



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114752754 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 15

(21) 申请号 202210447944.8

C01B 17/74 (2006.01)

(22) 申请日 2022.04.26

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区一二一大街文昌路68号

(72) 发明人 徐宝强 史腾腾 杨斌 蒋文龙  
孔令鑫 田阳 熊恒 李一夫  
王飞 杨佳 曲涛 孔祥峰  
查国正 赵晋阳 刘大春

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569  
专利代理师 马丛

(51) Int. Cl.

G22B 1/02 (2006.01)

G22B 15/00 (2006.01)

G22B 7/00 (2006.01)

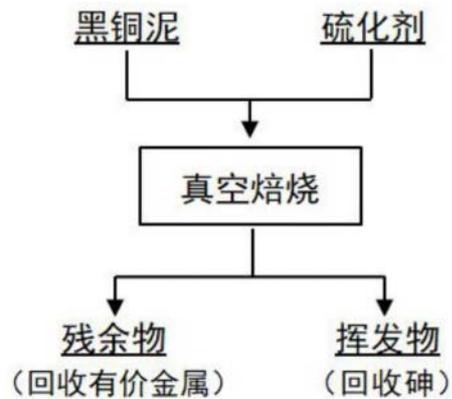
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种从黑铜泥中脱除砷的方法

(57) 摘要

本发明属于火法冶金技术领域,具体涉及一种从黑铜泥中脱除砷的方法。本发明提供的从黑铜泥中脱除砷的方法包括以下步骤:将黑铜泥和硫化剂混合进行焙烧;所述焙烧的压强 $\leq 3000\text{Pa}$ 。本发明通过添加硫化剂,同时利用黑铜泥中各组分间相互反应,在真空条件下进行焙烧以实现砷和其他有价金属的分离。本发明提供的方法工艺简单,环保高效,不产生二氧化碳排放,并且尾气可用于制备硫酸,符合绿色低碳和循环发展的理念。实施例结果表明,利用本发明提供的方法从黑铜泥中脱除砷,砷的脱除率可达到95%以上。



1. 一种从黑铜泥中脱除砷的方法,其特征在于,包括以下步骤:将黑铜泥和硫化剂混合进行焙烧;所述焙烧的压强 $\leq 3000\text{Pa}$ 。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述黑铜泥和硫化剂的质量比为1~10:1。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述硫化剂包括硫磺和黄铁矿中的一种或几种。
4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,当所述硫化剂为黄铁矿时,所述黑铜泥和硫化剂的质量比为1~5:1。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述焙烧的温度为 $450\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ ,所述焙烧的保温时间 $\geq 40\text{min}$ 。
6. 根据权利要求1或5所述的方法,其特征在于,所述焙烧的升温速率为 $10\sim 15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述焙烧后还包括:将焙烧所得物料降温,所述降温的终温 $\leq 150\text{ }^\circ\text{C}$ 。
8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述黑铜泥混合前进行干燥处理;所述干燥处理的温度为 $105\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ ,时间为5~24h。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述黑铜泥的主物相为 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_5\text{As}_2$ 和 $\text{Cu}_3\text{As}$ 。
10. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述干燥处理时黑铜泥的堆放厚度 $< 3\text{cm}$ 。

## 一种从黑铜泥中脱除砷的方法

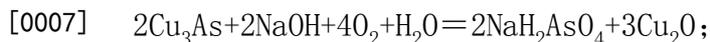
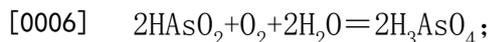
### 技术领域

[0001] 本发明属于火法冶金技术领域,具体涉及一种从黑铜泥中脱除砷的方法。

### 背景技术

[0002] 在粗铜电解精炼过程中,电位与铜接近的杂质元素砷、锑和铋在阳极伴随铜一起溶解进入电解液中,并在阴极上成泥状物析出,即为“黑铜泥”,黑铜泥中砷含量在10%~40%之间,这不仅会严重影响阴极铜的质量,还会对周围环境安全造成威胁。而黑铜泥中铜含量在30%~60%,具有可观的经济价值。

[0003] 针对黑铜泥的处理,传统火法工艺处理黑铜泥存在综合利用率低等问题,如今在企业中应用很少。目前,大多数企业采用外售或直接返回熔炼工序的方式,这并没有从根本上解决含砷固废的危害问题,不符合绿色发展的要求。部分企业采用湿法工艺处理黑铜泥,在酸性或碱性环境下氧化浸出,黑铜泥中的铜分别以铜离子或氧化亚铜的形式进入溶液或浸出渣中,砷则以砷酸根形式进入溶液中,主要反应如下:



[0008] 然后再通过调节浸出液pH值和还原结晶等工序分别得到砷酸铜、三氧化二砷和硫酸铜等产品,具有综合利用率高、原料适应性强和处理规模大等优点,但是存在含砷废水需要进一步处理的问题。

[0009] 有文献报道在氧分压0.3MPa、温度120℃的酸性条件下,通过低温加压氧化浸出黑铜泥,铜和砷的浸出率分别可达99.5%和98.5%,浸出液经浓缩结晶和中和工序得到砷酸铜,并且浸出渣中的锑和铋也可以得到有效富集。还有文献报道了利用碱性浸出的方法对黑铜泥进行处理,通过碱性氧化浸出、苛化、加酸分解和还原结晶得到三氧化二砷,铜以铜单质和氧化亚铜形式留在浸出渣中。但是由于上述两种方法属于湿法工艺,均存在工艺流程长等问题。

### 发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种从黑铜泥中脱除砷的方法,本发明提供的方法不仅工艺简单,流程短,而且砷的脱除率可保持在95%以上,脱除效率高且清洁环保。

[0011] 为了实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0012] 本发明提供了一种从黑铜泥中脱除砷的方法,包括以下步骤:将黑铜泥和硫化剂混合进行焙烧;所述焙烧的压强 $\leq 3000\text{Pa}$ 。

[0013] 优选的,所述黑铜泥和硫化剂的质量比为1~10:1。

[0014] 优选的,所述硫化剂包括硫磺和黄铁矿中的一种或几种。

[0015] 优选的,当所述硫化剂为黄铁矿时,所述黑铜泥和硫化剂的质量比为1~5:1。

- [0016] 优选的,所述焙烧的温度为450~750℃,所述焙烧的保温时间 $\geq$ 40min。
- [0017] 优选的,所述焙烧的升温速率为10~15℃/min。
- [0018] 优选的,所述焙烧后还包括:将焙烧所得物料降温,所述降温的终温 $\leq$ 150℃。
- [0019] 优选的,所述黑铜泥混合前进行干燥处理;所述干燥处理的温度为105~200℃,时间为5~24h。
- [0020] 优选的,所述黑铜泥的主物相为 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_5\text{As}_2$ 和 $\text{Cu}_3\text{As}$ 。
- [0021] 优选的,所述干燥处理时黑铜泥的堆放厚度 $<$ 3cm。
- [0022] 本发明提供了一种从黑铜泥中脱除砷的方法,包括以下步骤:将黑铜泥和硫化剂混合进行焙烧;所述焙烧的压强 $\leq$ 3000Pa。本发明通过添加硫化剂,利用硫与铜离子结合能力更强的化学性质,将砷化铜中的砷置换并与有价金属分离,同时利用黑铜泥中各组元之间相互反应, $\text{Cu}_5\text{As}_2$ 和 $\text{Cu}_3\text{As}$ 与 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解产生的CuO相互反应生成 $\text{As}_2\text{O}_3$ ,起到辅助脱砷的目的,在真空条件下进行焙烧,砷挥发进入低温冷凝区,有价金属在残余物中富集,从而使砷和其他有价金属分离。本发明提供的方法不仅工艺流程简单,流程短,而且效率高,可适用于各种黑铜泥原料,清洁环保不产生二次污染,避免了 $\text{CO}_2$ 温室气体排放和湿法工艺中含砷废水的产生;且作业环境良好,有价金属在残余物中富集,可进一步实现黑铜泥中有价金属的选择性回收和综合利用,残余物中铜主要为硫化亚铜,可以直接返回铜熔炼工序回收,产生的 $\text{SO}_2$ 烟气可以进入制酸系统制成硫酸,符合绿色低碳和循环发展的理念,具有广阔的工业化应用前景。实施例结果表明,利用本发明提供的方法从黑铜泥中脱除砷,砷的脱除率可以达到95%以上,残余物中的砷含量降至2.5%以下。

## 附图说明

- [0023] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。
- [0024] 图1为本发明提供的从黑铜泥中脱除砷的方法的工艺流程图。
- [0025] 图2为本发明实施例所采用的黑铜泥原料的X射线衍射图谱。
- [0026] 图3为本发明实施例3得到的冷凝物的X射线衍射图谱。
- [0027] 图4为本发明实施例3得到的残余物的X射线衍射图谱。

