

低铜还原浸出液中铁粉沉铜沉砷工艺探索

李云, 陶家荣, 朱应旭, 世仙果, 方红岗
(云锡文山锌铜冶炼有限公司, 云南 文山 663700)

[摘要] 本文以含铜量0.52 g/L的低铜还原浸出液为原料,采用铁粉进行沉铜、沉砷试验研究,考察了铁粉加入系数、反应时间、反应温度、铜砷比对沉铜和沉砷效果的影响。结果表明,铁粉加入系数是影响沉铜沉砷效果的主要因素,铜砷比对砷的脱除影响较大,反应时间及反应温度对沉铜沉砷效果影响较小;当铁粉加入系数达到1.8,反应温度维持在70℃以上,反应时间为1 h,铜砷比为2.36时,沉铜率和沉砷率分别为82.69%、72.73%,沉铜后液中含铜量为0.09 g/L,含砷量为0.06 g/L。

[关键词] 湿法炼锌; SO₂ 还原浸出液; 含铜溶液; 铁粉沉铜

[中图分类号] TF813; TF803

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2025)04-0084-05

DOI:10.19610/j.cnki.cn10-1873/xf.2025.04.013

0 引言

湿法炼锌所用锌精矿通常含有0.1%~0.7%的铜^[1]。在焙烧阶段,铜主要以氧化物、铁酸盐形式存在^[2]。部分研究认为铜在焙烧过程中可能与其他元素生成铁酸铜^[2]。传统湿法炼锌工艺中,在中低浸段仅有30%~50%的铜被浸出,这部分铜在后续的净化工艺中被回收^[3];而大部分铜留存于浸出渣中,浸出渣中铜主要以铁酸铜形式存在。目前处理浸出渣方法主要有火法工艺及湿法工艺,火法工艺包括回转窑挥发法、烟化炉挥发法等,此类工艺不利于高沸点金属的回收,因而浸出渣中的铜较难得到回收利用。

湿法工艺包括热酸浸出法、SO₂还原浸出法^[4-6]等。其中,热酸浸出法通过控制较高的终点酸度使

得铜浸出率明显提高,但铁亦被大量浸出,导致溶液含铁量高,除杂难度较大、溶液沉降分离较为困难^[7],后续常常采用黄钾铁矾法进行除铁^[8],除铁过程中将带走不少主元素锌,使得锌直收率偏低;SO₂还原浸出法常常搭配赤铁矿除铁法使用,利用SO₂的还原性与铁酸铜中三价铁的氧化性发生氧化还原反应,使得铁酸铜晶格被破坏,有价金属被大量浸出至溶液中,其中铜、锌的浸出率可分别达到99%、95%,溶液中铁主要以二价铁形式存在,对矿浆的沉降分离影响较小,且有利于后续铜的回收。但是,由于浸出过程中砷亦被大量浸出,需考虑砷在整个湿法系统中的开路脱除。

从酸性溶液中回收铜可采用置换法、电解法、结晶及化合物析出法等^[9]。其中,置换法主要是利用电负性较铜大的金属将铜从溶液中置换析出。由金属标准电位可知,电负性较铜大的常见金属有铁、锌、铝等^[10],其中铁粉具有价格低廉的优点,被广泛用于还原沉铜。实际上,由于SO₂具有还原性,砷在溶液中以As(Ⅲ)为主,因此采用铁粉沉铜的同时,砷与部分铜形成砷化亚铜共沉淀物^[11],也从系统中开路出来。郑宇等^[12]采用铁粉对含铜量为1.58 g/L的还原浸出液进行处理,当铁粉系数为1.2时,铜、砷沉淀率能达到99%以上,取得良好的沉铜沉砷效果。早年由于SO₂还原浸出工艺在国内运用较少,有关报道较少,近年来随着SO₂还原浸出工艺在有价金属回收及杂质脱除方面展现出独特的优势,越来越多湿法炼锌企业思考采用SO₂还原浸出工艺进行技术升级的可能性,但也提出了采用铁粉处理低铜还原浸出液是否可以实现铜的高效沉淀回

[收稿日期] 2025-04-24

[基金项目] 云南省科技厅重大科技专项计划“多金属冶炼低碳节能及二次资源综合回收利用关键技术研究”(202302AB080014)。

[作者简介] 李云(1992—),男,云南临沧人,本科,中级工程师,主要从事有色金属锌、锡、铜冶炼及固废资源化利用工作。

[引用格式] 李云,陶家荣,朱应旭,等.低铜还原浸出液中铁粉沉铜沉砷工艺探索[J].绿色矿冶,2025,41(4):84-88.

