

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.09.020

碱性氧压体系下高砷锑烟灰分离砷的工艺研究

董准勤

(山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东 烟台 264109)

摘要:采用氧气为氧化剂,氢氧化钠为浸出剂,在加压条件下从高砷锑烟灰中分离砷。研究了碱性氧压体系下氢氧化钠加入量、浸出温度、液固比、氧分压、反应时间、搅拌速率对砷锑浸出率的影响,并得到了较优工艺条件。在 NaOH 加入量为理论量 1.3 倍、浸出温度 130 ℃、液固比 4、氧分压为 0.7 MPa,反应时间 2 h,搅拌速率 600 r/min 的优化条件下,As、Sb 浸出率分别为 93.54%,0.73%。

关键词:高砷锑烟灰;砷;氢氧化钠;氧压浸出;分离

中图分类号:TF803.2⁺3

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2020)09-0110-05

Study on Oxidative Pressure Leaching of Arsenic from High As-Sb-bearing Dust with Sodium Hydroxide Solution

DONG Zhun-qin

(Shandong Humon Smelting Co., Ltd., Yantai 264109, Shandong, China)

Abstract: Arsenic was leached from high As-Sb-bearing dust by oxidative pressure leaching with O₂ as oxidant and sodium hydroxide as leaching agent. Effects of NaOH dosage, reaction temperature, O₂ pressure, L/S, reaction time, and stirring speed on leaching rate of As and Sb were investigated. The results show that leaching rate of As and Sb is 93.54% and 0.73% respectively under the optimum conditions including NaOH dosage of 1.3 times of the theoretical amount, reaction temperature of 130 ℃, O₂ pressure of 0.7 MPa, L/S of 4, reaction time of 120 min, and stirring speed of 600 r/min.

Key words: high As-Sb-bearing dust; arsenic; sodium hydroxide; oxygen pressure leaching; separation

铜阳极泥与铅阳极泥是铜铅电解精炼的产物,含有大量的稀贵金属,是回收稀贵金属的重要来源。国内外处理铜铅阳极泥多采用火法工艺^[1-2]、湿法工艺^[3]、火法-湿法联合工艺^[4]及选冶联合工艺^[5]。

山东恒邦冶炼股份有限公司铜铅冶炼所使用的铜、铅精矿既有国产矿又有南美进口矿,成分复杂且元素含量波动较大,致使铜阳极泥与铅阳极泥的成分、物相与含量不稳定。因此,将脱铜脱硒后的铜阳极泥与铅阳极泥混配后使用转炉处理,砷、锑主要以砷锑氧化物形式进入烟尘,公司堆存了大量高砷锑

烟灰。

目前,国内外对高砷锑烟灰处理工艺主要有焙烧法^[6]、浸出-沉淀法^[7]、硫化钠浸出-氧化法^[8]、碱浸氧压浸出法^[9-10]、氯化法^[11]、酸浸还原-氯化水解法^[12]等。本文根据公司现有情况对高砷锑烟灰进行碱性氧压浸出试验,以完成 As 与 Sb 的高效分离,实现 Sb 的综合回收。

1 试验部分

试验所用高砷锑烟灰来自山东恒邦冶炼股份有

收稿日期:2020-01-05

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1900306)

作者简介:董准勤(1972-),男,山东烟台人,硕士,高级工程师

限公司某分公司,烟灰粒较细, -0.043 mm 占 85.77%、 $+0.043-0.74\text{ mm}$ 占 8.13%、 $+0.074\text{ mm}$ 占 6.10%。烟灰主要化学组成(%):As 23.29、Sb 46.54、Bi 0.25、Pb 2.04、Fe 1.13、Au 0.000 87、Ag 0.140 8、Cu 0.02。烟灰的 XRD 谱如图 1 所示,高砷锑烟灰中的砷锑物相主要为 As_2O_3 、 As_4O_6 、 Sb_2O_3 、 $(\text{Sb,As})_2\text{O}_3$ 。

试验所用试剂有分析纯氢氧化钠、工业级氧气,试验用水均为去离子水。主要仪器有 DZF-6050 型真空干燥箱、高压釜、Master-Q 超纯水机、SHZ-III A 型循环水真空泵。

