



As₂O₃ 湿法提取工艺进展

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:介绍了湿法提取 As₂O₃ 的不同工艺路线及主要工艺参数,并分析了各工艺的特点。指出加压氧化和碱浸-空气氧化是比较有应用前景的 As₂O₃ 提取工艺。

关键词:As₂O₃;湿法冶金;工艺

中图分类号:TF111.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2002)01-0026-06

1 前 言

As₂O₃ 俗称白砷,是提取元素砷的原料,在医药、防腐、制革、制乳白色玻璃、军工等方面亦有广泛用途。As₂O₃ 又称砷霜,是剧毒物质,污染环境并有致癌作用,也会毒化硫酸生产中的触媒。为此,经济发达国家 As₂O₃ 生产量逐年减少,转为从发展中国家进口^[1]。砷伴生于贵金属金银矿产中,与铜、铅、锌、钨、钼、汞等重金属共生,随这些金属的精矿进入冶炼厂。近年来,砷污染已引起世人关注,污染环境并有致癌作用,也会毒化硫酸生产中的触媒。为此,经济发达国家 As₂O₃ 生产量逐年减少,转为从发展中国家进口^[1]。砷伴生于贵金属金银矿产中,与铜、铅、锌、钨、钼、汞等重金属共生,随这些金属的精矿进入冶炼厂。近年来,砷污染已引起世人关注。

参考文献:

1 蔡长金编.分散元素矿物鉴定表[M].北京:地质出版社,1997.

- 2 卜国基.西秦岭寒武系金矿床中铟的富集及其意义[J].广西地质,2000,13(1):37~40.
- 3 王靖芳,杨斌.二(2-乙己基)磷酸萃取铟的研究[J].黄金科学技术,1998,6(1):24~25.

Mineral Phase Analysis of Indium-containing Residue

TANG Ai-dong

(Central South University, Changsha, Hunan, China)

Abstract: Indium content and its existing-form in residues are determined by microscope mineral phase and ISP analysis. The results indicate that indium mainly exists in the zinc-containing residues, and its content reaches up to 0.55%, so it will be of greater value to comprehensive utilization.

Key words: Indium; Residue; Microscope analysis

收稿日期:2001-08-17

基金项目:原地矿部“百名跨世纪人才培养计划”资助项目

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。

表 1 重金属精矿含砷限量/%

铜精矿*	铅精矿*	锌精矿	钨精矿	钼精矿	锡精矿	锑精矿	钴硫精矿	铋精矿*	金精矿
0.3~0.5	0.3~0.5	0.20 ~0.50	0.06 ~0.20	0.01 ~0.22	0.3~4.0	0.2~0.6	0.04 ~0.10	0.5~3.0	0.30 ~0.40

* 砷限量可协议。

注,各国制定了严格的环境保护条例,对金属精矿都有含砷限量要求(如表 1)^[2],目的是从源头治理砷的污染,限制污染面。但据资料报道^[3],我国每年随精矿进入冶炼厂的砷高达 1 万 t 以上。因此,综合利用含砷精矿,化害为利,是各国专家关注的课题。

市售 As₂O₃,大多是有色金属冶炼过程中的附带产品,如墨西哥加工多金属矿副产砷霜,德国加工钴镍矿时副产砷霜等,都属于火法工艺产品。火法冶炼的原理相同,都是利用高温条件下 As₂O₃ 的升华性能,使砷脱离原物料,然后引入管道中冷却,通过布袋收集或电收尘收集为产品。本文重点阐述从不同含砷原料湿法制取 As₂O₃ 的工艺技术进展概况。

