

湿法炼锌硫化氢沉铜砷工艺探索

潘 辉, 陶家荣, 陆开臣, 刘洪璋, 张泽林

(云锡文山锌铜冶炼有限公司, 云南 文山 663700)

[摘 要] 湿法炼锌过程中还原后液除铜砷工艺在国内外研究较少, 目前常用的是铁粉沉铜, 该工序是赤铁矿工艺中辅料用量最大、成本最高的除杂工序, 而且还存在铁粉耗量大、铜砷沉降不彻底、后液铜砷含量不达标等问题。本文以云南某冶炼厂的还原后液为原料进行了硫化氢沉铜砷试验探索, 考察了硫化氢用量、反应时间、温度等多个工艺参数对铜砷去除效率的影响, 结果表明: 仅有硫化氢加入量和铜渣晶种返回量对铜砷去除效率影响较大, 其余因素影响均较小; 硫化氢通入量需达到理论用量的 1.2 倍时, 铜、砷才开始有效沉降, 达到理论用量的 1.4 倍时, 铜、砷去除率分别为 99.95%、98.45%, 可满足酸性溶液中铜砷含量的要求; 返回铜渣晶种可提高铜、砷的去除率, 硫化氢过量系数等于 1.2 倍时, 加入 5 g/L 铜渣晶种, 反应时间 30 min, 铜去除率可达 99.87%、砷去除率可达 95.12%。该探索试验表明采用硫化氢沉降还原后液中铜砷的工艺是可行的, 且其铜砷去除效率远远高于铁粉沉铜工艺, 具有推广应用价值。

[关键词] 湿法炼锌; 还原后液; 除铜砷; 铁粉沉铜; 硫化氢沉铜砷; 铜渣晶种; 过量系数; 沉降效率

[中图分类号] TF813; TF803.2+5 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)01-0030-04

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.01.005

目前湿法炼锌除铁方法有针铁矿法、黄钾铁矾法、赤铁矿法, 相比针铁矿法和黄钾铁矾法, 赤铁矿法具有金属回收率高、资源利用率好、除铁效果好、无废渣产出等优点^[1]。在赤铁矿法炼锌过程中, 焙砂中除 Pb、Ag、Sn 外的金属全部进入溶液, 因此需要对溶液中的有价金属 In、Cu 等进行回收, 且需要除去溶液有害杂质元素 As。

云南某冶炼厂采用铁粉置换法进行除铜砷, 除铜砷后液两段中和后进行赤铁矿除铁。在沉铜砷过程中, 存在铁粉耗量大、铜砷沉降不彻底、后液铜砷含量不达标等问题^[1-2], 而且在铁粉置换沉铜后, 除铜后液含铁高, 直接影响除铁效率^[3], 另外还存在铁渣量较大等不利因素。铁粉沉铜工序是湿法炼锌赤铁矿工艺辅料用量最大、成本最高的除杂工艺(铁粉成本约 100 元/tZn), 并且对铁粉品质要求较高。为寻求更加经济有效的除铜砷方法, 本文对该

冶炼厂的还原后液进行了硫化氢沉铜砷试验探索。

1 试验介绍

1.1 试验原料

试验所用原液为该冶炼厂低浸底流渣湿法浸出生产的还原上清液, 主要成分分析见表 1。

表 1 还原上清液主要成分 g/L

成分	Cu	As	H ₂ SO ₄	In	Zn
含量	1.75	0.41	31.5	0.14	81.82

1.2 试验设备及操作步骤

各试验设备及连接如图 1 所示。硫化氢气瓶提供硫化氢气体; 蠕动泵为反应泵入硫化氢气体, 其通过调整运行频率来控制硫化氢气体流量; 密封三口烧瓶为反应容器, 可以保障硫化氢气体尽可能全部参与反应, 减少排空带来的损失。因硫化氢气体属于有毒气体, 整个试验在通风橱内进行。

