

砷钴矿真空蒸馏脱砷研究^①

曹明艳 戴永年

(昆明工学院真空冶金研究所, 昆明 650093)

司马忠志

(赣州钴冶炼厂, 赣州 341000)

摘 要

研究了砷钴矿真空蒸馏脱砷的可行性和规律性, 考查了温度、残压、时间、粒径等因素对砷挥发率的影响, 并进行了公斤级的扩大实验。实验表明: 真空蒸馏是对砷钴矿进行脱砷的有效方法。在适当的条件下砷挥发率达 89%~95%, 粗砷品位达 76wt.-%~97wt.-%。对粗砷进行真空重蒸馏, 可获得品位为 99.7wt.-% 的元素砷。

关键词: 真空蒸馏脱砷 砷钴矿 重蒸馏

从砷钴矿中提钴的方法, 大致可以分为两类: 方法一是用湿法流程处理砷钴精矿得到钴产品。由于所有的可溶性砷化物都是有毒的或剧毒的, 导致该法的劳动条件恶劣。方法二是采用火法-湿法联合流程, 即先用熔炼-焙烧方法使大部分的砷呈 As_2O_3 脱除, 继之用湿法除杂质和提取钴产品。此法的火法部分, 不论是电炉熔炼还是沸腾炉焙烧, 都产生大量含剧毒的 As_2O_3 炉气, 带来严重的环境污染。本文拟用真空蒸馏脱砷的方法来替代火法部分的电炉熔炼-沸腾炉焙烧的工艺流程, 获副产元素砷, 创造较好的经济效益。

1 理论分析

砷钴精矿的化学成分如表 1 所示。经 X 射线分析可知: 砷钴矿中的主要物相是钴、铁、镍的砷化物。对砷钴矿的组成进行合理成分的

估算可知: 总砷量中占 96% 的砷结合在钴、铁、镍的砷化物中。因此真空脱砷必须使钴、铁、镍的砷化物进行热分解, 析出元素砷。

表 1 砷钴矿的化学成分

组成	Co	As	Fe	Ni	S
wt.-%	9.96	56.91	7.24	2.10	0.98
组成	Ca	Mg	SiO ₂	Au	Ag
wt.-%	2.20	0.73	5.90	13g/t	88g/t

据文献^[1]: 对于任意一个二元合金系 A-B, 都可用其分离系数 β 值的大小来判断能否用真空蒸馏法将其组元分离。 β 值的表达式如下:

$$\beta = \frac{\gamma_A P_A^\circ}{\gamma_B P_B^\circ}$$

式中 γ_A 、 γ_B 表示组元 A、B 的活度系数, P_A° 、 P_B° 表示组元 A、B 纯态时的蒸气压。

据砷-铁和砷-镍二元系在 1150℃ 下的活度系数^[2], 可以计算出砷-铁、砷-镍二元系在

① 本文于 1993 年 3 月 13 日收到初稿

1 150 °C时的分离系数 $\beta \gg 1$, 因此可用真空蒸馏法分离砷-铁和砷-镍二元系。虽缺乏砷-钴二元系的活度系数值, 但根据钴与镍性质相近的特点可推断砷-钴系也可用真空蒸馏法分离。

钴、铁、镍的高砷化合物的热分解性质^[3]表明: 钴、铁、镍的高砷化合物在受热时, 从 125 °C 开始离解析出砷, 继续提高温度时, 钴、镍、铁砷化物继续离解为低砷的化合物及金属单质。

2 实验方法

实验在昆明工学院真空冶金研究所自制的小型真空电阻炉上进行, 炉身尺寸为 $\phi 175 \text{ mm} \times 275 \text{ mm}$, 功率为 3 kW。采用石墨坩埚盛料, 石墨的挥发在实验的温度下可忽略不计, 因而不影响冷凝砷和残留物的成分。石墨坩埚内径 3.2 cm, 每次盛料 20 g。用铂-铑热电偶置于坩埚底部测量, 真空获得设备为 2X-4 型机械泵, 真空测量由麦氏真空计和 U 型压力计组成。

