

基于 Box-Behnken 设计优化白银炉电收尘脱砷工艺^①

魏晓玲¹, 王晓阳^{2,3}, 方红生³, 李慧颖^{2,3}, 王文祥^{2,3}

(1.白银矿冶职业技术学院 矿冶工程系,甘肃 白银 730900; 2.广东环境保护工程职业学院 环境工程系,广东 佛山 528216; 3.广东省固体废物资源
化与重金属污染控制工程技术研究中心,广东 佛山 528216)

摘要:采用低温碱性焙烧-热水浸出工艺脱除白银炉电收尘(EPD)中的砷,主要考察了焙烧过程中碱料比、焙烧温度、焙烧时间对砷浸出率的影响,并利用响应曲面法的 Box-Behnken 设计优化工艺参数。结果表明,3个因素对 EPD 中砷的浸出率均有影响,其中焙烧温度对砷浸出率影响最大。结合单因素实验结果及 Box-Behnken 设计优化后焙烧条件为:碱料比 1.2,焙烧温度 600 °C,焙烧时间 2 h。优化条件下,EPD 中砷浸出率为 90.76%,铅、锌、铜、铋均不浸出。低温碱性焙烧-热水浸出工艺能实现 EPD 中砷的选择性脱除,有价金属富集在浸出渣中得以综合回收。

关键词:白银炉电收尘;脱砷;响应曲面法;低温碱性焙烧;烟尘

中图分类号: TF81;X758 **文献标识码:** A **doi:**10.3969/j.issn.0253-6099.2020.02.020

文章编号: 0253-6099(2020)02-0086-04

Optimization of Arsenic Removal for Electrostatic Precipitator Dust from Baiyin Furnace Based on Box-Behnken Design

WEI Xiao-ling¹, WANG Xiao-yang^{2,3}, FANG Hong-sheng³, LI Hui-ying^{2,3}, WANG Wen-xiang^{2,3}

(1. Department of Mining and Metallurgical Engineering, Baiyin Polytechnic of Mining and Metallurgy, Baiyin 730900, Gansu, China; 2. Department of Environmental Engineering, Guangdong Polytechnic of Environmental Protection and Engineering, Foshan 528216, Guangdong, China; 3. Guangdong Provincial Engineering and Technical Research Center for Solid Waste Recycling and Heavy Metal Pollution Control, Foshan 528216, Guangdong, China)

Abstract: A process consisting of low-temperature alkaline roasting and hot water leaching was used to remove arsenic in electrostatic precipitator dust (EPD) from Baiyin furnace. Effects of alkali-to-material ratio, roasting temperature and roasting time on the arsenic leaching rate were investigated, and the process parameters were optimized based on the Box-Behnken design with response surface method. The results show that three factors all can bring effects on the leaching rate of arsenic in EPD, and the roasting temperature has the greatest effect on the arsenic leaching rate. Based on the single-factor experimental results and the Box-Behnken design, the roasting conditions are optimized as follows: alkali-to-material ratio of 1.2, roasting temperature at 600 °C and roasting time of 2 h. Under the optimal conditions, the leaching rate of arsenic from EPD is 90.76%, and lead, zinc, copper and bismuth are almost not leached. It is shown that the low-temperature alkaline roasting-hot water leaching process can realize the selective removal of arsenic from EPD, and the valuable metals concentrated in the leaching slag can be comprehensive recovered.

