

硫化砷矿合理利用的湿法氧化新工艺^{*}

寇建军,朱昌洛

(中国地质科学院成都矿产综合利用研究所,四川 成都 610041)

摘要:西藏昌都高纯硫化砷矿采用碱溶、常压低温氧化的工艺进行了试验研究。选取了符合当地实际的氧化剂,确定了氧化时间、氧化温度、催化剂用量等技术参数,结果表明砷在碱中溶解几近完全,硫磺产率可达65%~75%,为硫化砷矿和滤饼的加工,提供了新的方案。

关键词:硫化砷;湿法氧化;砷酸钠

中图分类号:TF111.3 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2001)03-0026-04

1 前 言

西藏昌都地区勘探查明一小型高纯硫化砷矿藏,该矿约90%为雌黄矿、10%为雄黄矿,单一硫化砷矿物含量高达97.81%,是少见的可露采富砷矿藏。砷的硫化物在水中溶解度极小,毒性较微;而砷的氧化物及砷酸盐则是剧毒物质。因此,对硫化砷矿的开发和利用工艺方案的选择是国内冶金及化工专家关注的焦点。

以硫化砷矿为原料(包括工厂矿山用硫

化钠处理含砷废水所产黄渣),氧化制取三氧化二砷的工艺,其工艺原理和设备多种多样,依其技术特点,主要可分为两大类。其一是火法冶炼工艺,将含砷物料经氧化焙烧、还原焙烧、真空焙烧,砷以砷蒸气升华而与其他物料分离,砷蒸气二次氧化为三氧化二砷在弯曲而长的管道里冷却,最后用布袋及电收尘收集为产品。其二是湿法冶炼工艺,含砷物料经酸、碱、盐处理后,砷被制成砷酸(盐)与原料分离,砷酸用二氧化硫还原为亚砷酸,并浓缩、冷却结晶出三氧化二砷。硫化砷的火法

^{*} 原地矿部“百名跨世纪人才培养计划”资助项目

收稿日期:2000-11-05

作者简介:寇建军(1960—),男,中国地质科学院成都矿产综合利用研究所副所长,研究员,主要从事金属及贵金属矿湿法提取冶金工作

冶炼工艺,工艺成熟、流程短、成本低,现市售白砷大都是从伴生于重金属矿中的砷经火法工艺加工的成品,但火法工艺产品纯度低,空气污染严重,是难以克服的缺点。现在,人们的环境意识日益加强,绿色化工、绿色矿冶已受专家学者倍加重视,硫化砷矿的深度加工工艺采用湿法氧化,才是它的根本出路。

表 1 硫化砷矿多项分析结果/%

As	S	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Au *	Ag *
60.67	37.14	0.07	0.059	0.76	0.012	0.71	0.13	2.17

* 单位 g/t。

中主元素砷和硫占 97.81%,主要杂质由不足 1%的 Fe₂O₃ 和不足 1%的 SiO₂ 组成。

2.2 试验方法

西藏自治区地处我国西南一隅,平均海拔高达 3~5km,工业基础十分薄弱,工业辅料大都从内地购运。根据硫化砷矿中硫和砷都是低价位,具有还原性的特性,结合当地化工原料供应情况,拟采用空气作为氧化剂,当地土碱作为溶浸剂,对硫化砷矿进行湿法氧化,工艺流程如图 1 所示。从流程图可见,该工艺无废水排放,辅料可就近解决。

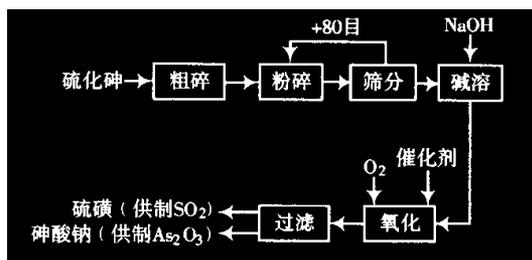


图 1 硫化砷矿湿法氧化原则流程

3 工艺原理

3.1 碱溶工艺

硫化砷矿是酸性物质,易溶于 NaOH、Na₂CO₃、NH₃·H₂O 等碱性溶剂中。碱溶是在加热溶液至 70~80℃ 的条件下,恒温搅拌至固相完全溶解的过程。亮黄色的雌黄矿比雄黄矿更易于溶解,耗时约 0.5h,桔红色的

2 试验

2.1 试验样品

试样采集于西藏昌都硫化砷矿区。经岩矿鉴定,硫化砷矿由两个单一矿种组成,90%是亮黄色的雌黄矿,10%是桔红色的雄黄矿,矿样多项分析结果见表 1。从表 1 可见,矿样