量取一定体积的水加入到高压釜内,称取高砷锑烟灰 100 g 与一定质量的 NaOH 加入到高压釜内,参照文献[13]的方法进行浸出试验。滤液与洗水混合定容后采用 ICP^[14] 测定溶液中砷和锑含量。最后根据浸出液中的砷、锑含量计算砷、锑的浸出率。

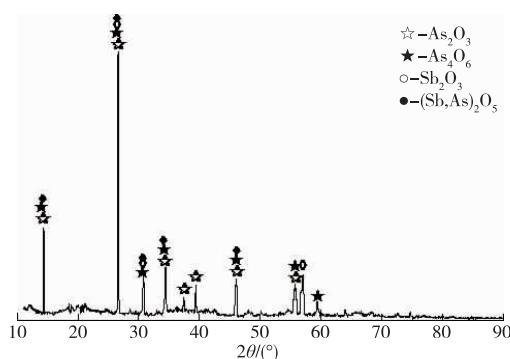


图 1 高砷锑烟灰的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of high As-Sb-bearing dust

2 试验结果及讨论

2.1 烟灰中 As、Sb 浸出率与 NaOH 加入量的关系

固定浸出温度 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、液固比 4(体积质量比, mL/g)、氧分压 0.7 MPa、反应时间 2 h、搅拌速率 600 r/min,研究 NaOH 加入量(以理论量的倍数计)对高砷锑烟灰中砷、锑浸出的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,在 NaOH 用量为理论量的 1.0~1.3 倍时,随着 NaOH 加入量的增加,烟灰中 Sb 的浸出率逐渐降低,而 As 浸出率则逐渐增加,NaOH 用量增至理论量的 1.3 倍时,As 浸出率可达 93.52%,Sb 浸出率只有 0.6%。原因是,增加 NaOH 的加入量,使得溶液中 OH^- 增加, OH^- 与烟灰颗粒接触发生反应的几率增大,有利于烟灰中的 As_2O_3 和 Sb_2O_3 逐步转化为 Na_3AsO_4 与 Na_3SbO_4 ,从而实现 As 和 Sb 的有效分离。当 NaOH 用量超

过理论量的 1.3 倍时,NaOH 加入量对烟灰中 As 和 Sb 的浸出率无明显影响,表明该反应接近终点。综合考虑,选择 NaOH 用量为理论量的 1.3 倍。

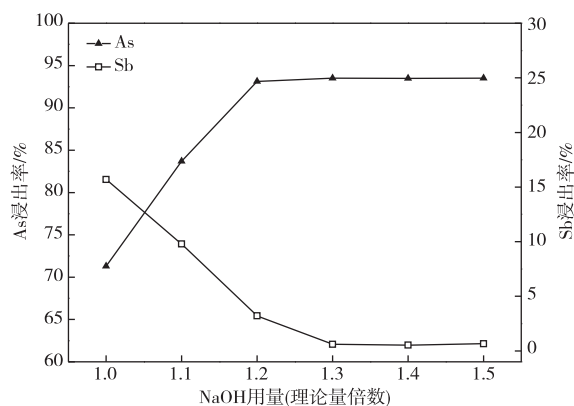


图 2 As、Sb 浸出率与 NaOH 加入量的关系

Fig. 2 Relationship between leaching rate of As and Sb and dosage of NaOH

2.2 As、Sb 浸出率与浸出温度的关系

固定 NaOH 加入量为理论量的 1.3 倍、氧分压 0.7 MPa、液固比 4、反应时间 2 h、搅拌速率 600 r/min,As、Sb 浸出率与浸出温度的关系见图 3。图 3 表明,升高浸出温度对烟灰中 As 的浸出是有利的,烟灰中 As 的浸出率由 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 85.72% 增加到 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 93.23%。原因是浸出温度对反应过程起着重要作用,浸出温度的升高促进高砷锑烟灰中颗粒的布朗运动,促进了溶液中分子间的碰撞反应,加速了降低浸出反应所需的活化能,促进 As 浸出的化学反应速率。而烟灰中 Sb 的浸出与 As 相反,Sb 浸出率随着浸出温度的升高而下降,当浸出温度达到 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,烟灰中 As 和 Sb 的浸出率变化趋于平缓,浸出率无明显变化。综合考虑,选择浸出温度为 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