LI Yun, TAO Jiarong, ZHU Yingxu, et al. Study on the process of sinking copper and arsenic with iron powder in low copper reduction leaching solution[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(4): 84-88.

收及砷的同步脱除的疑问。目前尚未查询到有关采铁粉处理低铜还原浸出液的报道,对于采用铁粉沉淀脱除低铜还原液中铜、砷的效果均无可参考的资料。因此,本文对低铜还原浸出液进行了铁粉沉铜、砷试验,探索铁粉在低铜还原浸出液中的沉铜、沉砷效果。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用还原浸出液为实验室处理某低铜含锌物料所产还原浸出液,其成分见表1。

表1 实验所用还原浸出液 g/L

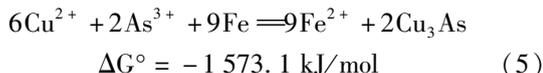
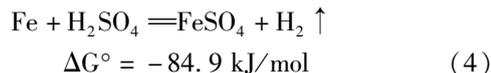
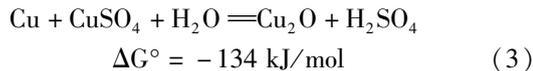
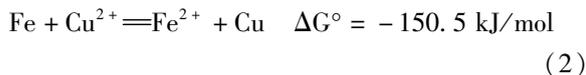
成分	H ₂ SO ₄	Zn ²⁺	TFe	Fe ²⁺	Cu ²⁺	As ³⁺
含量	15.63	79.6	24.8	24.4	0.52	0.22

如表1所示,该还原浸出液酸浓度为15.63 g/L,较实际生产中还原浸出液酸浓度低,此外,中铜含量为0.52 g/L,砷含量0.22 g/L,属于低铜还原浸出液;此外,该还原浸出液中还含有约0.4 g/L的三价铁。实验所用铁粉的铁含量大于98%。

1.2 实验原理

由金属电位可知,当铁粉加入至还原浸出液中时,溶液中发生反应(1),即三价铁首先被还原为Fe²⁺,当溶液中Fe³⁺被消耗完后,溶液中开始发生反应(2),即Cu²⁺开始被还原为金属铜。有文献指出生成的部分金属铜会与溶液中的Cu²⁺发生反应(3),生成氧化亚铜^[13],铁粉的加入也会伴随着部分铁粉与酸发生反应(4),但从其反应吉布斯自由能情况看,该反应的优先级较低,只有当铁粉足够多,溶液中As³⁺、Fe³⁺、Cu²⁺、H⁺消耗后,溶液pH值升高,进而导致Zn²⁺发生水解,但本研究过程铁粉加入量较小,对溶液酸的消耗少,不会造成溶液酸度明显变化,同时从热力学分析,Zn²⁺/Zn标准电极电位为-0.76 V,Fe²⁺/Fe标准电极电位为-0.44 V,铁的还原性不足以置换Zn²⁺。因此,铁粉不会直接将Zn²⁺还原为金属锌,铁粉对溶液中锌的赋存状态几乎无影响。

随着铁粉的加入,砷与铜常常一起被铁粉沉淀,即沉铜过程中亦有将砷从溶液中脱除的作用。还原浸出液中,由于SO₂具有还原性,溶液中砷主要以As(Ⅲ)存在,加入铁粉后发生反应(5),即砷与铜以Cu₃As形式沉淀。



1.3 实验设备及方法

根据实验需要采用电子天平(FA2004,郑州希欧仪器设备有限公司)称取还原铁粉;采用量筒量取一定体积的低铜还原浸出液,加入三口烧瓶中,将三口烧瓶置于设置好温度的恒温水浴锅(HHWO,上海坎昆仪器设备有限公司)中开启搅拌预热(HS-S-20L,上海一凯仪器设备有限公司),当溶液被加热至所需温度后加入还原铁粉,开始计时并记录好反应现象。到达反应时间后,将三口烧瓶取出用旋片式真空泵(2XZ-4,上海一凯仪器设备有限公司)进行液固分离,所得滤液送检分析。

