

氧化锌烟尘浸出液加压氧化中和脱砷试验研究

张特, 马绍斌

(云南驰宏锌锗股份有限公司, 云南 曲靖 655011)

[摘要] 本文针对当前氧化锌烟尘浸出液常压氧化石灰中和脱砷过程中存在着渣量大、锌损失大等问题, 开展加压氧化中和脱砷研究解决现有工艺存在的不足。通过研究表明: 在较佳加压氧化中和条件下, 砷脱除率最高达到 99.1%、渣量 16.16g/L、渣含锌低至 3.32%、渣含砷达到 6.83%, 渣量及锌损失比常压分别低 60% 和 80% 以上。

[关键词] 氧化锌烟尘浸出液; 氧化中和; 脱砷

[中图分类号] TF813 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1003-8884(2022)03-0023-04

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2022.03.006

0 引言

氧化锌烟尘是湿法炼锌浸出渣采用回转窑或烟化炉等火法挥发富集获得的中间物料, 其含有 Zn、Ge 和 Pb 等有害金属, 但同时也含有 As、F 和 Cl 等有害杂质; 锌浸出渣火法挥发时, 渣中的 As 最终以 As_2O_3 形态进入到挥发的氧化锌烟尘中, 一般氧化锌烟尘含 As 在 0.5% ~ 1.0%, 其占锌精矿中 As 总量的 80% 左右^[1-3]。

氧化锌烟尘中砷的引入对后续锌锗回收产生了严重的负面影响。在氧化锌烟尘的浸出过程中, 烟尘中 As 85% ~ 95% 被浸出而进入浸出液中, 浸出液含 As 约 1.0 g/L, 其少部分进入单宁沉淀渣, 绝大部分在氧化锌烟尘浸出液的除铁过程中基本全部进入到除铁渣中, 致使除铁渣中含 As 在 1.0% ~ 2.0%^[4-6]。如果除铁渣返回回转窑挥发或氧化炉挥发会导致 As 在锌烟尘系统的循环、氧化锌烟尘浸出液中 As 浓度越来越高。因此, 除铁渣只能外销或堆存。

由于除铁渣含 As 高, 是危废渣, 堆存和销售变得越来越困难。因此, 开展氧化锌烟尘浸出液除砷试验研究, 提高中和渣含砷, 有利于中和渣采用烟化炉或回转窑挥发回收锌, 而不至于砷循环富集, 从而实现中和渣的资源化利用。

针对当前常压氧化中和除铁渣中砷含量低、中和剂消耗比较大、中和剂的利用率不高、渣率高(渣率为 30 ~ 40 g/L)等问题; 本文采用加压氧化中和除砷实现中和渣减量化, 提高渣含 As 以便于渣的后续处理。

1 试验原料及原理

1.1 试验原料

试验所用原料为国内某冶炼厂氧化锌烟尘浸出液, 其成分如表 1 所示。

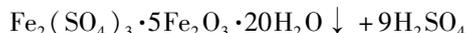
从该氧化锌烟尘浸出液的组成来看, 基本表明其属于典型氧化锌烟尘浸出溶液, 其溶液主要含有 Zn、Mg、Fe 等元素, 除此之外还含有 As、Ca、Cd; 其中 Fe、As 含量分别达到 8.25 g/L、673 mg/L, 因此需脱除溶液中的 Fe、As 才能进入净化-电积过程回收锌金属。

试验所用装置及设备有: 3 L 钛材加压反应釜、水循环抽滤泵、5 L 滤瓶、200 mm 漏斗、烧杯等。

试验所用辅料有: 石灰、工业纯氧(99.5%)等。

1.2 试验原理

常压氧化脱砷过程中, 发生的主要反应如下:



[收稿日期] 2022-01-10

[作者简介] 张特(1988—), 男, 云南宣威人, 冶金工程师, 大学本科, 主要从事铅锌冶炼技术研发工作。

[通讯作者] 马绍斌(1978—), 男, 云南玉溪人, 冶金高级工程师, 大学本科, 主要从事铅锌冶金技术工作。

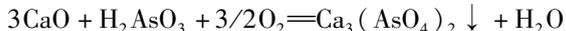
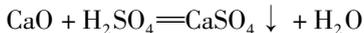
[基金项目] 云南省重点研发计划-工业领域(2018BA078)

[引用格式] 张特, 马绍斌. 氧化锌烟尘浸出液加压氧化中和脱砷试验研究[J]. 有色设备, 2022, 36(3): 23-26.

