

砷化学与工艺学

Arsenic Chemistry and Technology

水志良 陈起超 水浩东 编著



化学工业出版社

砷化学与工艺学

水志良 陈起超 水浩东 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是有关砷的专著，内容包括砷的历史、物理化学特性，砷的地球化学，矿物、选矿、冶金，化工、煤中砷，砷的三废处理，砷污染控制标准，砷的固化、土壤修复，砷产品及应用，砷毒理学及医治，砷的分析化学。附录中，记载了砷的重大污染事件。本书内容广泛，理论与实践并重，系统总结了砷在选矿、冶金、化工、环保等领域的行为特性及防治实践。

本书可供选矿、冶金、化工工程技术人员，环境保护工作者，研究院、设计院科研人员，以及大专院校师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

砷化学与工艺学/水志良，陈起超，水浩东编著.
北京：化学工业出版社，2014.5
ISBN 978-7-122-20186-7

I. ①砷… II. ①水…②陈…③水… III. ①砷-化学-工艺学 IV. ①O613.63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 058536 号

责任编辑：成荣霞
责任校对：宋 玮

文字编辑：糜家铃
装帧设计：王 晓 宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 30 1/4 字数 623 千字 2014 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：188.00 元

版权所有 违者必究

序

漫漫历史长河中人类永恒的追求是生存，是发展。不论是生存与发展均强烈依赖资源的支撑，当今，人口快速增长，生产过程资源不合理配置与严重浪费，导致某些资源枯竭，伴生的矿渣与尾气严重污染、毒化人类赖以生存的环境。现在重新反思资源利用中的问题：生产过程中资源浪费，稀缺资源的再生与回收，新资源的开发等等，以元素周期表为基础，以天然存在九十多种元素为内容的资源化学值得深入研究与开拓。

砷是一种特别值得关注的元素，在地壳中元素丰度或称克拉克值只有 5×10^{-4} ，在化学元素排行中名列 38 位。砷含量虽小但活性很高，分布很广，砷的硫化物在中国古代的炼丹术中初露头角，如雄黄、雌黄等等，许多重金属矿中砷以共生与伴生形式广泛存在于各种矿床中，必然参加各种重金属开采过程，砷有一个特有生物、化学循环，以有机砷与无机砷形式在空气与土壤之间循环，并可在外力的诱导下在环境中向特定方向迁移，砷以各种形式在中国大面积存在。砷及其化合物毒性高极易造成环境污染，如其氧化物即砒霜是众所周知的毒药，因此在重金属的冶炼过程中要特别关注砷及相应化合物的污染，在冶炼过程中防止砷的毒害，中国是受砷中毒危害最为严重的国家之一，污染与防污染是本书的重点内容之一。砷因上述两个特点而具有较高的知名度，迄今为止，还没有开发出特别有意义的用途，这或许是当今罕见专门著作的理由，“天生我材必有用”，砷定能开发出更有用的产品来，这就有待于后来者。

本书作者水志良 1952 年毕业于浙江大学化学系，从事有色金属的研究、开发六十余年，艰苦奋斗，并富有创新精神，在有色金属选矿与冶炼过程中，与砷“打了五十年的交道，结下不解之缘”，对砷的资源化学有丰富数据的累积与丰富的实践经验，在耄耋之年以超常精力，奋战在研究与开发第一线，并将毕生的与砷有关的经历写成专著，内容丰富与全面。其中，砷存在矿床的选矿过程，有色金属冶炼及三废处理及其有关标准等内容尤为精彩，对砷的研究与开发有很大的参考价值，是有色金属研发工作者及环境保护工作者必读的书籍。

中国科学院院士

沈家骢

2014 年 7 月于杭州

前言

砷有毒！三氧化二砷俗称砒霜，属剧毒！我国有句成语“饮鸩止渴”，这鸩酒便是有毒的酒，当然人们见了这种毒酒，一定会望而生畏，退避三舍。而笔者却偏偏与砷打了五十年的交道，结下了不解之缘，这又为何呢？因为笔者亲眼目睹沈阳冶炼厂的兴起与衰落，因为笔者亲身感受砷的污染与危害，因为笔者想与因砷造成的人类困局进行抗争。

