

高砷铅阳极泥还原熔炼高效脱砷工艺

张 腾, 赵祝鹏, 张善辉, 杨 强, 陶明光

(山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东 烟台 264109)

[摘 要] 传统铅阳极泥处理工艺为还原熔炼产贵铅-氧化精炼产银阳极板-电解精炼生产银粉, 冶炼过程中铋元素基本以 Sb_2O_3 形态与 As_2O_3 共同进入烟尘中, 采用加压浸出工艺处理含砷铋烟尘回收铋。整个工艺流程长、成本高、综合回收率低, 而且废水产生量大, 既不经济也不环保。本文利用转炉在高温还原熔炼过程中配入工业氢氧化钠进行高效脱砷处理, 砷以砷碱渣形式与贵铅进行分离, 生成的贵铅采用真空精馏技术梯级回收有价金属。验证试验结果表明, 在加入的氢氧化钠与贵铅合金中砷含量的质量比 2:1、反应时间 4 h、反应温度 1 100 °C 的条件下, 砷的脱除率可达 95% 以上。该工艺与真空精馏技术联合, 金、银、铋、铊的回收率均有一定程度提高, 而且缩短了流程, 减少了铋渣、烟灰、废水等的产生, 不但节约了熔炼成本, 而且减轻了环保压力, 具有良好的示范效应和推广价值。

[关键词] 铅阳极泥; 金属回收; 高效脱砷; 砷铋烟尘; 砷碱渣; 贵铅; 短流程冶炼; 节能环保

[中图分类号] TF812; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)02-0048-06
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/TF.2023.02.006

铅阳极泥是铅电解精炼过程中产生的一种副产品, 因富含金、银、铋、铊等有价值元素, 属于重要的二次资源^[1-2]。目前, 国内铅阳极泥的处理工艺均采用还原熔炼产贵铅→氧化精炼产银阳极板→电解精炼生产银粉的火法冶炼工艺, 该工艺成熟稳定、原料适应性强, 在冶炼过程中铋元素基本以 Sb_2O_3 化合物的形式与 As_2O_3 共同进入烟尘中^[3-5], 产生砷害, 同时含有丰富的铋资源; 针对含砷铋烟尘的常规处理流程一般是通过砷铋湿法分离工艺回收铋, 最为常见的砷铋湿法分离工艺为加压浸出^[6-8]。但湿法分离工艺存在废水产生量大、流程长、成本高、综合回收率低等问题。

目前, 铅阳极泥的处理工艺已不能满足当今工

业生产的需求, 针对这一情况, 本文利用转炉在高温还原熔炼过程中配入工业氢氧化钠进行高效脱砷处理, 在冶炼过程中砷以砷碱渣形式与贵铅进行分离, 并通过控制熔炼温度来减少砷铋挥发进入烟尘。该铅阳极泥预脱砷工艺脱砷率达到 93% 以上, 使得贵铅中有价金属得到进一步富集, 为金、银等有价值金属的提取开辟了新路径。

1 试验介绍

1.1 试验原料

本研究试验原料为山东恒邦冶炼股份有限公司铅电解精炼工段所生产的铅阳极泥, 铅阳极泥经热水洗涤、恒温 60 °C 下干燥、磨细并过 0.5 mm 筛后, 采用原子吸收光谱(AAS)对铅阳极泥成分进行化学分析, 结果见表 1; 采用化学物相分析法对铅阳极泥中各成分组成进行分析, X 射线衍射图谱见图 1, SEM、EDS 图谱见图 2。本研究使用试剂氢氧化钠、焦炭以及纯碱均为外购工业级。

由表 1 可知, 该铅阳极泥中砷、铋质量分数分别为 14.60%、27.03%, 合计 40% 左右, 因此, 冶炼过程中除砷对于富集贵金属及有价值金属十分必要^[9]。

[收稿日期] 2022-10-11

[第一作者] 张腾(1993—), 男, 山东德州人, 学士, 工程师, 主要研究方向为有色金属及贵金属冶金。

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划“搭配砷物料的铜底吹熔炼砷危废源头减量技术”(2018YFC1900302); 国家重点基础研究发展计划“黄金冶炼氰渣多相安全解离及稳定化处置技术研究”(2018YFC1902002)。

[引用格式] 张腾, 赵祝鹏, 张善辉, 等. 高砷铅阳极泥还原熔炼高效脱砷工艺[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(2): 48-53.