3 实验结果及讨论

3.1 蒸馏温度对砷挥发率的影响

实验的基本条件为: 残压 6.67~9.93 Pa, 物料粒度为 0.45~0.90 mm, 物料量为 20g, 时间为 20 min。从图 1 的砷挥发率-温度曲线可看出: 随着温度的升高, 砷的挥发率增加, 尤以 950 °C 前增加较快。因此为有效地脱砷, 提高蒸馏温度到 950 °C 以上是必要的。然而并非温度越高越好, 因为本研究的目的不在于最大限度地脱砷, 而在于改造现有的火法脱砷工艺, 因此必须考虑后续浸出流程对焙砂含砷的要求来确定适宜的蒸馏温度。由于浸出过程要求焙砂含砷 6%~8% 对提高浸出率较为有利, 因此蒸馏温度不宜高于 1 200 °C。

实验观察到, 在蒸馏温度到达 1 100 °C 之前, 残留物保持散料状态; 1 100 °C 后残留物中开始出现熔融状态; 1 200 °C 时残留物完全

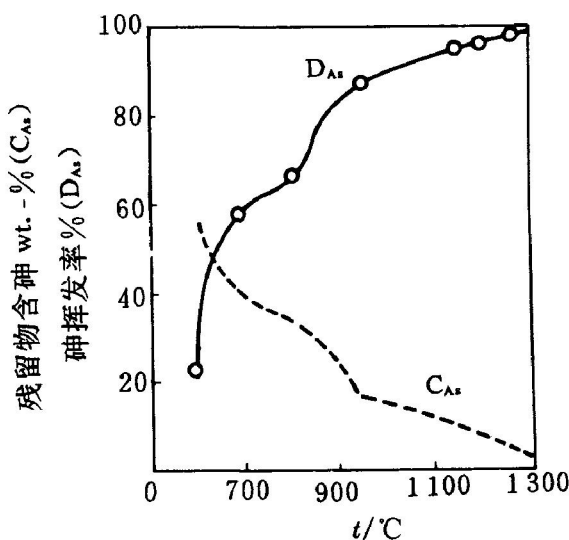


图 1 温度对砷挥发率的影响

熔化成为合金相和渣相, 两相可分开。

3.2 残压对砷挥发率的影响

实验的基本条件为: 温度为 1 100 °C, 物料粒径为 2.0~2.5 mm, 料重 20 g, 时间为 40 min。实验表明: 减小真空室内的残压能使砷挥发率增大。当残压减小到 6.67 Pa 时, 变化近缓, 再继续降低压强, 不能改变砷的挥发率说明此时系统已接近临界压强状态^[1]。此时的蒸发速率不受环境压强变化的影响而达到了最大值。可见, 真空蒸馏砷钴矿时残压不应低于 6.67 Pa, 过低的残压对砷的挥发已无意义, 反而增加设备费用和运转维持费。

3.3 蒸馏时间对砷挥发率的影响

实验的基本条件为: 温度为 1 100 °C, 粒径为 2.0~2.5 mm, 料重 20 g, 残压为 6.67~9.93 Pa。砷的挥发率随时间的增加而增大, 但变化幅度较小。说明蒸馏时间对砷挥发率的影响不如温度和压力的影响大, 尤其是蒸馏时间至 40 min 之后, 再延长时间难以继续提高砷的挥发率。

3.4 粒径对砷挥发率的影响

实验的基本条件为: 温度为 1 100 °C, 残压为 6.67~9.93 Pa, 时间为 20 min, 料重 20 g。图 2 表示了砷挥发率与物料粒径的关系: 当