笔者 1952 年毕业于浙江大学化学系，就职于北京有色金属研究院。20 世纪 60 年代初，下放到辽宁青城子铅矿。当时，矿里硫精矿含砷过高（达 2.5%），产品滞销。上级要求从速改变产品结构，研制硫黄，作为选矿药剂黄药的生产原料。笔者临危受命，只有前进，没有退路。终于试验成功黄铁矿沸腾焙烧、冷却布袋除砷、水煤气还原、砷土转化制硫、尾气制酸工艺，并投入正常生产，年产量 3 千吨硫黄和 2 千吨硫酸，且每年有上百吨的砷需要处理与处置，一干就是十余年。

1979 年，离开矿山回到了沈阳有色金属研究院，随即承担葫芦岛锌厂砷的分布与平衡、砷铁渣综合利用及常温固化国家重点课题研究。

随后，有关砷的课题接踵而来——白银公司硫化砷渣制取白砷及金属铋的研究，获得发明专利；广西平桂矿务局高砷多金属矿综合利用研究及金属砷研制，通过部级鉴定；参与铁岭高砷铜冶炼厂、广西隆安高砷铜冶炼厂的设计；参与编写制定《中国有色金属工业固体废物污染控制标准》等。

笔者的爱人陈起超高工，毕业于东北工学院选矿系，也进行过多项选矿除砷的研究工作。虽然研究课题不同，但核心还是一个“砷”字。20 世纪 90 年代，笔者的儿子水浩东获得东北大学冶金工学硕士学位，从事铅阳极泥回收金、银及砷害治理项目的研发。

改革开放以来，工业蓬勃发展，但随之而来的砷的污染也十分突出，有的地方甚至到了泛滥成灾的地步。例如云南九大高原湖泊之一、滇中明珠阳宗海，蓄水量 6 亿立方米，由于工业污染，竟然成了“砒霜湖”。湖南郴州地区，砷污染十分严重，污染地方土壤和蔬菜中砷严重超标，曾发生 549 人砷中毒事件。据郴州市林业局报告，工业污染对郴州市森林生态系统构成严重威胁。目前，世界卫生组织公布，全球至少有 5000 多万人口正面临地方性砷中毒的威胁，其中大多数为亚洲国家，而中国正是受砷中毒危害最为严重的国家之一。从这里可以看出，砷的治理任重而道远，需要人类共同努力，来降服这头“脱缰的野马”。

元素周期表中，天然存在的元素总计有 92 种，砷位列第 33 位。每种元素几乎都有专著论述，唯独砷罕见有专门的著作。是砷长相丑陋，不受青睐？还是砷性恶毒，受人嫌弃？西游记中唐僧西天取经尚有 81 难，由于砷的磨难，人类才变得更

加坚强。为了创造一个和谐世界，我们必须正视砷的存在，了解砷的特性，给其以适当的位置，或加以利用，或加以安置。造成砷污染的根源是大家对砷排斥、打击、遗弃，驱逐出境，听之任之；反过来，大家就会遭到砷的报复，如污染、中毒、疾病、死亡。我们必须承认砷有它的生存权，虽然它秉性调皮甚至恶毒，但我们应该实行“给出路”的政策，我们要牢记——我们和砷同在一个地球上。