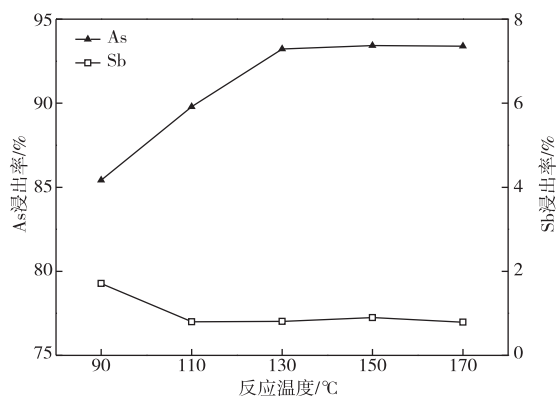


图 3 As、Sb 浸出率与浸出温度的关系

Fig. 3 Relationship between leaching rate of As and Sb and leaching temperature

2.3 As、Sb 浸出率与氧分压的关系

固定浸出温度 130 °C、NaOH 加入量为理论量的 1.3 倍、反应时间 2 h、液固比 4、搅拌速率 600 r/min, As、Sb 浸出率与氧分压的关系如图 4 所示。由图 4 可以看出,在 0.5~0.7 MPa 内,烟灰中 As 的浸出率随着氧分压的增大而增大,而 Sb 的浸出率却与之相反,表明氧分压的增大有利于烟灰中的 As 和 Sb 选择性分离,超过 0.7 MPa 后,烟灰中 As、Sb 的浸出率变化不明显。综合考虑,选择氧分压为 0.7 MPa。

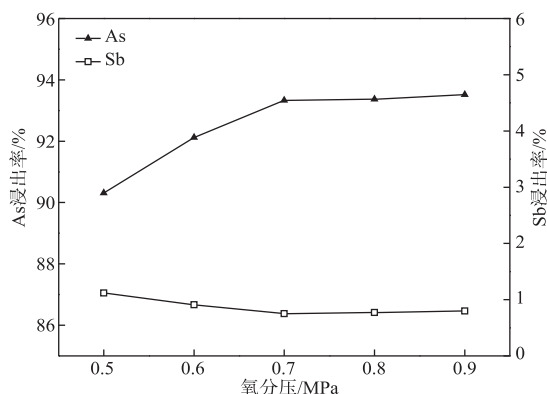


图 4 As、Sb 浸出率与氧分压的关系

Fig. 4 Relationship between leaching rate of As and Sb and oxygen partial pressure

2.4 As、Sb 浸出率与液固比的关系

设定浸出温度 130 °C、NaOH 加入量为理论量的 1.3 倍、反应时间 2 h、氧分压 0.7 MPa、搅拌速率 600 r/min,研究液固比对高砷锑烟灰中 As、Sb 浸出的影响。由图 5 可知,液固比在 4 以下时,烟灰中 As 的浸出率随着液固比的增加而增加,Sb 浸出率受液固比影响不明显。原因是,湿法浸出反应中,当液固比较低时,液固反应体系的黏度过大,易造成反应不充分且反应产物呈现浆状,液固沉降分离困难,不利于液固反应体系中 As、Sb 元素的扩散,抑制了烟灰中 As、Sb 分离反应的进行,当液固比超过 4 后,液固比的增加对烟灰中 As 与 Sb 浸出率无明显影响。综合考虑,选择较优的液固比为 4。

2.5 As、Sb 浸出率与反应时间的关系

设定 NaOH 加入量为理论量的 1.3 倍、浸出温度 130 °C、液固比 4、氧分压 0.7 MPa、搅拌速率 600 r/min 的条件下,不同反应时间时烟灰中砷锑的浸出率见图 6。可以看出,烟灰中 As 的浸出率随反应时间的延长变化不大,当浸出反应进行 2 h 后,As

的浸出率达到 93.55%,继续延长反应时间对 As 的浸出率无明显提升作用,这表明烟灰中的 As 浸出已达到终点。而烟灰中 Sb 的浸出率随着反应时间的延长而逐渐降低,这是由于,反应前期,溶液中 OH^- 浓度较高,随着反应的进行,亚锑酸钠逐渐转化为 Na_3SbO_4 ,生成的锑酸钠在碱性条件下溶解度较低,从而进入渣相,因此,烟灰中 Sb 的浸出率逐渐下降。综合考虑,选择反应时间为 2 h。

