

氧压碱浸工艺处理硒汞酸泥试验研究

付高明, 白成庆, 陈国兰

(湖南水口山有色金属集团有限公司, 湖南 衡阳 421513)

[摘 要] 铜阳极泥及铅锌冶炼厂生产的酸泥是硒资源回收利用的主要来源,目前常用的火法回收工艺和湿法回收工艺存在硒汞分离不彻底或者处理废渣成本高等问题。本文以某铅冶炼厂的硒汞酸泥为原料,采用氧压碱浸方法进行分离硒和汞的试验,得到以下结论:在碱用量为酸泥干重的 1.2 倍、氧压 2.0 MPa、温度 180 ℃、液固比 3:1、反应时间 2.5 h 的条件下,硒浸出率达 99% 以上,汞固渣率达 98% 以上,碱浸液经净化除杂后还原可得到品位 98% 的粗硒。该技术可以把酸泥中的硒、汞进行安全有效分离,中和渣经稀酸浸出后可返回铅系统回收铅,硫化渣可返回氧压碱浸系统回收硒,硒的总回收率高。另外,该方法把酸泥中的单质汞转化为常温下不挥发的氧化汞,避免了储存和运输过程中的汞污染。

[关键词] 硒汞酸泥; 氧压碱浸; 硒回收; 汞回收; 浸出率; 固渣率; 汞污染

[中图分类号] TF819.1; TF843.5 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)01-0044-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.01.008

硒是重要的工业原料,应用非常广泛,但资源却极为稀少^[1]。随着全球经济的快速发展和硒应用领域的不断扩大,硒产品特别是下游需求不断攀升,大大促进了硒资源的回收利用。硒资源的回收主要来源于铜阳极泥及铅锌冶炼厂硫酸系统的酸泥^[2-5]。酸泥中除了硒,通常还含有汞,汞是有毒重金属,与硒共存不仅影响硒产品质量,还会造成严重的环境危害,因此,硒与汞必须进行有效分离并回收^[6]。

目前,从酸泥中提取硒的方法主要分为火法和湿法。火法工艺通常是先加石灰或纯碱焙烧脱汞,再用冷凝方法回收焙烧尾气中的汞蒸气,硒则被分散进入烟尘和烧渣中,但该工艺硒汞分离不彻底。将焙烧产生的烟尘和烧渣用盐酸或硫酸加氧化剂进行浸出处理,得到的浸硒液中杂质含量相对较高,净化处理步骤多,还原得到的粗硒中杂质含量相对较高。常用的湿法工艺采用盐酸浸出,硒汞均进入溶液,且硒浸出率相对较低;或采用次氯酸钠和氢氧化

钠联合浸出酸泥中的硒,浸出率为 95% 左右,但是渣中的铅及其他有价金属回收困难,而且处理废渣的成本高^[7-11]。

本文以某铅冶炼厂的硒汞酸泥为原料,采用氧压碱浸方法进行分离硒和汞的试验,并分析该工艺的较优生产参数,为达到后续硒提取及汞回收的生产要求提供参考。

1 试验原料与仪器

1.1 原料及试剂

本试验原料为某铅冶炼厂的硒汞酸泥,成分见表 1。硒汞酸泥中的硒主要以 HgSe、Se 等形式存在,汞主要以单质汞、氧化汞、硒化汞形式存在,同时含有大量的硫酸铅。

表 1 硒汞酸泥成分

成分	Se	Hg	Pb	As	Te	Sb
含量	25.62	6.29	35.50	1.89	0.69	0.039

试验用的试剂包括氢氧化钠、石灰和氧气。氢氧化钠为分析纯,片状,由西陇化工股份有限公司生产;石灰为工业精石灰,有效 CaO 含量 $\geq 88\%$;氧气为钢瓶装工业氧气,氧气浓度 99.2% 以上。

1.2 仪器

试验仪器主要包括 GSHA-2 型加压釜、电子天

[收稿日期] 2021-08-02 [修订日期] 2021-09-01

[录用日期] 2021-09-04 [出版日期] 2022-02-28

[作者简介] 付高明(1989—),男,湖北荆门人,本科,工程师,主要从事有色金属冶炼废水处理及物料综合回收方面的技术研究工作。

[引用格式] 付高明,白成庆,陈国兰. 氧压碱浸工艺处理硒汞酸泥试验研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(1): 44-48.

