



湿法炼锌窑渣与污酸联合浸出新工艺

曾 涛, 邓志敢, 樊 刚, 魏 昶, 张 帆, 甘向栋, 李兴彬, 刘慧杨

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 湿法炼锌过程中产生的窑渣含有大量的有价金属。锌冶炼污酸具有成分复杂、酸度高、含有大量的砷及其他重金属离子的特点。根据锌窑渣和污酸的理化性质, 将二者进行联合浸出处理, 考察反应时间、反应温度、液固比、 H_2O_2 加入量、窑渣粒径对锌窑渣与污酸联合浸出行为的影响。结果表明: 在反应时间 3 h、反应温度 50 °C、液固比(mL/g) 10:1、 H_2O_2 加入量为 16 mL、窑渣粒径 75~106 μm 条件下进行二段逆流浸出, 铜、铁、锌的浸出率均高于 90%。浸出后液的酸度从 172.48 g/L 降至 20 g/L 左右, 砷浓度达 9 g/L 左右, 为后续沉砷处理提供了条件。另外, 对浸出渣进行分析, 可知浸出渣中主要物相为 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 SiO_2 和焦炭, 其中银品位最高达 484.7 g/t, 可作为提银原料。

关键词: 锌窑渣; 污酸; 联合浸出; 湿法炼锌

文章编号: 1004-0609(2019)-12-2826-10

中图分类号: TF09

文献标志码: A

在常规湿法炼锌工艺中产出的浸出渣大部分采用威尔兹法处理, 渣中的 Fe、Cu、Ag 等高沸点金属被富集于锌窑渣中, 同时锌窑渣中还含有 12%~18% 的焦粉^[1-2]。目前, 我国每年约产出 150 万 t 锌窑渣^[3]。锌窑渣硬度高、粒度细、物相及嵌布状态复杂^[4], 含有大量未被利用的有价金属, 国内外学者均对其进行了一定的研究^[5-7]。马娇等^[8]采用干法磁选的方法回收了锌窑渣中大量的 Fe 和焦粉, 但对锌窑渣中剩余的 Zn、Cu 等资源没有加以利用。王红军等^[9-10]采用盐酸浸出的方法处理锌窑渣, 在回收部分有价金属的同时引入了盐酸体系, 需要进一步处理。JIANG 等^[11-12]采用微生物体系来浸出锌窑渣, 能回收部分有价金属资源, 但其微生物的浸出环境难以控制, 易受外界影响。因此, 锌窑渣的综合回收工艺一直未能取得突破, 大多数企业对锌窑渣采用堆存处理, 既占用了大量土地资源, 也造成了有价金属资源的浪费, 同时还会对环境造成污染。

砷具有极强的毒性和生物积累性, 我国是受砷污染危害最严重的国家之一^[13]。在有色冶炼过程中, 大量的砷进入到烟气中, 和其他一些污染物一起进入溶液, 形成酸性含砷废水, 也称污酸。污酸具有酸度高, 砷浓度大, 重金属离子种类多、含量高, 成分复杂等特点^[14]。对这些含砷污酸处理不当或直接排放会导致

砷及重金属污染, 对我国生态环境和人民生命安全造成严重的威胁。

目前常用的污酸处理方法有化学凝聚沉淀法、石灰中和法等^[15-18], 这些方法一般适用于处理高含砷浓度废水, 但其渣量较大, 易造成二次污染^[19]。郑雅杰等^[20]采用中和除杂-沉砷-蒸发结晶的方法处理污酸, 实现了污酸中铜和砷的资源化回收。PRRASAD 等^[21]用纳米 Fe_2O_3 粉末吸附污酸中的 As^{3+} , 取得了较好的效果, 但纳米级的 Fe_2O_3 制备成本较高。本文根据湿法炼锌窑渣和含砷污酸的特点, 将二者联合浸出处理, 用污酸溶解锌窑渣中的复杂铁、铜化合物, 回收锌窑渣中的 Fe、Cu、Zn 等有价金属, 同时大量消耗污酸, 实现锌窑渣与含砷污酸的清洁高效处理。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用锌窑渣来自于云南某炼锌厂产出的湿法炼锌窑渣, 分析其化学成分如表 1 所列。由表 1 可知, 锌窑渣中 Fe、Zn、Cu、Ag 的含量分别是 33.24%、2.71%、1.26%、204.8 g/t(质量分数), 具有较高的利用价值。同时锌窑渣中还含有大量的焦炭和 SiO_2 。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51804146, 51564030, 51664030, 51664029, 51664038); 国家重点研发计划固废资源化专项(2018YFC1900402)

收稿日期: 2018-11-12; **修订日期:** 2019-06-24

通信作者: 邓志敢, 讲师, 博士; 电话: 15925127947; E-mail: dengzhigan83@163.com

表 1 锌窑渣的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of zinc kiln slag (mass fraction, %)

Fe	Zn	Si	S	Cu
33.24	2.71	17.96	4.74	1.26
C	Ca	As	Ag	
10.18	6.79	0.76	204.8 g/t	

对锌窑渣进行 XRD 分析, 其结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 锌窑渣中主要的铁物相为 FeS、Fe₂O₃、Fe₃O₄ 等, 铜物相主要为 CuS、CuFeS₂ 和 Cu₅FeS₄。对锌窑渣进行 SEM-EDS 分析, 结果如图 2 和图 3 所示。

