Table 3 Experiments on leaching process stability of copper smelting dust

Experiment No.	Leaching residue rate/%					Leaching solution/(g·L ⁻¹)				Leaching rate/%				
	Cu	As	Zn	Pb	Bi	Cu	As	Zn	Acid	Cu	As	Zn	Pb	Bi
1	1.10	1.65	0.26	54.69	5.17	19.62	6.80	3.16	36.5	96.42	87.61	94.8	0	1.2
2	1.32	1.68	0.27	56.32	5.43	19.27	6.76	3.17	37.8	95.02	86.05	94.9	0	2.3
3	0.72	1.32	0.32	55.78	5.21	19.82	6.92	3.12	37.1	97.73	88.11	93.8	0	1.8

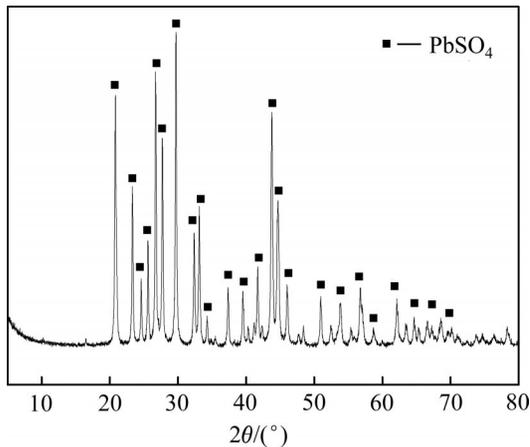


图3 铜烟灰浸出渣XRD谱

Fig. 3 XRD pattern of leaching residue from copper smelting dust

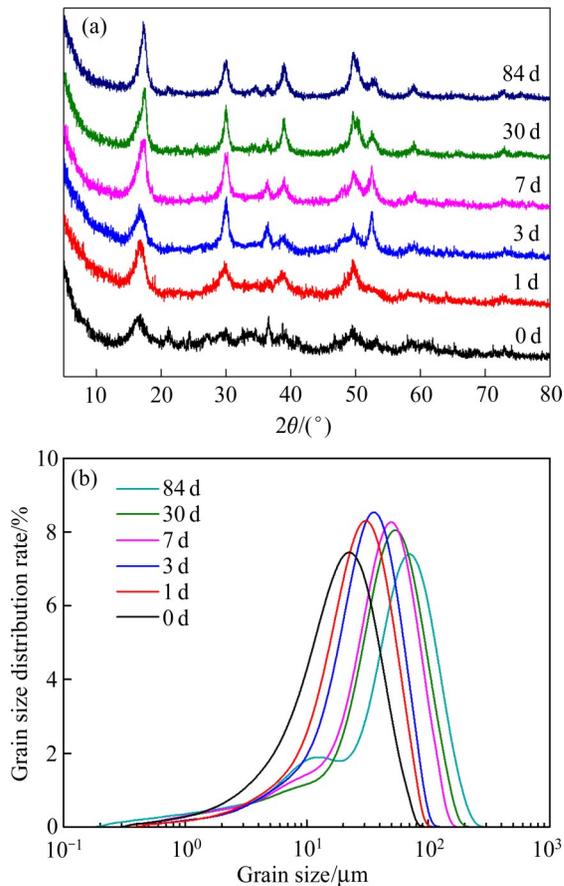


图4 无定形FeS随陈化时间变化的XRD谱和粒度分布
Fig. 4 XRD patterns(a) and particle size distribution(b) of amorphous FeS with aging

定形态,随着陈化时间的延长,逐渐趋于晶体化,在 2θ 为 17.618° 、 30.063° 、 38.957° 和 50.433° 处的四个明显的衍射峰,分别对应PDF#15-0037(FeS)的(001)、(101)、(111)和(112)的晶面。图4(b)中颗

粒的粒径也随着陈化时间的延长而增大,新合成FeS的 d_{50} 由 $16.883\ \mu\text{m}$ 增大到 $48.706\ \mu\text{m}$ 。

