

高砷烟尘湿法处理 理论及工艺研究

Fundamental and Technological Study of
High-arsenic Dust by Hydrometallurgical Processes

■ 郭学益 田庆华 易宇 著 ■



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

高砷烟尘湿法处理 理论及工艺研究

**Fundamental and Technological
Study of High-arsenic Dust by
Hydrometallurgical Processes**

郭学益 田庆华 易宇 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2016

内 容 提 要

本书介绍了砷、锑、锑的性质、用途及处理方法,并针对脆硫铅锑矿火法冶炼过程中产出的高砷烟尘的特点,详细论述了选择性浸出脱砷、浸出液中砷的回收和浸出渣综合回收锑钢的基础理论及实验研究结果。本书通过具体实例较为详细地阐述了热力学及动力学研究、工艺参数优化等方面的实验设计和数据处理方法。

本书可供从事有色金属冶金领域尤其是二次资源循环再生领域的科研、工程技术人员阅读,也可供高等院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

高砷烟尘湿法处理理论及工艺研究/郭学益,田庆华,
易宇著. —北京:冶金工业出版社,2016.12

ISBN 978-7-5024-7385-3

I. ①高… II. ①郭… ②田… ③易… III. ①砷—有色
金属冶金—湿法冶金—烟尘治理—研究 IV. ①TF803.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 272679 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 唐晶晶 张熙莹 美术编辑 吕欣童 版式设计 彭子赫

责任校对 卿文春 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7385-3

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印业有限公司印刷

2016 年 12 月第 1 版,2016 年 12 月第 1 次印刷

169mm×239mm;10.5 印张;202 千字;156 页

43.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿邮箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

砷在自然界的分布很广，其丰度位于所有元素的第 20 位，且大多与有色金属矿物共生或者伴生在一起，目前已经查明的含砷矿物达 300 多种。随着有色金属矿石的大量开采和冶炼，大量的砷从地壳中进入人类环境中。

在有色金属冶炼过程中，精矿中的砷大部分挥发进入烟气，在高温炉气中与铅、锑、锌等元素碰撞吸附而生成砷酸盐或亚砷酸盐，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。高砷烟尘中除砷之外还含有大量的铅、锌、锑、锡和铟等有价金属，具有较高的经济价值。由于高砷烟尘的成分复杂且砷含量较高，随着现有环保要求越来越严格，对其进行安全处理并回收有价金属变得越来越困难，国内大多数冶炼厂都对高砷烟尘采取堆存方式暂缓处理。高砷烟尘在堆场存放时，雨水冲刷、溶浸、微生物作用等会促使砷渣溶解于水中，容易造成二次污染。砷污染对生态造成严重破坏，对环境造成严重污染，对人类健康构成严重危害，开展高砷烟尘的综合处理成为资源综合利用领域的研究热点。

作者及研究团队一直致力于有色金属复杂资源综合回收利用教学、科研和产业实践工作，对含砷二次资源循环利用有着深刻的认识和深切的体会。近年来，研究团队在高砷烟尘中有价金属提取方面开展了系列研究工作，主要是针对脆硫铅锑矿火法冶炼过程中产生的高砷烟尘开发适应性技术，以实现砷及锑、铟等有价金属的高效选择性提取和铅、锡资源的综合回收。为了总结经验，促进交流，作者将在高砷烟尘处理方面的最新研究成果归纳整理成书。本书共分七章，简要介

绍了砷、锑、铟的性质与用途以及含砷物料、含锑物料、含铟物料的处理工艺，详细论述了选择性浸出脱砷、浸出液中砷的回收和浸出渣综合回收锑铟的基础理论及实验研究结果。本书力求理论与工艺相结合，对高砷烟尘处理的基本原理进行了系统介绍，同时重点突出了实验设计和工艺研究。

本书是作者及研究团队集体研究成果的总结。研究团队成员李栋老师、石靖、张磊和张镇等研究生协助开展了大量研究工作，为相关实验开展和研究成果报告成稿作出了重要贡献；广西科技攻关计划和湖南省环保科技专项为本书研究提供了资助，在此一并表示感谢。由于作者水平所限，书中不妥之处，敬请广大读者批评指正。

