

铜旋浮冶炼电收尘烟灰脱砷工艺研究

谢祥添, 张 勇, 汪为慧, 陆相宇

(阳谷祥光铜业有限公司, 山东 聊城 252327)

[摘 要] 阳谷祥光铜业有限公司采用旋浮熔炼工艺冶炼铜精矿,随着入炉铜精矿含砷的提高,电收尘烟灰中的含砷量也随之提高,砷在系统中不断循环,使阳极板中砷含量超标,影响阴极铜的质量。公司利用前期试验期间的保存样品进行了砷提炼试验,该提炼工艺包含水浸和酸浸两个过程。水浸试验表明铜烟尘经过水浸,烟灰中 67.5% 的铜和 69.9% 的锌被优先脱除,97.94% 的砷被富集至水浸渣中。酸浸试验表明在液固比(体积:质量)5:1、硫酸浓度 200 g/L、反应温度 85 ℃、浸出时间 4 h 的条件下,砷浸出率可达到 92.26%;洗涤后烟尘中 Cu、Sb、Bi、Zn、Fe 等杂质元素的浸出率较高,对砷进行回收时,应注意净化除杂及防止重金属污染。

[关键词] 铜旋浮熔炼;电收尘烟灰;砷;水浸;酸浸;浸出率

[中图分类号] TF811; TF803.11; TF805.3

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2021)01-0053-04

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.01.012

低砷铜精矿越来越少,原料的高砷化趋势越来越明显。砷在铜冶炼过程为有害杂质,随着砷在系统中不断循环,会使阳极板中砷含量超标,影响阴极铜的质量^[1-2]。

阳谷祥光铜业有限公司(以下简称“公司”)采用旋浮熔炼工艺冶炼铜精矿,根据长期生产实践,发现随着入炉铜精矿含砷的提高,电收尘烟灰中的含砷量也随之提高。为了寻找铜冶炼过程中砷的高效开路,公司做了大量试验,试验过程中,将入炉铜精矿含砷从 0.2% 提高至 0.55%。试验结果表明:入炉铜精矿含砷在 0.2% ~ 0.3% 时,熔炼电收尘烟灰中含砷量在 4% ~ 5%;入炉铜精矿含砷量提高到 0.4% 时,熔炼电收尘烟灰中含砷量在 6% ~ 7%;入炉铜精矿含砷量提高到 0.55%,此时电收尘烟灰中含砷已超过 10%。因为担心长时间采用高含砷铜精矿会造成铜阳极板成分超标、冶炼系统砷平衡失调和环境污染,因此试验时间较短^[3-6]。

如果能开发出铜冶炼过程中砷的高效开路工艺,将对提高旋浮熔炼含砷铜精矿的处理能力有极其重要的意义。因此,公司利用试验期间的保存样

品进行了砷提炼试验,该提炼工艺包含水浸和酸浸两个过程,本文将对此次砷提炼试验过程及结果进行详细介绍。

1 试验原料及原理

1.1 试验原料

试验原料为悬浮熔炼过程中产生的电收尘烟灰,其化学成分见表 1,其砷物相组成见表 2,其物料性质见表 3。由表 2 可知,砷在电收尘烟灰中主要以砷酸盐的形式存在,氧化砷、砷单质和硫化砷含量均不高。

表 1 试验烟灰化学成分

元素	As	Sb	Bi	Pb	Cu	Zn	Fe
含量	10.15	0.09	0.59	1.19	18.64	2.38	11.92

表 2 旋浮熔炼电收尘烟灰中砷物相分析结果

分析项	含量	分布率
氧化砷	0.185	1.82
砷酸盐(铅铁铜锌)	9.883	97.37
单质砷	0.047	0.47
硫化砷	0.035	0.34
烟尘中砷品位	10.15	100.00

[作者简介] 谢祥添(1979—),福建龙岩人,本科,高级工程师,从事工作有色金属资源综合回收方面的工作。

[收稿日期] 2020-06-15 [修订日期] 2020-07-24

[录用日期] 2020-07-28 [出版日期] 2021-02-28

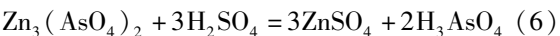
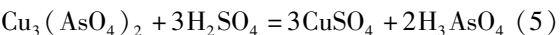
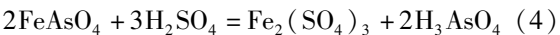
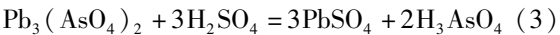
表3 烟尘的物料性质

