

# 含砷银精矿中砷的除杂研究

周龙, 马华菊, 周素莲

(桂林理工大学 南宁分校, 广西 南宁 530001)

**摘要:** 这是一篇冶金工程领域的论文。以广西某矿浮选的银精矿为研究对象, 通过 XRD、TG 分析显示, 其主要成分为硫化银、硫化铁、毒砂、硫化锰、氧化锰等, 煅烧分解温度在 470~750 ℃ 之间。通过热力学软件模拟计算银精矿各组分在含氧氛中的分解产物, 并研究了煅烧条件对银精矿中砷的去除影响, 结果表明: 缺氧气氛有利于毒砂分解为  $\text{As}_2\text{O}_3$ 。较佳的煅烧条件为, 以 400 mL/min 流速通入空气, 10 ℃/min 程序升温到 500 ℃, 保温 30 min, 砷去除率可达到 87.66%。

**关键词:** 银精矿; 冶金工程; 砷; 煅烧条件; 热力学计算

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.03.021

中图分类号: TD982 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 03-0127-05

砷广泛存在于铜、铅、锌、锡、锑、钴、镍等重金属矿物中<sup>[1-3]</sup>, 现已知的含砷矿物就达数百种之多, 可其在各种矿产中含量都不高, 往往只能作为杂质, 需要被去除或富集后作为砷资源回收利用<sup>[4-5]</sup>, 在有色冶金冶炼过程中, 冶炼产生的渣、尘、废水以及金属产品中均能检出微量的砷<sup>[2]</sup>。然而, 砷又不同于其他伴生金属元素, 其毒性较强, 无机砷一般具有致死、致癌特性, 世界卫生组织就将砷和无机砷化合物列入一类致癌物清单<sup>[6-7]</sup>。对于许多含砷的金属矿产, 如何安全高效地去除杂质砷一直是冶炼工艺设计中的难点和研究热点<sup>[8-9]</sup>。

矿石中含砷矿物主要是毒砂和斜方砷铁矿两类, 它们与金属硫化物矿物的生成条件和理化性质相近, 在矿石的浮选过程中往往难以去除<sup>[10-11]</sup>, 对于含砷的银精矿, 其砷除杂方法主要是氧化预处理和氰化预处理。其中氧化预处理主要集中在化学氧化法、焙烧法、加压氧化法和细菌氧化法<sup>[12]</sup>, 而氰化预处理由于毒性大, 危险性高, 除砷后副产物难处理等问题一直未有突破<sup>[13]</sup>。

本论文以含砷的银精矿为研究对象, 其中砷元素主要以毒砂的形式存在, 由于毒砂的浮游性能和硫化铁矿相似<sup>[14]</sup>, 其在浮选过程并不能较好

的被去除, 而其对后续银精矿提银影响较大, 为更好的去除银精矿中的砷, 研究了在焙烧法过程中, 焙烧温度、空气量和保温时间对砷的去除效率的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器及原料

电子分析天平 (Secura225D-1CN 型), 管式炉 (KSS—16G 型), 微波消解仪 (MARS6 型), 热重/差热天平 (WRT-1 C 型), 三头球磨机, X 型射线衍射仪 (T/max-3RPFx-96 型); 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS—7900 型)。

银精矿为广西某银业公司提供的浮选精矿。

### 1.2 实验方法

将银精矿置于球磨机中破碎, 过 1.7 mm 筛后充分混匀, 烘干备用。

取 10.0 g 银精矿置于管式炉中, 以一定流速通入空气, 10 ℃/min 程序升温到所需温度, 保温一定时间, 再次切换气路, 以 1200 mL/min 流速通入空气, 继续以 10 ℃/min 程序升温到 750 ℃, 保温 90 min 后, 自然冷却, 待浸渍。

将煅烧后的矿石于 50 ℃、6 mol/L 的硫酸 100 mL 中恒温浸渍搅拌 60 min, 取上清液

收稿日期: 2020-12-06

基金项目: 广西科技基地与人才专项 (桂科 AD17129007)

作者简介: 周龙 (1988-), 男, 硕士, 讲师, 主要从事固体废弃物资源化利用研究。

10 mL, 加入 5 mL 的硝酸和 2 mL 的  $H_2O_2$ , 微波消解仪中消解 30 min, 冷却后浓缩至 2 mL, 定容稀释至 25.0 mL, 于 ICP-MS 中测定 As 的浓度。

