



某白烟尘碱浸试验研究

宁阳坤^{1,2}, 赵恒勤¹, 刘红召¹, 甄逢生^{1,2}, 严龙飞^{1,2}, 任保增²

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南 郑州 450006;

2. 郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要:白烟尘是铜冶炼过程中产生的固体副产物, 其中含有 Cu、Zn、Pb、Au、Ag、Bi 等有价值元素, 是潜在的资源。碱性浸出脱砷有工作环境好、适用范围广、能耗较低和技术手段丰富等优点, 具有较好的工业化前景, 有望实现白烟尘中价值元素的综合利用。根据对铜冶炼过程白烟尘主要成分的赋存状态, 采用氢氧化钠碱性浸出脱砷, As 浸出脱除率保持在 98% 左右, 渣含 As 降至 1% 以下, As 与 Cu、Pb、Zn 等有价值金属得以有效分离, 采用石灰可以脱除碱浸液中 As, 以实现碱浸液中余碱的循环利用。

关键词:白烟尘; 脱砷; 浸出; 沉淀; 综合回收利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.04.020

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2017)04-0090-04

白烟尘是铜冶炼生产过程中产生的主要固体副产物, 其中含有 Cu、Zn、Pb、Bi、Au、Ag 等有价值元素, 是潜在的资源, 加以开发利用, 可实现资源的高效利用。砷在铜精矿中一般以硫化物形态存在, 多数以砷黝铜矿 ($3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$) 和硫砷铜矿 (Cu_3AsS_4)^[1]。在熔炼制铜过程中, 铜精砂中的砷绝大部分进入冶炼烟气中, 在收尘系统进行富集, 主要以 As_2O_3 的形态存在^[2]。白烟尘的脱 As 方法主要有火法脱 As、湿法脱 As 两大类。根据白烟尘中不同的含 As 量 and 有价值元素含量, 考虑操作可行性及企业经济效益等方面, 采用不同的脱 As 方法。

现阶段, 综合利用白烟尘的工艺并不完备, 部分国内铜冶炼企业将烟灰直接返回熔炼系统处理降低白烟尘中价值元素含量。但白烟尘返回铜熔炼系统后, 不仅降低闪速炉处理能力、恶化炉况, 同时炉料中有害成分增多, 有害杂质的累积会直接影响产品(电铜)的质量^[3]。白烟尘需要进行单独处理, 对白烟尘单独处理的技术研究也比较多, 主要集中在火法和湿法, 火法脱 As 主要是在高温下使 As 以 As_2O_3 的形态挥发, 从而实现有价值金属分离的方法, 主要分为还原焙烧和真空焙烧^[4]。梁勇等^[5]对铜冶炼烟灰在还原气氛下进行焙烧脱砷的工艺研究, 改变温度、焦炭配入量及焙烧时间, 铜烟灰的脱砷率

可达 80%。

湿法脱 As 是白烟尘中的 As 在浸出剂中选择性溶出, 使 As 从固相转入液相, 最后在液相中加以脱除的方法^[4,6,7]。白烟尘浸出过程的类型有水浸、酸浸和碱浸。白烟尘的水浸与酸浸、碱浸相比操作简便, 节省试剂, 温度低, 成本低等。柏宏明^[8]研究高砷锡冶炼烟尘的水浸脱砷工艺, As 的脱除率高达 93%, Sn 大部分留在渣中。

白烟尘酸浸脱 As 是利用硫酸、盐酸或废酸对含砷烟灰进行浸出。酸性体系中脱 As 可采用密闭浸出法控制温度、酸度等条件进行浸出, 使铜冶炼白烟尘中的 As 高效浸出, 实现与有价值金属的分离^[9-10]。马森等^[11-12]研究样品中 As 含量为 20.99%, 通过研究该样品在酸性介质中的脱砷效果, 提出 H_2O_2 氧化酸浸脱砷方法, As 的浸出率达到 97.1%。