名称	单位	数值
比表面积	g/m^2	3.16
粒度范围	μm	0.283 ~ 39.905
平均粒度	μm	2.791
堆密度	g/cm^3	1.4

1.2 试验原理

铜冶炼烟灰中含有大量硫酸盐化的易溶的水合硫酸铜、硫酸锌和少部分三氧化二砷,通过水浸可以使硫酸铜、硫酸锌和三氧化二砷溶解进入水浸液。而烟尘中占绝大部分砷酸盐(铅铁铜锌砷酸盐)和硫化砷难溶于水,但在酸性体系中易溶解形成砷酸。

水浸渣酸浸砷过程发生的主要反应见式(1)~(7)。



2 试验方法及防护措施

2.1 试验方法

试验分为两个步骤,水浸和酸浸,水浸部分按照经验进行固定试验,酸浸部分分析各因素对砷浸出率的影响。

1)水浸。在试验室规模下,用电子分析天平称取铜烟灰置于反应釜中,按照质量比1:2加水进行水浸,水浸后将浆液进行固液分离。

2)酸浸。酸浸试验在恒定的搅拌速度下进行,控制一定的试验条件,分别在不同硫酸浓度、不同液固比(体积:质量)、不同浸出时间、不同反应温度下进行试验,每一次浸出试验反应结束后,都要对浸出液进行真空过滤,并检测浸出液中砷及其他元素的含量,计算浸出率。

2.2 砷尘的防护和污染控制措施

试验过程做好砷尘的防护和污染控制。

1)砷试验场所内,对试验设备进行密闭化,对砷尘进行回收。

2)试验在通风橱下操作,试验过程通风橱必须

在负压状态下,试验过程反应装置利用率小于50%,搅拌转速控制中速,严防液体溢散。

3)试验时应穿戴工作服、胶鞋、橡皮手套,戴有效防尘口罩或防毒面具,试验结束后及时淋浴。

4)严禁在试验场所吸烟、进食及饮水。

5)对从事砷尘试验的人员进行定期体检,对有呼吸道疾病、肝肾、血液疾病及皮肤疾病者进行调离。

6)试验过程含砷固废集中收集后,按照含砷固废无害化处理避免对环境的污染。

3 试验结果及分析

3.1 水浸脱铜

将水与1000 g烟灰按液固质量比2:1混合,于50℃下搅拌1 h,然后进行液固分离,得到1980 mL水浸液和650 g水浸渣,水浸液和水浸渣的成分分析结果分别见表4和表5。根据表4、表5数据进行计算,经过水浸后,烟灰中67.5%的铜和69.9%的锌浸出进入溶液,97.94%的砷被富集至水浸滤饼。

表4 水浸液分析结果 g/L

成分	As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
含量	1.068	63.545	5.609	0.003	8.409	0.028	0.091

表5 水浸渣滤饼成分 %

成分	As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
含量	15.29	9.32	16.63	1.83	1.10	0.13	0.88

3.2 酸浸脱砷

3.2.1 酸浓度对砷浸出的影响

取100 g水浸渣,控制试验条件液固比(体积:质量)L/S=4、反应温度85℃、反应时间2 h,分别设置硫酸浓度100 g/L、150 g/L、200 g/L、250 g/L和300 g/L,考察不同硫酸浓度对砷浸出率的影响,试验结果见图1。

由图1可知,随着硫酸浓度的增加,砷的浸出率不断增加,到达200 g/L的酸度后,浸出率增加不明显。酸度从100 g/L增加至300 g/L,砷的浸出率从60.24%增长至92.34%,从经济角度考虑,硫酸浓度选200 g/L为宜。

