2015年3月 March 2015

文章编号:1004-0609(2015)-03-0806-09



高砷烟尘氢氧化钠-硫化钠碱性浸出脱砷

易 宇,石 靖,田庆华,郭学益

(中南大学 冶金与环境学院,长沙 410083)

摘 要:采用氢氧化钠-硫化钠浸出体系对高砷烟尘进行脱砷研究,在氢氧化钠与高砷烟尘质量比为 0.5、硫化钠 与高砷烟尘的质量比为 0.2、液固质量比为 5:1、反应温度为 90 、反应时间为 2.0 h、搅拌速度为 400 r/min 条件 下,砷的浸出率为 89.64%,锑的浸出率为 10.11%,铅的浸出率为 1.16%,浸出渣中砷的含量为 0.89%。碱浸液采 用氧化-冷却结晶回收砷酸钠,结晶母液补加适量氢氧化钠和硫化钠返回浸出过程中循环利用,浸出渣可以直接 返回铅厂回收铅锑。整个脱砷工艺闭路循环,实现了高砷烟尘中砷与其他金属的有效分离。 关键词:高砷烟尘;碱性浸出;脱砷;湿法冶金

中图分类号:TF09 文献标志码:A

Arsenic removal from high-arsenic dust by NaOH-Na₂S alkaline leaching

YI Yu, SHI Jing, TIAN Qing-hua, GUO Xue-yi

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The high-arsenic dust is produced from the jamesonite in pyrometallurgical process, and contains large amount of valuable metals, such as lead, antimony and indium. Because of the complex composition and high content of arsenic in high-arsenic dust, the current main processing is stockpiling. Arsenic was leached from high-arsenic dust by sodium hydroxide and sodium sulfide mixed solution. The optimum conditions were determined as follows: alkali material ratio 0.5, ratio of sodium sulfide to high-arsenic dust 0.2, leaching temperature 90 , leaching time 2 h, liquid-to-solid ratio 5 and stirring speed 400r/min. Under these conditions, the leaching efficiencies of arsenic, antimony and lead are 89.64%, 10.11% and 1.16%, respectively, and the content of arsenic in leaching residue is 0.89%. The leaching residue can be returned to lead smelter for recycling lead and antimony. The leaching solution was treated by hydrogen peroxide oxidation and cooled to recover sodium arsenate. The filtrate was recycled with additional sodium hydroxide and sodium sulfide to alkaline leaching step. NaOH-Na₂S alkaline leaching process provides a simple and highly effective way for the removal of arsenic from high-arsenic dust.

Key words: high arsenic dust; alkaline leaching; arsenic removal; wet metallurgy

脆硫铅锑矿在火法冶炼过程中产生大量含砷量较 高的铅锑烟尘(以下简称高砷烟尘),含有大量的铅、 锑、铟等有价金属,具有较高的经济价值。由于高砷 烟尘成分复杂、砷含量较高,随着环保要求越来越严 格,处理回收此类烟尘越来越困难,目前,国内冶炼 厂大多将此类高砷烟尘进行堆存。一方面,高砷烟尘 中铅、锑、铟等元素含量都很高,堆存闲置将导致资源的极大浪费;另一方面,高砷烟尘在堆场存放时,由于雨水冲刷、浸溶、微生物作用等会促使砷渣溶解于水体,容易造成二次污染^[1-2]。含砷烟尘对环境的污染主要是随着雨水冲刷,烟尘中的可溶性砷盐、重金属离子被溶解,一部分随地表水移运造成污染,一部

基金项目:广西科技攻关计划资助项目(桂科攻 12300001-2)

收稿日期: 2014-05-28;修订日期: 2014-12-29

通信作者:郭学益,教授,博士;电话:0731-88877863;E-mail:xyguo@csu.edu.cn

分由于重力作用而下渗进入地下水层随水长距离迁移 扩散,造成含砷烟尘堆置区域内地下水、井水砷含量 升高,一部分则进入土体迁移、转化造成污染,使农 作物减产,农畜产品中含砷量升高,并通过食物链对 人体造成危害。砷污染对生态造成严重破坏,对环境 造成严重污染,对人群健康构成严重危害,对生命构 成严重威胁^[3]。因此,开展高砷烟尘脱砷研究,回收 高砷烟尘中的铅锑等有价金属,使高砷烟尘资源化, 降低高砷烟尘堆存量,对于治理和控制高砷烟尘污染 具有极其重要的意义。