作 者

2016年8月

目 录

1 概述	1
1.1 砷、锑、铟的性质与用途	1
1.1.1 砷的性质与用途	1
1.1.2 锑的性质与用途	3
1.1.3 铟的性质与用途	4
1.2 含砷物料处理现状	5
1.2.1 火法焙烧脱砷	5
1.2.2 湿法浸出脱砷	6
1.2.3 火法—湿法联合工艺	8
1.3 含锑物料处理现状	8
1.3.1 火法提锑	8
1.3.2 湿法提锑	9
1.4 含铟物料处理现状	10
1.4.1 强化酸浸	10
1.4.2 硫酸化焙烧/熟化—水浸	11
1.4.3 预处理—酸浸	11
1.5 研究背景及主要研究内容	12
1.5.1 研究背景	12
1.5.2 主要研究内容	13
2 实验原料及方法	15
2.1 实验原料	15
2.1.1 原料来源及特点	15
2.1.2 化学组成分析	16
2.1.3 物相结构分析	17
2.1.4 砷赋存状态分析	17
2.1.5 扫描电镜及能谱分析	19
2.1.6 原料分析结论及实用性工艺选择	20
2.2 实验试剂与实验设备	21
2.2.1 实验试剂	21

2.2.2 实验仪器	21
2.3 实验过程	22
2.3.1 高砷烟尘碱性浸出实验	22
2.3.2 碱浸液冷却结晶实验	23
2.3.3 三氧化二砷制备实验	23
2.3.4 高砷烟尘碱浸渣硫化钠浸出—空气氧化法制备焦锑酸钠实验	24
2.3.5 硫化钠浸出渣硫酸浸铟实验	25
2.4 分析与检测	25
2.4.1 元素分析	25
2.4.2 浸出率的计算	26
2.4.3 氧化/还原结晶沉淀率的计算	27
2.4.4 样品检测与表征	27
3 湿法处理高砷烟尘的热力学研究	29
3.1 引言	29
3.2 湿法浸出过程热力学研究基础	29
3.2.1 浸出反应的吉布斯自由能变化	29
3.2.2 浸出反应的平衡常数	30
3.2.3 电位-pH 值图的应用及绘制	30
3.3 高砷烟尘中砷的浸出	31
3.3.1 砷的行为	32
3.3.2 锑的行为	33
3.3.3 铅和锌的行为	34
3.3.4 铜和铁的行为	38
3.3.5 硫的行为及硫黄的助浸机理	39
3.3.6 热力学数据及计算	42
3.4 浸出渣中锑和铟的回收	43
3.4.1 锑的浸出热力学分析	43
3.4.2 铟的浸出热力学分析	44
4 高砷烟尘选择性浸出脱砷研究	47
4.1 引言	47
4.2 高砷烟尘氢氧化钠浸出工艺研究	47
4.2.1 氢氧化钠浓度对浸出率的影响	47
4.2.2 浸出温度对浸出率的影响	49

4.2.3	浸出时间对浸出率的影响	49
4.2.4	液固比对浸出率的影响	50
4.2.5	搅拌速度对浸出率的影响	51
4.2.6	添加剂的影响	52
4.3	高砷烟尘氢氧化钠-硫黄浸出正交实验研究	54
4.3.1	正交实验设计	54
4.3.2	正交实验结果及讨论	54
4.4	高砷烟尘氢氧化钠-硫黄浸出工艺研究	60
4.4.1	初始氢氧化钠浓度对浸出率的影响	60
4.4.2	硫黄用量对浸出率的影响	62
4.4.3	浸出温度对浸出率的影响	63
4.4.4	液固比对浸出率的影响	65
4.4.5	硫黄粒度对浸出率的影响	66
4.4.6	浸出时间对浸出率的影响	67
4.4.7	综合实验	68
4.5	高砷烟尘氢氧化钠-硫黄浸出过程优化实验研究	69
4.5.1	响应曲面法原理	70
4.5.2	实验设计及数据处理	71
4.5.3	氢氧化钠浓度与硫黄用量的交互影响	75
4.5.4	氢氧化钠浓度与浸出温度的交互影响	77
4.5.5	硫黄用量与浸出温度的交互影响	79
4.5.6	优化区域的确定	81
4.6	高砷烟尘氢氧化钠-硫黄浸出动力学研究	83
4.6.1	浸出动力学理论及研究方法	83
4.6.2	实验方法及步骤	85
4.6.3	浸出动力学曲线	86
4.6.4	表观活化能和控制步骤	89
4.7	高砷烟尘循环浸出实验研究	90
4.7.1	高砷烟尘循环浸出及锡的影响研究	90
4.7.2	循环浸出过程中硫黄的转化行为研究	92
5	碱浸液中砷的回收研究	95
5.1	引言	95
5.2	碱浸液中砷酸钠结晶工艺研究	95
5.2.1	结晶温度对砷结晶效果的影响	96

