

响应曲面法优化铅转炉灰的砷浸出过程

王焕龙¹, 焦芬^{1,2}, 刘维^{1,2}, 韩俊伟^{1,2}, 李文华¹, 覃文庆^{1,2}

(1. 中南大学矿物加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083;
2. 湖南省战略性含钙矿产资源清洁高效利用重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要:以硫酸为浸出介质,通过响应面方法和 Box-Behnken 设计(BBD)对浸出条件,包括酸浓度、液固比和温度进行优化。结果表明,酸浓度是最重要的因素,其次是温度和液固比。通过响应面优化,确定在酸浓度为 116.77 g/L,液固比为 8,温度为 170℃的较佳工艺条件下,铜转炉灰中砷的提取率达到 94.49%,说明响应面方法可以成功优化铅转炉砷灰的酸提取实验。

关键词:响应曲面法;除砷;砷烟灰;酸浸;Box-Behnken

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.03.032

中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2022)03-0181-07

砷广泛存在于自然界中,是一种强致癌物质^[1]。砷污染源较广,铜、铅、锌工业冶炼会产生挥发性三氧化二砷气体,冶炼灰及燃煤过程中烟道中会产生砷化合物,砷矿,锡矿等也会对地下水与土壤造成砷污染^[2]。砷对自然与人体都有较大危害,必须对其实现无害化利用^[3]。

处理含砷粉尘的技术主要有两种:火法与湿法工艺。火法工艺使用广泛,其工艺简单,无含砷废水,但火法除砷的能耗高,去除率低,粉尘污染严重,含砷固体废物也会造成二次污染^[4]。湿法工艺砷的去除率一般可以达到 90%,并有能耗低,经济效益高的优点。湿法除砷工艺根据浸出剂的不同,可分为酸浸、碱浸和水浸^[5]。目前,湿法冶金工艺技术相对成熟,能耗低,金属回收率高,条件容易控制,但其提取效率低,通常只能提取 70%左右的砷^[6]。与水浸法相比,酸浸法和碱浸法都具有提取率高的优势,考虑到硫酸可以与铅反应生成固体硫酸铅,而三氧化二砷被提取到溶液中,实现铅砷分离^[7]。综上所述,本文选择硫酸作为浸出剂。

响应面方法是一种广泛使用的数学和统计方法,可以优化实验条件、尽量减少设计实验数量的工具,达到建立更接近实际情况的模型

的目的,现已广泛应用于冶金、生物、计算机和医学领域^[8-11]。本文利用该方法分析了液固比、温度、酸浓度等因素对含砷粉尘中砷浸出的影响,得到了较佳条件下的参数,实现了砷的分离和净化。

1 试样性质

研究原料为铅冶炼场的铅转换器砷灰,属于高砷铅冶炼尘,其主要化学成分见表 1。

表 1 高砷铅冶炼粉尘的主要化学成分/%
Table 1 Main chemical composition of high arsenic lead smelting dust

As	Pb	Cd	Sb	S
34.20	11.10	6.63	7.36	3.28

2 实验方法

砷浸出率 X 由以下公式计算:

$$X = \frac{1000QV}{mc} \times 100\% \quad (1)$$

其中, Q 为 ICP-OES 测量的砷浓度; V 为过滤后的滤液体积; M 为每次实验中称量的原料质量; C 为原料中的 As 含量百分比。

收稿日期:2021-09-07

作者简介:王焕龙(1997-),男,硕士,研究方向为再生资源高效清洁利用。

通信作者:焦芬(1983-),女,教授,研究方向为再生资源高效清洁利用。

3 实验设计

本实验为三因子三水平正交实验。minitab18 软件通过 Box-Behnken (BBD) 实验设计, 设计 15 组实验, 酸浸实验基于单因素实验。设计的实验根据立方体十二个面的中心位置与三个中心点来预测三个因素和三个水平的浸出率 X 之间的关系, 并预测反应的二阶多项式反应方程式^[12]。

$$R = \alpha_0 + \sum_{i=1}^k \alpha_i x_i + \sum_{i=1}^k \alpha_{ii} x_i^2 + \sum_{i,j=1, j \neq i}^k \alpha_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

