

# 含砷矿产开发中砷害防治现状

朱昌洛, 沈明伟, 李华伦

(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** 根据含砷矿产开发中砷的走向, 介绍了含砷“三废”治理的现状和技术参数, 比较了各种处理方案的安全性, 指明了今后砷害治理的发展趋势, 并提出了进一步防治砷害的措施。

**关键词** 砷; 环保; 防治技术

**中图分类号** X758 **文献标识码** A **文章编号** 1000-653X(2005)05-0031-04

## 1 前言

砷是一种非金属性比金属性略强的一种

元素, 故称元素砷或金属砷。一方面, 砷是剧毒物质, 人体摄入 0.1 ~ 0.2g 就可致死; 含砷废渣、废气、废水若处理不当, 会污染环境。

(11) 9 ~ 11.

[7] 王留阳, 何素芹, 郝留成, 等. 尼龙 1010/蒙脱土纳米复合材料的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 62 ~ 65.

[8] 刘立敏, 乔放, 朱晓光, 等. 熔体插层制备尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的性能表征[J]. 高分子学报, 1998(3): 304 ~ 310.

[9] 赵明, 潘湘庆, 王依民. 反应挤出聚酰胺 6/蒙脱土纳米复合材料的双螺杆螺杆元件组合设计[J]. 中国塑料, 2004, 18(6): 97 ~ 100.

[10] 王留阳, 何素芹, 朱诚身, 等. 尼龙 66/蒙脱土纳米复合材料的制备与表征[J]. 中国塑料, 2001, 15(10): 23 ~ 26.

[11] 李迎春, 胡国胜, 朱华, 等. 尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(6): 11 ~ 13.

[12] 熊红兵, 章永化, 陈守明, 等. 尼龙 6-聚乙烯合金/蒙脱土纳米复合材料的制备与物理机械性能[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(5): 313.

## Advances in the Study on Nylon Nanocomposites Prepared with Montmorillonite

CHENG Xiao-chun, JIN Ye-ling

(Huaiyin Institute of Technology, Huaian, Jiangsu, China)

**Abstract** The recent domestic developments in the study on nylon nanocomposites prepared by montmorillonite are reviewed. The technologies for surface modification of montmorillonite and preparation of nylon/montmorillonite nanocomposites are also summarized. Nylon/montmorillonite nanocomposites possess unique structures as well as excellent mechanical properties that their conventional counterparts don't have, so it can be expected that it would be widely used in a lot of fields in the future.

**Key words** Nanocomposites; Nylon; Montmorillonite; Intercalation compounding

收稿日期 2004-11-16

作者简介: 朱昌洛 (1962 - ) 男, 副研究员, 长期从事湿法冶金研究工作。

另一方面,砷用途广泛,造福人类。如砷铅合金用以制弹头,砷铜合金用于制造汽车、雷达零件,砷镓与砷锑合金作为重要的半导体材料,广泛应用于电子工业等。因此,在砷的利用过程中,必需加强砷害防治的研究。

2 砷害防治现状

我国是矿产资源比较齐全的国家之一,砷的储量位居世界前列。据统计资料表明,砷与金属共伴生矿藏 44 处,占总储量的 81.5%。含砷矿产开发过程中,砷部分进入金属精矿,部分进入尾矿。金属精矿的冶炼过程中,砷部分进入炉渣,部分挥发进入烟气,部分进入砷冰铊。烟气经洗涤与冷却,砷部分被布袋收集为含砷烟尘,部分进入废水。图 1 是砷在选冶过程中的走向示意图。

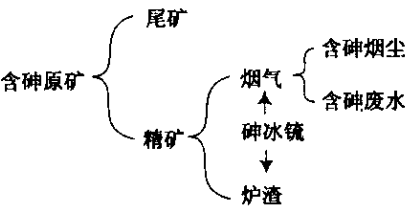


图 1 砷在选冶厂走向示意图

2.1 含砷烟尘处理技术现状

含砷原料在火法处理过程中,通常砷被氧化挥发进入烟气,冷却捕收至烟尘中,烟尘中的砷绝大多数是三氧化二砷。通常利用三氧化二砷在不同温度水溶液中溶解性具有差别比较大的物理特性,提纯三氧化二砷,供商

品出售。如广西来宾冶炼厂以本厂锡精矿焙烧产出的含砷烟尘为原料,采用水浸烟尘、沉淀脱杂的工艺,选用以碳铵为主的 1 号添加剂,以  $As_2S_3$  为主的 2 号添加剂,以  $BaCO_3$  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,取得小试白砷白度 84.5 ~ 91.8,含  $As_2O_3$  99.62% ~ 99.84%;扩试产的白砷白度 79.2 ~ 91.2、含  $As_2O_3$  99.17% ~ 99.64%;工业生产白砷含  $As_2O_3$  98.50% ~ 99.81% 的良好指标。