2 粗 As₂O₃ 的湿法提纯

广西来宾冶炼厂^[4]以本厂锡精矿焙烧产出的含砷烟尘为原料,采用水浸烟尘、沉淀脱杂替代原离子交换脱杂的工艺,选用以碳铵为主的 1 号添加剂,以 As₂S₃ 为主的 2 号添加剂,以 BaCO₃ 为主的 3 号添加剂,进行了规模为 100g/批的小试和 300g/批的扩试以及每罐投入烟尘 200~250kg 的工业生产,取得小试产白砷白度 84.5~91.8、含 As₂O₃99.62%~99.84%;扩试产白砷白度 79.2~91.2、含 As₂O₃99.17%~99.64%;工业生产产白砷含 As₂O₃98.50%~99.81%的良好指标。

该厂所用烟尘化学成分为(%):As 57.66、Sn0.77、Pb0.23、Zn0.10、Sb0.39、Fe1.54、SO₄²⁻6.98、S⁰微量。砷的浸出率仅 95%,据分析与砷生成水不溶物有关,虽然生产流程基本贯通,产品质量、产量趋于稳定,

但由于 As₂O₃ 在水中溶解度不大,以蒸发浓缩的方法从水溶液中提砷还有待进一步解决能耗大、成本高的问题。其试验采用的原则流程如图 1 所示。

水口山矿务局研究所^[5]以水口山造钼捕金焙烧冶炼所产冷电尘为原料,采用氧化酸溶-还原流程(方案 I)和热水浸出流程(方案 II)进行对比试验。冷电尘的化学组成如下(%):Pb1.47、Zn0.2、Cu0.16、Fe0.26、SiO₂0.1、CaO0.084、S3.13、As 总 63.43、As(III)56.92。流程见图 2、图 3,试验结果见表 2。

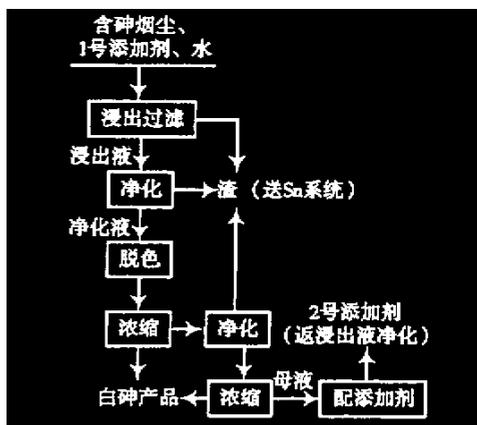


图 1 含砷烟尘制取白砷原则流程

氧化酸溶-还原流程特点是砷浸出率大于 99%,渣率小于 2%,渣含 Pb 大于 50%,渣可返回铅系统。但本流程成本高,仅氧化剂就要花费 1000 元/tAs₂O₃ 以上,工艺过程复杂,还原时间长,设备需要防腐。

热水浸出流程特点是渣含砷高,需返回处理。一段砷浸出率 88%,二段砷浸出率为 90%。As₂O₃ 直收率较低,仅 73.62%~75.45%。但热水浸出设备不需防腐,生产不消耗化学试剂,经济效益较好。