通过 ICP-MS 测定的 As 浓度, 反算出浸渍渣和尾气中的 As 的量, 并将这两个量作为 As 的去除量, 计算 As 去除率。

热力学软件 Fatsage 6.3 热力学计算: Reaction

模块、Equilib 模块计算, 数据库选择为“FactPS”数据库(基础数据库)、“FToxid”数据库(氧化物数据库)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原料成分分析

原矿成分分析结果见表 1。

表 1 银精矿主要成分/%  
Table 1 Main components of silver concentrate

| Ag    | As   | Zn   | Cu   | S     | Fe    | Mn    | Si   | 其他  |
|-------|------|------|------|-------|-------|-------|------|-----|
| 12.74 | 4.03 | 2.78 | 0.46 | 31.57 | 10.81 | 27.65 | 3.26 | 6.7 |

物相分析表明, 该矿中银以硫化银为主; 铁以硫化铁为主, 其次为赤铁矿; 砷以毒砂为主; 锰以硫化锰为主, 其次为氧化锰。从表 1 中可知, 该矿银、锰、硫、砷、铁均较高, 在提取银的过程中, 如何合理设置除杂工艺流程去除砷、铁是除杂研究的重点。

### 2.2 理论计算分析

银精矿焙烧后的理想的成分应该是: 银形成  $Ag_2SO_4$  或  $Ag_2O$ ; 铜形成  $CuSO_4$  或  $CuO$ 、 $Cu_2O$ ; 锌形成  $ZnSO_4$ 、 $ZnO$ ; 锰形成  $MnSO_4$  或  $MnO$ ; 铁形成  $Fe_2O_3$  或  $Fe_3O_4$ ; 砷形成  $As_2O_3$ , 而煅烧后生成物种类与煅烧温度、煅烧时间和供氧量关系密切<sup>[15]</sup>。为确定合适的银精矿焙烧温度, 最大限度的去除砷元素, 对银精矿中的主要成分进行热力学计算分析。

通过热力学软件 Fatsage 6.3 的 Reaction 模块, 在 20~800 °C 温度范围内, 对反应  $2FeAsS + 5O_2 = Fe_2O_3 + As_2O_3 + 2SO_2$  进行热力学计算分析, 结果表明,  $FeAsS$  和  $O_2$  在常温下(20 °C)的吉布斯自由能为 -1824.3922 kJ/mol, 表示其理论上在常温下能自发反应。且高温不利于反应的进行, 如在 420 °C 时, 吉布斯自由能为 -1604.8879 kJ/mol, 600 °C 时, 吉布斯自由能降为 -1516.4585 kJ/mol, 但结果显示, 在 800 °C 时反应也依然能进行。

利用 Equilib 模块, 在 400~800 °C 下, 有氧条件下对银精矿中各组分进行计算分析,  $FeAsS$  的主要分解产物为  $As_2O_3$ 、 $AsS$ , 其中还含有微量的 As 等, 500 °C 温度下, 设置  $FeAsS$  和  $O_2$  的摩尔比为 2: 4、2: 5、2: 6、2: 8、2: 10, 计算  $As_2O_3$  的理论收率, 结果见图 1。

由图 1 可知, 在这四个比例下,  $As_2O_3$  的理论

收率都能达到 99% 以上, 其回收率呈现先升后降的趋势, 当  $FeAsS$  和  $O_2$  的摩尔比大于 2:5 时,  $As_2O_3$  的收率呈下降的趋势, 可以推测, 缺氧气氛下有利于  $As_2O_3$  的生成。且在 500 °C 时, 反应产物  $As_2O_3$  都以气态形式存在。

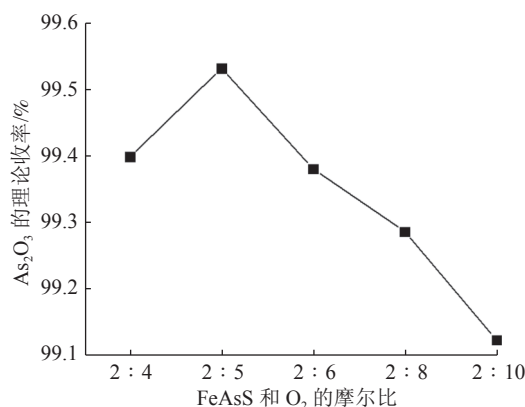


图 1 氧气量对  $As_2O_3$  理论收率的影响

Fig.1 Effect of  $O_2$  on the theoretical yield of  $As_2O_3$

同时计算结果显示: 硫化锰的分解产物主要为  $MnO_2$ 、 $MnSO_4$ , 硫化银主要分解产物为  $Ag_2SO_4$ , 硫化铁分解产物主要为  $Fe_2O_3$ 。且氧气量对反应产物的种类和物质的量几乎没有影响, 这些产物除  $Fe_2O_3$  不溶于稀硫酸外, 其余都溶于稀硫酸<sup>[16-17]</sup>, 可以考虑用稀硫酸代替浓硫酸进行浸渍, 以达到除  $Fe_2O_3$  的目的。