3.2.2 液固比对砷浸出的影响

取100 g水浸渣,控制试验条件硫酸浓度200 g/L、反应温度85℃、反应时间2 h,分别设置液固比

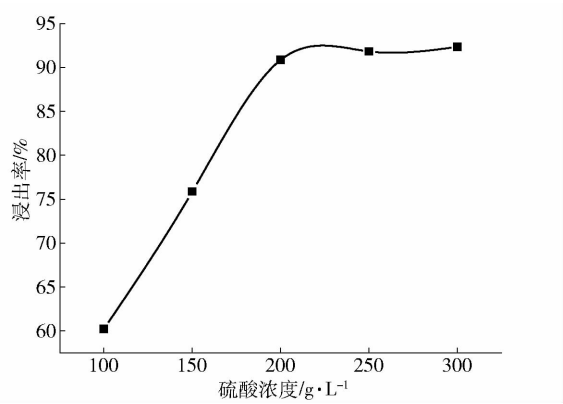


图 1 酸浓对砷浸出率的影响

为 2:1、3:1、4:1、5:1 和 6:1,考察不同液固比对砷浸出率的影响,试验结果见图 2。

由图 2 可知,随着液固比的增加,砷的浸出率不断增大,到达 5:1 的液固比后,浸出率增加不明显。液固比从 2:1 增加至 6:1,砷的浸出率从 59.38% 增长至 92.65%,从成本方面考虑,液固比选 5:1 为宜。

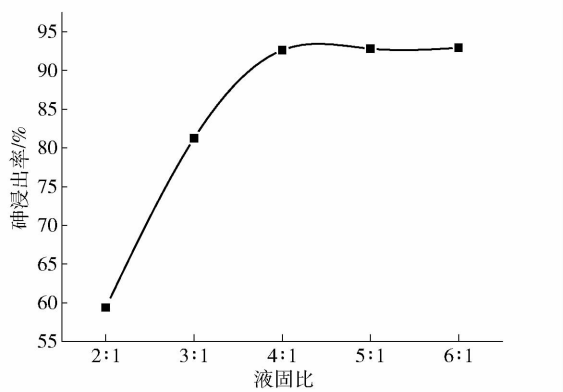


图 2 液固比对砷浸出的影响

3.2.3 浸出时间对砷浸出的影响

取 100 g 水浸渣,控制试验条件硫酸浓度 200 g/L、液固比 L/S = 5、反应温度 85 ℃,分别设置反应时间为 1 h、2 h、3 h、4 h 和 5 h,考察反应时间对砷浸出率的影响,试验结果见图 3。

由图 3 可知,随着反应时间的增加,砷的浸出率不断增加,到达 4 h 后,浸出率保持稳定。反应时间从 1 h 增加至 5 h,砷的浸出率从 75.12% 增长至 92.84%,从经济角度考虑,反应时间选 4 h 为宜。

3.2.4 反应温度对砷浸出的影响

取 100 g 水浸渣,控制反应条件硫酸浓度 200 g/L、液固比 L/S = 5、反应时间 4 h,分别设置反应温度为 60 ℃、70 ℃、80 ℃、85 ℃ 和 90 ℃,考察反应温

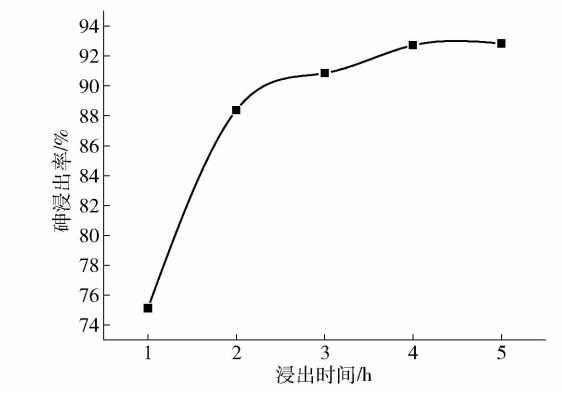


图 3 浸出时间对砷浸出的影响

度对砷浸出率的影响,试验结果见图 4。

由图 4 可知,随着浸出温度的增加,砷的浸出率不断增加,到达 85 ℃ 后,浸出率保持稳定。反应温度从 60 ℃ 增加至 90 ℃,砷的浸出率从 59.38% 增长至 93.10%,从经济角度考虑,反应温度选 85 ℃ 为宜。

