

# 铜渣辅助铁粉去除含铜砷酸性溶液中铜、砷的试验

潘 辉, 朱北平, 刘洪璋, 陆开臣, 熊义期

(云锡文山锌铟冶炼有限公司, 云南 文山 663700)

[摘 要] 湿法炼锌过程中,常采用铁粉置换法去除含铜砷酸性溶液中的铜、砷,但该方法要求溶液中  $n_{\text{Cu}}:n_{\text{As}} \geq 3:1$  才能保证 As 的彻底沉降。正常生产的含铜砷酸性溶液中  $n_{\text{Cu}}:n_{\text{As}} \leq 3:1$ , As 沉降不彻底,容易产生砷化氢有毒有害气体。某冶炼企业在锌冶炼过程中产出含铜 55% ~ 60% 的副产品铜渣,提出在铁粉置换工序中加入铜渣,并进行了试验验证。结果表明,在原料为该企业含铜砷酸性溶液前提下,当铁粉过量系数 1.5 倍时,不加入铜渣,铜砷去除率仅 57.14%、26.73%;加入 2 g/L 铜渣,则铜砷去除率可达 92.35%、89.85%;在较佳工艺参数反应时间 1 h、温度 80 ℃ 左右、铜渣添加量 2 g/L、铁粉过量系数 1.5 倍条件下,除铜、砷率均可达到 90% 以上。该方法可减少铁粉消耗量、降低生产成本,为锌冶炼企业处理含铜砷酸性溶液提供了参考。

[关键词] 湿法炼锌; 含铜砷酸性溶液; 铁粉置换; 除铜、砷; 铜渣; 铜砷物质的量比

[中图分类号] TF813; TF803.2+5 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)06-0067-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.06.008

## 0 引言

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<sup>[1]</sup>。在赤铁矿法炼锌过程中,焙砂中除 Pb、Ag、Sn 外的金属几乎全部进入溶液,对溶液中的有价金属 In、Cu 等进行回收的同时需要除去溶液中有害杂质元素 As,并生成含铜砷物料,作为铜冶炼原料进行出售。

云南某冶炼企业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。在铁粉沉铜砷过程中,需要保证溶液中  $n_{\text{Cu}}:n_{\text{As}} \geq 3:1$ <sup>[2]</sup> As 才能够彻底沉降下来。在正常生产过程中,精矿含铜低、含砷高,会导致除铜砷前液  $n_{\text{Cu}}:n_{\text{As}} \leq 3:1$ , As 沉降不彻底,容易产生砷化氢有毒有害气体;含砷较高的溶液在铟回收铁粉还原、铝板置换等过程中均

会产生剧毒性砷化氢气体,安全风险巨大,且 As 严重影响 In 萃取,导致分相不佳等问题;在赤铁矿除铁过程中,As 会以臭葱石沉淀进入赤铁矿渣<sup>[3-4]</sup>,使得赤铁矿含砷升高,影响赤铁矿产品品质。

该企业在锌冶炼过程中产生副产品铜渣,含铜 55% ~ 60%,铜以单质 Cu、Cu<sub>2</sub>O 形态存在。考虑到因为除铜砷前液中 [Cu] 含量低导致沉砷不彻底的情况,本文对该企业的除铜砷前液进行了铁粉沉铜加铜渣沉砷试验探索,该方法可以保证溶液原有性质,不增加铁粉用量,不损失有价金属,不改变铜砷渣渣性<sup>[5]</sup>。

## 1 试验介绍

### 1.1 试验原料及试剂

#### 1.1.1 含铜、砷酸性溶液

试验中所用原液为锌冶炼工艺流程中所产生的含铜砷酸性溶液,具体成分见表 1。

表 1 含铜砷酸性溶液成分

Table 1 Composition of acid solution containing

copper and arsenic g/L

| 成分 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Fe <sup>3+</sup> | Fe <sup>2+</sup> | Cu   | As   | In   |
|----|--------------------------------|------------------|------------------|------|------|------|
| 含量 | 35.3                           | 0.98             | 40.2             | 1.33 | 1.01 | 0.12 |

[收稿日期] 2023-05-12 [修订日期] 2023-06-17

[录用日期] 2023-06-19 [出版日期] 2023-12-28

[第一作者] 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,朱北平,刘洪璋,等. 湿法炼锌从含铜砷酸性溶液中去除铜砷的工艺研究[J]. 中国有色冶金,2023,52(6):67-72.

