

有色金属冶炼中含砷物料的除砷技术研究现状

陈娟 谢刚 赵德平

(昆明冶金研究院;昆明理工大学 昆明 650031)

摘要 综述了砷对冶金、环境以及人类的危害,阐述了冶金工业中含砷物料的除砷技术的发展现状,介绍了各种技术的原理、应用,分析了各种技术的优缺点,展望了除砷技术的发展方向。

关键词 砷;含砷物料;除砷技术;研究现状

中图分类号:O652.6 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2014)04-0000-00

Research Status of Dearsenization Technology in Materials Containing Arsenic in Non-ferrous Metal Smelting Process

CHEN Juan, XIE Gang, ZHAO Deping

(Kunming Metallurgical Research Institute; Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650031, China)

Abstract The hazard of arsenic to metallurgy, environment and human was reviewed in this paper. The development status of dearsenization technology in materials containing arsenic in metallurgical industry and their principle and application were summarized. The advantages and disadvantages of this technology were also analyzed. Potential areas of future development of dearsenization technology were discussed.

Keywords arsenic; dearsenization technology; research status

0 前言

砷及部分砷化物是剧毒物质,在自然界中砷大多是与有色金属矿共生或伴生,进而随精矿进入冶炼厂。在冶金过程中,砷不同程度地以硫化物、氧化物、砷酸盐以及亚砷酸盐等形态进入废气、废水、废渣或产品中,会给烟尘、废渣处理以及金属萃取、电解等工序造成一系列工艺问题和环境问题,也会影响产品质量、危害人的身体健康。因此在大部分金属冶炼工艺中,物料的砷含量是必须要考虑的一项重要指标,物料的脱砷工艺是冶金科研人员所关注的一项重要课题。现将目前冶金工业中的常见脱砷方法进行综述,以供研究者参考。

1 浮选脱砷

实际生产中,在不影响目标金属浮选技术指标

的情况下,应首先在选矿阶段进行最大程度地脱砷操作,减少精矿物料的含砷量。研究表明,选择性捕收剂和高效抑制剂的应用是解决含砷物料分离的有效途径。

目前应用较多的含砷矿物所用捕收剂主要有三大类:巯基阴离子型捕收剂、硫代酯类捕收剂和氨基羧酸类捕收剂。抑制剂方面应用较多的可分为无机抑制剂和有机抑制剂两大类,无机抑制剂通常包括 Na_2SO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_2S 等。与无机抑制剂不同,由于有机抑制剂能进行分子设计而具有更强的抑制功能,且安全环保,同时一些研究表明,采用有机抑制剂与无机抑制剂混合使用的方式,可以起到协同作用,提高分选效果^[1]。

向辉^[2]通过选择以石灰、硫酸锌为主并辅以硫代硫酸钠、水玻璃的组合抑制剂,控制矿浆pH值为9的浮选使砷得到有效抑制,获得良好的选别指标。

丁雪^[3]采用 sth 抑制剂、sk 浮选剂对含砷铜矿进行了浮选除砷研究,在使铜精矿含砷量达到要求的同时也提高了铜的回收率。李成秀^[4]采用粗磨-混合浮选-铜精矿再磨-铜砷(硫)分离的流程对高砷硫化铜矿进行了浮选研究,采用有机抑制剂使铜、砷分离,可使铜精矿含砷量达到产品要求。

2 火法脱砷

火法脱砷因其工艺成熟,适应性强,流程简单,操作简便等优点广泛被多数冶炼厂采用,但也存在脱砷率低,环境污染严重的缺点。火法焙烧的脱砷率主要与焙烧气氛、时间和温度有关,根据焙烧气氛,可以分为以下几种焙烧方式。

2.1 氯化焙烧脱砷

氯化焙烧^[5]是在一定温度条件下,用氯化剂将矿物原料中的目的组分转为氯化物,氯化物以气相或凝聚相存在,以使目的组分分离富集的工艺过程。但目前氯化脱砷仅限理论研究,未见相关工业应用的报道,仍需进一步深入研究。

2.2 氧化焙烧脱砷

氧化焙烧脱砷是利用三氧化二砷是一种低沸点氧化物的特殊性质,通过高温使砷化物挥发脱除的一种方法。彭梦珑^[6]、章孟杰^[7]分别对高砷金精矿和硫铁矿进行了脱砷研究,分别得出了较为适宜的工艺条件,证明温度分别在 650 °C 和 850 °C 以上时都可以得到较好的脱砷效果,脱砷率大于 95%。

