



湿法炼锌铜砷渣分离提铜及沉砷工艺研究

祁聪海¹, 孙 朴¹, 邓志敢^{1,2}, 魏 昶^{1,2}, 李兴彬^{1,2}, 李旻廷^{1,2}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093)

摘 要: 采用铁粉置换法处理湿法炼锌产生的锌浸渣还原浸出液, 产出一一种含砷铜渣, 以该含砷铜渣为研究对象, 利用氧压酸浸缓慢分解含砷铜渣, 使其中的铜、锌等溶解进入溶液, 同时, 砷、铁以臭葱石的形式沉淀为浸出渣, 从而将铜的浸出和砷、铁的沉淀在同一反应釜同一过程中完成, 有效实现含砷铜渣中有价金属的浸出过程与杂质的沉淀过程在同一过程同步进行。结果表明: 在反应温度为 135 ℃、反应时间为 4 h、液固体积质量比 25 mL/g、硫酸浓度为 50 g/L、氧分压 500 kPa、铁砷摩尔比为 1 的条件下, 浸出渣中铜含量仅为 2.03%, 浸出率达到 97.72%, 砷含量达到 26.06%, 沉淀率达到 95.98%; 浸出液中铜的浓度达到 20.47 g/L, 砷浓度小于 0.63 g/L, 实现了铜和砷的高效分离, 提高了铜金属回收率和资源综合利用率。浸出渣中砷均以臭葱石($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的形式存在, 符合当前的环境友好型发展理念。

关键词: 湿法炼锌; 氧压浸出; 铜砷渣; 铜砷分离

文章编号: 1004-0609(2022)-11-3479-10

中图分类号: TF09

文献标志码: A

引文格式: 祁聪海, 孙 朴, 邓志敢, 等. 湿法炼锌铜砷渣分离提铜及沉砷工艺研究[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(11): 3479–3488. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42364

QI Cong-hai, SUN Pu, DENG Zhi-gan, et al. Research on separation and extraction of copper and arsenic from copper arsenic residue of zinc hydrometallurgy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(11): 3479–3488. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42364

砷在自然界中广泛存在, 具有生物积累性和致癌性^[1], 自然界中的砷大多数以硫化物形式夹杂在金、银、铅、锌、镍、钴等有色金属资源中, 随着这些资源的开采被带入冶金系统^[2], 砷的工业污染源主要是含砷矿石的开采^[3], 其产砷量占总砷量的 72.16%^[4-5], 当前含砷物料的无害化处理已成为决定产业生存与发展的重大问题^[6-7]。

锌精矿中通常伴生有数量可观的铜, 尤其在复杂铁闪锌矿中铜的含量可达到 1% 以上, 具有较高的经济价值。在湿法炼锌体系中, 锌精矿在氧化

焙烧后得到锌焙砂, 铜在焙砂中以自由状态氧化铜(CuO)和结合状态的铁酸铜($\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)与硅酸铜($\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2$)形态存在^[8]。在湿法炼锌过程中, 采用中浸或中浸-弱酸浸出工艺只能回收 40%~50% 的金属铜, 其余则留在浸出渣中^[9]。采用回转窑挥发法处理浸出渣时由于铜的沸点较高几乎全部进入窑渣, 难以回收^[10]; 采用热酸浸出技术处理浸出渣时, 铜随锌、铁、镉进入热酸浸出液^[11]; 采用加压浸出工艺处理锌精矿时, 铜同样随锌、铁、镉进入氧压浸出液^[12], 对于上述两类浸出液大部分冶炼企

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51964029, 51804146); 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1900402); 云南省应用基础研究计划资助项目(202001AT070079)

收稿日期: 2021-09-18; **修订日期:** 2021-10-25

通信作者: 邓志敢, 讲师, 博士; 电话: 15925127947; E-mail: dengzhigan83@163.com

业采用的是溶剂萃取回收铜,溶剂萃取法虽能实现较高的铜回收率^[13],但由于浸出液量大、铜浓度低,所需萃取体系庞大,造成大量有机试剂进入浸出液中,需进行专门脱油处理。因此,长期以来锌精矿伴生的铜未能得到较好的回收和利用,从而降低了资源的综合利用率,造成了资源的浪费。

目前锌的冶炼主要以湿法为主,工艺流程是“焙烧-浸出-电积(RLE)”工艺^[14],锌焙砂经过浸出工艺会产生大量的锌浸出渣,樊光^[15]前期使用SO₂还原浸出锌浸出渣,实现了浸出渣中有价金属的高效浸出,同时砷也进入到还原浸出液中;郑宇等^[16]采用铁粉还原法处理还原浸出液沉淀铜和砷,实现了铜、砷的高效富集,铜、砷的沉淀率均能达到99%以上,得到了一种含砷铜渣,含砷铜渣中主要物相为Cu₂O和Cu₃As。

本文作者在处理含砷铜渣的过程时利用氧化介质缓慢氧化含砷铜渣,使其中的铜、砷、铁等溶解进入溶液;同时,砷、铁以臭葱石(FeAsO₄·2H₂O)的形式沉淀为浸出渣,从而将铜、锌的浸出和砷、铁的沉淀在同一反应釜同一过程中完成,有效实现含砷铜渣中有价金属的浸出过程与杂质的沉淀过程同步进行;反应过程中利用铁和砷沉淀所生成的酸浸出铜、锌,保障浸出所需的硫酸;利用铜、锌的浸出消耗体系中的酸,维持砷、铁沉淀反应所需的低酸环境,既降低了酸耗,又避免了现有技术中添加中和剂来中和沉淀过程生成的硫酸以维持体系pH的不足,有价金属的浸出过程与杂质的沉淀过程无杂质引入,所得含铜溶液易于处理,有价金属回收率高、工艺流程简单、清洁高效、节能环保。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料取自云南某厂湿法炼锌产生的锌浸渣还原浸出液采用铁粉置换法产出一种铜砷渣。铜砷渣的主要化学成分见表1,借助XRD和SEM对铜砷渣进行晶相组成和微观形貌分析,XRD谱如图1所示,铜砷渣的主要物相为砷化亚铜和氧化亚铜,铜砷渣的SEM像如图2所示,可以看出铜砷渣呈絮状。