## 1.1.2 铜渣

铜渣是在中浸上清液净化过程中锌粉除铜镉所产生的铜镉渣,通过酸性浸出后,铜以单质 Cu、Cu<sub>2</sub>O

形态留在渣中,铜渣含铜 55% ~ 60%,铜渣物相分析结果见表 2。

表 2 铜渣物相分析

Table 2 Phase analysis of copper slag

%

| 成分 | Cu <sub>2</sub> O | Pb(SO) <sub>4</sub> | Cu | Cu <sub>2.5</sub> (OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> | Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
|----|-------------------|---------------------|----|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 含量 | 41                | 2.8                 | 41 | 13.4                                                                                  | 2.0                                               |

## 1.1.3 铁粉

铁粉为外购二次还原铁粉,粒度要求 - 120 目 (- 125 μm) ≥ 80%, - 100 目 (- 165 μm) ≥ 95%, 全铁(TFe)含量 ≥ 97.0%, 金属铁(MFe) ≥ 95.0%。

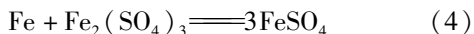
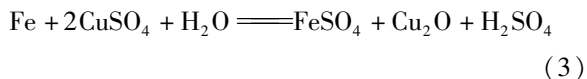
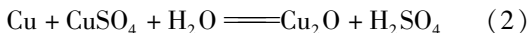
## 1.2 试验设备

试验设备包括:JJ-3 控温电动搅拌器 2 套,常州普天一气制造;电热恒温水浴锅 XMTD-7000(水浴),北京市永光明医疗仪器公司;蜀牛 GG-17 2L 玻璃烧杯 2 个,蜀牛 GG-17 2L 三口烧瓶 2 个;BOMEX 20℃ Exml 1L 量筒 1 个;2XZ-4 型旋片式真空泵 1 台,浙江黄岩天龙真空泵厂;Φ250 mm 布氏漏斗 1 个;蜀牛 GG-17 5 000 mL 抽滤瓶 1 个;电子天平 1 台,常州市衡正电子仪器公司。

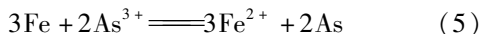
## 1.3 试验原理

## 1.3.1 铁粉还原

在铜砷物质的量比足够大的条件下,按照金属活动顺序,加入的铁粉会先与含铜砷酸性溶液中的 Cu(Ⅱ)发生反应(1),反应(1)所生成的铜是一种不同于金属晶体的新生态原子铜,会迅速与体系中存在的 Cu(Ⅱ)继续发生氧化还原反应(2),并最终生成氧化亚铜<sup>[6]</sup>。就整个过程来说,反应(3)为生成氧化亚铜的总反应。除此之外还发生副反应(4)。

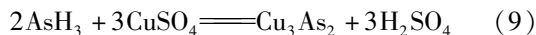
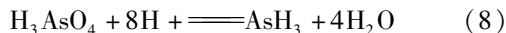


在 Fe-As(Ⅲ)-H<sub>2</sub>O 体系中,如果铜砷物质的量比小于 3, As(Ⅲ)可被金属铁置换为单质 As<sup>[7-11]</sup>,见式(5)。



## 1.3.2 铜渣沉砷

在 Fe-As(Ⅲ)-H<sub>2</sub>O 体系中,由于 As 可能与 Cu 形成金属间化合物,使得 As(Ⅲ)的置换沉淀反应更容易发生。含铜砷酸性溶液中的砷主要以 As(Ⅲ)的形式存在,在铜/砷物质的量比足够大且加入铁粉的情况下,溶液中 As(Ⅲ)发生沉淀,按式(6)进行反应;若铜砷物质的量比不足时,As 按照(7)进行反应;尚有 Zn-Cu 电偶,则发生式(8)反应,若有硫酸铜情况下,则这种 AsH<sub>3</sub> 可被 CuSO<sub>4</sub> 溶液分解,按照(9)式进行反应。