其中, R 为浸出率 X 的模型拟合方程; α_0 为变量为 0 时的预测值; x_i 和 x_j 为设计实验中的两个因子; α_i 、 α_{ii} 、 α_{ij} 为三个因子影响下的预测响应系数。

4 结果与讨论

4.1 砷的浸出机理

原料中的砷多以三氧化二砷的形式存在。单因素酸浸实验中, 硫酸的浓度分别为 80、100、120 g/L 之间, pH 值约为 -0.3。高压氧浸发生以下反应:



从反应 (3) 中可以看出, 砷的浸出主要是以砷的溶解为主。从反应 (4) 中可以看出, 原料中的铅与硫酸反应形成硫酸铅沉淀, 实现了砷和铅的固液分离, 此外, 原料中的铬、锌等元素也与硫酸反应形成可溶性硫酸盐。图 1 显示了在 130℃、150℃ 和 170℃ 时, 不同电位和 pH 值的溶液中存在的砷的 As-H₂O 体系。相关砷离子浓度为 1 mol/L, 氧气和氢气的分压均为标准大气压^[13]。可以看出, 砷经氧压浸出后, 主要以 H₃AsO₄(aq)、H₂AsO₄⁻、HAsO₄²⁻ 和 AsO₄³⁻ 等形式存在。当介质为硫酸 pH 值为 -0.3 时, As 主要以 H₃AsO₄(aq) 的形式存在。由图 1 可知, 在水的稳定区间, As 被氧化为五价砷, 随着 pH 值的降低, 更有利于反应的进行。同时, 随着反应温度的升高, H₃AsO₄(aq) 存在区间的面积逐渐增大, 说明温度的升高有利于 H₃AsO₄(aq) 的形成。