Key words: electrostatic precipitator dust from Baiyin furnace; arsenic removal; response surface method (RSM); low-temperature alkaline roasting; dust

有色金属精矿中的砷在高温冶炼过程中大部分挥发进入烟气^[1],与铅、铋、锌等元素碰撞吸附,形成粒度微细、价态和成分复杂的高砷烟尘,最后在收尘系统

被收集^[2]。其中除砷之外还含有大量的铜、铅、锌和银等有价金属,具有较高的经济价值。含砷烟尘常用的脱砷方法有火法焙烧、湿法浸出以及火法-湿法联用

① 收稿日期: 2019-11-03

基金项目: 甘肃省高等学校科研项目(2018A291);广东省基础与应用基础研究基金-面上项目(2020A1515011007);广西重点研发计划资助项目(2019AB18001);广东普通高校创新团队项目(2017GKCXTD004)

作者简介: 魏晓玲(1972-),女,甘肃兰州人,副教授,学士,主要从事有色金属冶金方面的研究。

通讯作者: 王文祥(1972-),男,安徽枞阳人,副教授,高级工程师,博士,主要研究方向为固体废物资源综合利用、重金属污染防治与环境修复。

等^[3-8]。采用本研究团队开发的低温碱性焙烧-热水浸出工艺^[9-11],从白银炉电收尘(EPD)中选择性分离砷,并利用响应曲面法的 Box-Behnken 设计对焙烧条件进行优化^[12]。

1 实验

1.1 实验原料

原料取自国内某铜业公司的白银炉电收尘(EPD),其主要化学成分见表1。采用扫描电镜(SEM)和X射线衍射(XRD)对EPD进行微观形貌和物相分析,结果如图1所示。由图1可以看出,EPD颗粒粒径较小且分布不均,夹杂有较大的结晶体;EPD物相较为复杂,砷主要以三氧化二砷、砷硫化物和副羟砷锌石等形式存在。

表1 白银炉电收尘化学成分(质量分数)/%

| As | Cu | Pb | Zn | Bi |
|------|-------|-------|------|------|
| 4.48 | 12.64 | 21.39 | 2.33 | 5.36 |

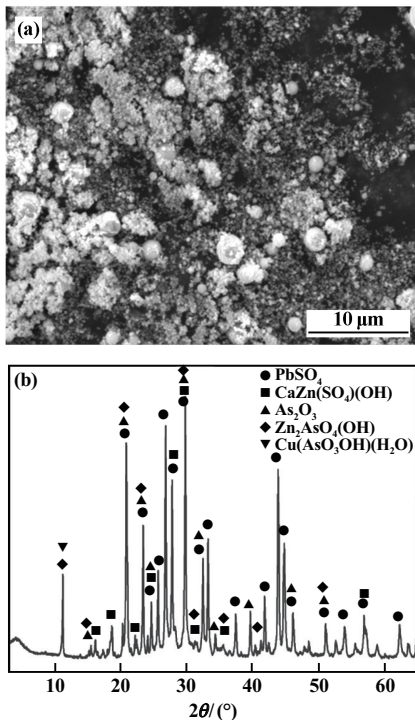


图1 白银炉电收尘 SEM 和 XRD 图谱

(a) SEM; (b) XRD

1.2 实验装置与试剂

实验装置:马弗炉,数显恒温水浴锅,电子天平,微波消解仪,数显搅拌器,坩埚,250 mL 烧杯若干等。

实验试剂:碳酸钠,盐酸,硝酸,氢氟酸,均为分析纯;砷标准溶液(基准试剂)。

1.3 实验步骤与方法

采用低温碱性焙烧-热水浸出工艺处理 EPD。称取原料与一定配比的碳酸钠(碳酸钠与原料的质量比称为碱料比),均匀混合后在马弗炉中恒温焙烧一段时间。经冷却、破碎后恒温搅拌浸出,浸出条件固定为:浸出液固比 5:1,浸出温度 60 ℃,浸出时间 2 h。浸出后过滤得含砷滤液,检测其中砷浓度,计算砷浸出率^[13]。

EPD 原料及其浸出渣的物相、微观形貌、成分分别采用 XRD、SEM、X 射线荧光光谱(XRF)和化学分析法检测,含砷滤液中砷的浓度采用 ICP-OES 测定。采用 Stat-Ease 公司的软件 Design-Expert(8.0.5)进行响应曲面的绘制。