在上述反应中存在 Cu、Cu<sub>2</sub>O 生成并参与了反应,最终生成 Cu<sub>3</sub>As,通过反应原理可推测,在铁粉沉铜还原性气氛中通过补加入 Cu<sup>2+</sup> 及 Cu、Cu<sub>2</sub>O 可以促进砷铜化合物的形成,通过添加铜渣提高反应体系中的铜含量,可使得生成的砷化氢立即被硫酸铜溶解,形成砷化亚铜沉淀,较为彻底地去除酸性溶液中的 As 及提高铜的去除率;溶液中存在 Cu(Ⅱ)时,As(Ⅲ)和 Cu(Ⅱ)被金属铁置换为单质,均进入渣中,二者进一步形成 Cu<sub>5</sub>As<sub>2</sub>、Cu<sub>3</sub>As 等金属间化合物。

在沉砷反应过程中有 Cu 及 Cu<sub>2</sub>O 的生成及反应,通过反应原理可知,应用铜渣中的 Cu 及 Cu<sub>2</sub>O 可以促进砷铜化合物的形成。公司生产的铜渣含铜约 55%,若该部分铜渣用于浸出补充溶液中 Cu(Ⅱ),则能够提高溶液中铜含量,使得铜砷物质的量比大于 3.0,但浸出过程需要添加氧化剂,且沉铜砷过程需要增加更多的铁粉用量以保证 Cu、As 彻底沉淀。该方法生产成本较高,为寻求经济的铜

渣除铜、砷方法,进行了铁粉加入量、铜渣加入量等条件试验。

#### 1.4 试验方法

考察铁粉过量系数、铜渣加入量、反应温度、反应时间、搅拌转速等条件对含铜砷酸性溶液铜、砷去除率的影响。

因在  $n(\text{Cu}):n(\text{As})$  小于 3 的条件下,加入过量铁粉,As(Ⅲ)可被金属铁置换为单质 As<sup>[7-11]</sup>,并与酸反应生成砷酸,砷酸在铜砷比不足时溶液中没有硫酸铜的存在,则按照反应(7)分解成为剧毒性砷化氢气体;会导致 As 以 AsH<sub>3</sub> 剧毒气体溢出,烧杯边缘贴溴化汞试纸检测是否有砷化氢气体产生,整个试验在通风橱内进行。

将 1 L 含铜砷酸性溶液装入 2 L 烧杯中,通过恒温水浴锅加热至 80 ℃ 左右(现场生产温度),开启搅拌;按照试验方案,在烧杯中均匀加入铜渣、铁粉等;加入结束后开始计时,继续搅拌 1 h 后停止搅拌;取出料液并过滤、洗涤,分析滤液成分计算铜、砷去除率。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 铁粉过量系数与铜砷去除率的影响

固定试验条件:反应温度 80 ℃,反应时间 1 h;在不加入铜渣的情况下,考察铁粉过量系数对铜、砷去除率的影响,结果见图 1。

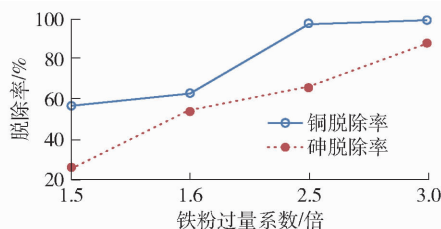


图 1 不加入铜渣条件下铁粉过量系数对铜、砷去除率的影响

Fig. 1 The effect of iron powder excess coefficient on the removal rate of copper and arsenic without adding copper slag

从图 1 可看出,随着铁粉过量系数的增加,除铜、砷后液铜砷去除率增加。铁粉过量系数为 1.5 倍时,除铜砷后液含铜、砷分别为 0.57 g/L、0.74 g/L,铜、砷去除率仅为 57.14%、26.73%;当铁粉过量系数增加至 2.5 倍时,除铜砷后液含铜、砷分别为