图5所示为不同陈化时间的无定形FeS在含砷模拟液中的去除行为。由图5可看出,含砷模拟液As含量为 $2\ \text{g/L}$, H_2SO_4 含量 $50\ \text{g/L}$ 。FeS的加入量均以形成 As_2S_3 沉淀理论计算的1倍加入,常温下反应 $30\ \text{min}$ 。可以看出,无定形FeS随着陈化时间的延长,其活性逐级递减,其中陈化时间超过1 d后,活性衰减速率加快,陈化超过3 d后,衰减速度减缓。陈化84 d后,对砷的去除效率仅剩40.8%,不足新合成FeS对砷净化效率(85.8%)的一半。结合图4可知,无定形FeS陈化过程中逐渐趋于晶体化,化学性质越来越稳定,在反应过程中难以彻底分解,这可以从图5中渣铁含量的逐渐增大得到证明。此外无定形FeS粒度变大,比面积降低会造成其表面活性位点减少,两者综合作用从而导致砷的去除率降低。

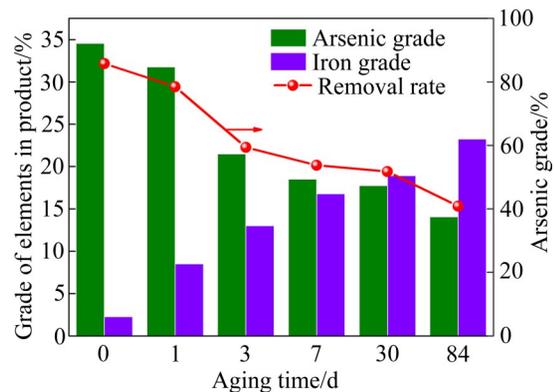


图5 不同陈化时间的无定形FeS对砷去除率的影响

Fig. 5 Effect of amorphous FeS after aging for different time on arsenic removal

对比了无定形FeS和 Na_2S 净化除砷过程 H_2S 逸出情况,实验结果如图6所示。使用手持式硫化氢气体检测仪(最大值: 1×10^{-4} (质量分数))监测反应过程中 H_2S 逸出情况,从图6(a)可以看出,随着 Na_2S 的加入, H_2S 逸出浓度立刻超过了最大量程 1×10^{-4} ,并持续稳定近2 min后开始缓慢减弱,直至7 min后未能检测到 H_2S ;而无定形FeS在加入后, H_2S 逸出浓度增加至 6.2×10^{-5} 后迅速减弱,直至3 min后未能检测到 H_2S ,这说明无定形FeS在强酸性环境下缓慢释放 S^{2-} 从而减弱 H^+ 的竞争反应,因而有效减少 H_2S 气体的逸出,改善操作环境。图7所示为无定形FeS与 Na_2S 净化除砷得到的产物XRD谱和

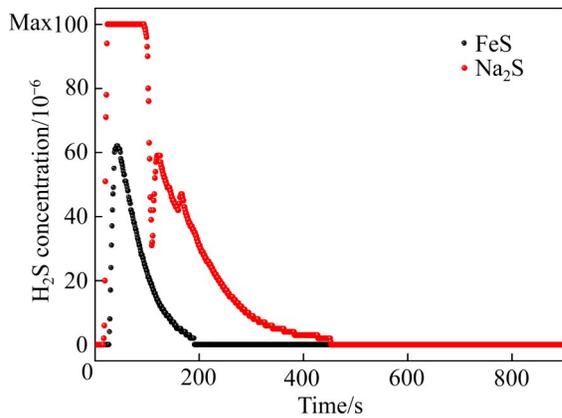


图 6 无定形 FeS 与 Na₂S 除砷过程 H₂S 逸出监测
Fig. 6 Monitoring of H₂S emission of arsenic removal by amorphous FeS and Na₂S