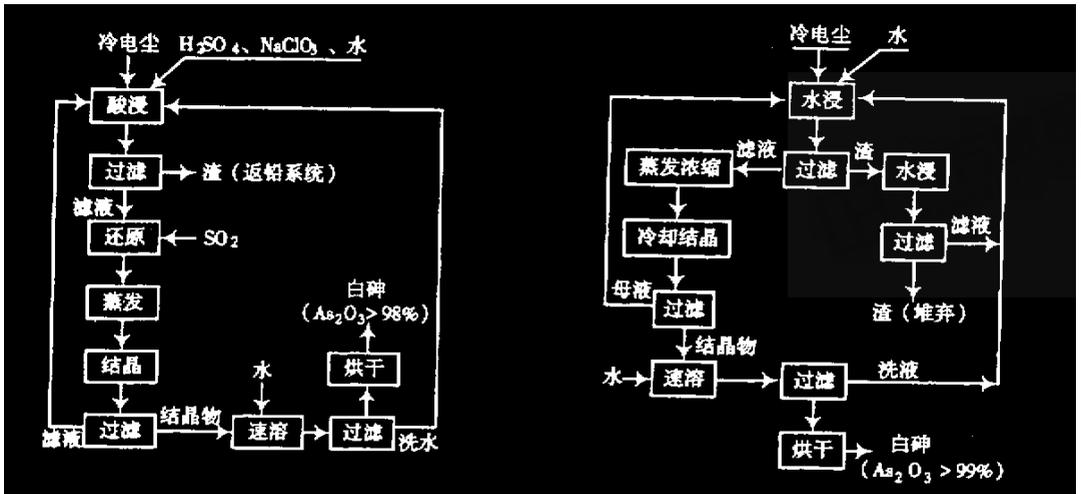


图 2 氧化酸溶-还原工艺流程

图 3 热水浸出工艺流程

表 2 从冷电尘中制取 As₂O₃ 试验结果

条 件	试料量 /g	As 含量 /g	浸出渣		母 液		As ₂ O ₃		结晶 温度 /C	As 直收率 /%
			数量 /g	品位 /%	数量 /ml	浓度 /g·L ⁻¹	数量 /g	砷含量 /%		
方案 I	302.25	191.72	26.10	34.34	2600	22.18	176.50	73.79	20	67.93
	302.25	191.72	26.70	39.96	1925	12.35	205.70	73.78	5	79.16
	298.43	189.28	25.20	30.19	2040	18.64	192.40	75.44	10	76.69
方案 II	201.88	128.00	28.40	48.78	1060	17.89	126.90	74.26	5	73.62
	201.88	128.00	28.20	48.49	880	17.17	128.40	75.21	5	75.45

3 以硫化砷为原料湿法制取 As₂O₃

3.1 贵溪冶炼厂提 As₂O₃ 工艺^[6]

贵溪冶炼厂为处理烟气制酸产生的砷滤饼,引进日本住友矿山公司的湿法处理砷滤饼工艺,生产纯度 99.5% 以上的 As₂O₃。其砷滤饼化学组成如下(%) : Cu7、H₂SO₄9、总 As25、H₂O60。日本住友矿山公司处理砷滤饼原则流程如图 4 所示。该工艺主要由置换、氧化、还原、产品干燥包装,铜浸出和系统环保六个工序组成。其核心部份是置换工序和氧化工序。将铜浸出液与砷滤饼进行化浆,加热到 70℃,硫酸铜和 As₂S₃ 发生置换反应,As 以亚砷酸的形式溶解出来,Cu 以硫化铜

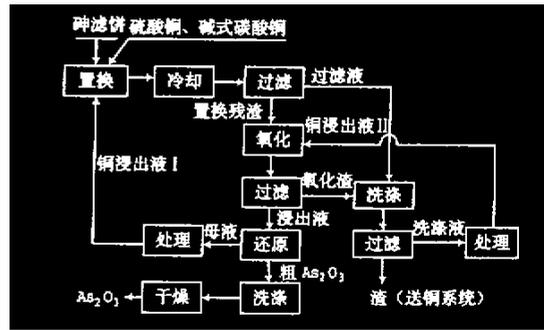
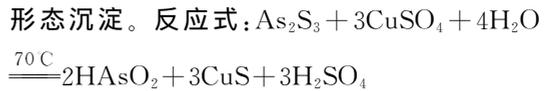


图 4 住友矿山公司处理砷滤饼原则流程

亚砷酸经冷却析出三氧化二砷,冷却后的浆液经过滤,固相为置换残渣,液相为置换终液,大部分用于洗涤氧化浸出残渣,其余作

为废酸排往硫酸车间处理。

在氧化工序中,将置换残渣与铜浸出液Ⅱ化浆,加热到 70℃后通入空气使置换残渣中溶解度较小的 As³⁺ 氧化为溶解度大的 As⁵⁺, Cu²⁺ 在反应过程中作催化剂。反应式:

$$2\text{HAsO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4$$

反应结束后浆液经压滤机过滤,液相为氧化浸出液,经净化、还原,浓缩得产品 As₂O₃;固相为氧化浸出残渣,经置换终液和产品洗涤液洗涤后,再次进行固液分离,固相为氧化洗涤残渣,其成分为(%) :Cu43、As5、Bi1.7、Sb0.24,返回铜冶炼系统。

