

综合利用与环保

引文格式:王永辉,李晓恒,崔育涛,等. 铝粉还原污酸中砷新工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(3):95-100.

WANG Yonghui, LI Xiaoheng, CUI Yutao, et al. A new process of arsenic removal from acidic wastewater by aluminum powder[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(3):95-100.

铝粉还原污酸中砷新工艺研究

王永辉¹, 李晓恒^{2,3,4}, 崔育涛^{2,3,4}, 田静^{2,3,4}, 王亭圆^{2,3,4}

- (1. 三门峡职业技术学院, 河南 三门峡 472000; 2. 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南 三门峡 472000;
3. 河南省黄金资源综合利用工程技术研究中心, 河南 三门峡 472000;
4. 河南中原黄金冶炼厂有限责任公司, 河南 三门峡 472000)

[摘要] 由于硫化精矿中砷含量越来越高,致使烟气处理过程产生的污酸中砷含量也越来越高,同时污酸中含有铜、铁等有价金属。目前污酸除砷方法多以除砷为目的,形成的含砷渣属于危废,还需要二次处理。本研究研发了还原除砷新工艺,首先向污酸中加入硫化砷渣进行脱铜预处理并回收铜,然后用铝粉还原脱铜后液中的砷回收砷,最后向脱砷液中加入硫酸钾回收铝,还原后液回收还原剂后采用两段中和法处理。试验研究表明,在加入铜离子摩尔量1.1倍的硫化砷渣、反应温度85℃、反应时间3h的条件下,污酸中的铜含量由2000 mg/L降至196 mg/L,硫化铜渣返熔炼配料系统;在还原温度70℃、还原时间2h,还原剂用量1.8倍的条件下,砷的还原率大于96%,还原后液中的砷含量低于300 mg/L,得到的砷渣品位大于95%,可用于后续制备高品位单质砷;在硫酸钾用量1.1倍、反应温度常温、反应时间2h的条件下,溶液含铝3.6 g/L,得到的明矾可达到《工业硫酸铝钾》(HG/T2565—2007)一等品标准。该方法除砷效果好,且能将污酸中的砷转变为具有经济价值的砷产品,还不会产生硫化氢气体,具有应用推广价值。

[关键词] 铜冶炼; 污酸; 除砷; 铝粉还原; 含砷渣; 单质砷; 脱铜; 沉铝

[中图分类号] TF811; X758 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2023)03-0095-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.03.012

0 引言

有色冶炼行业的原料主要为硫化精矿,随着原料市场的紧缺,硫化精矿含杂质越来越高,特别是含砷量也越来越多,砷在硫化精矿中主要以硫化物和

氧化物的形式存在,在火法冶炼过程中,主要以氧化物的形态挥发进入冶炼烟气,部分进入渣相。烟气在收尘过程中,部分砷会直接经冷凝产出三氧化二砷,其余的砷在制酸过程中经洗涤进入污酸中,该污酸除含有大量的砷和硫酸外,还含有少量的铜、铁、锌、氟、氯等元素,成分较为复杂。

国内外对于此类污酸的处理方法研究较多,主要有化学沉淀法、离子交换法、膜分离法、吸附法、萃取法、微生物法以及光的催化氧化等,其中技术成熟、应用广泛的为化学沉淀法中的中和沉淀法与硫化沉淀法^[1],中和沉淀法是利用石灰石与污酸中的砷酸根反应生成砷酸钙、亚砷酸钙等沉淀,然后过滤除杂,该法