由图 2 和图 3 可以看出: 锌窑渣为较为松散的聚

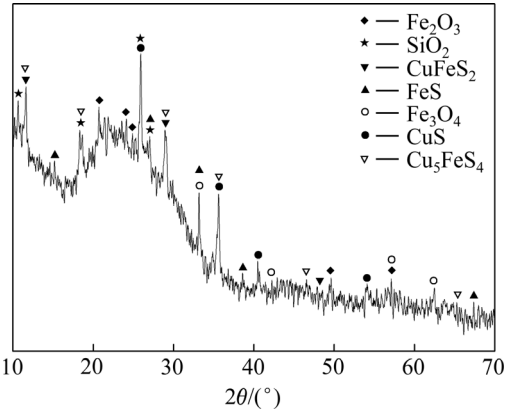


图 1 锌窑渣的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of zinc kiln slag

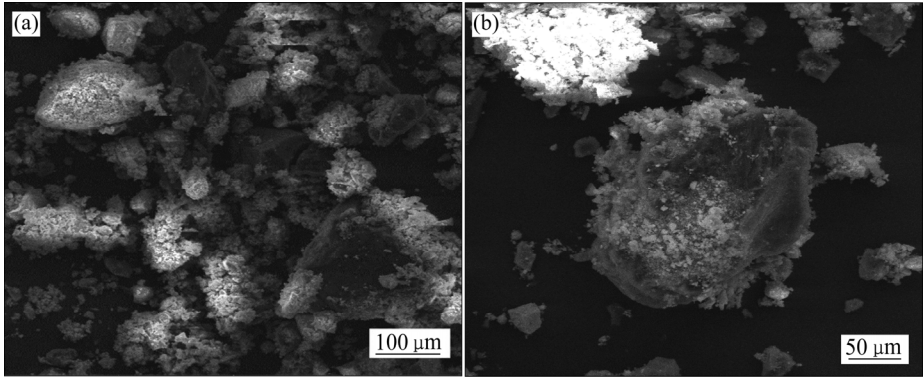


图 2 锌窑渣的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of zinc kiln slag

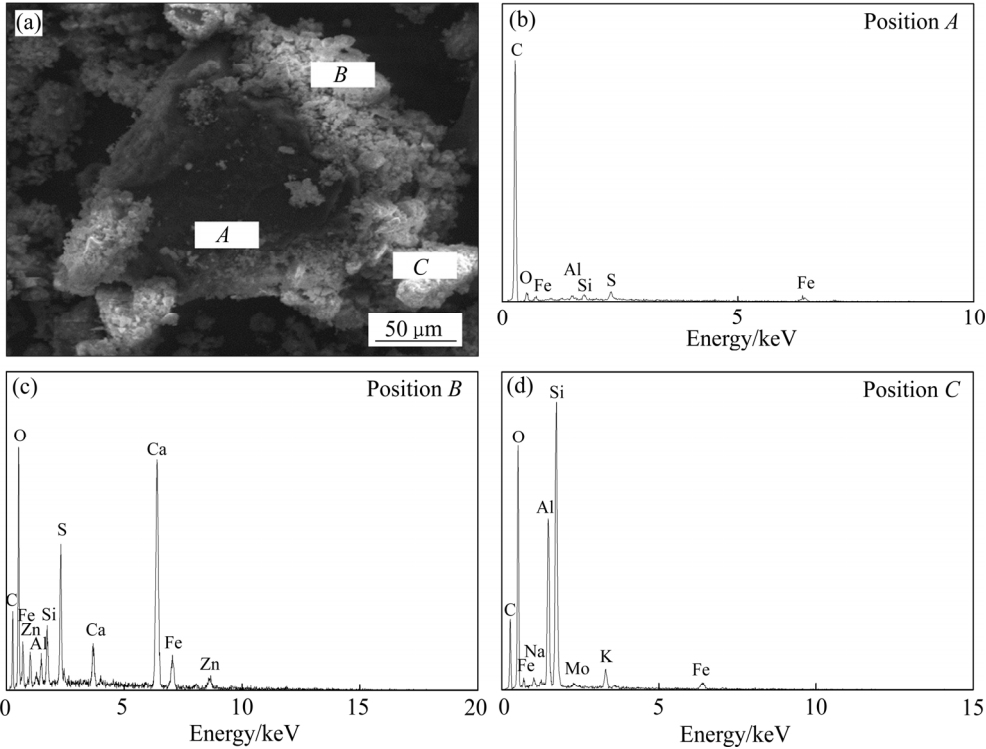


图 3 锌窑渣的 SEM 像及 EDS 谱

Fig. 3 SEM image(a) and EDS spectra((b), (c), (d)) of zinc kiln slag

集体,形貌多样且物相嵌布复杂,C、Fe、Ca、Si等都表现出极强的特征衍射峰,其中碳主要以单质块存在,大量的复杂铁、铜、硫化物附着在碳块上。另外有部分渣相与SiO₂存在着相互包裹现象。

实验所用污酸为云南某厂锌冶炼制酸系统产出,其化学成分分析如表2所列。由表2可知,污酸中砷浓度很大,同时具有很高的酸度。

表2 污酸的主要化学成分

Table 2 Main chemical components of waste acid (g/L)

As _T	Fe	Cu	Zn	H ₂ SO ₄	As ³⁺
8.56	0.26	0.25	0.20	172.48	8.12

As_T: Total As

1.2 实验原理

在Fe-Cu-S-H₂O水系中^[22],Fe物相会先于Cu物相被浸出,当溶液电位较低时Cu²⁺不能稳定存在,体系中的低价硫也难以被氧化,如图4所示。而由图1可知,锌窑渣中的Cu大多以硫化物相的形式存在。因此,反应体系的电位需要被适当提高,氧化体系中的低价硫,进而溶解溶液中的铜硫化物,提高Cu的浸出率。

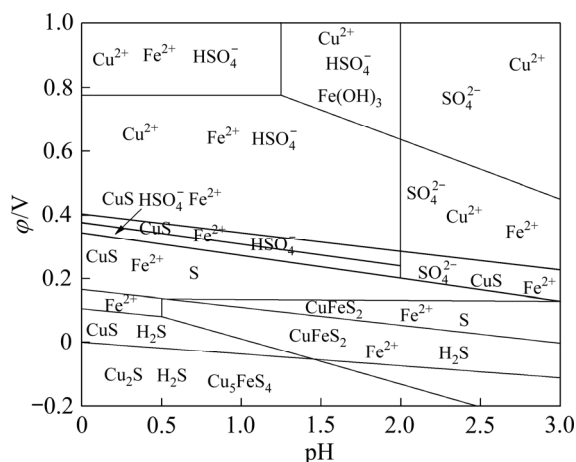


图4 Fe-Cu-S-H₂O系的φ-pH优势区图

Fig. 4 φ-pH dominant area map of Fe-Cu-S-H₂O system (298 K)

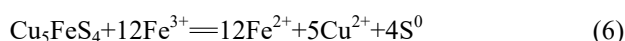
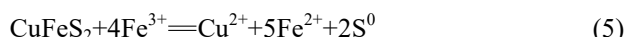
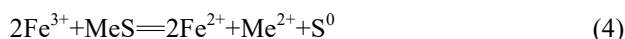
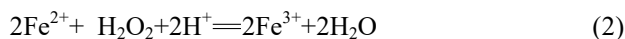
实验利用污酸溶解锌窑渣中的大量复杂铁、铜化合物,在消耗大量酸的同时回收锌窑渣中的有价金属。通过加入H₂O₂水溶液来调节溶液的氧化环境,提高溶液的氧化还原电位,氧化溶液中的低价硫,溶解锌窑渣中的铜硫化物相,促进Cu的浸出。JIN等^[23]推导出溶液中Fe³⁺、Fe²⁺浓度与溶液氧化还原电位的表达式如下:

$$\varphi = 0.77 + 0.065 \lg [c_{\text{Fe}^{3+}} / c_{\text{Fe}^{2+}}] \quad (1)$$