### 2.3 银精矿的热重分析

为了进一步确定银精矿煅烧分解温度, 对银精矿进行热重分析, 在流速为 10 mL/min 的空气气氛中, 常温至 850 °C 范围内, 银精矿的热分解曲线见图 2。

由图 2 可知, 银精矿的热分解失重主要有三个区间, 第一个区间约为 170~230 °C 之间, 这一

温度段内，银精矿各组分失去结晶水，第二个区间约为 300~450 °C 之间，这一温度段内，银精矿中微量组分与氧气发生氧化作用，同时毒砂也开始缓慢氧化<sup>[18]</sup>，第三个区间约为 470~750 °C 之间，银精矿中主要成分在这一温度段内发生氧化分解反应，生成对应的煅烧产物，且在 750 °C 时基本反应完成，通过 TG 曲线分析初步判断，银精矿的分解温度在 470~750 °C 之间。

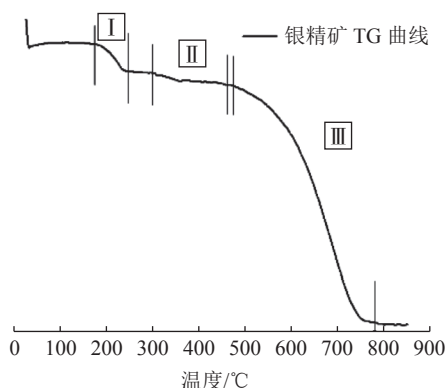


图2 银精矿的热分解 TG 曲线

Fig.2 Thermal decomposition TG curve of silver concentrate

通过理论计算和热重综合分析可知，银精矿的焙烧氧化分解温度段为 470~750 °C，银精矿中含铁的分解产物是三氧化铁，其不溶于稀硫酸<sup>[19]</sup>，在焙烧后用稀硫酸浸渍后过滤，即可有效地做到铁与 Ag、Mn 的分离，其他有价金属可被浸渍出。

对于 As 的产物，理想情况为，生成物  $As_2O_3$ ，在 500 °C 的标准大气压下为气态，可随尾气一起排出煅烧设备去除，在实际煅烧中，毒砂在强氧化气氛并不会生成  $As_2O_3$  而被去除，而是生成的  $As_2O_3$  会被  $O_2$  进一步氧化为  $As_2O_5$ ， $As_2O_5$  又会与铁氧化物生产砷酸盐，砷酸盐分解温度在 900 °C 以上，高于银精矿中各组分的氧化分解温度，且砷酸盐能溶于稀硫酸中生产砷酸，不但消耗硫酸，还会影响后续 Ag、Mn 的浸出<sup>[2, 8, 13, 17]</sup>，所以在煅烧过程中，考虑在 500 °C 附近进行弱氧气氛围保温煅烧，以达到最大限度生成气态  $As_2O_3$  的目的，生成的  $As_2O_3$  可随尾气一起排出炉膛，冷却后被除尘器收集。

#### 2.4 焙烧温度对砷去除率的影响

以 400 mL/min 流速通入空气，进行不同温度下的 30 min 保温煅烧，原子吸收法测定浸出液中的 As 浓度，并反算出不同的保温温度下 As 的去除率，结果见图 3。

由图 3 可知，500 °C 以下时，保温焙烧温度的提高有利于砷的去除，在温度为 350 °C 时，去除率为 74.32%，而 500 °C 时，去除率达到 87.66%，增长了 13.34%，但这个增长趋势逐渐放缓，甚至在 550 °C 到 600 °C 这一过程中还略微有所下降，这是由于过高的温度会为银精矿中含有的少量铁、钙氧化物与砷化物发生反应提供足够的活化能，反应生成砷酸铁、砷酸钙的缘故<sup>[4]</sup>。且高温意味着高能耗，从节能和去除率综合考虑，选择保温焙烧温度为 500 °C 较优。