表1 铜砷渣的化学成分

Table 1 Chemical composition of copper arsenic precipitation (mass fraction,%)

Cu	O	As	Si	S	Fe	Others
51.71	21.62	15	3.46	1.69	0.8	0.3

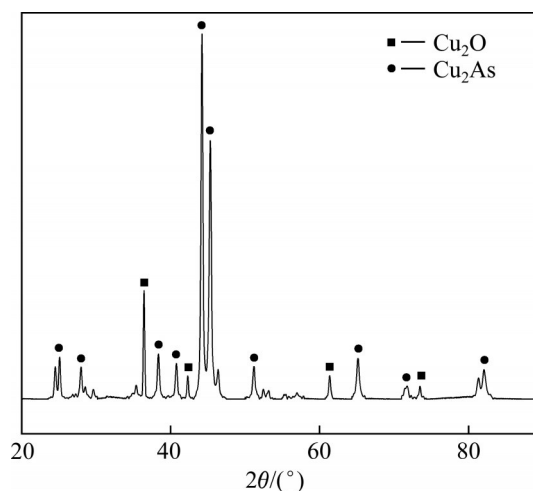


图1 铜砷渣的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of copper arsenic residue

1.2 实验方法

取一定量的铜砷渣和七水硫酸亚铁放入不锈钢的GSH2-00型磁力驱动高压反应釜内,将配制好的硫酸溶液移入到高压釜内,加盖釜并密封,安装好热电偶和测速器,连接供氧设备后检查装置的气密性,设定好加热温度,开始加热,同时打开搅拌装置(FDK型,山东威海化工机械有限公司),将搅拌转速调至设定值后设定氧分压打开供氧设备开始通入氧气,达到设定温度后按设定时间完成反应。反应过程维持温度变化范围±3℃,实验达到预设时间后停止加热,打开循环冷却水阀门,待温度降至室温,排出高压釜内的气体后开启高压釜。用2XZ-2型旋片式真空泵将高压釜内的溶液抽取出来,进行固液分离,滤渣干燥磨碎,分析其中金属质量分数,计算铜的浸出率与砷的沉淀率。

铜的浸出率(x)计算公式为

$$x = 1 - \frac{m_2 w_2}{m_1 w_1} \times 100\% \quad (1)$$

砷的沉淀率(y)计算公式为

$$y = 1 - \frac{m_2 w_4}{m_1 w_3} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_1 为铜砷渣质量, g; m_2 为浸出渣质量, g;

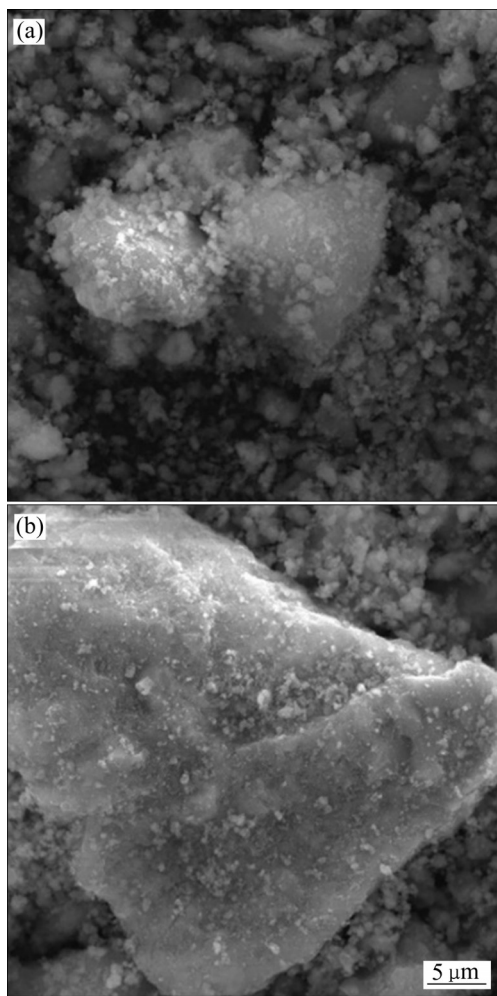


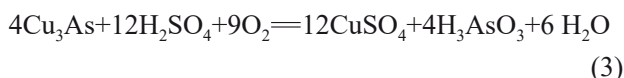
图2 铜砷渣的SEM像

Fig. 2 SEM images of copper arsenic residue

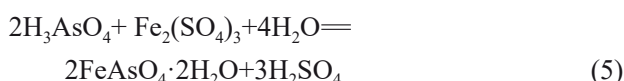
w_1 为铜砷渣中铜的质量分数, %; w_2 为浸出渣中铜的质量分数, %; w_3 为铜砷渣中砷的质量分数, %; w_4 为浸出渣中砷的质量分数, %。

1.3 实验原理

铜砷渣中主要物相是 Cu_2O 和 Cu_3As , 在反应体系中铜和砷先发生氧化溶解进入到溶液中, 其氧化溶解方程式为

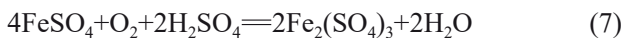


溶解进入溶液中的铁与砷反应沉淀形成臭葱石的化学方程式为



式(3)和(4)进行的条件是 O_2 的溶解、 Fe^{2+} 的氧

化和 H_3AsO_4 的生成:



135 °C 时, Cu-As- H_2O 系的电位-pH 优势图, 如图3所示, 在溶液电位较低情况下, 砷和铜以低价化合物的形式存在, 在高电位及高 pH 值时, 铜均以氧化铜的形式存在, 造成铜的损失。考虑到反应体系中酸度过高时合成的 FeAsO_4 会发生返溶的现象, 所以氧化电位因控制在区域 A 范围内, 有利于溶液中的五价砷以 FeAsO_4 物相沉淀。实验过程通过硫酸用量控制反应体系的 pH 值在 0~2.25 之间, 通过控制氧分压的大小控制体系的电位在 0.4 V 以上。

2 结果与讨论

2.1 温度对铜砷分离过程的影响

在液固比 25 mL/g、硫酸浓度 80 g/L、反应时间 4 h、氧气分压 500 kPa、铁砷摩尔比 0.96 条件下, 研究温度对铜砷分离过程的影响, 其结果如表 2-3 和如图 4 所示。由表 2 和 3 可知, 温度由 90 °C 升至 135 °C 时, 浸出渣中砷的含量由 5.46% 增加至 25.17%, 铜的含量由 4.52% 降低至 1.25%, 浸出液中铜的含量均在 19.5 g/L 左右, 砷含量也由 5.84 g/L 降低至 2.00 g/L。由图 4 可知, 反应温度由 90 °C 升至 150 °C 时, 铜的浸出率随着温度的增加没有明显变化; 反应温度达到 105 °C 时, 砷几乎全部溶解进入到反应体系中; 反应温度由 120 °C 升高到 135 °C 时, 砷的沉淀率急剧增大, 这是由于随着反应温度的升高, 分子热运动更加剧烈, 反应体系内活性分子的比例增大, 砷与铁开始发生沉淀反应生成臭葱石, 说明升高温度有利于铁和砷反应生成臭葱石。

2.2 反应时间对铜砷分离过程的影响

在反应温度为 135 °C、液固比 25 mL/g、硫酸浓度 80 g/L、氧气分压 500 kPa、铁砷摩尔比 0.96 条件下, 研究反应时间对于铜砷分离过程的影响, 其结果如表 4-5、图 5 所示。由表 4 和表 5 可知, 反应时间为 2 h 和 2.5 h 时, 浸出渣中砷含量在 6% 左右, 反应时间延长至 3 h 以后, 渣中砷含量均在

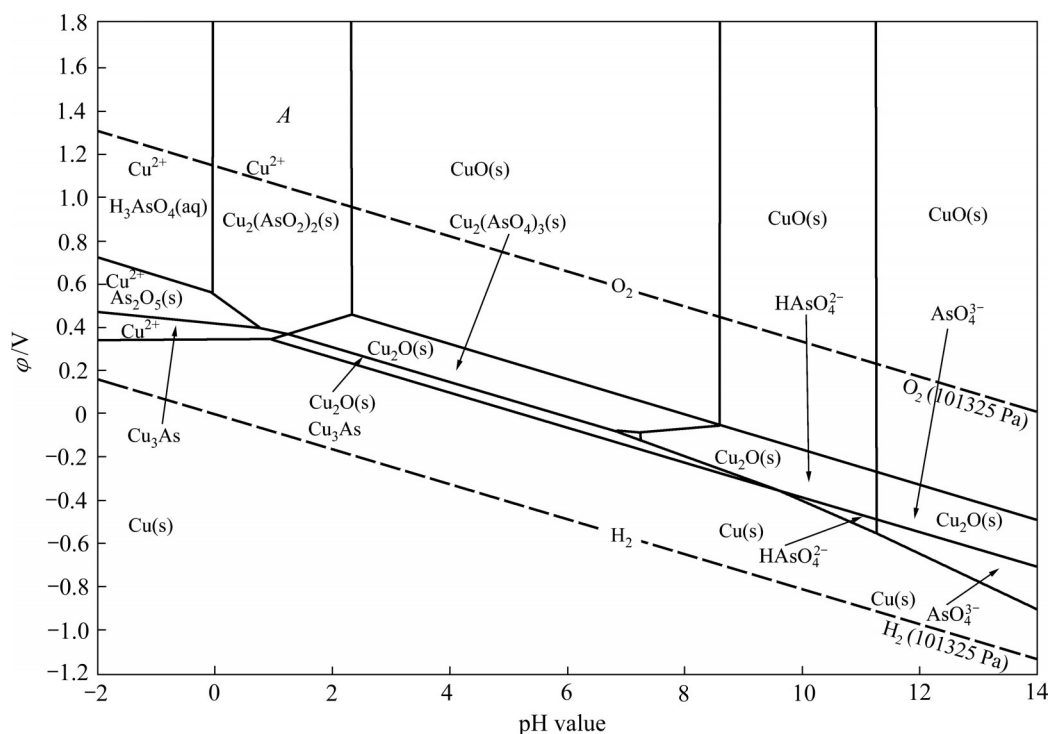
图3 135 °C Cu-As-H₂O 系电位-pH 图Fig. 3 Potential-pH diagram of Cu-As-H₂O system at 135 °C

表2 不同温度下渣的浸出率及主要化学组成

Table 2 Residue leaching rate and main chemical composition of residue at different temperatures

Temperature/ °C	Leaching rate/%	Chemical composition, w/%		
		As	Cu	Fe
90	24.71	5.46	4.52	1.54
105	10.28	5.95	1.22	1.48
120	10	6.66	3.35	1.66
135	39.57	25.17	1.25	20.76
150	40.7	24.94	1.24	19.72