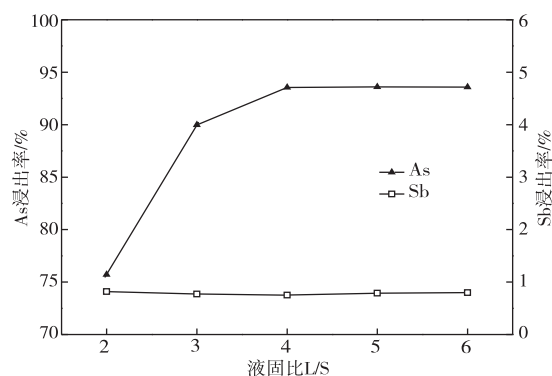


图 5 As、Sb 浸出率与液固比 L/S 的关系

Fig. 5 Relationship between leaching rate of As and Sb and L/S

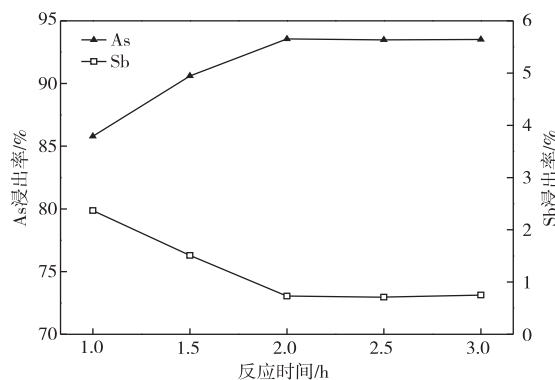


图 6 As、Sb 浸出率与反应时间的关系

Fig. 6 Relationship between leaching rate of As and Sb and reaction time

2.6 重复试验

根据上述单因素条件的试验结果,高砷锑烟灰碱性氧压浸出工艺分离 As、Sb 的较优工艺条件为:浸出温度 130 °C、NaOH 加入量为理论量的 1.3 倍、液固比 4、氧分压 0.7 MPa、反应时间 2 h、搅拌速率 600 r/min,在上述优化条件下进行了 5 次重复试验,烟灰中 As、Sb 的平均浸出率分别为 93.54%、0.73%(图 7)。

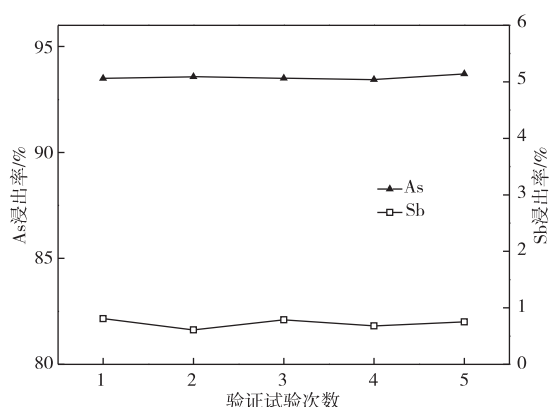


图7 较优条件下重复试验结果

Fig. 7 Verifying experimental results under optimum leaching conditions

3 结论

1) 山东恒邦冶炼股份有限公司采用转炉火法工艺处理的铜铅阳极泥产出的高砷锑烟尘中 As 与 Sb 分别以 As_2O_3 和 Sb_2O_3 形式存在。

2) 通过单因素条件试验得到的较优工艺条件为: 浸出温度 130 °C、NaOH 加入量为理论量的 1.3 倍、液固比 4、氧分压 0.7 MPa、反应时间 2 h、搅拌速率 600 r/min。在此条件下, 烟尘中 As 的平均浸出率为 93.54%, Sb 的平均浸出率为 0.73%。