笔者已年过八十，只想在耄耋之年尽最后一点努力，将自己与砷结缘的经历总结一下，并结合各位专家学者的论著，写成这部砷的专门著作，以便后人查找、引用和论证。

书中引用资料众多，在此向各位专家学者一并致谢，并要特别感谢笔者的助手李丽女士，她承担书稿文字录入、绘图、校对工作及通讯联络事宜，对本书的出版起了重要的推动作用。

书中涉及的专业很多，错误在所难免，望各位读者指正，以便及时更正。

水志良
2014年6月
于沈阳

目 录

1 概论	1
1.1 砷的历史	2
1.1.1 中国古代文献中砷的记载	2
1.1.2 西方文献中砷的记载	4
1.2 砷的物理化学特性	5
1.2.1 砷元素	5
1.2.2 砷合金相图	5
1.2.3 砷化物的物性	11
1.2.4 砷酸盐的物性	11
1.2.5 砷标准电极电位(25℃)	16
1.2.6 砷的 $E^{\ominus}$ -pH 曲线(25℃)	16
1.2.7 难溶砷酸盐溶度积	16
1.2.8 砷酸盐热分解平衡常数	17
1.2.9 亚砷酸盐热分解平衡常数	18
1.2.10 三氧化二砷(立方晶体)蒸气压	18
1.2.11 金属砷蒸气压	19
1.2.12 砷化合物蒸气压	19
1.2.13 砷黄铁矿的砷离解压	19
1.2.14 无机砷的化学反应	19
1.2.15 有机砷化学反应	29
参考文献	31
2 砷的地球化学	32
2.1 克拉克值	32
2.2 中国含砷矿产资源的区域分布	33
2.3 中国砷矿资源的共、伴生特征及品位区域分布	33
2.4 中国土壤中砷的自然存在状况	35
2.5 中国土壤中砷含量的分布	36
2.6 砷生物地球化学循环	37
2.7 砷的环境迁移	38
参考文献	39
3 砷的矿物	40
3.1 自然砷矿物	40
3.2 硫化砷矿物	40
3.3 砷化物矿物	45
3.4 氧化砷矿物	49

3.5 砷酸盐矿物	50
参考文献	52
4 砷的选矿	53
4.1 关于高砷黄铁矿选矿除砷的探讨	57
4.1.1 二氧化锰氧化法	58
4.1.2 漂白粉氧化法	58
4.1.3 铵盐法	59
4.1.4 联合法	59
4.1.5 硫化法	60
4.2 降低青城子铅矿硫精矿含砷试验	61
4.2.1 铵盐法试验	61
4.2.2 氧化法对黄铁矿、毒砂分选	62
4.3 莲花山铜矿除砷试验	63
4.4 内蒙古大井子银铜矿除砷试验	64
4.5 大厂长坡硫砷精矿黄铁矿——毒砂浮选法分离的研究	65
4.6 黑龙江宝清县混合型氧化金砷矿石物质成分及赋存状态	66
4.7 毒砂与硫化矿物的分选	67
4.7.1 毒砂的性质及可浮性	67
4.7.2 毒砂与硫化矿的分选	68
4.7.3 结语	73
4.8 氧化对砷黄铁矿和黄铁矿可浮性的影响	73
4.8.1 药剂在矿物表面吸附量的测定	74
4.8.2 矿物表面动电位的测定	77
4.8.3 几点结论	78
4.9 高砷多金属硫化矿浮选分离	79
4.10 用高分子有机物浮选分离黄铜矿和毒砂	81
4.10.1 单矿物试验	82
4.10.2 浮选分离试验	84
4.11 毒砂与硫化铅锌矿物分选机理研究	85
4.11.1 单矿物浮选试验	85
4.11.2 人工混合矿浮选分离试验	88
4.11.3 矿物与药剂作用机理研究	88
4.11.4 结论	90
4.12 高砷硫精矿综合回收研究	90
4.12.1 小型试验	91
4.12.2 扩大试验	93
4.12.3 锡回收试验	94
4.12.4 结语	95
4.13 铜砷矿石浮选分离新工艺研究	95
4.13.1 现行生产工艺的小型试验	95
4.13.2 新工艺试验研究	96

4.13.3 结语	100
4.14 栲胶抑制毒砂试验	100
4.14.1 原料性质	101
4.14.2 铜精选抑制剂的选择	102
4.14.3 综合开路试验	103
4.14.4 闭路试验	105
4.14.5 结语	105
4.15 微细粒砷金矿选冶新工艺研究	106
4.15.1 矿石性质研究	106
4.15.2 微细粒砷金锑矿的分选研究	108
4.15.3 扩大连续浮选试验	110
4.16 内蒙古突泉县莲花山铜矿铜精矿降砷工业试验	112
4.16.1 矿石性质	112
4.16.2 综合开路试验	112
4.16.3 闭路试验	113
4.16.4 铜精矿降砷工业试验	113
4.17 云南某氧化银铜矿工艺性质与选矿试验研究	116
4.17.1 矿石性质	116
4.17.2 选矿试验研究	117
4.17.3 银铜精矿除砷试验	119
4.17.4 结论	120
4.18 高砷多金属矿精矿脱砷综合回收选矿工艺研究	121
4.18.1 矿石性质	121
4.18.2 选矿试验	121
4.18.3 结语	124
4.19 综合回收高砷硫精矿的试验研究	124
4.19.1 矿样性质	125
4.19.2 选矿探索试验	125
4.19.3 结论	127
4.20 天马山金硫矿石选矿工艺研究	127
4.20.1 矿石性质	127
4.20.2 选矿流程的确定	128
4.20.3 连选试验	129
4.20.4 研究结果讨论	130
4.20.5 结语	131
4.21 广西大厂硫粗精矿中综合回收硫砷锡的研究	131
4.21.1 试样的工艺矿物学研究	131
4.21.2 选别流程的制定	134
4.21.3 选矿试验	134
4.22 大厂老尾矿中综合回收铅锑并分离硫砷的试验研究	138
4.22.1 试样性质	138