由式(1)可知,溶液体系中的氧化还原电位与Fe³⁺

和Fe²⁺的比值呈线性关系,在污酸浸出锌窑渣的过程中,随着H₂O₂的加入,反应体系中的Fe²⁺被大量氧化为Fe³⁺,使得c_{Fe³⁺}/c_{Fe²⁺}增大,提高了溶液的氧化还原电位。

这一过程发生的主要化学反应为



1.3 实验方法及设备

将500 mL污酸倒入三口烧瓶中,在HH-S28s型恒温水浴锅(金坛市大地自动化仪器厂生产)内水浴加热,加入定量质量分数为30%的H₂O₂,对污酸进行氧化。

用JE6001型电子天平(梅特勒—托利多仪器上海有限公司生产)称取定量的锌窑渣,加入经预氧化的污酸中,固定搅拌转速为200 r/min,反应开始,到达实验预设时间后。用2XZ-2型旋转式真空泵(浙江台州求精真空泵有限公司生产)对矿浆进行过滤,得到滤液和滤渣,用量筒(上海磊固仪器有限公司生产)量取滤液的体积,对浸出液进行取样分析,浸出渣经过洗涤后,置于DZF-6090型真空干燥箱烘箱(上海一恒科学仪器有限公司生产)中,在75℃条件下恒温12 h烘干,称重记录并分析。

1.4 分析检测与计算

采用重铬酸钾滴定法检测浸出液中的Fe²⁺和Fe³⁺浓度,采用ICP-MS法测定浸出液中H⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、As的浓度,采用钨灯丝扫描电镜对锌窑渣及浸出渣进行形貌分析,借助X射线粉末衍射仪和化学分相法对其进行物相分析。利用电位计测量溶液体系的氧化还原电位。

各元素的浸出率计算公式为

$$\eta = 1 - (c_1 m_1 / c_2 m_2) \quad (7)$$

式中:η为浸出率,%;c₁为浸出渣中元素含量,%;c₂为锌窑渣中的元素含量,%;m₁为浸出渣质量,g;m₂为实验加入锌窑渣质量,g;

2 结果与讨论

2.1 污酸浸出锌窑渣实验

2.1.1 污酸预氧化实验

污酸中含有大量高毒性的As³⁺,加入H₂O₂水溶

液可以将污酸中的 As^{3+} 氧化为毒性较弱的 As^{5+} [24]。本文研究了 H_2O_2 的添加量对污酸中的 As^{3+} 氧化的影响,其结果如图 5 所示。由图 5 可知,随着 H_2O_2 加入量的增加,污酸中 As^{3+} 的浓度随之减少,从 8.12 g/L 减少到 0.004 g/L,当 H_2O_2 加入量为每升锌污酸添加 16 mL 时,污酸中的 As^{3+} 基本被全部氧化为 As^{5+} 。本文采用被氧化后的污酸作为锌窑渣浸出实验的浸出剂。

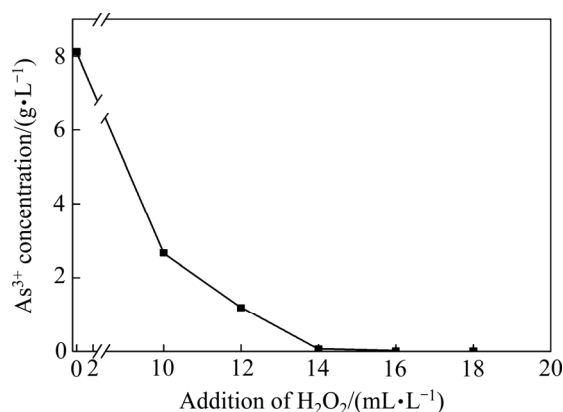


图 5 H_2O_2 加入量对 As^{3+} 浓度的影响

Fig. 5 Effect of addition of H_2O_2 on concentration of As^{3+}

2.1.2 反应时间对锌窑渣中金属浸出率的影响

实验中取锌窑渣 50 g, 锌窑渣粒径为 106~150 μm , 在液固比(mL/g)10:1, 反应温度 30 $^{\circ}\text{C}$, H_2O_2 水溶液加入量为 16 mL 条件下进行反应。反应时间对各金属浸出率的影响如图 6 所示。

由图 6 可知,随着反应时间的增长,Zn、Fe、Cu 的浸出率总体成上升趋势。反应时间从 1 h 增加到 3 h 时,Zn 的浸出率由 42.56% 增加到 48.28%,Fe 的浸出率由 38.59% 增加到 43.23%,Cu 的浸出率由 24.23% 增加到 29.56%。当反应时间超过 3 h 后,Zn、Fe、Cu 的

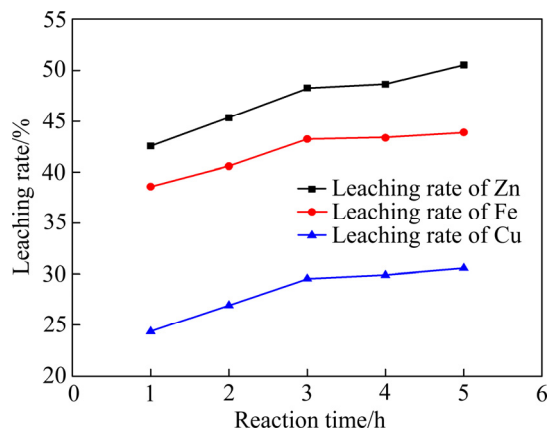


图 6 反应时间对锌窑渣中金属浸出率的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on leaching rate of metals in zinc kiln slag

浸出率增幅较为平缓。这是因为随着反应时间向后推进,体系中的酸被不断消耗,溶液中 H^+ 的浓度降低,反应继续进行的推动力很小。

该反应体系下 Zn、Fe、Cu 的浸出率都不是太高,特别是 Cu,反应到 5 h 时,Cu 的浸出率也仅仅达到 30.57%。对锌窑渣中的 Cu 物相进行分析,其结果如表 3 所列。结合图 1(a)及表 3 可以看出:锌窑渣中的 Cu 主要以复杂难溶的硫化物相存在,在此反应体系下难以被污酸溶解,因此 Cu 的浸出率远低于 Fe、Zn 的浸出率。

表 3 锌窑渣中的 Cu 物相组成

Table 3 Cu phase composition in zinc kiln slag (mass fraction, %)

Chalcopyrite	Covellite	Cuprite	Others	Total
0.73	0.32	0.15	0.06	1.26

2.1.3 反应温度对锌窑渣中金属浸出率的影响

实验中取锌窑渣 50 g, 锌窑渣粒径 106~150 μm , 在液固比(mL/g)10:1, H_2O_2 水溶液加入量为 16 mL 条件下反应 3 h。反应温度对各金属的浸出率的影响如图 7 所示。