2.3 还原焙烧脱砷

金属冶炼过程中的高温,容易使砷转化成不挥发的 $n\text{MO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ (M 代表金属离子) 等物质,影响脱砷效果。还原焙烧脱砷是在还原气氛下,让还原剂与矿石中存在的五价砷发生还原反应,防止焙烧时 As_2O_3 的氧化,有利于矿石中砷的脱除

杨大锦等^[8]对高砷红土矿进行脱砷试验研究,通过配入 2%~3% 的焦粉或 $P_{\text{CO}} = (5 \sim 10) \times 10^3$ Pa 提供的还原性的条件,在焙烧温度 1 100~1 150 °C,焙烧时间 20~30 min,所得焙砂含砷 < 0.05%,脱砷率 > 98%。彭建蓉等^[9]采用回转管式炉对云南某高砷硫化金精矿进行了弱还原气氛焙烧脱砷试验研究,结果表明:在弱还原性气氛(入炉煤气含 CO_2 浓度 17%~18%)中,焙烧温度 650~700 °C,焙烧时间 30~40 min,焙砂含砷可降至 0.2% 以下。

2.4 其它火法脱砷方法

从以上资料可以看出,比较有利于砷脱出的气氛条件是弱氧化气氛或者还原气氛。除此之外,还

有其它的一些火法脱砷法,例如直接熔炼法、真空脱砷法和造渣脱砷法^[10-11]。

2.4.1 直接熔炼法

直接熔炼法是在不添加氧化剂、还原剂的情况下直接利用高温熔炼分解挥发脱出砷的方法。程慧如^[12]通过对高砷铜精矿进行直接熔炼开发研究得出以下结论:因为脱砷保硫过程是在高温熔体内进行的,而熔体表面气氛对其影响作用不大,所以得出的直接熔炼的最佳工艺条件是熔炼时间 2 h,熔炼温度 1 100 °C。

2.4.2 真空脱砷法

真空脱砷法^[13]是利用砷黄铁矿在真空条件下热分解时形成的产物——砷具有较大的蒸汽压而挥发的特点来进行脱砷的一种方法,真空脱砷具有不消耗化学试剂,环境保护好等优点。但实际上,在工业实践中,很难达到要求的真空状态,工业化过程中难度较大。

朱云^[14]用真空挥发脱砷,试验表明真空度过高或过低均对脱砷不利,适合的体系压强在 200~5 000 Pa;脱砷率随着温度的升高而提高,适合的温度在 1 100 °C 附近;矿石粒度越细脱砷率越高,砷的脱除率为 95.61%。

2.4.3 造渣脱砷法

造渣脱砷是金属熔炼阶段脱砷的主要手段之一,通过加入碱金属氧化物或氢氧化物等与砷进行造渣反应,以固体形式脱去砷。丁伟安等人^[15]报道了高砷硫化铜精矿的冶炼工艺,在传统竖式电阻炉内,在熔炼温度 1 200 °C、鼓风氧浓度 35% 的条件下,采用纯度 99% 的二氧化硅或氧化钙做溶剂来进行造渣反应,进行脱砷,取得了良好效果。

3 湿法脱砷

湿法脱砷相对于火法脱砷来说不产生粉尘,优化了生产环境,有利于环保,但处理过程复杂,回收利用有价元素困难,成本相对较高。湿法脱砷主要考虑固液比、浸泡时间、浸泡温度以及浸泡液浓度等因素。湿法脱砷根据浸泡液的分类又可以分为酸浸脱砷和碱浸脱砷,除此之外,湿法脱砷还有电解法脱砷、离子交换法脱砷以及溶剂萃取法脱砷等方法。

3.1 酸浸脱砷

酸浸脱砷是指通过使用盐酸、硫酸、硝酸等溶剂浸泡含砷物料,使固体物料中的砷以砷酸或亚砷酸的形式进入溶液,然后通过固液分离而达到脱出固体物料中的砷,达到脱砷的目的。张荣良^[16]报道在