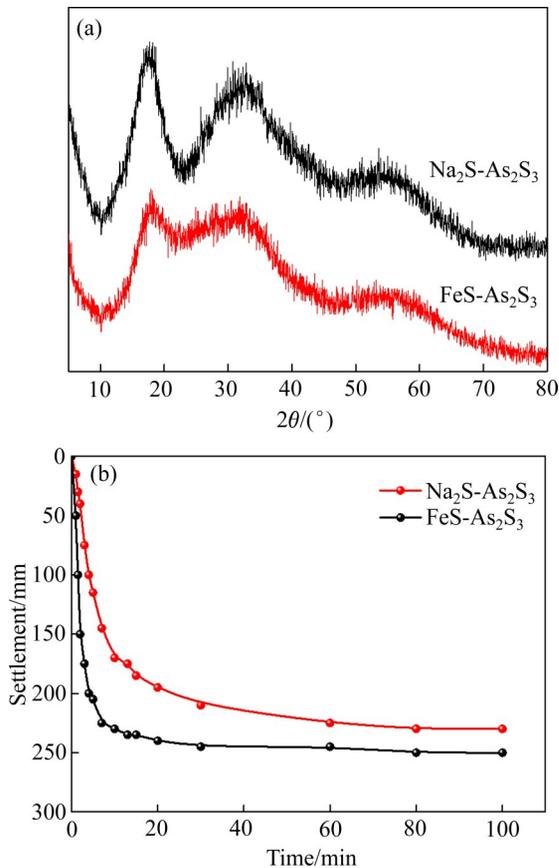


图 7 无定形 FeS 与 Na₂S 除砷产物 XRD 谱与沉降曲线
Fig. 7 XRD patterns of product(a) and settling curves(b) of arsenic removal by amorphous FeS and Na₂S

沉降曲线, 两种 As₂S₃ 渣的 XRD 谱多表现为“馒头峰”表面, 说明晶型以无定形为主, 但使用无定形 FeS 得到的 As₂S₃ 的衍射峰强度明显强于使用 Na₂S 得到的 As₂S₃ 的, 表明 FeS-As₂S₃ 中的颗粒具有更好的结晶度。从二者的沉降曲线可以看出, FeS-

As₂S₃ 的沉降速度明显快于 Na₂S-As₂S₃, 100 min 后的沉降高度也更大, 结合图 7(a) 可知, 新生 FeS 通过改善产物结晶性能从而提高其过滤沉降性能, 这有利于后续的固液分离操作。

2.3 铜砷梯级分离热力学分析

2.3.1 硫化物沉淀转化热力学研究

为了查明使用无定形 FeS 进行铜砷选择性硫化在理论上可行性, 进行了相关热力学的分析, 图 8 所示为三种硫化物随 pH 变化的沉淀溶解平衡图。从图 8 可以看出, 随着 pH 的增加, CuS 和 FeS 的溶解度先减少后增大, As₂S₃ 的溶解度在酸性体系下保持稳定, 在碱性条件下溶解性增大。在溶液 pH 小于 5.52 时, 三种硫化物溶解度从大到小依次为 FeS、As₂S₃、CuS, 故使用 FeS 在这一范围内选择性分离铜砷在理论上是可行的。

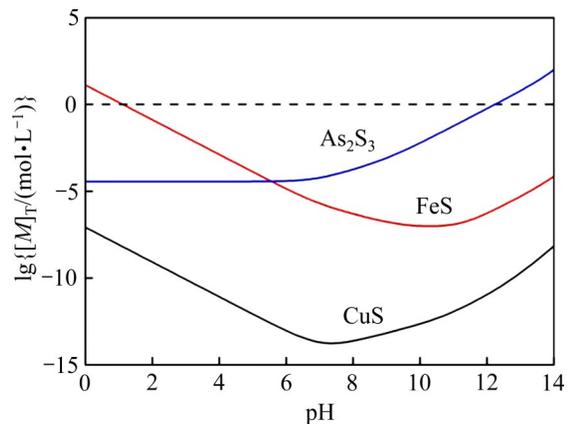


图 8 FeS、As₂S₃ 与 CuS 随 pH 变化溶解平衡图^[14]
Fig. 8 Change of solubility equilibrium of FeS, CuS and As₂S₃ with pH value^[14]