## 具体实施方式

- [0028] 本发明提供了一种从黑铜泥中脱除砷的方法,包括以下步骤:将黑铜泥和硫化剂混合进行焙烧;所述焙烧的压强 $\leq$ 3000Pa。
- [0029] 在本发明中,所述黑铜泥的主物相为 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_5\text{As}_2$ 和 $\text{Cu}_3\text{As}$ ;所述黑铜泥在和硫化剂混合前优选进行干燥处理;所述干燥处理的温度优选为105~200℃,更优选为110~180℃,进一步优选为130~150℃;所述干燥处理的时间优选为5~24h,更优选为8~20h,进一步优选为10~15h;所述干燥处理时黑铜泥的堆放厚度优选为 $<$ 3cm,更优选为0.5~3cm,进一步优选为1~2cm。在本发明的具体实施例中,所采用黑铜泥的成分包括:Cu 30%~40%、As 20%~35%、S 5~8%、Sb 0.5~1.5%、Ni 0.5~1%和Bi 0.2~0.5%。

[0030] 在本发明中,所述硫化剂优选包括硫磺和黄铁矿中的一种或几种;所述黑铜泥和硫化剂的质量比优选为1~10:1,更优选为2~8:1,进一步优选为4~6:1;当所述硫化剂为黄铁矿时,所述黑铜泥和硫化剂的质量比优选为1~5:1,更优选为2~4:1,进一步优选为3~4:1。

[0031] 在本发明中,所述焙烧的压强优选为0.1~3000Pa,更优选为30~2000Pa,进一步优选为100~1000Pa;所述压强的调节方式优选包括:将真空炉连接真空反应系统,然后在真空炉一端通惰性气体,调节真空炉的压强;所述惰性气体优选为氩气;所述焙烧的温度优选为450~750℃,更优选为500~700℃,进一步优选为550~600℃,所述焙烧的保温时间优选为≥40min,更优选为40~240min,进一步优选为60~100min;升温至所述焙烧的温度的升温速率优选为10~15℃/min,更优选为11~14℃/min,进一步优选为12~13℃/min;所述焙烧的装置优选为真空炉;所述焙烧后优选还包括:将焙烧所得物料降温,所述降温的终温优选为≤150℃,更优选为室温~100℃,进一步优选为室温~50℃。本发明通过焙烧,使黑铜泥中的砷化合物和硫化剂反应,转变为沸点较低的砷氧化物及砷硫化物,例如As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和AsS,然后挥发,在反应装置低温区(50~300℃)冷凝,冷凝物主物相为As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,从而与铜、铋和锑等有价金属分离,具体的,所述焙烧中发生的反应主要如下:

[0032] (1)  $2\text{Cu}_3\text{As}+3/2\text{S}_2=3\text{Cu}_2\text{S}+1/2\text{As}_4$ ;

[0033] (2)  $2\text{Cu}_5\text{As}_2+5/2\text{S}_2=5\text{Cu}_2\text{S}+\text{As}_4$ ;

[0034] (3)  $2\text{CuSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}=2\text{CuO}+2\text{SO}_2+\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}$ ;

[0035] (4)  $\text{As}_4+3\text{O}_2=\text{As}_4\text{O}_6$ ;

[0036] (5)  $\text{As}_4\text{O}_6+7\text{S}=4\text{AsS}+3\text{SO}_2$

[0037] (6)  $\text{FeS}_2=\text{FeS}+1/2\text{S}_2$ ;

[0038] (7)  $2\text{Cu}_3\text{As}+12\text{CuO}=9\text{Cu}_2\text{O}+1/2\text{As}_4\text{O}_6$ ;

[0039] (8)  $\text{Cu}_5\text{As}_2+11\text{CuO}=8\text{Cu}_2\text{O}+1/2\text{As}_4\text{O}_6$ ;

[0040] (9)  $2\text{Cu}_2\text{O}+3/2\text{S}_2=2\text{Cu}_2\text{S}+\text{SO}_2$ 。

[0041] 所述铜、铋和锑等有价金属留存在砷挥发后的残余物中,其中,残余物中含量最高的成分为铜,铜的主要存在形式为硫化亚铜,可以直接返回铜熔炼工序回收铜。

[0042] 为了进一步说明本发明,下面结合附图和实施例对本发明提供的从黑铜泥中脱除砷的方法进行详细地描述,但不能将它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0043] 实施例1