2 实验结果与讨论

2.1 焙烧单因素实验

固定焙烧温度 600 ℃,焙烧时间 2 h,碱料比对 EPD 中砷浸出率的影响如图 2 所示。从图 2 可知,砷浸出率随着碱料比增加而逐渐提高。当碱料比小于 0.8 时,砷浸出率随碱料比增加而快速提高;继续增大碱料比,砷浸出率有所提高但增幅较小;当碱料比为 1.2 时,砷浸出率达到 90.83%。而随着碱料比变化,铜、铅、锌、铋几乎不浸出。故选择最优碱料比为 1.2。

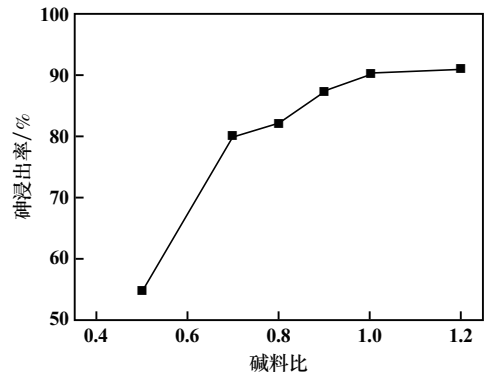


图2 焙烧碱料比对 EPD 中砷浸出率的影响

碱料比 1.2,焙烧时间 2 h,焙烧温度对 EPD 中砷浸出率的影响如图 3 所示。由图 3 可知,砷浸出率首先随焙烧温度提高呈上升趋势,当温度达到 600 ℃时,浸出率达到最大,继续升温砷浸出率不再增加。因此,选择 600 ℃为最优温度,此时砷浸出率达到 90.59%,铜、铅、锌、铋几乎不浸出。

碱料比 1.2,焙烧温度 600 ℃,焙烧时间对 EPD 中砷浸出率的影响如图 4 所示。由图 4 可知,焙烧时间短于 1 h 时,砷浸出率随焙烧时间延长而快速提高;焙烧时间长于 1 h,砷浸出率随焙烧时间延长有所提高但

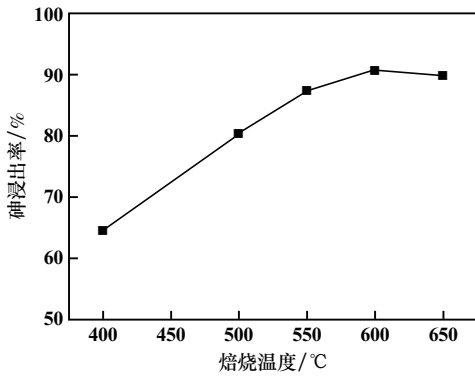


图3 焙烧温度对 EPD 中砷浸出率的影响

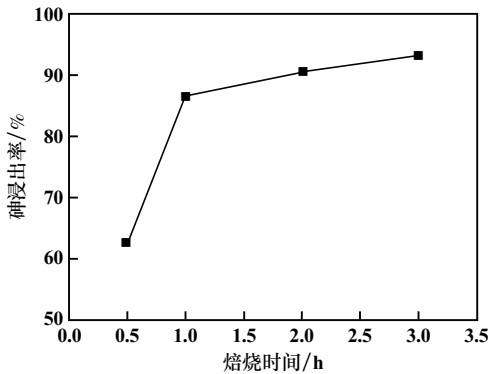


图4 焙烧时间对 EPD 中砷浸出率的影响

增幅明显减弱;当焙烧时间为 3 h 时,砷浸出率达到 93.25%。但焙烧时间越长能耗越高,综合考虑能耗与砷浸出率之间的关系,选择 2 h 为最优焙烧时间,此时砷浸出率为 90.86%,铜、铅、锌、铋几乎不浸出。