0.025 g/L、0.43 g/L,铜去除率达到 97.97%,但砷去除率仅为 66.14%;当铁粉过量系数增加至 3.0 倍时,除铜砷后液含铜、砷分别为 0.01 g/L、0.15 g/L,除铜率为 99.58%,除砷率为 88.19%。上述结果表明,仅加入铁粉砷沉降不彻底,砷会随着工艺流程进入下一道工序,影响后续生产;而且在含砷较高溶液中加入过量铁粉,会产生使溴化汞试纸变黄(砷斑法检测砷,砷化氢与溴化汞反应生成黄色至黑色化合物)的砷化氢剧毒气体,存在巨大安全风险。

### 2.2 铁粉过量系数 1.5 倍,铜渣加入量对铜、砷去除率的影响

固定试验条件:反应温度 80 ℃,反应时间 1 h;在铁粉过量系数 1.5 倍的情况下,考察铜渣加入量对铜、砷去除率的影响,结果见图 2。

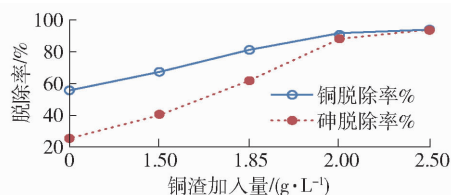


图 2 铁粉过量系数 1.5 倍条件下铜渣加入量对铜、砷去除率的影响

Fig. 2 The effect of copper slag addition on the removal rate of copper and arsenic under the condition of iron powder excess coefficient of 1.5 times

由图 2 可知,当铁粉过量系数为 1.5 倍时,加入铜渣可提高铜、砷去除率。不加入铜渣,除铜砷后液含铜、砷分别为 0.57 g/L、0.74 g/L,铜、砷去除率仅为 57.14%、26.73%;加入 1.5 g/L 铜渣后,除铜砷后液含铜、砷分别为 0.41 g/L、0.56 g/L,铜、砷去除率增加至 68.85%、41.96%;当铜渣加入量增加至 2.00 g/L 时,除铜砷后液含铜、砷分别为 0.09 g/L、0.13 g/L,除铜、砷效率可达 92.35%、89.85%。上述结果表明,铁粉过量系数一定时,增加铜渣加入量,可有效提升铜、砷去除率,且试验中未发现溴化汞试纸变黄情况。

### 2.3 铜渣加入量 2.00 g/L,铁粉加入量对铜、砷去除率的影响

固定试验条件:反应温度 80 ℃,反应时间 1 h;在铜渣加入量为 2.00 g/L 的条件下,考察铁粉过量系数对铜、砷去除率的影响,结果见图 3。

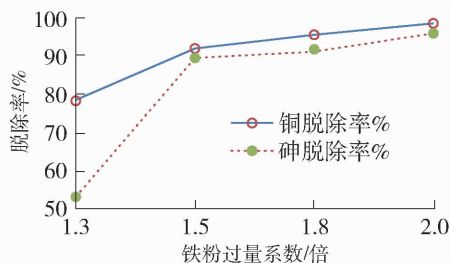


图3 铜渣加入量 2.00 g/L 条件下铁粉过量系数对铜、砷去除率的影响

Fig. 3 The effect of iron powder excess coefficient on the removal rate of copper and arsenic under the condition of copper slag addition amount of 2.00 g/L

由图3可知,当铜渣加入量 2.00 g/L 时,增加铁粉用量可提高铜、砷去除率;当铁粉过量系数为 1.3 倍时,除铜砷后液含铜、砷分别为 0.28 g/L、0.45 g/L,铜、砷去除率分别为 78.56%、53.25%;当铁粉过量系数增加至 1.5 倍时,除铜砷后液含铜、砷分别为 0.09 g/L、0.13 g/L,铜、砷去除率增加至 92.35%、89.85%;继续增加铁粉用量,铜、砷去除率持续增加,当铁粉用量增加至 2.0 倍时,除铜砷后液含铜砷分别为 0.01 g/L、0.05 g/L,铜砷去除率增加至 98.98%、96.36%。

#### 2.4 反应时间、温度、搅拌转速等的影响

试验还考察了反应时间、反应温度、搅拌转速、除铜砷前液 pH 值、除铜砷前液锌(铜)含量等对铜、砷脱除率的影响,结果表明,沉铜砷影响较大的因素仅有铁粉加入量及铜渣加入量,其余因素影响均较小。