[收稿日期] 2023-12-10

[第一作者] 王永辉(1980—),男,硕士研究生,讲师,任职于河南科技大学应用工程学院和三门峡职业技术学院。

[通信作者] 崔育涛(1993—),男,甘肃白银人,大学本科,中级工程师,主要从事有色金属冶炼工作。

[基金项目] 2022年国家重点研发计划(2022YFC2904205)。

操作简单,易于实施,但是生成的含砷危废渣量大,堆存困难,仍需二次处理;硫化沉淀法是基于溶度积原理,向污酸中加入硫化剂,使得硫离子与砷等重金属离子结合,生成硫化砷等硫化物沉淀,该法处理速度快、沉砷效果好,但是成本较高,而且会生成大量的硫化氢气体,操作环境差,得到的硫化砷渣为危险固废^[2-5]。以上两种常用方法都可以达到除砷的效果,但是砷、铜、铁等最终以危险固废的方式损失掉,不符合资源综合利用以及环境保护的原则。除以上两种传统处理方法外,报道较多的为氯化亚锡还原,此法虽然可行,但是氯化亚锡的价格非常昂贵,未来可实现工业化应用的可能性不大;对于金属还原砷,相关报道很少,李梦醒等^[6]讨论了纳米铁还原砷的可行性,但其最终得到的砷渣中铁占比达50%以上,砷占比仅为10%左右,与本文得出结果一致,此渣后续的处理仍然是一大问题。

鉴于目前有色冶炼行业污酸处理现状,笔者对于金属还原除砷法进行了详细研究,处理污酸中砷的同时,还可得到含砷95%以上的高砷渣,可用于后续制备高纯砷。整个工艺过程不会产生硫化氢等有毒有害气体,有利于环境保护及员工身心健康,经济、社会及环境效益显著。

1 试验原料及试验原理

1.1 试验原料

以某铜冶炼厂污酸为试验原料,某一时间段污酸的代表性主要成分见表1。污酸中的砷主要以砷酸以及亚砷酸的形式存在,砷含量为8~12 g/L,酸度为100~150 g/L,除此之外,还含有铜、铁、锌等杂质元素。在冶炼过程中污酸的成分随着矿物原料等因素的变化而在一定范围内变动。试验工艺流程如图1所示。

表1 污酸成分

Table 1 Constituents of waste acid mg/L

元素	As	Cu	Zn	Fe	酸度
含量	9 220	2 000	314.9	220	125 000

1.2 试验原理

1.2.1 污酸脱铜

采用危险固废硫化砷渣作为脱铜剂,将铜以硫化铜沉淀形式除去,硫化铜返回熔炼配料系统回收铜。反应主要原理见式(1)。

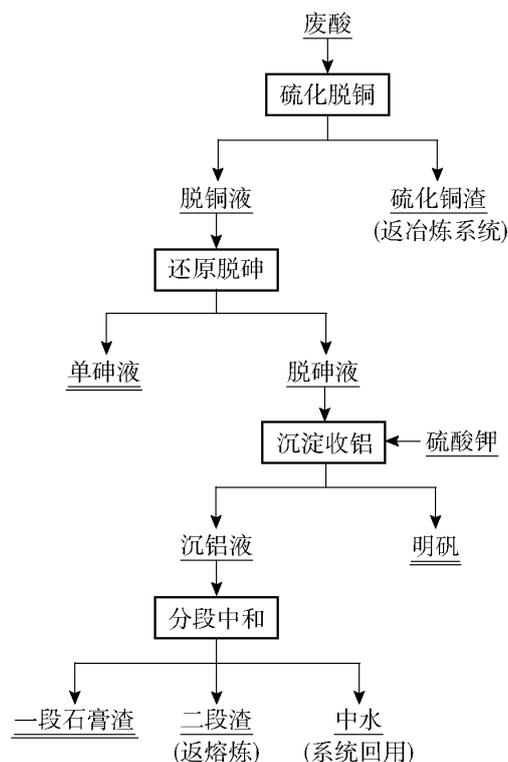


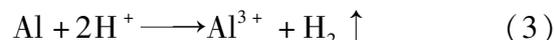
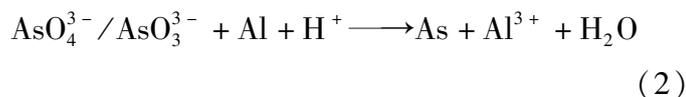
图1 铜冶炼污酸除砷新工艺流程图

