

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.10.019

铜冶炼硫化砷渣高效脱水减重技术

袁玲玲, 王文佳, 田亚坤, 常蕴辉, 徐新淼

(山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东烟台 264109)

摘要: 根据国内火法炼铜企业产生的硫化砷渣脱水减重减容的共性技术需求, 以山东某铜冶炼厂产生的硫化砷渣为研究对象, 在高温高压条件下使硫化砷渣矿化转型。通过单因素试验, 分别考察转化温度、转化时间、液固比、搅拌速度等关键技术参数对转化渣含水率、脱水率、减重率的影响。结果表明, 在转化温度 200 °C、保温时间 1.5 h、液固比 5 mL/g、搅拌速度 600 r/min 条件下, 转化渣含水率 < 10%、脱水率约 96%、减重率高达 70%。通过转变硫化砷渣的矿物结构, 减弱对水的结合能力, 实现了硫化砷渣的深度脱水和减重, 降低固废处理成本, 加速硫化砷渣的减持速度。

关键词: 硫化砷渣; 高温高压; 矿化; 脱水减重; 固废处理; 减持速度

中图分类号: TF811

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2024)10-0147-07

High Efficiency Dehydration and Weight Reduction Technology of Arsenic Sulfide Slag in Copper Smelting

YUAN Lingling, WANG Wenjia, TIAN Yakun, CHANG Yunhui, XU Xinmiao

(Shandong Humon Smelting Co., Ltd., Yantai 264109, Shandong, China)

Abstract: According to the common technical requirements for dehydration and capacity reduction of arsenic sulfide slag produced by domestic copper pyrogenic smelting enterprises, the arsenic sulfide slag produced by a copper smelter in Shandong province was taken as the research object to transform the arsenic sulfide slag mineralization under high temperature and high pressure. The effects of conversion temperature, conversion time, liquid-solid ratio and stirring speed on the water content, dehydration rate and weight loss rate of the conversion slag were investigated by single factor experiments. The results show that under the conditions of conversion temperature of 200 °C, holding time of 1.5 hours, liquid-solid ratio of 5 mL/g and stirring speed of 600 r/min, the water content of the conversion slag is less than 10%, the dehydration rate is about 96%, and the weight loss rate is as high as 70%. By changing the mineral structure of the arsenic sulfide slag, the binding ability of arsenic sulfide slag to water is weakened, the purpose of deep dehydration and weight reduction of the arsenic sulfide slag is realized, the cost of solid waste treatment is reduced, and the reduction rate of the arsenic sulfide slag is accelerated.

Key words: arsenic sulfide slag; high temperature and high pressure; mineralization; dehydration and weight loss; solid waste treatment; reduction speed

我国每年硫化砷渣的产量约为 50 万 t, 由于硫化砷渣不稳定, 在环境中容易风化和溶出, 属于危险固

废, 如处置不当极易引发环境的二次砷污染^[1-3]。目前, 大部分铜、铅冶炼厂对硫化砷渣的处理方式有两

收稿日期: 2024-06-27

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1900306)

作者简介: 袁玲玲(1990-), 女, 硕士, 工程师

种:一是将大量硫化砷渣堆存,二是委托有资质的厂家进行处理。堆存方式使得企业库存压力不断增加,同时也容易对周边环境造成污染。硫化砷渣是一种固体危险废弃物,含水量一般大于50%,需送至有资质的厂家处理,处理费用高达2 000~3 500元/t(湿基),对企业经济效益影响甚巨。近年来,环保形势越来越严峻,迫于环保压力和库存风险,硫化砷渣减量化处理技术需求迫切^[4-12]。

基于此,本文以山东某铜冶炼厂硫化砷渣(含水率~75%)为研究对象,开展了硫化砷渣高温高压条件下矿化转型研究。通过改变硫化砷渣的矿物结构,降低对水的结合能力,实现了硫化砷渣脱水减重的目的,显著降低了危废外委处置成本,加速硫化砷渣的减持速度。

1 试验部分

1.1 原料

山东某铜冶炼厂产生的硫化砷渣外观形貌如图1所示,硫化渣原料颜色呈亮黄色,比较松散,无结块。采用ICP-AES、化学分析法等检测手段对硫化砷渣成分与含量进行了分析,结果表明,硫化砷渣湿渣含水75%,干渣含砷42.10%、硫42.58%。



