

CR 法处理高砷高锑复杂锡烟尘^①

唐谟堂 赵天从

(中南工业大学)

摘 要

用CR法处理高砷高锑复杂锡烟尘的关键步骤是CR蒸砷过程,即用一种中浓度盐酸浸出锡烟尘,同时用一种金属或金属硫化物作为还原剂还原高价砷和锑,并蒸馏出二氯化砷。接着用硫化法沉淀砷、再生盐酸和消除砷害。CR法的突出特点是将铅、砷、锑等杂质元素一次性彻底脱除,有利于伴生元素的回收和消除砷害。

关键词: 高砷高锑烟尘 CR-氯化-干馏法 处理

锡资源的日趋枯竭和需求量的日益增加,使开发利用难处理复杂锡矿的意义显得愈益重大^[1-3]。

广西大厂矿务局的砂坪、洪桥等矿区的砂锡矿,是一种难选金属氧化锡矿,其储量很大,但矿石及选冶中间产物—烟尘的成分十分复杂(表1、2)^[4]。虽有李旺昌等^[4-5]对这种烟尘的处理工艺进行过许多研究,但还存在砷污染及高温真空蒸馏设备难以解决等问题。

本研究的目的就在于发展和完善处理这种高砷高锑复杂锡烟尘的氯化-干馏法,为大厂

复杂锡矿的开发利用开拓新的途径。

1 工艺流程的选择

在氯化-干馏法处理锡烟尘^[6]的基础上并考虑到 AsCl_3 易挥发的特点,参照氯化-蒸馏提锑^[7]的成功经验,选择了CR-氯化-干馏法处理大厂复杂多金属锡烟尘的原则流程,如图1所示。本流程的首要特点是采用浓溶液干馏和氯化-浸出-蒸馏脱砷,从而大大降低了脱砷温度。此外,还分批加入还原剂以解决脱砷

表1 大厂复杂锡烟尘的化学成分

元素	Sn	Sb	Pb	Zn	Ag	S	Fe	Bi	As	In	SiO_2	CaO	Al_2O_3
wt.-%	23.28	11.81	20.74	4.79	0.55	2.58	1.85	0.004	6.42	0.047	2.79	0.81	1.20

表2 大厂复杂锡烟尘的物相分析

	物相	SnO 中 Sn	SnO_2 中 Sn	SnS 中 Sn	—	ΣSn
锡	wt.-%	1.28	19.65	1.40		22.34
	物相	Sb_2O_3 中 Sb	Sb_2S_3 中 Sb	$\text{M}_3(\text{SbO}_4)_2$ 中 Sb	—	ΣSb
锑	wt.-%	2.59	0.52	8.87		11.98
	物相	PbSO_4 中 Pb	PbO 中 Pb	PbS 中 Pb	不溶渣中 Pb	ΣPb
铅	wt.-%	5.11	11.77	1.12	2.39	20.39
	物相	As_2O_3 中 As	$\text{M}_3(\text{AsO}_4)_2$ 中 As	As_2S_3 中 As	As_2S_3 中 As	ΣAs
砷	wt.-%	2.07	3.68	0.12	0.53	6.40