#### 2.5 验证试验

取 1 L 含铜砷酸性溶液,在较佳试验条件下进行验证试验,反应温度 80 ℃、反应时间 1 h、铁粉过量系数为 1.5 倍、铜渣加入量为 2 g/L,试验结束后进行过滤、洗涤,滤渣物相分析、成分分析结果分别见表 3、表 4,滤液成分分析结果见表 5。

沉铜渣物相分析结果表明渣中形成的铜砷化合物为  $\text{Cu}_3\text{As}$ ,符合反应(5)。

表3 滤渣物相分析

Table 3 Phase analysis of filter residue %

| 物相 | $\text{Cu}_3\text{As}$ | $\text{Cu}_2\text{O}$ | Cu  | $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ | 其他  |
|----|------------------------|-----------------------|-----|---------------------------|-----|
| 含量 | 82                     | 5.5                   | 3.2 | 7.8                       | 1.5 |

表4 滤渣成分分析

Table 4 Composition analysis of filter residue

| 成分 | Cu    | As    | Zn   | In *  | Fe   |
|----|-------|-------|------|-------|------|
| 含量 | 51.06 | 20.42 | 1.21 | 160.3 | 1.17 |

注: \* 元素单位为 g/t。

表5 滤液成分分析

Table 5 Components analysis of filtrate g/L

| 成分 | $\text{H}_2\text{SO}_4$ | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{Fe}^{2+}$ | Cu   | As   | In   |
|----|-------------------------|------------------|------------------|------|------|------|
| 含量 | 32.5                    | 0                | 42.3             | 0.01 | 0.05 | 0.12 |

通过补入铜渣使得除铜砷前液  $n_{\text{Cu}}:n_{\text{As}} \leq 3:1$  的溶液中的砷能够彻底沉降下来,沉铜砷后液中铜、砷含量均较低,满足后续工艺要求。沉铜渣含铜 50% 以上,可当做炼铜原料出售。

通过补入铜渣,沉砷不发生反应(1),则不需要把铜渣进行氧化浸出,减少了氧化剂用量,且减少置换氧化浸出后铜的铁粉用量,节约生产成本。

中上清锌粉置换所产生铜渣不含砷,作为铜冶炼原料销售时计价系数较沉铜砷所产生的沉铜渣高 5%,但该铜渣在溶液含砷较高时补入系统,可降低铁粉耗量 50%,产出计价系数 70% 的铜砷渣进行销售,极大降低了生产成本,且不产生新的渣料。

### 3 结论

针对企业在湿法炼锌过程中的除铜砷问题,根据已有文献中铜砷物质的量比与砷脱除率的关系,考察了铁粉加入量、铜渣加入量等因素对铜、砷脱除率的影响,得到以下结论。

1) 在  $\text{Fe}-\text{As}(\text{III})-\text{H}_2\text{O}$  体系中加入 Cu、 $\text{Cu}_2\text{O}$  或者过量的铁粉均能有效沉淀 Cu、As;在不补入铜的情况下提高铁粉用量,按照铁粉置换 Cu、As 及还原  $\text{Fe}^{3+}$  的总量计算,铁粉用量需达到仅置换 Cu 及还原  $\text{Fe}^{3+}$  的 3.0 倍才能有效脱砷。

2) 铜渣能够提供含铜砷酸性溶液沉铜、砷所需要的 Cu 及  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,能明显提升铜、砷脱除率。若湿法炼锌采用赤铁矿除铁工艺,当原液中  $n_{\text{Cu}}:n_{\text{As}} \geq 3:1$  时,可直接进行铁粉沉铜;当原液中  $n_{\text{Cu}}:n_{\text{As}} \leq 3:1$  时,添加铜渣除砷是更加经济且行之有效的方法。

3) 铜渣加入量为 2 g/L、铁粉过量系数为 1.5 倍时,铜、砷沉降率均达到 90% 左右,沉铜渣中铜、砷

符合  $\text{Cu}_3\text{As}$  中  $n_{\text{Cu}}:n_{\text{As}}=3:1$  的比例; 不加入铜渣, 增加铁粉用量也能有效降低含铜砷酸性溶液中的 As, 当铁粉过量系数为 3.0 倍时, 铜沉降率大于 97%、砷沉降率大于 87%。