平、吸收瓶、振动磨样机、电热恒温干燥箱、磁力搅拌器等,具体型号、参数等情况见表 2。

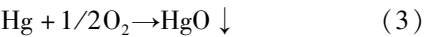
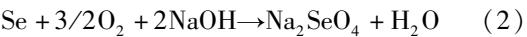
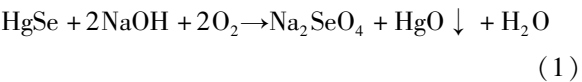
表 2 试验用主要设备和仪器情况

设备名称	型号规格	基本参数	用途	生产厂家
加压釜	GSHA-2	温度 0 ~ 350 ℃, 压力范围 0 ~ 5 MPa, 容积 5 L	加压反应	威海鑫泰化工机械有限公司
电子天平	TMP-510	精度 0.001 g, 量程 500 g	称量	湘仪天平仪器设备有限公司
吸收瓶	自制	三级串联, 一级冷却水, 二级高锰酸钾溶液, 三级高锰酸钾溶液	吸收排气中的汞	自制
振动磨样机	KF-3	一次制样 3 个; 装料粒度 ≤15 mm; 电机功率 1.1 kW; 料钵材质为高锰钢	渣样制备	南昌市达盛矿冶设备厂
电热恒温干燥箱	FN101-2A	最高温度 300 ℃, 灵敏度 ±1 ℃	样品干燥	长沙仪器仪表厂

2 试验原理与方法

2.1 试验原理

氧压碱浸方法处理硒汞酸泥分离硒汞发生的主要化学反应见式(1)~(3)。



反应式(1)、式(2)只有在高温焙烧条件下才能进行,常规浸出体系中并不能发生,但是在加压釜形成的高温、高压密闭性强氧化气氛中,反应式(1)、式(2)都能进行,而反应式(3)完成更快。在氧压碱浸体系中硒以硒酸钠形态进入溶液,汞以氧化汞形态进入渣中,实现了硒汞的有效分离。

2.2 试验方法

将酸泥、氢氧化钠、石灰按照一定比例调浆后加入加压釜内,开启搅拌装置,将釜内气压升到预定的氧压后,开始升温,到达预定试验温度后开始计算反应时间。反应过程中排气阀处于排气状态,以保证氧气进入参与反应,同时排气阀出口接吸收瓶吸收挥发出的汞蒸汽。到达反应时间后,冷却至 60 ℃ 以下,取出矿浆过滤,并对浸出渣和浸出液分别取样分析。根据试验数据考察碱量、反应时间、温度、氧压、液固比、氧气用量对硒浸出率、汞挥发率的影响。

3 试验结果及讨论

3.1 碱量对硒浸出率的影响

控制反应条件:温度 200 ℃,氧压 2.0 MPa,液固比 6:1,反应时间 2 h;氢氧化钠分别按酸泥干重的

1.0 倍、1.1 倍、1.2 倍、1.3 倍、1.4 倍加入,试验结果见图 1。

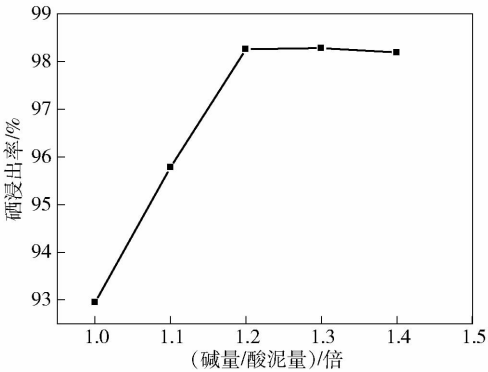


图 1 碱用量对硒浸出率的影响

由图 1 可知,随着碱量的增加,硒浸出率有明显提高,当倍数达到 1.2 倍后,再提高碱量对硒浸出率影响不大,说明 1.2 倍碱量已经可以满足酸泥反应需要。因此,后续试验选择碱用量为酸泥干重的 1.2 倍。

3.2 反应时间对硒浸出率的影响

控制反应条件:氢氧化钠用量为酸泥干重的 1.2 倍,液固比 6:1,氧压 2.0 MPa,温度 180 ℃;反应时间分别设置为 1.0 h、1.5 h、2.0 h、2.5 h、3.0 h、3.5 h,试验结果见图 2。

图 2 显示,随着反应时间的延长,硒的浸出率逐渐提高,但当反应时间超过 2.5 h 后,硒的浸出率增加变缓,硒的浸出率达到 97.65%,浸出渣中硒含量降到 1.10%。综合考虑,后续试验选择反应时间为 2.5 h。