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。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。根据含砷物料中砷的赋存 ·状态,处理方法可以分为直接焙烧挥发法^[4]、氧化焙 烧法[5]和还原焙烧法[6-7]。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,但亦存在脱砷率 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。湿法浸出脱砷主要是指使用合适的浸出剂 搅拌浸取含砷物料,使砷从固相转移进入浸出液中, 按照浸出剂的种类一般可以分为热水浸出^[8]、酸浸脱 砷^[9]和碱浸脱砷^[10];后续从浸出液中分离富集砷的方 法一般有蒸发浓缩结晶^[11]、石灰沉淀法^[12]、铁盐沉淀 法^[13]、硫化钠沉淀法^[14]和吸附法^[15]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[16],但亦 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。火法-湿法联合工艺[17]主要是指 采用纯碱/烧碱焙烧然后水浸脱砷,该生产工艺生产能 耗较高、纯碱/烧碱消耗量大、环境污染比较严重。因 此,如何简单、环保地解决高砷烟尘中砷与其他有价 金属的分离是当前亟待解决的问题。

本研究中所涉及的高砷烟尘成分复杂,高砷烟尘 中砷的分布比较分散,既有砷酸盐,又有砷的氧化物 和硫化物。因此,本文作者采用氢氧化钠-硫化钠浸 出体系对高砷烟尘进行选择性强化浸出脱砷,将铅锑 抑制在浸出渣中,浸出渣中砷含量低,可以直接返回 铅厂回收铅锑;同时,利用不同价态砷在高碱度溶液 中溶解度的差异,对碱浸液进行氧化-冷却结晶处理, 回收砷酸钠产品后的结晶母液可以返回高砷烟尘的浸 出,既利用了碱浸液中的游离碱,又避免了含砷废水的产生及后续处理,实现了闭路循环。

1 实验

1.1 原料

本研究所用高砷烟尘来自广西成源矿冶有限公司 铅冶炼厂铜浮渣鼓风炉熔炼过程产生的烟尘。因高砷 烟尘堆存过程中吸潮,水分含量较高,故将其于105 鼓风干燥24h,破碎至0.6mm,用自封袋密封包装, 备用。高砷烟尘的化学成分和XRD谱分别见表1和 图1。从表1可以看出;高砷烟尘成分比较复杂,含 量在1%以上的元素有铅、锑、砷、锡、锌、铜、铁 和硫,且砷含量比较高。从图1中可以看到4个物相, 分别为PbS、Pb₅(AsO₄)₃OH、Sb₂O₃和Pb₅O₈。

表1 高砷烟尘的化学成分

Table 1Chemical composition of high arsenic dust (massfraction, %)

As	Sb	Pb	Sn	Zn	Cu
6.86	9.55	49.13	2.8	2.4	1.1
Fe	S	Na	C	a	In
1.8	5.5	0.24	0.	29	0.26



图 1 高砷烟尘的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of high arsenic dust

采用化学物相分析法^[18]对高砷烟尘中砷的存在 形态进行了分析,采用沸水浸取氧化砷、柠檬酸浸取 砷酸锌、EDTA 浸取砷酸铅、氢氧化钠浸取硫化砷, 得到高砷烟尘中砷的各存在形态含量,其结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,高砷烟尘中砷主要以砷酸铅 和氧化砷的形式存在,部分以硫化砷和砷酸锌的形式 存在。 808

表 2 高砷烟尘中砷的化学物相分析结果

Table 2 Chemical phase analysis of arsenic in high arsenicdust (mass fraction, %)

Oxide phase	$Zn_3(AsO_4)_2$	$Pb_3(AsO_4)_2$	Sulfide phase	Others
26.75	3.34	59.34	8.20	2.37

1.2 实验原理

高砷烟尘中的砷酸铅、硫化砷和砷酸锌等难溶于 水的砷化合物,在碱性溶液中能转化成钠盐而较易溶 于热液中,砷的氧化物为酸性氧化物,微溶于水,但 易溶于碱中生成亚砷酸钠和砷酸钠;高砷烟尘中的硫 化铅不溶于氢氧化钠溶液,氧化铅可溶于氢氧化钠溶 液,但可通过加入硫化钠将其转化为硫化铅从而将铅 抑制在渣中;高砷烟尘中的三氧化二锑仅微溶于氢氧 化钠溶液。因此,采用氢氧化钠-硫化钠浸出体系可 以选择性地浸出高砷烟尘中的砷,而将铅锑等有价金 属抑制在浸出渣中,从而实现高砷烟尘中砷与铅锑的 有效分离。

高砷烟尘碱浸脱砷过程中可能发生的主要化学反 应如下所示:

 $Pb_{5}(AsO_{4})_{3}OH+5Na_{2}S=5PbS+3Na_{3}AsO_{4}+NaOH$ (1)

 $As_2O_3 + 2NaOH = 2NaAsO_2 + H_2O$ (2)

 $As_2O_5 + 6NaOH = 2Na_3AsO_4 + 3H_2O$ (3)