5.2.2	结晶时间对砷结晶效果的影响	97
5.2.3	搅拌速度对砷结晶效果的影响	97
5.2.4	砷酸钠结晶优化实验	98
5.3	石灰沉淀脱钠—硫酸溶解—亚硫酸还原制备三氧化二砷的研究	99
5.3.1	砷酸钠溶液的制备	99
5.3.2	石灰沉淀脱钠研究	100
5.3.3	砷酸钙渣硫酸溶解研究	105
5.3.4	亚硫酸还原制备三氧化二砷研究	109
5.4	SO ₂ 直接还原法制备三氧化二砷的研究	111
5.4.1	砷酸溶液的配制及硫酸钠的脱除	111
5.4.2	初始 pH 值的影响	112
5.4.3	反应温度的影响	114
5.4.4	溶液中砷浓度的影响	115
5.4.5	反应时间的影响	115
5.4.6	SO ₂ 气体流量的影响	116
5.4.7	综合实验	117
5.4.8	粗三氧化二砷的精制及产品表征	118
6	碱浸渣综合回收研究	120
6.1	引言	120
6.2	碱浸渣硫化钠浸出实验研究	121
6.2.1	硫化钠浓度对锑浸出率的影响	122
6.2.2	浸出温度对锑浸出率的影响	123
6.2.3	液固比对浸出率的影响	123
6.2.4	氢氧化钠浓度对浸出率的影响	124
6.2.5	浸出时间对浸出率的影响	125
6.2.6	综合实验	126
6.3	锑浸出液空气氧化研究	127
6.3.1	反应温度对沉锑效果的影响	128
6.3.2	反应时间对沉锑效果的影响	128
6.3.3	空气流量对沉锑效果的影响	129
6.3.4	粗焦锑酸钠的精制及产品表征	130
6.4	碱浸渣硫化钠浸出动力学研究	131
6.4.1	实验方法及步骤	131
6.4.2	浸出动力学曲线	132

6.4.3 表观活化能和控制步骤	136
6.5 硫化钠浸出渣中铜的回收探索	137
6.5.1 正交实验设计	137
6.5.2 正交实验结果及讨论	138
7 研究成果与展望	143
7.1 研究成果	143
7.2 展望	145
参考文献	146

1 概 述

1.1 砷、锑、铋的性质与用途

1.1.1 砷的性质与用途

1.1.1.1 砷的性质^[1,2]

砷的化学符号为 As，其英文名为 arsenic，在元素周期表中位于第 4 周期的 V_A 族，原子序数为 33，相对原子质量为 74.9216。公元 4 世纪前半叶，中国炼丹家、古药学家葛洪采用硝石、猪油、松树脂与雄黄共同加热制得三氧化二砷和砷的混合物。但西方化学史学家们一致认为从砷化合物中分离出单质砷的是 13 世纪德国炼金家阿尔伯特·冯·布尔斯塔德。

单质砷的熔点为 817°C (2.8MPa，即 28atm 下)，将单质砷加热至 613°C ，单质砷即直接升华成具有难闻的大蒜臭味砷蒸气。常见的砷的化合价主要为 -3、+3 和 +5，单质砷在干燥的空气中很稳定，不会发生化学反应，但是在潮湿的空气会被缓慢氧化；单质砷在碱液、非氧化性酸和水中可以稳定存在，但是在浓硫酸和硝酸或者有氧化剂存在的情况下将会被氧化。在高温下砷能与大部分金属发生反应而生成多种化学计量比和结构复杂的金属间化合物。