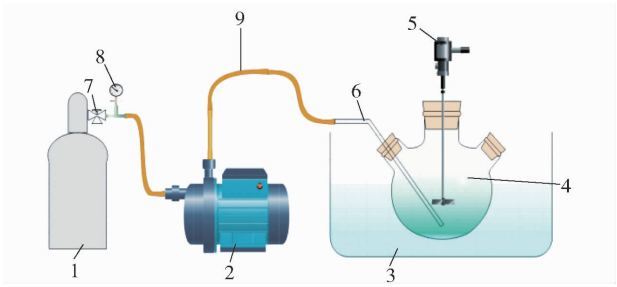
试验前利用排空法测流量, 调整蠕动泵气体流量为 100 mL/min。将 2 L 还原上清液装入 2.5 L 三口烧瓶中, 烧瓶口使用橡皮塞密闭, 通过恒温水浴锅加热至 80 ℃(现场生产温度)左右, 开启搅拌, 搅拌

[收稿日期] 2021-08-16 [修订日期] 2021-10-03

[录用日期] 2021-10-08 [出版日期] 2022-02-28

[作者简介] 潘辉(1989—), 男, 云南昆明人, 本科, 工程师, 主要从事湿法炼锌方面的技术工作。

[引用格式] 潘辉, 陶家荣, 陆开臣, 等. 湿法炼锌硫化氢沉铜砷工艺探索[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(1): 30-33.



1 - 硫化氢气瓶;2 - 蠕动泵;3 - 恒温水浴锅;4 - 三口烧瓶;5 - 搅拌器;6 - 玻璃管;7 - 减压阀;8 - 压力表;9 - 蠕动泵专用软管

图 1 试验设备及连接图

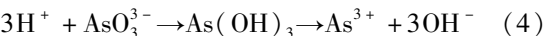
速度 200 r/min,打开硫化氢气瓶开关阀,打开减压阀,调整减压阀使压力表指针离开零点即可。打开蠕动泵向三口烧瓶中通入硫化氢时开始计时,到达反应时间后停止通气,将充气端软管夹紧,以防料液倒流。继续搅拌一定时间后停止搅拌,取出料液经过滤、洗涤后,分析滤液。

因硫化氢是有毒的气体,试验中操作人员须配带防毒半面罩,采用 TF1-8L 号型滤毒罐,其内装有 8 号防毒药剂(GB2890—1995 活性炭)。

2 试验原理

2.1 反应机理

在含 Zn 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu 、 As 、 In 的还原上清液中通入 H_2S 还原性气体, H_2S 在多元体系的水溶液中电离,产生 S^{2-} 及 H^+ , S^{2-} 与溶液中金属离子反应^[4],生成难溶的硫化物。反应过程中,根据硫化物溶度积的大小顺序来沉降溶液中金属离子,从而达到脱除铜砷的目的。硫化氢溶于水后的电离方程见式(1)~(3); As 与 H_2S 的反应见式(4)~(6); Cu 与 H_2S 的反应见式(7)。



2.2 金属硫化物溶度积

根据上文反应方程式, Cu 、 As 均能与硫化氢反应生成硫化沉淀物从酸性溶液中去除,因酸性体系中还含有 Zn 、 In 等主金属离子,在硫化沉淀去除

Cu 、 As 的同时,要保证 Zn 、 In 不沉淀,因此需要各金属硫化物溶度积相差要足够大才能保证 Cu 、 As 与其他主金属离子的分离。 Cu 、 As 、 Zn 、 In 各金属硫化物的溶度积见表 2^[5-6]。

表 2 Cu 、 As 、 Zn 、 In 金属硫化物溶度积

硫化物	As_2S_3	CuS	ZnS	InS
溶度积	4.03×10^{-38}	8.09×10^{-38}	1.2×10^{-23}	2.867×10^{-14}

由表 1 可知, ZnS 溶度积与 CuS 、 As_2S_3 相差 15 个数量级, InS 溶度积又大于 ZnS 溶度积,因此在 CuS 、 As_2S_3 沉淀的情况下,可以确保 Zn 、 In 不沉淀,实现 Cu 、 As 与 Zn 、 In 的完全分离,达到净化除杂的目的^[7-9]。

