

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.01.013

提高粗硒品位的生产实践

吴克富, 贾启金, 李家合

(白银有色集团股份有限公司 铜业公司, 甘肃 白银 730900)

摘要:卡尔多炉火法处理铜阳极泥工艺成熟可靠、自动化程度高、环保效果好而被国内普遍应用。采用文丘里系统对烟气净化洗涤回收硒的过程中,通过查找影响粗硒品位的因素,有针对性地采取工艺优化改进措施,取得了良好的效果和效益。

关键词:卡尔多炉;文丘里泥;粗硒

中图分类号:TF843

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)01-0072-03

Plant Practice to Improve Grade of Crude Selenium

WU Ke-fu, JIA Qi-jin, LI Jia-he

(Copper Company, Baiyin Nonferrous Metals Group Co., Ltd., Baiyin 730900, Gansu, China)

Abstract: Pyrometallurgy process of Kaldor furnace to treat copper anode slime is widely used due to its mature and reliable technology, high degree of automation, and good environmental protection. During process of recovering selenium by Venturi system from flue gas cleaning and washing, affecting factors on quality of crude selenium are analyzed, and good results and profits are achieved after optimization and improvement.

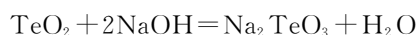
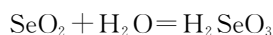
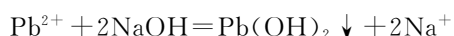
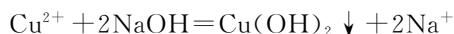
Key words: Karl furnace; Venturi mud; crude selenium

随着科学技术的发展和国家对环保要求的日益严格,许多产能落后环保不达标的工艺和装备被淘汰。在铜冶炼行业的贵金属综合利用系统中,卡尔多炉火法处理铜阳极泥工艺,因其工艺先进、环保效果好而被国内普遍应用。白银有色集团铜业公司于2010年引进了瑞典波立登公司的卡尔多炉火法处理阳极泥工艺,设计年处理4 000 t阳极泥。该工艺采用文丘里系统对烟气进行降温除尘,并回收有价金属,金、银等进入文丘里泥返回卡尔多炉;硒进入循环液,通过二氧化硫还原得到粗硒。投产初起,粗硒品位始终难以达标,既影响硒回收率造成资源浪费,又影响后续二氧化硒的生产。为此,通过采取优化工艺过程控制、强化杂质元素开路、增设碲回收工艺等措施,彻底解决了粗硒品位低的问题,提高了

硒、碲的回收效果。

1 粗硒回收工艺简介

在卡尔多炉处理铜阳极泥回收金银等贵金属过程中,砷、锑、铋、碲、硒、铜、铅氧化物随烟气进入文丘里烟气洗涤液,经洗涤、中和、过滤,铜、铅等杂质与洗涤液中的氢氧化钠反应生成沉淀,与烟气中的不溶物形成文丘里泥(返回熔炼)。而硒、碲等金属则形成亚硒酸及亚碲酸盐等可溶物进入溶液,相关反应如下:



收稿日期:2020-09-27

作者简介:吴克富(1969-),男,甘肃白银人,高级工程师

烟气洗涤液经过滤后作为沉硒前液,经二氧化硫两次还原得到粗硒,一次还原采用不饱和还原,得到纯度较高的粗硒,用于生产二氧化硒;二次还原将硒彻底还原,得到杂质较高的粗硒,返回卡尔多炉;还原尾气经中和处理后送污水净化系统。其反应如下:



2 粗硒生产现状及存在问题分析

我公司卡尔多炉系统投产初起,由于工艺变化等多方面原因,产出粗硒品位始终未达到 80% 的指标要求,由于粗硒质量差、含杂高,造成后续二氧化硒产品质量不合格、产品产量低^[1]。2015 年至 2019 年每年的粗硒平均品位分别为 51%、63%、76%、90%、92%。可知,2018 年之前,粗硒品位虽然逐年提高,但未达到 80%。2018 年通过技术攻关,粗硒品位大幅提高,稳定在 90% 以上。