4.2 响应曲面统计分析

表 2 显示了酸浸实验设计的结果。三个因素为温度 (A), 液固比 (B) 和酸浓度 (C), X 是酸浸实验中砷的浸出率。

共设计了 15 组实验, 每组实验重复三次, 取

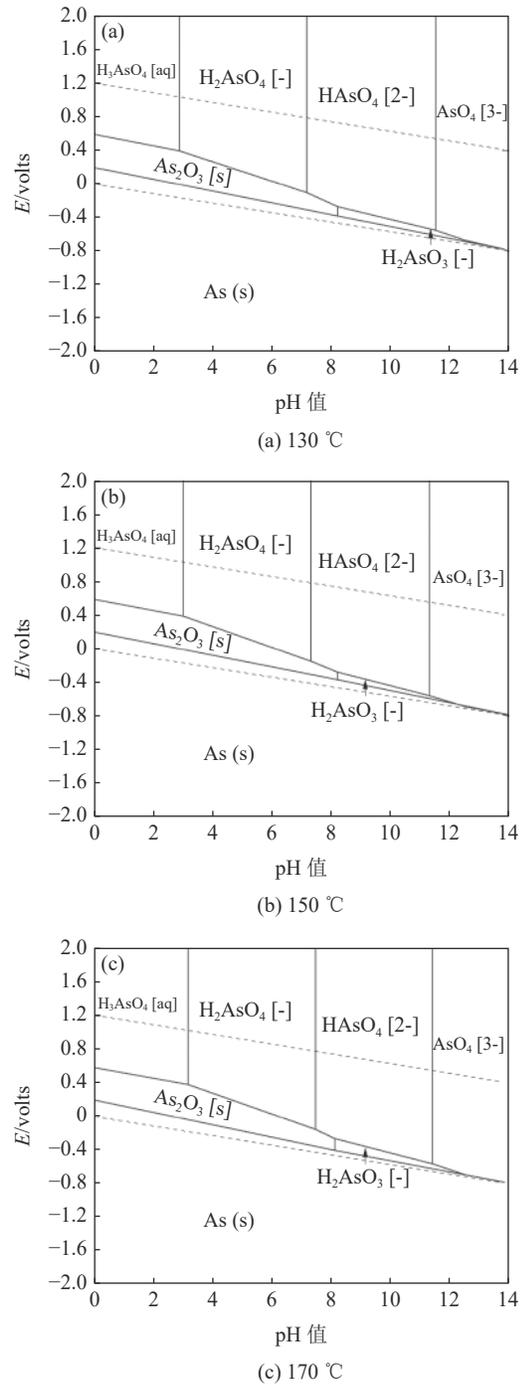


图 1 As-H₂O 系统 E-pH
Fig.1 E-pH diagram of As-H₂O system

砷浸出率 X 的平均值。通过 Behnken 设计方案研究了温度 (A), 液固比 (B) 和酸浓度 (C) 等自变量对砷浸出率 X 的影响。采用方差分析 (ANOVA) 来检验各变量与响应变量之间的线性关系和显著性。由表 3 可知, 在线性回归拟合过程中, 模型的 P 值是显著的。当 P 值小于 0.05 时, 说明回归模型拟合显著, 对砷浸出率有较大

表2 酸浸响应曲面分析结果
Table 2 Analysis results of acid leaching response surface

编号	T/°C	因素		砷浸出率/%
		(S/L)/ (g·mL ⁻¹)	[H ₂ SO ₄]/ (g·L ⁻¹)	
1	130	4	100	66.17
2	170	4	100	77.35
3	130	8	100	79.07
4	170	8	100	91.61
5	130	6	80	58.06
6	170	6	80	71.35
7	130	6	120	77.65
8	170	6	120	91.42
9	150	4	80	59.06
10	150	8	80	71.25
11	150	4	120	78.63
12	150	8	120	86.07
13	150	6	100	79.49
14	150	6	100	79.96
15	150	6	100	79.58

影响^[4]。从表3中参考P值小于0.05的变量来看，三个单因素都符合要求，说明温度和液固比以及酸浓度对砷的浸出率有较大影响。在双因素交互作用下，除液固比的平方以及温度和酸浓度的P值大于0.05外，其余均对X的浸出率有较大影响。根据表3中的回归系数和P值，浸出率X的二次回归拟合模型如下：

$$X = -1.768 + 0.00333A + 0.0760B + 0.03060C - 0.000003A^2 - 0.00249B^2 - 0.000123C^2 + 0.000085AB + 0.000003AC - 0.000296BC \quad (5)$$

表3 酸浸过程中各模型的回归系数
Table 3 Regression coefficients of each model during acid leaching

参数	DF	Adj SS	Adj MS	F -value	P -value
模型	9	0.137905	0.015323	63.65	0.000
线性	3	0.128149	0.042716	177.43	0.000
温度	1	0.032230	0.032230	133.87	0.000
液固比	1	0.027378	0.027378	113.72	0.000
酸度	1	0.068541	0.068541	284.70	0.000
平方	3	0.009142	0.003047	12.66	0.009
温度*温度	1	0.000006	0.000006	0.03	0.879
液固比*液固比	1	0.000366	0.000366	1.52	0.272
酸度*酸度	1	0.008969	0.008969	37.25	0.002
两种因素交互	3	0.000614	0.000205	0.85	0.523
温度*液固比	1	0.000046	0.000046	0.19	0.680
温度*酸度	1	0.000006	0.000006	0.02	0.882
液固比*酸度	1	0.000562	0.000562	2.34	0.187
误差	5	0.001204	0.000241		
失拟	3	0.001192	0.000397	64.95	0.015
纯差总计	214	0.0000120.139109	0.000006		

DF-自由度; adj SS-调整后的方差之和; adj MS-调整后的均方差

Minitab18 软件模拟的方程(5)的预测回归系数R为86.28%，调整回归系数R为97.58%，较终回归系数R为99.13%，说明浸出率X的拟合效果良好。

图2是拟合浸出率模型后的三个单向预测图。酸浸过程中，温度从130℃升高到170℃时，浸出率从73%变为86%；液固比从4增加到8时，浸出率从73%变为84%；酸浓度从80g/L增加到120g/L，浸出率从66%变为83%。另一方面，从表3可以看出，虽然A、B和C的P值均为0.000，但从F值看，从大到小的顺序是C>A>B。综合考虑，单因素预测中，砷浸出率影响由大到小的顺序是：酸浓度>温度>液固比。