4.22.2	选矿试验研究	139
4.22.3	结论	142
4.23	含砷矿石的除砷研究进展	142
4.23.1	含砷硫化矿的除砷研究进展	142
4.23.2	含砷金矿的除砷研究进展	146
4.23.3	结语	148
4.24	新疆某难选金矿浮选—焙烧—氰化选矿工艺的试验研究	148
4.24.1	矿石性质	149
4.24.2	浮选工艺流程试验	149
4.24.3	闭路流程试验	150
4.24.4	浮选精矿焙烧试验	151
4.24.5	选矿工艺指标	151
4.24.6	结论	151
4.25	含砷金矿浮选研究现状与展望	152
4.25.1	含金硫化矿与砷矿物浮选分离现状	152
4.25.2	浮选技术与工艺	153
4.25.3	结语与展望	155
4.26	某含砷锌铁矿石选矿试验研究	155
4.26.1	矿石性质	155
4.26.2	试验流程的确定	156
4.26.3	试验结果与讨论	156
4.27	某高砷硫化矿钼铜铋锌综合回收试验研究	159
4.27.1	矿石性质	159
4.27.2	选矿流程的确定	159
4.27.3	试验结果与讨论	159
4.27.4	结语	161
4.28	内蒙古某高砷低铜矿石选矿工艺研究	162
4.28.1	原矿性质	162
4.28.2	选矿工艺流程	163
4.28.3	结果及讨论	163
4.28.4	结语	165
4.29	含砷金矿物原料的处理	165
4.30	硫化矿浮选与矿浆电位	166
4.30.1	砷黄铁矿自诱导浮选	166
4.30.2	砷黄铁矿硫化钠诱导浮选	166
	参考文献	167

5 冶金中的砷 169

5.1	铜冶金的砷	169
5.1.1	铜冶金过程砷的分布	171
5.1.2	铜冶炼过程砷平衡及揭示的问题	172
5.1.3	铜冶金除砷	174

5.2	铅冶金中的砷	179
5.2.1	铅冶金过程砷的分布	182
5.2.2	铅冶金除砷	183
5.3	锌冶金中的砷	188
5.3.1	火法竖罐炼锌砷的分布	188
5.3.2	密闭鼓风炉炼锌	193
5.3.3	湿法炼锌	193
5.4	镍冶金中的砷	194
5.4.1	硫化镍精矿冶炼过程中有价金属的回收	195
5.4.2	镍冶炼过程中砷的行为与分布	195
5.5	钴冶金中的砷	198
5.5.1	钴硫精矿冶炼过程中砷的分布	199
5.5.2	砷钴矿冶炼过程中砷的分布	199
5.6	锡冶金中的砷	200
5.6.1	锡炼前处理除砷	201
5.6.2	锡粗炼过程中的砷	201
5.6.3	富锡渣烟化炉硫化挥发	201
5.6.4	锡冶炼中高砷烟尘回收白砷	202
5.6.5	粗锡火法精炼除砷	202
5.6.6	铅-锡合金电解精炼	203
5.7	锑冶金中的砷	203
5.7.1	锑矿鼓风炉挥发熔炼	204
5.7.2	锑矿直井炉挥发焙烧	205
5.7.3	氧化锑反射炉还原熔炼	205
5.7.4	从砷碱渣中制取砷酸钠混合盐	205
5.7.5	湿法炼锑	206
5.8	铋冶金中的砷	207
5.8.1	铋火法粗炼时砷的行为	208
5.8.2	铋中矿的湿法处理	209
5.8.3	氧化铋渣湿法处理	210
5.8.4	阳极泥中回收铋	211
5.8.5	从铜转炉烟尘浸出渣中回收铋	212
5.8.6	铋的火法精炼	213
5.9	钨冶金中的砷	214
5.9.1	钨矿物原料预处理脱砷	216
5.9.2	钨精矿分解	217
5.9.3	钨溶液净化	217
5.10	钼冶金中的砷	219
5.10.1	从辉钼矿生产钼酸铵的流程	220
5.10.2	钼溶液净化	220
5.11	金冶金中的砷	222

