

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2020.04.022

高砷高锡铅阳极泥脱砷与综合回收工业试验

方红生¹ 李慧颖¹ 王晓阳¹ 孙雁军² 魏晓玲³ 王文祥¹

(1. 广东环境保护工程职业学院, 广东 佛山 528216;

2. 广东飞南资源利用股份有限公司, 广东 肇庆 526233;

3. 白银矿冶职业技术学院, 甘肃 白银 730900)

摘 要: 在前期高砷高锡铅阳极泥脱砷及资源综合回收小试、扩大试验基础上, 设计建造了 3 t/d 的高砷高锡铅阳极泥综合回收中试生产线。在碱料比(碳酸钠与阳极泥质量比)0.8、焙烧温度 600 ℃、焙烧时间 2.2 h、液固比(mL/g)3、浸出温度 80 ℃、浸出时间 2 h 条件下实现了砷锡分离。浸出渣为锡铅锑渣, 浸出液在 80 ℃下蒸发结晶得到粗砷酸盐产品。产品锡铅锑渣含锡 32.66%、铅 12.65%、锑 14.75%, 粗砷酸盐中砷酸钠的纯度达到 57.3%、含 12 个结晶水。高砷高锡铅阳极泥综合回收中试实现了阳极泥中砷和有价金属的分离回收, 对于环境保护及资源的综合利用具有重要的现实意义。

关键词: 砷锡铅; 阳极泥; 碱性焙烧; 中试

中图分类号: TF812

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2020)04-0111-06

Pilot test of arsenic removal and comprehensive recovery from high As, Sn and Pb bearing anode slime

FANG Hong-sheng¹ LI Hui-ying¹ WANG Xiao-yang¹ SUN Yan-jun²

WEI Xiao-ling³ WANG Wen-xiang¹

(1. Guangdong Polytechnic of Environmental Protection Engineering, Foshan 528216, Guangdong, China;

2. Zhaoqing Feinan Metal Co. Ltd., Zhaoqing 526233, Guangdong, China;

3. Baiyin Institute of Mining and Metallurgy, Baiyin 730900, Gansu, China)

Abstract: On the basis of the bench-scale and pilot experiments of As removal and resource comprehensive recovery from high As, Sn and Pb bearing anode slime, a 3 t/d pilot production line for comprehensive recovery of high As, Sn and Pb bearing anode slime was designed and constructed. The separation of As and Sn was achieved under the conditions of alkali ratio 0.8, roasting temperature 600 ℃, roasting time 2.2 h, liquid-solid ratio (mL/g) 3, leaching temperature 80 ℃ and leaching time 2 h. The leaching residue contains Sn, Pb and Sb, and the coarse arsenate product is obtained by evaporation crystallization of the leaching solution at 80 ℃. The results show that the leaching residue contains Sn 32.66%, Pb 12.65% and Sb 14.75%. The sodium arsenate has a purity of 57.3% and contains 12 crystalline water. The pilot test of comprehensive recovery of high As, Sn and Pb bearing anode slime has realized the separation and recovery of As and valuable metals in anode slime, which has important practical significance for environmental protection and comprehensive utilization of resources.

Key words: As-Sn-Pb; anode slime; alkaline roasting; pilot test

收稿日期: 2019-12-17

基金项目: 广西重点研发计划资助项目(桂科 AB19259004); 2018 年度甘肃省高等学校科研项目(2018A-291); 2017 广东普通高校创新团队项目(2017GKCXTD004); 2018 年广东环境保护工程职业学院院长基金青年项目(K630118122012)

第一作者: 方红生, 助理工程师, 主要从事固体废弃物资源综合利用研究。E-mail: 1206177685@qq.com

通信作者: 王文祥, 博士, 高级工程师; E-mail: 66450477@qq.com

肇庆市某再生金属企业以表面处理废物、电镀污泥、含铜污泥等为再生铜原料, 通过火法冶炼制成铜阳极板, 铜阳极板再经电解精炼得到电解铜, 在电解过程中产生的阳极泥富集了大量的锡和砷, 同时含有铜、铅、锑等有色金属, 由于砷与锡的性质相似, 都是两性元素, 砷的存在影响锡的回收率, 且砷为毒性元素, 需要与有色金属分离后单独