图3预测了酸的浓度为100g/L时，温度与液固比对砷浸出率的影响。从图中可以看出，液固比不变时，砷的浸出率随着温度的升高而增加。温度不变时，砷的浸出率随着液固比的增加而增加，使用小于95%的置信区间，双边置信区间条件的较佳预测条件是：温度170℃，液固比8，酸浓度100g/L。该条件下的预测浸出率为91.09%。

图4预测了温度为170℃，温度与液固比对砷浸出率的影响。从图中可以看出，酸浓度不变时，砷的浸出率随着液固比的增加而增加。液固比不变时，砷的浸出率先随着酸浓度的增加而增加，而后缓慢下降。根据预测，浸出温度为170℃时，砷浸出的较佳条件为：液固比8，酸浓

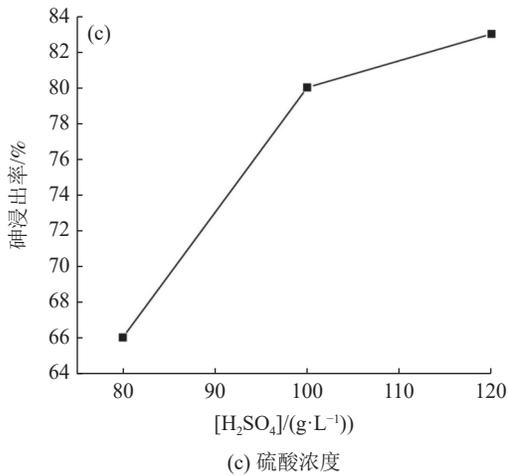
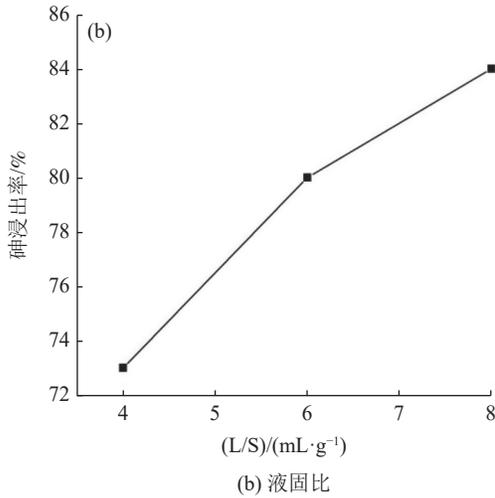
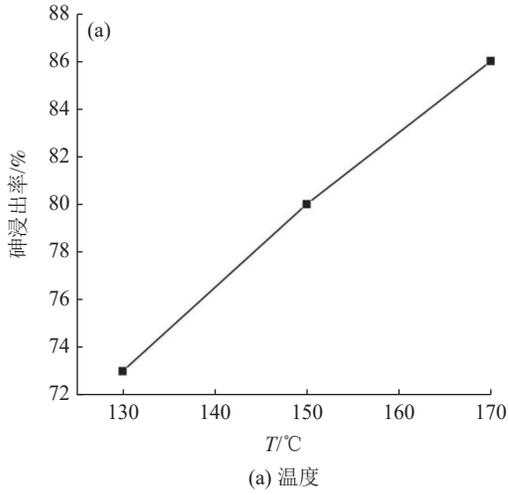


图2 不同浸出条件对砷提取的影响
Fig.2 Effects of different leaching conditions on arsenic extraction