表1 铅阳极泥化学成分

Table 1 Chemical compositions of the lead anode slime

成分	Au*	Ag	Na	Sb	As	Bi	Pb	O	其他
含量	702.0	6.02	5.75	27.03	14.60	5.25	12.95	25.45	2.95

注:带*元素单位为g/t。

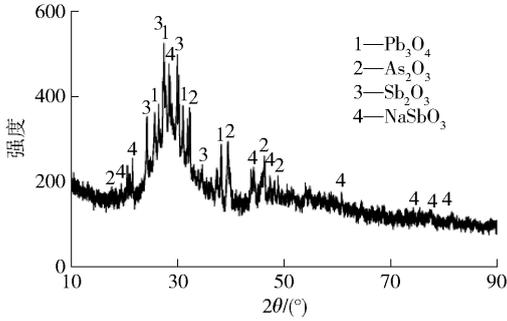
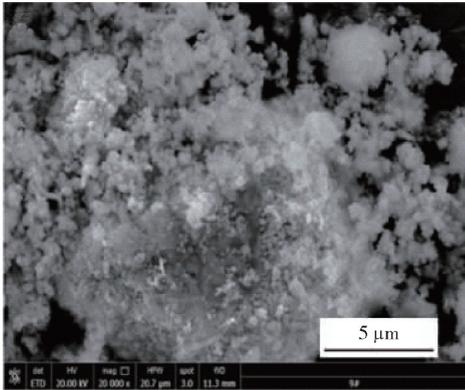
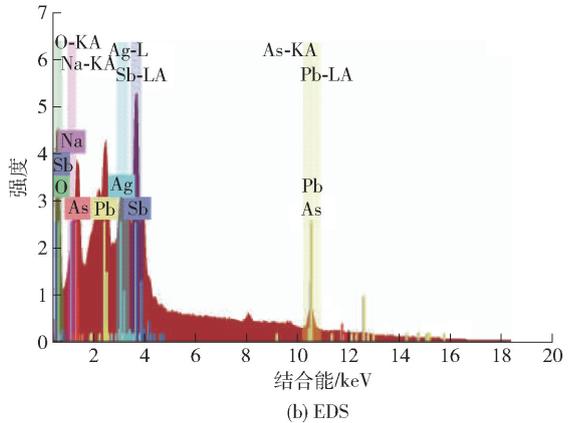


图1 铅阳极泥X射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of lead anode slime



(a) SEM



(b) EDS

图2 铅阳极泥分析结果

Fig. 2 Analysis results of lead anode slime

1.3 试验原理

由铅阳极泥物相组成分析可知,铅阳极泥中金属元素之间形成不稳定化合态,与空气中的氧接触,在电解质的作用下发生氧化,使得其中的砷大部分氧化为 As_2O_3 ^[10]。自然氧化条件下,由于氧势不足,极少数的砷形成高价态氧化物随后被还原为 As_2O_3 。 As_2O_3 极易挥发,火法工艺中砷分离原理就是利用 As_2O_3 易“升华”的原理,实现铅阳极泥中砷与其他金属氧化物分离^[11]。 As_2O_3 蒸气压 P (Pa)与温度 T (K)的关系可表示为: $\lg(P/Pa) = -3132/T + 7.16$ 。不同温度下的三氧化二砷的蒸气压如表2所示。

从表2可看出,三氧化二砷的蒸气压在500℃

由图1可知,在铅阳极泥中主要金属元素为Pb、As、Sb,分别主要以氧化物 Pb_3O_4 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 和 $NaSbO_3$ 形式存在。