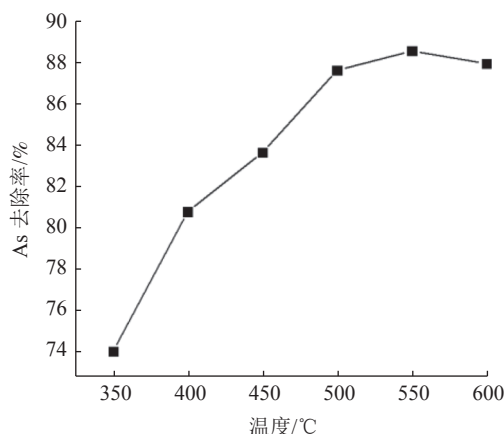


图3 温度对砷去除率的影响

Fig.3 Effect of temperature on arsenic removal rate

#### 2.5 焙烧保温时间对砷去除率的影响

以 400 mL/min 流速通入空气，500 °C 温度下，保温煅烧不同时间，原子吸收法测定浸出液中的 As 浓度，并反算出不同的保温时间，As 的去除率，结果见图 4。

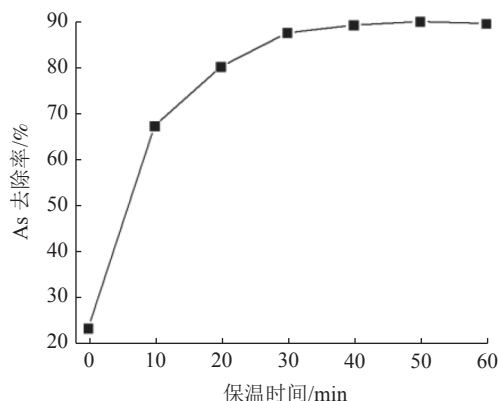


图4 烧保温时间对砷去除率的影响

Fig.4 Effect of burning time on arsenic removal rate

由图 4 可知，银精矿保温焙烧时间对砷的去除影响很大，没有保温焙烧过程的银精矿中砷去除率仅为 23.45%，而保温焙烧 10 min，去除率提高到了 67.43%，为没有保温焙烧过程的三倍，当

保温时间达到 30 min 时, 去除率达到一个较高值, 87.66%, 继续延长保温时间, 去除率并没有显著上升, 这说明, 在合适的氧气氛、反应温度下,  $\text{FeAsS}$  完全转化为  $\text{As}_2\text{O}_3$  并不是瞬间就能完成, 需要一定的反应时间, 而这个时间约为 30 min。

## 2.6 供氧量对对砷去除率的影响

以不同的流速通入空气, 500℃ 温度下, 保温煅烧 30 min, 原子吸收法测定浸出液中的 As 浓度, 并反算出不同空气流速下 As 的去除率, 结果见图 5。

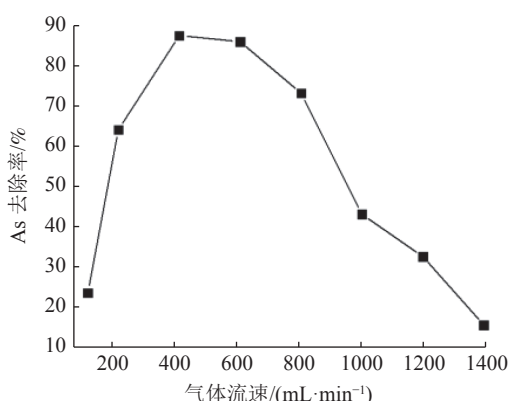


图 5 气体流速对砷去除率的影响

Fig.5 Effect of gas flow rate on arsenic removal rate

煅烧气氛中适量的氧气是  $\text{FeAsS}$  转化为  $\text{As}_2\text{O}_3$  的关键条件之一, 由图 5 可知, 当空气流速大于 600 mL/min 以后, As 的去除率快速下降, 当流速为 1200 mL/min 时为 32.67%, 当增加到 1400 mL/min 时更是降低到 15.67%, 这是由于银精矿保温焙烧过程中, 过多的氧气会使得  $\text{FeAsS}$  转化为  $\text{As}_2\text{O}_3$  后进一步氧化为  $\text{As}_2\text{O}_5$ , 然后与银精矿中的铁氧化物等反应生产砷酸盐<sup>[13, 17]</sup>。考虑到煅烧后银精矿中未被浸出的 As 含量, 可以推测, 在此流速的空气气氛中,  $\text{As}_2\text{O}_3$  的生成量将非常低。