由图 7 可知,温度对锌窑渣与污酸联合浸出有较大的影响。温度是分子热运动的标志,为体系中各分子之间的相互碰撞提供所需的能量。当反应体系的温度升高时,分子热运动更加剧烈,单位时间内参与反应的活性分子数量增多。因此随着温度从 30 $^{\circ}\text{C}$ 逐渐升高,Zn、Fe、Cu 的浸出率均逐渐增加,其中当温度升高到 50 $^{\circ}\text{C}$ 时,Zn 的浸出率由 70.05% 增加到 76.93%,Fe 的浸出率由 71.16% 增加到 75.18%,Cu 的浸出率从 42.14% 升高到 47.15%;继续升高温度到 70 $^{\circ}\text{C}$ 时,Zn、

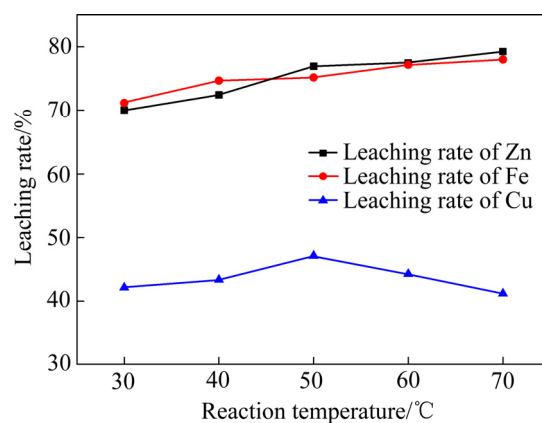


图 7 反应温度对锌窑渣中金属浸出率的影响

Fig. 7 Effect of reaction temperature on leaching rate of metals in zinc kiln slag

Fe 的浸出率进一步上升, Cu 的浸出率却开始下降, 因为随着温度的进一步升高, H_2O_2 的分解速度加快, 溶液体系的电位也因此下降, 导致锌窑渣中的 Cu 难以被浸出到溶液中。结合应用实际本文选择 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 作为浸出温度, 在此条件下, H_2O_2 的分解速度较慢, 能有效地促进锌窑渣中 Cu 的浸出。

2.1.4 液固比对锌窑渣中金属浸出率的影响

实验中取锌窑渣 50 g , 锌窑渣粒径为 $106\sim 150\text{ }\mu\text{m}$, 在反应温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$, H_2O_2 水溶液加入量为 16 mL 条件下反应 3 h 。液固比对各元素的浸出率的影响如图 8 所示。

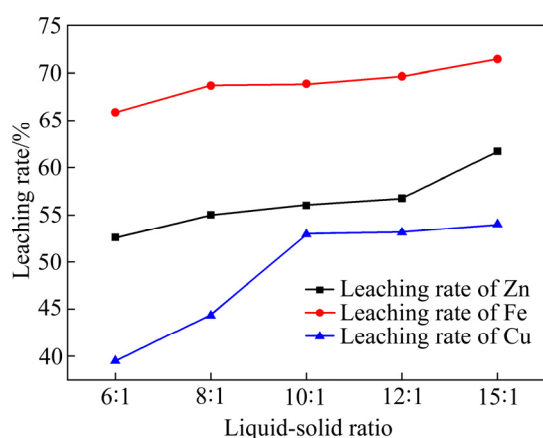


图 8 液固比对锌窑渣中金属浸出率的影响

Fig. 8 Effect of liquid-solid ratio on leaching rate of metals in zinc kiln slag

由图 8 可知, 随着液固比的增大, Zn、Fe、Cu 的浸出率都有所增大。当液固比由 $5:1$ 增大到 $10:1$ 时, Zn 的浸出率由 67.51% 增大至 68.88% , Fe 的浸出率由 52.63% 增大至 56.02% , Cu 的浸出率由 38.48% 增至 54.23% 。这是因为当液固比较低时, 虽然污酸的初始浓度相同, 但其总量较少, 不利于各金属元素的浸出反应, 随着液固比增大, 污酸的总量也随之增大, 混合液黏度减小, 活性分子扩散条件也得到改善, 固液接触增多, 浸出效率得到提高。当液固比大于 $10:1$ 时, 随着液固比的进一步增大, 浸出液的黏度并没有大幅减小, 浸出率因此增长较为缓慢。

2.1.5 H_2O_2 加入量对锌窑渣中金属浸出率的影响

实验中取锌窑渣 50 g , 锌窑渣粒径为 $106\sim 150\text{ }\mu\text{m}$, 在液固比 $(\text{mL/g})10:1$, 反应温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下反应 3 h 。 H_2O_2 水溶液加入量对各元素的浸出率的影响如图 9 所示。

由图 9 可知, 随着 H_2O_2 加入量的增加, Zn 和 Fe 的浸出率基本保持稳定, 而 Cu 的浸出率整体呈明显

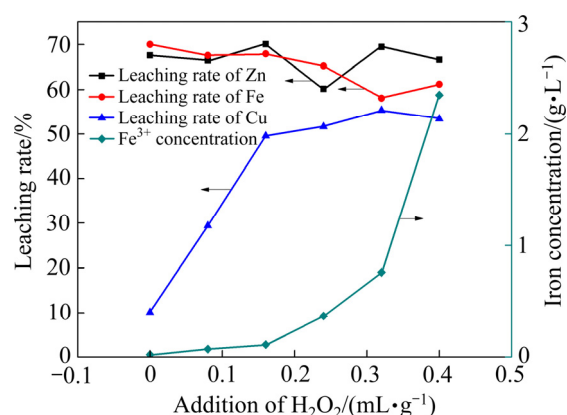


图 9 H_2O_2 加入量对锌窑渣中金属浸出率的影响

Fig. 9 Effect of addition of H_2O_2 on leaching rate of metals in zinc kiln slag

增加趋势; 当 H_2O_2 加入量从 0 mL 增加至 16 mL 时, Zn 和 Fe 的浸出率基本保持稳定, 维持在 60% 至 70% 之间, Cu 的浸出率从 10.10% 增加到 55.36% 。因此, H_2O_2 的加入对 Zn、Fe 的浸出影响较小, 对 Cu 浸出有较大的影响。