由图2分析结果可知,铅阳极泥呈团聚状,元素分布均匀。

1.2 试验设备

试验所用设备主要有 XMQΦ150×100型球磨机, SX-10-12型马弗炉, DZKW-S-6型电热恒温水浴锅, JJ-1精密增力电动搅拌器, SHB-ⅢA型循环水式真空泵, J-15002型电子天平。

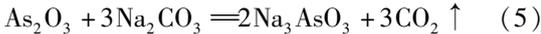
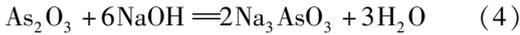
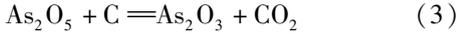
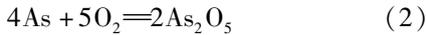
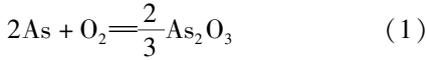
表2 不同温度下的三氧化二砷的蒸气压

Table 2 Vapor pressure of arsenic trioxide at different temperatures

温度/℃	180	280	387	465	500
As_2O_3 蒸气压/kPa	0.024	5.072	36.796	100.258	101.324

时为101.324 kPa,在转炉火法熔炼过程中,利用三氧化二砷蒸气压随温度变化的特性以及在高温状态易挥发的特性,在高温熔炼条件下,通过氧气调压站喷入氧气,使单质砷氧化为 As_2O_3 和 As_2O_5 , As_2O_5 在熔池表面的焦炭还原作用下形成 As_2O_3 ,迅速挥发,脱离熔池,进入烟气与高温熔液分离。铅阳极泥中其他组分(除 Sb_2O_3)的蒸气压与 As_2O_3 有很大的差

异,实际生产中利用这种差异将砷、锑与其他金属进行分离^[12-14]。挥发出的 As₂O₃ 与表面覆盖的氢氧化钠发生反应,形成固态砷碱渣,减少了进入烟尘的 As₂O₃ 量。后续利用焙烧-还原工艺处理砷碱渣生产单质砷,残余渣进入铜冶炼大系统,实现资源化处理。生成砷碱渣的化学反应见式(1)~(5)。



铅阳极泥处理工艺流程图见图 3。

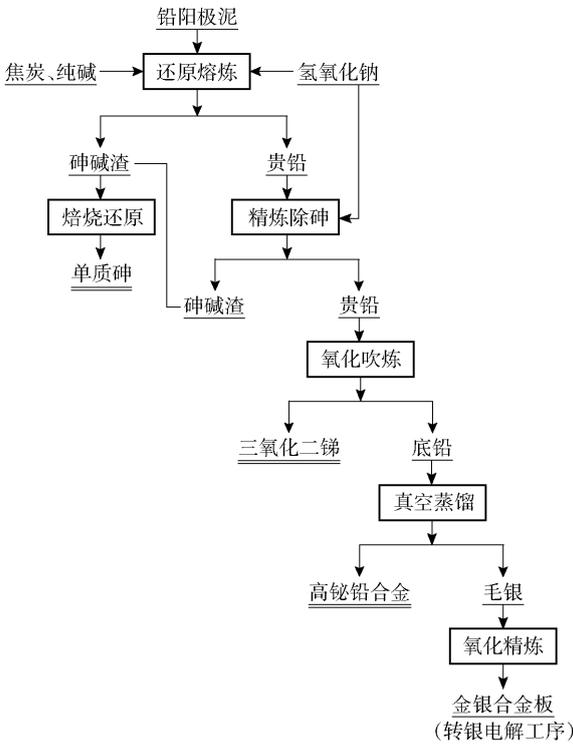


图 3 铅阳极泥处理工艺

Fig. 3 The treatment process of lead anode slime

2 试验结果与讨论

2.1 反应温度对砷脱除率的影响

铅阳极泥经热水洗涤、恒温 60 °C 下干燥、磨细,并过 0.5 mm 筛后,与焦炭、纯碱以质量比 100:3:4 进行混配,再按照贵铅合金中砷与氢氧化钠质量比 1:2 加入氢氧化钠,投入马弗炉进行还原熔炼,反应时间 4 h。考察不同熔炼温度对砷脱除率的影响,试验结果见图 4。