表3 不同温度下浸出液的主要化学组成

Table 3 Main chemical composition of leaching solution at different temperatures

Temperature/ °C	Chemical composition/(g·L ⁻¹)			
	Cu	Fe	As	H ⁺
90	19.46	4.73	5.84	1.06
105	19.67	4.62	5.98	1.10
120	19.51	4.51	5.80	1.06
135	19.70	1.18	2.00	1.04
150	19.26	0.88	1.6	1.04

24% 以上, 主要是反应初期主要发生氧化浸出反应, 铜和砷氧化溶解进入到溶液中; 反应时间由

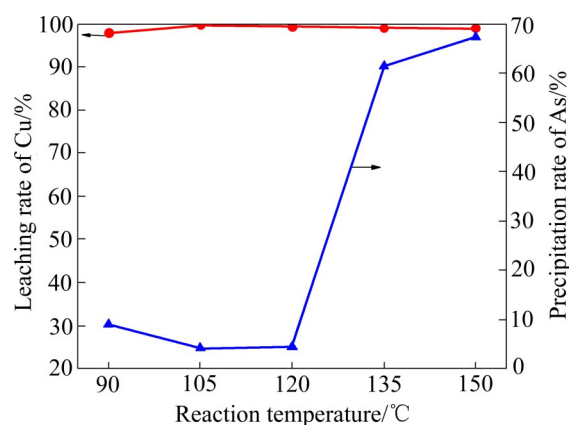


图4 反应温度对金属铜浸出率和砷沉淀率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on leaching rate of Cu and precipitation rate of As

2 h 延长至 4 h 时, 浸出液中砷含量由 10.99 g/L 降至 2.00 g/L, 是由于在后期主要进行溶解进入溶液的砷和铁沉淀生成臭葱石的反应, 因此, 浸出液中的砷含量和铁含量都在降低。由图 5 可知, 反应时间由 2 h 延长至 4.5 h 时, 铜的浸出率随着反应时间的延长没有明显变化; 反应时间由 2.5 h 延长至 3 h 时, 砷的沉淀率急剧增大, 表明在反应过程前 2.5 h 主要发生氧化浸出反应, 2.5 h 后开始发生砷与铁开始反应生成臭葱石, 随着反应时间的延长, 砷的沉

表4 不同反应时间下渣的浸出率及化学组成

Table 4 Leaching rate and main chemical composition of leaching residue under different reaction time

Time/ h	Residue rate/%	Chemical composition, w/%		
		As	Cu	Fe
2	7.14	6.09	4.71	3.94
2.5	8.4	6.70	4.30	5.46
3	34	24.50	1.56	22.36
3.5	33.29	24.12	1.39	19.82
4	39.57	25.17	1.25	20.76
4.5	41.17	24.50	1.95	19.15

表5 不同反应时间下浸出液的主要化学组成

Table 5 Main chemical composition of leaching solution under different reaction time

Time/h	Chemical composition/(g·L ⁻¹)			
	Cu	Fe	As	H ⁺
2	19.43	4.88	10.99	1.03
2.5	19.12	4.25	5.74	1.00
3	19.55	1.87	2.87	1.07
3.5	19.37	1.52	2.57	1.09
4	19.70	1.18	2.00	1.04
4.5	19.50	1.08	2.01	1.09

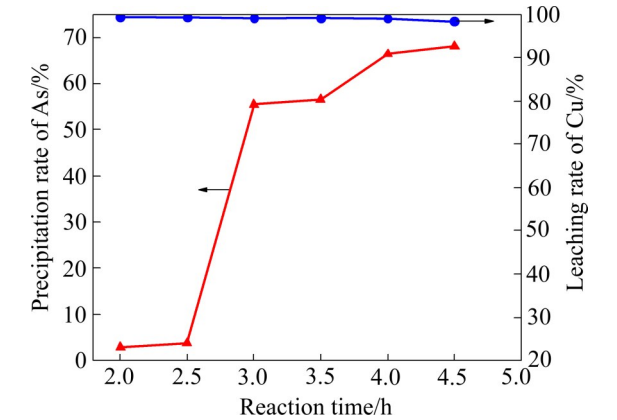


图5 反应时间对金属铜浸出率和砷沉淀率的影响
Fig. 5 Effect of reaction time on leaching rate of Cu and precipitation rate of As

淀率不断增大, 说明延长反应时间, 有利于溶液中更多的砷转化为臭葱石。

2.3 硫酸浓度对铜砷分离过程的影响

在反应温度为 135 ℃、反应时间为 4 h、液固比 25 mL/g、氧气分压 500 kPa、铁砷摩尔比 0.96 的条件下研究硫酸浓度对于铜砷分离过程的影响, 结

果如表 6、表 7、图 6 所示。由表 6 和表 7 可知, 随着硫酸浓度的增加, 浸出渣中砷的含量逐渐降低; 浸出液中砷的含量逐渐增加, 这说明硫酸浓度较大时不利于砷的沉淀。由图 6 可知, 硫酸浓度为 40 g/L 时, 砷的沉淀率为 90.97%, 随着硫酸浓度的

表6 不同酸度下浸出渣渣率及主要化学组成

Table 6 Leaching rate and main chemical composition of leaching residue under different acidity

Sulfuric acid concentration/ (g·L ⁻¹)	Leaching rate/%	Chemical composition, w/%		
		As	Cu	Fe
40	55	25.87	2.09	19.83
50	53	26.41	1.94	19.60
60	49.12	25.94	1.69	19.75
70	46.57	25.53	1.37	20.02
80	39.57	25.17	1.25	20.76
90	10	14.36	1.58	9.80