2.3.2 多金属体系硫化沉淀过程 φ-pH 图

为了进一步查明使用无定形 FeS 分步硫化铜砷元素的优势区域, 为下步实验中提供指导, 采用 HSC chemistry6.0 软件分别绘制了 298.15 K 条件下 Cu-As-Fe-S-H₂O 和 As-Fe-S-H₂O 图, 如图 9 所示 (图中“+”、“-”代表离子价态的正、负; 数字代表离子的化合态; a 代表离子化合物所处的环境, 即水溶液(aqueous solution)), 其中 m(Cu):m(S)=1:1、m(As):m(S)=1:1.5。

从图 9 (a) 可以看出, 在 Cu-As-Fe-S-H₂O 的体系下, 通过控制一定的电位范围和 pH, 铜可优先与硫离子反应以铜硫化物(CuS 和 Cu₂S)的形式存

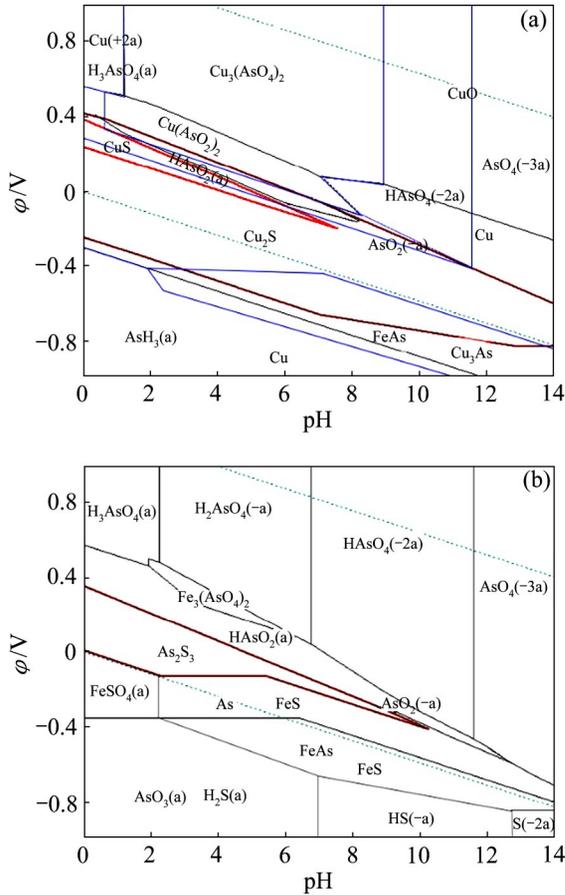


图9 298.15 K条件下Cu-As-Fe-S-H₂O体系和As-Fe-S-H₂O体系的φ-pH图
 Fig. 9 φ-pH diagrams of Cu-As-Fe-S-H₂O(a) and As-Fe-S-H₂O(b) system at 298.15 K

在，同时在CuS的优势区域可以看出，砷仍以亚砷酸的形式在酸性体系中广泛存在。随着氧化电位的升高，铜砷元素则以亚砷酸铜(Cu(AsO₂)₂)和砷酸铜(Cu₃(AsO₄)₂)的形式存在。砷元素在强酸和碱性的氧化环境下分别以H₃AsO₄和HAsO₄²⁻、AsO₄³⁻的形式存在。其中在As-Fe-S-H₂O体系中(见图9(b))，当电势在0~0.1 V之间，pH约小于5.3的时候，As₂S₃可稳定存在；这与之前通过溶解平衡分析所得到的pH范围较为一致。因此，在一定的氧化还原环境和pH范围内，使用无定形FeS可使溶液中的铜和砷分别以铜硫化物(CuS和Cu₂S)和As₂S₃的形式沉淀下来。