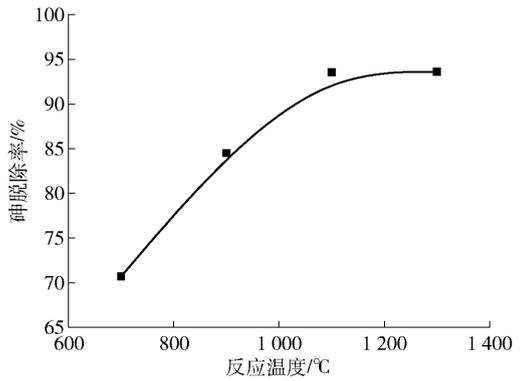


图 4 熔炼温度对砷脱除率影响

Fig. 4 The effect of melting temperature on arsenic removal rate

图 4 表明,随着温度升高,砷脱除率提高;熔炼温度升至 1 100 °C 时,砷脱除率达到 92.34%,之后趋于稳定。若熔炼温度过高,砷碱渣中砷含量会降低,烟尘中砷含量会增加,原因是温度过高时,砷碱渣中砷会挥发进入烟尘。综合考虑,熔炼温度以 1 100 °C 为宜,不得高于 1 250 °C。

2.2 氢氧化钠质量对砷脱除率影响

将预处理后的铅阳极泥与焦炭、纯碱以质量比 100:3:4 进行混配后,投入马弗炉中在温度 1 100 °C 下进行还原熔炼,反应时间为 4 h。考察不同氢氧化钠质量对砷脱除率的影响,试验结果见图 5。

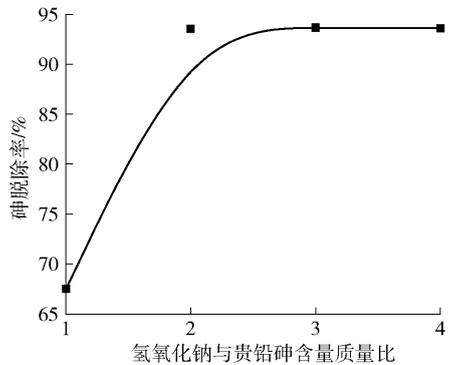


图 5 氢氧化钠质量对砷脱除率影响

Fig. 5 The effect of sodium hydroxide quality on arsenic removal rate

由图 5 看出,随着氢氧化钠配入量增加,贵铅中砷脱除率提高;当氢氧化钠加入量为贵铅中砷含量的 2 倍时,砷脱除率达到 93.64%,再增加氢氧化钠的加入量对于砷脱除效果影响不明显。综合考虑,氢氧化钠与贵铅合金中砷的质量比以 2:1 为宜,过

多加入氢氧化钠会导致处理成本增加。

2.3 反应时间对砷脱除率的影响

将预处理后的铅阳极泥与焦炭、纯碱以质量比100:3:4进行混配后,氢氧化钠与贵铅合金中砷的质量比为2:1,投入马弗炉中在温度1100℃条件下进行还原熔炼。考察不同反应时间对砷脱除率的影响,试验结果见图6。

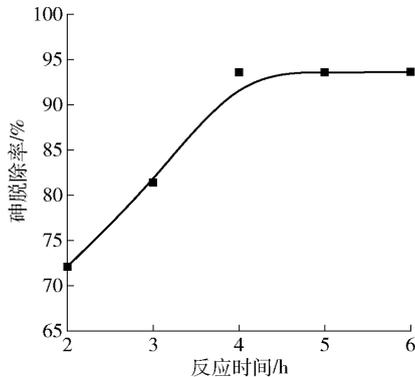


图6 反应时间对砷脱除率影响

Fig. 6 The effect of reaction time on arsenic removal rate

图6表明,随着反应时间增加,贵铅中砷脱除率提高;当反应时间为4h时,砷脱除率达到93.54%,4h以后砷脱除率基本趋于稳定。综合考虑,反应时间以4h为宜。试验中发现,反应时间超过6h后,会发现砷碱渣中砷含量降低,而且烟尘中砷含量增加,原因是反应时间过长会导致砷碱渣中砷挥发进入烟尘。综合考虑,反应时间以4h为宜。