3 试验结果与讨论

3.1 硫化氢加入量对铜砷含量的影响

硫化氢流量通过蠕动泵进行控制,通过控制硫化氢通入时间来控制硫化氢加入量,考察硫化氢加入量与铜砷去除率关系,试验结果见图 2。

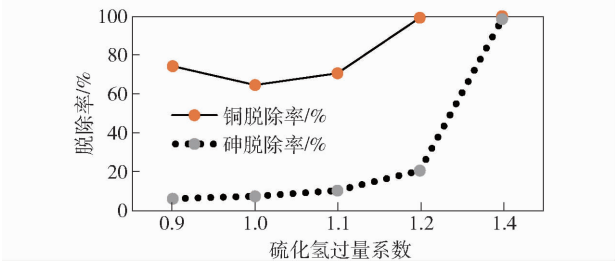


图 2 硫化氢过量系数与铜砷脱除率的关系

由图 2 可知,硫化氢通入量越多,铜砷去除率越高,当硫化氢过量系数达到 Cu 、 As 总量的 1.2 倍时,铜几乎完全沉淀,砷沉淀较少;当硫化氢过量系数达到铜砷总量的 1.4 倍时, Cu 、 As 去除率分别为 99.95%、98.45%,可以满足酸性溶液中 Cu 含量小于 100 mg/L、 As 含量小于 100 mg/L 的要求。

该试验说明,当通入硫化氢时,铜和砷都会反应生成难溶的硫化物沉淀,由于硫化砷比硫化铜的溶度积小,硫化砷生成以后, Cu^{2+} 会和硫化砷发生置换反应生成硫化铜,故在酸性溶液中通入硫化氢后首先与铜发生硫化反应,铜反应完成后才与砷发生硫化反应^[10-11];硫化氢过量系数达到铜砷总量的 1.4 倍时可以达到脱铜、砷的要求。

3.2 晶种加入量对铜砷含量的影响

借鉴铁粉沉铜过程中加入沉铜渣晶种有利于铜

砷沉降的经验,本试验对晶种返回量的影响进行了试验探索。由于加入沉铜渣晶种有利于铜砷沉降,取硫化氢过量系数为 1.2 倍,考察晶种返回量与铜砷沉降率的关系,试验结果见图 3。

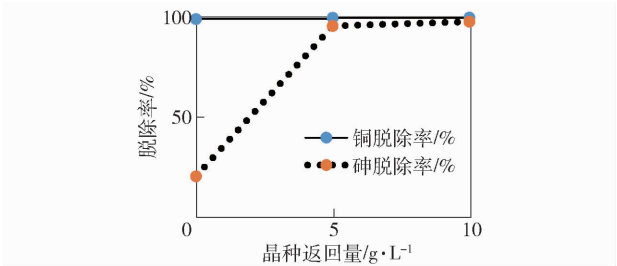


图3 晶种返回量与铜砷脱除率的关系

图3说明,在硫化氢沉铜砷过程中,加入铜渣晶种有利于砷的沉降。在不加入晶种情况下,硫化氢过量系数 1.2 倍时铜去除率达到 99.19%,砷去除率仅 21.95%。在硫化氢过量系数 1.2 倍时,加入晶种返回量 5 g/L 时,铜去除率 99.87%、砷去除率 95.12%;晶种返回量 10 g/L 时铜去除率 99.93%、

砷去除率 97.87%。

硫化氢过量系数 1.2 倍时,铜渣晶种不同返回量对沉铜砷的影响及除铜砷后液各元素含量如表 3 所示。

表3 不同晶种添加量的除铜砷后液成分

铜渣晶种返回量	g/L				
	Cu	As	In	Zn	H ₂ SO ₄
0 g/L	0.014	0.32	0.15	80.36	30.5
5 g/L	0.002 2	0.02	0.14	81.92	30.45
10 g/L	0.001 1	0.01	0.14	80.77	31.25