对不同 H_2O_2 加入量条件下的浸出终渣铜物相进行检测, 其结果如表 4 所列, 可知随着 H_2O_2 加入量的增加, 浸出渣中的铜物相逐渐减少, 与此同时溶液中的 Fe^{3+} 逐渐增加, 这是因为 H_2O_2 将溶液中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 体系中 Fe^{3+} 浓度升高, GU 等^[25-26]的研究表明, 在大量 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 后, 体系电位提升, 将有利于复杂铜硫化物中低价 S 的氧化, 进而释放出 Cu^{2+} 。因此, 随着 H_2O_2 的增加, 促进了反应(4)、(5)、(6)的进行, 体系中低价 S 被氧化, 锌窑渣中的复杂铜硫化物相被溶解, Cu 的浸出率得到了提高。

表 4 不同 H_2O_2 加入量条件下终渣铜物相

Table 4 Final copper phase in residue under condition of H_2O_2 dose

$\text{H}_2\text{O}_2/$ ($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)	Mass fraction/%			
	Timid	Oxide	Sulfide and others	Total
0	<0.005	0.027	2.10	2.13
0.24	<0.005	0.0171	1.64	1.66
0.32	<0.005	0.0158	1.52	1.53
0.40	0.0062	0.044	0.95	1.00

2.1.6 锌窑渣粒径对锌窑渣中金属浸出率的影响

实验中取锌窑渣 50 g , 在液固比 $(\text{mL/g})10:1$, 反应温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$, H_2O_2 水溶液加入量为 16 mL 条件下反应 3 h 。锌窑渣粒径对各元素的浸出率的影响如图 10 所示。

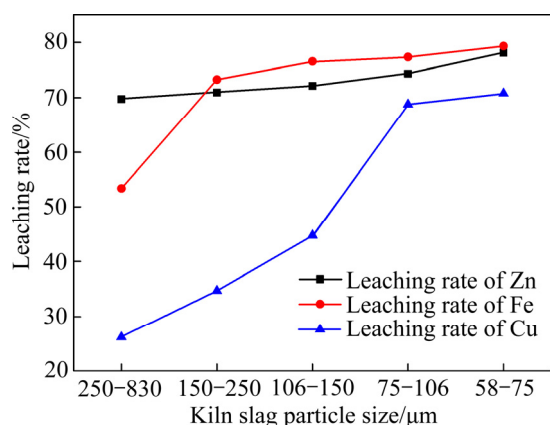


图 10 锌窑渣粒径对污酸浸出锌窑渣的影响

Fig. 10 Effect of kiln slag particle size on leaching rate of metals in kiln slag

由图 10 可知,随着锌窑渣粒径的减小,各元素的浸出率逐渐增大,当锌窑渣粒径从 250~830 μm 减小到 75~106 μm 时, Zn 的浸出率从 69.74% 增加至 74.74%, Fe 的浸出率由 53.39% 升至 77.39%, Cu 的浸出率由 26.22% 升至 70.79%,这是因为随着锌窑渣粒径减小,其比表面积增大,液固两相间的接触增多,利于浸出反应的进行,因此浸出率也逐渐升高。其中 Cu 的浸出率受锌窑渣粒径影响较大,如表 3 可知, Cu 在锌窑渣中主要以复杂硫化物相存在,在对锌窑渣进行磨矿分级时,破坏了部分含 Cu 物相的矿物表面结构,使得形貌嵌布复杂的难溶硫化物相得以更充分地污酸接触参与反应。

2.2 综合实验

通过上文的条件实验确立了锌窑渣与污酸联合浸出的综合实验条件:取锌窑渣 50 g, 锌窑渣粒径为 75~106 μm , 在液固比(mL/g)10:1, 反应温度 50 $^{\circ}\text{C}$, H_2O_2 水溶液加入量为 16 mL 条件下反应 3 h。在此条件下进行实验,得到的各金属浸出率如表 5 所列。

表 5 综合条件实验各金属浸出率

Table 5 Comprehensive conditions of each metal leaching rate

Fe	Zn	Cu
88.56%	80.56%	74.23%

由表 5 可知,在综合条件下进行实验, Fe、Zn、Cu 的浸出率均有所提高, Fe 的浸出率达到 88.56%, Zn 的浸出率达到 80.56%, Cu 的浸出率提升至 74.23%。浸出液酸度降至 88.2 g/L。

2.3 二段逆流浸出工艺

为了进一步提高金属的浸出率,同时降低终酸的酸度,本文在综合条件实验的基础上进行二段逆流浸出实验,在二段浸出时使用高温高酸条件,在提高 Fe、Zn、Cu 的浸出率的同时富集渣中的 Ag, 便于后续的回收处理。

实验在一段浸出时,取锌窑渣 50 g, 锌窑渣粒径为 75~106 μm , 在液固比(mL/g)10:1, 反应温度为 50 $^{\circ}\text{C}$, H_2O_2 水溶液加入量为 16 mL 条件下反应 3 h。二段浸出时改以液固比 9:1, 反应温度为 85 $^{\circ}\text{C}$, 不添加 H_2O_2 条件下反应 3 h, 得到的浸出液再返回到一段浸出。其工艺流程如图 11 所示, 实验结果如表 6~9 所列。

如表 6 所列,在一段浸出后,溶液中的酸度降至 89.16 g/L, 将其返回一段浸出,进行 3 个循环的逆流浸出实验,其结果如表 7、8、9 所列,经二段浸出反应后, Fe 的总浸出率最高达到 94.58%, Cu 的总浸出率达到 96.25%, Zn 的总浸出率达到 95.64%。浸出渣中的 Ag 富集比达到 2 倍,品位最高达到 484.7 g/t, 可作为提银原料。浸出后液中的 As 浓度达到 9 g/L 左右,全铁浓度为 25 g/L 左右且大多以 Fe^{2+} 形式存在, Cu^{2+} 接近 1.7 g/L, Zn^{2+} 浓度接近 2 g/L, 有价金属得到有效回收。浸出后液的酸度最低降至约 20 g/L, 这也表明本文所适用的污酸酸度范围大致应在 20 g/L 以上。

表 6 一段浸出液的成分

Table 6 Composition in first stage leachate (g/L)

Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	As	H_2SO_4
19.18	2.10	1.69	1.98	8.64	89.16

图 12(a)所示为二段逆流浸出渣的 XRD 谱。由图 12(a)可知,浸出渣中主要物相为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 锌窑渣中原有的大量 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 CuFeS_2 等已不可见, 锌窑渣中的金属物相基本被溶解, 因此各金属浸出率得到进一步提高,但图中还出现了 CuFe_2O_4 和 CuFe_2S_3 的衍射峰,表明锌窑渣中仍有部分铜铁硫化物未被溶解, 另外锌窑渣中还出现了单质硫的衍射峰,这是由于锌窑渣中的铜铁硫化物被氧化所产生的。