[0044] 将黑铜泥在105℃下干燥24h,然后称取干燥后的黑铜泥10g和硫磺3g,混合均匀后置于坩埚中,将坩埚放置于真空炉内,连接好真空反应系统,反应装置一端通氩气,将反应装置内的残余压强调节为7Pa,温度调节为600℃,升温速率控制在10℃/min,保温60min,反应结束后自然冷却,待炉内温度降低至150℃以下时取出坩埚,坩埚中的残余物含砷0.78%,含铜75.27%,失重率为55.62%,砷挥发率达到98.59%。

[0045] 实施例2

[0046] 将黑铜泥在105℃下干燥24h,然后称取干燥后的黑铜泥10g和黄铁矿5g,混合均匀后置于坩埚中,将坩埚置于真空炉内,连接好真空反应系统,将实验装置内的残余压强调节为1Pa,温度调节为600℃,升温速率控制在15℃/min,保温120min,反应结束后自然冷却,待炉内温度降低至150℃以下时取出坩埚,坩埚中的残余物含砷0.78%,含铜46.39%,失重

率为37.47%，砷挥发率达到97.71%。

[0047] 实施例3

[0048] 将黑铜泥在105℃下干燥24h，然后称取干燥后的黑铜泥10g和硫磺3g，混合均匀后置于坩埚中，将坩埚置于真空炉内，连接好真空反应系统，将反应装置内的残余压强调节为0.1Pa，温度调节为500℃，升温速率控制在12℃/min，保温60min，反应结束后自然冷却，待炉内温度降低至150℃以下时取出坩埚，坩埚中的残余物含砷2.20%，含铜74.02%，失重率为54.31%，砷挥发率达到95.91%。

[0049] 实施例4

[0050] 将黑铜泥在150℃下干燥24h，然后称取干燥后的黑铜泥10g和硫磺2g，混合均匀后置于瓷舟中，将瓷舟置于真空炉内，连接好真空反应系统，实验装置一端通氩气，将实验装置内的残余压强调节为30Pa，温度调节为600℃，升温速率控制在12℃/min，保温120min，反应结束后自然冷却，待炉内温度降低至150℃以下时取出坩埚，坩埚中的残余物含砷1.48%，含铜75.77%，失重率为51.50%，砷挥发率达到97.31%。

[0051] 实施例5

[0052] 将黑铜泥在常压、105℃下干燥24h，然后称取干燥后的黑铜泥10g和硫磺3g，混合均匀后置于瓷舟中，将瓷舟置于真空炉内，连接好真空反应系统，实验装置一端通氩气，将实验装置内的压强调节为2000Pa，温度调节为700℃，升温速率控制在14℃/min，保温120min，反应过程中装置内压强波动范围为±1000Pa，反应结束后自然冷却，待炉内温度降低至150℃以下时取出坩埚，坩埚中的残余物含砷0.14%，含铜72.18%，失重率为54.38%，砷挥发率达到99.74%。

[0053] 图1为本发明提供的从黑铜泥中脱除砷的方法的工艺流程图。本发明首先将黑铜泥和硫化剂进行混合，然后在真空条件下进行焙烧，得到挥发物和残余物，再从挥发物中回收砷，从残余物中回收铜等有价金属。

[0054] 利用X射线衍射仪对本发明实施例所采用的黑铜泥原料进行X射线衍射检测，得到图2所示X射线衍射图谱。根据图2可知，本发明所采用的黑铜泥原料的主物相为 $As_2O_3$ 、 $CuSO_4 \cdot H_2O$ 、 $Cu_5As_2$ 和 $Cu_3As$ 。

[0055] 利用X射线衍射仪对本发明实施例3得到的冷凝物和残余物分别进行X射线衍射分析，结果如图3和图4中的X射线衍射图谱所示。根据图3和图4可知，本发明实施例3得到的冷凝物的主要成分为 $As_2O_3$ ，残余物的主要成分为 $Cu_2S$ 、 $Cu_{7.2}S_4$ 和 $Cu_3SbS_3$ ，可见砷和其他有价金属成功得到分离。

[0056] 由以上实施例可知，本发明提供的从黑铜泥中脱除砷的方法不仅工艺流程简单，流程短，而且效率高，砷的脱除率可以达到95%以上，残余物中的砷含量降至2.5%以下，并且不产生二次污染，有价金属在残余物中富集，残余物中的铜主要为硫化亚铜，可以直接返回铜熔炼工序回收。