①于1992年2月8日收到

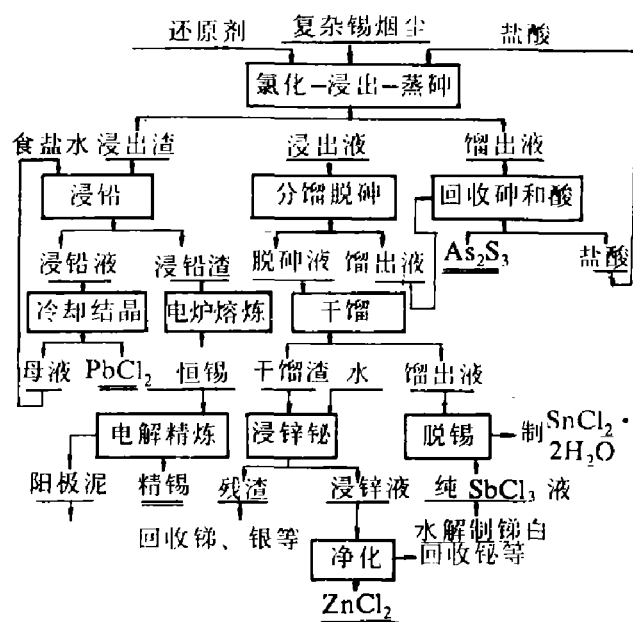


图1 CR法处理广西大厂高砷锑多金属锡烟尘原则流程

与脱锑对还原剂需求的矛盾。本流程的另外一个特点是将回收的伴生元素直接用于生产化工产品。

2 实验方法

盐酸浓度及用量, 还原剂用量、氯化-浸出时间和温度是优先考虑的重要因素。按照烟尘中 Pb、Zn、As、Sb 的含量计算盐酸的理论用量, 根据烟尘中的高价砷、锑含量计算还原剂的理论用量, 但须扣除原有的硫化物相当于 MeS 的含量。还原剂的加入方式及氯化浸出体系的确定也是试验的重要内容, 用 $L_{16}(4)$ 正交表安排试验条件(如表 3 所示)。试验中, 温度差为 $\pm 1^\circ\text{C}$, 每次取烟尘 30 g。

3 实验结果及数据处理

首先, 进行了 $\text{HCl-NaCl-H}_2\text{O}$ 系的氯化-浸出-蒸砷的条件试验, 试验数据按正交设计法进行电算处理, 方差分析列于表 4。表中 S、f 及 V 分别表示因素或误差的变动、自由度及平均变动, F 表示因素的 F 值, 它们均由相应的公式计算。

表3 锡烟尘氯化浸出蒸砷试验条件安排

体系	水平	因素				
		A	B	C	D	E
$\text{HCl-NaCl-H}_2\text{O}$	1	60	6	/	0.884	2
	2	80	8	/	1.010	3
	3	100	10	/	1.26	4
	4	120	12	/	1.324	5
	水平	因素				
		T	A	C	D	H
$\text{HCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	1	105	60	/	0.49	1.00
	2	110	80	/	0.79	0.75
	3	115	100	/	1.06	0.50
	4	120	120	/	1.39	0.25

表4 $\text{HCl-NaCl-H}_2\text{O}$ 系锡烟尘氯化-浸出-蒸砷试验数据方差分析

指标	因素	S	f	V	F	显著性	备注
脱砷率	A	27.09	3	9.03	—		
	B	77.34	3	25.78	3.40		$F_{0.01}(3,6)$
	D	932.63	3	310.88	40.99	*	$= 9.78$
	E	59.33	3	19.78	2.61		$S_{\text{误}}^A = S_1 + S_3$
	C	18.42	3	6.14	—		
	误 ^A	45.51	6	7.58	—		
脱砷率	A	32.16	3	10.72	—		
	B	76.65	3	25.55	2.132		
	D	164.66	3	54.89	4.58	*	$S_{\text{误}}^A = S_1 +$
	E	38.45	3	12.82	—		$S_3 + S_5$
	C	37.25	3	12.42	—		
	误 ^A	107.86	9	11.98	—		
脱铅率	A	667.84	3	222.61	5.573	*	$F_{0.05}(3,9)$
	B	618.04	3	206.01	5.157	*	$= 3.86$
	D	159.34	3	53.11	—		$S_{\text{误}}^A = S_3$
	E	88.37	3	29.46	—		$+ S_4 + S_5$
	C	111.79	3	37.26	—		
	误 ^A	359.50	9	39.94	—		
脱铋率	A	36.09	3	12.03	6.69	*	
	B	64.87	3	21.62	12.03	*	$F_{0.05}(3,6)$
	D	83.55	3	27.85	15.49	*	$= 4.76$
	E	6.49	3	2.16	—		$S_{\text{误}}^A = S_3 + S_5$
	C	4.29	3	1.43	—		
	误 ^A	10.79	6	1.80	—		
砷馏出率	A	2981.16	3	993.72	18.59	*	
	B	4020.81	3	1340.27	25.07	*	
	D	514.98	3	171.66	3.21		$S_{\text{误}}^A = S_3 + S_5$
	E	125.70	3	41.90	—		
	C	195.08	3	65.03	—		
	误 ^A	320.77	6	53.46	—		
锡入溶率	A	8.08	3	2.69	—		
	B	4.84	3	1.61	—		
	D	34.96	3	11.65	4.70	*	$S_{\text{误}}^A = S_1 + S_2$
	E	31.71	3	10.57	4.72	*	
	C	9.38	3	3.13	—		
	误 ^A	22.295	9	2.477	—		