回收或进一步处理。针对高砷高锡铅阳极泥，其处理技术关键在于如何解决砷与锡的分离难题。国内外对高砷阳极泥或含锡阳极泥的提取分离分别做了大量研究，提出多种处理工艺^[1-5]，而针对再生金属行业产生的复杂高砷高锡铅阳极泥如何进行无害化处理和资源综合利用的研究和实践应用报道较少。在此背景下，作者所在团队针对肇庆市某再生金属企业产生的高砷高锡铅阳极泥开展了砷锡分离以及有价金属综合回收工艺研究^[6-7]，通过 200 g/次规模小试和 5 kg/次规模扩大试验，确定了最优工艺线路和技术参数，在此基础上进行了 3 t/d 中试规模生产线的工程设计、设备选型、安装和调试，并完成了中试。本文介绍了中试工艺流程和中试碱性焙烧过程中碱料比、焙烧温度、焙烧时间的条件试验结果，对最佳条件下的综合试验产物浸出渣和砷酸盐的成分及形貌进行分析，并对中试过程产生的三废治理做了阐述。

1 试验

1.1 工艺流程

高砷高锡铅阳极泥脱砷处理中试工艺流程见图 1。主要包括：

1) 混料制样。将阳极泥与碳酸钠按一定比例混合，混合料输送至压制成型机自动压制带孔砖体，置于匣钵中进入推板炉。

2) 碱性焙烧。匣钵在推板炉中按设定速度匀速行进，分别经过升温烘干区、焙烧反应区和降温冷却区，焙烧过程使原料中不溶性砷转化为可溶性砷酸盐。

3) 热水浸出。焙烧样经浆化槽浆化后由泥浆泵输送至浸出反应釜进行热水浸出，砷以砷酸盐形式(或亚砷酸盐)溶出进入溶液。

4) 固液分离。浸出反应完成后，离心过滤，洗涤，浸出渣烘干即为脱砷锡铅锑渣中间产品，可用于进一步提取回收锡、铅、锑等有价金属。浸出液用于蒸发结晶回收砷。

5) 蒸发结晶。浸出液经蒸发结晶器蒸发浓缩后，冷却结晶，结晶完成后离心过滤，结晶体烘干得粗砷酸钠产品，离心液返回与下批浸出液混合继续蒸发浓缩。

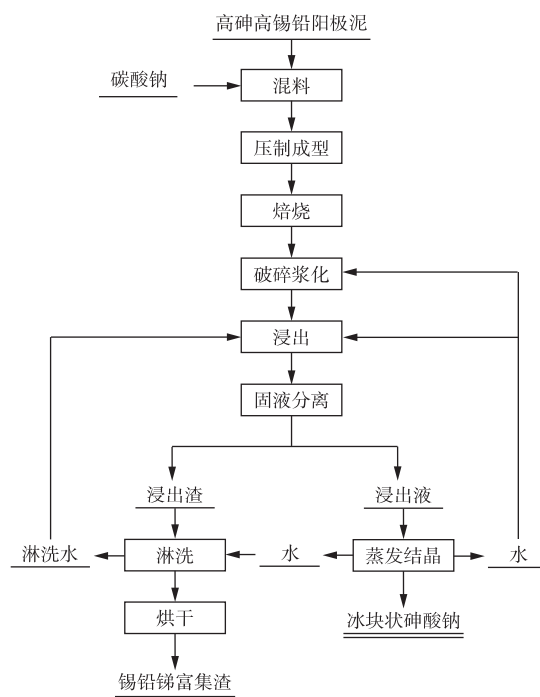


图 1 阳极泥砷锡分离中试工艺流程

Fig. 1 Pilot process of As-Sn separation from anode slime

1.2 中试原料的制备

中试所用的阳极泥来自于肇庆市某再生金属企业电解系统产生的阳极泥，该阳极泥经氧化酸浸脱铜镍预处理后的高砷高锡铅阳极泥作为中试的原料。因该阳极泥存放过程发生结块，采用初破方式，过 4 mm 筛孔的筛，备用。高砷高锡铅阳极泥中各金属元素含量如图 2 所示。