对浸出渣进行 SEM-EDS 分析,结果如图 12(b)和图 13 所示。由图 12(b)和图 13 可知,渣相的表面粗糙,形貌多样, Ca、S、O 表现出较强的特征衍射峰; 同时还有部分的 C、Si、Fe 峰,结合 XRD 谱可知渣中主要成分应为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。锌窑渣中的许多复杂形貌的物相已不可见,大部分在浸出环节被溶解。而锌窑渣中的碳块和 SiO_2 并未被溶解,另外还有部分的 Fe

表 7 逆流浸出实验各金属浸出率

Cycle	Leaching rate of Fe/%			Leaching rate of Cu/%			Leaching rate of Zn/%		
	First	Second	Total	First	Second	Total	First	Second	Total
1	84.06	8.3	92.36	73.25	21.88	96.25	81.89	13.75	95.64
2	84.13	10.45	94.58	74.63	20.65	95.28	80.56	13.25	93.81
3	85.13	8.45	93.58	72.56	22.16	94.72	81.06	13.90	94.96

表 8 二段浸出渣中的成分

Cycle	Mass fraction/%							Mass content/(g·t ⁻¹)
	Fe	Cu	Zn	Si	S	Ca	C	
1	5.68	0.15	0.34	16.66	11.24	12.04	18.61	484.7
2	5.16	0.18	0.46	17.14	10.69	10.34	17.65	457.2
3	5.29	0.21	0.39	17.22	12.20	10.69	15.57	464.6

表 9 逆流浸出上清液成分

Cycle	Chemical composition/(g·L ⁻¹)					
	H ₂ SO ₄	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	As
1	27.63	25.94	2.6	1.68	1.84	8.76
2	20.58	27.16	3.1	1.71	1.98	9.06
3	24.65	23.36	2.8	1.56	2.03	8.95

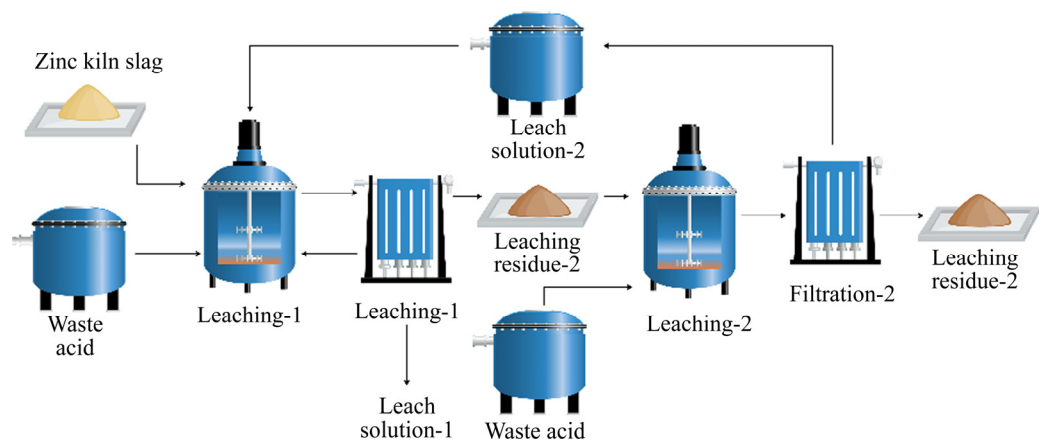


图 11 逆流浸出工艺流程示意图
Fig. 11 Schematic diagram of reflux leach process

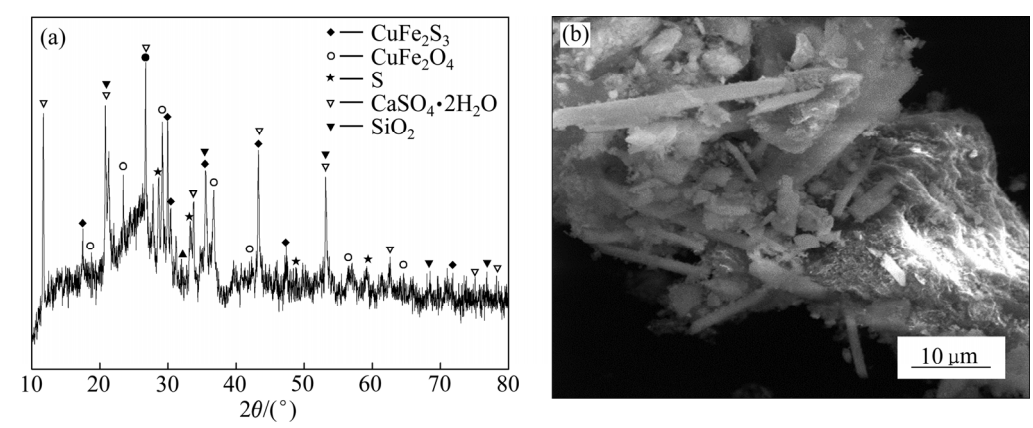


图 12 二段浸出渣的 XRD 谱及 SEM 像
Fig. 12 XRD pattern(a) and SEM image(b) of second stage leaching residue