图1 硫化渣原料形态

Fig. 1 Morphology of sulfide residue raw materials

采用XRD、SEM-EDS等检测手段,对硫化砷渣物相组成及元素微观赋存状态进行分析,结果如图2所示。由图2(a)可知,硫化砷渣是一种无定型的非晶态。由图2(b)可知,硫化砷渣微观状态下是无几何构型的絮状物。微观结构决定其对水有强烈的结合作用。

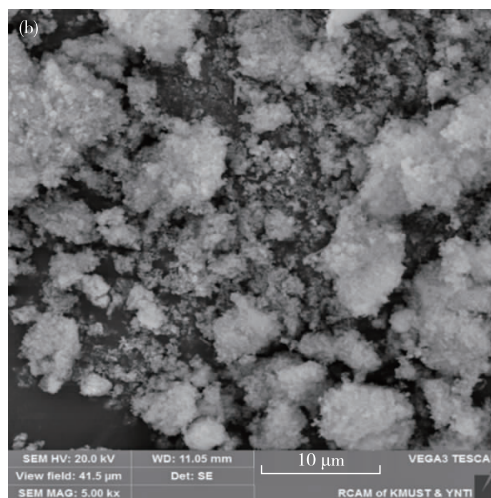
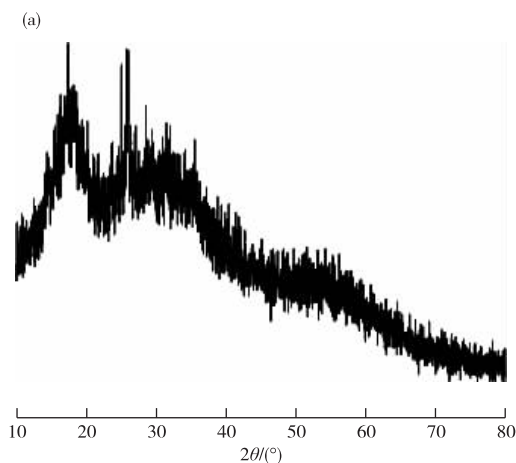


图2 硫化砷渣的XRD谱(a)及SEM形貌(b)

Fig. 2 XRD pattern (a) and SEM morphology (b) of arsenic sulfide slag

1.2 原理

利用水热冶金的独特技术优势,使硫化砷渣物相由亚稳态非晶态转变为稳定的准晶态,由体积蓬松的絮状物转变为致密的沙粒状,通过结构重塑实现硫化砷渣含水率从75%降低到~9.8%,脱水率~96%,减重率~70%,以及化学稳定性的提高。

1.3 计算方法

首先将硫化砷湿渣进行烘干,烘干前后分别进

行称重,计算硫化砷湿渣含水率;反应结束后所得滤渣在烘干前后分别称重,计算转化渣含水率及转化前后减重率。湿渣含水率、转化渣减重率计算公式为:

$$H = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_w = \left(1 - \frac{m_4 \times x_2}{m_3 \times x_1}\right) \times 100\% \quad (2)$$

$$\eta_m = \left(1 - \frac{m_6}{m_5}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中, H 为湿渣含水率(%); m_1 为硫化砷湿渣质量(g); m_2 为硫化砷干渣质量(g); η_w 为硫化砷渣转化前后脱水率(%); m_3 和 m_4 分别为硫化砷渣和转化渣湿渣质量(g); x_1 和 x_2 分别为硫化砷渣和转化渣湿渣含水率(%); η_m 为硫化砷渣转化前后减重率(%); m_5 和 m_6 分别为硫化砷渣和转化渣湿渣质量(g)。

1.4 试验过程

1.4.1 硫化砷渣调浆与投料

将硫化砷渣装吨包(每包称重)运输至试验场地,物料不得有杂物(编织袋、塑料袋或硬块等),行车吊至调浆槽料斗加入调浆槽,按照一定调浆浓度进行调浆。搅拌时长以硫化砷渣全部浆化为标准,浆液无颗粒物。

调浆完成后,打开高压釜进矿球阀,启动软管泵,软管泵变频器调节,先低速启动,然后调节频率,将矿浆泵送至高压釜内,待高压釜液位达到50%停止打浆。软管泵打倒转,将管道内料浆倒入调浆槽中。关闭进矿球阀,保证球阀密闭。