 $Pb_5O_8 + 8Na_2S + 8H_2O = 5PbS + 16NaOH + 3S$ (4)

通过查找相关化合物的 $\Delta_{f}G_{m}^{\Theta}$,计算得到各反应 式的 $\Delta_{r}G_{m}^{\Theta}$ 。式(1)~(4)的标准吉布斯自由能变化 $\Delta_{r}G_{m}^{\Theta}$ 分别为-333.99、-46.3、-282.3 和-769.08 kJ/mol。

根据等温方程 $\Delta_{\rm r}G^{\Theta}_{{\rm m}(T)} = -RT \ln K^{\Theta}_p$,式(1)~(4)的 平衡常数 K^{Θ}_p 分别为 3.51 × 10⁵⁸、1.31 × 10⁸、1.04 × 10⁵⁴ 和 6.38 × 10¹³⁴。由 $\Delta_{\rm r}G^{\Theta}_{{\rm m}}$ 和 K^{Θ}_p 的值可知反应(1)~(4) 在热力学上是可行的。

1.3 实验方法及工艺流程

称取一定量的高砷烟尘加入 500 mL 四口烧瓶中, 然后加入配置好的碱性浸出剂,将四口烧瓶置于已升 温至设定值的恒温水浴锅中,开启搅拌和冷却水,在 设定温度下搅拌浸出。浸出结束后趁热抽滤,用少量 水直接在漏斗内喷淋洗涤浸出渣,浸出渣干燥、称取 质量;浸出液和洗涤液合并、混合,记录体积,取适 量酸化、定容。向碱性浸出液中加入一定量的双氧水 进行氧化,然后冷却至室温进行结晶,结晶结束后过 滤、干燥,得到砷酸钠晶体;过滤后得到的结晶母液 中含有大量的游离氢氧化钠和少量的砷,将其返回高 砷烟尘的浸出,使砷得到回收,游离氢氧化钠得到循 环利用。其主要工艺流程如图2所示。



图 2 高砷烟尘碱性浸出工艺流程图

Fig. 2 Process chart for alkaline leaching of high arsenic dust

砷和锑含量使用 AFS-2202E 原子荧光光度计进 行分析,铅及其他元素含量使用 WFX-130B 原子吸收 分光光度计进行分析。砷的浸出率按渣计算,其他元 素的浸出率按溶液计算。

2 结果与讨论

2.1 碱料比对浸出率的影响

在高砷烟尘为 60 g、硫化钠用量为 10 g、反应温 度为 80 、反应时间为 2 h、液固质量比为 5:1、搅拌 速度为 400 r/min 的条件下,考察了碱料比对浸出过程 砷、锑、铅浸出率的影响,其结果如图 3 所示。



图 3 碱料比对浸出率的影响

Fig. 3 Effect of alkali material ratio on leaching efficiency

从图 3 可知, 砷浸出率随着碱料比的增加先增加 后减小,当碱料比小于 0.6 时,砷浸出率随着碱料比 的增加由 46.21%迅速增加至 89.26%;当碱料比达到 1.0 时, 砷浸出率降低至 76.62%。铅锑浸出率随着碱 料比的增加而逐渐增加,分别由 2.99%和 0.02%增加 至 20.49%和 6.52%。 渣率随着碱料比的增加首先由 88.67%降低至 77%, 然后增加至 82.17%。在实验过程 中,当碱料比达到 0.6 以后,在抽滤过程中,滤渣表 面开始出现白色结晶物,且随着碱料比的增加逐渐增 多,分析发现白色结晶的主要成分为砷酸钠;当碱料 比达到 1.0 以后,浸出液开始变得粘稠,浸出液的过 滤性能恶化。由文献[19-20]可知, As₂O₅在 NaOH 溶 液中的的溶解度随着 NaOH 浓度的增加而降低, 且随 着温度的降低而降低。因此,随着碱料比的增加,从 高砷烟尘中进入浸出液中的砷量逐渐增加,浸出液中 的砷浓度逐渐增加,砷浸出率随着碱料比的增加而增 加;在碱料比达到 0.6 以后,随着碱料比的进一步增 加,浸出液中的 NaOH 浓度增加,浸出液中 As()浓 度达到了饱和,且As()的溶解度逐渐降低,导致进 入浸出液中的砷量降低, 砷浸出率随着碱料比的增加 反而减小;因浸出液中砷的浓度基本上接近饱和,在 抽滤过程中因为温度的降低导致有砷酸钠结晶析出。 在确保较高的砷浸出率和较低的铅锑浸出率条件下, 同时兼顾浸出液的过滤性能,选择碱料比为 0.5 比较 合适。