5.11.1	砂金矿冶金	224
5.11.2	岩金矿冶金	224
5.11.3	难处理金矿冶金	226
5.11.4	伴生金矿冶金	228
5.12	银冶金中的砷	228
5.12.1	从铜阳极泥中提取银	229
5.12.2	从铅阳极泥中提取银	232
5.12.3	从银锌壳提取银	236
5.12.4	竖罐炼锌法中银的回收	237
5.12.5	湿法炼锌工艺中银的回收	238
5.12.6	从锡冶炼中回收银	238
5.12.7	从黄铁矿烧渣中回收银	239
	参考文献	241
6	化工中的砷	243
6.1	硫酸生产中的砷	243
6.1.1	硫铁矿制酸	243
6.1.2	冶炼烟气制酸	245
6.1.3	硫黄制酸	246
6.2	硫黄生产中的砷	247
6.2.1	自然硫	247
6.2.2	土法炼硫	247
6.2.3	沸腾炉炼硫	247
6.2.4	天然气和炼厂气回收硫黄	249
6.3	水煤气脱砷	249
6.3.1	石灰脱砷	249
6.3.2	湿法脱砷	249
6.3.3	脱砷催化剂	250
6.4	石油加工炼制过程中的砷	251
6.4.1	丙烯及C ₃ 馏分脱砷	251
6.4.2	裂解气及前脱丙烷前加氢馏分脱砷	251
6.4.3	裂解原料油脱砷	252
6.4.4	裂解汽油脱砷	253
6.5	含砷农药	254
6.5.1	无机砷农药	254
6.5.2	有机砷农药	256
	参考文献	258
7	煤中砷	260
7.1	中国煤中砷的分布	260
7.2	煤中砷的赋存状态	270
7.2.1	煤中无机态砷	270

7.2.2	煤中有机态砷	271
7.3	贵州燃煤污染型砷中毒	272
7.4	陕西燃煤污染型砷中毒	272
7.5	燃煤污染型砷中毒的预防	273
	参考文献	273
8	砷的三废处理	274
8.1	烟气净化	274
8.1.1	烟气来源	274
8.1.2	烟气除尘	274
8.1.3	烟气洗涤	275
8.2	含砷废水处理	276
8.2.1	硫化物沉淀法	276
8.2.2	砷酸盐沉淀法	277
8.2.3	吸附法	278
8.2.4	离子交换法	278
8.2.5	萃取法	279
8.2.6	膜分离法	280
8.2.7	微生物法	281
8.3	含砷固废处理	282
8.3.1	返回主流程回收主金属	282
8.3.2	综合利用, 进入其他行业	283
8.3.3	提炼砷产品	286
8.3.4	砷的固化	286
8.3.5	砷危险废物处置	287
	参考文献	288
9	砷的固化	289
9.1	包胶固化技术	289
9.1.1	水泥基固化技术	289
9.1.2	石灰基固化技术	289
9.1.3	热塑性材料固化技术	289
9.1.4	有机聚合物固化技术	290
9.2	砷的高温固化	290
9.3	砷的中温固化	291
9.4	砷的常温固化	293
9.4.1	葫芦岛锌厂砷铁渣常温固化	293
9.4.2	上海冶炼厂砷湿法固化技术	302
	参考文献	304
10	砷污染土壤修复	305
10.1	施加拮抗剂修复	305
10.2	施加沉淀固化剂修复	305