温度 80 °C,液固比 5 : 1 的条件下,用硫酸溶液(148.80 g/L)浸取含砷(5.49%)的铜冶炼闪速炉烟尘 2 h,并且往每升溶液中每分钟通入空气 360 mL,其脱砷率可达到 92%。覃用宁等^[17]报道在温度 95 °C,液固比 12 : 1 的条件下,用硫酸溶液(40 g/L)浸泡高达 25%的砷的转炉吹炼管道烟尘 60 min,有良好的脱砷效果,脱砷率高达 97%。

3.2 碱浸脱砷

碱浸脱砷^[18]是指在常压或高压下,用碱液浸泡含砷矿石,使砷与碱发生反应,砷以砷酸盐的形式进入浸出液,通过固液分离而使砷脱除的方法。

夏光祥等^[19]通过氨浸法预处理含雌黄、雄黄的含砷难浸金矿的研究,提出了在 85 °C 及 200 kPa 压力下,用 5%~7% 氨水溶液浸泡含砷难浸金矿石,并在其中加入硫磺,用铜离子作催化剂,催化氧化雌黄、雄黄及毒砂的新型工艺,取得满意的效果。

刘志宏等^[20]采用 Na₂S-NaOH 混合碱浸出工艺对高砷次氧化锌进行脱砷处理,确定了混合碱浸脱砷的最佳条件为:浸出温度 30 °C,浸出时间 3 h, $C_{[\text{NaOH}]} = 35 \text{ g/L}$, $m_{(\text{液})}/m_{(\text{固})} = 4.3$, $m_{(\text{Na}_2\text{S})}/m_{(\text{NaOH})} = 0.49$,砷脱除率达 95.5%。

3.3 电解法脱砷

电解法脱砷是指电解槽内通过控制主要影响因素使砷与金属离子共同在阴极析出而达到脱砷目的的方法,其影响因素主要有:脱砷槽进出液的金属离子浓度、砷离子浓度以及两者的比例,还有溶液的循环量和循环方式、溶液的温度以及相对应的电流强度。目前国内采用的主要有不溶阳极电积法、周期反向电流电积法、间断脱砷电积法、极限电流密度电积法以及连续脱砷电积法(即诱导法脱砷技术)^[21]。电解法存在脱砷效率低,耗电量大等缺点。

华宏全^[22]通过对铜电解液脱砷过程的研究、试验和实践,分析了并联循环连续电积脱砷法,其中给出了部分参考值如下:铜离子浓度控制在 1.5~6.5 g/L,溶液的铜砷浓度的比值一般控制在 $C_{\text{Cu}} : C_{\text{As}} = (1.7 \sim 3.0) : 1$,溶液加温至 60~65 °C。

3.4 离子交换法

离子交换法脱砷是指利用砷在电解液中主要以砷酸根阴离子形态存在的特点,采用阴离子交换树脂进行脱砷的方法。离子交换法是一种新技术,但由于其工艺复杂、成本高、处理量少及难以回收有用金属等缺点难以实现企业化。Suzuki 等^[23]利用单斜晶的水合氧化锆填充多孔树脂进行离子交换脱砷,可使砷的浓度降低到工业排放标准。胡觉天

等^[24]合成了一种螯合交换树脂柱,对 As(III) 离子具有高效选择性吸附,用 NaOH 溶液(5%)作洗脱液洗涤树脂,可以完全回收 As(III),而且树脂还可以再生利用。

3.5 溶剂萃取法

溶剂萃取法是指采用有机萃取剂将砷从溶液中萃取出来达到分离的目的。最常用的有机萃取剂^[25]有 TBP(磷酸三丁酯),TOPO(三辛基膦氧化物),以及醇类(2-乙基乙醇)等,其中 TBP 用得最广泛,溶液中的砷以 $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形态进入有机相,然后用水从有机相中洗出。不同的萃取剂对不同价态的砷的萃取效果不一样,TBP 对五价砷有比较好的萃取效果,而 2-乙基乙醇对三价砷的萃取效果比较好,所以为了达到更好的萃取效果也可以采用混合萃取剂。

此外在溶剂萃取法中,为了提高砷的萃取效率,一般用煤油作稀释剂并且添加乳胶抑制剂。用煤油作稀释剂是因为有机萃取剂的粘度比较大,添加乳胶抑制剂是为了防止在有机相与水相界面之间形成乳化层。