2.2 硫化钠用量对浸出率的影响

在高砷烟尘为 60 g、碱料比为 0.5,反应温度为 80 、反应时间为 2 h、液固质量比为 5:1、搅拌速度 为 400 r/min 的条件下,考察了硫化钠用量对浸出过程 砷锑铅浸出率的影响,其结果如图 4 所示。



图 4 硫化钠用量对浸出率的影响

Fig. 4 Effect of Na₂S addition on leaching efficiency

从图 4 可知 , 砷浸出率随着硫化钠用量的增加而 增加,当硫化钠用量小于14g时,砷浸出率由76.48% 快速增加至 92.61%,这是由于随着硫化钠用量的增 加,浸出液中的可溶性铅逐渐转化为难溶的硫化铅沉 淀,促进砷酸铅溶解反应的向右进行;当硫化钠用量 增加到 14g时, 砷浸出率增加幅度逐渐降低, 砷的浸 出反应趋于平衡。铅浸出率随着硫化钠用量的增加而 降低;当硫化钠用量大于14g后,浸出液中的铅离子 基本上被沉淀完全,高砷烟尘中的铅基本上都被抑制 在浸出渣中;随着硫化钠用量的增加,铅浸出率由最 高值的 5.95%降低至 0.02%。锑浸出率随着硫化钠用 量的增加而增加,当硫化钠用量增加到10g以后,锑 浸出率增加的幅度越来越大,这是由于随着硫化钠用 量的增加,浸出液中的铅离子浓度逐渐降低,浸出液 中的硫化钠浓度逐渐增加,高砷烟尘中的氧化锑在高 浓度的硫化钠溶液中开始转化为可溶性的硫代锑酸 钠,导致锑的浸出率由 6.63%迅速增加至 24.01%。渣 率基本上没有变化。综合考虑,选择硫化钠用量为14 g 比较合适。

2.3 反应温度对浸出率的影响

在高砷烟尘为 60 g、碱料比为 0.5、硫化钠用量为 14 g、液固质量比为 5:1、反应时间为 2 h、搅拌速度 为 400 r/min 的条件下,考察了反应温度对浸出过程砷 锑铅浸出率的影响,其结果如图 5 所示。



图 5 反应温度对浸出率的影响



从图 5 可知,砷浸出率随着反应温度的增加而增 加,在 90 之前,砷浸出率由 58.48%快速增加至 92.11%,一方面,砷在氢氧化钠溶液中的溶解度随着 温度的增加而增加^[20];另一方面,砷酸铅的分解反应 是吸热反应,因此,随着反应温度的升高,反应平衡

向正方向移动,砷浸出率逐渐增加。在90 之后,砷 酸铅基本上分解完全,砷浸出率的增加趋于平缓。锑 浸出率随着反应温度的增加而增加,在60 之前,锑 浸出率在 8%左右波动;当反应温度从 60 提高至 90 时, 锑浸出率由 8.08%增加至 12.26%, 在 90 之后, 锑浸出率快速增加至 16.17%, 这个现象与三氧 化二锑转化为硫代锑酸钠的反应在高温更加容易进行 有关;硫化铅的沉淀属于吸热反应,因此,随着反应 温度的增加,铅的沉淀反应平衡向正方向移动,铅浸 出率逐渐降低,在90 之后,浸出液中的可溶性铅基 本上沉淀完全,铅浸出率由最高值的 3%降低至 0.09%。 渣率随着反应温度的增加而降低,并逐渐趋 于稳定。综合考虑,选择反应温度为90 比较合适。

2.4 反应时间对浸出率的影响

在高砷烟尘为 60 g、碱料比为 0.5、硫化钠用量为 14 g、液固质量比为 5:1、反应温度为 90 、搅拌速 度为 400 r/min 的条件下,考察了反应时间对浸出过程 砷锑铅浸出率的影响,其结果如图 6 所示。



Fig. 6 Effect of time on leaching efficiency

从图 6 可知, 砷浸出率随着反应时间的增加而增加, 在 2 h 以前, 砷浸出率随着反应时间的增加由 74.61%快速增加至 92.88%; 而在 2 h 以后, 砷浸出率 增加的幅度逐渐降低, 浸出反应趋于稳定。铅浸出率 随着反应时间的增加而降低, 浸出 2 h 之前, 铅浸出 率由 1.56%降低至 0.22%; 浸出 2 h 之后, 铅浸出率逐 渐降低至 0.01%。锑浸出率随着反应时间的增加先增 加后降低, 锑浸出率在1 h 时增加至 16.45%, 达到最 高值, 然后随着时间的增加, 锑浸出率缓慢降低至 15% 左右。锑浸出率在达到最高值反而降低, 这个可能是 由于以硫代锑酸钠形式进入浸出液的锑部分被空气氧 化成难溶于水的锑酸钠,而锑酸钠进入浸出渣中从而 导致锑浸出率的降低,优化实验中碱浸渣的 XRD 谱 中可以得到验证。在确保较高的砷浸出率和较低的铅 锑浸出率条件下,综合考虑能耗、产能等因素,反应 时间选择2h比较合适。