表7 不同酸度下浸出液主要化学组成

Table 7 Main chemical composition of leaching solution under different acidity

Sulfuric acid concentration/ (g·L ⁻¹)	Chemical composition/(g·L ⁻¹)			
	Cu	Fe	As	H ⁺
40	19.62	0.04	0.58	0.3
50	19.47	0.10	0.7	0.56
60	19.18	0.03	1.10	0.74
70	19.57	0.41	1.28	0.84
80	19.70	1.18	2.00	1.04
90	19.65	3.79	5.19	1.30

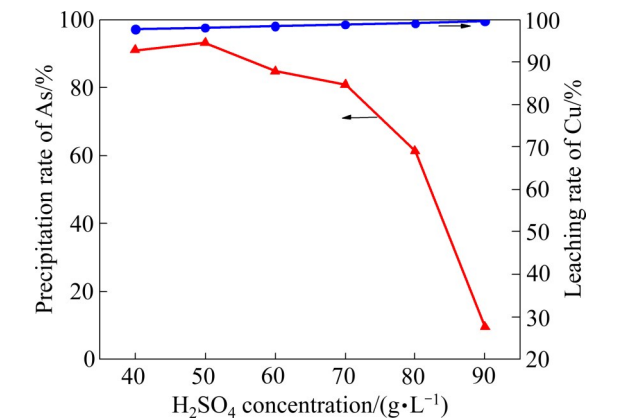


图6 H₂SO₄ 浓度对铜金属浸出率和砷沉淀率的影响
Fig. 6 Effect of H₂SO₄ concentration on leaching rate of Cu and precipitation rate of As

增加,铜的浸出率逐渐增大,砷的沉淀率不断降低,硫酸浓度达到 90 g/L 时,砷的沉淀率达到仅为 9.57%,是由于在体系酸度过高的情况下铁和砷无法合成 FeAsO_4 。因此,在利用本工艺进行铜砷分离时,不能将酸度控制过低。

2.4 铁砷摩尔比对铜砷分离过程的影响

在反应温度为 135 °C、液固比 25 mL/g、氧分压 500 kPa、反应时间 4 h、硫酸浓度 50 g/L 的条件下研究铁砷摩尔比对铜砷分离过程的影响,结果如表 8、表 9、图 7 所示。由表 8 和表 9 可知,随着铁砷摩尔比的增大,铜含量均在 20 g/L 左右,浸出液中的砷含量不断降低,增大铁砷摩尔比能够降低浸出液中砷的含量。由图 7 可知,铁砷摩尔比对铜的浸出率无显著影响;铁砷摩尔比由 0.88 增加至 1.00 时,砷的沉淀率由 80.15% 增加至 95.98%,继续增大铁砷摩尔比至 1.04 时,砷的沉淀率增至 95.11%。砷的沉淀率随着铁砷摩尔比的增大而逐渐的增大,这是由于铁砷摩尔比增大,使得反应体系中的铁浓度增大,更加有利于反应(5)和反应(7)向形成臭葱石的方向进行,另一方面反应体系中大量

表 8 不同铁砷摩尔比下浸出渣渣率及主要化学组成

Table 8 Leaching rate and main chemical composition of leaching residue under different Fe-As mole ratio

Fe-As mole ratio	Leaching rate/%	Chemical composition, w/%		
		As	Cu	Fe
0.88	50.1	25.02	2.47	20.96
0.92	53.29	26.29	2.63	21.04
0.96	53	26.41	1.94	19.60
1	57.6	26.06	2.03	21.08
1.04	57.7	25.78	2.03	20.14

表 9 不同铁砷摩尔比下浸出液主要化学组成

Table 9 Main chemical composition of leaching solution under different Fe-As mole ratios

Fe-As mole ratio	Chemical composition/(g·L ⁻¹)			
	Cu	Fe	As	H ⁺
0.88	22.13	0.044	1.30	0.53
0.92	21.88	0.045	1.18	0.52
0.96	19.47	0.095	0.79	0.56
1	20.47	0.099	0.63	0.46
1.04	20.70	0.13	0.44	0.49

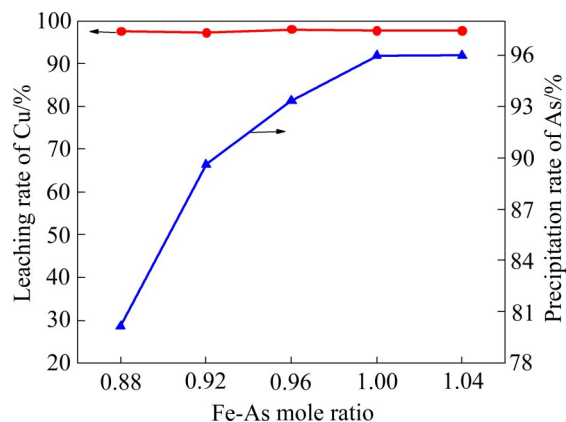


图 7 铁砷摩尔比对金属铜浸出率和砷沉淀率的影响

Fig. 7 Effect of Fe-As mole ratio on leaching rate of Cu and precipitation rate of As

的 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 后,体系电位提升也更加有利于铜砷的溶解和亚砷酸的氧化。但铁砷摩尔比过大时,会使浸出液中铁含量过高,不利于后续的提铜。