单质砷有灰砷、黄砷和黑砷等 3 种同素异形体，常温下最稳定的是灰砷，灰砷的密度为 $7.73\text{g}/\text{cm}^3$ ，在空气中很难被氧化且具有金属性，还具有传热及导电的特性；黄砷的密度为 $2.03\text{g}/\text{cm}^3$ ，将砷蒸气快速冷却即可获得淡黄色的晶体黄砷，黄砷很不稳定，在光照下即快速转化为灰砷，暴露在空气中即被氧化为 As_4O_6 。黑砷的密度为 $4.79\text{g}/\text{cm}^3$ ，将砷蒸气缓慢冷却或者将砷化氢气体加热即可获得无定形的黑砷，将黑砷加热至 285°C 时即转化为灰砷。

砷元素在自然界中分布比较广泛，砷在地壳中主要以硫化物的形式存在，也有少量以氧化物和单质的形式存在。常见的含砷矿物有：雌黄、雄黄、砷黄铁矿、硫砷黄铁矿、白砷矿、砷铁矿、砷硫铜矿、辉砷镍矿、砷镍矿、红砷镍矿、毒石等。

1.1.1.2 砷的用途

砷以其独特的物理化学性质，曾被广泛应用于冶金、化工、农药、玻璃、医

药、皮革、电子等行业，但是由于砷化合物对人体有毒性，随着人类对砷看法的改变和环保标准的提高，砷在各行业的应用逐渐受到限制，使得砷出现供大于求的局面。

以砷为主要成分的铬砷酸铜（CCA）曾经是一种被广泛使用的木材防腐剂，在 20 世纪，全球产出的砷有一半以上被用于生产木材防腐剂。但是，对于 CCA 的使用一直以来都存在很大的争议，不少研究机构和学者认为 CCA 的使用对人类的健康存在风险。目前，很多国家都开始禁止使用含砷木材防腐剂，导致砷的消费市场急剧萎缩^[3,4]。

在玻璃生产过程中，通过加入适量的 As_2O_3 和 NaNO_3 可以实现玻璃熔融体的澄清和脱色，从而提高玻璃的透明度和均匀性。随着社会的发展，在民用玻璃制品生产过程中含砷玻璃澄清剂已经很少被使用了。但是，在某些特种玻璃制品生产过程中砷还是有所使用，如 As-S-Fe 系的硫砷玻璃常被用于光学镜头的增透膜、具有良好的光电性和抗蚀性的含砷半导体玻璃^[5]。

大多数的砷化合物都具有较高的毒性，长久以来一直被用于生产制造杀虫剂和除菌剂。含砷农药因为对人类和牲畜有害，已经基本上被限制使用甚至被禁止使用，目前仅有少数几种高效低毒的含砷农药用于对某些特定病虫害进行防治^[6]。

在锌湿法冶金中经常使用砷盐除硫酸锌溶液中的微量钴。在某些合金生产过程中添加适量的砷可以改善合金的物理化学性质，提高合金的性能。如在黄铜合金中添加适量砷可提高其抗海水的腐蚀能力，在铅锡合金中添加适量砷可提高其力学性能。因此很多合金中都被添加了适量砷用于生产铅制弹丸、印刷合金、黄铜（冷凝器用）、蓄电池栅板、耐磨合金、高强度结构钢和耐腐蚀特种钢等^[7,8]。

在我国唐朝时期，一代名医孙思邈就采用 As_2O_3 治疗疟疾。在现代，采用砷的化合物生产制造的医药制品在临床上可用于肿瘤的治疗，如用 As_2O_3 制造的药物在治疗急性早幼粒细胞白血病（APL）上具有良好的疗效，并且对宫颈癌、肝癌、胃癌、食管癌、结肠癌、卵巢癌、乳腺癌细胞等均有明显的生长抑制及诱导凋亡作用^[9]。99.999% 及其以上纯度的高纯单质常用于制备砷化镓、砷化铟等半导体材料，也常常作为锗和硅半导体材料的掺杂元素，这些含砷半导体材料被广泛应用于发光二极管、红外线发射器、激光器等产品的生产^[10]。

1.1.1.3 砷的毒性

单质砷的化学性质比较稳定，因此其毒性很低；而砷的化合物都具有不同程度的毒性，且砷的化合物基本上都属于原生质毒物，对人类的危害性极大，内服 0.1g As_2O_3 （砒霜）可以致人死亡。不同形态的砷所具有的毒性及其对人体的危害性是不同的，其毒性从大到小依次为 AsH_3 、As（Ⅲ）、As（Ⅴ）、甲基肿