表1 氧化锌烟尘浸出液主要化学成分

成分	Ca	Cu	Ge	Zn*	Cd	Mg*	As	H ₂ SO ₄ *	Fe ^T	Fe ²⁺
含量/(mg·L ⁻¹)	330	<0.01	1.97	100.5	320	13.08	673	3.33	8 250	8 000

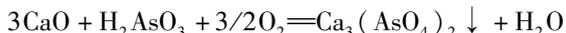
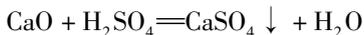
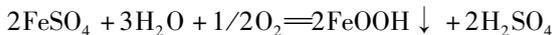
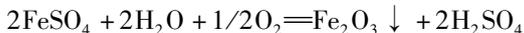
注：*单位为g/L。



按Fe氧化水解形成草黄铁矾,则1g铁形成2.94g草黄铁矾,由于其产生的草黄铁矾渣量大进而带来氧化锌烟尘浸出液中锌损失,渣含锌通常为10%以上。因此,常压氧化脱中和渣量大、锌损失大^[7-8]。

而高温氧化中和脱砷是利用高温过程中O使溶液氧化锌烟尘浸出液中Fe²⁺、As³⁺氧化为Fe³⁺、As⁵⁺并加入中和剂,而在一定条件下As可与其分别形成FeAsO₄、Ca₃(AsO₄)₂沉淀,使As从溶液中除去^[9-10]。

在氧化锌烟尘浸出液的高温氧化过程中,主要发生以下反应:



首先,铁的高温水解过程与臭葱石形成过程中均会释放酸,需要加入中和剂中和产生的酸推进反应向铁的高温水解与臭葱石形成的方向进行,从而促进砷的脱除;其次,高温氧化过程中将亚砷酸氧化为正砷酸与钙反应形成砷酸钙沉淀进而将砷脱除。高温氧化过程其砷的氧化中和过程产生的砷酸铁、砷酸钙渣与常压氧化脱砷产生的砷酸钙渣基本一致;唯一差别在于:避免了常压氧化过程中形成大量的铁矾渣(渣量约为Fe含量的3倍),而高温氧化过程产生的赤铁矿或针铁矿渣量约为铁含量的1.5倍,铁渣量降低一半。如果以典型的氧化锌烟尘浸出液中铁含量约8g/L,可降低渣量约12g/L,极大降低了中和渣渣率,也减少了锌的损失。

1.3 试验研究及结果分析

1.3.1 温度对氧化中和脱砷的影响试验

固定条件:氧化锌烟尘浸出液体积1 200 mL、CaO用量为理论量0.8倍、时间为2h、总压为

0.8 MPa、氧气流量为25 L/h,考察不同温度对中和脱砷影响,其试验结果如图1所示。

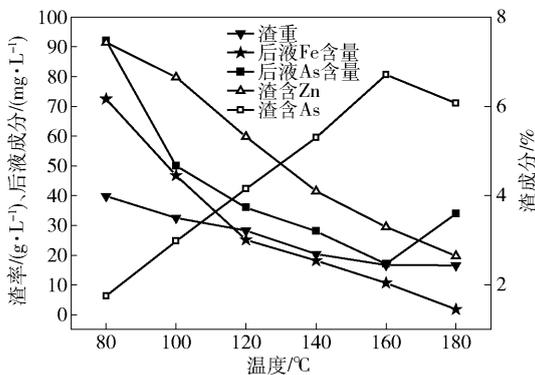


图1 温度对氧化中和脱砷的影响试验结果

从图1的结果可见,随着温度的升高,溶液中铁和渣含锌均呈降低趋势,溶液中的砷先降低后升高,渣含砷先升高后降低。温度80℃即为常压氧化脱砷,可以看出砷和铁的脱除效率均较低,且渣率高达39.85g/L、渣含锌高达7.43%;而温度达到160℃时渣量、锌损失仅为常压氧化时的40%、20%左右,渣含中和渣中砷含量达到常压的4倍,大大降低了中和渣的渣率并减少锌的损失,这是由于低温条件下铁水解为草黄铁矾,增加了中和渣量,这与前面的理论分析相吻合。

温度140℃以上都能够保证As的脱除率在95%以上,后液含As < 30 mg/L,脱砷效果良好,但考虑中和渣砷含量及渣率,合适的氧化中和温度为160℃。

1.3.2 石灰用量对高温氧化中和脱砷的影响

固定条件:氧化锌烟尘浸出液体积1 200 mL、温度为160℃、时间为2h、总压为0.8 MPa、氧气流量为25 L/h时,考察不同中和剂用量对高温氧化中和脱砷的影响,其试验结果如图2所示。