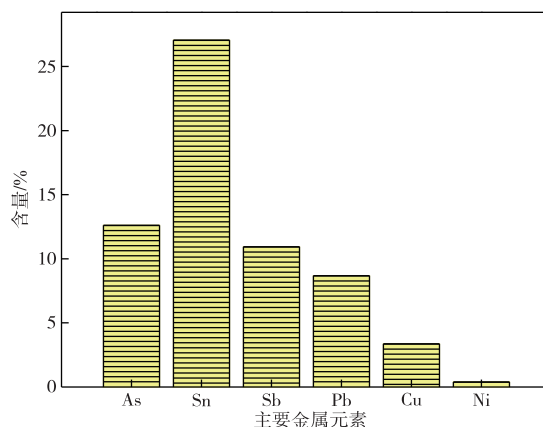


图 2 高砷高锡铅阳极泥主要金属含量

Fig. 2 Main metal contents of high As, Sn and Pb bearing anode slime

1.3 试验方法与分析测试

根据上述工艺流程, 试验分批进行, 按混料、焙烧、浸出、过滤、蒸发结晶五个工序依次运行, 每批次投加阳极泥 500 kg。

使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (Agilent 715 ICP-OES) 检测溶液中锡、砷、铅、锑等金属浓度^[8], 金属浸出率按照浸出液中的金属量计算。

2 试验结果与讨论

前期小试、扩大试验研究^[6-7]表明, 配料比对物料中砷的浸出率影响最大, 焙烧温度对锡的浸出率影响比较显著。当液固比超过 3 时, 液固比对砷的浸出率影响非常小, 浸出时间达到 2 h 时能够满足砷浸出完全的要求, 温度对砷浸出率的影响不是很明显。锡、铅、锑三种金属元素在热水溶浸过程中基本不会进入溶液体系, 液固比、浸出时间、浸出温度对其浸出影响很小, 从而实现了与砷的分

离。因此, 中试试验主要考察碱性焙烧过程对金属浸出率的影响。

2.1 中试生产的配料与混合

中试生产中原料与碱按一定比例进行计量配料, 物料在混料机中先进行干混, 混合均匀后再加少量水进行混合至面团状, 经上料机输送到压制成型机进行制样。

2.2 碱性焙烧

碱性焙烧是利用碳酸钠与阳极泥中的砷反应生成可溶性砷酸盐或亚砷酸盐, 使砷在后续浸出过程中与阳极泥中的其他不溶性元素分离。本文试验在小试、扩大试验基础上验证了碱料比(碳酸钠与阳极泥质量比, 下同)、焙烧温度和焙烧时间对金属浸出率的影响, 后续浸出实验条件设定为液固比 (mL/g, 下同)3、浸出温度 80 °C、浸出时间 2 h。