度 116.77 g/L。该条件下砷浸出率为 94.49%。

图5 预测了液固比为 8 的条件下，温度和酸浓度对砷浸出率的影响。从图中可以看出，砷的浸出率随着温度的升高而增加，砷的浸出率随着

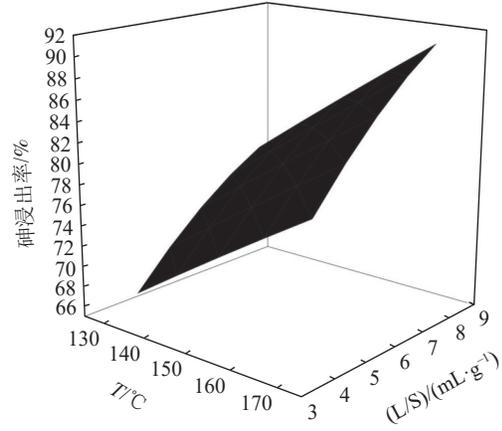


图3 酸浓度 100 g/L 时，砷浸出率随温度和液固比变化的响应

Fig.3 Response of arsenic leaching rate with temperature and liquid-solid ratio under the condition of sulfuric acid concentration of 100 g/L

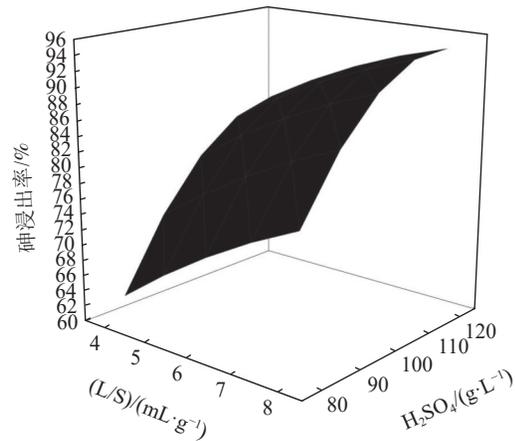


图4 170°C 时砷浸出率对酸浓度和温度的响应
Fig.4 Response of arsenic leaching rate to acid concentration and temperature at 170°C

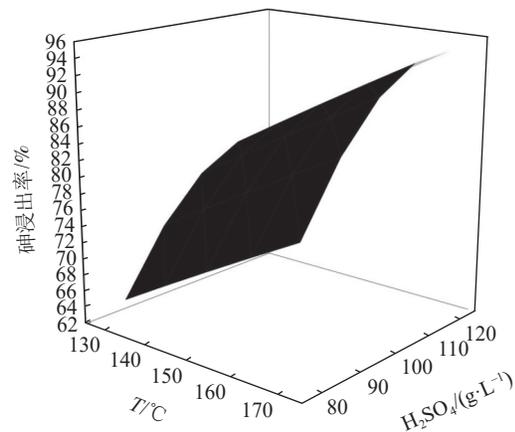


图5 液固比 8 时砷浸出率对酸浓度和温度的响应
Fig.5 Response of arsenic leaching rate to acid concentration and temperature at liquid-solid ratio of 8

酸浓度的增加先升高后降低，并出现了一个峰

值。根据软件预测，较佳条件为：温度 170℃，液固比 8，酸浓度 116.77 g/L。该条件下浸出率为 94.49%。

通过方差分析建立了砷浸出率的三阶二次多项式方程。对温度、液固比和酸浓度三个因素进行了较佳方案的研究，该方案基于小于 95% 的置信区间。通过软件计算出较佳方案：温度 170℃，液固比 8，酸浓度 116.77 g/L。该条件下砷的浸出率可达 94.49%。为了验证响应面法的可行性，在较佳溶液条件下进行了三组重复实验，结果分别为 94.22%、94.74% 和 94.75%。三组数据的平均值为 94.57%，与预测结果无明显差异。酸浸实验下砷浸出率的回归模型得到了进一步验证。

4.3 浸出渣

图 6 是响应面优化条件下浸出实验得到的浸出残渣的 XRD，从图 6 可以看出，浸出残渣中的物质主要以硫酸铅的形式存在，大部分的砷已经浸出到溶液中。表 4 显示了用 ICP-OES 方法对浸出残留物中 As 和 Pb 含量的分析。结果表明，浸出残渣中的砷从 34.2% 水平浸出到 4.67%，计算出