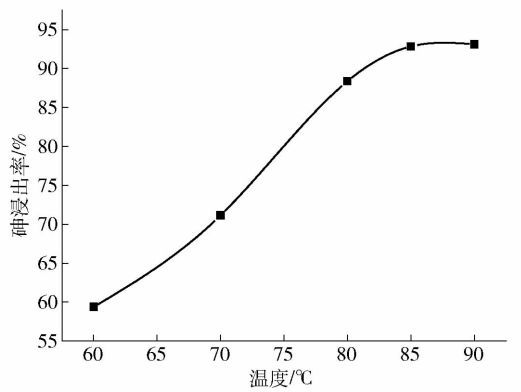


图 4 温度对砷浸出的影响

3.2.5 综合条件验证试验

取 100 g 洗涤后的烟尘,控制试验条件液固比 5:1、浸出温度 85 ℃、浸出时间 4 h、硫酸浓度 200 g/L,进行酸浸反应,反应结束后进行液固分离,得到浸出液 485 mL,浸出渣 44.78 g,分别检测浸出液和浸出渣的成分。酸浸液成分见表 5,酸浸渣成分见表 6,砷及其他金属浸出结果见表 7。

表 5 硫酸浸液成分							g/L
成分	As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
含量	29.08	10.58	15.61	0.01	1.19	0.12	0.86

表 6 酸浸滤饼成分							%
成分	As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
含量	2.984	9.349	20.604	4.074	1.170	0.186	1.035

表 7 砷及其他金属浸出结果 %

项目	As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
入浸出渣占比	8.74	44.92	55.48	99.7	47.62	59.59	52.67
入浸出液占比	92.26	55.08	45.52	0.3	52.38	40.31	47.33

4 结论

1)铜烟尘中砷含量 10.15% ,砷在电收尘烟灰中 97.37% 的砷以砷酸盐(铅铁铜锌砷酸盐)的形式存在,氧化砷、砷单质和硫化砷含量均不高。

2)铜烟尘经过水浸,烟灰中 67.5% 的铜和 69.9% 的锌被优先脱除,97.94% 的砷被富集至水浸渣中。

3)水浸后铜烟尘酸浸的优化工艺参数为:液固比(体积:质量)5:1,硫酸浓度 200 g/L,反应温度

85 ℃,浸出时间 4 h,此时砷浸出率为 92.26% 。

4)洗涤后烟尘中 Cu、Sb、Bi、Zn、Fe 等杂质元素的浸出率较高,对砷进行回收时应注意净化除杂及防止重金属污染。

[参考文献]

[1] 陈文波,鲁兴武,李俞良,等. 铜冶炼电收尘烟灰浸出渣脱砷工艺研究[J]. 无机盐工业, 2016, 48(5): 48-50.

[2] 王玉芳,李相良,周起帆,等. 铜冶炼烟尘处理技术综述[J]. 有色金属工程, 2019, 9(11): 53-59.

[3] 肖仁伟. 铜冶炼烟灰砷开路工艺试验研究[J]. 湿法冶金, 2018, 37(4): 326-330.

[4] 刘大方,史谊峰,舒波,等. 铜冶炼烟尘回收铜技术进展[J]. 矿冶工程, 2017, 37(2): 98-103.

[5] 王倩,郭莉,陈绍华,等. 微波氧化辅助铜冶炼烟灰选择性浸出脱砷[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(5): 5-10.

[6] 宫嘉辰. 铜冶炼烟灰综合利用技术研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2016.

Study on arsenic removal process of electrostatic precipitator dust from copper flotation smelting

XIE Xiang-tian, ZHANG Yong, WANG Wei-hui, LU Xiang-yu

Abstract: Yanggu Xiangguang Copper Industry Co., Ltd. uses the floatation smelting process to smelt copper concentrate. As the arsenic content of the copper concentrate entering the furnace increases, the arsenic content in the electrostatic precipitator dust also increases, and the arsenic continues to circulate in the system, excessive arsenic content in the anode plate will affect the quality of the cathode copper. The company conducted an arsenic extraction test using samples stored during the preliminary test. The extraction process includes two processes: water leaching and acid leaching. The water leaching test showed that if the copper fume was leached, 67.5% of the copper and 69.9% of the zinc in the soot were preferentially removed, and 97.94% of the arsenic was enriched in the water leaching residue. The acid leaching test showed that the leaching rate of arsenic can reach 92.26% under the condition of the mass ratio of liquid to solid is 5:1, the concentration of sulfuric acid is 200 g/L, the reaction temperature is 85 ℃, and the leaching time is 4 h. After washing, the leaching rate of impurity elements such as Cu, Sb, Bi, Zn and Fe is relatively high. When arsenic is recovered, attention should be paid to impurity removal and prevention of heavy metal pollution.

Key words: copper rotary flotation smelting; electrostatic precipitator dust; arsenic; water leaching; acid leaching; leaching rate