图 3 为碱性焙烧过程中碱料比、焙烧温度和焙烧时间对砷、铅、锡、锑等元素浸出率的影响。试验条件为: 焙烧温度 600 °C、焙烧时间 2 h。

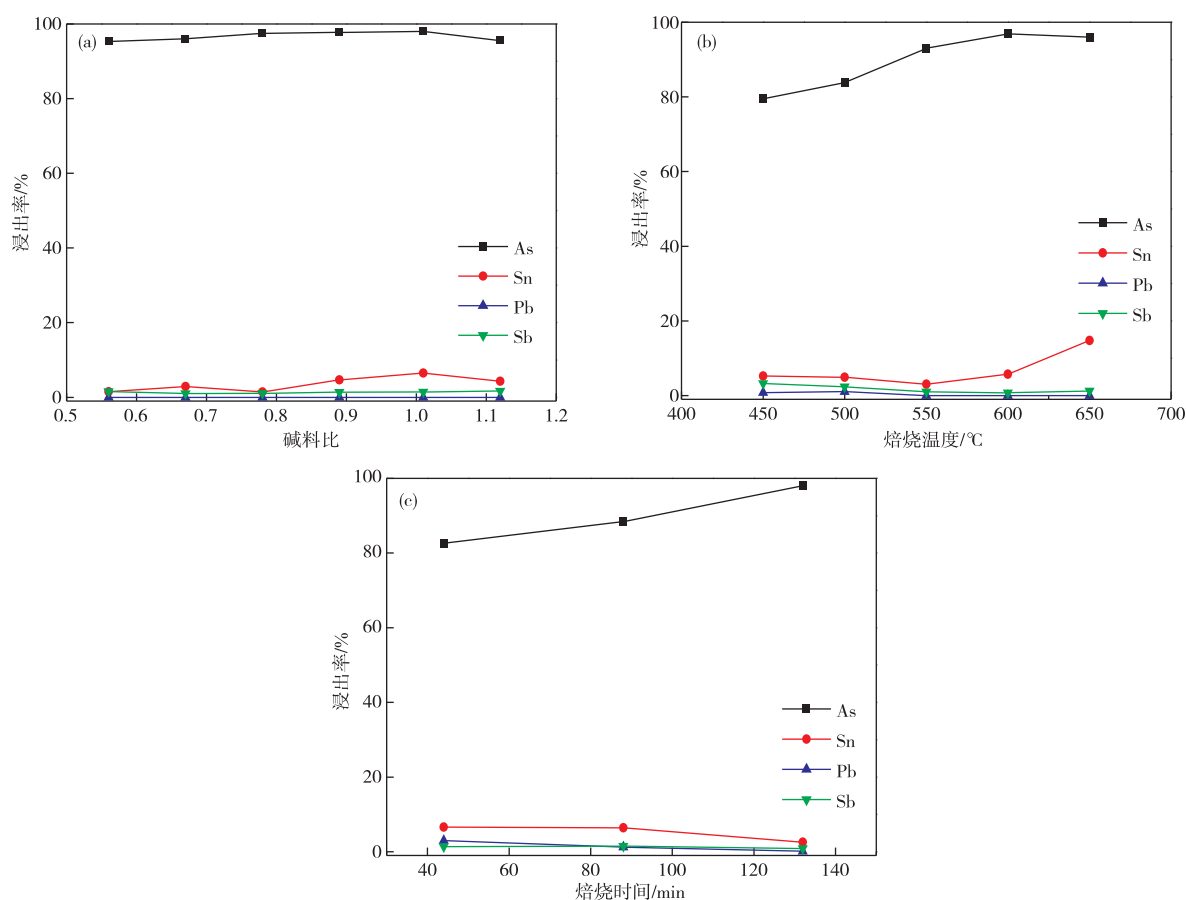


图 3 碱料比、焙烧温度、焙烧时间对金属浸出率的影响

Fig. 3 Effects of alkali material ratio, pilot roasting temperature and pilot roasting time on metal leaching rate

由图 3(a)可知,随着碱料比的增加,砷的浸出率提高,在 1.0 时达到最优,小试试验结果碱料比在 0.9 时达到最优^[6];锡、铅、锑的浸出率随碱料比的增加而略有提高,但整体变化不大,在碱料比为 1.0 时锡浸出率最高。为了达到砷锡深度分离,取碱料比为 0.8。图 3(b)为焙烧温度在 450~650 ℃条件下,焙烧温度对各金属元素浸出率的影响。对应试验条件:碱料比 0.8、焙烧时间 2 h。试验结果验证了小试的结论,控制焙烧温度为 600 ℃时可实现砷、锡的深度分离。图 3(c)为焙烧温度 600 ℃、碱料比为 0.8 时焙烧时间对各金属元素浸出的影响。从图 3(c)可以看出,随着焙烧时间的延长,砷的浸出率提高,但锡的浸出率有所降低,焙烧时间对铅、锑浸出影响不大,2.2 h 左右即可达到砷、锡深度分离。

2.3 综合试验

综合单因素试验结果,确定了碱性焙烧工艺的优化条件为:温度 600 ℃、碱料比 0.8、反应时间 2.2 h;溶浸的最佳试验条件为:浸出温度 80 ℃、液固比 3、浸出时间 2 h。投加阳极泥 500 kg,进行验证综合试验,在此最佳条件下,试验结果见表 1,其中砷的去除率为 97.48%。