碱浸脱 As 主要是采用碱性浸出剂使 As 从白烟尘中进入液相。常用的浸出剂有 NaOH、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等, 复合碱性浸出剂有 NaOH- Na_2S , 弱碱等。刘志宏等^[13]采用 Na_2S 和 NaOH 混合碱处理高砷次氧化锌, 砷脱除率为 95.5%, 浸出后液中 $[\text{Pb}] < 0.005 \text{ g/L}$; $[\text{Zn}] < 0.02 \text{ g/L}$ 。铅锌的直收率大于 99% 和 98%。周红华等^[14]根据 Cu、Pb、Ag 等有价值金属及其化合物在 Na_2S 碱性溶液中的 K_{sp} 值均在 1.0×10^{-4} 以

收稿日期: 2017-01-15; 改回日期: 2017-02-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(51404220)

作者简介: 宁阳坤(1991-)男, 硕士研究生。

通讯作者: 赵恒勤(1964-)男, 研究员, 主要从事矿产资源综合利用研究。

下,可实现 As、Sb 与其他有价金属分离。砷氧化物及砷酸盐是两性氧化物,在酸性浸出过程中有明显的分散性且可能夹带损失有价金属,相对而言,碱浸更易实现 As 的集中治理。采用碱浸脱砷,可实现 As 无害化处置和 As 的进一步资源化,有利于综合回收利用有价金属。

本文采用氢氧化钠碱浸方法处理白烟尘中的砷,重点研究各碱浸条件对白烟尘中砷的脱除率影响,为碱浸白烟尘提供指导依据,并在试验过程中关注有价元素铜、铅、锌的状态,为铜、铅、锌等有价元素的综合回收利用提供参考。

1 试验原料

白烟尘是在生产过程中挥发性元素随烟气带走

表2 白烟尘主要物相组成

Table 2 Main phase composition of white smoke dust

赋存状态	三水胆矾	胆矾	磁铁矿	辉石	斑铜矿	斜长石	赤铁矿	石英
含量/%	45~50	15~20	10~15	5~10	3~5	3~5	2	2

表3 白烟尘主要化合物组成/%

Table 3 Composition of the main compounds of white smoke dust

CuO	PbO	Fe ₂ O ₃	ZnO	As ₂ O ₃	K ₂ O	Ag ₂ O	MoO ₃
17.8	20.9	0.859	2.08	22.0	0.632	0.03	0.31

白烟尘的化学组成和物像组成比较复杂,这是较难以综合利用方案的一个原因。妥善处理白烟尘中 AS 的同时,提高炼铜烟灰中有价元素的综合利用率是当前的发展方向。

2 试验方法

取 50 g 白烟尘与一定量的 200 g/L 的 NaOH 溶液加入适量的纯水,使反应的液固比达到 4:1,待 DF-101S 集热恒温加热磁力搅拌器升温至一定温度,采用 DW-1 型多功能电动搅拌器搅拌反应体系的溶液,待反应结束,停止搅拌,采用 SHZ-D 型循环水式真空泵抽滤该反应液,滤渣放入 101-3AB 型电热鼓风干燥箱中烘干,称取滤渣重量保存待分析测试,滤液采用 SevenEasy pH 测滤液 pH 值,测后滤液保存待分析测试。

试验过程采用恒温恒速搅拌控制一定的温度和搅拌速度;采用适时补水以恒定试验液固比。本试验中,采用差减法计算元素浸出率,计算公式为:

$$\text{浸出率} = \frac{m_0 \times c_0 - m \times c}{m_0 \times c_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中 m_0 每次试验原料重量, c_0 原料中某金属元