3 综合试验

3.1 实验室小试

参照条件试验中的最优工艺参数,将预处理后的铅阳极泥与焦炭、纯碱以质量比100:3:4进行混配,氢氧化钠与贵铅合金中砷质量比为2:1,反应温度1100℃,反应时间为4h。反应结束后,产品贵铅中主要化学成分分析结果见表3,副产物砷碱渣中化学成分分析结果见表4。

表3 脱砷贵铅中化学成分

Table 3 The analysis result of the dearsenic lead alloy

成分	Au	Ag	Bi	Sb	As	Pb	Sn
含量	1.21	8.59	10.78	32.28	1.30	42.25	3.59

表4 砷碱渣中化学成分

Table 4 The analysis result of the Arsenic alkali residue

成分	Au*	Ag	Bi	Sb	As	Na	Sn	Pb
含量	12.1	0.89	5.34	3.26	25.97	45.58	15.75	2.25

注:带*元素单位为g/t。

由表3、表4可知,通过高温加碱脱砷,贵铅中砷的有效脱除率可达到95.22%。

3.2 工艺流程试验

根据上文工艺流程及条件试验确定的最佳工艺参数处理40000kg铅阳极泥,金、银、铋、锑的回收率以及砷脱除率情况见表5。

表5 铅阳极泥中金银铋锑回收率以及砷脱除率

Table 5 Recovery rate of Au, Ag, Bi, Sb and removal rate of as in lead anode slime

元素	Au	Ag	Bi	Sb	As
回收率或脱除率	99.50	99.20	91.80	95.50	95.22

传统铅阳极泥火法处理工艺为贵铅炉还原熔炼→跑锑炉低温吹锑→分银炉氧化精炼,处理40000kg铅阳极泥,金、银、铋、锑的回收率见表6。

表6 传统铅阳极泥冶炼工艺中金银铋锑回收率

Table 6 Recovery rate of gold, silver, bismuth, antimony in traditional lead anode slime smelting process

元素	Au	Ag	Bi	Sb
回收率	99.25	98.90	87.25	88.56

从表5、表6对比看出,采用新工艺处理铅阳极泥较传统工艺,金、银、铋、锑的回收率分别提高0.25%、0.30%、4.55%、6.94%,经济效益明显。

4 结论与展望

本文采用在还原熔炼过程中配入工业氢氧化钠进行高效脱砷处理,并对砷脱除率进行了优化条件试验,得到以下结论。

1) 转炉高温还原熔炼脱砷的最佳工艺条件为氢氧化钠与贵铅合金中砷质量比2:1、反应时间4h、反应温度1100℃,此条件下,砷的脱除率可达95%以上。

2) 因该工艺优先造砷碱渣脱砷,使得贵铅中的

锑和贵金属得到了有效富集,金、银、铋、锑的回收率均有一定程度提高。

3)该工艺取消了传统铅阳极泥火法熔炼工艺中贵铅炉还原熔炼、跑锑炉低温吹锑两大工序^[15],除砷后锑合金利用锑吹炼锅能够直接吹炼产出锑白产品,减少了锑渣、烟灰等中间物料的产生,节约了重新熔炼成本,并减轻了环保压力。

4)该工艺中,除砷后锑合金能够直接吹炼产出锑白产品,缩短了锑白生产周期。

目前,该工艺已在山东恒邦冶炼股份有限公司内进行了产业化应用,实现了金、银、锑、铋等金属元素的高效回收,并实现了砷元素的有效开路 and 清洁产品化回收,同时较传统火法工艺大幅度缩短金、银、锑、铋等生产周期,降低了生产成本。本工艺具有清洁生产、低能耗、实现有价元素梯级回收等特点,具有良好的示范效应和推广价值。

[参考文献]