水口山矿务局科研所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、 $SiO_2$ 0.1、CaO0.084、S3.13、TAs63.43、As(III)56.92。

试验结果表明,氧化酸溶—还原流程特点是砷浸出率大于 99%,渣率小于 2%,渣含铅大于 50%,渣可返回铅系统。但本流程制  $As_2O_3$  的成本高,仅氧化剂就要花费 1000 元/t 产品以上,工艺过程复杂,还原时间长,设备需要防腐。

热水浸出流程的特点是渣含砷高,需返回处理,一段砷浸出率 88%,二段砷浸出率为 90%。 $As_2O_3$  直收率低,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。表 1 为从冷电尘制取  $As_2O_3$  试验结果。

表 1 从冷电尘中制取  $As_2O_3$  试验结果

条件	试料量 /g	As 含量 /g	浸出渣		母液		$As_2O_3$		结晶 温度 /℃	As 直收率 /%
			数量 /g	品位 /%	数量 /ml	浓度 /g · L <sup>-1</sup>	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 万方数据	128.00	28.20	48.49	880	17.17	128.40	75.21	5	75.45

## 2.2 含砷废水处理技术现状

烟气中微量的砷用碱水洗涤,合格烟气排空,砷以盐形式进入水溶液中。在火法作业条件下(高温和微氧化性或中性气氛),烟尘中的砷,部分是三价的,部分是五价的。工业上利用五价砷酸钙盐难溶特性,投入石灰,实现初步除砷,利用聚合硫酸铁 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$ 的水溶液中含有大量的 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ 等络离子,易水解形成多核化合物,这些络合物能够强烈吸附废水中的胶体微粒,通过吸附、架桥交联等作用促使胶体微粒相互碰撞,形成絮状混凝沉淀的理化特性,投入聚合硫酸铁,生成的砷酸铁盐被聚铁的水解产物卷扫一起沉积下来,实现砷的深度净化。如江西赣州钨钼有限责任公司,就是采用石灰—聚合硫酸铁法处理该厂含砷废水。处理前废水含 As  $150 \sim 300 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 5 \sim 6$ 。石灰用量  $1.5 \text{ kg/m}^3$ ,加聚铁后排放废水含 As 量平均  $0.31 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 6.61$ ,除 As 率  $75.4\% \sim 94.5\%$ ,平均达  $86.85\%$ ,符合国家排放标准。

## 2.3 含砷废渣处理技术现状

火法富集过程中,渣主要有3种固体废料形式:(1)熔炼废渣。炉渣通常由  $\text{FeO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等形式的硅酸盐组成,含砷小于  $1\%$ 。在常温常压下,砷很难被水溶解,长时间浸泡于水中,As 浸出率仅为含 As 总量的  $0.02\%$ ,不致形成二次污染,可就近堆存。(2)污水处理产砷钙渣。经  $600 \sim 700^\circ\text{C}$  下煅烧  $1 \text{ h}$  的中温固化,然后用  $\text{pH} = 4、6、8$  的蒸馏水溶浸,液中溶出砷的限度均在  $0.5 \text{ mg/L}$  以下,是有害化弃渣。(3)铁砷渣。该渣含砷达  $15\%$ ,具有一定导电性,一般通过返回电炉高温固化,使其中的砷成为不溶于水的炉渣后废弃之。如江西某冶炼厂采用电炉焙炼钼,并用此方案处理焙炼含砷渣。

## 2.4 砷冰铜的处理技术现状

砷冰铜是金属铜与铁的砷化物,冰铜是  $\text{FeS}$  与  $\text{Cu}_2\text{S}$  和  $\text{FeS}$  共熔体总称, $\text{FeS}$  与  $\text{MeS}$

共熔体独自成相,称为铋。冰铜中当砷取代硫时,则称砷冰铜,同理还有砷冰镍,砷冰钴等。工业上,常借助砷易氧化为三氧化二砷,而三氧化二砷在高温下蒸气压大的物理化学特性,直接焙烧砷冰铜,以达到砷与金属分离的目的。如云锡公司在锡冶炼过程中,将粗锡离心机凝析除砷过程中产出的离析渣、硬头,用一台回转窑焙烧,使砷富集于烟尘中,现在,该厂把硬头与离析渣破碎后,与锡精矿混合,与砷渣砷尘搭配后送入回转窑焙烧,显然脱砷的原理是一样的,仅是提高工作效率的管理措施有所差异。