在保温煅烧过程中, 氧气量过少也不利于 As 的去除, 虽然低氧气气氛能提高生成物  $\text{As}_2\text{O}_3$  的转化率, 却没有充足的氧气氧化  $\text{FeAsS}$ , 当以 100 mL/min 流速通入空气时, As 的去除率仅为 23.63%, 而适当增加空气流速到 400 mL/min 时, As 的去除率达到 86.66%, 600 mL/min 时, As 的去除率达到 86.16%, 可以推测, 空气流速在 400~600 mL/min 之间应该有一个较佳流速, 此时 As 的去除率达到最大。

## 3 结 论

通过 XRD 表征分析, 结果表面, 银精矿主要成分为硫化银、硫化铁、赤铁矿、毒砂、硫化

锰、氧化锰; 通过热力学软件 Fatsage 6.3 计算表明, 理论上毒砂在常温下即可自发的与氧气发生反应, 且高温对反应不利, 且缺氧气氛有利于毒砂分解为  $\text{As}_2\text{O}_3$ 。硫化锰的分解产物主要为  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MnSO}_4$ , 硫化银主要分解产物为  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , 硫化铁分解产物主要为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 热分解 TG 曲线表面, 银精矿中各组分主要分解温度区间为 470~750℃ 之间。

通过银精矿的煅烧条件进行探究, 结果表面, 较佳的煅烧条件为, 以 400 mL/min 流速通入空气, 10℃/min 程序升温到 500℃, 保温 30 min, 砷去除率较高, 可达到 87.66%。

## 参考文献:

- [1] 胡盘金, 郑永兴, 宁继来, 等. 含砷硫化铜矿浮选除砷研究进展[J]. 矿产综合利用, 2020(5):45-51.
- [2] HU P J, ZHENG Y X, NING J L, et al. Research progress of arsenic removal from arsenic bearing copper sulphide ore by flotation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5):45-51.
- [3] 卢文鹏, 李瑞冰, 马雁鸿, 等. 铅锌冶炼过程中砷的提取方法[J]. 有色矿冶, 2020, 36(2):34-38.
- [4] LU W P, LI R B, MA Y H, et al. Extraction method of arsenic in lead-zinc smelting process[J]. Nonferrous Mining and Metallurgy, 2020, 36(2):34-38.
- [5] 耿家锐, 王振杰, 刘安荣, 等. 锌电解阳极泥中有价金属的提取工艺研究[J]. 矿冶工程, 2019, 188(4):105-108.
- [6] GENG J R, WANG Z J, LIU A R, et al. Study on the extraction process of valuable metals in zinc electrolysis anode slime[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 188(4):105-108.
- [7] WEENA, SIANGPROH, ORAWAN, et al. Simple and fast colorimetric detection of inorganic arsenic selectively adsorbed onto ferrihydrite-coated silica gel using silver nanoplates[J]. Talanta, 2016, 153:197-202.
- [8] 徐宝强, 史腾腾, 杨斌, 等. 含砷烟尘的处理及利用研究现状[J]. 昆明理工大学学报:自然科学版, 2019, 44(1):1-11.
- [9] XU B Q, SHI T T, YANG B, et al. Research status of treatment and utilization of arsenic-containing smoke and dust[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2019, 44(1):1-11.
- [10] JOSENDE M E, NUNES S M, MÜLLER L, et al. Multigenerational effects of ecotoxicological interaction between arsenic and silver nanoparticles[J]. Science of The Total Environment, 2019, 696:133947.
- [11] 薛光, 于永江. 从含砷金精矿二段焙烧酸浸渣中氰化浸出金银的试验研究[J]. 黄金, 2008, 29(1):40-41.
- [12] XUE G, YU Y J. Experimental study on the cyanide leaching of gold and silver from the acid leaching residue of arsenic-containing gold concentrate in the second stage of roasting[J].

Gold, 2008, 29(1):40-41.

[8] 张磊, 吴永宁, 赵云峰. 不同形态砷化合物稳定性研究和砷形态分析中样品前处理技术[J]. 国外医学(卫生学分册), 2007, 34(4):238-244.

ZHANG L, WU Y N, ZHAO Y F. Stability studies of different forms of arsenic compounds and sample pretreatment techniques in the analysis of arsenic forms[J]. Foreign Medical Science (Health Sciences Branch), 2007, 34(4):238-244.