为了解不合格粗硒的杂质含量,对三批粗硒进行了全分析,成分见表 1。由表 1 可以看出,粗硒中铜、铅、锑、铋、碲等杂质含量较高,下面分析具体原因。

表 1 粗硒成分

Table 1 Compositions of crude selenium /%

粗硒	Cu	Pb	Sb	Au	Ag	Te	Se	Bi
粗硒 1	3.86	5.23	0.92	0.005 7	1.565 3	3.86	52.72	2.79
粗硒 2	2.68	4.77	1.03	0.002 0	1.288 1	4.21	56.45	2.45
粗硒 3	4.52	6.24	1.39	—	1.253 4	4.09	58.54	1.98

1) 文丘里泥过滤过程透滤严重

在生产工艺、控制参数未发生变化的情况下,初步分析判断导致粗硒多种杂质含量超标的主要原因是滤布透滤。此前选用的文丘里泥压滤机滤布目数为 400 目,文丘里泥在过滤时微小固体颗粒通过滤布进入滤液,在还原过程中进入粗硒,造成杂质元素超标。为验证是否为滤布透滤造成粗硒含杂超标,我们对过滤后烟气洗涤液的固含量进行测定,即采用玻璃烧杯对沉硒前液静置沉淀数小时,观察发现滤液中沉淀物较多,送化验室测量固含量达到了 4 g/L 以上,说明造成固含量较高的主要原因是滤布透滤造成的。

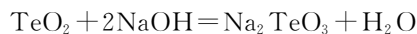
2) 循环液的 pH 控制不精确,波动范围大

采用卡尔多炉冶炼铜阳极泥过程中,阳极泥中的硒被氧化为二氧化硒气体随烟气通过骤冷器、文丘里洗涤进入循环液,形成亚硒酸溶液,亚硒酸溶液

经二氧化硫还原产出粗硒。经研究,当溶液 $\text{pH} < 2$ 时,二氧化硫即会与亚硒酸开始发生还原反应,部分硒被烟气中的二氧化硫还原而进入文丘里泥中,文丘里泥返回卡尔多炉,造成硒在系统内部循环而不能有效富集到粗硒中,影响粗硒品位和产量。为此,我们对文丘里泥的含硒量进行了检测,检测结果显示,多批次文丘里泥含硒量超过 30%,说明由于洗涤液 pH 控制不稳定,波动范围大,导致硒被还原进入文丘里泥中。而烟气洗涤液 $\text{pH} > 7$ 时,亦会造成溶液黏稠,文丘里循环系统发生堵塞结晶等问题,影响系统正常运行。

3) 粗硒中碲元素富集严重

阳极泥在卡尔多炉冶炼过程中,碲氧化形成二氧化碲,伴随烟气经文丘里系统吸收后形成亚碲酸盐(Na_2TeO_3),由于文丘里循环液 pH 控制在 3~6,在酸性溶液中的亚碲酸钠与酸反应生产二氧化碲而进入文丘里泥中。在沉文丘里泥作业过程中,加入液碱控制溶液 pH 到 10,文丘里泥中的二氧化碲又与氢氧化钠反应,生成亚碲酸钠而进入溶液。溶液在沉硒过程中随着二氧化硫的通入,酸度逐渐升高,溶液中的亚碲酸盐与硫酸反应又生成二氧化碲进入粗硒中,导致粗硒含碲超标。反应如下:



3 改进措施

1) 重新选型滤布,强化过滤效率

为了改善透滤问题,我们将之前采用的 400 目丙纶材质滤布改为 1 000 目滤布,并且通过增加过滤次数,最大程度减少透滤问题造成的影响。经过现场试验后,用玻璃烧杯取样静置后观察,滤液中基本无沉淀物,经化验测定,沉硒前液固含量降低到了 1 g/L 以下,能够满足产出高品质粗硒的条件。

2) 循环液 pH 实现自动在线实时监控与控制

pH 控制不稳定,循环液中的 $\text{pH} < 2$ 时,造成文丘里泥中硒含量过高,文丘里泥量增大,硒回收率降低; $\text{pH} > 7$ 时,循环液的黏稠度升高,影响文丘里循环系统稳定运行。通过设计自动在线监测和控制系统,在循环管道上加装 pH 测量仪,实现在线监测,pH 与液碱泵连锁控制,实现自动控制 pH,确保循环洗涤液 pH 稳定在 3~6,缩小波动范围,pH 的稳定控制大大减少了硒的损失^[2]。