2.5 液固比对浸出率的影响

在高砷烟尘为 60 g、碱料比为 0.5、硫化钠用量为 14 g、反应时间为 2.0 h、反应温度为 90 、搅拌速度 为 400 r/min 的条件下,考察了液固质量比对浸出过程 砷锑铅浸出率的影响,其结果如图 7 所示。



Fig. 7 Effect of liquid-to-solid ratio on leaching efficiency

从图 7 可知, 砷浸出率随着液固比的增加先增加 然后趋于稳定,当液固比小于 5.0 时,砷浸出率由 85.43%快速增加至 91.25%; 当液固比大于 5.0 时, 砷 的浸出反应趋于平衡。锑浸出率随着液固比的增加而 降低;当液固比小于4.0时,锑浸出率由18.24%快速 降至 11.62%; 当液固比大于 4.0 时, 锑浸出率趋于稳 定。铅浸出率随着液固比的增加而缓慢增加,在液固 比为 7.0 时, 铅浸出率达到最高值(1.23%)。当碱料比 一定时,随着液固比的降低,浸出液中氢氧化钠的浓 度逐渐增加,由于As()在氢氧化钠溶液中的溶解度 随着碱浓度的增加而降低,使得浸出液中可容纳的砷 量逐渐降低;同时,随着液固比的降低,浸出体系的 黏度增加,液固分离过程中浸出渣夹带损失的砷量增 加。当硫化钠的用量一定时,随着液固比的增加,浸 出体系中硫化钠的浓度逐渐降低,导致三氧化二锑转 化为可溶性的硫代锑酸钠的转化率越来越低,甚至于 不能够转化;同时,浸出液中S²⁻离子的浓度降低不足 以抑制铅的浸出,促使浸出液中 Pb²⁺离子浓度逐渐增 加。从提高产能和降低能耗的角度,选择较低的液固 比是合适的;但液固比过低时,在固液分离过程中因 温度的降低容易导致砷酸钠结晶析出。综合考虑,液 固质量比选择 5.0 比较合适。

2.6 搅拌速度对浸出率的影响

在高砷烟尘为 60 g、碱料比为 0.5、硫化钠用量为 14 g、液固质量比为 5:1、反应温度为 90 、反应时 间度为 2.0 h 的条件下,考察了搅拌速度对浸出过程砷 锑铅浸出率的影响,其结果如图 8 所示。

从图 8 可知,砷浸出率随着搅拌速度的增加而缓 慢增加,当搅拌速度小于 350 r/min 时,砷浸出率由 91.74%增加 93.22%;当搅拌速度达到 350 r/min 之后, 砷浸出率在 93%左右波动,并趋于平衡。锑浸出率随 着搅拌速度的增加而逐渐降低,由 18.56%降低至 12.52%。铅基本上都被抑制在浸出渣中,铅浸出率趋 近于零。综合考虑,搅拌速度选择 400 r/min 比较合适。

2.7 优化实验

通过以上的系列实验研究,可得出高砷烟尘碱性 浸出的优化工艺条件:碱矿比为 0.5、硫化钠与高砷烟 尘质量比为 0.2、液固质量比为 5:1、反应温度为 90 、 反应时间度为 2.0 h、搅拌速为 400 r/min。在此优化工 艺条件进行了 3 次实验,其实验结果如表 3 和 4 所列。 碱浸渣的 XRD 谱如图 9 所示。

由表 3 和 4 可以看出,在优化实验条件下,砷的

表 3 优化实验结果

 Table 3
 Experiment results of optimal experiment







平均浸出率为 89.64%,碱性浸出渣中砷的平均含量为 0.89%;浸出液中锑、铅、锡、锌、铜、铁的平均含 量分别为 1.83、1.08、1.39、1.69、0.002 和 0.005 g/L, 锑、铅、锡、锌、铜、铁的平均浸出率分别为 10.11%、 1.16%、26.18%、35.82%、0.11%和 0.14%。从图 9 中 可以看到 3 个物相,分别为 PbS、Sb₂O₃和 NaSb(OH)₆。 对比高砷烟尘的 XRD 谱可以看出,在碱浸渣的 XRD 谱中, Pb₅(AsO₄)₃OH 和 Pb₅O₈ 两个物相的衍射峰消失 了,这个变化亦证实了实验原理中论述的 4 个反应, 说明在碱浸过程中砷酸铅被浸出,氧化铅转化为硫化