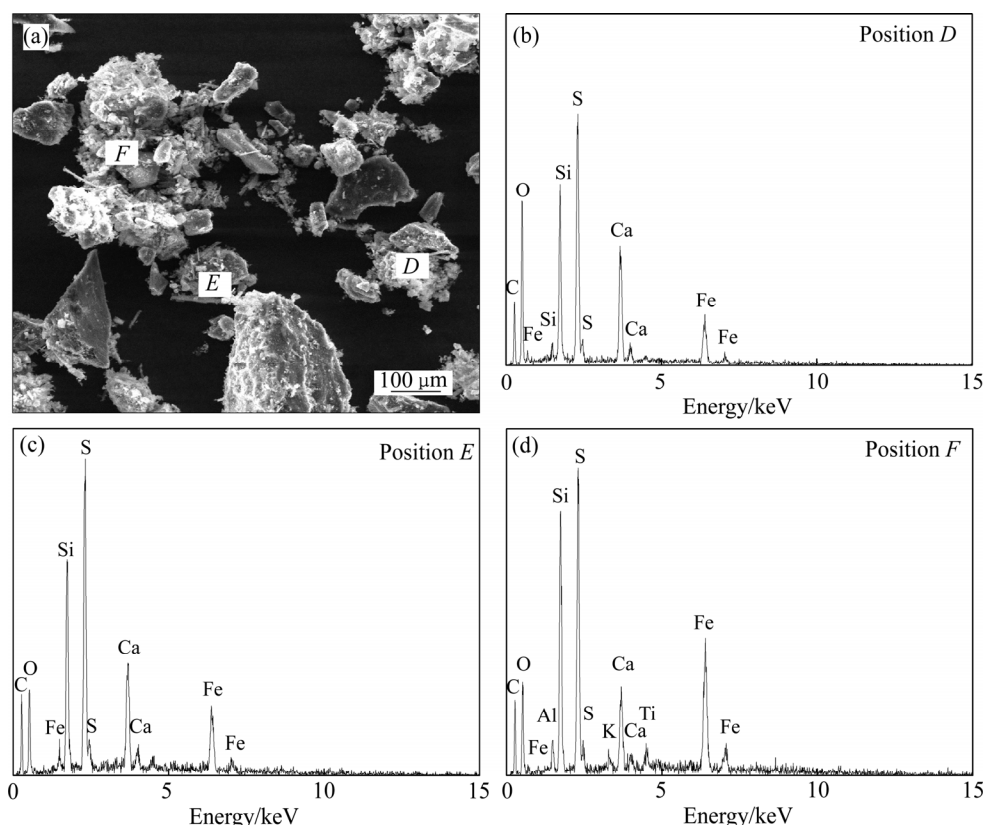


图 13 二段浸出渣的 SEM 像和 EDS 谱

Fig. 13 SEM image(a) and EDS spectra((b), (c), (d)) of second stage leaching residue

物相与碳块和 SiO_2 存在相互包裹, 因此未能被浸出到溶液中。

2.4 浸出后液的分离与提纯

逆流浸出后液的成分如表 8 所列, 浸出后液中的 As 浓度达到 9 g/L 左右, Fe^{2+} 浓度超过 20 g/L, 酸度为 20 g/L 左右, 根据 FUJITA 等^[27-28]的研究, 已符合利用水热合成臭葱石法沉砷的条件。在 90 °C 条件下通入氧气 4 h, 生成了稳定的臭葱石, 沉砷率达 95% 以上。浸出后液中 Cu^{2+} 达到 1.7 g/L 左右, 利用铁粉置换法沉淀溶液中的 Cu。在铁粉加入系数为 1.3 的条件下, 铜沉淀率超过 99%。 Zn^{2+} 浓度近 2 g/L, 可利用萃取法富集回收 Zn。

3 结论

1) 在锌窑渣用量 50 g、反应时间 3 h、 H_2O_2 水溶液加入量 16 mL、液固比(mL/g)10:1、反应温度 50 °C, 锌窑渣粒径 75~106 μm 条件下, Zn、Fe 的浸出率可达 80% 以上, Cu 的浸出率可达 70% 以上。进行二段逆流浸出实验, Fe 的浸出率超过 90%, Cu、Zn 的浸出率达 95% 左右。有价金属得到有效回收, 同时污酸被大

量消耗。

2) 浸出后液中 Fe^{2+} 超过 20 g/L, As 浓度达 9 g/L 左右, 酸度为 20 g/L 左右; 采用水热合成臭葱石法进行沉砷处理, 沉砷率可达 95% 以上; Cu^{2+} 浓度为 1.7 g/L 左右, 利用铁粉置换法回收溶液中的 Cu; Zn^{2+} 近 2 g/L, 可采用萃取法对其进行富集。

3) 浸出渣中主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 SiO_2 以及焦炭, 易于后续处理。渣中 Ag 得到 2 倍的富集, 其品位最高达 484.7 g/t。

REFERENCES

- [1] 马 娇, 焦红光, 潘兰英, 张传祥, 张宏方. 干法磁选在锌挥发窑渣综合利用中的应用研究[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2009, 28(6): 788-791.
MA Jiao, JIAO Hong-guang, PAN Lan-ying, ZHANG Chuan-xiang, ZHANG Hong-fang. Research on recycle and reuse zinc volatile kiln slag by magnetic separation[J]. Journal of Henan Polytechnic University(Natural Science), 2009, 28(6): 788-791.
- [2] BARNAR, BAE H R, MEHU J, VAN DER SLOOT H, MOSZKOWICZ P, DENOYERS C. Assessment of chemical sensitivity of Waelz slag[J]. Waste Manage, 2000, 20:

- 115–124.
- [3] 何仕超. 湿法炼锌窑渣铁精矿综合利用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013: 1–6.
- HE Shi-chao. Comprehensive utilization of iron concentrate separated from kiln slag in zinc hydrometallurgy[D]. Changsha: Central South University, 2013: 1–6.
- [4] 李 静, 牛 皓, 彭金辉, 张世敏, 张利波, 魏 昶, 范兴祥, 黄孟阳. 锌窑渣综合回收利用研究现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2008(6): 44–48.
- LI Jing, NIU Hao, PENG Jin-hui, ZHANG Shi-min, WEI Chang, FAN Xing-xiang, HUANG Meng-yang. Present situation and prospect about comprehensive utilization of zinc kiln slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2008(6): 44–48.
- [5] MATTHES J, WAIBEL P, KELLER H B. A new infrared camera-based technology for the optimization of the Waelz process for zinc recycling[J]. Minerals Engineering, 2011, 24: 944–949.
- [6] 张登凯. 锌挥发窑渣综合利用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004: 6–51.
- ZHANG Deng-kai. Study on comprehensive utilization of zinc kiln slags[D]. Changsha: Central South University, 2004: 6–51.
- [7] WANG Hong-jun, LIU Zhi-yong, LIU Zhi-hong, LI Yu-hu, LI Si-wei, ZHANG Wen-hai, LI Qi-hou. Leaching of iron concentrate separated from kiln slag in zinc hydrometallurgy with hydrochloric acid and its mechanism[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27: 901–907.
- [8] 马 娇. 锌挥发窑渣干法磁选的应用研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2010: 3–68.
- MA Jiao. Application study on dry magnetic separation in volatile kiln zinc slag[D]. Jiaozuo: Journal of Henan Polytechnic University, 2010: 3–68.
- [9] 王红军, 张文海, 刘志宏, 李启厚, 何仕超, 李思唯, 刘智勇. 窑渣铁精矿综合利用新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(3): 673–680.
- WANG Hong-jun, ZHANG Wen-hai, LIU Zhi-hong, LI Qi-hou, LI Si-wei, LIU Zhi-yong. Novel process for comprehensive utilization of iron concentrate recovered from zinc kiln slag[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(3): 673–680.
- [10] 何仕超, 刘志宏, 刘智勇, 李玉虎, 李启厚. 湿法炼锌窑渣铁精矿的浸出热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(12): 3430–3439.
- HE Shi-chao, LIU Zhi-hong, LIU Zhi-yong, LI Yu-hu, LI Qi-hou. Thermodynamic analysis of leaching of iron concentrate separated from kiln slag in zinc hydrometallurgy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(12): 3430–3439.
- [11] JIANG Kai-qi, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, WEI Xiao-yin. Effect of moderately thermophilic bacteria on metal extraction and electrochemical characteristics for zinc smelting slag in bioleaching system[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: 3120–3125.
- [12] ZHANG Yan-sheng, QIN Wen-qing, WANG Jun, ZHEN Shi-jie. Bioleaching of chalcopyrite by pure and mixed culture[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18: 1491–1496.
- [13] NAN Z, WEI C, YANG L. Occurrence of arsenic in two large shallow freshwater lakes in China and a comparison to other lakes around the world[J]. Microchemical Journal, 2013, 110: 169–177.
- [14] 王 勇, 赵攀峰, 郑雅杰. 含砷废酸制备亚砷酸铜及其在铜电解液净化中的应用[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2007, 38(6): 1115–1120.
- WANG Yong, ZHAO Pan-feng, ZHENG Ya-jie. Preparation of copper arsenite from waste acid containing arsenic and its application in copper electrolyte purification[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2007, 38(6): 1115–1120.
- [15] 郑雅杰, 罗 园, 王 勇. 采用三氧化二砷还原沉淀法制备三氧化二砷[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2009, 40(1): 48–54.
- ZHENG Ya-jie, LUO Yuan, WANG Yong. Preparation of arsenic trioxide by arsenic trioxide reduction precipitation method[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2009, 40(1): 48–54.
- [16] WANG Hong-jie, GONG Wen-xin, LIU Rui-ping, LIU Hui-juan, QU Jiu-hui. Treatment of high arsenic content wastewater by a combined physical-chemical process[J]. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 379(1/3): 116–120.
- [17] ZHOU Wen-ke, PENG Ying-lin, ZHENG Ya-jie, MA Yu-tian, CUI Tao. Reduction and deposition of aeseenic in copper electrolyte[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(12): 2772–2777.
- [18] MOHAN D, PITTMAN C U Jr. Arsenic removal from water/wastewater using absorbents: A critical review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142(1/2): 1–53.
- [19] 易求实, 杜冬云, 鲍霞杰, 曹龙文, 李敦顺. 高效硫化回收技术处理高砷净化污酸的研究[J]. 硫酸工业, 2009(6): 6–10.
- YI Qiu-shi, DU Dong-yun, BAO Xia-jie, CAO Long-wen, LI Dun-shun. Study on treatment of high-arsenic waste acid from cleaning section using high-efficiency sulphuration recovery technology[J]. Sulfuric Acid Industry, 2009(6): 6–10.
- [20] 郑雅杰, 张胜华, 龚 昶. 含砷污酸资源化回收铜和砷的