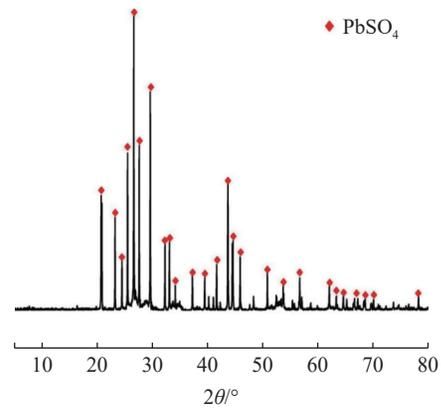


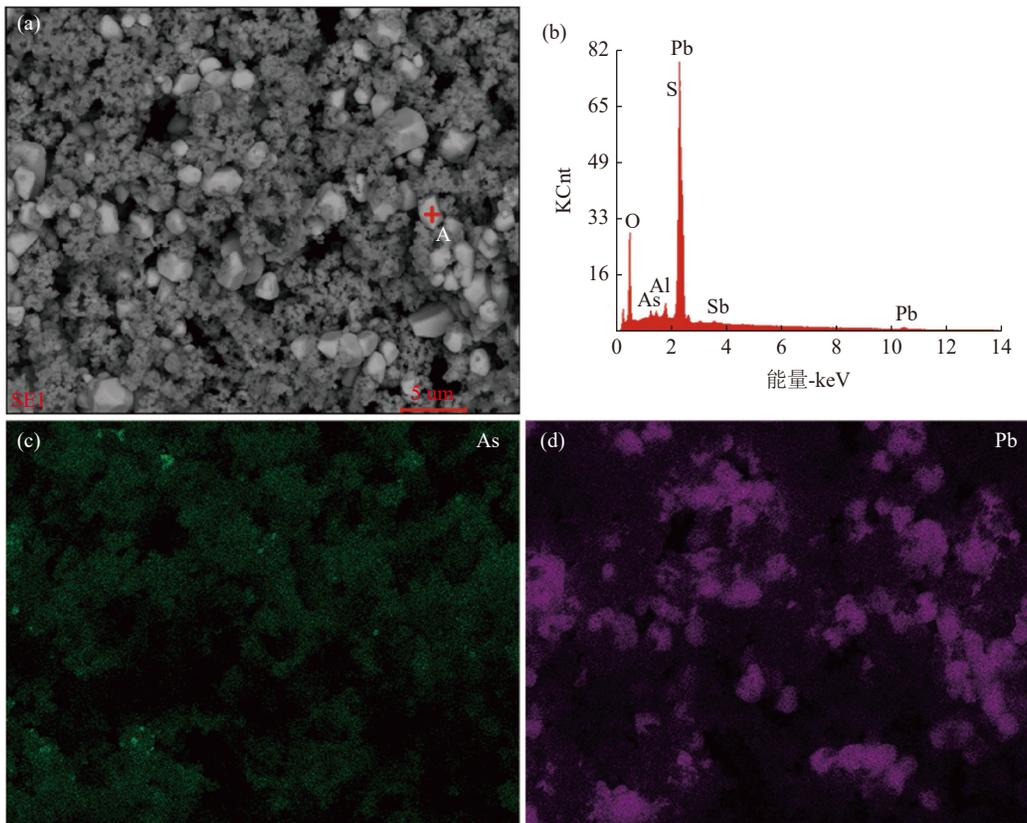
图 6 浸出矿渣 XRD
Fig.6 XRD pattern of leaching slag

表 4 浸出渣主要元素化学成分/%
Table 4 Chemical composition of main elements of leaching residue

As	Pb	Cd	Sb
4.67	8.18	4.20	6.37

的 As 浸出率为 94.57%，与响应面优化的结果 94.49% 相差不大，进一步证实了该方法的可信度。

图 7 是响应面优化后的浸出渣的 SEM-EDS 分



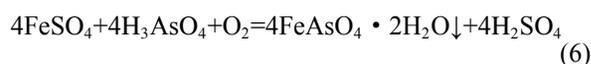
(a)SEM 分析; (b)EDS 分析; (c)As-SEM 分析; (d)Pb-SEM 分析