2.2 响应曲面优化

图 5 为碱料比、焙烧温度对砷浸出率的响应曲面及其等值线图。从图 5 可以看出,随着焙烧过程中碱料比及焙烧温度的增大,砷浸出率均提高,且整个响应曲面呈类似凸面体。但焙烧温度相较于碱料比的上升曲线更陡,说明焙烧温度较碱料比对砷浸出率的影响更大,曲面整体呈斜坡向上,说明碱料比与焙烧温度的交互作用对砷浸出率的影响显著。图 6、图 7 分别为碱料比与焙烧时间、焙烧温度与焙烧时间对砷浸出率的响应曲面及其等值线图。焙烧温度与焙烧时间和碱料比与焙烧时间的响应曲面均呈类似凸面体,表明其交互作用相似。图 6 中,随着碱料比及焙烧时间增大和延长,砷浸出率提高。图 7 中,随着焙烧温度及焙烧时间增大和延长,砷浸出率提高。

由图 5~7 可知,增大碱料比、提高焙烧温度和延长反应时间均能提高白银炉电收尘中砷浸出率,尤其是提高焙烧温度。综合考虑处理成本及各因素之间的交互作用对白银炉电收尘中砷浸出效率的影响,优化最佳焙烧条件为:碱料比 1.2,焙烧温度 600 °C,焙烧时

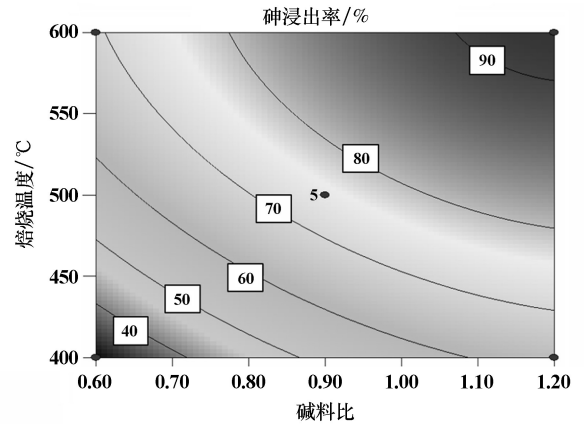
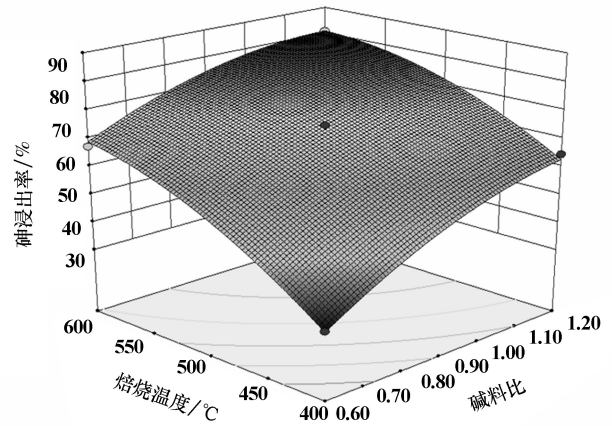


图5 碱料比和焙烧温度对砷浸出率影响的三维曲面及等值线图

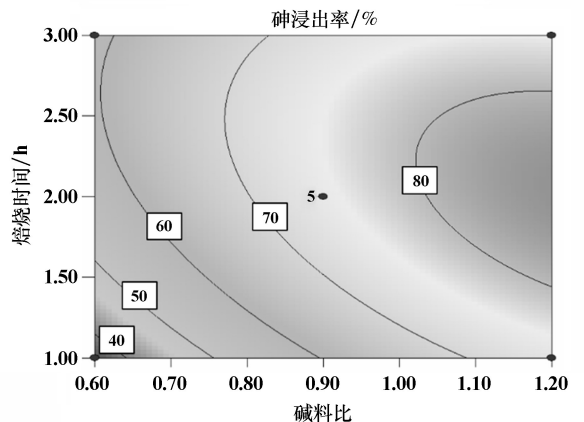
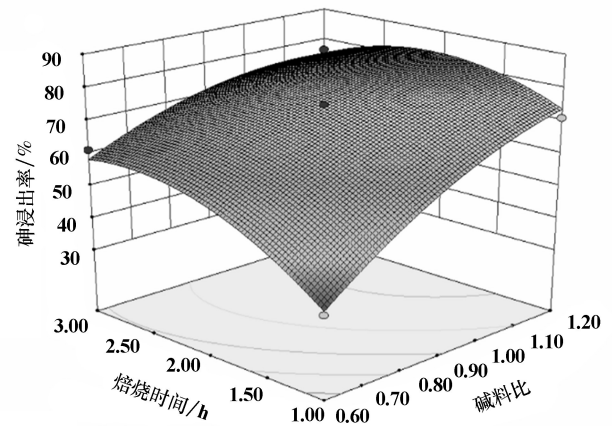