表 1 验证综合试验条件结果

Table 1 Verifies results of comprehensive test conditions	As	Sn	Sb	Pb	Cu	Ni
原样/%	12.61	27.06	10.93	8.69	3.36	0.40
浸出渣/%	0.67	32.66	14.75	12.65	4.83	0.56
浸出液/(g·L ⁻¹)	23.78	2.24	0.13	0.0	0.0	0.0
富集度		1.2	1.35	1.46	1.44	1.4

由表 1 可知,经过焙烧—浸出工序,大部分砷能够浸出,浸出液砷含量为 23.78 g/L。浸出渣中主要金属元素为锡、锑和铅,其中含锡 32.66%、锑 14.75%、铅 12.65%,该浸出渣产品微观形貌如图 4 所示。各金属元素富集度:锡 1.2、锑 1.35、铅 1.46、铜 1.44、镍 1.4,可作为锡精矿产品,用于回收锡铅或制备锡铅合金。

2.4 砷回收工序

脱砷单元得到脱砷液中主要金属成分为砷和少量锡,以砷酸钠、亚砷酸钠或锡酸钠的形式存在,经过蒸发结晶后可以获得粗砷酸盐产品,微观形貌如图 5 所示。粗砷酸盐中砷酸钠的纯度达到 57.3%,含 12 个结晶水,可作为后续高纯砷或其他砷产品的原料。

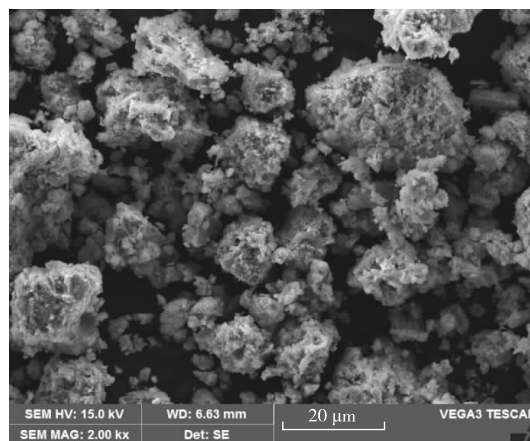


图 4 浸出渣的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphology of leaching residue

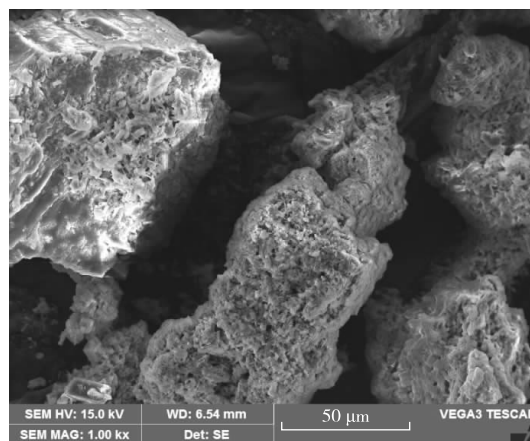


图 5 中试产品砷酸钠结晶照片

Fig. 5 Crystallization photo of sodium arsenate in pilot plant

3 中试过程中的三废治理

3.1 废气收集与处理

中试生产线在设计过程中充分考虑了含砷粉尘和废气逸散对车间操作环境和空气的影响。焙烧推板炉设置了抽风系统,焙烧料打浆灌、浸出反应釜等设备设有集气罩,收集逸散的气体,废气收集后进入废气处理吸收塔经碱液吸收有害气体后达标排放。为了验证和保障中试废气处理系统收集和处理效果,对废气处理系统尾气和中试现场操作环境空气中的重金属进行检测,检测结果见表 2~3。由表 2~3 可知,废气处理系统尾气和车间操作环境中重金属容许浓度均低于限值。

表2 中试线废气处理系统排放口重金属检测结果

Table 2 Test results of heavy metals at exhaust gas treatment system outlet of pilot plant

项目	As	Pb	Sb	Cu	Sn
检测浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	78.2	15.4	0.35	2.2	1.5
容许浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	400	2 000	1 000	—	1 000