当含铜砷酸性溶液中的  $n_{\text{Cu}}:n_{\text{As}}\leq 3:1$  时, 加入适量的铜渣可以减少铁粉的用量, 降低生产成本, 而且不产生新的渣料, 实现了赤铁矿工艺中高砷矿的经济高效处理, 该方法对同类企业具有参考价值。

### [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.  
MEI Guanggui. Zinc hydrometallurgy [M]. Changsha: Central South University Press, 2001: 197–275.
- [2] 郑宇, 邓志敢, 樊光, 等. 铁粉还原法沉淀  $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{As}(\text{III})$  的反应行为 [J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(6): 1298–1307.  
ZHENG Yu, DENG Zhigan, FAN Guang, et al. Reaction behavior of precipitation of  $\text{Cu}(\text{II})$  and  $\text{As}(\text{III})$  by metallic iron [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(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.  
YU Lingfei, ZHU Beiping, CHEN Gang. Physicochemical analysis of iron removal by hematite process in zinc hydrometallurgical production [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(9): 19–22.
- [4] 曾涛, 邓志敢, 张帆, 等. 采用锌冶炼窑渣处理污酸回收铜铁技术 [J]. 有色金属工程, 2020(7): 61–68.  
ZENG Tao, DENG Zhigan, ZHANG Fan, et al. Recovery of copper and iron from zinc waste slag by waste acid [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020(7): 61–68.
- [5] 刘志宏, 潘庆琳, 刘智勇, 等.  $\text{As}(\text{III})$  在酸性水溶液中与金属铁的反应行为 [J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(10): 2945–2952.  
LIU Zhihong, PAN Qinglin, LIU Zhiyong, et al. Reactive behaviors between  $\text{As}(\text{III})$  and metallic iron in acidic aqueous

- solution [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(10): 2945–2952.
- [6] 吴臣, 王建刚, 朱毅睿, 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, 17(7): 1092–1095.  
WU Chen, WANG Jiangang, ZHU Yi, et al. A study and industry application of classical Fe-Cu replacement reaction [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1996, 17(7): 1092–1095.
- [7] 郑帅飞, 宋卫锋, 何如民, 等. 酸性废水中  $\text{As}(\text{III})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$  与铁粉的反应行为 [J]. 矿冶工程, 2020, 4(2): 94–97.  
ZHENG Shuaifei, SONG Weifeng, HE Rumin, et al. Reaction behavior of  $\text{As}(\text{III})$  and  $\text{Cu}(\text{II})$  in acid effluent with iron powder [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020, 4(2): 94–97.
- [8] 朱洪涛, 王军. 铁屑在重金属废水处理中的应用 [J]. 工业安全与环保, 2005(8): 6–8.  
ZHU Hongtao, WANG Jun. Application of iron chip in treatment of wastewater containing heavy metals [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2005(8): 6–8.
- [9] 谢学军, 吕珂, 晏敏, 等. 铜水体系电位-pH 图与发电机内冷水 pH 调节防腐 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(3): 162–163.  
XIE Xuejun, LYU Ke, YAN Min, et al. Potential-pH chart for copper-water system and controlling pH of internal cooling water to prevent generator from corrosion [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2007, 19(3): 162–163.
- [10] 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, 11(3): 510–513.  
CHEN Baizhen, TANG Renheng, GONG Zhuqing, et al. Thermodynamic analysis of copper arsenate preparation process [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 510–513.
- [11] 黄家全, 马永鹏, 徐斌, 等. 铜冶炼白烟尘综合回收研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(3): 17–22.  
HUANG Jiaquan, MA Yongpeng, XU Bin, et al. Study on comprehensive recovery of copper smelting dust [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(3): 17–22.