2.5 液固体积质量比对铜砷分离过程的影响

在反应温度为 135 °C、反应时间为 4 h、氧分压 500 kPa、铁砷摩尔比为 1、控制硫酸总量不变(液固体积质量比分别为 15、20、25、30 mL/g 时,对应的硫酸浓度为 80、60、50、40 g/L)的条件下,不同液固体积质量比对铜砷分离过程的影响如表 10、表 11、图 8 所示。由表 10 和表 11 可知,液固体积质量比为 25 mL/g 时,浸出渣中含铜最低,渣含砷最高。由图 8 可知,液固比对铜的浸出率无显著影响;当液固体积质量比由 15 mL/g 增大到 25 mL/g 时,砷的沉淀率由 92.91% 增大至 95.98%,这是由于随着液固体积质量比的增大,反应体系黏度变小,铁和砷的形核条件得到改善,沉淀效率得到提高。但液固比过大时,反应体中铁和砷分布过于分散,铁和砷形核困难,故液固比为 30 mL/g,浸出液中铁的含量增大到了 0.3 g/L。

2.6 氧分压对铜砷分离过程的影响

在反应温度为 135 °C、反应时间为 4 h、液固比为 25 mL/g、酸度为 50 g/L、铁砷摩尔比为 1 的条件下不同氧分压对于铜砷分离过程的影响表 12、表 13 和图 9 所示。由表 12 和表 13 可知,随着氧分压

表 10 不同液固比下渣浸出率及主要化学组成

Liquid-solid ratio	Leaching rate/%	Chemical composition, w/%		
		As	Cu	Fe
15	56.6	25.38	2.96	19.72
20	57.3	25.51	2.53	20.34
25	57.6	26.06	2.03	21.0
30	56.83	25.88	2.28	21.24

表 11 不同液固体积质量下浸出液主要化学组成

Liquid-solid ratio	Chemical composition/(g·L ⁻¹)			
	Cu	Fe	As	H ⁺
15	34.11	0.18	1.01	0.71
20	24.05	0.15	0.51	0.52
25	20.47	0.1	0.63	0.46
30	17.75	0.39	0.59	0.33

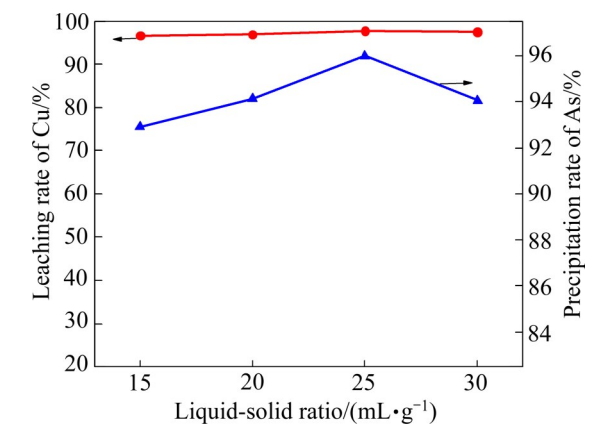


图8 液固比对金属铜浸出率和砷沉淀率的影响
Fig. 8 Effect of liquid-solid ratio on leaching rate of Cu and precipitation rate of As

的增大，浸出渣中渣含铜不断降低，浸出液中砷含量也逐渐降低，这说明提高氧分压有利于铜和砷的分离。由图9可知，氧分压对于铜的浸出率无显著影响，氧分压由0.3 MPa增大至0.7 MPa时，砷的沉淀率由88.69%提高至98.9%。这是由于氧分压增大时，溶液体系中氧气的浓度增大，促进了铜和砷的溶解、亚砷酸和Fe²⁺的氧化，这些都有利于反应向形成臭葱石物相的方向进行。

2.7 综合条件实验

在反应温度为135 ℃、反应时间为4 h、液固

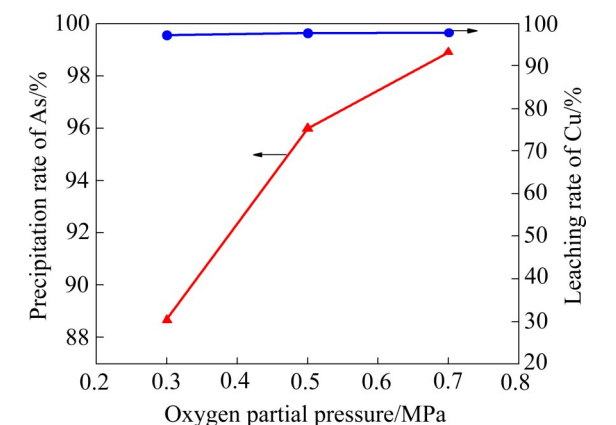


图9 氧分压对金属铜浸出率和砷沉淀率的影响
Fig. 9 Effect of oxygen partial pressure on leaching rate of Cu and precipitation rate of As

比为25 mL/g、酸度为50 g/L、氧分压为500 kPa、铁砷摩尔比为1的条件进行实验，所得的浸出渣干燥后的分析结果如表14所示，所得浸出液的成分分析结果如表15所示，浸出渣的XRD分析结果如图10所示。由图10可知，样品中FeAsO₄·2H₂O的特征衍射峰尖锐，表明生成物的晶型良好；将检测到的XRD波形与标准卡片对比，证明探测到的主要物相为FeAsO₄·2H₂O，基本没有杂质相。浸出渣的SEM分析结果如图11所示。由图11可知，臭葱石颗粒晶体结构良好，表面较为光滑，具有一定的几何形状，表面还附着着一些小颗粒。由于在反应

表 12 不同氧分压下浸出渣渣率及主要化学组成

Table 12 Leaching rate and main chemical composition of leaching residue under different oxygen partial pressure

Oxygen partial pressure/MPa	Leaching rate/%	Chemical composition, w/%		
		As	Cu	Fe
0.3	53.7	25.83	2.65	19.46
0.5	57.6	26.06	2.03	21.08
0.7	60.0	25.78	1.79	20.27