- 新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(10): 2985–2992.
- ZHENG Ya-jie, ZHANG Sheng-hua, GONG Chang. Novel technique for recovery of copper and arsenic from arsenic-containing waste acid[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(10): 2985–2992.
- [21] PRASAD B, GHOSH C, CHAKRABORTY A, BANDYOPADHYAY N, RAY R K. Adsorption of arsenite(As^{3+}) on nano-sized Fe_2O_3 waste powder from the steel industry[J]. Desalination, 2011, 274(1): 105–112.
- [22] 赖绍师. 中等嗜热菌(*S. thermosulfidooxidans*)浸出黄铜矿研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011: 25–29.
- LAI Shao-shi. Studies on moderate thermophile (*S. thermosulfidooxidans*) leaching chalcopyrite[D]. Changsha: Central South University, 2011: 25–29.
- [23] JIN Z M, WARREN G W, HENEIN H. An investigation of the electrochemical nature of the ferric chloride leaching of sphalerite[J]. International Journal of Mineral Processing, 1993, 37(3/4): 223–238.
- [24] PETTINE M, CAMPANELLA L, MILLERO F J. Arsenite oxidation by H_2O_2 in aqueous solutions[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1999, 63(18): 2727–2735.
- [25] 顾幅华, 郭玉武. 细菌-矿物接触/非接触模式下黄铜矿浸出溶解行为[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011(8): 2167–2172.
- GU Guo-hua, GUO Yu-wu. Chalcopyrite dissolution behavior under microbe-mineral contact/uncontact model[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2011(8): 2167–2172.
- [26] GU Guo-hua, XIONG Xian-xue, HU Ke-ting, LI Shuang-ke, WANG Chong-qing. Stepwise dissolution of chalcopyrite bioleaching by thermophile *A. manzaensis* and mesophile *L. ferriphilum*[J]. Journal of Central South University, 2015, 22(10): 3751–3759.
- [27] FUJITA T, TAGUDHI R, ABUMIYA M, MATSUMOTO M, SHIBATA E, NAKAMURA T. Effect of pH on atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous ions: Physical properties and stability of the scorodite[J]. Hydrometallurgy, 2009, 96(3): 189–198.
- [28] FUJITA T, TAGUDHI R, ABUMIYA M, MATSUMOTO M, SHIBATA E, NAKAMURA T. Novel atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous sulfate solution. Part I [J]. Hydrometallurgy, 2008, 90: 2–4.

New process for combined leaching of zinc kiln slag and waste acid from zinc hydrometallurgy

ZENG Tao, DENG Zhi-gan, FAN Gang, WEI Chang, ZHANG Fan, GAN Xiang-dong, LI Xing-bin, LIU Hui-yang

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Large amount of valuable metals are contained in kiln slag produced in zinc hydrometallurgy. The waste acid in zinc metallurgy has the characteristics of complex composition, high acidity and large amount of arsenic and other heavy metal ions. The zinc kiln slag and waste acid were leached combined according to the physical and chemical properties. The effect of the combined leaching behavior on kiln slag and waste acid was investigated by the conditions, including reaction time, reaction temperature, solid-liquid ratio, the addition of H_2O_2 , and particle size of kiln slag. The experimental results show that after the two stages reflux leaching, the leaching rates of copper, iron, zinc are higher than 90% for 50 g kiln slag, 3 h reaction time, 50 °C reaction temperature, 10:1 mL/g liquid-solid ratio, 16 mL H_2O_2 , 75–106 μm kiln slag particle size, respectively. The acidity of leach solution decreases from 172.48 g/L to about 20 g/L and the arsenic concentration reaches about 9 g/L, which provide conditions for subsequent arsenic treatment. The main phases of residue are $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 and coke according to the analysis of leaching residue. The silver grade is up to 484.7 g/t, which can be used as raw material for extracting silver.

Key words: zinc kiln slag; waste acid; combined leaching; zinc hydrometallurgy

Foundation item: Projects(51804146, 51564030, 51664030, 51664029, 51664038) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2018YFC1900402) supported by National Key Research and Development Program of China

Received date: 2018-11-12; **Accepted date:** 2019-06-24

Corresponding author: DENG Zhi-gan; Tel: +86-15925127947; E-mail: dengzhigan83@163.com

(编辑 王超)