2.4 浸出液中的铜砷梯级分离实验

2.4.1 无定形FeS铜砷分离实验

图10所示为无定形FeS用量对铜砷分离效果的

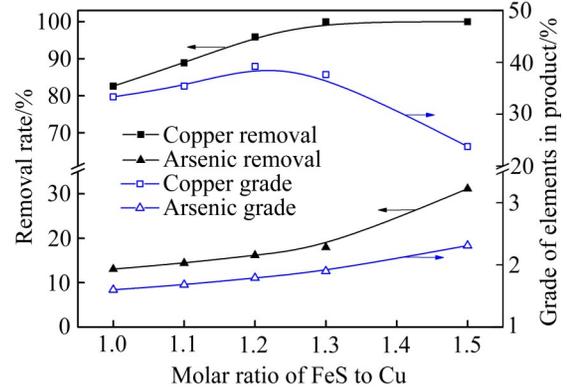


图10 无定形FeS用量对铜砷分离效果的影响
 Fig. 10 Effect of amount of amorphous FeS on copper-arsenic separation

影响。由图10可看出，随着无定形FeS用量的增加，浸出液中铜离子的去除率从82.58%上升到99.97%，砷元素的去除率则稳定在一个较低的水平。当FeS用量超过1.3倍时，铜离子基本被完全去除，继续增加用量，将会造成砷去除率的急速增加，不利于铜砷分离；渣中铜的含量随着FeS用量的增加而增大，当用量超过1.2倍时，渣中铜的含量开始急剧下降；砷的含量则在一直小幅度增长，但总体来说，砷在渣中的含量不超过3%。且当FeS用量为1.2倍时，渣中的铜砷比达到最大为21.9，除铜渣可直接返回冶炼系统。为了保持回收产物中较高的铜品位和尽可能减少砷的夹杂，FeS的最佳用量(FeS与Cu的摩尔比)维持在1.2。

2.4.2 无定形FeS缓释除砷实验

1) 浸出液初始酸度对缓释除砷效果的影响

溶液酸度可能会影响无定形FeS的缓释性能，为了探究浸出液初始酸度对无定形FeS除砷的影响，在加入无定形FeS前对原始浸出液的酸度进行调节；考虑到硫化砷一般以As₂S₃的形式存在，因此FeS的加入理论上形成稳定As₂S₃的最低用量，即FeS与砷的摩尔比为1.5:1。具体除砷效果如表4所示。

从表4可以看出，当溶液初始pH>1.18(未调节)时，砷的去除率从36.1%提升至49.9%，但砷渣品位并没有明显提升，且在pH=1.8时，砷渣品位下降至16.95%。在实验过程中发现当溶液pH超过1.8时，会产生大量沉淀，经分析，这是由于在

表 4 浸出液初始酸度对无定形 FeS 缓释除砷效果的影响

Table 4 Effect of acidity of solution on arsenic removal using amorphous FeS

Initial H ₂ SO ₄ concentration/(g·L ⁻¹)	pH	Removal of As rate/%	Grade in product/%		pH after reaction
			Cu	As	
	1.8	49.9	5.36	16.95	2.84
	1.5	45.5	5.05	20.14	2.15
	1.18 (initial value)	36.1	7.0	19.72	1.55
10		34.7	7.15	21.85	1.35
50		33.9	8.61	21.64	0.79
100		31.6	6.39	19.63	0.50

除铜阶段溶液中已经引入了大部分的亚铁离子, 铁和砷在较高 pH 条件下结合生成铁砷共沉淀; 铁砷共沉淀不仅会使渣量增大, 而且会降低砷渣品位, 因此实验过程中要避免此类沉淀的产生。当初始 pH 超过 1.18 时, 加入未过滤的 FeS 对溶液起到较为明显稀释作用, 使反应后 pH 升高超过 1.8, 因此导致铁砷共沉淀的生成。而增大酸度, 虽然砷的去除率在下降, 但渣中品位先增大再降低, 说明酸度在一定范围内提高有利于减少杂质的掺入。

2) 无定形 FeS 用量对缓释除砷效果的影响

由表 5 可知, 砷的去除率随着 FeS 用量的增大而升高, 滤渣中铜的品位由 5.05% 降低至 1.4%, 砷的维持在 19% 左右; 这是由于用量的增大导致无定形 FeS 的利用率降低, 渣的产量变大, 虽然砷的去除率得到了提升, 但是渣中砷的品位未有明显提升。此外对比除铜与除砷过程中 FeS 的用量, 发现无定形 FeS 的除砷效率低于除铜效率, 这可能是由溶液中铜砷硫化物的溶度积差异所导致的。