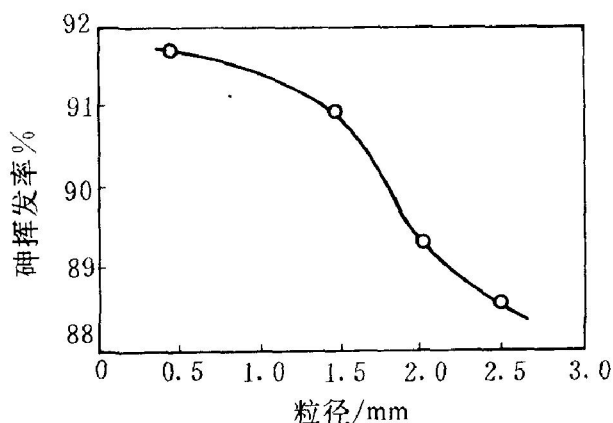


图2 粒径-砷挥发率曲线

物料的粒径较小时, 砷的挥发率较大。曲线在粒径为 1.5 mm 处有一转折, 在 1.5 mm 以上时砷挥发率随粒径减小而增大的影响较显著。因此为有利于砷的挥发, 物料的粒径小于 1.5 mm 较佳。但实验又证明: 物料的粒径也不应低于 0.5 mm, 否则会因颗粒间隙太小、重量轻, 在升温过程中因砷化物分解放出大量砷蒸气, 在穿过料层时引起较严重的喷溅, 使物料喷出坩埚外, 造成较大误差, 甚至使试验无法进行。较合适的物料粒度为 1.0 mm 左右。在大设备上用大的蒸发盘取代小坩埚盛料, 可较好解决物料喷溅问题。

综上所述, 真空蒸馏砷钴矿脱砷的小型实验的较佳条件是: 温度 950~1200 °C, 时间 40 min, 残压为 6.67~26.67 Pa, 粒径 0.5~1.5 mm, 在此条件下砷的挥发率可达 89%~95%, 残留物含砷为 9.90 wt.-%~18 wt.-%, 一次冷凝物(粗砷)的品位可达 76 wt.-%~97 wt.-%, 砷的回收率为 70%~80%。

3.5 三公斤级实验

实验在本研究所自制的数十公斤级真空炉上进行。加料量三公斤, 蒸馏温度 1100 °C, 残压 666.7~1333 Pa, 蒸馏时间为 4 h。实验所得冷凝物粗砷的品位是 84.44 wt.-%, 砷在冷凝物中的回收率为 74.2%。残留物分为渣相和合金相。渣相由造渣物质组成, 含砷、钴都很低, 含 As<1wt.-%, 含 Co 0.54 wt.-%, 渣相

可堆存待处理。合金相是金属和低价金属砷化物的熔体, 它富集了有价金属钴和贵金属金、银等, 待进行下一步处理。三公斤级实验和小试验的结果都证明真空蒸馏砷钴矿脱砷是可行的。

3.6 真空重蒸馏实验

经过一次真空蒸馏获得的冷凝物粗砷的品位一般在 85 wt.-%左右。为获得适于商品销售的工业砷产品, 还须对粗砷进行真空重蒸馏, 不但可以获得高品位的二次冷凝物 As, 同时又回收了因喷溅而进入粗砷中的少量 Co 等有价金属。

真空重蒸馏试验在同一小型真空炉上进行, 蒸馏温度 550 °C, 残压 5.33-6.67 Pa, 得到二次冷凝物含 As 99.7 wt.-%, 杂质总和≤0.3 wt.-%, 砷的回收率为 76.5%左右, 可见二次蒸馏可获得元素砷。

4 真空蒸馏出料方式的比较和流程选择

前述实验结果表明: 因蒸馏温度不同而使残留物呈散料和熔体料两种状态, 由此决定了两种不同的出料方式和相应流程。此外, 经过真空蒸馏的残留物中, 金属以单质和砷化物形态存在, 而钴冶炼的浸出过程要求焙砂中的金属呈易溶于酸的氧化物如 CaO, Fe₂O₄ 等存在, 因此须将真空蒸馏后的残留物进行氧化焙烧。