该流程最大优点是操作简便、环保指标易于达到、有效地解决了砷滤饼涨库的问题,产品质量稳定,纯度在 99.5% 以上。

该流程的不足也十分明显。从砷滤饼制得最终产品两次使用铜浸出液,两次生成 As₂O₃,工艺流程长。每生产 1t As₂O₃ 要消耗 2t 铜粉,加工费为 1 万元,耗电 6000kWh,产品直接成本超过 1.5 万元/t,而销价不到 8000 元。生产数据表明,该工艺每处理 1t 砷滤饼,产出 1.2t 氧化洗涤残渣,产出渣量大于原料量是重大缺陷。此外,氧化残渣含水 50%,进入系统易结块,严重影响闪速炉的正常运行,砷回收率低,50% 以上的砷在冶炼和制酸系统内循环,是该流程的第三大弊端。

3.2 硫酸高铁处理硫化砷渣^[7]

采用硫酸高铁作氧化剂,把硫氧化为单质硫磺,把砷氧化为五价砷酸,过滤残渣得浸出液用 SO₂ 还原,并将还原后液冷冻到 -25℃,实现亚铁与 As₂O₃ 分离,在温度为 80℃,pH=3.5~4.0 的反应条件下,用氯酸钠把二价铁氧化成三价铁,三价铁水解为针铁矿(FeOOH)沉淀与母液分离,用硫酸溶解 FeOOH,可得再生液硫酸高铁。该工艺流程(见图 5)尚未工业化生产,据报道已进入半工业试验,整个流程复杂,主要包括两段浸出、一段还原、过滤结晶、净化、沉铁和酸溶工序。浸出过程发生以下主要氧化反应:

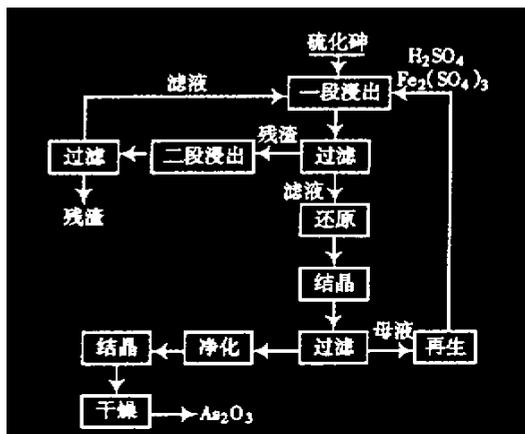
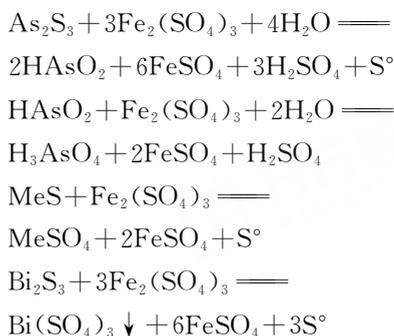


图 5 硫酸高铁氧化浸出工艺原则流程

硫酸高铁氧化硫化砷渣的工艺优点是:浸出液中的铁可用氯酸钠氧化而再生,循环使用;可制得合格的供出口的产品 As₂O₃,硫可综合利用制取化工原料硫磺。

硫酸高铁氧化浸出工艺的不足也十分明显。其一是消耗昂贵的氧化试剂,成本较高;其二是夹带于硫化砷饼中的金属走向分散,不能集中加以处理;其三是产品与母液亚铁盐的分离条件苛刻,动力消耗大。

综上所述,硫酸高铁氧化浸出工艺可行,流程畅通,产品质量稳定,但生产成本可能较高,难以与现行火法产品为主导的市场竞争。

3.3 碱浸出空气氧化法处理硫化砷^[8]