图6 碱料比和焙烧时间对砷浸出率影响的三维曲面及等值线图

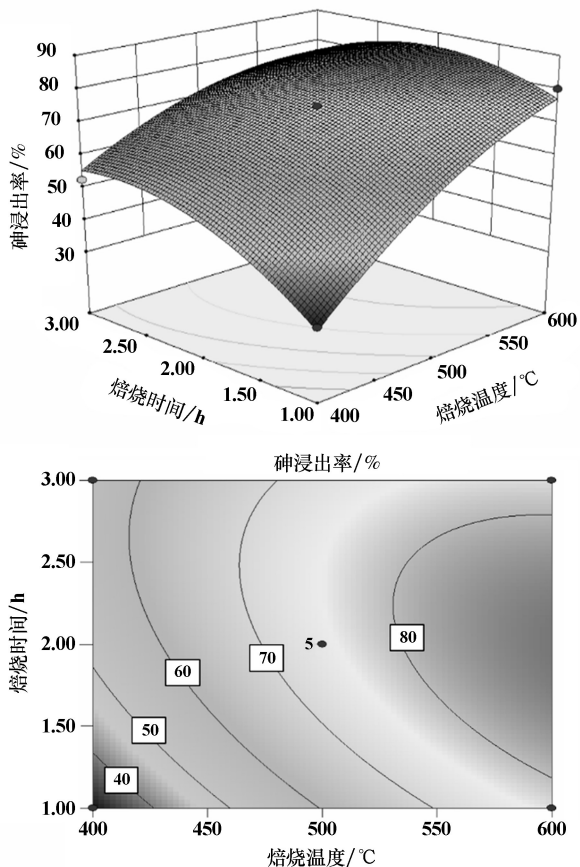


图7 焙烧温度和焙烧时间对砷浸出率影响的三维曲面及等值线图

间 1.63 h, 为方便操作, 焙烧时间取整为 2 h。在此条件下砷浸出率期望值达到 91.61%。结合单因素实验结果, 在碱料比为 1.2、焙烧温度 600 °C、焙烧时间 2 h 条件下得到的 EPD 中砷浸出率结果分别为 90.83%、90.59% 和 90.86%, 平均值 90.76%, 与预测值 91.61% 接近, 相对误差仅 0.93%, 表明优化条件的准确性与可靠性。

2.3 EPD 脱砷渣分析

取优化条件下所得 EPD 脱砷渣进行微观形貌和物相分析, 结果见图 8。SEM 图谱显示, 脱砷渣呈现出形貌较为均一的松散结构, 未发现明显结晶体。XRD 图谱显示, EPD 脱砷渣中无明显的三氧化二砷峰或砷化合物的峰, 主要物相有硫酸铅和铜、铅、锌等金属的氧化物等。证明白银炉电收尘经过低温碱性焙烧、浸出后, 绝大部分砷被选择性脱除, 脱砷渣则主要是铅、铜、锌等有价值金属富集物, 可直接返回熔炼系统回收。

3 结 论

通过考察焙烧过程中碱料比、焙烧温度、焙烧时间对砷浸出率的影响, 结合响应曲面法的 Box-Behnken 设计优化工艺参数, 证明 3 个因素对 EPD 中砷浸出率