3) 优化工艺,实现碲的开路

针对碲含量高的问题,为减少在洗涤液沉文丘

里泥时碲浸出进入沉硒前液中,我们对沉文丘里泥工艺进行了改进。第一步,加碱中和,调节 pH 在 10 左右,温度控制在 70~85 ℃,反应 2~3 h 后过滤,过滤出的文丘里泥返炉处理;第二步,滤液用硫酸调 pH 中和回收碲, pH 控制在 5~6,此时,溶液中的亚碲酸钠与硫酸反应,生成二氧化碲沉碲,再过滤,过滤出的二氧化碲作为回收碲的原料;第三步,滤液通入二氧化硫还原回收硒,还原结束后过滤得到粗硒,经过洗涤后就可以作为回收精硒的原料^[3]。优化工艺流程见图 1。

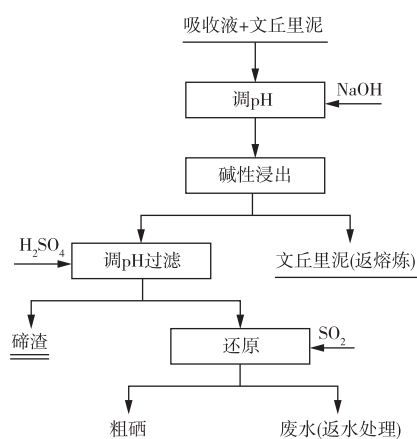


图 1 优化工艺流程

Fig. 1 Optimized process flow

原工艺优化后强化了粗硒生产过程中杂质元素的有效脱除,提高粗硒的质量,减小后续处理的压力;同时,降低了中间物料文丘里泥中硒、碲的含量,降低硒在系统的循环量,提高硒的直收率,回收有价金属碲^[4]。反应终点 pH 对硒、碲沉淀的影响见表 2。由表 2 可知,在中和回收碲时, pH 应保持在 6 左右,这样可以使碲充分沉淀后得以回收。

表 2 pH 对硒、碲沉淀的影响

Table 2 Effects of pH value on precipitation of selenium and tellurium

元素浓度/ (g · L ⁻¹)	反应终点 pH				
	原液	6	8	9	10
Se	38.73	39.84	38.53	38.47	38.56
Te	3.99	0.091	1.32	2.2	3.26

4 工艺优化后的效果和效益

通过改进,我公司 2018 年、2019 年粗硒品位稳

定在 90% 以上,相比 2018 年之前平均每年多回收粗硒近 60 t,硒回收率由此前的 54% 提高到目前 81%。每千克粗硒按均价 62 元计算,年增加经济效益约 372 万元。

增加碲回收工序后,平均每年可回收碲 8.5 t。按每千克金属碲 300 元算,年增加经济效益约 255 万元。

5 结语

在硒回收整个工艺环节中,影响粗硒品质的因素较多,各个工艺参数的控制不当都会影响到粗硒产品的质量,进一步影响二氧化硒的产品质量,为保证产品质量必须严格控制以下工艺参数:循环液 pH 在 3~6、沉文丘里泥 pH 在 10、中和回收碲的 pH 在 5~6、还原温度 80 ℃、一次还原终点硒浓度 2 g/L。

参考文献

- [1] 侯晓川,肖连生,张启修,等. 硒的提取工艺研究现状及应用[J]. 有色金属工程,2012,2(1):53-57,62.
HOU X C, XIAO L S, ZHANG Q X, et al. Research status and application of selenium extraction process[J]. Nonferrous Metals Engineering,2012,2(1):53-57,62.
- [2] 张焕然,袁水平,张永锋,等. 铜阳极泥卡尔多炉处理工艺硒回收系统改进实践[J]. 有色金属(冶炼部分),2017(11):57-59.
ZHANG H R, ZHONG S P, ZHANG Y F, et al. Improvement practice of selenium recovery system for copper anode slime treatment in Kaldor furnace[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2017(11):57-59.
- [3] 袁水平,熊家春,张焕然,等. 文丘里泥提碲生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分),2017(5):25-27.
ZHONG S P, XIONG J C, ZHANG H R, et al. Production practice of tellurium extraction from Venturi slime[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2017(5):25-27.
- [4] 张焕然,袁水平,刘建强,等. 文丘里泥碱浸提碲及二氧化碲制备工艺[J]. 有色金属(冶炼部分),2016(1):42-45.
ZHANG H R, ZHONG S P, LIU J Q, et al. Tellurium alkali leaching from Venturi sludge and tellurium dioxide preparation[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2016(1):42-45.