Fig. 1 New process flow chart of arsenic removal from copper smelting waste acid



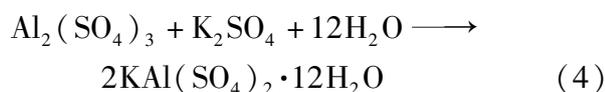
1.2.2 还原除砷

污酸脱铜后,砷主要以砷酸(H_3AsO_4)和亚砷酸(H_3AsO_3)的形式存在^[7],采用金属还原剂铝将其由 As^{3+} 、 As^{5+} 还原为As,即单质砷。涉及的主要反应见式(2)~(3)。



1.2.3 沉淀收铝

采用还原剂还原溶液中的砷后,脱砷后液的主要成分为硫酸铝及硫酸,其他元素含量已经很低,采用硫酸钾制备明矾工艺回收其中的铝。反应原理见式(4)。



对于沉铝后液,采用传统两段中和法处理。

2 试验结果与讨论

2.1 污酸脱铜

参考目前生产流程沉铜工艺的指标,向污酸中

加入铜离子摩尔量 1.1 倍的硫化砷渣,于 85 ℃ 下反应 3 h,过滤后得到沉铜后液和硫化铜渣,硫化铜渣返熔炼配料系统。沉铜后液多元素分析结果见表 2。

表 2 沉铜后液成分

Table 2 Liquid composition after copper

precipitation					mg/L
元素	As	Cu	Zn	Fe	酸度
含量	10 225	196	326.3	198	128 000

由表 2 可以看出,采用硫化砷渣除去污酸的铜,溶液中的铜由 2 000 mg/L 降至 196 mg/L,由于加入

的硫化砷渣为湿渣,带有一定的水分及硫酸,溶液砷浓度和酸度有一定程度的增大,其他元素含量变化不大。

2.2 还原除砷

污酸脱铜后,采用金属还原法回收污酸中的砷元素,对影响还原效果的各个还原条件进行了单因素试验,主要考察还原剂类型、还原温度、还原时间以及还原剂用量的影响。

2.2.1 还原剂选型试验

为了找到合适的还原剂,分别进行了气态、液态、固态等不同类型的多种还原剂探索试验,结果见表 3。

表 3 还原剂选型探索试验结果

Table 3 Exploration test results of reducing agent selection

序号	还原剂名称	反应条件	As 还原率/%	As 损失率/%	砷渣品位/% As
1	锌	20 ℃、2.8 倍锌、4 h	90	30 ~ 40	94.08
2	铁粉(磨浸)	85 ℃、2 倍铁、磨浸 4 h	99	0	67.06
3	铝粉	60 ℃、2.0 倍铝、5 h	96	1 ~ 2	94.69
4	镉粉	60 ℃、2.0 倍镉、5 h	96	1 ~ 2	95.03
5	次亚磷酸钠	85 ℃、2.0 倍亚钠、4 h	7.65	0	93.32
6	H ₂	200 ℃、1.4 MPa、5 h	65	0	88.38
7	SO ₂	200 ℃、2.0 MPa、5 h	0	0	—
8	SO ₂ + H ₂	240 ℃、4.0 MPa、5 h	5	0	8.48
9	水合肼	60 ℃、5.0 倍水合肼、6 h	0	0	—
10	草酸	60 ℃、5.0 倍草酸、6 h	0	0	—
11	甲醛	60 ℃、5.0 倍甲醛、6 h	0	0	—

由表 3 可知,气体还原剂氢气、二氧化硫及二者的混合物对砷的还原效果有限,氢气对砷的还原率最高仅为 65%,而且需在高温高压下进行。

水合肼、草酸、甲醛等液体还原剂无法还原砷。

固态还原剂中,锌粉还原时,砷还原率大于 90%,但反应剧烈,有砷化氢生成,砷的损失较大,约为 30% ~ 40%,而且由于废酸酸度较高,部分锌粉与酸反应,导致锌粉用量较大;铁粉还原时,需在磨浸条件下进行,反应时间较长,且对铁粉的品质要求较高,得到的砷渣中含有部分铁,导致砷渣品位较低;次亚磷酸钠对砷的还原效果较差;镉粉和铝粉还原时,还原效果较好,砷的损失率很小,而且砷渣品位也较高,相对铝粉来说,镉粉价格较高,因此,综合考虑还原效果、生产环境及生产成本,最终选择铝粉作为砷的还原剂。