Experiment No.	Volume of		Concentra	tion in lead	Mass of leaching	Mass fraction of			
	solution/mL	Sb	Pb	Sn	Zn	Cu	Fe	residue/g	residue/%
1	330	1.827	1.136	1.313	1.575	0.002	0.005	47.45	0.924
2	305	1.846	1.122	1.452	1.675	0.003	0.005	48.59	0.891
3	315	1.816	0.976	1.407	1.641	0.002	0.004	48.18	0.847

表 4 优化实验中各元素的浸出率

 Table 4
 Leaching efficiencies of elements based on composition of leaching liquor

Experiment		Leaching efficiency/%									
No.	As	Sb	Pb	Sn	Zn	Cu	Fe				
1	89.35	10.52	1.27	25.79	36.09	0.1	0.15				
2	89.48	9.83	1.16	26.36	35.48	0.14	0.14				
3	90.08	9.98	1.04	26.38	35.90	0.1	0.12				
Average	89.64	10.11	1.16	26.18	35.82	0.11	0.14				

Leaching efficiency of As is based on composition of leaching residue.



图 9 碱浸渣的 XRD 谱

Fig. 9 XRD pattern of alkali leaching residue

铅;NaSb(OH)₆衍射峰的出现说明高砷烟尘中的Sb₂O₃ 在碱浸过程中有一部分转化为水合锑酸钠。

从优化实验结果可知:在高砷烟尘氢氧化钠-硫 化钠碱性浸出过程中,90%的砷进入到浸出液中,90% 的锑、99%的铅、74%的锡、64%的锌和几乎全部的铜、 铁进入了浸出渣中,从而实现了砷与其他金属高效分 离的目的;浸出渣的主要成分为 PbS,且砷含量较低, 可以直接返回铅厂的烧结工序处理。

2.8 碱浸液循环浸出实验

在高砷烟尘碱性浸出过程中,为了保证较高的砷 浸出率,加入的氢氧化钠数量远远高于理论消耗量, 经分析,碱浸液中氢氧化钠浓度在 80 g/L 左右。因此, 将碱浸液脱砷后返回高砷烟尘的浸出可以节约氢氧化 钠的使用量,同时避免废水的产生及排放。碱浸液中 的砷大部分以 As())形式存在,加入一定量的双氧水 将 As()氧化成 As(),然后冷却至室温进行结晶回 收浸出液中的砷,结晶母液返回高砷烟尘的浸出。

循环浸出实验过程:取 60 g 高砷烟尘,按照优化 实验条件进行浸出,浸出结束后趁热过滤,向碱浸液

表 6 高砷烟尘循环浸出实验结果

 Table 6
 Experiment results of circulation leaching of high-arsenic dust

中加入 3 mL 双氧水氧化 20 min, 然后冷却至室温结 晶 2 h,结晶结束后过滤,得到白色砷酸钠结晶和结晶 母液;按照优化实验条件,结晶母液补加适量氢氧化 钠和硫化钠返回高砷烟尘浸出。氧化结晶产物白色砷 酸钠结晶在 40 下低温烘干,其化学成分和 XRD 谱 分别如表 5 和图 10 所示。碱浸液返回 3 次,仍可得到 较好的脱砷效果,循环浸出实验结果如表 6 所示。

表 5 白色结晶的化学成分

 Table 5
 Compositions of white crystalline (mass fraction, %)

As	Sb	Sn	Pb	Zn
17.8	2.27	0.14	0.027	0.0085



图 10 白色结晶的 XRD 谱

Fig. 10 XRD pattern of white crystalline

从表 5 和图 10 可以看出:氧化-冷却结晶析出的 含砷化合物为 Na₃AsO₄·10H₂O,结晶的砷含量为 17.8%,稍低于 Na₃AsO₄·10H₂O 的理论砷含量 (19.31%),这个是由于在氧化结晶脱砷过程中,碱浸 液中的锑亦被氧化进入砷酸钠结晶中。

由表 6 可以看出,结晶母液返回高砷烟尘的碱性 浸出,对砷的浸出率影响不大,碱浸液返回 3 次后, 高砷烟尘中砷的浸出率仍能达到 90%左右;浸出液中

Experiment	Volume of	Leach solution/ $(g \cdot L^{-1})$					Mass of	Mass fraction of	Leaching	Crystalliz	ing rate/%
No.	leaching solution/mL	As	Sb	Sn	Pb	Zn	leaching residue/g	As in leaching residue/%	rate of As ¹⁾ /%	As ²⁾	Sb ²⁾
1	330	10.98	1.803	1.395	0.909	1.506	47.12	0.748	91.44	88.99	98.36
2	320	12.69	1.758	2.242	0.952	2.531	51.13	0.793	90.15	88.86	96.95
3	305	12.64	1.894	2.735	0.966	3.252	53.75	0.781	89.80	91.35	96.57
4	310	12.81	1.841	3.259	0.962	3.761	51.59	0.813	89.81	90.15	96.76

1) Based on residue; 2) Based on liquor.