注：表 3、4 中，A—盐酸量 / mL；B—酸度 / mol · L⁻¹；C—误差；D—实际加入的 MeS 量与原有的硫化物(相当于 MeS)量之比值；E—时间 / h；T—温度 / ℃；H—锑粉的实际用量与理论计算值之比；*—显著；**—高度显著

从表 4 可以看出，因素 A(用酸量)对砷的馏出率、脱铅及脱锌率的影响相当显著。因素 B(酸度)对脱锌率及砷馏出率的影响非常显著。因素 D(MeS 加入量)剧烈影响脱锑率和脱锌率，显著影响脱砷率和锡的人渣率。因素 E(时间)只对锡的人渣率产生显著影响。综合各技术指标，所要求的最佳水平列于表 5。从表 5 可以看出，A、E 两因素的最佳水平集中，分别是 A₄ 和 E₃。但 B 因素中，脱铅率的要求与其它指标相矛盾。在不加 NaCl 的体系中氯化浸出—蒸砷，然后另行从浸出渣中脱铅，这样可解决第一个矛盾。利用分批加还原剂的方法解决第二个矛盾。于是得最佳条件为 A₄B₃D₃E₃。

根据以上分析，在 HCl—H₂O 浸出体系中进行了整批和分批加入 MeS 及盐酸的对比试验。结果表明，高价锑的还原时间定为 2 h 已足够，第二批 MeS 的加入量最好为每 30 g 烟尘 3.66 g。在整批加入 MeS 的情况下，随还原剂用量的增加，脱砷率剧烈降低，但在分批加入 MeS 时，脱砷率几乎不变，脱锑率也具有较高的指标。这再次说明了分批加入还原剂的重要性。

最后进行了综合条件试验，结果(表 6~表 7)十分满意。

4 讨论

4.1 MeS添加量及加入方式对砷锑脱除率的影响

表 5 HCl—NaCl—H₂O 系最佳水平综合分析

因素	脱 Sb 率	脱 As 率	脱 Pb 率	脱 Zn 率	As 馏出率	Cl 馏出率	Sn 入渣率
A	0	0	4	4	4	2	0
B	3	4	1	3	3	3	0
D	3	1	0	1	1	1	1
E	3	3	0	0	4	0	3

注：0 表示任何水平都可以

表 6 锡烟尘氯化—浸出—蒸砷综合试验各杂质元素的浸除率、馏出率和锡的入渣率(wt.-%)

项目	样号	Sn	Sb	As	Pb	Zn	S	Fe	Ag
浸除率	F-78	85.68*	95.66	96.74	98.39	93.85	84.99	88.64	98.66
	F-101	78.54*	88.38	97.76	98.21	98.64	—	—	—
馏出率		0.106	1.68	95.35	—	—	74.78	—	—

* 为入渣率

表 7 浸铅残渣(锡精矿)及浸出液的化学成分(wt.-%)