并经收尘冷凝后的产物,其中含有一定量有价元素。河南某铜冶炼厂烟灰中主要元素含量见表 1。

表1 某白烟尘中化学元素组成/%

Table 1 Composition of chemical elements in a white smoke dust

Cu	As	Zn	Pb	Au*	Ag*
10.27	11.78	1.21	15.5	4.5	62.5

* 单位为 g/t。

根据对白烟尘物料做 XRD 衍射,分析白烟尘中物料的主要赋存状态,见表 2、3。

素含量, m 为浸出渣重量, c 为浸出渣中某金属元素含量。

3 结果与讨论

3.1 pH 值对浸出渣中 As 的影响

取 50 g 该原料白烟尘于 200 g/L 的 NaOH 溶液中,分别取不同量的 NaOH 溶液,加入适量纯水,使液固体积质量比为 4:1、采用 60℃ 水浴加热,搅拌速度为 600 r/min、浸出时间为 240 min 的条件下浸出,改变 NaOH 溶液添加量,调节溶液的 pH 值,白烟尘浸出效果的影响结果见图 1。当体系中 NaOH 溶液的 pH 值由 8.32 增加到 13.2 时,白烟尘的渣中 As 的含量分别由 16.51% 降至 5.86%。NaOH 溶液的添加量继续增加时,随着 pH 值的继续增大,白烟尘中渣的浸出率继续下降,但其下比例相对减小。

3.2 浸出时间的影响

取 50 g 该原料白烟尘于 200 g/L 的 NaOH 溶液中,分别取等量的 NaOH 溶液,加入适量纯水,使液固体积质量比为 4:1、采用 60℃ 水浴加热,搅拌速度为 600 r/min、浸出液 pH 值为 13.6 的条件下浸出,改变 NaOH 溶液碱浸的时间,白烟尘 As 浸出效

果的影响结果见图2。当体系中 NaOH 溶液的浸出时间由 30 min 增加到 360 min 时,白烟尘的中 As 的浸出率分别由 29.45% 升高至 98.21%。当 NaOH 溶液的浸出时间超过 4 h 继续增加时,随着时间的继续增大,白烟尘中渣的浸出率变化不太明显,故选择白烟尘碱浸液的浸出时间为 4 h。

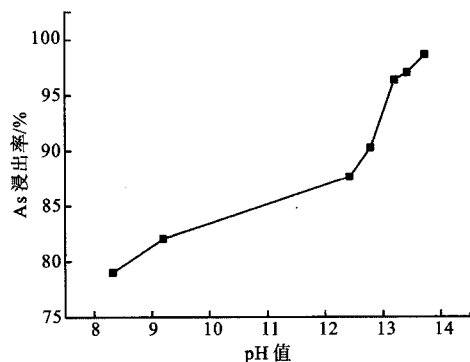


图1 pH 值对白烟尘浸出的影响

Fig. 1 Effect of pH value on leaching of white smoke dust

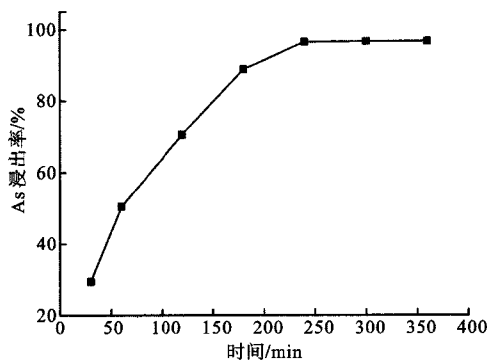


图2 浸出时间对白烟尘浸出的影响

Fig. 2 Effect of leaching time on leaching of white smoke dust

3.3 浸出温度的影响

取 50 g 该原料白烟尘于 200 g/L 的 NaOH 溶液中,分别取等量的 NaOH 溶液,加入适量纯水,使液固体积质量比为 4 : 1、取搅拌速度为 600 r/min、浸出液 pH 值为 13.6 的条件下浸出,改变 NaOH 溶液浸出的水浴温度,白烟尘 As 浸出效果受温度的影响结果见图 3。当体系中 NaOH 溶液的浸出温度由 30℃ 增加到 60℃ 时,白烟尘的渣中 As 的浸出率分别由 79.51% 增大至 98.38%。NaOH 溶液的碱浸温度继续增加时,As 的浸出率有所下降,故白烟尘中碱浸的浸出温度选择为 60℃。