2.4.3 优化条件下无定形 FeS 的铜砷梯级分离

经过以上分析可以得出: 当 FeS 用量较低时, 除砷产物中杂质铜的含量较高, 严重影响到渣砷的

表 5 无定形 FeS 用量对缓释除砷效果的影响

Table 5 Effect of the amount of amorphous FeS on arsenic removal

Molar ratio of FeS to As	Removal rate of As/%	Grade in product/%		pH after reaction
		Cu	As	
1:1	35.8	5.05	19.84	1.55
1:1.5	56.9	3.27	18.66	1.86
1:2	75.5	1.79	18.76	2.13
1:2.5	97.9	1.4	19.21	2.41

品位。基于以上考虑, 对前面探索的实验条件进行了优化。

1) 调整第一段 FeS 在除铜段的用量: FeS 与 Cu 的摩尔比调整为 1.3。在保障一段除铜渣中较低砷品位的同时尽量除去溶液中铜离子, 避免其进入下段对除砷反应产生干扰。

2) 调整第二段沉铜后液的酸度: 选择初始酸度为 50 g/L; 前面的研究发现酸度过低会导至砷渣中杂质含量过高, 进而影响砷渣品位, 过高的酸度会加强溶液中 H⁺ 的竞争作用, 造成除砷效率低下导致砷品位下降; 无定形 FeS 用量(FeS 与 As 的摩尔比)控制为 3.75。

基于上述两个条件的优化, 进行了全流程铜砷选择性分离实验, 结果如表 6 和 7 所示, 从表 6 可以看出, 经过调整无定形 FeS 的用量, 虽然铜的品位有所下降, 但溶液中铜的含量得到进一步降低,

表 6 优化条件下铜砷分离液和渣分析结果

Table 6 Result of liquid and slag in first stage under optimal conditions

Element	Solution/(g·L ⁻¹)	Copper product/%
Cu	0.004	38.9
As	2.63	1.95
Zn	1.20	0.24
Cd	0.13	0.14

表 7 优化条件下缓释除砷液和渣分析结果

Table 7 Result of liquid and slag in second stage under optimal conditions

Element	Solution/(g·L ⁻¹)	Arsenic product/%
As	0.01	25.43
Cu	<0.001	0.01
Zn	0.95	3.1

为4 mg/L且渣中砷含量依然未超过2%。从表7可以看出,铜离子的减少可大幅度降低对后续缓释除砷的干扰,最终缓释除砷后液中砷含量降至10 mg/L,渣砷品位高达25.43%且杂质含量低,除砷效果得到明显提升。

3 结论

1) 酸性选择性浸出可实现烟灰中的砷与部分有价金属元素的初步分离,无定形FeS与Na₂S相比具有良好的缓释性能,可实现后续烟灰浸出液中铜砷元素高效梯级分离,具有较高的分离精度和净化深度。

2) 初始酸度、反应温度、液固质量比和反应时间对烟灰中铜元素影响不大,而对砷的浸出有较大影响;在最优浸出条件下,铜烟灰中铜的浸出率可达95%以上,砷的浸出率可达86%以上。原渣中铅和铋则进入浸出渣中,品位分别高于54%和5%。

3) 无定形FeS随着陈化时间的延长,由无定形逐渐趋于晶体化,反应活性逐渐减弱;无定形FeS在强酸性环境下缓慢释放S²⁻从而减弱H⁺的竞争反应,提高分离精度,有效减少H₂S气体的逸出并能改善产物的结晶性能。

4) 无定形FeS对铜烟灰浸出液中铜的去除率大于99%,硫化铜渣中砷含量不超过2%;在缓释除砷阶段,通过优化条件渣砷品位大于25%,取得了理想的铜砷高效硫化分离效果。