2.2.2 铝粉用量试验

控制还原温度 80 ℃、还原时间 5 h,向脱铜后液

中加入不等量的铝粉,考察铝粉加入量对砷还原率的影响,结果见图 2。

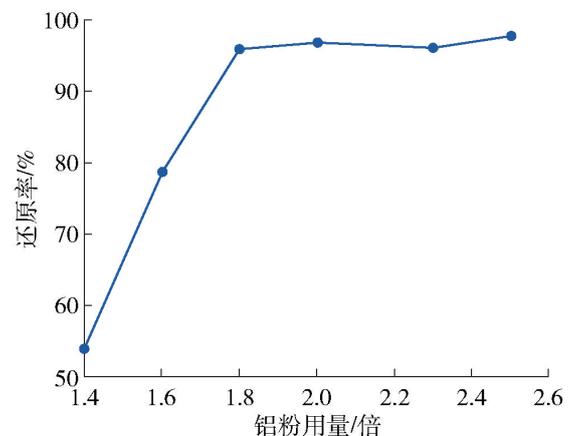


图 2 铝粉用量试验结果

Fig. 2 Aluminum powder dosage test results

从图 2 可以看出,在相同的反应时间和温度下,随着还原剂铝粉用量的增加,砷的还原率逐渐提高,当铝粉用量为溶液中砷理论量的 1.8 倍时,还原后

液中砷浓度小于 0.5 g/L, 砷还原率为 95.85%; 继续增加铝粉的用量, 虽然一定程度上可以提高砷的还原率, 但从节约成本出发, 选择还原剂铝粉用量为脱铜后液中砷理论量的 1.8 倍较合适。

2.2.3 还原温度影响

向脱铜后液中加入砷理论量的 1.8 倍的铝粉, 控制还原时间 5 h, 考察不同的反应温度对砷还原率的影响, 结果见图 3。

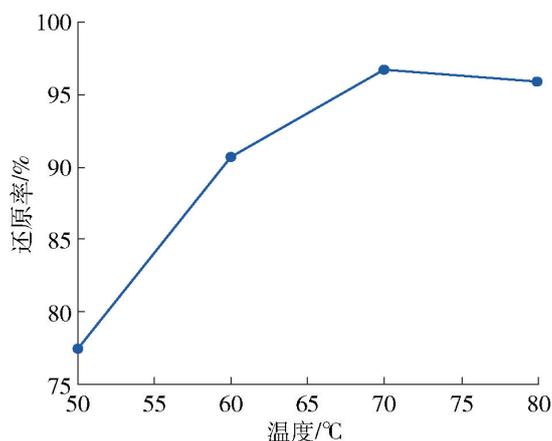


图 3 还原温度试验结果

Fig. 3 Reduction temperature test results

从图 3 可以看出, 随着还原温度的升高, 砷的还原率不断提高, 当温度达到 70 °C 时, 砷的还原率达到 96.72%, 还原后液中砷浓度为 302 mg/L, 该砷浓度已满足后续工艺要求。因此选择还原温度 70 °C 即可。

2.2.4 还原时间影响

控制还原温度 70 °C, 向脱铜后液中加入砷理论量 1.8 倍的铝粉, 间隔相同时间取样分析溶液中的砷浓度, 考察不同还原时间对砷还原率的影响, 结果见图 4。

从图 4 可以看出, 随着还原时间的延长, 砷的还原率逐渐提高, 当还原时间达到 2 h 时, 溶液中的大部分砷已经被还原, 砷的还原率达到 96.24%, 此时还原后液中砷浓度为 342 mg/L, 继续延长还原时间, 可进一步降低溶液中的砷浓度, 但意义不大。因此选择还原时间为 2 h。