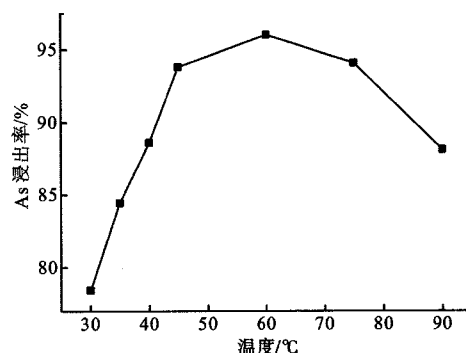


图3 浸出温度对白烟尘浸出的影响

Fig. 3 Effect of leaching temperature on leaching of white smoke dust

3.4 不同转速对浸出液中 As 的浸出率

取 50 g 该原料白烟尘于 200 g/L 的 NaOH 溶液中,分别取等量的 NaOH 溶液,加入适量纯水,使液固体积质量比为 4 : 1、浸出时间为 240 min、改变搅拌速度的条件下浸出,白烟尘浸出效果的影响结果见图 4。当体系中的搅拌速度由 300 r/min 增加到 600 r/min 时,白烟尘的渣中 As 的浸出率分别由 79.51% 升高 98.36%。溶液的搅拌速度继续增加时,白烟尘中渣 As 的浸出率开始下降,但变化幅度相对不太明显,考虑到较佳条件选择搅拌速度为 600 r/min。

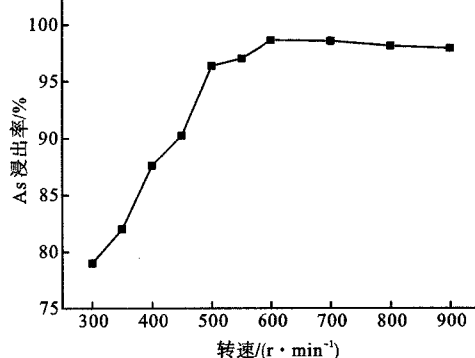


图4 搅拌速度对白烟尘浸出的影响

Fig. 4 Effect of stirring speed on leaching of white smoke dust

3.5 有价金属走向

根据对白烟尘碱浸液和碱浸渣的多元素分析,在碱浸过程也关注这些有价元素的走向,原料中含有的 Cu、Pb、Zn、Ag 进一步富集,表 4 给出了在较佳碱浸条件下,浸出液和渣中的 Cu、Pb、Zn、Ag 含量变化,由表 4 可以看出,在碱浸条件下 96% 以上的 Pb、Ag 因其氧化物表面的金属离子与硫酸根结合生成

稳定的硫酸盐沉淀而残存在浸出渣中,99%的Zn变化为锌酸根进入溶液,Cu在较佳pH值下进入溶液量不大,因此Pb,Ag可在浸出渣中进一步综合回收利用,而Zn可在石灰处理过的碱浸余液中综合回收利用。

表4 白烟尘中碱浸有价值元素分布

Table 4 Distribution of valuable elements in white smoke dust

元素	Cu	Zn	Pb	Au	Ag*
浸出渣/%	20.27	0.11	30.5	17.5	264.5
浸出液/(g·L ⁻¹)	1.5	2.8	0.55	0	0

* 单位为 g/t。

4 结 论

(1)对某白烟尘进行NaOH溶液碱浸工艺条件的研究,采用碱浸脱As的方法回收白烟尘中的有价值元素,实现了砷与Cu、Pb、Zn、Ag的分离,工艺清洁可循环利用。

(2)通过试验得出NaOH溶液碱浸工艺条件为:水浴温度60℃,浸出时间4 h,200 g/L的NaOH碱浸液pH值控制在13.6~14之间,恒速搅拌600 r/min。经碱浸白烟尘中98%以上的As的进入碱浸液,经石灰苛化,97%的As被除去,Cu、Pb、Zn、Ag经后续步骤分步回收。