表 13 不同氧分压下浸出液主要化学组成

Table 13 Main chemical composition of leaching solution under different oxygen partial pressure

Oxygen partial pressure/MPa	Chemical composition/(g·L ⁻¹)			
	Cu	Fe	As	H ⁺
0.3	19.29	0.76	1.13	0.46
0.5	20.47	0.10	0.63	0.46
0.7	19.39	0.26	0.61	0.47

表 14 浸出渣元素化学组成

Table 14 Elemental chemical composition of leaching residue (mass fraction,%)

O	As	Cu	Fe	Si	S	Others
39.4	26.06	2.03	22.87	3.6	1.88	4.16

表 15 浸出液的元素化学组成

Table 15 Elemental chemical composition of leaching solution (g/L)

Cu	As	Fe	H ⁺
20.47	0.63	0.01	0.46

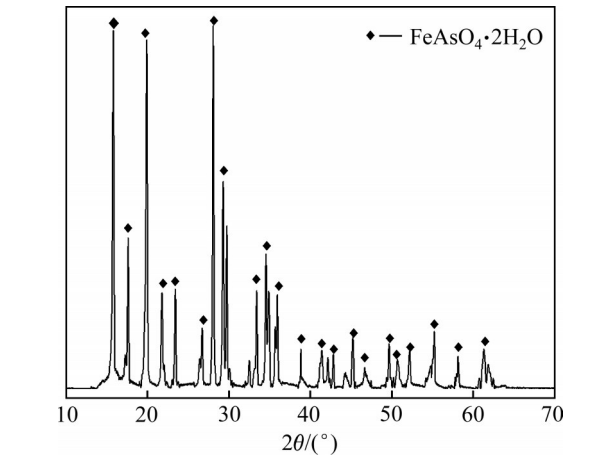


图 10 浸出渣的 XRD 谱

Fig. 10 XRD pattern of leaching residue

体系中不加入晶种，所以在体系中以均相成核为主导，优先形成细小的臭葱石，随着反应时间的延长，臭葱石以之前形成的细小颗粒为核心附聚长

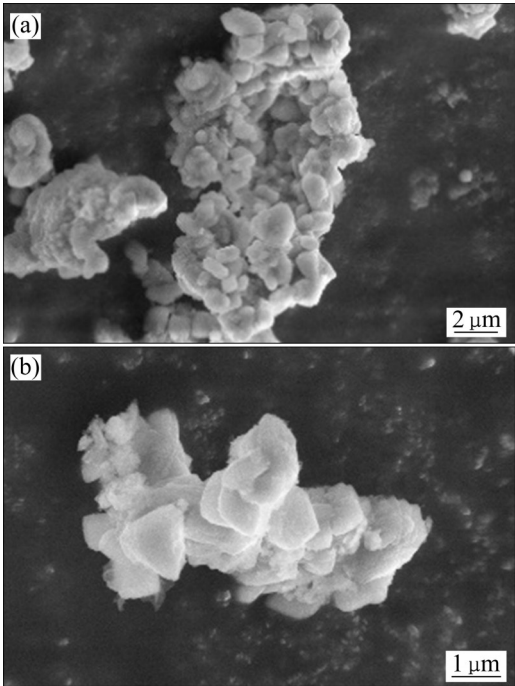


图 11 浸出渣的 SEM 像

Fig. 11 SEM images of leaching residue

大，成为具有一定形状的颗粒。

3 结论

1) 利用氧压酸浸的技术方法对铜砷渣进行分离提铜及固化沉砷，在反应温度为 135 ℃、反应时间为 4 h、硫酸浓度为 50 g/L、铁砷摩尔比为 1、液固比为 25 mL/g 的条件下，铜的浸出率达到 97.72%，砷的沉淀率达到 95.98%；浸出液中铜含量达到 20.47 g/L，砷含量为 0.626 g/L；浸出渣中铜含量仅为 0.4%，砷含量达到 26.06%，渣中铜砷质量比由 3.67 降至 0.078，说明铜砷分离效果好。

2) 浸出渣中的砷是以晶型良好、稳定性高、不易分解的臭葱石(FeAsO₄·2H₂O)的形式存在，实现了有色金属行业含砷危废的清洁高效处理，对改善生态环境具有十分重要的意义。