2.3 沉淀收铝

向还原后液中加入硫酸钾回收其中的铝, 经试验发现, 当硫酸钾用量为 1.1 倍、反应温度常温、反应时间 2 h 的条件下, 即可达到理想的沉铝效果。反应结束后测得溶液含铝 3.6 g/L, 查表可知, 明矾在 20 °C 时的溶解度为 5.9 g, 折算为铝含量为

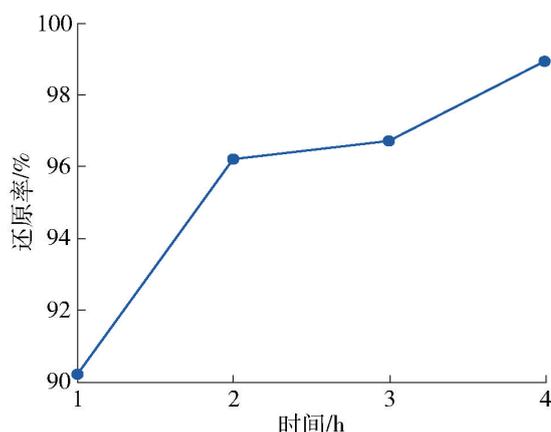


图 4 还原时间试验结果

Fig. 4 Reduction time test results

3.4 g/L, 试验数据基本与明矾在常温时的溶解度相吻合, 明矾溶解度见表 4。

表 4 体系中各盐的溶解度数据

Table 4 Solubility data of each salt in the system

温度/ °C	溶解度				
	钾明矾 KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	氯化钾 KCl	硫酸钾 K ₂ SO ₄	六水合 氯化铝 AlCl ₃ · 6H ₂ O	十八水合 硫酸铝 Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O
0	3	28	7.4	43.8	31.2
10	4	31.2	10.2	44.9	33.8
20	5.9	34.4	11.1	45.9	36.4
30	8.4	37.4	13	46.6	40.4
40	11.7	40.3	14.8	47.3	45.7
50	17	42.8	16.6	—	52.2
60	24.8	45.8	18.2	48.4	—
70	40	48.1	19.8	—	66.2
80	71	51.1	21.4	48.6	73.1
90	109	54	22.4	—	86.8
100	154	56	24.1	49	89

回收得到的明矾成分检测结果见表 5。

由检测结果可知: 试验得到的明矾符合《工业硫酸铝钾》(HG/T2565—2007) 一等品标准。

对于沉铝后液的处理, 采用传统两段中和法处理, 本文不再详细展开。

2.4 验证试验

考虑到实际生产过程污酸中砷含量是不断变化的, 为了验证方案的适应性, 取不同时间段砷含量不同的污酸进行试验, 主要考察铝粉还原砷的效果。试验条件为: 量取脱铜后液 4.5 L, 控制还原温度 70 °C, 加入理论量 1.8 倍的铝粉, 还原时间 2 h。结

表5 明矾多元素分析结果

Table 5 Results of multi-element analysis of alum

标准	级别	硫酸铝钾	As	Pb	Fe	水不溶物	水分
HGT2565—2007 工业硫酸铝钾	优等品	≥99.2	≤0.000 2	≤0.002	≤0.01	≤0.2	≤1.0
	一等品	≥98.6	≤0.000 5	≤0.002	≤0.01	≤0.4	≤1.5
	合格品	≥97.6	≤0.001	≤0.005	≤0.05	≤0.6	≤2.0
—	试验产品	99.03	>0.000 1	<0.002	<0.002	0.005	0.8

果见表6~9。

表6 污酸成分

Table 6 Constituents of waste acid mg/L

编号	As	Cu	Zn	Fe	酸度
1 [#]	9 830	2 010	332.6	209	122 000
2 [#]	10 325	1 860	401.8	198	119 000