从图2的结果可见,随着中和剂用量的增加,脱砷后液Fe和As含量明显降低,中和渣中As含量呈先升高后降低的趋势;但随着中和剂CaO用量的增加,中和渣渣率明显增加,渣含砷降低、锌损失增大,因此合适的石灰用量为理论量0.8倍。

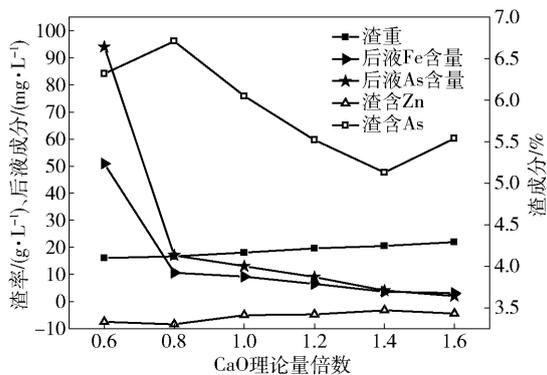


图2 石灰用量对高温氧化中和脱砷的影响试验结果

1.3.3 氧化时间对高温氧化中和脱砷的影响

固定条件: 氧化锌烟尘浸出液体积 1 200 mL、CaO 用量为理论量 0.8 倍、总压为 0.8 MPa、温度 160 ℃、氧气流量为 25 L/h, 考察不同氧化时间对高温氧化中和脱砷的影响, 其试验结果如图 3 所示。

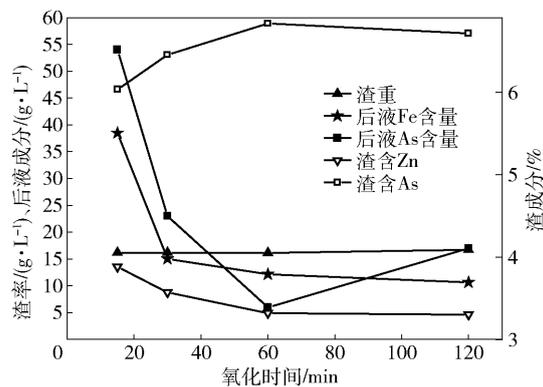


图3 氧化沉淀时间对高温氧化中和脱砷的影响试验结果

从图中可见, 砷脱除率、渣中砷含量、渣中锌含量均随着时间的延长呈先降低后升高的趋势, 在氧化时间 30 min 以上时, 脱砷后液含 As 浓度基本相当, 均 < 20 mg/L, 脱砷率 > 95%; 由此可见, 脱砷和沉淀除铁的反应速度比较快, 在 30 min 左右完成沉淀反应; 氧化时间 60 min 时, 砷脱除率最高达到 99.1%, 渣重渣含锌低至 3.32%, 渣含砷达到 6.83%。因此, 合适的氧化中和时间为 60 min。

1.3.4 氧气流量对高温氧化中和脱砷的影响

固定条件: 氧化锌烟尘浸出液体积 1 200 mL、CaO 用量为理论量 0.8 倍、总压为 0.8 MPa、温度 160 ℃、氧化时间 60 min, 考察不同氧气流量对高温氧化中和脱砷的影响, 其试验结果如图 4 所示。

从图 4 的结果可见, 随着氧气流量的增大砷脱

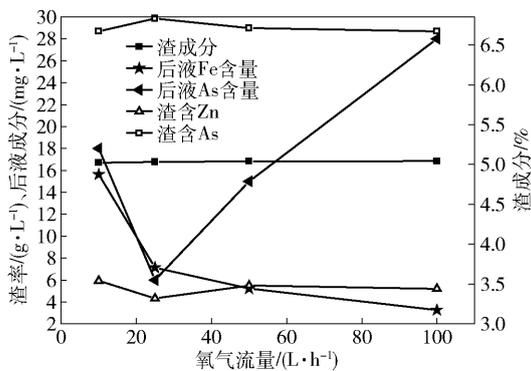


图4 氧气流量对高温氧化中和脱砷的影响试验结果

除率呈先降低后升高的趋势, 当氧气流量为 25 L/h 时溶液中砷含量和渣含锌最低、渣含砷最高; 但在所研究的氧气流量范围内, 脱砷后液含 As 均 < 30 mg/L 且变化不大, 渣含锌和砷含量变化也不大; 因此, 合适的氧气流量为 25 L/h。