图 7 含砷净化渣的 SEM-EDS 分析

Fig.7 SEM-EDS analysis of arsenic-containing purification residue

析,从(a)的SEM可以看出,硫酸铅的结晶形式相对完整,且为大颗粒状。浸出渣的主要成分是硫酸铅,从(c)和(d)图中可以看出,As的含量相对稀少,Pb的含量相对丰富。从SEM-EDS分析可以看出,浸出渣中还含有少量的铝、铋等微量元素。

浸出液成为待处理的含砷废水,随后加入硫酸亚铁,通过高压氧化酸浸,用10%浓度的稀硫酸和10%浓度的氢氧化钠作为pH值调节剂,将溶液中的砷转化为砷酸铁晶体,达到净化的效果,反应方程式(15)如下:



5 总 结

(1) 使用软件预测,酸性条件下随着温度的升高, $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$ 面积越大,浸出率越高,进一步说明浸出的本质是As的溶解。

(2) 采用响应面方法对温度、酸浓度和液固比等工艺参数进行了优化,确定三因素对砷浸出率的影响顺序为:酸浓度>温度>液固比。

(3) 通过方差分析预测砷浸出率随温度、酸浓度和液固比变化的三阶二次多项式模型,同时确定较佳工艺参数为温度170℃,液固比8,酸浓度116.77 g/L,其中砷浸出率达到94.49%。

(4) 与普通酸浸工艺条件相比,浸出率从91.61%提高到94.49%,达到了优化效果。

参考文献:

[1] H L Steven, J B Isabella, F Hamid, et al. A review of low-dose arsenic risks and human cancers[J]. *Toxicology*, 2021, 5(456):1-17.

[2] W Yan, Y Jianglong, W Zhihua, et al. A review on arsenic removal from coal combustion: Advances, challenges and opportunities[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 6(414):1-18.

[3] Wenjuan Zhang, Jianyong Che, Liu Xia, et al. Efficient removal and recovery of arsenic from copper smelting flue dust by a roasting method: process optimization, phase transformation and mechanism investigation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 6(412):1-13.

[4] Lei Zhang, Xueyi Guo, Qinghua Tian, et al. Selective removal of arsenic from high arsenic dust in the NaOH-S system and leaching behavior of lead, antimony, zinc and tin[J].

Hydrometallurgy, 2021, 6(202):1-10.

[5] Erjun Zhang, Kanggen Zhou, Wei Chen, et al. Separation of As and Bi and enrichment of As, Cu, and Zn from copper dust using an oxidation-leaching approach[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 4(1):1-7.

[6] Yang Kang, Liu Wei, Zhang Tianfu, et al. Water leaching of arsenic trioxide from metallurgical dust with emphasis on its kinetics[J]. *Journal of Central South University*, 2019, 26(9):2328-2339.

[7] Liu Wei, Chang Huang, Junwei Han, et al. Removal and reuse of arsenic from arsenic-bearing purified residue by alkaline pressure oxidative leaching and reduction of As(V)[J]. *Hydrometallurgy*, 2021(199):105541.

[8] 信晓飞, 张晋霞, 冯洪均. 响应曲面法优化含锌尘泥选择性浸出工艺[J]. *矿产综合利用*, 2021(2):146-151.

XIN X F, ZHANG J X, FENG H J. Optimization of selective leaching technology from zinc-bearing dust using response surface methodology[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(2):146-151.

[9] 方楠, 吴健, 何强, 等. 响应面法优化铁尾矿砂对铜(II)的吸附条件[J]. *矿产综合利用*, 2020(1):140-145.

FANG N, WU J, HE Q, et al. Optimization of adsorption conditions of copper(II) on ferrous mill tailings by response surface methodology[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):140-145.

[10] 周庆立, 白丽梅, 马玉新, 等. 响应曲面法优化振动磨磨矿工艺参数试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(5):203-208.