3.3 硫化氢过量系数与晶种返回量的混合影响

试验考察了硫化氢过量系数与铜渣晶种返回的混合影响,在硫化氢过量系数小于 1.2 倍时,不加入铜渣晶种,Cu 去除率不到 70%,As 去除率小于 15%;加入铜渣晶种可使铜的去除率达到 99% 以上,也能够提高砷的去除率到 45% 以上。试验数据如表 4 所示。

表4 不同硫化氢过量系数与不同晶种添加量的除铜砷后液成分

硫化氢过量 系数	铜渣晶种返 回量 g/L	除铜砷后液成分/g·L ⁻¹					铜脱除率/ %	砷脱除率/ %
		Cu	As	In	Zn	H ₂ SO ₄		
1	0	0.62	0.38	0.16	80.37	29.84	64.57	7.32
1	5	0.000 16	0.22	0.15	81.5	30.33	99.99	46.34
1.1	0	0.52	0.35	0.14	84.33	31.2	70.29	14.63
1.1	5	0.003 9	0.21	0.15	94.65	31.12	99.78	48.78
1.2	0	0.014	0.32	0.16	86.36	30.82	99.19	21.95
1.2	5	0.002 2	0.02	0.14	81.92	30.53	99.87	95.12

3.4 其他影响因素

试验还探索了反应时间,反应温度,除铜砷前液含酸、锌、钢等多种影响因素,试验结果表明,硫化氢沉铜砷影响较大的因素仅有硫化氢加入量及铜渣晶种返回量,其余影响因素均较小。

4 经济效益分析

硫化氢制备成本略高于铁粉采购成本^[12],铁粉沉铜砷在实际生产中过量系数需达到 1.5 ~ 1.6 倍,因此铁粉成本与硫化氢成本相当。但采用铁粉沉铜砷工艺时,铁粉的加入会给后液带入 Fe²⁺,增加赤铁矿除铁成本。以云南某湿法炼锌企业为例计算,吨铁除铁成本约 600 元,采用铁粉沉铜砷工艺时,每年投入铁粉 1 500 ~ 2 000 t,增加后液除铁成本 90 ~ 120 万元。

硫化氢沉铜砷需在密闭反应槽内进行,有中毒

风险,需配备尾气吸收装置,但能够彻底地除去酸性溶液中的铜砷,且有较好的经济效益,可推广使用。

5 结论

针对铁粉除铜砷存在的问题,本文以云南某冶炼厂的还原后液为原料进行了硫化氢沉铜砷的试验探索,得到以下结论。

1) 硫化氢通入量越多,铜、砷去除效率越高,硫化氢通入量需达到理论用量的 1.2 倍时,铜、砷才开始有效沉降,达到理论用量的 1.4 倍时,铜、砷去除率分别为 99.95%、98.45%,可满足酸性溶液中铜砷含量的要求。

2) 在硫化氢过量系数相同的条件下,返回铜渣晶种可提高铜、砷的去除率。在硫化氢过量系数小于 1.2 倍时,不加入铜渣晶种 Cu 去除率不到 70%,As 去除率小于 15%,加入铜渣晶种可使铜的去除率

达到 99% 以上,也能够提高砷的去除率到 45% 以上。在硫化氢过量系数等于 1.2 倍时,不加入铜渣晶种铜去除率为 99.19%、砷去除率仅 21.95%,加入 5 g/L 铜渣晶种,铜去除率可达 99.87%,砷去除率可达 95.12%。

3) 采用硫化氢沉降还原后液中的铜砷是可行的,且在硫化氢过量系数 1.2 倍、铜渣晶种返回量 5 g/L、反应时间 30 min 的条件下即可去除 99% 以上的铜和 95% 以上的砷,铜砷去除效率远远高于铁粉沉铜的铜砷去除效率。

[参考文献]

- [1] 梅光贵. 湿法炼锌学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2001: 197-275.
- [2] 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(6): 1298-1307.
- [3] 俞凌飞, 朱北平, 陈钢. 湿法炼锌赤铁矿除铁工业实践的物理化学分析[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(9): 19-22.