1.4 实验分析与计算

实验中铁粉加入系数按式(6)计算。

$$\alpha = \frac{\text{Fe}_{\text{实}}}{\text{Fe}_{\text{理}}} \quad (6)$$

式中, α 为铁粉加入系数;Fe_实为铁粉实际加入量,g;Fe_理为根据反应(1)及反应(2)计算得到的铁粉理论加入量,g。

实验中沉铜率及沉砷率按式(7)计算。

$$\eta = \frac{C_0 V_0 - C_1 V_1}{C_0 V_0} \times 100\% \quad (7)$$

式中, η 为沉铜率或沉砷率,%;C₀为还原浸出溶液中铜或砷浓度,g/L;V₀为还原浸出液中体积,L;C₁为反应后溶液中铜或砷的浓度,g/L;V₁为反应后溶液体积,L。

2 结果与讨论

2.1 铁粉加入系数对沉铜、砷的影响

在温度70℃条件下,调整铁粉加入量,反应1.5 h,观察不同铁粉加入系数对溶液沉铜砷的影响,实验结果如图1所示。

由图1可知,随着铁粉加入系数的增大,铜、砷的沉淀率逐渐升高,当铁粉加入系数由1.3增加至1.8时,铜与砷的沉淀率分别由40.7%、23.8%升高至78.85%、70%,沉铜后液中铜、砷含量分别为0.11 g/L、0.07 g/L,即随着铁粉加入系数增大,铁粉

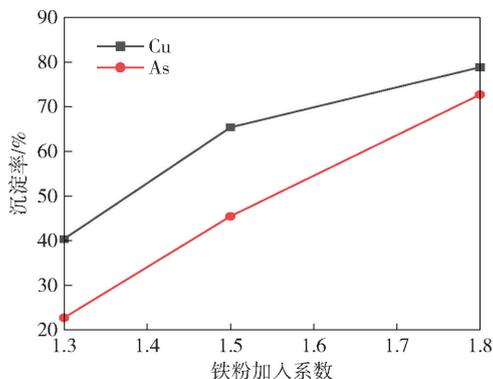


图1 铁粉加入系数对沉铜沉砷的影响

加入量增加,铜、砷沉淀率上升。在铁粉沉铜过程中,Cu²⁺与As³⁺由溶液中迁移至铁粉表面的速率是影响整个反应的关键所在,即属于扩散控制机理,由于溶液中铜、砷浓度低,溶液中铜、砷的活度及迁移速率较低,限制了沉铜和沉砷反应的进行,因此在铁粉加入系数较低时沉铜率及沉砷率较低,随着铁粉量的增加,铜和砷脱除率同步上升。在实际生产过程中需考虑成本、脱除率等因素,因此可根据还原后液中铜、砷的期望值及成本情况对铁粉加入系数进行微调。

2.2 不同铜砷比对沉铜、沉砷的影响

取低铜砷还原浸出液,加入分析纯五水硫酸铜至溶液含铜量为0.52~0.55 g/L,控制铜砷比为2.36、2.60、2.74、3.06。将铁粉按铁粉加入系数1.5加入还原浸出液中,在温度70℃条件下反应1.5 h,观察不同铜砷比条件下的铜、砷脱除效率,结果如图2所示。

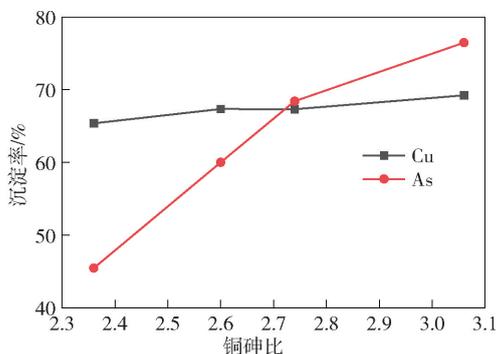


图2 不同铜砷比对沉铜、砷的影响

由图2可知,在不同铜砷比条件下,铜的脱除率维持在65%~70%,且随着铜砷比的增大变化不大;而砷的脱除率则受铜砷比影响较大,当铜砷比由2.36增加至3.06时,砷的脱除率由45.45%增加至76.47%,砷的脱除效率提升明显。因此,为保证铁粉沉铜同时具有良好的砷脱除效果,需要尽量提高