3.3 反应温度对硒浸出率的影响

控制反应条件:氧压 2.0 MPa,反应时间 2.5 h,

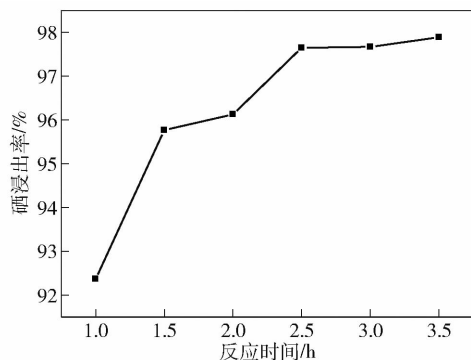


图2 反应时间对硒浸出率的影响

氢氧化钠用量为酸泥干量的 1.2 倍,液固比 6:1;反应温度分别设置为 150 ℃、160 ℃、170 ℃、180 ℃、190 ℃、200 ℃,试验结果见图 3。

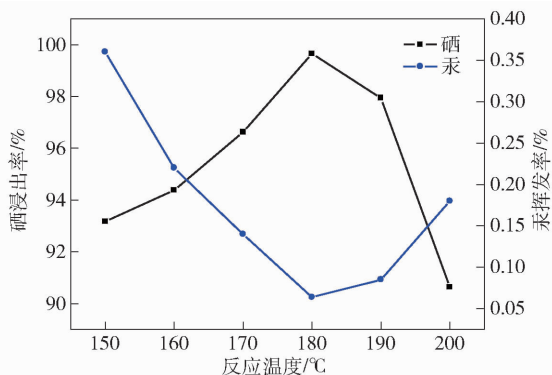


图3 反应温度对硒浸出率和汞挥发率的影响

从图 3 知,随着反应温度的提高,硒浸出率先升高后降低,汞挥发率先降低后升高。当温度升高时,促进了反应的进行,使硒浸出率升高,汞氧化加快。但是,过高的温度使浸出体系中的溶液迅速减少,反而不利于硒的浸出,同时汞来不及氧化就挥发了。因此,后续试验选择反应温度为 180 ℃。

3.4 液固比对硒浸出率的影响

控制反应条件:温度 180 ℃,氧压 2.0 MPa,反应时间 2.5 h,氢氧化钠用量为酸泥干量的 1.2 倍;液固比分别设置为 3:1、4:1、5:1、6:1、7:1,试验结果见图 4。

由图 4 可见,固定碱用量,液固比越小硒浸出率越高,但液固比如进一步减小,反应过程中溶液就有可能被蒸干,这不利于矿浆从槽中放出,因此液固比选择 3:1 ~ 4:1 就可以了。后续试验选定液固比为 3:1。

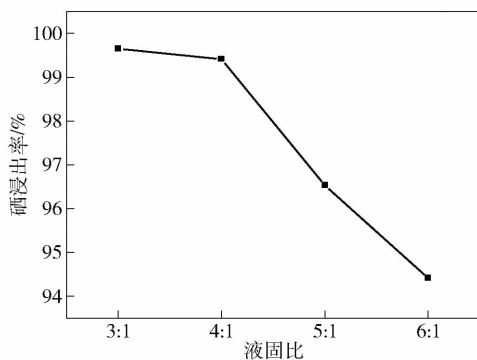


图4 液固比对硒浸出率的影响

3.5 氧压对硒浸出率的影响

控制反应条件:温度 180 ℃,反应时间 2.5 h,氢氧化钠用量为酸泥干量的 1.2 倍,液固比 3:1;氧压分别设置为 1.8 MPa、1.9 MPa、2.0 MPa、2.1 MPa、2.2 MPa,试验结果见图 5。