REFERENCES

- [1] 张俊,李存兄,魏昶,等.含砷废水水热法臭葱石沉砷[J].中国有色金属学报,2019,29(6):1279-1288.
ZHANG Jun, LI Cun-xiong, WEI Chang, et al. Scorodite precipitation from arsenic-containing wastewater by hydrothermal method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(6): 1279-1288.
- [2] 熊珊.含砷废液臭葱石沉砷研究[D].长沙:中南大学,2012:1-2.
XIONG Shan. Arsenic precipitation in arsenic-containing waste water based on scorodite formation[D]. Changsha: Central South University, 2012: 1-2.
- [3] 张鹏,李存兄,魏昶,等.钠离子对水热臭葱石沉砷过程影响及亚稳态铁物相转变行为[J].中国有色金属学报,2020,30(5):1161-1171.
ZHANG Peng, LI Cun-xiong, WEI Chang, et al. Effects of sodium ions on hydrothermal scorodite precipitation process and conversion behavior of metastable iron phase[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(5): 1161-1171.
- [4] HAN F X, YI S, MONTS D L, et al. Assessment of global industrial-age anthropogenic arsenic contamination[J]. *Naturwissenschaften*, 2003, 90(9): 395-401.
- [5] 庄明龙,柴立元,闵小波,等.含砷废水处理研究进展[J].工业水处理,2004,24(7):13-17.
ZHUANG Ming-long, CHAI Li-yuan, MIN Xiao-bo, et al. Progress of the research on the treatment of As-containing wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2004, 24(7): 13-17.
- [6] 易宇,石靖,田庆华,等.高砷烟尘碱浸渣制备焦锑酸钠的新工艺[J].中国有色金属学报,2015,25(1):241-249.
YI Yu, SHI Jing, TIAN Qing-hua, et al. Novel technology for preparation of sodium pyroantimonate from alkali leaching residue of high arsenic dust[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(1): 241-249.
- [7] RIVEROS P A, DUTRIZAC J E, SPENCER P. Arsenic disposal practices in the metallurgical industry[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2001,40(4): 395-420.
- [8] 魏昶,王吉坤.湿法冶金理论与应用[M].昆明:云南科学技术出版社,2003:128-129.
WEI Chang, WANG Ji-kun. Theory and application of hydrometallurgy[M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 2003: 128-129.
- [9] 吴钧,曾鹏,张少博,等.热酸浸出-仲针铁矿工艺回收中浸渣中铜的试验研究[J].中国有色冶金,2021,50(2):35-39,48.
WU Jun, ZENG Peng, ZHANG Shao-bo, et al. Experimental research on the recovery of copper from the zinc leaching residue by the hot acid leaching-class goethite process[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2021, 50(2): 35-39, 48.
- [10] 王振银,高文成,温建康,等.锌浸出渣有价金属回收及全质化利用研究进展[J].工程科学学报,2020,42(11):1400-1410.
WANG Zhen-yin, GAO Wen-cheng, WEN Jian-kang, et al. Research progress in the recovery of valuable metals from zinc leaching residue and its total material utilization[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2020, 42(11): 1400-1410.
- [11] 张帆,魏昶,邓志敢,等.锌中浸渣-硫化锌精矿协同浸出锌和铜[J].有色金属工程,2016,6(3):40-44.
ZHANG Fan, WEI Chang, DENG Zhi-gan, et al. Simultaneous leaching of zinc and indium from zinc neutral-leaching residue and zinc concentrate[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2016, 6(3): 40-44.
- [12] 周双.硫化锌精矿氧压浸出过程中硫转化规律的研究[D].沈阳:东北大学,2015:6-7.
ZHOU Shuang. Research on transformation of sulfur in the rich-oxygen leaching for sulfide concentrate[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015: 6-7.
- [13] 李衍林,世仙果,李兴彬,等.从湿法炼锌浸出液中选择性萃取分离回收铜[J].有色金属工程,2021,11(6):43-48.
LI Yan-lin, SHI Xian-guo, LI Xing-bin, et al. Elective separation and recovery of copper from zinc hydrometallurgy leaching solution by solvent extraction[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2021, 11(6): 43-48.
- [14] DE SOUZA A, PINA P S, LEO V A. Bioleaching and chemical leaching as an integrated process in the zinc industry-science direct[J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20(6): 591-599.
- [15] 樊光.二氧化硫还原浸出中浸渣的研究[D].昆明:昆明理工大学,2019:33-64.
FAN Guang. Research on leaching residue in sulfur dioxide reduction leaching[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019: 33-64.
- [16] 郑宇,邓志敢,樊光,等.铁粉还原法沉淀Cu(II)、As(III)的反应行为[J].中国有色金属学报,2019,29(6):1298-1307.
ZHENG Yu, DENG Zhi-gan, FAN Guang, et al. Reaction behavior of precipitation of Cu(II) and As(III) by metallic iron[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(6): 1298-1307.

Research on separation and extraction of copper and arsenic from copper arsenic residue of zinc hydrometallurgy

QI Cong-hai¹, SUN Pu¹, DENG Zhi-gan^{1,2}, WEI Chang^{1,2}, LI Xing-bin^{1,2}, LI Min-ting^{1,2}

(1. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The reduction leaching solution of zinc leaching residue from zinc hydrometallurgy uses the iron powder replacement method to produce an arsenic containing copper residue. Taking the arsenic containing copper residue as the research object, the oxygen pressure acid leaching was used to slowly decompose the arsenic containing copper residue, so that the copper and zinc were dissolved into the solution. At the same time, the arsenic and iron were precipitated in the form of smectite as the leaching residue, so leaching copper and fixating arsenic iron precipitation is completed in the same process in the same reactor, effectively realizing that the leaching process of valuable metals in arsenic containing copper residue and the precipitation process of impurities were carried out simultaneously in the same process. The results show that, under the conditions of reaction temperature 135 °C, reaction time 4 h, liquid-solid ratio 25 mL/g, sulfuric acid concentration 50 g/L, oxygen partial pressure 500 kPa and iron arsenic molar ratio 1, in the leaching residue, the copper content is only 2.03%, the leaching rate of Cu is 97.72%, the arsenic content is 26.06% and the precipitation rate of As is 95.98%. The concentration of Cu in the leaching solution reaches 20.47 g/L and the concentration of As is less than 0.63 g/L, which realizes the efficient separation of Cu and As and improves the metal recovery and comprehensive utilization of resources. Arsenic in leaching residue exists in the form of $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, which is in line with the current concept of environment-friendly development.

Key words: zinc hydrometallurgy; oxygen pressure leaching; copper arsenic precipitation; copper arsenic separation

Foundation item: Projects(51964029, 51804146) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2018YFC1900402) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(202001AT070079) supported by the Applied Basic Foundation Research Program of Yunnan Province, China

Received date: 2021-09-18; **Accepted date:** 2021-10-25

Corresponding author: DENG Zhi-gan; Tel:+86-15925127947; E-mail: dengzhigan83@163.com

(编辑 李艳红)