低铜还原浸出液的铜砷比,当铜砷比达到2.8及以上时,砷的脱除率可稳定达到70%以上。

2.3 反应温度对沉铜沉砷的影响

控制铁粉加入系数为1.5,反应时间为1.5 h,铜砷比为溶液自然铜砷比,观察不同温度下的沉铜沉砷效果,结果如图3所示。

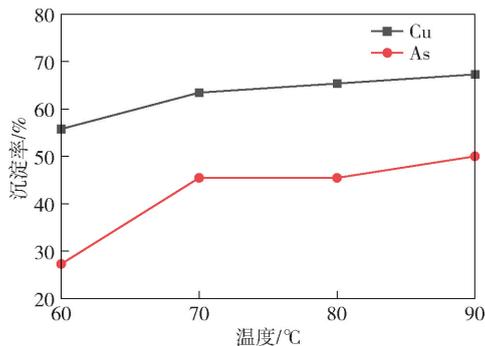


图3 反应温度对沉铜砷的影响

由图3可知,当反应温度为60℃时,铜沉淀率为55.77%;随着温度逐渐升高,铜沉淀率略有升高;当温度达到70℃及以上时,沉铜率基本维持在65%左右;在温度低于70℃时,砷沉淀率较低,当反应温度为60℃时,砷沉淀率仅为27.27%;当温度升高至70℃时,溶液中分子热运动加剧,砷的沉淀率提高至45.45%;而当温度达到70℃及以上时,砷的沉淀率变化较小,趋势与铜沉淀率相同,说明超过70℃后进一步提高温度对于铜、砷的沉淀均无显著影响。

2.4 反应时间对沉铜沉砷的影响

控制铁粉加入系数为1.5,铜砷比为溶液自然铜砷比(2.36),在温度为70℃条件下分别反应0.25 h、0.50 h、1.0 h,考察不同反应时间下的沉铜沉砷效果,结果如图4所示。

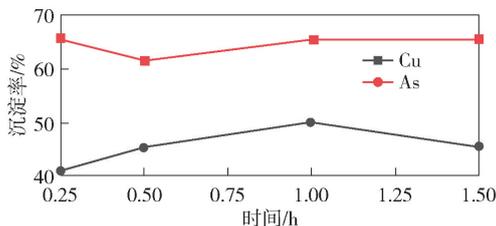


图4 不同反应时间对沉铜沉砷的影响

由图4可知,当反应时间为0.25 h时,铜的沉淀率即达到65.38%,说明反应迅速完成,后续反应时间延长至1 h,铜沉淀率未有明显升高,且随着时间延长,过程中未出现铜的返溶现象;当反应时间为0.25 h时,砷沉淀率达到了40.91%,后续反应时间延长至1 h时,砷沉淀率升高至50%,之后时间延长

至 1.5 h 时,沉淀率略有降低,可能是由于砷含量较低,检测的误差波动造成了砷沉淀率较大的波动,但从图中可确定在反应时间从 0.5 h 延长至 1.0 h 时,砷的沉淀率稳定在 45% ~ 50%。实验结果说明在一定的铁粉加入系数、铜砷比及温度条件下,在 1 h 内基本可实现铜、砷的沉淀脱除,之后铜、砷脱除效率随时间变化不明显。

2.5 综合实验

控制反应 70 ℃、反应时间 1 h、铁粉加入系数 1.8、铜砷比为溶液自然铜砷比(2.36)的条件下,将铁粉加入低铜还原浸出液中反应,沉铜后液含铜量为 0.09 g/L,含砷量为 0.06 g/L,沉铜率和沉砷率分别为 82.69%、72.73%。与较高铜浓度的还原浸出液相比,采用铁粉对低铜还原浸出液中的铜进行分离回收,铜、砷的脱除率相对偏低,铁粉消耗相较更大,沉铜后液中铜、砷含量更高^[13]。主要原因在于对低铜砷溶液进行铁粉沉铜过程中,即使调整铁粉加入系数、温度等反应条件,但是无法根本弥补由于溶液中铜、砷浓度低造成的 Cu^{2+} 与 As^{3+} 由溶液迁移至铁粉表面速率偏低的情况,因而沉铜、沉砷反应的进行收到了限制。

沉铜沉砷渣 XRD 图如图 5 所示。由图 5 可知,沉铜沉砷渣中存在的 Cu_2O 和 Cu_3As 的特征衍射峰十分尖锐,表明生成物的晶型良好。将检测得到物相