备注：容许浓度为《GB 31574—2015 再生铜、铅、铝、锌工业污染物排放标准》表3大气污染物排放限值，“—”表示无该元素容许浓度要求。

表3 中试车间操作环境空气重金属检测结果

Table 3 Test results of heavy metals in air of pilot workshop

项目	As	Pb	Sb	Cu	Sn
检测浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	3.57	0.55	1.31	3.93	4.2
容许浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	10	30	500	200	—

备注：容许浓度为《GBZ 2.1—2019 工作场所所有有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素》表1的时间加权平均容许浓度，其中As、Sb为砷及其化合物和锑及其化合物的容许浓度，Cu、Pb为铜烟和铅烟的容许浓度，“—”表示无该元素容许浓度要求。

3.2 废水

根据工艺流程用水和产生废水/废液的情况，生产中需加水工序为配料、打浆和浸出，产生废水/废液的工序主要有蒸发冷凝水、蒸发母液、地面冲洗水和蒸汽冷凝水，其中蒸发冷凝水、蒸发母液、地面冲洗水为生产废水，蒸发母液直接返回再一次蒸发，蒸发冷凝水和地面冲洗水经收集池收集后作为生产用水用于配料、打浆和浸出工序，蒸汽冷凝水不含重金属等污染物，除少量用于补充生产用水外，多余部分用于该企业其他用途补水。该工艺可实现生产用水零排放。

3.3 废渣

本工艺产生的产品为锡铅锑富集渣和粗砷酸钠，锡铅锑富集渣富含锡、铅和锑等有价金属，可用于进一步提取金属。砷酸钠作为中间产品，可用于制备三氧化二砷或高纯砷，在含砷制品市场日趋萎缩的情况下，也可以考虑经进一步处理后固化填埋等安全处置。因粗砷酸钠属于剧毒品，需要单独安全存放，设置有危险品仓库，按剧毒品保管要求保管，确保安全。生产过程无废渣产生。

4 结论

1) 3 t/d 高砷高锡铅阳极泥综合回收中试采用碱性焙烧—热水浸出工艺处理高砷高锡阳极泥可实现砷锡高效分离。焙烧试验优化条件为：碱料比0.8、焙烧温度600℃、焙烧时间2.2 h；浸出试验优化条件为：浸出液固比(mL/g)3、浸出温度80℃、浸出时间2 h。

2) 碱性焙烧—热水浸出工艺中试砷的去除率达到97.48%，锡回收率98.58%，铅、铜回收率均超过99.5%。产品锡铅锑渣含锡32.66%、铅12.65%、锑14.75%，粗砷酸盐中砷酸钠的纯度达到57.3%，含12个结晶水。

参考文献

- [1] 郭学益, 徐润泽, 田庆华, 等. 铜阳极泥低温碱性熔炼浸出液中杂质分离[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(10): 2120-2127.
GUO X Y, XU R Z, TIAN Q H, et al. Separation of Pb and As in low-temperature alkaline smelting-leaching solution of copper anode slime [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(10): 2120-2127.
- [2] 李增荣, 陈永明, 周晓源. 铅阳极泥氧压碱浸预处理脱砷工艺研究[J]. 资源信息与工程, 2017, 32(4): 103-105.
LI Z R, CHEN Y M, ZHOU X Y. Study on the process of arsenic removal from lead anode slime by oxygen pressure alkali leaching pretreatment [J]. Resource Information and Engineering, 2017, 32(4): 103-105.
- [3] 覃小龙, 谢兆凤, 刘万里, 等. 高砷铅阳极泥选择性脱砷实验研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(5): 5-7, 11.
QIN X L, XIE Z F, LIU W L, et al. Experimental study on selective arsenic removal from high arsenic bearing lead anode slime [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(5): 5-7, 11.
- [4] 蒋中国. 从高砷锡铅阳极泥中回收银的研究[J]. 中国有色冶金, 2009, 38(3): 74-75, 78.
JIANG Z G. Recovery of lead from sulfuric acid slag [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2009, 38(3): 74-75, 78.
- [5] 杨新生, 夏真, 王洁. 多金属高砷锡阳极泥综合回收试验[J]. 江西冶金, 1998(1): 23-25.
YANG X S, XIA Z, WANG J. Comprehensive recovery test of multi metal high arsenic tin anode slime [J]. Jiangxi Metallurgy, 1998(1): 23-25.
- [6] 王晓阳, 王文祥, 方红生, 等. 高砷高锡阳极泥中砷锡分离工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(6): 9-12, 60.
WANG X Y, WANG W X, FANG H S, et al. Study on separation of arsenic and tin from high As and Sn bearing anode slime [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(6): 9-12, 60.