1.4.2 高压釜加压矿化

当釜内液体淹没最低一层搅拌叶片后,启动高压釜搅拌器。继续往釜内加入料浆,直到达到正常料位后停软管泵,并关闭高压釜阀门,保证釜内密闭。向釜内通入高压蒸汽,使釜温达到设定值。在升温的过程中,可调节蒸汽压力,使温度达设定值,

并继续保温一定时间。待反应达到设定时间后,停止通入蒸汽。打开冷却水进水阀门进行冷却。高压釜冷却期间,待釜内压力与釜外一致时,打开排气阀门,并打开打矿阀门,从打矿阀通入氮气进行置换,置换后气体进入尾气吸收塔,用碱液对气体进行吸收后排空。通过检测尾气吸收塔中硫化氢气体的浓度,待浓度达标后停止置换。

1.4.3 放矿

待高压釜内物料温度达到60℃以下且釜内气体置换完成时,打开高压釜底球阀放出釜内物料,待露出底层搅拌叶片时停搅拌器。物料放至放矿槽中,放矿槽放置吨包袋,经吨包袋过滤控干后用叉车将放矿槽叉出,行车将吨袋吊走单独存放。放矿期间开启风扇,避免硫化氢气体富集,滤液经软管泵输送至室外沉降槽外排。

转化液量取体积后部分送分析检测,其余返回下一次转化试验,转化渣称重后用电热鼓风干燥箱在60℃烘干,烘干样品再次称重确定转化渣含水量,并制样后保存供检测分析。

2 结果与讨论

2.1 硫化砷渣矿化处理后形态

硫化砷渣经过矿化处理后的转化渣形态如图3所示。硫化砷渣经过矿化处理后呈褐色,颜色不一,颗粒细小偏向沙粒状,易分散,疏水性良好,未出现结块现象。



(a)液固比6.7、转化温度196℃、转化时间1.5h;(b)液固比6.7、转化温度198℃、转化时间1.5h;
(c)液固比6.5、转化温度209.8℃、转化时间1.5h

图3 不同矿化条件下转化渣的形态

Fig. 3 Morphologies of conversion slag under different mineralization conditions

2.2 转化温度的影响

在转化时间2h、液固比4(体积质量比,mL/g,下同)、搅拌速度600r/min的条件下,探究了转化温度

对转化渣含水率、减重率的影响,结果如图4所示。由图4可知,转化温度在170~200℃时,转化渣含水率随转化温度升高呈明显的下降趋势。在转化温度

200 ℃时,转化渣含水率低至 9.89%。当转化温度超过 200 ℃以上时,转化渣含水率随转化温度升高小幅下降。在转化温度 170~200 ℃时,转化渣减重率随转化温度升高呈明显的上升趋势。当转化温度为 200 ℃时,转化渣减重率高达 70.23%。当转化温度超过 200 ℃后时,转化温度对转化渣减重率影响微弱。

为了深入探究硫化砷渣水热转化及脱水减重的机理,对转化渣进行了 SEM-EDS 分析,结果如图 5 所示。随着温度的升高,硫化砷渣由松散不定型的非晶态逐渐向致密而接近晶体结构的方向转变,最终在 200 ℃转化为一种准晶态,具有致密疏水的特性。综上所述,转化温度越高越有利于硫化砷渣脱水减重。综合考虑,选择转化温度为 200 ℃。