## 2.5 含砷“三废”处理技术发展动态

砷是原生质有毒物质,各国在砷害的防治工作上都十分关注。碱性砷酸钙、砷酸铁由于其在较大的  $\text{pH}$  值范围内溶解度低,被认为是安全渣或固砷渣。王文绍、柏宏明等通过“工业砷酸钙的中温固化研究”,确认含砷石膏  $600 \sim 700^\circ\text{C}$  煅烧  $1 \text{ h}$  后,砷溶出率极低,中温固化渣属无害化渣。E. Kvaase 等撰文“砷酸铁化合物的溶解度和稳定性”,研究结果表明,虽非晶形臭葱石溶解度比晶形的大,但  $\text{Fe}/\text{As} \geq 4$  时,无论老化与否,砷酸铁均可被认定为是安全处置 As 的一种化合物。

近年来,由于株冶、白银、大冶、葫芦岛、贵溪等大型冶炼厂的扩产,国内目前年产砷渣约  $5 \text{ 万 t}$ ,已囤积的安全砷渣约  $20 \text{ 余万 t}$ 。大量砷渣挤占农田,侵占耕地的问题显现。砷酸钙渣、砷酸铁渣从防治砷害角度上说已经是安全的、环保的,但从资源的综合利用、协调发展角度上说未免不尽人意。笔者认为,砷是重要元素,具有广泛用途,从含砷废水废渣中直接提取砷终端产品,变废为宝,是未来砷害防治最终落脚点和发展方向。

## 3 防治砷害措施

### 3.1 制定含砷矿产开发的相应政策

砷进入人体内与巯基 ( $-\text{SH}$ ) 络合,会使蛋白质失去生理作用,进入工厂毒化触媒,会

妨碍硫酸的生产。中国有色总公司、冶金部已颁布精矿含砷限量。相关部门也应制定原生矿开采的含砷限量,以控制砷的污染源,减少砷的污染面。

此外,根据我国矿产资源伴生砷的特点及砷化合物 90% 为其他冶炼副产品的情况,对于新立项工程,还应兼顾其环保工程的落实程度。近期来看,新项目是否具有回收砷的工艺、设备;长远来看,应加强科研投入,加大砷害防治技术的研究力度。

### 3.2 加强含砷矿产中砷的分选研究

分选,是含砷矿产砷与金属分离的第一

步,是从源头上控制砷污染的关键。矿产品中,砷通常以毒砂、雄黄、斜方砷铁矿的形式伴生于金属矿中,可见,尾矿中的砷是无毒或低毒的。因此,加强含砷矿产品砷的浮选研究,强化砷的分选,是防治砷害的关键。

### 3.3 加强砷冰铜湿法脱砷研究

至今,国内砷冰铜的处理方法大都采用火法技术。火法技术可以实现砷与金属分离的目的,但会污染环境。在砷的治理上,湿法技术脱砷具火法不可比拟的优越性。因此,促进湿法脱砷技术的普及,是含砷金属矿开发中防治砷害的重要措施。

## Present Situation of Prevention and Control of Arsenic Harm during the Exploitation of Arsenic-containing Mineral Resources

ZHU Chang-luo, SHEN Ming-wei, LI Hua-lun

(Chengdu Institute of Multipurpose Utilization of

Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

**Abstract** :According to the course of the arsenic-containing mineral resources during the exploitation process, the present situation of "three wastes" revitalization is presented in this article. Some important technical parameters relating revitalizing results have been discussed. The safety of different treatment schemes is compared. And the development tendency in revitalization of arsenic harm is pointed out. Several measures for further prevention and control of arsenic harm are also proposed.

**Key words** :Arsenic ; Environmental protection ; Prevention and control Technique

## 欢迎订阅 2006 年《选煤技术》(双月刊)

《选煤技术》是由煤科总院唐山分院等单位主办的以选煤为主要报道内容的专业性科技期刊,创刊于 1973 年,国内外公开发行,全国中文核心期刊。

2006 年《选煤技术》每期定价 10.00 元,全年 6 期,共计 60.00 元(包括邮费)。

本刊自办发行,订阅 2006 年《选煤技术》请直接与本刊编辑部联系。

邮局汇款 河北省唐山市新华西道 21 号(邮政编码 063012)《选煤技术》编辑部

银行信汇 河北省唐山市中行复兴路支行,户名 天地科技股份有限公司唐山分公司

帐号 02735708091001。汇款时请在汇款单上注明“订选煤技术款”!

编辑部地址 河北省唐山市新华西道 21 号 邮编 063012

电话 (0315)2816962 7759357 E-mail xmjsbjb@heinfo.net