(MMA)、二甲基胂(DMA)、砷甜菜碱(AB)和砷胆碱(AC)。显而易见, AsH_3 在砷的化合物中属于毒性最强的;研究表明三价砷的毒性是五价砷的六十多倍^[11]。

砷对人体健康的危害很严重,可导致人体多个器官发生功能和器质性病变,情况严重者还可能导致癌变。砷主要通过呼吸道、消化道和皮肤吸收进入人体内,广泛分布在人体内部的各个器官并在肝、肾、脾、子宫、骨骼、肌肉乃至毛发、指甲中积累,其中以毛发(0.46mg/kg)、指甲(0.28mg/kg)、皮肤(0.08mg/kg)含量最高。大量的研究调查表明饮用水中含砷0.2~1.0mg/L就可能引起慢性砷中毒,长期饮用将导致皮肤癌、肺癌和膀胱癌等癌症发生的危险性明显增高。此外,长期暴露于含砷的空气、水体中将导致人体产生一些非致癌性的疾病,包括皮肤色素沉着、皮肤角化及黑病变之类的皮肤病变,以及细血管疾病、神经错乱和第二类糖尿病等疾病^[12]。

1.1.2 锑的性质与用途

1.1.2.1 锑的性质

锑的化学符号为Sb,其英文名为antimony,在元素周期表中位于第5周期的 V_A 族,原子序数为51,相对原子质量为121.75。金属锑的密度为 $6.689\text{g}/\text{cm}^3$,熔点和沸点分别为 630°C 和 1635°C 。

单质锑主要有灰锑、黑锑、黄锑、爆锑等4种同素异形体,常温下稳定存在的是灰锑,灰锑的外表面呈现银白色金属光泽,断面呈现紫蓝色金属光泽,延展性很差,不易加工。将金属锑蒸气快速冷却可以得到无定形的黑色粉末状黑锑。黑锑在空气中不稳定,室温下就会被氧化甚至自燃,将黑锑加热至 400°C 即迅速转化为灰锑。黄锑只有在 -90°C 以下才能稳定存在,当温度升高至 -50°C 以上时,黄锑迅速转化为灰锑。在 SbCl_3 水溶液电积过程中有时候会产生爆锑,爆锑表面光滑柔软,用硬物轻轻敲击、摩擦、受热时很容易发生爆炸^[13]。

常见的锑的化合价主要为-3、+3和+5,单质锑比较稳定,常温下长时间暴露于潮湿的空气中,也不会发生化学反应;在碱液、非氧化性酸和水中可以稳定存在,但是在浓硫酸和硝酸或者有氧化剂存在的情况下将会被氧化。锑属于亲硫元素,同时有一定的亲氧性,具有两性元素的特征。自然界中锑主要形成硫化物,少数形成氧化物和含硫盐类^[14]。

1.1.2.2 锑的用途

锑及锑系化合物被广泛应用于阻燃剂、铅酸蓄电池、澄清剂、半导体、焊料和轴承等领域,锑属于重要的战略金属之一^[15]。

全球锑产量的70%以上用于生产阻燃剂,锑系化合物与卤化物、氢氧化镁

和氢氧化铝等合成的阻燃剂可以阻止燃烧反应的进行,防止明火的蔓延,被广泛用于电缆、电子产品、塑料等产品中。铅铈合金制造的极板可以有效改善电极的性能,增加铅酸蓄电池的寿命。添加适量铈生产的铜基合金、铅基合金和锡基合金中可以有效提高合金的硬度,改善合金的耐磨性能和机械强度。氧化铈和焦磷酸钠可以代替氧化砷作为玻璃生产过程中的澄清剂和脱色剂^[16~19]。

高纯铈及高纯铈系化合物可以用于生产半导体材料,还可以作为锗和硅系半导体材料的掺杂元素^[20]。

1.1.3 铈的性质与用途

1.1.3.1 铈的性质

铈的化学符号为 In, 其英文名为 indium, 位于元素周期表的第 5 周期的 III_A 族, 原子序数为 49, 相对原子质量为 114.818。金属铈的密度为 $7.28 \sim 7.36 \text{ g/cm}^3$, 熔点和沸点分别为 156.61°C 和 2080°C 。金属铈的外观呈现银白色的金属光泽, 因其质地很软所以铈的延展性和可塑性很好, 铈的超导性能、耐磨性能和润滑性能都很优良^[21,22]。

