

从精矿焙烧作业中回收三氧化二砷

G.A. 达克沃思等

砷及其化合物

砷是一种灰白色金属，加热时挥发。有氧存在时易生成三氧化二砷。有催化剂碘存在时，三氧化二砷易与硝酸氧化生成五氧化二砷。

对金属砷的需求是有限的，因此，通常是作为三氧化物（砷氧化物、砷酸、白砷）销售。

三氧化二砷是一种剧毒性污染物。空气中含有 As_2O_3 会引起鼻腔腐烂和穿孔，它也是一种可疑的致癌物质。目前，环境条例限制排入空气中的砷和砷化物为10毫克/米³。但是，空气中存在Cd、Sb、Pb或Hg时，砷与这些金属的总容许量也为10毫克/米³。在美国职业安全及卫生管理局建立了一座工厂，它排放的气体中砷含量为0.5毫克/米³。

三氧化二砷的生产

在许多矿石和精矿中都含有少量砷。在澳大利亚，目前开采的一些金、锡和铅复合矿石中都伴生有三氧化二砷。在西澳大利亚和维多利亚，一些潜在的金矿床伴生有以砷黄铁矿为主的砷矿物。在塔斯马尼亚的西海岸，砷黄铁矿还与锡矿床伴生。

世界上的砷大部份是在铜和铅精矿的焙烧过程中生产的。三氧化二砷在焙烧过程中易挥发，并与烟尘一起富集。原烟尘含 As_2O_3 高达30%。原烟尘进一步富集，以便生产粗的三氧化二砷产品（95%以上 As_2O_3 ）或精制的三氧化二砷产品（99%以上 As_2O_3 ）。

在大规模焙烧作业中（各传统的铜冶炼），从焙烧机中排出的气体和蒸气送到一个冷却烟道（一组串联的衬有耐火砖被叫做“炉灶”的铅盒），通过这些“炉灶”保持温度梯度，第一个灶的标准温度为200℃，而最后一个灶的温度降至100℃或更低。三氧化二砷在炉灶的冷却壁上冷凝，其纯度达90—95% As_2O_3 。净化过程中含二氧化硫的烟气可以废弃或制酸。通过在Godfrey焙烧机中再次蒸发粗三氧化二砷和在炉灶中再次冷凝，可以使其达到较高的纯度。从这一作业中回收的三氧化二砷纯度达99—99.9%。

也可以选择一些回收砷的湿法工艺。有一种方案包括：在制酸厂先把砷洗涤出来，然后在一台独立的小型焙烧机中焙烧这种硫化物（ As_2S_5 ），以生产三氧化二砷。这种方法在日本成功地用于三氧化二砷的生产中（70吨/天）。

一种类似的方法是以潮湿的气体洗涤和再结晶为基础。然后可用离心法回收结晶的三氧化二砷以生产一种粗产品。

在小规模的焙烧作业（如与金精矿的焙烧有关的那些作业）中，专门应用一种冷空气骤冷法。这种方法是，焙烧机的含砷废气直接与冷空气气流混合，以便脱除升华的三

氧化二砷。然后在布袋收尘器中收集粗三氧化二砷。在这种方法中,焙烧机的热气体和冷淬的空气混合具有重要意义。混合是用一种低能耗的风机完成的。使用这种装置时,在进气口和冷却表面上形成三氧化二砷,从而造成大的系统压降和洗涤困难。

为了解决这些问题,哈奇公司设计了一种独特的气体混合器。该设计的基本特点是:在管道中央热和冷气流之间形成固体。为了减少混合器的长度和节省所需要的空间,所研制的混合器从构造上看,基本上是一种具有若干重要变量的同轴混合器。

在哈奇法中(用于含黄铁矿和砷黄铁矿的金矿石焙烧),金硫化物精矿在一固定床或流态床焙烧机中焙烧。焙烧机的尾气含有尘粒、二氧化硫和气体三氧化二砷,在热旋风收尘器和静电收尘器中净化这种尾气以回收焙砂。然后,在气体混合器中用冷空气把热气流冷却至100℃,以便脱除升华的三氧化二砷,其标准纯度达95%,而产生的废气适于制酸或排入大气中。

在这一流程中,包括下列一些重要的设计条件:

1. 粉尘运行路程尽可能短,并很好地隔离,以便使热损失减少到最少和由此开始形成 As_2O_3 。
2. 在静电收尘器中,热损失最少并且无冷却点。
3. As_2O_3 以最低的压降升华,无粉尘形成,需要的空间最小,无机械运动部件,混合程度高。
4. 采用重型带状刮板螺旋输送机运送 As_2O_3 产品。
5. 车间需要操作工的人数最少。

静电收尘器具有双层壁构造。从电阻加热器中出来的热空气通过气套循环以解决热损失和防止三氧化二砷粉尘形成。

粗三氧化二砷产品含95—99% As_2O_3 ,其量取决于收尘器的大小、操作和矿石特点。

对三氧化二砷的需求和供应

三氧化二砷的供应量是有限的,因为它是作为一种副产品从其他金属的生产过程中生产的。因此, As_2O_3 的产量取决于对原生金属的需求量,不取决于对 As_2O_3 本身的需求量。世界实际上需要三氧化二砷的数量还尚未公布,但1978—79年的“矿物年鉴”中报道,1978和1979年中世界需要三氧化二砷的量超过了供应量。

三氧化二砷的世界年产量约为5万吨。准确的数字难以确定,因为一些主要生产者不公布实际产量(尤其是在美国)。

在澳大利亚, As_2O_3 是金矿工业的重要副产品,占本国产量的一半(尤其是在西澳大利亚)。Wiluna金矿公司实际上把所有的三氧化二砷都加工成产品。Fraser金矿只生产极少量的三氧化二砷。

三氧化二砷的消耗

表1概括了1958—1982年澳大利亚进口的三氧化二砷量。除在M.I.M生产少量砷铜化学产品外,这些数字代表澳大利亚砷的总消耗量。

净化烧结机排气中二氧化硫的利废工艺

Ю.М. 苏普鲁恩等

全苏黑色冶金动力净化科学研究设计院进行了利用废泥准备工艺的研究和制订了利用废泥的工艺。这种废泥是在用石灰石法除去烧结机中废气二氧化硫时形成的,其中硫酸钙和碳酸钙的含量分别为40%和60%。这些泥可以作为肥料或作为酸性和碱性土壤的改良剂(这种改良剂是由哈尔科夫斯克农业学院研制的并命名为多库恰叶瓦)。在普里乌拉尔田间试验和乌克兰的草原森林区域试验表明,在酸性和碱性土壤中每公顷土地施加4—5吨这种泥,谷物和饲料的产量就能增产25—50%(每公顷土地施加一吨这样的泥即可增产谷物二百斤,增产饲料用的甜菜二千斤)。

在铵的焦化硫酸盐络合物中,可以成功地使用这种泥。泥和铵的硫酸盐的混合物料(95:5)对于农作物的生长比单独使用一种组份的效果要好。在这种情况下,农作物的产量可提高60—70%。

研究表明,利用玛格尼托尔斯克冶金联合企业烧结厂捕硫装置的废泥时,将这些泥施加在工厂邻近区土壤中的第一年,就可以多产谷子5万—10万吨。

由玛格尼托尔斯克冶金联合企业的捕硫装置排出废弃的石灰石悬浮液中。固体含量为40—50克/升。

排出的悬浮液固相密度为2.6—2.7克/厘米³,其粒度组成在很宽的范围内波动:

粒级(毫米)	含量(%)	粒级(毫米)	含量(%)
0.05—0.25	0.02—0.35	0.03—0.02	12.5—59.0
0.25—0.15	0.4—4.5	0.02—0.01	10.5—55.0
0.15—0.05	13.0—44.0	0.01—0.005	1.5—6.0
0.05—0.04	3.5—20.0	小于0.005	4.0—8.0
0.04—0.03	3.0—11.5		

各粒级的含量波动范围宽,其原因是试图提高石灰的磨矿细度来增加石灰的利用系数,这就导致0.15—0.04毫米粒级的含量减少,0.01—0.03毫米粒级的含量增加。

澳大利亚砷(As_2O_3)的总进口量

年: 1958—59	1959—60	1965—66	1969—70	1978—79	1980—81	1981—82
吨: 2,637	2,660	1,217	1,237	745	1,118	1,073

澳大利亚三氧化二砷总消耗量中大约有70%用于生产铬酸砷酸铜(CCA),木材防腐剂和砷基火焰阻滞剂。

王念华 摘译自《Aust. Min.》1984, № 3

肖至培 校