中国地质科学院成都矿产综合利用研究所对西南某地高纯度雌黄矿进行了湿法氧化试验,依据当地化工原料的供应条件,选择当地盛产的土碱作为浸出剂,以价廉易得的空气作氧化剂,加入适量催化剂,把砷氧化为砷

酸钠,并制得单体硫磺。其主要工艺流程如图 6 所示,雌黄矿的多项分析见表 3。

碱浸出空气氧化制硫磺的工艺流程,可有效地从雌黄矿中制取硫磺和优质的砒霜。砒在整个流程中总回收率达 90.32%,产品 As₂O₃ 白度大于 70,纯度不少于 99.50%,硫磺产率可达 65%~75%。

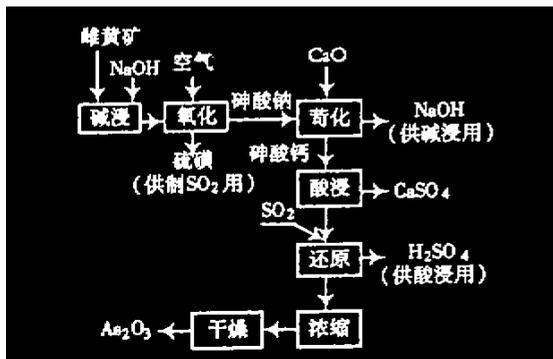


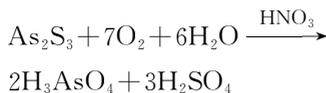
图 6 碱浸出空气氧化原则流程

表 3 雌黄矿多项分析结果/%

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

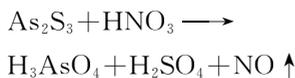
* 单位为 g/t。

下反应:

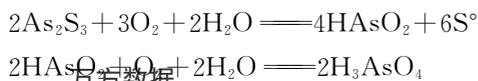


(3) Arseno 工艺

与前述加压酸浸不同的是使用 HNO₃ 作氧化剂,其反应为:



北京矿冶研究总院李岚等对砷滤饼研究了加压氧化浸出工艺。该工艺在硫酸体系下,用工业氧来加压浸出硫化砷渣,其工艺流程见图 7,具体氧化反应式如下:



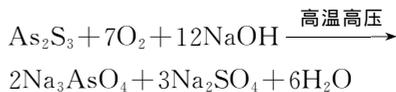
试验用砷滤饼采自贵溪冶炼厂,其化学

但是,在工艺过程中必须注意到,硫的氧化反应控制条件较为苛刻,歧化反应多,硫被氧化为硫酸根也可能发生,硫不能一次性被氧化为单体硫是流程缺陷,此外,反应速度慢,氧化设备庞大,势必造成投资增大。

3.4 加压浸出法^[7,9]

加压氧化的原理是在较高的温度和压力下,加入酸或碱分解砷矿物,生成可溶于水的化合物。

(1) 加压碱浸主要反应



生成的 Na₂SO₄ 和 Na₃AsO₄ 溶解于水,经固液分离与金矿物分离,滤渣供提金,清液供回收砷和碱。

(2) 催化酸浸

用 H₂SO₄ 调整矿浆 pH 值至 1 后,通入氧气(氧化剂)并加 HNO₃(催化剂),发生如

组成如下(%):As10.59、S20.56、Cu7.41、Pb0.98、CaO0.90、MgO0.90、Al₂O₃2.25、SiO₂20.54。

试验过程浸出主要参数:温度 150℃,氧压 550kPa,反应时间 5h。用此工艺取得砷浸出率 97.68%,铜浸出率 97.40%,并制得合格白砷的良好指标。

加压氧化浸出工艺与日本住友矿山公司湿法处理砷滤饼工艺相比,优点在于将置换与氧化结合在一个过程中进行,加速了浸出过程,减少了液固分离次数。此外,不排放尾气,降低了能耗。