## Experiment on removal of copper and arsenic from acid solution containing copper and arsenic by iron powder and copper residuum

PAN Hui, ZHU Beiping, LIU Hongzhang, LU Kaichen, XIONG Yiqi

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

**Abstract:** In the process of zinc hydrometallurgy, iron powder replacement method is often used to remove copper and arsenic from acid solution containing copper arsenic. However, this method requires  $n_{\text{Cu}}:n_{\text{As}}\geq 3:1$  in the solution to ensure the complete settlement of As. In the normal zinc hydrometallurgy,  $n_{\text{Cu}}:n_{\text{As}}\geq 3:1$  in acidic solution containing copper and arsenic, the As deposition is not complete, and it is easy to produce toxic and harmful gases of hydrogen arsenide. A smelting enterprise produces copper residuum as by-product, containing 55% ~ 60% copper, in the zinc smelting process. A method of adding copper residuum in the iron powder

replacement process was proposed and verified by experiments. The results show that when the excess coefficient of iron powder is 1.5 times, without adding copper residuum, the removal rate of copper and arsenic is only 57.14% and 26.73% resp. The removal rate of copper and arsenic can reach 92.35% and 89.85% by adding 2 g/L copper residuum. Under the conditions of better process parameters, reaction time 1 h, temperature 80 °C, copper residuum addition 2 g/L, iron powder excess coefficient 1.5 times, the removal rate of copper and arsenic can reach more than 90%. This method can reduce the consumption of iron powder and reduce the production cost, which provides a reference for zinc smelting enterprises to deal with acidic solution containing copper and arsenic.

**Key words:** zinc hydrometallurgy; acidic solution containing copper and arsenic; iron powder replacement; removal of copper and arsenic; copper residuum; molar ratio of copper to arsenic

## 中铝矿业生产管控中心实现氮氧化物超低排放降成本

近日,中铝矿业生产管控中心蒸发焙烧工序党支部“党组织带党员创效”项目“发挥党建+技术创新合力持续降低氮氧化物排放”项目,经过该党支部的正确引领和广大党员的顽强拼搏,取得可喜成绩,圆满结项。

该项目完成后氮氧化物已降至 50 毫克每标准立方米烟气,达到环保 A 级企业排放标准。其中,该党支部为完成创效目标研发的焙烧炉“多级小流量分层”燃烧优化,实现氮氧化物排放 $\leq 50$  毫克技术,荣获全国机械冶金建材职工技术创新成果奖三等奖。

由于之前中铝矿业焙烧炉氮氧化物排放达 100 毫克每立方米左右,存在排放超标风险,按照环保 A 类企业要求,氮氧化物排放需控制在 50 毫克每立方米。但是降低氮氧化物排放量会大大增加企业运营成本。

2023 年初,中铝矿业生产管控中心蒸发焙烧工序党支部持续推动党建工作和生产经营工作的深度融合,了解情况后第一时间介入生产,将降低氮氧化物攻关项目列为党组织带党员创效项目,并成立了降低氮氧化物攻关团队,持续开展攻关工作。

为了降低氮氧化物、同步降低天然气耗,该团队深入现场调查研究,多方查找资料,经过分析,发现焙烧炉内氮氧化物主要是热力型氮氧化物,而控制热力型氮氧化物的关键参数是炉膛温度,故合理优化燃料与助燃空气的混合过程,使得炉膛温度更加均匀,避免局部高温的出现是燃气低氮燃烧的关键。

找到原因后,该团队积极与广西华昇同行和相关科研单位沟通,抓住焙烧炉停炉的有利时机,对焙烧炉中心筒测算后适当加长,提高旋风收尘的分离效果;对预热冷却系统 CO1、CO2 旋风筒中心筒进行贴补,提高换热效率,并将 V19 天然气调节阀由气动改为电动,实现天然气流量精准调控,降低主炉温度波动范围,减少了因天然气流量波动对氮氧化物排放产生的影响,同时降低天然气消耗。

为了更好地实现焙烧炉多级小流量分层燃烧优化,攻关团队利用原煤气枪孔增加了天然气枪,并且由 4 根增加为 8 根;并根据焙烧炉现有工况,将设计的喷嘴采用短焰燃烧、充分扩散技术。

经过一系列技术改造,截至目前,中铝矿业生产管控中心焙烧炉主炉温度显著降低,较好地实现了焙烧炉“多级小流量分层”燃烧优化技术,既实现了氮氧化物排放 $\leq 50$  毫克的目标,又大幅降低了天然气消耗,综合计算每年节约费用约 499.56 万元。

(资料来源:中国有色金属报)