综合考虑砷挥发率、残留物含砷等要求, 可以确定适宜的真空蒸馏温度为 950~1200 °C。在 950~1100 °C 时, 出散料。因散料中含渣分, 须经选矿、弃渣后进行氧化焙烧。在蒸馏温度为 1100 °C~1200 °C 时出熔体料, 其中渣相和合金相可分开, 仅对合金相进行氧化焙烧。图 3 说明了在出熔体料方式下用真空蒸馏法改进现有电炉熔炼-沸腾炉焙烧脱砷的工艺流程; 在出散料方式下的真空蒸馏法工艺流程与之基本一致, 其差别仅在于以下几点: (1) 真空蒸馏温度为 950~1050 °C; (2) 散料残留物

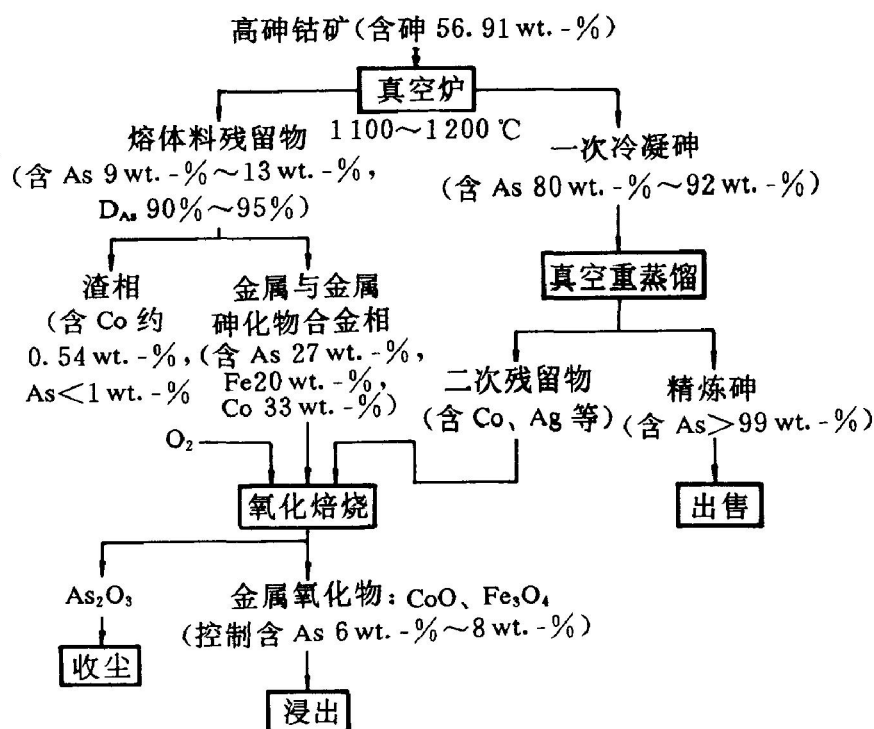


图3 出熔体料的建议流程

中含 As 14 wt.-% ~ 18 wt.-%, D_{As} 为 87% ~ 90%, 一次冷凝砷含 As 85 wt.-% ~ 92 wt.-%; (3) 只有从散料残留物中通过选矿、弃渣所得的冰钴才进行氧化焙烧。

以上两种工艺流程的产品是相同的, 厂方可根据具体条件进行选择。

5 结论

采用真空蒸馏砷钴矿脱砷的方法改进现有火法流程是可行的。因蒸馏温度不同而出料方

式不同: 950 °C ~ 1 050 °C 出固体散料; 1 100 °C ~ 1 200 °C 出熔体料。真空重蒸馏可获得元素砷, 品位为 99.7%

参考文献

- 1 戴永年, 赵 忠. 真空冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1988.
- 2 日野光久等. 日本矿业会志, 1980(8)96(1110): 553-558.
- 3 乐颂光等. 钴冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1987.