- [4] 黎铨海, 杜晓娟, 蒋书霞, 等. 硫化氢法净化并循环使用含砷稀酸的试验研究[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2014(10): 1149-1153.
- [5] 李大塘, 郭军. 研究三硫化二砷溶度积的理论方法[J]. 化学教育, 2000(10): 41.
- [6] 金东燮, 王秀敏, 刘桂珍, 等. 关于硫化铜的溶度积[J]. 沈阳化工, 1989(1): 34-36.
- [7] 郑雅杰, 彭丽娟. 高铁生物浸铜液中铜的回收[J]. 现代矿业, 2021, 37(9): 12-15.
- [8] 张磊, 黄振华, 何德利. 硫化氢脱除镍钴溶液中锌杂质研究[J]. 实验研究, 2016, 34(10): 23-25.
- [9] 朱新生. 高砷含铜废酸综合利用试验研究[J]. 硫酸工业, 2018(8): 11-13.
- [10] 夏栋, 蒋晓云, 王冲, 等. 铜电解液的净化试验研究[J]. 湿法冶金, 2019, 38(5): 371-374, 379.
- [11] 胡伟生. 分步硫化废酸处理技术[J]. 有色冶金设计与研究, 2002(1): 6-7.
- [12] 王树金, 薛瑞飞, 薛瑞艳. 电解水蒸汽制取氢气工艺的实验探讨[J]. 炼油与化工, 2014(6): 24-26.

Exploration on the process of copper-arsenic precipitation with hydrogen sulfide in zinc hydrometallurgy

PAN Hui, TAO Jia-rong, LU Kai-chen, LIU Hong-zhang, ZHANG Ze-lin

(Wenshan Zinc-Indium Metallurgy Co. Ltd., Yunnan Tin Group, Wenshan 663700, China)

Abstract: Few researches have been made at home and abroad on the process of Cu & As removal from the post reduction solution in zinc hydrometallurgy. The commonly used process at present is Cu precipitation with Fe powder. However, this process is an impurity removal process with the largest consumption of hematite as auxiliary material and the highest cost, moreover, it has such disadvantages as large consumption of Fe powder, incomplete Cu & As precipitation and the Cu & As content in the post-precipitation solution being off standard, etc. In this paper, exploratory tests have been carried out on the process of Cu & As precipitation with hydrogen sulfide by using the post-reduction solution from a smelter in Yunnan Province as feed material, to study the influence of process parameters including hydrogen sulfide dosage, reaction time and temperature, etc. on Cu & As precipitation efficiency. The test results show that only the hydrogen sulfide dosage and the return amount of Cu residue crystal seed have relatively large influence on the Cu & As precipitation efficiency; the hydrogen sulfide dosage needs to be 1.2 times of the theoretical value to start the effective precipitation of Cu & As, and when it's 1.4 times of the theoretical value, the precipitation efficiency of Cu and As is 99.95% and 98.45% respectively, which can meet the requirement of the acidic solution on Cu and As content; the return of Cu residue crystal seed can improve the Cu & As precipitation efficiency, when the excess coefficient of hydrogen sulfide is 1.2, Cu residue crystal seed of 5 g/L is added into the solution, after reaction for 30 min, the precipitation efficiency of Cu and As can reach 99.87% and 95.12% respectively. The exploratory tests indicate that the process using hydrogen sulfide to precipitate Cu & As in the post-reduction solution is feasible, its Cu & As precipitation efficiency is much higher than that of the Fe powder Cu precipitation process, thus, it deserves promoted application.

Key words: zinc hydrometallurgy; post-reduction solution; Cu & As precipitation; Cu precipitation with Fe powder; Cu & As precipitation with hydrogen sulfide; Cu residue crystal seed; precipitation efficiency