溶剂萃取法反应速度快,效率高,但易残存少量有机物,同时由于有机物的挥发会使操作环境变差。李坚^[26]等在室温条件下,用 50%~60% 的 TBP 做萃取剂,煤油做稀释剂,蒸馏水做反萃剂来除去铜电解液中的砷,取得良好的效果。

4 火法-湿法联合工艺

火法-湿法联合工艺可以优势互补达到更好的脱砷效果,该联合工艺的优点有两点:一是解决了焙烧过程中产生的粉尘污染,二是能有效分离砷与有价金属。其实验原理为焙烧过程中挥发的砷和 NaOH 结合生成砷酸钠,在随后的水浸过程中进入水溶液,达到脱砷的目的,有价金属的品位得到提高,且 Na_3AsO_4 可用其它方法提取加以利用。

吴国元^[27]研究了 NaOH 焙烧-水浸脱砷工艺处理高砷物料,其具体条件为温度在 650~700 °C,物料和氢氧化钠的质量比为 1.08 : 1.1,添加 1% 左右的添加剂,浸出渣中砷低于 1.0%。

5 生物脱砷

生物脱砷是采用合适的微生物将含砷硫化矿转化为可溶性的硫酸、硫酸盐和砷酸盐等。目前有报道的菌种有 HQ-0211 嗜热菌^[28]、氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌及氧化铁铁杆菌^[29]等。与其它脱砷

方式相比,生物脱砷工艺更为环保和经济,但生物脱砷受矿物、环境、微生物群落、工艺因素等多种因素的影响。

崔日成等人^[30]在研究高砷金矿的微生物预氧化研究过程中,发现影响微生物氧化预处理能力的主要有以下几种因素:

(1)生物学因素:耐砷菌种的生长特点、活性、生物酶溶液中各种离子等;

(2)矿物学因素:金矿中金的赋存状态、矿石矿物组成及结构类型、化学成分等;

(3)工艺因素:矿石粒度、矿浆浓度、表面活性剂、充氧量等;

(4)设备因素:反应器结构等。

毛在砂等^[31]利用微生物对含砷金精矿进行了预处理氧化脱砷实验,使用了中度嗜热的氧化硫硫杆菌(*Thiobacillus thiooxidans*)和中度嗜热氧化铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)配成的混合菌液对含砷物料进行预处理,严格控制工艺条件,可以在4 d左右使脱砷率高于80%,能在脱砷实验中达到既能脱砷、又提高脱砷率的目的。该法具有设备简单、试剂消耗少、环境友好等优点,但是也存在着周期过长的缺点。

6 结语

每种除砷技术都有自己的优缺点,不同的含砷物料要采取不同的除砷技术。浮选脱砷可以在选矿阶段在不影响目标金属浮选技术指标的情况下,将砷以脉石的形式最大程度地除去,尽量减少精矿物料里的砷含量。火法脱砷被大多冶炼厂广泛采用,具有工艺成熟,适应性强,流程简单,操作简便等优点,但也存在脱砷率低,环境污染严重的缺点。湿法脱砷相对于火法脱砷来说不产生粉尘,优化了生产环境,有利于环保,但处理过程复杂,回收利用有价元素困难,成本相对较高。火法-湿法联合工艺可以将火法脱砷和湿法脱砷的优势互补达到更好的脱砷效果。生物脱砷与其它脱砷方式相比更为环保和经济,将成为最有发展前途的处理方法,但其尚属起步阶段,仍需进一步研究和改进。

参考文献

[1] 李玉虎. 有色冶金含砷烟尘中砷的脱出与固化[D]. 长沙:中南大学,2011.
[2] 向辉. 高砷多金属矿精矿脱砷及综合回收选矿工艺研究[J]. 湖南有色金属,2001(5):10-12.