雄黄矿,呈片状缓慢溶解于碱中,耗时约 2.0h。试样溶解后,不进行固液分离,直接进入氧化工序。主要发生如下溶解反应:



氢氧化钠用量越接近理论量,硫化砷矿溶解速度越快。溶解产物中还生成 NaH₂AsO₃、Na₂HAsO₃,所以在碱用量不足时,硫化砷矿仍可溶解。

3.2 氧化工艺

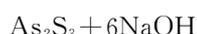
在碱性介质中,低价的硫和砷都是强还原剂。因此,可选用的氧化剂很多,如双氧水、硫酸高铁、高锰酸钾等。选取空气作氧化剂,有利于降低产品的加工成本,减少固液分离工序,缩短工艺流程。氧气在溶液中溶解量很少,氧化过程加入催化剂,主要起载氧作用。氧化过程发生主要反应如下:



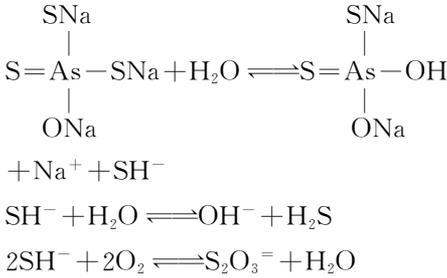
总反应: $\text{Na}_3\text{AsS}_3 + 3/2\text{O}_2 \rightleftharpoons$



当碱度和温度低时,产生下列副反应:



当溶液温度过高时,产生下列副反应:



4 试验结果与分析

4.1 氧化温度试验

氧化过程在水浴锅中的钢槽内进行。钢槽是自制设备, 体积为 $\Phi 11.6 \times 16\text{cm}$, 搅拌机转速达 2980r/min, 搅拌轴上安置一只布满了 $\Phi 8\text{mm}$ 孔的套桶。试验基本条件: $\text{As}_2\text{S}_3 40.0\text{g}$, $\text{NaOH} 15.0 + 15.0\text{g}$, 时间 8h, 催化剂 0.4g, 温度试验结果见表 2。氧化温度是氧化过程控制因素之一, 氧化温度过高或过低, 副反应加剧, 硫磺产率下降, 氧化温度维持在 30~35℃ 为宜。氧化过程为放热过程, 因此, 生产上的氧化设备应有在冬季保温, 夏季散热的功能。

表 2 氧化温度试验结果

温度/℃	常温	25~35	35~45	50~60
溶液体积/ml	860	960	1000	850
溶液含 As/g · L ⁻¹	27.60	32.14	24.12	31.32
As 浸出率/%	98.88	101.40	103.30	100.50
硫磺量/g	8.80	12.00	11.70	11.80
含 S 量/%	79.65	81.38	84.57	79.01
硫磺产率/%	46.41	68.63	65.61	61.73

4.2 氧化时间试验

从氧化原理可知, 溶解的氧并非直接与硫或硫代砷酸盐发生氧化还原反应, 而是先把 As^{3+} 氧化为 As^{5+} , As^{5+} 与硫代亚砷酸钠作用, 生成一硫代砷酸钠, 后者进行自氧化还原反应而析出硫磺。此外, 氧化过程还受空气中氧溶解的动力学因素的影响。因此, 硫磺的产生比较缓慢, 氧化过程受氧化时间的影响非常明显。表 3 列出了时间对氧化反应的影响试验数据。显然, 氧化时间不能少于 10h。

氧化时间短, 反应不完全, 硫磺产率低; 氧化时间延长, 硫磺产率增加有限, 能源浪费大。

表 3 氧化时间试验结果

时间/h	8	9	10	11	12
溶液体积/ml	780	800	980	850	950
溶液含 As/g · L ⁻¹	29.24	29.20	24.56	28.36	24.27
硫磺浸出率/%	97.65	97.38	99.18	99.33	98.72
硫磺产量/g	9.0	12.6	11.10	11.86	11.90
含 S 量/%	84.13	77.93	84.67	79.21	79.05
硫磺产率/%	50.13	65.01	66.68	63.24	62.28