表7 沉铜后液成分

Table 7 Liquid composition after copper precipitation mg/L

编号	As	Cu	Zn	Fe	酸度
1 [#]	10 254	162	209.6	185	127 000
2 [#]	10 556	101	396.2	159	121 000

表8 还原后液成分

Table 8 Liquid composition after reduction mg/L

编号	As	Cu	Zn	Fe	酸度
1 [#]	98.4	196	308.3	177.1	103 000
2 [#]	136.8	89	195.6	158.5	99 000

从表8可以看出,砷含量不同的两组验证试验结果基本一致,砷的还原率分别为99.2%、98.6%,还原后液含砷分别为98.4 mg/L、136.8 mg/L,各指标参数达到了预期效果。

试验制备的砷渣成分检测结果见表9。

表9 砷渣成分

Table 9 Arsenic slag composition %

编号	As	Al	Bi	Ce	Na	S
1 [#]	97.6	0.67	<0.01	<0.01	0.020	0.008
2 [#]	98.3	0.56	<0.01	<0.01	0.022	0.007

由检测结果可知:还原得到的砷渣中除含有少量铝外,其余杂质元素含量均比较低,此砷渣目前可安全堆存,待后期砷下游市场需求旺盛后,再进行下一步精制提纯即可。

3 结论

针对目前有色冶炼行业污酸处理操作环境差、砷资源浪费的现状,本文进行了金属铝还原除砷新工艺的研究,达到改善生产环境,将砷资源进行回收的目的。

1) 新工艺流程:采用硫化砷渣除去污酸中的铜,沉铜渣返熔炼配料系统;用铝粉还原沉铜后液中的砷,砷渣可用于制备高纯砷;采用硫酸钾回收还原后液中的铝;回收铝后的溶液按照传统两段中和法进行处理。

2) 在加入铜离子摩尔量1.1倍的硫化砷渣、反应温度85℃、反应时间3h的条件下,污酸中的铜含量由2000 mg/L降至196 mg/L,硫化铜渣返熔炼配料系统。

3) 在还原温度70℃、还原时间2h,还原剂用量1.8倍的条件下,砷的还原率大于96%,还原后液中的砷含量低于300 mg/L,得到的砷渣品位大于95%,可用于后续制备高品位单质砷。

4) 在硫酸钾用量1.1倍、反应温度常温、反应时间2h的条件下,溶液含铝3.6 g/L,得到的明矾可达到《工业硫酸铝钾》(HG/T2565—2007)一等品标准。

5) 本文新工艺处理污酸中的砷效果好、砷回收率高,相对于传统处理工艺,不会产生硫化氢气体,有利于环境保护及员工身心健康,同时将污酸中的砷转变为具有经济价值的砷产品,实现了砷的回收利用,具有应用推广价值。

[参考文献]

- [1] 张候文,杨大锦,代龙果,等.从酸性高浓度含砷溶液中脱砷研究进展[J/OL].湿法冶金:1-12[2024-05-29].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3012.TF.20240516.1416.002.html>.
ZHANG Houwen, YANG Dajin, DAI Longguo, et al. Research progress on removing of arsenic in acidic high-concentration arsenic waste solutions[J]. Hydrometallurgy of China: 1-12[2024-05-29]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3012.TF.20240516.1416.002.html>.