10.3	改变农业耕作管理制度修复	306
10.4	植物修复	306
10.4.1	砷钙交互效应	306
10.4.2	砷磷交互效应	307
10.4.3	砷形态特征	307
10.4.4	植物修复示范工程	308
	参考文献	308
11	砷产品及应用	309
11.1	金属砷 (metal arsenic)	309
11.1.1	毒砂矿真空蒸馏制取金属砷	309
11.1.2	白砷炭还原制取金属砷	312
11.1.3	锡-铅-砷合金真空蒸馏法	313
11.1.4	三氧化二砷还原制取高纯金属砷	313
11.1.5	金属砷的应用	313
11.2	三氧化二砷	314
11.2.1	从硫化砷渣湿式制取三氧化二砷及金属铋	314
11.2.2	从高砷烟尘火法制取三氧化二砷	317
11.2.3	从雄黄矿沸腾焙烧制取三氧化二砷	321
11.2.4	三氧化二砷特性及应用	322
11.3	亚砷酸钠(sodium metaarsenite, 偏亚砷酸钠)	322
11.4	五氧化二砷(arsenic pentaoxide\砷酐, 氧化砷)	325
11.5	砷酸 (arsenic acid)	327
11.6	砷酸钙(calcium arsenate, 碱式砷酸钙)	329
11.7	砷酸铅 (lead hydrogenarsenate, 酸式砷酸铅)	331
11.8	砷酸氢二钠(sodium hydrogenarsenate)	333
11.9	含砷木材防腐剂(arsenical wood preservative)	334
11.9.1	种类	334
11.9.2	含砷防腐剂的制备与使用方法	335
11.9.3	砷防腐剂的应用	335
11.10	烃基砷酸——选矿药剂	336
11.10.1	烃基砷酸的制法	336
11.10.2	烃基砷酸的性质	339
11.10.3	甲苯砷酸对锡石的捕收性能	341
11.10.4	苯基砷酸的捕收性能	343
11.11	甲基砷酸类	347
11.12	苯砷酸类	348
11.13	偶氮砷类	350
11.14	砷试剂类	354
11.15	三苯基砷	356
	参考文献	356

12 砷毒理学及医治	357
12.1 砷毒理学	357
12.1.1 砷的存在形态	357
12.1.2 砷的代谢	358
12.1.3 砷毒作用机理	359
12.1.4 砷的系统毒性及作用	360
12.2 砷中毒医治	363
12.2.1 砷化合物毒性	363
12.2.2 急性砷中毒	364
12.2.3 急性砷中毒治疗	367
12.2.4 慢性砷中毒	368
12.2.5 砷化氢中毒	371
12.3 砷的卫生标准	374
参考文献	377
13 砷的分析化学	379
13.1 矿石中砷的测定	379
13.1.1 次磷酸盐滴定法	379
13.1.2 砷钼蓝光度法	381
13.1.3 DDTC-Ag 光度法	382
13.2 水样中砷的测定	384
13.2.1 水样类型	384
13.2.2 采样类型	384
13.2.3 采样前的准备	385
13.2.4 采样器和采样方法	385
13.2.5 水污染源采样点的确定	388
13.2.6 采样现场记录和水样标签	389
13.2.7 砷的测定	389
13.3 土壤中砷的测定	392
13.4 固体废物浸出液中砷的测定	393
13.4.1 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	393
13.4.2 氢化物发生-原子荧光光谱法	396
13.4.3 氢化物发生-原子吸收分光光度法	399
13.5 煤中砷的测定	400
13.5.1 砷钼蓝比色法	401
13.5.2 氢化物发生-原子吸收法	403
13.6 食品中砷的测定	405
13.6.1 银盐法	405
13.6.2 砷斑法(古蔡氏法)	407
13.6.3 其他方法	408
13.7 食品砷的快速检测	409