4.3 催化剂用量试验

催化剂是有机物, 其氧化态呈红色。在氧化过程中, 催化剂氧化溶液中的 As^{3+} , 同时溶液中溶解的氧会氧化催化剂。催化剂主要起载氧作用。催化剂用量大, 有利于加速硫的氧化反应。如果催化剂用量过多, 达到 0.5~1g/L, 催化剂容易被氧化成聚合物而失去载氧的功能。在氧化温度控制在 30~35℃, 氧化时间 10h 条件下, 催化剂最佳用量为 0.4g/L。图 2 是催化剂用量与硫磺产率关系曲线。可见, 不加催化剂, 鼓入空气氧化砷碱液, 硫磺无法产出; 在催化剂最佳用量条件下, 硫磺产率仅 75% 左右。

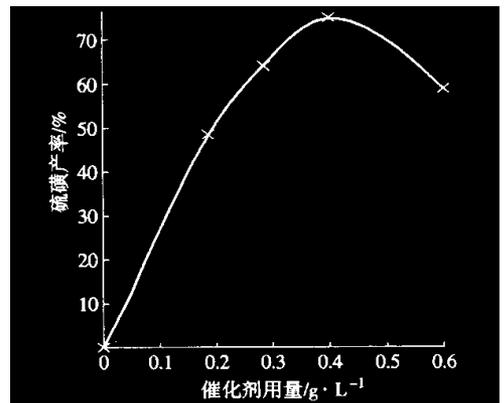


图 2 催化剂用量与硫磺产率的关系

4.4 再生碱试验

产品砷酸钠经石灰乳苛化, 使碱再生。再生碱含砷含硫, 多次循环使用, 部份杂质离子逐渐富集, 有必要进一步考察其对硫氧化的影响。图 3 是再生碱溶解硫化砷矿对硫磺产

率影响的关系曲线,可见,再生碱循环使用,对硫磺产率影响小,数据具有重现性。工业生产中,若再生碱多次使用而含硫代硫酸盐太高,可采用开路方案,用酸中和再生碱液,砷以 As_2S_3 沉积,余液检测合格后排放。黄渣视为原矿,返回碱溶工序。

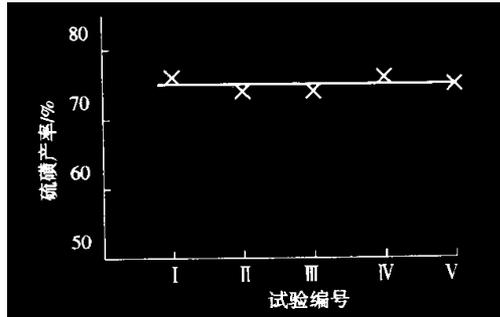


图 3 使用再生碱与硫磺产率的关系

5 结 语

在常压低温条件下,用碱溶解硫化砷矿,砷的溶解几近完全,硫磺产率可达 65%~75%,达到硫化砷矿湿法氧化目的。经计算,硫磺产量能满足焙烧产生还原剂 SO_2 之用。

整个工艺,氧化剂就地取材,碱再生循环使用,硫磺可制还原剂,外购辅料少,产品加工成本低,是符合当地实际的可行工艺。

碱溶空气氧化新工艺的开发,将使硫化砷矿及黄渣的深加工完全采用湿法工艺。从流程图上可看出,产品砷酸钠供制三氧化二砷之用,同时苛化再生碱液;半成品硫磺供工艺本身需要,制二氧化硫作还原剂。整个工艺流程中,没有含 As_2O_3 和 SO_2 的废气排放,从而彻底解决了火法工艺难以处理的大气污染问题。本工艺的开发,将使硫化砷矿的深加工,实现绿色化工、绿色矿冶、安全生产成为可能。

[参 考 文 献]

- 1 金哲男,等. 处理炼锑砷碱渣的新工艺[J]. 有色金属(冶炼部分),1999(5)
- 2 毛麒麟. 低品位雄黄矿的综合利用[J]. 矿产综合利用,1995(1)
- 3 李岚,等. 加压氧化浸出处理硫化砷渣[J]. 矿冶,1998(4)
- 4 欧阳辉,等. 贵溪冶炼厂亚砷酸工艺综述[J]. 有色金属(冶炼部分),1999(4)

A New Technology of Aqueous Oxidation for Rational Utilization of Arsenic Sulfide Ore

KOU Jian-jun, ZHU Chang-luo

(Chengdu Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: A new technology of alkaline digestion, atmospheric oxidation for Changdu high-purity arsenic sulfide ore in Tibet was tested. The technological parameters such as oxidation temperature, catalyst dosage, etc. were optimized. Experimental results indicated that digestion of arsenic in the alkaline solution is almost complete, the sulfur yield of 65%~75% is achieved. A new scheme for processing of arsenic cake from arsenic sulfide ore is suggested.

Key words: Arsenic sulfide ore; Aqueous oxidation; Sodium arsenate