REFERENCES

- [1] 孙乐栋,李杰,光明,等. 炼铜烟灰硫酸浸出及铜浸出动力学研究[J]. 矿冶工程, 2016, 36(1): 97-100.
SUN Le-dong, LI Jie, GUANG Ming, et al. Kinetics of sulfuric acid leaching of copper from copper smelting ashes[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2016, 36(1): 97-100.
- [2] 胡深,张勤,刘海鹏,等. 铜冶炼过程中烟尘脱砷方法研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2021, 39(1): 106-109, 127.
HU Shen, ZHANG Qin, LIU Hai-peng, et al. Research progress in the process of arsenic removal in copper smelting process[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2021, 39(1): 106-109, 127.
- [3] 李怀仁. 从铜转炉烟尘中回收铅、铜、铋的工艺实践[J]. 云南冶金, 2011, 40(2): 52-56.
LI Huai-ren. The process practice for recycle of lead, copper, and bismuth from the fume of the copper converter[J]. Yunnan Metallurgy, 2011, 40(2): 52-56.
- [4] 杨贵生. 用碳酸钠溶液从铜冶炼烟尘中脱除砷试验研究[J]. 湿法冶金, 2019, 38(3): 235-238.
YANG Gui-sheng. Removal of arsenic from copper smelting dust by sodium carbonate solution[J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(3): 235-238.
- [5] 郝士涛. 铜冶炼烟灰碱浸脱砷预处理及有价金属综合回收[D]. 赣州: 江西理工大学, 2012: 22-23.
HAO Shi-tao. Pretreatment of arsenic removal by alkali leaching of copper smelting dust and comprehensive recovery of valuable metals[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2012: 22-23.
- [6] 张晓峰,曹佐英,肖连生,等. 焙烧对高砷白烟灰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 Xiao-feng, CAO Zuo-ying, XIAO Lian-sheng, 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.
- [7] 张荣斐,刘岫淼,曹学锋,等. 天然磁黄铁矿机械活化强化除砷技术[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(11): 2623-2632.
ZHANG Xing-fei, LIU Shen-miao, CAO Xue-feng et al. Arsenic removal technology based on mechanical activation of natural pyrrhotite[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2019, 50(11): 2623-2632.
- [8] 潘凤开. 氧化锌烟灰酸浸渣中有价金属的氯化浸提及其余渣无害化研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
PAN Feng-kai. Toxicity reduction and valuable metal recovery for acid-leaching residue from zinc oxides dust using brine leaching[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [9] LI H S, ZHANG H G, LONG J Y, et al. Combined Fenton process and sulfide precipitation for removal of heavy metals from industrial wastewater: bench and pilot scale studies focusing on in-depth thallium removal[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2019, 13(4): 1-12.
- [10] 周康根,周大为,彭长宏,等. 自制无定型硫化锰除氯化铜锰液中的重金属研究[J]. 湖南有色金属, 2019, 35(3): 60-63.