- [1] 杨雪琴. 从铅阳极泥中回收贵金属的技术[J]. 青海科技, 2003, 10(3): 29-31.
YANG Xueqin. Technology of recovering precious metals from lead anode slime[J]. Qinghai Science and Technology, 2003, 10(3): 29-31.
- [2] 王光忠. 铅阳极泥富氧底吹还原熔炼——氧化精炼新工艺的生产实践[D]. 湖南: 中南大学, 2011.
WANG Guangzhong. Production practice of new process of oxygen enriched bottom blowing reduction smelting—oxidation refining of lead anode slime[D]. Hunan: Central South University, 2011.
- [3] 孔祥峰, 伊家飞. 等. 铅阳极泥真空气化分离技术[J]. 科技视界, 2019(34): 93-94.
KONG Xiangfeng, YIN Jiafei, et al. Vacuum gasification separation technology of lead anode slime[J]. Science & Technology Vision, 2019(34): 93-94.
- [4] 翟居付, 赖琼琳, 李利丽. 处理铅阳极泥后的高铋渣料直接法生产锑白的新工艺[J]. 资源再生, 2008(3): 50-51.
ZHAI Jufu, LAI Qionglin, LI Lili. New technology of high bismuth slag from lead anode mud treatment for production of antimony whites[J]. Resource Recycling, 2008(3): 50-51.
- [5] 李阔, 徐瑞东, 何世伟, 等. 高铋铅阳极泥脱砷预处理工艺研究[J]. 矿冶, 2015, 24(6): 37-41.
LI Kuo, XU Ruidong, HE Shiwei, et al. Study on pre-treatment process of arsenic removal for bismuth-rich lead anode slime[J]. Mining and Metallurgy, 2015, 24(6): 37-41.
- [6] 段学臣. 高砷锑烟尘中砷锑的回收[J]. 中南矿冶学院学报, 1991, 22(2): 149-155.
DUAN Xuechen. Recovery of arsenic and antimony from smoky dust with high content of arsenic and antimony[J]. Journal of Central South University of Mining and Metallurgy, 1991, 22(2): 149-155.
- [7] 舒万良, 陈其垠, 姜友云. 由粗锑氧制备醋酸锑[J]. 矿产综合利用, 2000(2): 34-37.
SHU Wangen, CHEN Qiyin, JIANG Youyun. The preparation of antimony acetate from crude antimony oxide[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2000(2): 34-37.
- [8] 周红华. 高砷锑烟灰综合回收工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2005, 21(1): 21-22, 53.
ZHOU Honghua. Research on sythetic recycle of dust being rich in Sb and As[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2005, 21(1): 21-22, 53.
- [9] 龙志娟. 用锑烟灰制备焦锑酸钠和砷酸钠[J]. 辽宁化工, 2009, 38(10): 738-740.
LONG Zhijuan. Preparation of sodium pyroantimonate and sodium arsenate from arsenic antimony soot for comprehensive utilization of mineral resources [J]. Liaoning Chemical Industry, 2009, 38(10): 738-740.
- [10] 何云龙, 徐瑞东, 何世伟, 等. 铅阳极泥处理技术的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(5): 40-51.
HE Yunlong, XU Ruidong, HE Shiwei, et al. Research development of lead anode slime treatment technology [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(5): 40-51.
- [11] 蔡练兵, 杨跃新. 高砷铅阳极泥脱砷方法: CN200710034474.8[P]. 2007-08-15.
CAI Lianbing, YANG Yuexin. Method of removing arsenic from high arsenic lead anode slime; CN200710034474.8[P]. 2007-08-15.
- [12] 蔡练兵, 覃小龙, 杨跃新, 等. 一种湿法处理含砷铅阳极泥工艺: CN201110020607.2[P]. 2012-07-18.
CAI Lianbing, QIN Xiaolong, YANG Yuexin, et al. A wet process for treating arsenic containing lead anode slime; CN201110020607.2[P]. 2012-07-18.
- [13] E A Jdid, K Elamari, P Blazy, et al. Acid and oxidizing leaching of copper refinery anodic slimes in hexafluorosilicic acid and nitric acid media [J]. Separation Science and Technology, 1996, 31(4): 569-577.
- [14] M A Fernandez, M Segarra, F Espiell. Selective leaching of arsenic and antimony contained in the anode slimes from copper refining [J]. Hydrometallurgy, 1996, 41(2/3): 255-267.
- [15] 蔡练兵, 刘维, 柴立元. 高砷铅阳极泥预脱砷研究[J]. 矿冶工程, 2007, 27(6): 44-47.
CAI Lianbing, LIU Wei, CHAI Liyuan. Study on pre-treatment process of arsenic removal for arsenic-rich lead anode slime [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2007, 27(6): 44-47.