常温下金属铈长时间暴露在空气中不会被氧化, 但是熔融状态的铈会被空气缓慢氧化成 In_2O_3 。常见的铈的化合价主要为 +1、+2 和 +3, 在水溶液中稳定存在的主要是三价铈。金属铈可溶于硫酸、盐酸和硝酸中, 不溶于碱液中。在加热的情况下, 金属铈可以与卤素、硫、磷、砷、铋、硒等发生反应; 金属铈可以与氢和氮发生反应生成氢化物和氮化物。金属铈可以与大多数金属发生反应形成合金并增强合金的强度、硬度和抗腐蚀能力^[23]。

铈在地壳中的含量比较低且几乎没有独立成矿, 绝大部分的铈主要以伴生的形式分散于铅和锌的矿物中, 目前工业生产中铈的提取主要从铅锌冶炼副产品中回收^[24]。

1.1.3.2 铈的用途

金属铈及铈系化合物具有独特的物理、化学性质, 以及优良的光电、力学和电子性能, 近年来在军事、航空航天、电子计算机、半导体材料、核工业等领域的应用越来越广泛^[25]。

铈锡氧化物薄膜具有优良的导电性和刻蚀性, 且透明度高, 被大量用在液晶显示器、薄膜晶体管等产品中, 还可以用于太阳能电池、透明表面发热器、挡风玻璃去雾剂和防冻剂等。含铈半导体化合物具有电阻率低、禁带宽度窄和电子迁移率高等特点, 铈常用作半导体材料的掺杂剂和接触剂, 铈化铈、砷化铈、磷化铈和锡铈铜薄膜等常用于红外感应与探测、光磁器械配件、太阳能电池等^[26]。

铈基合金具有优异的耐磨性能、耐腐蚀性能和机械加工性能, 常用于控制仪

表、检测辐射仪及红外仪等的涂层。钢基焊料常用于电子、低温物理和真空系统中的玻璃之间或者玻璃金属之间的焊接。钢还可以作为核工业中测定核反应堆中中子流及其能量的指示剂^[27]。

1.2 含砷物料处理现状

砷在自然界的分布很广泛,砷在地壳中的含量为 $2 \sim 5 \text{ mg/kg}$,其丰度位于所有元素的第20位且砷大多与有色金属矿物共生或者伴生在一起。随着有色金属矿石的大量开采和冶炼,大量的砷从地壳中进入人类环境中。

针对含砷物料中砷的脱除问题,国内外学者开展了一系列卓有成效的研究,主要分为火法焙烧脱砷、湿法浸出脱砷和火法—湿法联合工艺。

1.2.1 火法焙烧脱砷

火法焙烧脱砷主要是在高温下使含砷物料中的砷以三氧化二砷的形态挥发,使其与其他有价金属分离,再通过冷凝收尘得到粗制三氧化二砷产品^[28~30]。火法焙烧脱砷工艺适合于原料中砷含量较高且不含其他易挥发物质的材料。

陈世民等人^[31]采用硫酸焙烧法处理高砷次氧化锌,工业实验的条件为:次氧化锌:硫酸 $=1:0.91$ 、焙烧时间为5h、焙烧温度为 $450 \sim 550^\circ\text{C}$,砷的脱除率大于90%,铅、锌、银几乎不挥发,焙砂中的砷小于0.5%。

含砷物料中砷的赋存状态各异,不尽相同,因此针对不同的含砷物料需要选择相应的焙烧气氛^[32~34]。梁勇等人^[35]针对铜闪速炉烟灰分别开展了氧化焙烧和还原焙烧脱砷的研究,研究结果表明还原气氛焙烧脱砷率大于80%,远高于氧化气氛焙烧的脱砷率(小于40%)。吴俊升等人^[36]针对难处理的高砷铅阳极泥开展了水蒸气焙烧脱砷的实验研究,研究结果表明在有水蒸气存在的弱氧化气氛焙烧脱砷率为87%,远远高于直接在空气气氛下焙烧的30%的脱砷率。不同气氛下焙烧脱砷率差距这么多的原因是:高砷铅阳极泥中的 $\text{Pb}_8\text{OCl}_6(\text{As}_2\text{O}_5)_2$ 和 PbHAsO_4 在空气气氛下大部分转化为 $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_5$ 而仅有少量转化为 As_2O_3 ,相对 As_2O_3 来说, $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_5$ 很难被挥发而导致大量的砷残留在焙砂中;但是在有水蒸气存在的情况下, $\text{Pb}_8\text{OCl}_6(\text{As}_2\text{O}_5)_2$ 和 PbHAsO_4 被分解为易挥发的 As_2O_3 。