- ZHOU Kang-gen, ZHOU Da-wei, PENG Chang-hong, et al. Removal of heavy metals from copper and manganese chloride solution by self-made amorphous manganese sulfide[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2019, 35(3): 60–63.
- [11] CHEN X Y, CHEN A L, ZHAO Z W, et al. Removal of Cu from the nickel electrolysis anolyte using nickel thiocarbonate[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 133: 106–110.
- [12] 李琛, 韩俊伟, 刘维, 等. 硫化沉淀法回收锌浸出液中的铜[J]. *矿冶工程*, 2019, 39(1): 102–105, 108.
- LI Chen, HAN Jun-wei, LIU Wei, et al. Recovery of copper from zinc-containing leach solution by sulfide precipitation[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2019, 39(1): 102–105, 108.
- [13] 赵雯, 张秋禹, 王结良, 等. 缓释技术及应用[J]. *河南化工*, 2004, 21(7): 1–3.
- ZHAO Wen, ZHANG, Qiu-yu, WANG jie-liang, et al. Slow-release technique and its applications[J]. *Henan Chemical Industry*, 2004, 21(7): 1–3.
- [14] ZHANG X F, TIAN J, HU Y H, et al. Selective sulfide precipitation of copper ions from arsenic wastewater using monoclinic pyrrhotite[J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 705: 135816.
- [15] 宋向荣, 刘海浪, 罗中秋, 等. 铜冶炼高砷烟尘砷浸出热力学分析及浸出特性[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(7): 2304–2308, 2314.
- SONG Xiang-rong, LIU Hai-lang, LUO Zhong-qiu, et al. Thermodynamic analysis and leachability of high arsenic dust from a copper smelting process[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(7): 2304–2308, 2314.
- [16] 许立巍. 砷酸盐固溶体溶解度与稳定性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011: 107–108.
- XU Li-wei. Study on solubility and stability of arsenate/phosphate solid solution[D]. Chongqing: Chongqing University, 2011: 107–108.
- [17] 徐蕾, 郑雅杰, 彭映林, 等. 砷酸盐的溶解理论在含砷废水处理中的应用[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(3): 724–735.
- XU Lei, ZHENG Ya-jie, PENG Ying-lin, et al. Application of dissolution theory of arsenate in treatment of arsenic-containing wastewater[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(3): 724–735.
- [18] 许立巍, 朱义年, 刘辉利, 等. $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ 的溶解度与稳定性研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(11): 2419–2424.
- XU Li-wei, ZHU Yi-nian, LIU Hui-li, et al. Solubility and stability of $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(11): 2419–2424.
- [19] WANG X B, LIU J, ZHAO D L, et al. Preparation of CMC-stabilized FeS nanoparticles and their enhanced performance for Cr(VI) removal[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 287/288/289/290: 96–99.
- [20] YU W Z, XU L, LEI K Y, et al. Effect of crystallization of settled aluminum hydroxide precipitate on “dissolved Al”[J]. *Water Research*, 2018, 143: 346–354.
- [21] WU M Y, YU W Z, QU J H, et al. The variation of flocs activity during floc breakage and aging, adsorbing phosphate, humic acid and clay particles[J]. *Water Research*, 2019, 155: 131–141.

Sustained-release effect of amorphous FeS and its application in sulfurization separation of copper and arsenic

ZHANG Xing-fei^{1,2}, YUAN Jia^{1,2}, TIAN Jia^{1,2}, HAN Hai-sheng^{1,2}, SUN Wei^{1,2}

- (1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Key Laboratory of Hunan Province for Clean and Efficient Utilization of Strategic Calcium-containing Mineral Resources, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The efficient separation of arsenic from valuable metals in copper smelting dust has always been a key problem restricting the utilization of secondary resources. The main factors affecting the selective wet dearsenization of typical copper smelting dust and the sulfurization separation of copper and arsenic in the leachate by amorphous FeS instead of traditional sulfurization agent were studied in this paper. The results show that, under the optimal leaching conditions, the leaching of copper in the dust is more than 95%, and the leaching of arsenic is more than 86%. With the prolongation of aging time, the amorphous FeS tends to crystallize gradually from amorphous, and its reactivity decreases gradually. Compared with Na₂S, FeS can effectively lower the H₂S gas escape and improve the crystallization properties of the product based on its good sustained-release effect. The actual leaching experiments show that the copper removal of leaching solution is more than 99%, the arsenic content in copper sulfide product is less than 2%, and the grade of arsenic product is more than 25% using amorphous FeS. The amorphous FeS provides an alternative for the separation of valuable metals from arsenic in copper smelting dust.

Key words: amorphous FeS; copper smelting dust; sustained-release sulfide; copper-arsenic separation

Foundation item: Projects(2018YFC1901601, 2018YFC1901602) supported by the National Key Research Development Program of China; Project(2021zzts0894) supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Central South University, China; Project (2020JJ5727) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China; Project (2020RC3001) supported by Hunan Innovative Province Construction Special Project, China

Received date: 2021-06-15; **Accepted date:** 2021-12-23

Corresponding author: HAN Hai-sheng; Tel: +86-15111046402; E-mail: hanhaishengjingji@126.com

(编辑 李艳红)