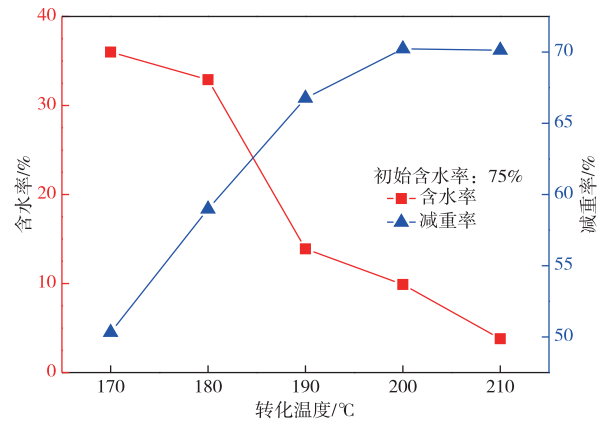
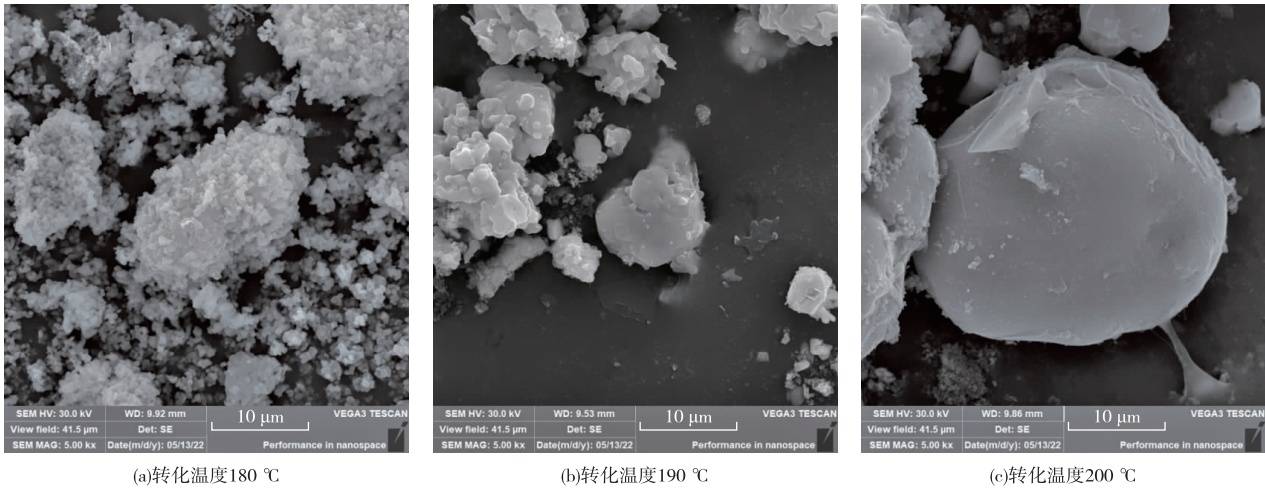


图 4 转化温度对硫化砷渣含水率、减重率的影响

Fig. 4 Effects of conversion temperature on water content and weight loss rate of arsenic sulfide slag



(a)转化温度180 ℃

(b)转化温度190 ℃

(c)转化温度200 ℃

图 5 不同转化温度下转化渣的微观形貌

Fig. 5 Microscopic morphologies of transformation slag at different transformation temperatures

2.3 转化时间的影响

在转化温度 200 ℃、液固比 4、搅拌速度 600 r/min 的条件下,探究了转化时间对转化渣含水率、减重率的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可知,转化时间在 0.5~2.5 h 时,转化渣含水率随转化时间延长呈下降趋势,并且在转化时间 1.5 h 时,转化渣含水率为 8.37%。在转化时间为 0.5~2.5 h 时,转化渣减重率随转化时间的延长而升高,并且在转化时间 1.5 h 时,转化渣减重率高达 70.51%。

为了深入探究硫化砷渣水热转化及脱水减重的机理,对转化渣进行了 SEM-EDS 分析,结果如图 7 所示。随着转化时间的延长,出现光滑且较大的准静态粒子。结合上述转化温度 200 ℃下,硫化砷渣会发生微观结构的转变,随着转化时间的延长,疏松不定型的非静态逐渐团聚生长,致密的准晶态粒子逐渐增多且逐渐长大。综上所述,转化时间越长越

有利于硫化砷渣脱水减重。综合考虑,选择转化时间为 1.5 h。

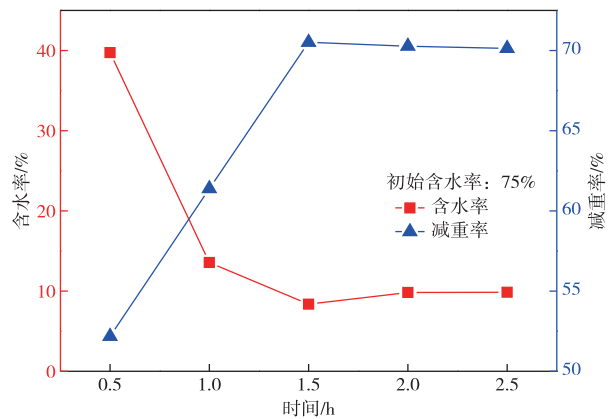


图 6 转化时间对硫化砷渣含水率、减重率的影响

Fig. 6 Effects of conversion time on water content and weight loss rate of arsenic sulfide slag