[9] 刘佳, 刘莎, 艾国梁, 等. 湘中杏枫山金矿床毒砂的矿物学研究[J]. 矿产勘查, 2018, 9(11):2122-2133.

LIU J, LIU S, AI G L, et al. Mineralogical study of toxic sands from the Hengfeng Mountain gold deposit in central Hunan[J]. Mineral Exploration, 2018, 9(11):2122-2133.

[10] 王艳荣, 张国刚, 郑晔, 等. 含高砷、银铜矿石微捕收浮选新工艺试验研究[J]. 黄金, 2008, 29(2):31-35.

WANG Y R, ZHANG G G, ZHENG Y, et al. Experimental study on new technology of micro-capture flotation of copper ore containing high arsenic and silver[J]. Gold, 2008, 29(2):31-35.

[11] 陈京玉, 陈志国, 康卫刚. 新疆某伴生铜钴矿降砷回收工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2019(1): 51-56.

CHEN J Y, CHEN Z G, KANG W G. Research on reducing arsenic and recovering mineral processing technology of certain[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1): 51-56.

[12] 林鸿汉. 含砷炭复杂难处理铜金精矿焙烧工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2014(6):49-53.

LIN H H. Research on roasting process of complex and refractory copper-gold concentrate containing arsenic and carbon[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2014(6):49-53.

[13] 李学强, 翁占斌, 路良山, 等. 含砷难处理金银精矿催化氧化酸浸湿法的研究及应用[J]. 现代矿业, 2009, 25(1):36-

40.

LI X Q, WENG Z B, LU L S, et al. Research and application of arsenic-containing refractory gold and silver concentrates by catalytic oxidation acid soaking method[J]. Modern Mining, 2009, 25(1):36-40.

[14] 贾凤梅, 李红立, 晁建新, 等. 含砷钼矿石降低钼精矿含砷的浮选试验[J]. 矿产综合利用, 2012(1):18-21.

JI F M, LI H L, ZI J X, et al. Flotation test of arsenic-containing molybdenum ore to reduce arsenic in molybdenum concentrate[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2012(1):18-21.

[15] 农泽喜, 王兴润, 舒新前, 等. 含砷冶炼废渣高温烧结过程砷的迁移特性[J]. 环境工程学报, 2013, 7(3):1115-1120.

NONG Z X, WANG X R, SHU X Q, et al. Migration characteristics of arsenic in smelting slag containing arsenic during high temperature sintering process[J]. Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(3):1115-1120.

[16] TOUPIN M, BROUSSE T, BÉLANGER D. Charge storage mechanism of  $\text{MnO}_2$  electrode used in aqueous electrochemical capacitor[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(16):3184-3190.

[17] LI X, LI J, PENG Y, et al. Regeneration of commercial SCR catalysts: probing the existing forms of arsenic oxide[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(16):9971-9978.

[18] ZÁRATE-GUTIÉRREZ R, LAPIDUS G T, MORALES R D. Pressure leaching of a lead-zinc-silver concentrate with nitric acid at moderate temperatures between 130 and 170°C[J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(1): 8-13.

[19] ALVI M A A, BELAYNEH M, SAASEN A, et al. The effect of micro-sized boron nitride BN and iron trioxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles on the properties of laboratory bentonite drilling fluid: Spe Norway One Day Seminar[C]. 2018.

## Study on Arsenic Removal from Arsenic-Bearing Silver Concentrate

Zhou Long, Ma Huaju, Zhou Sulian

(Guilin University of Technology at Nanning Guangxi Nanning, Nanning, Guangxi, China)

**Abstract:** This is a paper in the field of metallurgical engineering. Flotation silver concentrate from a mine in Guangxi was characterized by XRD and TG, the result displays that, its main components are silver sulfide, iron sulfide, arsenopyrite, manganese sulfide, manganese oxide, etc, and the calcination decomposition temperature is 470~750 °C. The decomposition products of each component in an oxygen-containing atmosphere are simulated and calculated by thermodynamic software, and the effect of calcination conditions on the removal of arsenic in silver concentrate is studied, the results of which show that the hypoxic environment is conducive to the decomposition of arsenopyrite into  $\text{As}_2\text{O}_3$ , and the optimal calcination conditions are as follows: the flow rate of 400 mL /min is through air, the temperature is raised to 500 °C at 10 °C/min, and the removal rate of arsenic can reach 87.66% after holding for 30 min.

**Keywords:** Silver concentrate; Metallurgical engineering; Arsenic; Calcination conditions; Thermodynamic calculation