ZHOU Q L, BAI L M, MA Y X, et al. Experimental study on optimization of vibration grinding parameters by response surface method[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(5):203-208.

[11] 马爱元, 郑雪梅, 李松, 等. 响应曲面优化 NH_3 - $(\text{NH}_4)_3\text{AC-H}_2\text{O}$ 体系浸出冶金废渣提锌工艺研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(1):186-192.

MA A Y, ZHENG X M, LI S, et al. Study on zinc extraction process of NH_3 - $(\text{NH}_4)_3\text{AC-H}_2\text{O}$ system by response surface optimization[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(1):186-192.

[12] V Panwar, D K Sharma, K V Pradeep Kumar, et al. Experimental investigations and optimization of surface roughness in turning of en 36 alloy steel using response surface methodology and genetic algorithm[J]. *Materials today: Proceedings*, 2021, 4(19).

[13] Wei Liu, Wenhua Li, Junwei Han, et al. Preparation of calcium stannate from lead refining slag by alkaline leaching purification-causticization process[J]. *Separation and*

Purification Technology, 2019(212): 119-125.

[14] C P Lawagon, G M Nisola, R A I Cuevas, et al.
Li_{1-x}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag for electrochemical lithium recovery

from brine and its optimized performance via response surface methodology[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 4(212):416-426.

Optimization of Arsenic Leaching From Lead Converter Ash by Response Surface Methodology

Wang Huanlong¹, Jiao Fen^{1,2}, Liu Wei^{1,2}, Han Junwei^{1,2}, Li Wenhua¹, Qin Wenqing^{1,2}

(1.School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan, China;

2.Key Laboratory of Hunan Province for Clean and Efficient Utilization of Strategic Calcium-containing Mineral Resources, Changsha, Hunan, China)

Abstract: Sulfuric acid was used as the leaching medium, and the leaching conditions, including acid concentration, liquid-solid ratio and temperature, were optimized by response surface methodology and Box-Behnken design (BBD). The results showed that the acid concentration was the most important factor, followed by temperature and liquid-solid ratio. Through response surface optimization, the optimal process conditions were determined as follows: acid concentration of 116.77 g/L, liquid-solid ratio of 8, and temperature of 170°C. Under these conditions, the arsenic extraction rate of copper converter reached 94.49%, indicating that the acid extraction experiment of lead converter arsenic ash could be successfully optimized by response surface methodology.

Keywords: Response surface methodology; Arsenic removal; Arsenic smelter; Acid leaching; Box-Behnken

////////////////////////////////////
(上接第 142 页)

Study on Dynamic Adsorption of Copper in Water by Thermally Modified Fly Ash

Luo Xin^{1,2}, Liu Ruisen³, Xu Dongyao¹, Ye Jinsha³

(1.School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing,

China; 2.School of Chemical and Environmental Engineering, North China Institute of Science &

Technology, Beijing, China; 3.School of Safety Engineering, North China Institute of Science & Technology, Beijing, China)

Abstract: The thermally modified fly ash was applied to adsorb Cu²⁺ in the fixed-bed column. The effects of bed height, flow rate and initial concentration on the dynamic adsorption curve of Cu²⁺ were investigated. On such a basis, the adsorption behavior was fitted by dynamic adsorption models. In addition, the dynamic adsorption effect of MFA on Cu²⁺ in the binary system was investigated. The results showed that the breakthrough time increased with the decrease of initial concentration and flow rate and the increase of bed height. The dynamic adsorption data was well fitted by the Thomas and Yoon-Nelson models. Decreasing the bed height, increasing the initial concentration and the flow rate were conducive to improve the adsorption rate. According to the characterization of MFA before and after the adsorption, the mechanisms of Cu²⁺ adsorption mainly include the complexation with oxygen-containing functional groups and the cation exchange. The presence of Zn²⁺ and Pb²⁺ had the inhibition effect on the adsorption performance of Cu²⁺, and the influence followed the order of Pb²⁺>Zn²⁺.

Keywords: Thermally modified fly ash; Dynamic adsorption; Cu²⁺; Adsorption model