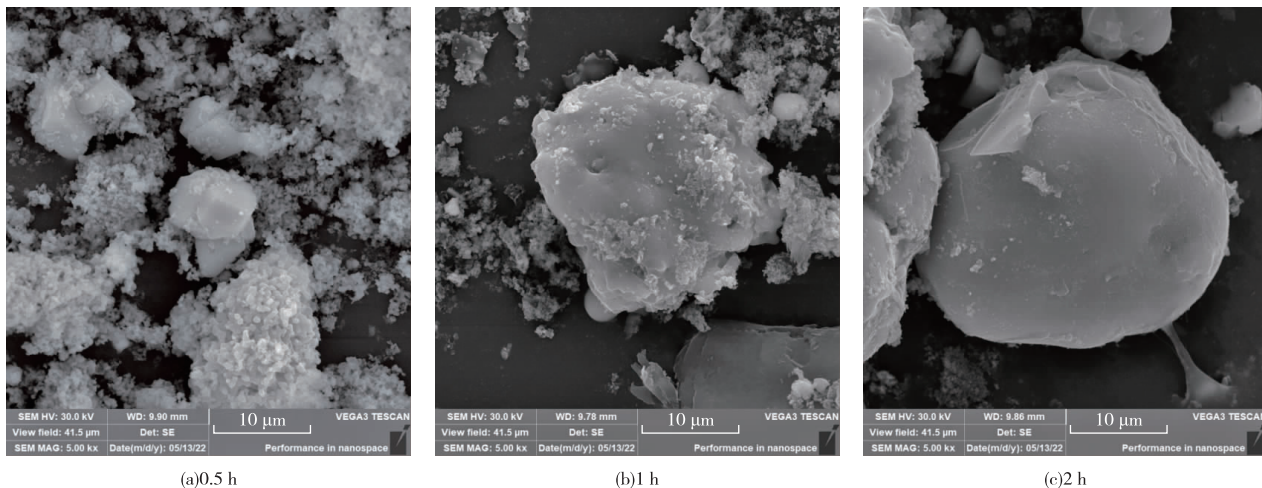


图7 不同转化时间下转化渣微观形貌

Fig. 7 Microscopic morphologies of transformation slag under different transformation times

2.4 液固比的影响

在转化温度 200 ℃、转化时间 1.5 h、搅拌速度 600 r/min 的条件下,探究了液固比对转化渣含水率、减重率的影响,结果如图 8 所示。由图 8 可知,液固比在 4~6 时,液固比对转化渣含水率影响不大,含水率稳定于 10% 以下。在上述液固比范围内,液固比对转化渣减重率基本没有影响,减重率稳定在 70% 左右。综上所述,液固比对硫化砷渣脱水减重影响不大,在实际工业生产中为提升设备的使用效率和砷渣处理量,在搅拌装置承受力度下可以适当降低液固比至 4~5。结合生产实际,综合考虑,选择液固比为 5。

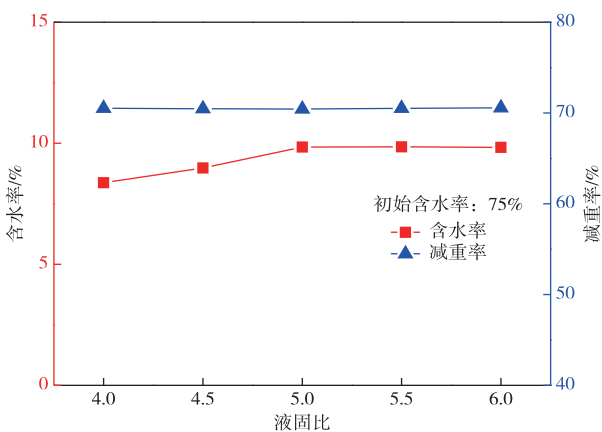


图8 液固比对硫化砷渣含水率、减重率的影响

Fig. 8 Effects of liquid-solid ratio on water content and weight loss rate of arsenic sulfide slag