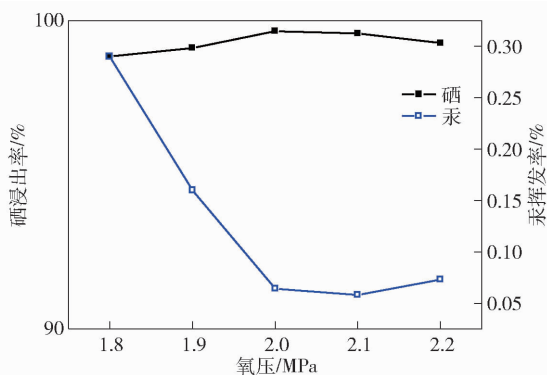


图5 氧压对硒浸出率和汞挥发率的影响

由图 5 可知,氧压对硒的浸出率影响并不大,但氧压对汞挥发率影响却较大,氧压为 1.8 MPa 时汞的挥发率比 2.0 MPa、2.2 MPa 时明显提高。在保证硒浸出率的前提下应尽量减少汞的挥发率,所以控制加压釜氧压为 2.0 ~ 2.2 MPa 合适。因此后续试验选择氧压为 2.0 MPa。

3.6 氧气用量对硒浸出率的影响

控制反应条件:氢氧化钠用量为酸泥干量的 1.2 倍,液固比 3:1,氧压 2.0 MPa,温度 180 ℃,反应时间 2.5 h;氧量按氧气瓶氧压差分别设置为 1.2 MPa、1.6 MPa、2.0 MPa、2.3 MPa,试验结果见图 6。

从图 6 知,增加用氧量有利于提高硒的浸出率,当氧气瓶前后压差达到 2.0 MPa 时,硒的浸出率不再增加,说明硒的浸出反应已基本完成,再增加氧用

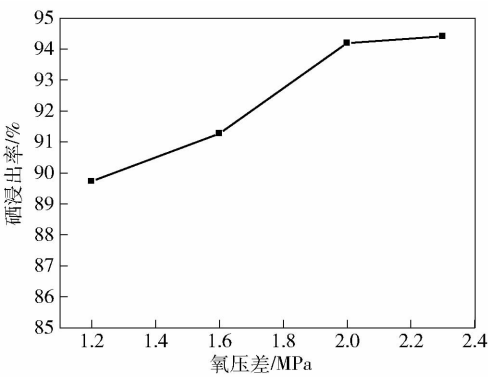


图6 氧气用量对硒浸出率的影响

量意义不大。

4 全流程试验

4.1 较佳工艺参数全流程试验

硒汞酸泥氧压碱浸试验确定的较佳工艺参数为碱用量为酸泥干重的 1.2 倍、氧压 2.0 MPa、温度 180 ℃、液固比 3∶1、反应时间 2.5 h,在此条件下开展不同批次的硒汞酸泥氧压碱浸全流程试验,结果见表 3。

从表 3 的结果可以看出,硒汞酸泥采用氧压碱浸方法进行硒汞分离,硒浸出率 99% 以上,汞固渣

表3 全流程试验结果

编号	名称	化验元素				
		Hg	Se	Pb	As	Sb
1	碱浸液	193.2	48.47	1.762	0.35	/
	碱浸渣	47.15	1.12			
2	碱浸液	65.90	53.86	2.575	0.32	12.80
	碱浸渣	44.04	0.63			
3	碱浸液	58.13	52.83	2.16	0.33	26.6
	碱浸渣	37.59	1.10			
4	碱浸液	80.98	54.80	3.39	0.64	35.8
	碱浸渣	46.53	1.36			

注:溶液中 Se、Pb、As 单位为 g/L,Hg、Sb 为 mg/L;渣中元素单位为%

率 99% 以上,硒基本进入溶液,汞基本留在浸出渣中,挥发率在 0.5% 以内。浸出渣主要为氧化汞渣,封存后送汞冶炼厂回收汞。

4.2 碱浸液的后续处理

碱浸液的后续处理包括硫酸中和、硫化除杂和二氧化硫还原等工序。

1)硫酸中和。中和至溶液终点 pH 值 7.0 ~ 7.5,目的是使铅沉淀析出。

2)硫化除杂。较优工艺条件:硫化钠加入量为酸泥湿重的 5% ~ 7%,反应温度室温,硫化时间1 h。在此条件下溶液经硫化处理后,溶液中含铅 5 mg/L 左右,含汞 1 mg/L 左右。

3)二氧化硫还原。较优工艺条件:温度80 ~ 95 ℃,二氧化硫用量为硒量的 4 ~ 5 倍。在此较优条件下,硒还原率可达 98% 以上。

5 结论

针对目前从酸泥中提取硒的方法存在的问题,

本文以某铅冶炼厂的硒汞酸泥为原料,采用氧压碱浸方法进行分离硒和汞的试验,并分析该工艺的较优生产参数,得到以下结论。

1)氧压碱浸的较佳技术条件:碱用量为酸泥干重的 1.2 倍,氧压 2.0 MPa,温度 180 ℃,液固比3∶1,反应时间 2.5 h。在此条件下,硒平均浸出率为 99.20%,汞平均固渣率大于 98%。