(下转第136页)

2)结合管理流程的基本内容和逻辑关系,系统化设计安全生产标准化数字化模式总体架构。

3)设计智能化预警方案,通过数字化技术手段及预警模型系统分析企业安全生产状况。

参考文献

- [1] 邱亚力,宋交才,刘亚光. 浅谈矿山安全标准化创建过程中存在的问题与对策 [J]. 湖南安全与防灾, 2011(7): 48-49.
QIU Y L, SONG J C, LIU Y G. Problems and countermeasures in the process of establishing mines safety standardization [J]. Hunan Safety and Disaster, 2011(7): 48-49.
 - [2] 王振兵,王义成,梁永鸿. 双重预防机制与安全生产标准化体系的深度融合实践 [C] // 2018'中国金属学会冶金安全与健康年会论文集, 2018.
WANG Z B, WANG Y C, LIANG Y H. Deep integration practice of dual prevention mechanism and safety production standardization system [C] // Proceedings of 2018 'metallurgical safety and health annual meeting of China metal society, 2018.
 - [3] 于洋. 企业安全生产标准化管理模式研究 [J]. 中国安全生产科学技术, 2013, 9(12): 171-178.
YU Y. Research on the management model of work safety standardization for enterprises [J]. Journal of Safety Science and Technology, 2013, 9 (12): 171-178.
 - [4] 张昭. 煤矿安全生产标准化管理模式及管理策略探析 [J]. 能源技术与管理, 2019(1): 187-188.
ZHANG Z. Problems and countermeasures in the process of establishing mines safety standardization [J]. Energy Technology and Management, 2019 (1): 187-188.
 - [5] 林璐瑶,赵怡晴,李仲学,等. 金属非金属矿山安全标准化管理信息系统研发 [J]. 中国安全生产科学技术, 2012, 8(11): 178-182.
LIN L Y, ZHAO Y Q, LI Z X, et al. Research and development on MIS of metal and nonmetal mining safety standardization [J]. Journal of Safety Science and Technology, 2012, 8(11): 178-182.
 - [6] 尹积荣. 矿山安全生产标准化建设的探讨 [J]. 采矿技术, 2000(增刊3): 425-426.
YIN J R. Discussion on safety production standardization construction [J]. Mining Technology, 2000 (S3): 425-426.
 - [7] 付贵祥,周红军,郭继茹. 基于物联网的煤矿安全综合智能预警系统 [J]. 工矿自动化, 2014, 40(4): 99-101.
FU G X, ZHOU H J, GUO J R. Comprehensive intelligent pre-warning system of coal mine safety based on Internet of Tings [J]. Industry and Mine Automation, 2014, 40 (4): 99-101.
 - [8] 曹玉洁. 基于大数据的企业安全生产预警系统研究 [D]. 上海: 上海应用技术大学, 2019.
CAO Y J. Research on enterprise safety production early warning system based on big data[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2019.
-
- (上接第 115 页)
- [7] 王文祥,王晓阳,孙雁军,等. 高砷高锡铅阳极泥中有价金属的综合回收 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(5): 21-24, 28.
WANG W X, WANG X Y, SUN Y J, et al. Comprehensive recovery of valuable metals from high As, Sn and Pb bearing lead anode slime [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(5): 21-24, 28.
 - [8] 赵科明,兰青,陈英,等. ICP-OES测定阳极泥6种金属的3种消解方法 [J]. 环境科学与技术, 2016, 39(3): 100-104.
ZHAO K M, LAN Q, CHEN Y, et al. Three digestion method of anode mud for six metal determination with ICP-OES [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 39(3): 100-104.