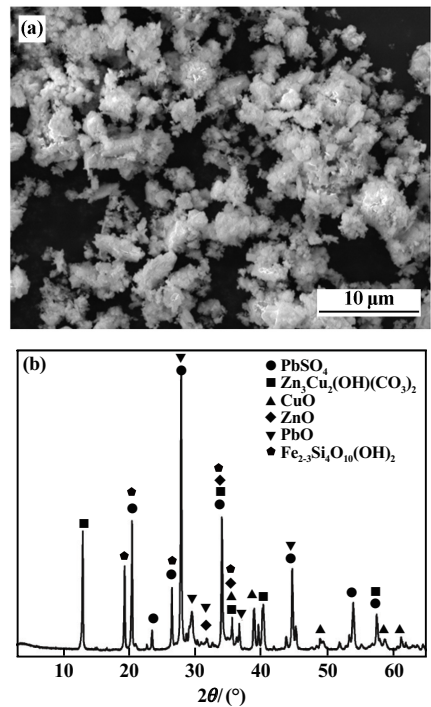


图8 EPD 脱砷渣的 SEM 和 XRD 图谱

(a) SEM; (b) XRD

均有影响, 其中焙烧温度对砷浸出率的影响最大。结合单因素实验结果及 Box-Behnken 设计优化后最终得到的焙烧条件为: 碱料比 1.2, 焙烧温度 600 °C, 焙烧时间 2 h, 此时在设定的浸出条件下, EPD 中砷浸出率为 90.76%, 与 Box-Behnken 设计所得期望值 91.61% 相近, 误差仅 0.93%, 表明该优化条件的准确性与可靠性。在此过程中铅、锌、铜、铋均不浸出, 富集在浸出渣中得以综合回收。

参考文献:

- [1] 李玉虎. 有色冶金含砷烟尘中砷的脱除与固化[D]. 长沙: 中南大学冶金科学与工程学院, 2011.
- [2] 徐宝强, 史腾腾, 杨 斌, 等. 含砷烟尘的处理及利用研究现状[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2019, 44(1): 1-11.
- [3] 汤海波, 秦庆伟, 郭 勇, 等. 高砷铋烟尘焙烧脱砷试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2014(3): 35-38.
- [4] Karimov K A, Naboichenko S S. Sulfuric acid leaching of high-arsenic dust from copper smelting[J]. Metallurgist, 2016, 60(3-4): 456-459.
- [5] Guo X Y, Yi Y, Shi J, et al. Leaching behavior of metals from high-arsenic dust by NaOH-Na₂S alkaline leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(2): 575-580.
- [6] 李思唯, 刘志宏, 刘智勇, 等. 铜闪速熔炼电收高砷烟尘硫酸化焙烧脱砷试验研究[J]. 湿法冶金, 2017, 36(4): 336-341.
- [7] 周亚明, 刘智勇, 刘志宏. 高砷铋烟尘浸出毒性研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(5): 107-110.
- [8] 范旷生, 何贵香, 刘 平, 等. 铜烟尘加压浸出工艺研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(3): 108-110.

(下转第 93 页)

到 1 273 K 时, 锌铝硅合金残料中锌挥发率达到 99.9% 以上, 锌含量可以降到 0.11%; 在蒸馏温度为 973 ~ 1 173 K 范围内, 锌铝硅铁渣残料锌含量低于 0.50%, 锌挥发率高于 99.6%, 当蒸馏温度达到 1 273 K 时, 锌铝硅铁渣熔化为液态, 不利于锌的蒸发, 导致合金渣残料中锌含量增加, 锌挥发率降低。

2) 随着蒸馏时间增加, 锌铝硅合金和锌铝硅铁渣中的锌含量逐渐降低, 蒸馏时间超过 2 h 后物料中的锌含量变化不大。

3) 挥发产物为纯度较高的锌, 可以返回锌熔析工序循环使用。

参考文献:

- [1] 黎明. 铝合金基础知识[J]. 摩托车, 2012(4):70-71.
- [2] Crepeau P N. Effect of Iron in Al-Si Casting Alloys:A Critical Review[J]. AFS Transactions, 1995,103:361-365.
- [3] 王苏北. 铝硅合金中铁的有害影响及控制措施[J]. 铸造设备研究, 2002(5):35-36.
- [4] Cameron M Dinnis, John A Taylor, Arne K Dahle. Iron-related porosity in Al-Si-(Cu) foundry alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2006,425(6):286-296.
- [5] Yuan Haibin, Yang Bin, Xu Baoqiang. Aluminum Production by Carbothermo-Chlorination of Alumina in Vacuum[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010,20(8):1505-1510.
- [6] Xiong Yulun, Yang Bin, Xiong Heng. Separation of Sn-Fe Alloys by Vacuum Distillation[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2012,32(9):820-824.
- [7] Li Hailong, Wu Xianying, Wang Mingxia, et al. Separation of elemental sulfur from zinc concentrate direct leaching residue by vacuum distillation[J]. Separation and Purification Technology, 2014,138(10):41-46.
- [8] Taylor A W, Lovelock K R, Deyko A, et al. High vacuum distillation of ionic liquids and separation of ionic liquid mixtures[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010,12(8):1772-1783.
- [9] 戴永年, 杨斌. 有色金属材料的真空冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2000.
- [10] Dong Pingtao. Prediction the Coordination Number of Liquid Metals[J]. Metallurgical and Materials Transaction A, 2005,36(12):3495-3497.
- [11] 于强, 伍继君, 马文会, 等. 利用 MIVM 模型预测冶金级硅真空精炼过程杂质的挥发特性[J]. 真空科学与技术学报, 2016,36(10):1193-1199.
- [12] 高逸峰. 分子相互作用体积模型在铁基固态合金体系中的应用研究[D]. 昆明:昆明理工大学材料与冶金工程学院, 2005.
- [13] 徐宝强, 杨斌, 刘大春, 等. 真空蒸馏法处理热镀锌渣回收金属锌的研究[J]. 有色矿冶, 2007,23(4):53-55.
- [14] 韩龙, 杨斌, 杨部正, 等. 热镀锌渣真空蒸馏回收金属锌的研究[J]. 真空科学与技术学报(增刊), 2009,29(5):101-104.
- 引用本文: 李博, 王耀武, 高炳亮. 锌熔法处理一次铝硅合金工艺中回收锌的研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(2):90-93.
- (上接第 85 页)
- [9] 柯曾波. 不同形貌超细碳酸钙制备及其增韧环氧树脂研究[D]. 西安:陕西师范大学材料科学与工程学院, 2017.
- [10] 张田, 王海峰, 王家伟, 等. 软锰矿有机还原制备硫酸锰的试验[J]. 矿产综合利用, 2018(3):77-80.
- [11] 梅颖, 薛余化, 叶恒朋, 等. 利用二氧化碳选择性分离回收含锰废水中的锰[J]. 化工学报, 2017,68(7):2798-2804.
- [12] HG/T 2836—2011, 软磁铁氧体用碳酸锰[S].
- 引用本文: 陈晓亮, 王海峰, 王家伟. 碳化反沉淀法去除硫酸锰浸出液中钙、镁的研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(2):82-85.
- (上接第 89 页)
- [9] 王文祥, 王晓阳, 方红生, 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.
- [10] 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.
- [11] 雷占昌, 韩斯琴图, 蒋常菊. 酸浸预处理提高金矿焙烧烟尘中金浸出率的研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(3):107-109.
- [12] 彭志强, 廖亚龙, 周娟, 等. 响应曲面法优化炼铅高砷烟尘的浸出工艺[J]. 环境工程学报, 2014,8(11):4848-4852.
- [13] 廖亚龙, 彭志强, 周娟, 等. 高砷烟尘中砷的浸出动力学[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2015,47(3):200-206.
- 引用本文: 魏晓玲, 王晓阳, 方红生, 等. 基于 Box-Behnken 设计优化白银炉电收尘脱砷工艺[J]. 矿冶工程, 2020,40(2):86-89.