锑和铅的浓度分别在 1.8 g/L 左右和 0.95 g/L 左右,锡 和锌的浓度分别由 1.40 g/L 和 1.51 g/L 逐渐增加至 3.26 g/L 和 3.76 g/L。在氧化结晶脱砷过程中,浸出液 中的砷、锑进入砷酸钠结晶中,碱浸液中砷的结晶率 可达到 90%左右,锑的结晶率可以达到 97 %左右;而 铅、锡和锌等金属元素则保留在结晶母液中。

随着碱浸液的返回浸出,体系中的锡、锌不断积 累,结晶母液中的锡和锌离子浓度逐渐增加,因此, 需要将锡、锌从体系中开路排出。在高碱度的溶液中, 锡可以采用 Ca(OH)₂ 沉淀法脱除,锌和铅可以采用 Na₂S 沉淀法脱除^[21]。实验表明,在第四次循环中,浸 出-氧化结晶母液中依次添加 2.5 倍理论量的 Ca(OH)₂ 和 1 倍理论量的 Na₂S,分别在 80 和室温下反应, 结晶母液中的锡、铅和锌可以分别脱除至 0.5、0.05 和 0.03 g/L。

3 结论

采用氢氧化钠-硫化钠混合液处理高砷烟尘。
 碱浸液采用氧化-冷却结晶回收砷酸钠,结晶母液返回高砷烟尘的浸出过程,实现了高砷烟尘中砷与其他有价金属的分离,该工艺过程无含砷有毒气体产生,整个脱砷工艺流程短且闭路循环,无废水产生及排放。

2) 通过考察高砷烟尘碱性浸出过程中各因素对 浸出过程的影响,确定了高砷烟尘碱性浸出脱砷的最 佳工艺条件:氢氧化钠与高砷烟尘质量比为 0.5、硫化 钠与高砷烟尘质量比为 0.2、液固质量比为 5:1、反应 温度为 90 、反应时间度为 2.0 h、搅拌速为 400 r/min。在此条件下,砷的浸出率为 89.64%,锑的浸出 率为 10.11%,铅的浸出率为 1.16%,浸出渣中砷的含 量为 0.89%,浸出渣可以直接返回铅厂回收铅锑。

3) 碱浸液采用氧化-冷却结晶回收砷酸钠,碱浸液中砷的结晶率可达到90%左右,锑的结晶率可以达到97%左右;结晶母液返回高砷烟尘的碱性浸出,对砷的浸出率影响不大,高砷烟尘中砷的浸出率仍能达到90%左右。多次循环浸出后,结晶母液中积累的锡、锌可以分别采用石灰沉淀和硫化钠沉淀脱除,以避免其对高砷烟尘浸出过程的影响。

REFERENCES

 [1] 李 玲,张国平,刘 虹,项 萌,魏晓飞.广西大厂多金属
 矿区河流中 Sb 和 As 的迁移及环境影响[J].环境科学研究, 2009,22(6):682-687. LI Ling, ZHANG Guo-ping, LIU Hong, XIANG Meng, WEI Xiao-fei. Antimony and arsenic migration and environmental impacts on river draining in the Dachang multi-metalliferous mine area in Guangxi, China[J]. Research of Environmental Sciences, 2009, 22(6): 682–687.