[0057] 尽管上述实施例对本发明做出了详尽的描述，但它仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部实施例，还可以根据本实施例在不经创造性前提下获得其他实施例，这些实施例都属于本发明保护范围。

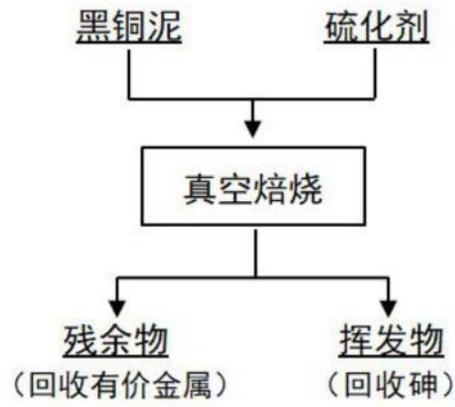


图1

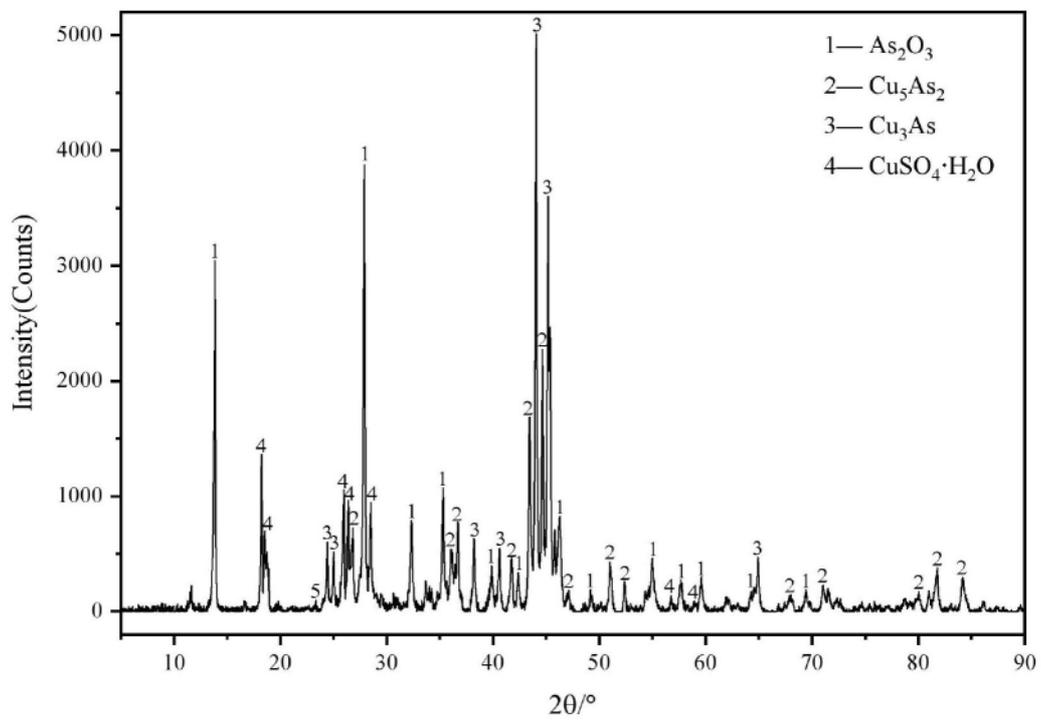


图2

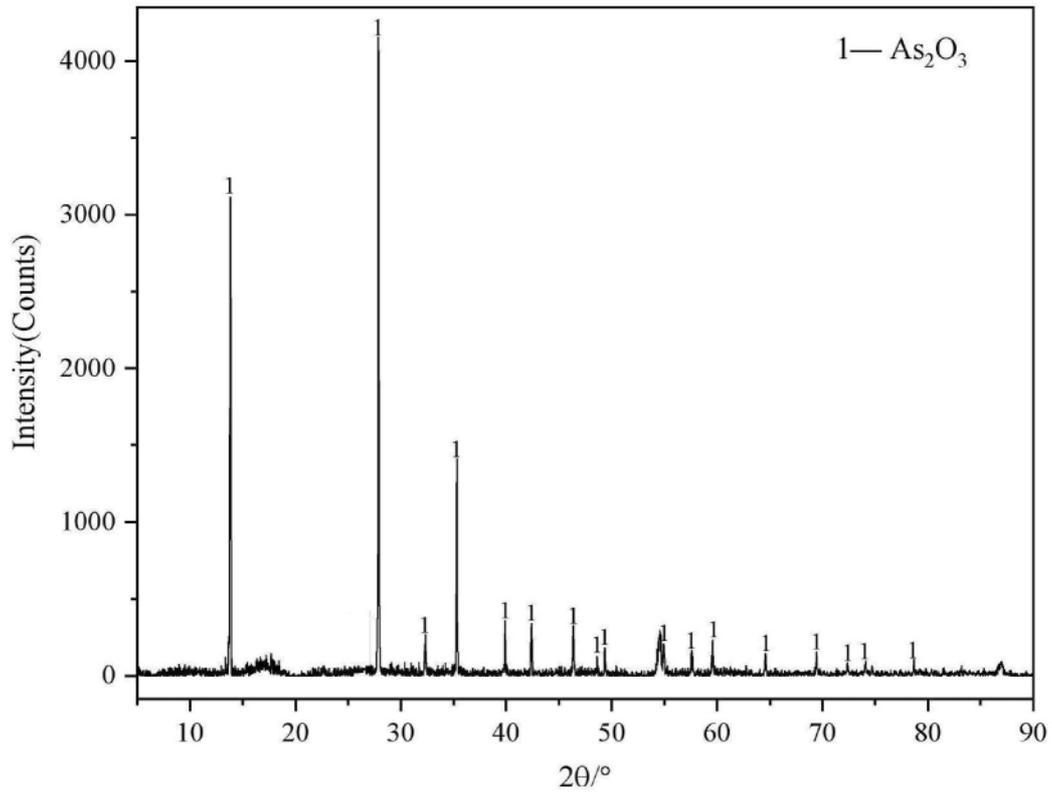


图3

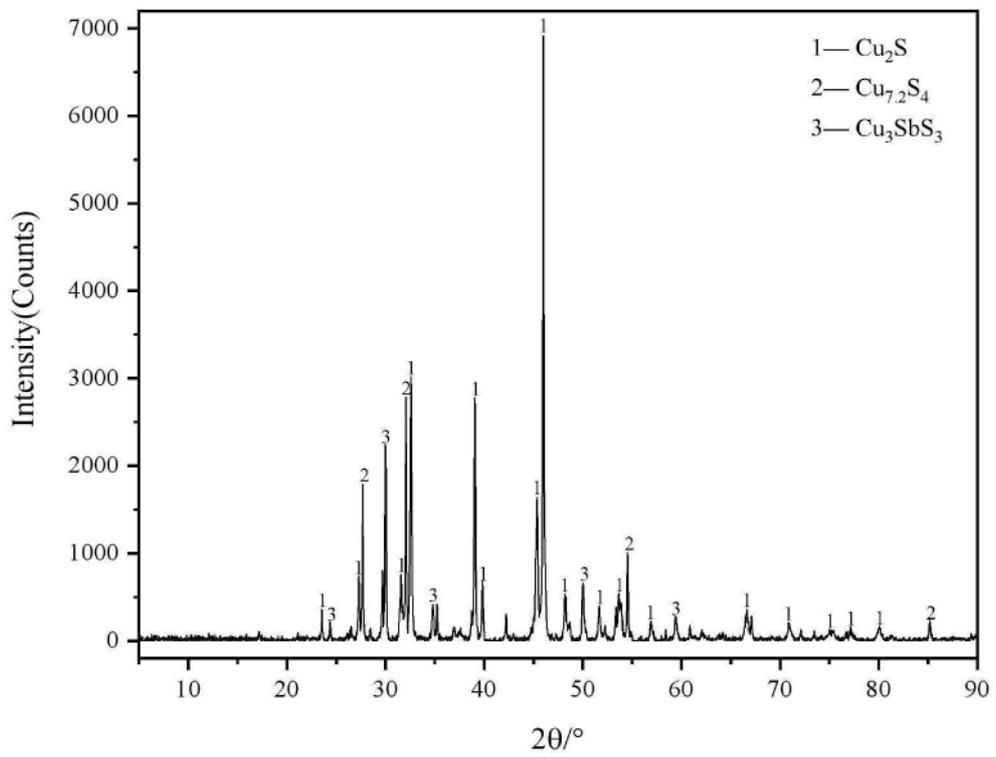


图4