2 结论

本文从上述试验研究结果, 可得出以下结论:

(1) 氧化锌烟尘浸出液采用加压氧化中和沉砷较常压氧化中和效果好, 渣量及锌损失分别比常压低 60% 和 80% 以上, 实现了除铁渣的减量化, 加压氧化中和沉砷工艺技术可行;

(2) 采用加压氧化中和沉砷合适的条件为: 温度 160 ℃、时间 60 min、CaO 用量为理论量 0.8 倍、氧气压力 0.8 MPa、氧气流量 25 L/h; 在此条件下, 砷脱除率最高达到 99.1%、渣量 16.16 g/L、渣含锌低至 3.32%、渣含砷达到 6.83%。

[参考文献]

- [1] 李振举. 两段空气氧化中和除砷、镉在湿法炼锌中的生产实践[J]. 中国有色冶金, 1984(4): 3-7.
- [2] 刘洪璋, 森维, 杨继生, 等. 石灰乳-聚合硫酸铁两段法除硫酸锌溶液中高含量砷镉的研究[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(5): 89-91.
- [3] 何静, 蓝明艳, 张家玮. 含锗物料的氧化浸出及除砷研究[J]. 稀有金属, 2014(4): 680-686.
- [4] 余自秀, 李存兄, 魏昶, 等. 含砷铁溶液水热臭葱石沉砷研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2017, 42(2): 1-8.
- [5] 陈小凤, 周新涛, 罗中秋, 等. 化学沉淀法固化/稳定化除砷研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(12): 3510-3515.
- [6] 柯平超, 刘志宏, 刘智勇, 等. 固砷矿物臭葱石组成与结构及其浸出稳定性研究现状[J]. 化工学报, 2016, 67

- (11):4533 - 4538.
- [7] 方兆珩,石伟,韩宝玲,等. 高砷溶液中中和脱砷过程[J]. 化工冶金,2000,21(4):359 - 362.
- [8] MAJZLAN J, DRAHOTA P, FILIPPI M, GREVEL K D, KAHL W A, PLASIL J, BOERIO-GOATES J, WOODFIELD B F. Thermodynamic properties of scorodite and parascorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$), kankite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and FeAsO_4 [J]. Hydrometallurgy, 2012;117/118: 47 - 56.
- [9] ITOU H, TAKASU T, UENO Y. Crystallization of the amorphous ferric arsenate in the saturated steam atmosphere [J]. High Temp Mater Processes (London), 2011, 30(4/5): 473 - 483.
- [10] KITAMURA Y, OKAWA H, KATO T, KATO T, SUGAWARA K. Size and morphology of scorodite particles synthesized using ultrasound irradiation [J]. Jpn J Appl Phys, 2014, 53(7):467 - 468.

Experimental Study on Pressure Oxidation Neutralization for Arsenic Removal in Zinc Oxide Fume Leachate

ZHANG Te, MA Shao-bin

Abstract: In view of the existing problems such as large amount of slag and zinc loss in the neutralization and arsenic removal process of atmospheric lime oxide leachate of zinc oxide fume at present, in this paper, research on pressurized oxidation and arsenic removal is carried out to diminish weaknesses of the existing process. The results indicate that under better pressure oxidation and neutralization conditions, the arsenic removal rate is up to 99.1%, the slag content is 16.16 g/L, the zinc content is down to 3.32%, the arsenic content is up to 6.83%, and the slag content and zinc loss are more than 60% and 80% lower than normal pressure, respectively.

Key words: Zinc oxide fume leachate; oxidization neutralization; arsenic removal



敬告读者

为了加快稿件处理速度,缩短稿件出版周期,方便广大作者投稿及查询稿件处理情况。本刊开通由中国知网提供的“腾云”网络采编系统,作者投稿请注册并登录本刊主页上的“作者投稿系统”进行相关操作,网址 <https://yssb.cbpt.cnki.net/>。注册登录后可以向本刊投稿并查询稿件处理状态。请勿重复注册,否则可能导致您的信息查询不完整。

本刊文章数字版可在中国知网(<http://www.cnki.net>)、万方数据知识服务平台(<https://www.wanfang-data.com.cn/>)、维普网(<http://www.cqvip.com/>)下载使用。本刊从未委托任何单位或个人组稿或代收、代转稿件,作者咨询投稿事宜请拨打编辑部办公电话 010 - 63936591 联系。

《有色设备》编辑部