High efficient arsenic removal from high arsenic lead anode slime during reduction smelting process

ZHANG Teng, ZHAO Zhupeng, ZHANG Shanhui, YANG Qiang, TAO Mingguan
(Shandong Humon Smelting Co. Ltd., Yantai 264109, China)

Abstract: The traditional process for lead anode slime includes reduction smelting to produce lead containing precious metals, oxidation refining to produce silver anode plate, and electrolysis refining to produce silver powder. During the process, the antimony element basically enters the flue dust in the form of Sb_2O_3 and As_2O_3 , from which antimony is recovered by pressure leaching process. The whole process has some shortcomings such as long process, high cost, low recovery rate, and the large amount of waste water is produced, which is neither economical nor environmentally friendly. In this paper, industrial sodium hydroxide was added to the converter during the reduction smelting process to efficiently remove the arsenic in lead anode slime. In the process, arsenic is separated in the form of arsenic alkali residue from precious lead, and the precious metals are recovered by vacuum distillation technology. The verification test results show that the arsenic removal rate can reach more than 95% under the conditions of 2:1 mass ratio of sodium hydroxide to arsenic content in precious lead alloy, reaction time 4 h and reaction temperature 1 100 °C. Combined with vacuum distillation technology, the recovery rate of gold, silver, bismuth and antimony is improved, and the process is shortened, and the production of antimony slag, soot and wastewater is reduced. It not only saves the smelting cost, but also reduces the pressure of environmental protection, and has good demonstration effect and popularization value.

Key words: lead anode slime; metal recovery; efficient arsenic removal; arsenic-antimony flue dust; arsenic-alkali slag; lead containing precious metals; short process smelting; energy saving and environmental protection

豫光金铅一项科技成果达到国际领先水平

近日,河南豫光金铅股份有限公司牵头完成的科技成果“铜冶炼系统砷资源化利用关键技术”顺利通过科技成果评价,评价会认为,该项目整体技术达到国际领先水平。

此次科技成果评价委员会由中国有色金属工业协会党委常委、常务副会长贾明星,中国工程院院士邱定蕃,昆明理工大学教授杨斌,中国恩菲工程技术有限公司教授级高级工程师李东波,云南锡业集团(控股)有限责任公司教授级高级工程师宋兴诚等5位专家组成,通过现场查验和审核报告的方式,对该项目进行评审。

该项目完成单位江西理工大学教授徐志峰汇报了项目技术报告,科技成果评价委员会成员听取了项目汇报,审查了相关技术资料,并进行了质询和讨论。

专家组一致认为该项目整体技术达到国际领先水平。专家组认为,该项目技术创新程度高,首创多项技术和成套装备;技术经济指标先进,实现了砷的资源化利用;技术难度大,复杂程度高,实现物料短流程资源化利用;技术重现性和成熟度好,工艺稳定,适用范围广;技术创新对推动行业科技进步和提高市场竞争能力意义重大,研究成果可以整体或部分推广应用于铅、锌、锑、镍等金属冶炼工业,应用前景广阔,对推动有色金属冶炼行业的绿色升级和可持续发展意义重大;技术的经济、社会效益显著,项目流程短、效率高、技术适应性强,可实现有色金属分类回收,环境风险低,经济和社会效益显著。

科技成果评价委员会一致同意并通过了该项科技成果评价,建议加快成果推广应用。

(资料来源:中国有色金属报)