(3)在碱浸过程中,白烟尘中的Cu、Pb、Zn、Ag可进一步回收利用,创造一定的经济效益。碱性浸出脱砷有工作环境好、适用范围广、能耗较低和技术手段丰富等优点,具有较好的工业化应前景,有望实现白烟尘中价值元素的综合利用。

(4)试验采用碱浸脱砷,回收利用Cu、Pb、Zn,

Ag,具有一定的经济效益,白烟尘有价值元素的综合利用需要进一步研究。

参考文献:

- [1]王星,王三海.我国南方某复杂硫化铜矿石工艺矿物学研究[J].矿产保护与利用,2015(4):17-20.
- [2]周红华.高砷锑烟灰综合回收工艺研究[J].湖南有色金属,2005,21(1):21-23.
- [3]郝士涛.铜冶炼烟灰碱浸脱砷预处理及有价值金属综合回收[D].南昌:江西理工大学,2012.
- [4]胡斌,姚金江.含砷烟灰脱砷现状[J].湖南有色金属,2013(29):41-44.
- [5]梁勇,李亮星,廖春发,等.铜闪速炉烟灰焙烧脱砷研究[J].有色金属:选冶部分,2011(1):9-11.
- [6]张国靖,李敦钊,吴昆华,等.高砷铅阳极泥处理新工艺的研究[J].有色金属:冶炼部分,1996(2):10-13.
- [7]戴学瑜.从含砷物料中湿法提取优质As₂O₃的设计与生产[J].稀有金属与硬质合金,2000,141:34-37.
- [8]柏宏明.砷烟尘脱砷及含砷残渣的无污染处理[J].云南冶金,1999(6):25-26.
- [9]郝士涛.铜冶炼烟灰碱浸脱砷预处理及有价值金属综合回收[D].南昌:江西理工大学,2012.
- [10]徐志峰,李强,聂华平.高铜高砷烟灰加压浸出工艺[J].中国有色金属学报,2008,18(1):59-63.
- [11]马森,黄玉代,郭勇,等.白烟灰的物相分析及酸浸脱砷工艺[J].应用学,2015(32):1208-1214.
- [12]郝士涛.铜冶炼烟灰碱浸脱砷预处理及有价值金属综合回收[D].南昌:江西理工大学,2012.
- [13]刘志宏,张鹏,李玉虎,等.高砷次氧化锌混合碱浸出脱砷试验研究[J].湿法冶金,2009,28(4):229-232.
- [14]周红华.高砷锑烟灰综合回收工艺研究[J].湖南有色金属,2005,21:21-22.

Experimental Study on Alkali Leaching of a White Smoke Dust

Ning Yang kun^{1,2}, Zhao Heng qin¹, Liu Hong zhao¹, Zhen Feng sheng^{1,2}, Yan Long fei^{1,2}, Ren Bao Zeng²

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Comprehensive utilization key laboratory of gold resource in Henan province, Zhengzhou Henan, China;

2. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan, China)

Abstract: White dust is the solid by-product produced in the process of copper smelting, containing Cu, Zn, Pb, Au, Ag, Bi and other valuable elements, and it is a potential resource. Because alkaline leaching arsenic removal has such advantages as good working environment, wide application, low energy consumption and rich technical means, it gains better industrial prospect and is expected to achieve the comprehensive utilization of valuable elements in white dust. According to the existing condition of main elements in white dust in the process of copper smelting, using sodium hydrate to make arsenic removal can achieve the goal that the removal rate of arsenic in As leaching solution is about 98%, the content of As in the slag less than 1%, and the content of As in Cu, Pb, Zn and other valuable metals can be effectively separated. The use of lime can remove As out of the alkaline infiltration and can achieve the recycling of remnant alkali of alkali leaching.

Keywords: White dust; Arsenic removal; Leaching; Sedimentation; Comprehensive recovery and utilization