2)该工艺可以将硒汞酸泥中的硒、汞安全有效分离,中和渣经稀酸浸出后可返回铅系统回收铅,硫化渣可返回氧压碱浸系统回收硒,硒的总回收率高。碱浸液经净化除铅、汞后还原可得到 98% 以上的粗硒。

3)该工艺把酸泥中的单质汞转化为常温下不挥发的氧化汞,避免了储存和运输过程中的汞污染,同时使渣中的汞得到富集。后续采用焙烧方法回收汞时不需要再加入石灰,只需直接焙烧蒸汞就可以了,有利于降低回收汞的成本。

氧压碱浸分离硒、汞技术可以及时处理生产现

场产出的酸泥,减少单质汞挥发对环境的污染,在国内处于先进水平,有推广应用价值。

[参考文献]

- [1] 高远,李杏英,蒋玉思.半导体制冷材料的发展[J].广州有色金属学报,2003,13(1):34-36.
- [2] 彭天照,张旭.硒分离提取技术及其研究现状[J].稀有金属与硬质合金,2008,36(4):46-48.
- [3] 侯晓川,肖连生,张启修.硒的提取工艺研究现状及应用[J].有色金属工程,2012,2(1):53-57-62.
- [4] 王晓武,范兴祥,李永祥.从含硒酸泥中提取硒的试验研究[J].湿法冶金,2013,32(5):316-318.
- [5] 徐盛明,刘景槐.从汞硒物料中回收汞和硒[J].有色金属(冶炼部分),1992(2):11-13.

- [6] 雷湘,钟勇,吴海国.某复杂低汞硒渣富集分离回收硒汞试验[J].有色金属(冶炼部分),2017(4):48-51.
- [7] 李运刚.湿法处理铜阳极泥工艺研究(I):铜、硒、碲的浸出[J].湿法冶金,2000,19(1):41-45.
- [8] 万雯,杨斌,刘大春.用真空蒸馏法提纯粗硒的研究[J].昆明理工大学学报:理工版,2006,31(3):26-28.
- [9] 张博亚,王吉坤.加压酸浸预处理铜阳极泥的工艺研究[J].矿业工程,2007,27(5):41-43.
- [10] 梁刚,舒万良,蔡艳荣,等.从铜阳极泥中回收硒、碲新技术[J].稀有金属,1997,21(4):254-256.
- [11] 朱建伟,李连中.从含有硒汞酸泥中回收硒汞的研究探讨[C]//2017京津冀及周边地区工业固废综合利用(国际)高层论坛,2017.

Research on acidic Se-Hg slime treatment with POX alkaline leaching

FU Gao-ming, BAI Cheng-qing, CHEN Guo-lan

(Hunan Shuikoushan Non-Ferrous Metal Group Co. Ltd., Hengyang 421513, China)

Abstract: The copper anode slime and the acidic slime from Pb-Zn smelter are the main source for Se resources recycling, the current commonly used pyrometallurgical and hydrometallurgical recovery processes have the disadvantages of incomplete separation of Se and Hg or high cost for slag/residue treatment. In this article, the acidic Se-Hg slime of a lead refinery is used as raw material to conduct a Se-Hg separation test by means of POX alkaline leaching, with the following results: under the conditions of alkaline use being 1.2 times of acidic slime (dry basis), oxygen pressure being 2.0 MPa, temperature being 180 °C, liquid-solid ratio being 3:1 and reaction time being 2.5 hours, the Se leaching efficiency is as high as 99% or more and the Hg slag solidification efficiency is 98% or more. And 98% crude Se can be obtained by purification, impurity removal and reduction of the alkaline leaching liquid. This technology can be used to safely and effectively separate Se and Hg in acidic slime, the neutralized residue can be subject to dilute acid leaching and returned to Pb system for Pb recovery and the sulfurized residue can be returned to the POX alkaline leaching system for Se recovery adding to the total Se recovery. In addition, in this method, the elemental Hg in the acidic slime is converted into Hg oxide that is not volatile under normal temperature, avoiding pollution of Hg during storage and transport.

Key words: acidic Se-Hg slime; POX alkaline leaching; Se recovery; Hg recovery; leaching efficiency; residue solidification efficiency; pollution of Hg