2.5 搅拌速度的影响

在转化温度 200 ℃、转化时间 1.5 h、液固比 5 的条件下,探究了搅拌速度对转化渣含水率、减重率

的影响,结果如图 9 所示。由图 9 可知,搅拌速度 400 r/min 时,转化渣含水率低于 4.61%,搅拌速度在 400~800 r/min 时,转化渣含水率随搅拌速度加快呈微幅上升趋势,而转化渣减重率基本稳定在 70%。综合来说,搅拌速度越低越有利于微观结构的团聚生长,但是搅拌速度 400 r/min 时,反应釜有异响,分析原因是生成了较大块的固体撞击搅拌桨,因此搅拌速度不宜过低,选择 600 r/min 较为合适。

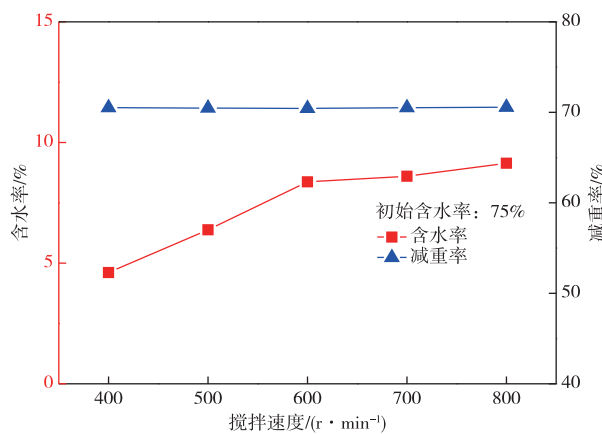


图9 搅拌速度对硫化砷渣含水率、减重率的影响

Fig. 9 Effects of stirring speed on the water content and weight loss rate of arsenic sulfide slag

3 平行试验

在转化温度 200 ℃、转化时间 1.5 h、转化液与硫化砷渣液固比 5、搅拌速度 600 r/min 的优化条件下,进行了平行验证试验,研究了重复试验次数对转化渣含水率、减重率的影响,结果如图 10 所示。由图 10 可知,在 5 次验证试验过程中,转化渣含水率

基本稳定在 10% 以下,转化渣减重率基本稳定在 70% 左右,计算,脱水率 96% 左右,硫化砷渣脱水减重效果显著。

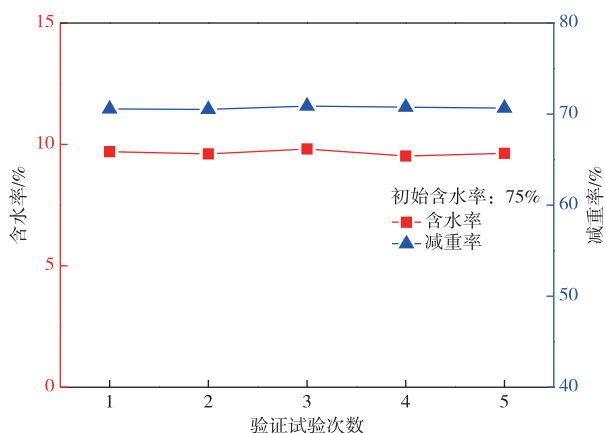


图 10 较优条件下重复试验结果

Fig. 10 Repetitive test results under optimal conditions

硫化砷渣脱水减重技术全过程无需添加任何化学试剂,全过程无废水、废气、废渣产生,具有清洁、高效、运行成本低的特点,该项新技术在山东某铜冶炼厂已经成功实现产业化应用,对国内数量庞大的硫化砷渣的减重有望起到推广和示范作用。

4 结论

1) 山东某铜冶炼厂硫化砷渣含水率高达 75%,在高温高压条件下对硫化砷渣加压矿化,通过渣型的转变,使硫化砷渣对水的结合能力减弱,实现了硫化砷渣脱水减重的目的,降低固废处理成本,加速硫化砷渣的减持速度。

2) 硫化砷渣高温高压矿化渣型转变的最佳条件为:转化温度 200 °C、转化时间 1.5 h、转化液与硫化砷渣液固比 5、搅拌速度 600 r/min,在优化技术参数下,转化渣含水率 < 10%,脱水率约 96%,减重率高达 70%。

3) 硫化砷渣高温高压脱水减重技术在山东某铜冶炼厂的产业化应用结果表明,全过程无需添加任何化学试剂,无废水、废气、废渣产生,具有清洁、高效、运行成本低的特点,有望对国内数量庞大的硫化砷渣的减重起到推广和示范作用。

参考文献

[1] 苏欣荣,苏瑞,王翼巽,等. 菱铁矿尾矿处理硫化砷渣与含砷污酸方法与机理研究[J/OL]. 应用化工: 1-6[2024-06-11]. <https://doi.org/10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20240424.002>.