13.8	饲料中砷的测定	410
13.9	肥料中砷的测定	413
13.9.1	试样制备	413
13.9.2	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(GB/T 14539.2—1993)	413
13.9.3	砷斑法	415
13.10	三氧化二砷产品砷含量测定	417
13.11	含砷木材防腐剂砷的测定	418
13.11.1	砷含量的测定——砷钼杂多蓝萃取比色法	418
13.11.2	木材试样的消化处理及分层药量的测定	419
13.11.3	结论与分析	421
13.12	生物样本砷的测定	421
13.12.1	生物样本的采集	421
13.12.2	生物样本的前处理	422
13.12.3	砷的测定	422
	参考文献	428
附录 1	有色金属工业固体废物污染控制标准	429
附录 1-1	有色金属工业固体废物浸出毒性试验方法标准	429
附录 1-2	有色金属工业固体废物腐蚀性试验方法标准	431
附录 1-3	有色金属工业固体废物急性毒性试验方法标准	432
附录 1-4	有色金属工业固体废物污染控制标准	433
附录 2	属于砷危险废物的冶炼渣	436
附录 3	砷危险废物填埋	437
附录 3-1	国家危险废物名录(2008 年)(砷部分)	437
附录 3-2	危险废物填埋污染控制标准	441
附录 3-3	环境保护图形标志——固体废物贮存(处置)场(1995 年)	449
附录 4	食品添加剂中砷的测定方法 (GB 8450—87)	451
附录 5	砷污染事件	456
	参考文献	467

1 概 论

砷在地壳中元素丰度(即克拉克值)为 $5 \times 10^{-4} \%$, 排行第 38 位, 元素丰度并不高, 但砷可以生成各种矿物, 与重金属矿物形成集合体或共生体而成重金属矿床, 随着重金属矿床的开采, 砷就随之释放出来。

全球砷矿资源分布很不均衡, 其中砷探明储量的 70% 集中在我国。因此, 我们有必要了解我国砷矿资源的分布及其伴生矿的特征, 进一步了解土壤中砷的分布及砷的生物地球化学循环。

砷的矿物种类有上百种, 为了便于检索和记忆, 今以砷矿物成分、结构为依托的晶体化学分类法, 将砷矿物分成五类, 即自然砷矿物、硫化砷矿物、砷化物矿物、氧化砷矿物及砷酸盐矿物。对主要砷矿物的描述均按照晶体化学、结构与形态、理化性能、产状与组合、鉴定特征等格式给出。

根据矿床特征, 可以看出: 砷矿物(砷黄铁矿、硫砷铜矿、红砷镍矿、辉砷钴矿、雄黄、雌黄等)与许多金属矿物共生, 其中与有色金属矿物、金银矿物及黄铁矿共生最为普通。

在选矿过程中, 常常将砷矿物抑制, 使其进入尾矿, 这是明智的选择。因为尾矿中的含砷矿物保持原有矿物的特性, 相对而言比较稳定, 进入尾矿储存, 是比较安全的处置方法。如果砷矿进入冶炼或化工系统, 则砷进入烟气、烟尘、废渣及废水之中, 毒性得到释放, 危害无穷。说得形象一些, 正如水浒传中所言“洪太尉误走妖魔”, 闹得天下大乱。

在冶炼、化工过程中, 砷是一个不受欢迎的“人物”, 对原料中含砷品位限制越来越严, 这有力推动选矿除砷的工业实践。本章选择 30 篇有关砷的选矿重要论文, 按年代次序摘要汇编, 以便参考。

砷与有色冶金、钨钼冶金和金银冶金关系非常密切, 依照铜、铅、锌、镍、钴、锡、锑、铋、钨、钼、金、银共 12 种金属按节分别叙述。

砷在化工行业中, 也扮演着重要角色, 尤其砷使硫酸钒催化剂中毒, 几乎研究人员都知道。砷在硫黄生产过程中, 也是一道不可回避的障碍。在人类农业生产过程中, 无机砷农药在历史上曾起过重要作用, 如今, 有机砷农药仍占有一席之地。

我国煤资源中普遍含砷, 平均值为 $3.8 \mu\text{g/g}$ 。煤中砷的赋存状态为无机态砷和有机态砷。无机态砷指含砷矿物(毒砂、雄黄、雌黄)以类质同象形式赋存于黄铁矿中与煤共生; 有机态砷是指与煤大分子中的氧、硫等杂原子以化学键结合的砷。我国贵州兴仁县是首个确定的燃煤型砷中毒病区。

随着煤化工的发展, 开发了以水煤浆加压气化制合成氨的新工艺。但由于所用原料煤均含有砷化物, 因此所制的粗煤气中的砷对 Co-Mo 型耐硫变换催化剂造成