- 20240516.1416.002.html.
- [2] 黄健光,张宝辉,周尚,等. 铜渣用于废酸除砷的试验探索[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(3): 95-99.
HUANG Jianguang, ZHANG Baohui, ZHOU Shang, et al. Experimental exploration on arsenic removal from polluted acid by copper slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(3): 95-99.
- [3] 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.
ZHU Xinsheng. Experimental study on comprehensive utilization of high arsenic copper-bearing waste acid [J]. Sulfuric Acid Industry, 2018(8): 11-13.
- [4] 崔鹏,王海波,王少鹏,等. 铜冶炼污酸分步硫化工艺回收铜的试验研究[J]. 世界有色金属, 2016(10): 89-91.
CUI Peng, WANG Haibo, WANG Shaopeng, et al. Experimental study on recovering copper from copper smelting sulfuric acid wastewater by fractional sulphurization technology [J]. World Nonferrous Metals, 2016(10): 89-91.
- [5] 高志正. 铜冶炼含砷污酸处理工艺的生产实践与改进[J]. 有色冶金节能, 2009, 25(5): 53-55.
GAO Zhizheng. Production and improvement on arsenious content acid treatment in copper smelter[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2009, 25(5): 53-55.
- [6] 李梦醒,潘瑞,徐冰洁,等. 砷的还原热力学及纳米零价铁除砷初步探究[J]. 工业水处理, 2021, 41(4): 37-42, 112.
LI Mengxing, PAN Rui, XU Bingjie, et al. Preliminary study on the reduction thermodynamics of arsenic and removal of arsenic by nano zero-valent iron [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(4): 37-42, 112.
- [7] 李倩,田彦文,郑春宇,等. 从生物氧化提金废液中回收砷的热力学分析及试验[J]. 环境化学, 2011, 30(4): 851-855.
LI Qian, TIAN Yanwen, ZHENG Chunyu, et al. Thermodynamic analysis and experimental study of arsenic recovery from bio-oxidation gold extraction [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(4): 851-855.

A new process of arsenic removal from acidic wastewater by aluminum powder

WANG Yonghui¹, LI Xiaoheng^{2,3,4}, CUI Yutao^{2,3,4}, TIAN Jing^{2,3,4}, WANG Tingyuan^{2,3,4}

(1. Sanmenxia Vocational and Technical College, Sanmenxia 472000, China;

2. Henan Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resources, Sanmenxia 472000, China;

3. Henan Engineering Research Center for Comprehensive Utilization of Gold Resources, Sanmenxia 472000, China;

4. Henan Zhongyuan Gold Smelter Co. Ltd., Sanmenxia 472000, China)

Abstract: As arsenic in the sulfide concentrate is getting higher and higher, the arsenic content in the acidic wastewater produced by the flue gas treatment process is also getting higher and higher, and the acidic wastewater contains valuable metals such as copper and iron. At present, the method of removing arsenic from acidic wastewater is mostly for the purpose of removing arsenic, and the arsenic-containing slag formed belongs to hazardous waste and needs secondary treatment. In this study, a new process of arsenic removal by reduction was developed. Firstly, arsenic sulfide slag was added to the waste acid for copper removal and copper recovery. Then, arsenic in the solution was reduced by aluminum powder to recover arsenic. Finally, potassium sulfate was added to the arsenic removal solution to recover aluminum. After recovering the reducing agent, the final solution was treated by two-stage neutralization method. The following conclusions are obtained through experiments. Under the conditions of adding arsenic sulfide slag with 1.1 times molar amount of copper ion, reaction temperature 85 °C and reaction time 3 h, the copper content in the waste acid decreased from 2 000 mg/L to 196 mg/L, and the copper sulfide slag was returned to the smelting batching system. Under the conditions of reduction temperature of 70 °C, reduction time of 2 h and reducing agent dosage of 1.8 times, the reduction rate of arsenic is more than 96%, the arsenic content in the reduced solution is less than 300 mg/L, and the grade of arsenic slag is more than 95%, which can be used for the subsequent preparation of high-grade elemental arsenic. When the amount of potassium sulfate is 1.1 times, the reaction temperature is room temperature, and the reaction time is 2 h, the solution contains 3.6 g/L aluminum, and the obtained alum can reach the first-class product standard of ‘industrial aluminum potassium sulfate’ (HG/T2565—2007). This method has good arsenic removal effect, and can convert arsenic in waste acid into arsenic products, and will not produce hydrogen sulfide gas, which has application and promotion value.

Key words: copper pyrometallurgy; acidic wastewater; arsenic removal; aluminum powder reduction; arsenic-containing slag; elemental arsenic; copper removal; precipitating alumina