SU X R, SU R, WANG Y X, et al. Study on the methodology and mechanisms of siderite tailings for treatment of arsenic sulfide slag with arsenic waste acid [J/OL]. Applied Chemical Industry: 1-6 [2024-06-11]. <https://doi.org/10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20240424.002>.

[2] 王云燕,徐慧,唐巾尧,等. 硫化砷渣的环境稳定性与金属释放风险研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2023, 54(2): 548-561.

WANG Y Y, XU H, TANG J Y, et al. Long-term environmental stability and heavy metals release mechanism of arsenic sulfide sludge [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2023, 54(2): 548-561.

[3] 吕军,党晓娥. 硫化砷渣减量化处理研究[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(5): 51-54.

LYU J, DANG X E. Study on reduction of arsenic sulfide residue[J]. Energy Saving and Nonferrous Metallurgy, 2022, 38(5): 51-54.

[4] YAO L W, MIN X B, XU H, et al. Physicochemical and environmental properties of arsenic sulfide sludge from copper and lead-zinc smelter[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(7): 1943-1955.

[5] XU H, YAO L W, XU Q J, et al. Process and mechanism of hydrothermal stabilization for arsenic sulfide sludge containing elemental sulfur[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(3): 1041-1049.

[6] 宋健清,李存兄,罗劲松,等. 硫化砷渣稳定固化及资源化利用研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2024, 34(5): 1690-1701.

SONG J Q, LI C X, LUO J S, et al. Research progress of stable solidification and resource utilization of arsenic sulfide slag [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2024, 34(5): 1690-1701.

[7] 黄家全,白明云,李耀山,等. 硫化砷渣协同处理铜冶炼烟尘浸出液回收铜[J]. 矿冶, 2024, 33(2): 259-263.

HUANG J Q, BAI M Y, LI Y S, et al. Copper recovery from copper-smelting dust leaching solution by collaborative treatment with arsenic sulfide residue[J]. Mining and Metallurgy, 2024, 33(2): 259-263.

[8] 马宝军,银星波,占焕武,等. 硫化砷渣氧压浸出生产工艺的实验研究[J]. 世界有色金属, 2023(2): 11-13.

MA B J, YIN X B, ZHAN H W, et al. Experimental study on oxygen pressure leaching process of arsenic sulfide residue[J]. World Nonferrous Metals, 2023(2): 11-13.

[9] 王永好,林裕智,李明洋,等. 硫化砷渣一步水热成矿转

- 化固砷与硫回收[J]. 环境科学学报, 2021, 41(8): 3324-3332.
- WANG Y H, LIN Y Z, LI M Y, et al. Hydrothermal treatment of arsenic sulfide slag to immobilize arsenic into arsenical natroalunite and recycle sulfur[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(8): 3324-3332.
- [10] 李衍林, 杨大锦, 卢文鹏, 等. 硫化砷渣直接固化实验研究[J]. 云南冶金, 2021, 50(6): 76-80.
- LI Y L, YANG D J, LU W P, et al. Experimental study on direct solidification of arsenic sulfide residues [J]. *Yunnan Metallurgy*, 2021, 50(6): 76-80.
- [11] 陈涛, 杨洪英, 董准勤, 等. 铜冶炼含砷中间物料火法处理技术综述及展望[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(6): 134-141.
- CHEN T, YANG H Y, DONG Z Q, et al. Review and prospect of pyrometallurgy treatment of arsenic-containing intermediate materials in copper smelting [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2024(6): 134-141.
- [12] 史文定, 王金秋, 徐铨峰, 等. 污水处理中的硫化法除砷[J]. 辽宁化工, 2024, 53(4): 594-597.
- SHI W D, WANG J Q, XU C F, et al. Arsenic removal by sulfidation in wastewater treatment [J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2024, 53(4): 594-597.