B. A. 鲁甘诺夫等人^[37]采用氧化—硫化焙烧法处理高砷含金和含铜精矿,研究结果表明,通过添加硫化剂在弱氧化性气氛下焙烧,精矿中的 FeAsS 分解为易挥发的低毒性的砷化合物进入烟气,精矿中砷的脱除率在85%以上,焙砂中含砷0.1%,可以采用现有熔炼工艺来处理焙砂。

陈枫等人^[38]针对粗锡火法精炼过程中产出的砷铁渣开展了真空蒸馏法脱砷研究,研究结果表明,在真空度为 $13.3 \sim 66.7 \text{ Pa}$,控制温度在 $1140 \sim 1240^\circ\text{C}$ 之间蒸馏30~60min可以脱除87%以上的砷,残渣中砷含量低于2%。

焙烧脱砷具有成本低、流程短、工艺简单和处理规模大等特点,但也存在脱砷率较低、投资大、原料适用范围小、作业环境较差及对大气污染严重等缺点,且得到的三氧化二砷产品纯度较低,还需要进一步处理,因此限制了火法焙烧脱砷的应用^[39,40]。

1.2.2 湿法浸出脱砷

湿法浸出脱砷主要是指使用适当的浸出剂浸取含砷物料,使砷从固相转移进入浸出液中,按照浸出剂的类型一般可以分为热水浸出^[41]、酸浸脱砷^[42]和碱浸脱砷^[43];后续从浸出液中分离富集砷的方法一般有蒸发浓缩结晶^[44]、石灰沉淀法^[45]、铁盐沉淀法^[46]、硫化钠沉淀法^[47]和吸附法^[48]等。与火法焙烧脱砷相比,湿法浸出脱砷具有脱砷率高、环境污染较轻、适用范围广、能耗较低等优点,且在浸出液的后续处理过程中还可以直接制备不同的砷系列产品^[49],但也存在浸出液的处理流程较长、工序比较繁琐、工业废水处理困难等缺点。

1.2.2.1 含砷物料中砷的浸出

戴学瑜^[50]针对锡火法冶炼过程产生的高砷烟尘开展了热水浸出制备 As_2O_3 的研究,研究表明采用沸水浸出一浸出液净化—活性炭脱色—蒸发结晶—低温干燥工艺,不仅可以提高 As_2O_3 产品的质量,而且还可以有效地避免火法制备 As_2O_3 产品所带来的环境污染问题。覃用宁等人^[51]针对朝鲜某冶炼厂的转炉吹炼管道尘和沸腾炉烟气洗水尘开发了热水浸出一浸出液活性炭脱色—浓缩结晶—洗涤干燥工艺,砷的浸出率可以达到 80% 以上。柏宏明^[52]针对锡冶炼过程的高砷烟尘采用水浸脱砷工艺,在浸出温度为 85℃、浸出时间为 1.5h、浸出液固质量比为 10:1 的优化实验条件下,高砷烟尘中砷的脱除率达到 93% 以上,而锡几乎全部被抑制在浸出渣中。蒋学先等人^[53]利用 As_2O_5 在水中的溶解度大于 As_2O_3 的溶解度的特点,采用 H_2O_2 将高砷锑烟尘中的砷氧化为五价然后用水浸出,实现了砷锑的有效分离,浸出渣中砷的含量可以降低至 4% 以下。

汤海波等人^[54]针对铅火法冶炼过程的高砷烟尘开展了酸性氧化浸出脱砷研究,实验结果表明,在 pH 值为 2.0、浸出温度为 80℃、浸出时间为 105min、液固比为 10:1 和 H_2O_2 用量每克烟灰为 1.75mg 的优化条件下,砷、锌浸出率分别达到 78.5% 和 85.42%。云南铜业集团有限公司^[55]采用硫酸浸出—电积脱铜—蒸发浓缩—冷却结晶脱锌—脱砷剂沉砷的工艺处理艾萨炉高砷烟尘,实现了艾萨炉高砷烟尘中铜、锌及砷等的综合回收利用。陈维平等人^[56]采用浓硫酸处理硫化砷渣,砷的脱除率可以达到 95% 以上。丘克强等人^[57]针对铜冶炼闪速炉烟尘开展了废酸氧化处理工艺,研究表明:通过氧化浸出,闪速炉烟尘中的砷脱除率可以达到 92% 以上。郭学益等人^[58]采用硝酸处理砷化镓工业废料,浸出液杂