4 结 语

硫化砷渣(矿)湿法氧化制取 As₂O₃ 的

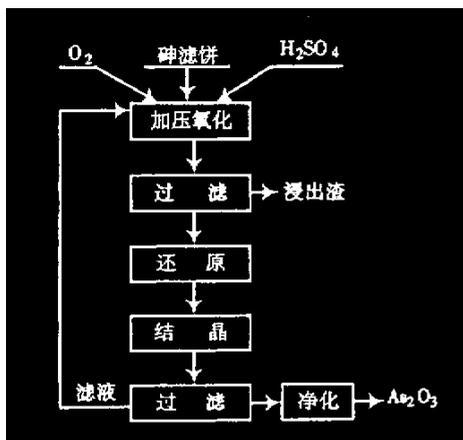


图 7 加压氧化浸出原则流程

技术已取得长足进步,并步入实际应用阶段。日本住友矿山公司湿法处理硫化砷的工艺,已应用于生产多年,硫酸高铁氧化法已完成半工业试验,近年开发研究的加压浸出工艺、碱浸空气氧化工艺,业已完成小型试验,正积极寻求生产企业合作,拟进行半工业试验或直接应用于生产实践。

砷伴生于金、铜、铅、锌等重金属矿产中,甚至金属就以砷化物(如砷钴矿)形式赋存,加工这些矿产时砷或多或少进入冶金系统在所难免,虽然火法升华工艺制 As₂O₃ 仅 1/3 是优级品 As₂O₃,但其经热水浸出、重结晶后,产品白度与纯度与湿法产品毫不逊色,且加工成本低。此外,考虑到湿法工艺一次性投资大以及大工业生产的惯性等因素,因此,市面上 As₂O₃ 产品近年仍会以火法工艺产品

为主。

湿法制取 As₂O₃ 的工艺技术,对环境的影响较小,易于达到环保条例要求,具有火法工艺无法比拟的优越性。从长远来说,未来市场上的 As₂O₃ 产品,将绝大多数产自湿法工艺。在已研究的湿法制 As₂O₃ 工艺中,在解决了高温高压下材质的防腐和降低一次性投资额度以及提高空气氧化速度等问题后,毫无疑问,加压浸出工艺和碱浸空气氧化工艺将会早日应用于生产企业。

参考文献:

- 1 段永才. 国外砷化物磷化物及氯酸盐供需趋势[J]. 无机盐工业, 1985(6).
- 2 刘麟瑞, 王丕珍编. 冶金炉料手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996.
- 3 黄孔宣. 关于回收三氧化二砷的建议[J]. 有色金属(冶炼部分), 1981(2).
- 4 黄干生, 全昌荣. 湿法提砷新工艺探索[J]. 有色金属(冶炼部分), 1994(3): 3~4.
- 5 邓良俊, 阳松鹤. 从水口山熔炼法的冷电尘制取工业白砷[J]. 有色金属(冶炼部分), 1993(2): 17~19.
- 6 欧阳辉. 贵溪冶炼厂亚砷酸工艺综述[J]. 有色金属(冶炼部分), 1999(4).
- 7 李岚, 等. 加压氧化浸出处理硫化砷渣[J]. 矿冶, 1998(4).
- 8 寇建军, 朱昌洛. 硫化砷矿合理利用的湿法氧化新工艺[J]. 矿产综合利用, 2001(3): 26~29.
- 9 刘汉钊. 富砷碳超微细粒金矿提金工艺探讨[J]. 矿产综合利用, 1993(1): 8~16.

Technological Progress in Hydrometallurgical Extraction of As₂O₃

KOU Jian-jun, ZHU Chang-luo

(Chengdu Institute of Multipurpose Utilization of Mineral

Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: Different technological flowsheets for hydrometallurgical extraction of As₂O₃, and the main process parameters were described in this article. The characteristics of different technologies for extracting As₂O₃ were also analyzed. Research results indicated that pressure oxidation and alkaline leaching-atmospheric oxidation are two prospective technologies.

Key words: As₂O₃; Hydrometallurgy; Technology