- [2] 胡 斌,姚金江,王智友,周坐东. 含砷烟灰脱砷现状[J]. 湖 南有色金属, 2013, 29(5): 41-44.
 HU Bin, YAO Jin-jiang, WANG Zhi-you, ZHOU Zuo-dong. The review of arsenic removal technologies of arsenic ashes[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2013, 29(5): 41-44.
- [3] 凌 敏, 刘起展. 砷所致表观遗传改变与致癌作用的研究进展[J]. 中国地方病学杂质, 2012, 31(1): 107-110.
 LING Min, LIU Qi-zhan. Arsenic due to epigenetic changes and carcinogenesis studies progress[J]. Chinese Journal of Endemiology, 2012, 31(1): 107-110.
- [4] 袁海滨. 高砷烟尘火法提取白砷实验及热力学研究[J]. 云南 冶金, 2011, 40(6): 27-34.
 YUAN Hai-bin. Thermodynamics research and experiment of white arsenic extraction from high arsenic fume by pyrometallurgy[J]. Yunan Metallurgy, 2011, 40(6): 27-34.
- [5] 姜 涛, 黄艳芳, 张元波, 韩桂洪, 李光辉, 郭宇峰. 含砷铁 精矿球团预氧化-弱还原焙烧过程中砷的挥发行为[J]. 中南 大学学报: 自然科学版, 2010, 41(1): 1-7. JIANG Tao, HUANG Yan-fang, ZHANG Yuan-bo, HAN Gui-hong, LI Guang-hui, GUO Yu-feng. Behavior of arsenic in arsenic-bearing iron concentrate pellets by preoxidizing-weak reduction roasting process [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2010, 41(1): 1-7.
- [6] 张淑会,吕庆,胡晓. 含砷铁矿石脱砷过程的热力学[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(7): 1705-1712.
 ZHANG Shu-hui, LÜ Qing, HU Xiao. Thermodynamics of arsenic removal from arsenic-bearing iron ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(7): 1705-1712.
- [7] 梁 勇,李亮星,廖春发,石玉臣.铜闪速炉烟灰焙烧脱砷研 究[J].有色金属:冶炼部分,2011(1):9-11.
 LIANG Yong, LI Liang-xing, LIAO Chun-fa, SHI Yu-chen.
 Study on de-arsenic from dust of flash smelting furnace[J].
 Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2011(1): 9-11.
- [8] 周晓源,郑子恩,李有刚.朝鲜平北冶炼厂湿法提砷工艺设计[J].有色金属,2003,55(3):62-64. ZHOU Xiao-yuan, ZHENG Zi-en, LI You-gang. Design of arsenic extraction with hydrometallurgical process for northern Pyongyang smelter in Korea[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(3): 62-64.
- [9] CHEN Ya, LIAO Ting, LI Gai-bian, CHEN Bai-zhen, SHI Xi-chang. Recovery of bismuth and arsenic from copper smelter flue dusts after copper and zinc extraction[J]. Minerals Engineering, 2012, 39: 23–28.
- [10] YU Guo-lin, ZHANG Ying, ZHENG Shi-li, ZOU Xing, WANG Xiao-hui, ZHANG Yi. Extraction of arsenic from arsenic-

containing cobalt and nickel slag and preparation of arsenicbearing compounds[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(10): 1918–1927.

- [11] PENG Ying-lin, ZHENG Ya-jie, ZHOU Wen-ke, CHEN Wen-mi. Separation and recovery of Cu and As during purification of copper electrolyte[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(9): 2268–2273.
- [12] LI Yu-hu, LIU Zhi-hong, LI Qi-hou, ZHAO Zhong-wei, LIU Zhi-yong, ZENG Li, LI Li. Removal of arsenic from arsenate complex contained in secondary zinc oxide[J]. Hydrometallurgy, 2011, 109: 237–244.
- [13] SULLIVAN C, TYRER M, CHEESEMAN, CHRISTOPHER R, GRAHM, NIGEL J D. Disposal of water treatment wastes containing arsenic—A review[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408: 1770–1778.
- [14] 蒋学先,何贵香,李旭光,陆 婧.高砷烟尘脱砷试验研究[J]. 湿法冶金,2010,29(3):99-202.
 JIANG Xue-xian, HE Gui-xiang, LI Xu-guang, LU Jing. Experimental research on dearsenization of high arsenic fume[J]. Hydrometallurgy of China, 2010, 29(3): 199-202.
- [15] MOHAN D, PITTMAN C U Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents: A critical review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142(1/2): 1–53.
- [16] 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.

- [17] 吴国元.高砷物料的 NaOH 焙烧脱砷工艺[J].中国有色金属 学报, 1998, 8(2): 451-453.
 WU Guo-yuan. Removing arsenic from the high arsenic material by NaOH roasting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(2): 451-453.
- [18] 冯树屏. 砷的分析化学[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1986: 178-180.
 FENG Shu-ping. Analytical chemistry of arsenic[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1986: 178-180.
- [19] URAZOV G G, LIPSHITS B M. The solubility isotherms of Na₂O-H₂O-As₂O₅ system at 75 [J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1960, 5(4): 950–952. (in Russian)
- [20] GUERIN H, MATTRAT P. Study on the alkaline arsenates of As₂O₅-Na₂O-H₂O system at 25 [J]. French Bulletin of Chemical Society, 1957, 2: 323-329. (in French)
- [21] 刘 清,赵由才,赵国栋. 氢氧化钠浸出-两步沉淀法制备铅 锌精矿新工艺[J]. 湿法冶金, 2010, 29(1): 32-36.
 LIU Qing, ZHAO You-cai, ZHAO Guo-dong. A novel process for preparation of zinc and lead concentrates by alkaline leaching and precipitation[J]. Hydrometallurgy of China, 2010, 29(1): 32-36.

(编辑 李艳红)