3) 采用碱性氧压浸出工艺处理高砷锑烟尘可使得烟尘中 As、Sb 选择性分离, 该工艺流程短, 碱耗低, 烟尘中有价金属可以进行有效回收。

参考文献

- [1] 李卫锋, 张晓国, 郭学益, 等. 阳极泥火法处理技术新进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2010, 38(3): 63-67.
LI W F, ZHANG X G, GUO X Y, et al. The latest development of pyrometallurgical technology for processing anode slime[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2010, 38(3): 63-67.
- [2] 张永平, 包崇军, 崔丁方, 等. 顶吹炉处理铅阳极泥的工业试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(11): 5-7.
ZHANG Y P, BAO C J, CUI D F, et al. Industrial test on treatment of lead anode slime with top blowing furnace[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2016(11): 5-7.
- [3] 刘万里, 王雅斌, 谢兆凤, 等. 脱砷铅阳极泥控电位氯化浸出试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(6): 5-8.
LIU W L, WANG Y B, XIE Z F, et al. Experimental study of controlled potential chlorination leaching for arsenic removal lead anode slime[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2014(6): 5-8.
- [4] 刘庆杰. 火—湿联合法从铜铅阳极泥中回收金银铂钯[J]. 资源再生, 2010(7): 40-43.
LIU Q J. Dual heat-regenerating combustion system of air and gas in aluminum melting furnace application[J]. Resource Recycling, 2010(7): 40-43.
- [5] 沙梅. 铜阳极泥浮选处理工艺及实践[J]. 中国有色冶金, 2003, 32(5): 27-29.
SHA M. Flotation process and practice of copper anode slime[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2003, 32(5): 27-29.
- [6] 汤海波, 秦庆伟, 郭勇, 等. 高砷锑烟尘焙烧脱砷试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2014(3): 35-38.
TANG H B, QIN Q W, GUO Y, et al. Pretreatment of high arsenic and antimony smelting dust for arsenic removal using roasting process[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2014(3): 35-38.
- [7] 赵瑞荣, 石西昌. 锑冶金物理化学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2006.
ZHAO R R, SHI X C. Physical Chemistry of Antimony Metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2006.
- [8] 周红华. 高砷锑烟尘综合回收工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2005, 21(1): 25-26.
ZHOU H H. Research on synthetic recycle of dust being rich in Sb and As[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2005, 21(1): 25-26.
- [9] 张旭, 刘志宏, 李玉虎, 等. 苛性碱溶液氧压浸出高砷锑烟尘[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014, 45(5): 1390-1396.
ZHANG X, LIU Z H, LI Y H, et al. Oxygen pressure leaching of arsenic and antimony bearing flue dust in NaOH solution[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2014, 45(5): 1390-1396.
- [10] 李玉虎. 有色冶金含砷烟尘中砷的脱除与固化[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
LI Y H. Arsenic removal and solidification of arsenic bearing dusts of nonferrous metallurgy[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [11] LIU W F, YANG T Z, ZHANG D C, et al. A new pyrometallurgical process for producing antimony white from by-product of lead smelting[J]. JOM, 2014, 66(9): 1694-1700.
- [12] 胡鑫. 砷锑烟尘综合回收砷锑的试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
HU X. Experimental study on comprehensive recovery of arsenic and antimony from arsenic and antimony

- fume[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.
- [13] 曲超,王永梅,李照. 碱性氧压体系下高砷铅阳极泥预脱砷工艺研究[J]. 世界有色金属, 2020(4): 6-8.
- QU C, WANG Y M, LI Z Q. Study on arsenic removal from arsenic lead anode slime by alkaline pressure oxidation leaching[J]. World Nonferrous Metals, 2020(4): 6-8.
- [14] 符斌. 有色冶金分析手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- FU B. Handbook of Nonferrous Metallurgy Analysis[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004.

(上接第 105 页)

- [33] 王维大,冯雅丽,李浩然,等. 采用碱浸预脱硅-氰化工艺从氰化尾渣中回收金[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(1): 233-240.
- WANG W D, FENG Y L, LI H R, et al. Recovering gold from cyanide residue by alkaline predesilication-cyanide leaching technique[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(1): 233-240.
- [34] 张朝晖,江汉龙,刘佰龙,等. 焙烧氰化尾渣熔盐处理金、银回收的研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(2): 582-586.
- ZHANG Z H, JIANG H L, LIU B L, et al. Recovery of gold and silver from roasted cyanide tailings by molten salts[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(2): 582-586.
- [35] 查意扬,郑丽平,颜桂炀,等. Fe-草酸盐络合物光解水溶性染料的作用机制研究进展[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2011, 50(增刊 1): 149-151.
- ZHA Y Y, ZHENG L P, YAN G Y, et al. Research process on the mechanism of photodegradation water-soluble dyes by Fe-oxalate coordination compound[J]. Journal of Xiamen University (Natural Science Edition), 2011, 50(S1): 149-151.