的 XRD 波形与标准卡片对比,证明探测到的主要物相为 Cu_2O 和 Cu_3As ,基本没有杂质相。

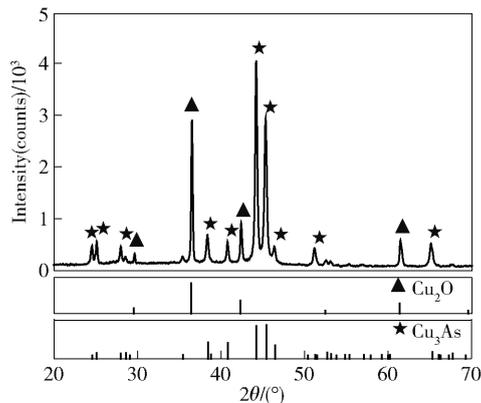


图 5 沉铜沉砷渣 XRD 图谱

对产出的沉铜沉砷渣中进行 EDS 分析,结果如图 6 所示。图 6 中 a、b、c 分别为铁粉表面、团球状物体及丝絮状物体。由图 6 可知,在铁粉表面 Fe 的特征衍射峰十分明显,生成物 O 的含量低,主要的物相是 Cu、As;在团球状物相中,除了含有 Cu、As 物相外还明显出现了 O 衍射峰;丝絮状物相中 O 的衍射峰进一步增强,而 Fe 的衍射峰接近消失。由此推断铁粉表面先生成 Cu_3As ;团球状物体主要为 Cu_3As 以及少量的 Cu_2O ;后期生成的丝絮状物体主要是 Cu_2O 。在反应过程中生成的 Cu_3As 和 Cu_2O 都较为松散地分布在铁粉表面, Cu_2O 附着于 Cu_3As 边

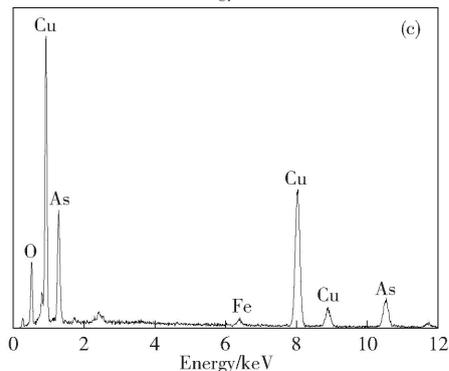
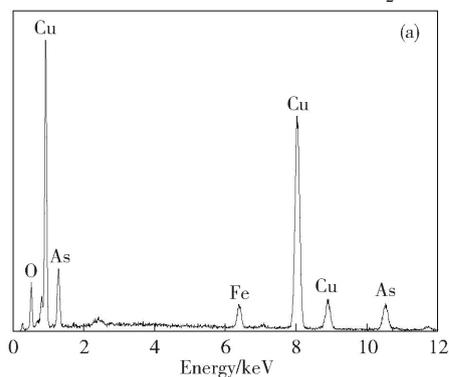
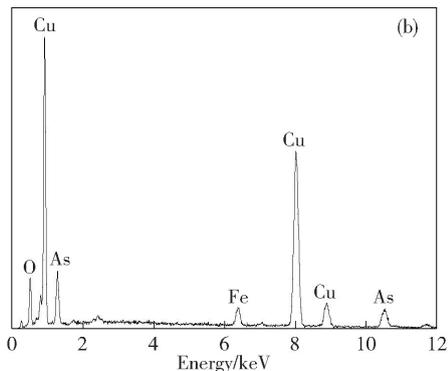
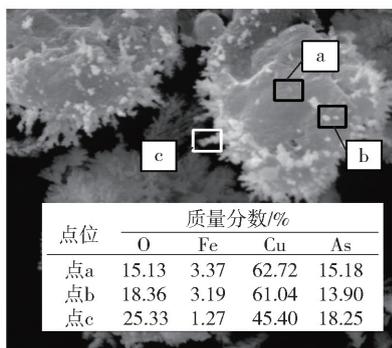


图 6 沉铜沉砷渣 SEM 图及 EDS 谱

缘,反应生成物没有在铁粉表面形成包裹,较易从铁粉表面脱落。

3 结论

本文采用铁粉对低铜还原浸出液中的铜、砷进行分离回收,探索了反应铁粉加入系数、铜砷比、温度、时间对脱除铜砷效果的影响,得到如下结论:

1)影响低铜还原浸出液中铜、砷回收率的主要因素是铁粉加入系数,其次为铜砷比。对于低铜还原浸出液,为保证在加入较少铁粉量的同时实现较高的砷沉效果,需将铜砷比维持在 2.8 以上,此时可实现砷脱除率大于 60%。

2)铁粉还原低铜还原浸出液时铜、砷反应进行较快,沉铜率和沉砷率在 1 h 时即达到反应最大值,且随时间延长未发生返溶现象;反应温度对沉铜效果影响较小,当温度大于 70 ℃ 时,沉铜率即达到最大值;但砷沉淀率受温度影响较大,当反应温度由 60 ℃ 增加至 70 ℃,砷沉淀率快速提高。

3)控制反应 70 ℃、反应时间 1 h、铁粉加入系数 1.8、铜砷比为溶液自然铜砷比(2.36)的条件下,铜的沉淀率为 82.69%、砷的沉淀率为 72.73%,沉铜后液含铜量为 0.09 g/L,含砷量为 0.06 g/L。

[参考文献]

[1] 梅光贵,王德润,周敬元,等.湿法炼锌学[M].长沙:中南大学出版社,2001.

- [2] 郑宇. 锌浸渣还原浸出液中铜、钢的分离回收[D]. 昆明:昆明理工大学,2019.
- [3] 薛小军,牛海波,杨扬,等.湿法炼锌净化铜渣资源化回收技术[J].有色设备,2019,32(3):19-21,42.
- [4] 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.
- [5] 冉厚建,张国华,李云,等.锌冶炼高铁酸浸渣预酸化-二氧化硫还原浸出研究[J].绿色矿冶,2024,40(1):40-43.
- [6] 郑宇,邓志敢,樊刚,等.二氧化硫还原分解铁酸锌及锌浸渣工艺[J].中国有色金属学报,2019,29(1):170-178.
- [7] 韩俊伟,刘维,覃文庆,等.CO还原焙烧铁酸锌的选择性分解行为[J].中国有色金属学报,2016,26(6):1324-1331.
- [8] 王成彦,陈永强.中国铅锌冶金技术状况及发展趋势:锌冶金[J].有色金属科学与工程,2017,8(1):1-7.
- [9] 刘建华,王瑞祥.离子交换法处理贫铜浸出液的研究[J].江西有色金属,2002(3):22-23,42.
- [10] Dean J A. 兰氏化学手册[J]. 2003.
- [11] 陈白珍,唐仁衡,龚竹青,等.砷酸铜制备工艺过程热力学分析[J].中国有色金属学报,2001(3):510-513.
- [12] 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.
- [13] 吴臣,王建刚,朱毅馨,等.经典铁置换铜反应的研究和工业应用[J].高等学校化学学报,1996(7):1092-1095.

Study on the Process of Sinking Copper and Arsenic with Iron Powder in Low Copper Reduction Leaching Solution

LI Yun, TAO Jiarong, ZHU Yingxu, SHI Xianguo, FANG Honggang
(Yunxi Wenshan Zinc & Indium Smelting Co., Ltd, Wenshan 663701, China)

Abstract: In this paper, the low copper reduction leaching solution with copper content of 0.52 g/L was used as raw material, and iron powder was used to carry out copper and arsenic precipitation experiments. The effects of iron powder coefficient, reaction time, reaction temperature and copper-arsenic ratio on copper and arsenic precipitation were investigated. The results show that the addition coefficient of iron powder is the main factor affecting the effect of copper precipitation and arsenic precipitation. The ratio of copper to arsenic has a great influence on the removal of arsenic, and the reaction time and reaction temperature have little effect on the effect of copper precipitation and arsenic precipitation. When the iron powder coefficient reaches 1.8, the reaction temperature is maintained above 70 ℃, the reaction time is 1 h, and the ratio of copper to arsenic is 2.36, the copper deposition rate and arsenic deposition rate are 82.69% and 72.73%, respectively. The copper content in the liquid after copper deposition is 0.09 g/L, and the arsenic content is 0.06 g/L.

Key words: zinc hydrometallurgy; SO₂ reduction leaching solution; copper-containing solution; iron powder