项目	样号	Sn	Sb	As	Pb	Zn	Fe	Ag	S _T	Ca	SiO ₂
锡精矿	F-76R	49.32	4.04	0.95	0.97	1.59	—	0.0128	—	—	—
	F-78R	49.42	2.61	0.54	0.86	0.76	0.49	0.0019	1	—	7.65
浸出液	F-78L	3.76	32.11	0.33	1.16	53.62	4.85	0.133	5.48	1.09	—
	F-99L	3.03	23.6	0.39	1.16	41.36	5.79	0.081	4.21	1.00	—

在随烟尘整批加入 MeS 的情况下，MeS 添加量对砷、锑脱除的影响非常显著，但效果刚好相反。其原因是，烟尘原有的硫化物足够高价砷还原，被还原并进入溶液的砷在来不及挥发的情况下，优先与 H₂S 或 MeS 作用生成 As₂S₃。因此，MeS 越多，生成 As₂S₃ 也越多，砷的脱除率就越低。相反，加入 MeS 越多，还原高价锑越多，锑的脱除率也就越高。

分批加入 MeS 解决了上述矛盾。因为，随烟尘加入的第一批 MeS 量不多，只够与原有的硫化物一起还原高价砷，故生产的 H₂S 量甚微。所以，易还原的高价砷优先还原浸入溶液，并不断馏出。当第二批 MeS 加入时，绝大部分砷已挥发脱离反应体系，因此，这时 MeS 主要还原高价锑。从而取得很高的脱砷率和较高的脱锑率。

4.2 酸量和酸度对砷、氯馏出率和脱铅率的影响

随盐酸量的增加和酸度的提高，砷、氯馏出率剧烈提高。显然，酸度高，增大了 AsCl₃ 以及 HCl 的蒸气压；酸量大，维持这种蒸气压的时间，即 AsCl₃ 和 HCl 高速馏出的时间延长。因此，为了尽量将砷蒸馏出来，必须采用高酸度和大用酸量。酸量和酸度对脱铅率也产生显著影响。这实质上是液固比对铅的人液量的影响。酸量大，液固比大；酸量一定时，酸度低 液固比也大。铅的溶解量必然随液固

比的增大而提高。因此,在对酸度的要求上,脱铅率与砷馏出率相矛盾。在 $\text{HCl-H}_2\text{O}$ 系中氯化-蒸砷和另行脱铅是既能解决这一矛盾,又能将铅集中于氯化-浸出渣中的好办法。

理,它对消除砷害具有普遍意义。

参考文献

- 1 赵天从等. 全国第一次锡业会议资料. 个旧, 1982, 4.
- 2 朱兴华. 有色金属(冶炼部分), 1981, (3): 51.
- 3 Thomas. S. Nuckey. J. M., 1982, 34, (4): 72.
- 4 李旺昌. 中国金属学会重有色金属冶金学术委员会论文集, 第三卷. 柳州: 1981, 11.
- 5 胡林轩. 中国金属学会重有色金属冶金学术委员会论文集, 第二卷. 柳州: 1981, 11.
- 6 汪键等. 全国第二次锡业工作会议交流资料. : 1983, 9.
- 7 何国利. 有色冶炼, 1983, (8): 42.
- 8 北京大学力学系编, 正交设计法, 北京: 1979, 7~35.
- 9 Pietsch. E *et al.* Gmelins Handuch der Anorganish Chemie, Arsen. 1952.

5 结论

(1) 确定了复杂锡烟尘氯化-浸出-蒸砷过程中, MeS 的加入量及加入方式、盐酸量及浓度是最重要的影响因素。在优化条件下, 获得了以下技术经济指标: 铅、砷、锌、银的脱除率都大于 95%, 铋、铁的脱除率都大于 88%, 砷的馏出率为 95.35%; 锡的入渣率及总回收率分别为 85.68% 及 98.59%; 锡精矿品位约 50%;

(2) CR 法同样适用于其他高砷物料的处理。