质含量低,通过后续深加工制备高纯砷和高纯镓。李岚等人^[59]采用硫酸加压氧化浸出法处理硫化砷渣,加压氧浸将置换和氧化融合在一个反应过程中,既加快了浸出速率又提高了砷的浸出率。

郑雅杰等人^[60]针对硫化砷渣开展了氢氧化钠溶液选择性浸出脱砷的研究,研究表明,在 NaOH 用量为 7.2 倍 As_2S_3 物质的量、液固比为 6:1、浸出温度为 90℃ 和浸出时间为 2h 的条件下,砷的脱除率可以达到 95% 以上。刘湛等人^[61]针对高砷阳极泥开发了“碱浸脱砷—硫化钠沉砷—沉砷后液返回碱浸”的循环浸出脱砷工艺,高砷阳极泥中砷的脱除率可以达到 95% 以上。Liu 等人^[62]开发含砷次氧化锌混碱 ($\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$) 脱砷工艺,在最佳条件下,砷的脱除率可以达到 95.5% 以上。W. Tongamp 等^[63,64]采用 NaOH-NaHS 混合溶液对硫砷铜精矿进行预处理,研究表明,在最佳条件下砷的脱除率可以达到 99% 以上。张子岩等人^[65]针对含钴高砷铁渣开发了氢氧化钠选择性浸出脱砷工艺,在最优条件下砷的脱除率可以达到 95%,而钴和铁以氢氧化物的形式全部进入浸出渣中。易宇等人^[66]采用氢氧化钠-硫化钠体系处理脆硫铅铋矿火法冶炼烟尘,砷的浸出率可以达到 92% 以上,浸出渣中的砷含量低于 0.5%。

贵溪冶炼厂从日本引进了硫酸铜置换法^[67~70]用于处理硫化砷渣生产 As_2O_3 产品,实际运行表明该工艺处理效果较好,可以制备纯度达到 99% 以上的 As_2O_3 产品,但也存在流程复杂和铜消耗量大的缺点。董四禄^[71]和水志良等人^[72]采用常压硫酸高铁法处理硫化砷渣,均取得了较为理想的砷脱除率。

1.2.2.2 浸出液中砷的回收

杨天足等人^[73]采用冷却结晶法从铅阳极泥碱性浸出液中回收砷酸钠,砷酸钠结晶中砷含量为 18.71%,产品的纯度达到 96.7%。陈亚等人^[74]采用冷冻结晶法将铜熔炼白烟灰硫酸浸出渣碱性浸出液冷冻至 0~10℃ 得到砷酸钠产品。王玉棉等人^[75]采用浓缩结晶法对黑铜泥碱浸液进行处理得到砷酸钠产品。周红华等人^[76]采用氧化—过滤—浓缩结晶法对高砷高铋烟灰 $\text{Na}_2\text{S}-\text{NaOH}$ 混碱浸出液进行处理,分别得到铋酸钠和砷酸钠产品。

肖若珀等人^[77]采用“热水浸出—浸出液净化—活性炭脱色—浓缩结晶”处理含锡高砷烟尘成功制备纯度在 99% 以上的 As_2O_3 产品。张雷^[78]采用“水浸—溶液脱色—溶液真空蒸发— As_2O_3 晶体—晶体洗涤除杂—干燥包装”的方法生产 As_2O_3 产品纯度达到 99.05%。金哲男等人^[79]针对火法炼铋过程的砷碱渣开发了“热水浸出—氧化钙沉砷—硫酸溶解— SO_2 还原”的工艺制备出纯度达到 95% 以上的 As_2O_3 产品。王玉棉等人^[80]采用“酸性浸出—蒸发结晶分离 $\text{Cu}-\text{SO}_2$ 还原”的工艺处理黑铜泥成功制备得到硫酸铜和 As_2O_3 产品。

唐漠堂等人^[81,82]针对铜火法转炉烟尘及含砷烟尘开发了 CR 法工艺成功制备