[3] 丁雪. 铜精矿降砷及提高选矿指标的试验研究[J]. 有色金属:选矿部分,2002(6):15-18.
[4] 李成秀. 某高砷锡石硫化铜矿粗粒浮选工艺研究[J]. 有色金属:选矿部分,2005(3):9-12.
[5] 胡晓,吕庆,张淑会. 含砷铁矿石脱砷研究现状[J]. 钢铁研究,2010(8):47-51.
[6] 彭梦珑. 高砷金精矿焙烧脱砷脱硫工艺试验研究[J]. 湖南有色金属,2000(1):17-19.
[7] 章孟杰. 高砷硫铁矿制酸除砷工艺设计[J]. 化学工程与装备,2012(9):66-68.
[8] 杨大锦,左以专,彭建蓉. 高砷红土矿焙烧脱砷试验研究[J]. 有色金属:冶炼部分,2001(3):2-7.
[9] 彭建蓉,杨刘祥,杨大锦. 高砷硫化金精矿脱砷试验研究[J]. 云南冶金,1998(6):19-24.
[10] 梁勇,李亮星,廖春发,等. 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.
[11] 吴俊升,陆跃华,周杨雾,等. 高砷铅阳极泥水蒸气焙烧脱砷实验研究[J]. 贵金属,2003(12):26-31.
[12] 程惠如. 高砷铜精矿脱砷工艺研究[J]. 湖南有色金属,1993(11):345-350.
[13] 熊大民,陈玉明,王勋业. 金矿石焙烧脱砷新技术试验研究[J]. 黄金,2001(9):29-31.
[14] 朱云. 钼镍矿直接脱砷[J]. 中国钼业,2011(6):5-7.
[15] 丁伟安,赵旺盛,霍镜荣. 高砷硫化铜精矿冶炼工艺研究[J]. 稀有金属,1997(9):336-339.
[16] Zhang Rong-liang, Qiu Ke-qiang, Xie Yong-jin, et al. Treatment process of dust from flash smelting furnace at copper smelter by oxidative leaching and dearsenifying process from leaching solution[J]. Central South University: Natural Science, 2006, 37(1): 73-78.
[17] 覃用宁,黎光旺,何辉. 含砷烟尘湿法提取白砷新工艺[J]. 云南冶金,2003(3):37-40.
[18] 蔡练兵,刘维,柴立元. 高砷铅阳极泥预脱砷研究[J]. 矿冶工程,2007(12):44-47.
[19] 夏光祥,石伟,涂桃枝,等. 氨浸法预处理含砷难浸金矿石的应用研究[J]. 黄金,1996(10):28-33.
[20] 刘志宏,张鹏,李玉虎,等. 高砷次氧化锌混合碱浸出脱砷试验研究[J]. 湿法冶金,2009(12):229-232.
[21] 陈白珍,仇勇海,梅显芝. 电积法脱砷脱铜的现状与进展[J]. 有色金属:冶炼部分,1998(6):29-31.
[22] 华宏全. 并联循环连续电积脱砷法在云铜的应用[J]. 有色金属:冶炼部分,2010(5):18-20.
[23] Suzuki T M, Bomani J O, Matsunaga H, et al. Removal of As(III) and As(V) by a porous spherical resin loaded with monoel in ichydrous zirconium oxide[J]. Chemistry Letters, 1997(1): 119-125.
[24] Hu Jue-tian, Zeng Guang-ming. Study on selective adsorption removal and recovery of As in waste solution contation As with chelationg resin contatinong mercapto groups[J]. Hunan University, 1998(6): 25-28.
[25] 魏昶,姜琪,罗天骄,等. 重有色金属冶炼中砷的脱除与

- 回收[J]. 有色金属, 2003(3):46-50.
- [26] 李坚,段一新,彭大龙. 用溶剂萃取除去铜电解液中砷的研究[J]. 有色矿业, 1998(2):32-37.
- [27] Wu Guo-yuan. The arsenic removal process of high arsenic materials by NaOH roasting[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998(9):451-453.
- [28] Yang Hong-ying, Gong En-pu, Zi Jian-wei, et al. Experimental investigation on gold recovery from high-As concentration through bio-oxidation/cyanidation with thermophilic bacteria[J]. Northeastern University, Natural Science, 2006(4):426-428.
- [29] 叶国华,童雄,张杰. 含砷矿石的除砷研究进展[J]. 金属矿山, 2006(8):212-217.
- [30] Cui Ri-cheng, Yang Hong-ying, Zhang Gu-ping, et al. Bacterial oxidation of arsenopyrite high arsenic gold concentrate[J]. Chemical Technology, 2008(12):3090-3094.
- [31] 毛在砂,李希明,柯家骏,等. 微生物脱砷预处理难冶金砷金矿提金的研究[J]. 化工冶金, 1996(8):200-204.