

砷铁渣中砷和铁的资源化利用研究^①

李学鹏¹, 王娟², 常军¹, 王子阳¹

(1. 铜仁学院材料与化学工程学院, 贵州铜仁 554300; 2. 铜仁学院大数据学院, 贵州铜仁 554300)

摘要: 采用磁化还原法回收砷铁渣中的砷和铁, 优化实验条件为: 焙烧温度 650 °C、碳加入量 25%、焙烧时间 180 min、氩气保护, 此条件下砷挥发率达 97.25%, 焙烧渣中砷含量降至 0.61%; 砷以 As₂O₃ 形式回收, 纯度为 99.13%; 砷铁渣中铁被磁化, 可采用磁选法以 Fe₃O₄ 形式回收。该工艺实现了砷铁渣资源化利用。

关键词: 资源化利用; 砷铁渣; 砷; 三氧化二砷; 四氧化三铁

中图分类号: TF046

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.02.024

文章编号: 0253-6099(2023)02-0105-04

Utilization of Arsenic and Iron in Arsenic-Iron Slag

LI Xuepeng¹, WANG Juan², CHANG Jun¹, WANG Ziyang¹

(1. College of Material and Chemical Engineering, Tongren University, Tongren 554300, Guizhou, China; 2. School of Data Science, Tongren University, Tongren 554300, Guizhou, China)

Abstract: Arsenic-iron slag were treated by using magnetizing reduction for recovering arsenic and iron therein, and the experimental conditions were optimized as follows: roasting at 650 °C for 180 min, adding carbon at an amount of 25% and protecting with argon. Under such conditions, the arsenic volatilization rate reached 97.25% and arsenic content in the roasted slag decreased to 0.61%. It is found that arsenic can be recovered in the form of As₂O₃, with purity up to 99.13%, while iron therein is magnetized and can be recovered in the form of Fe₃O₄ by magnetic separation. Therefore, this process can actualize the resource utilization of arsenic-iron slag.

Key words: resource utilization; arsenic-iron slag; arsenic; arsenic trioxide; ferroferric oxide

含砷矿物冶炼过程中部分砷进入冶炼废水, 形成含砷废水, 含砷废水必须处理达标后才能循环使用。铁盐沉淀法是处理含砷废水的主要方法, 该方法是在含砷废水中加入铁盐, 生成砷的铁盐沉淀——砷铁渣, 达到除砷的目的^[1-4]。砷铁渣为危险固体废物, 需进行无害化处理, 以避免对环境造成危害。砷铁渣的处理方法主要为固化法^[5-9], 包含聚合物固化法、玻璃固化法和水泥固化法。固化法存在以下缺点: 砷和铁无法资源化利用, “增容比”一般为 3~5 倍, 砷铁渣固化后进入“三防”渣场, 增加了渣场的运行和维护成本。

砷铁渣中铁含量 20%~35%, 砷含量 30%~40%, 既是危险固体废物也是一种重要的含铁资源。本文基于 As₂O₃ 易挥发、铁可被磁化的特性, 采用磁化还原法, 将砷铁渣中的铁磁化还原成四氧化三铁回收、砷以

三氧化二砷回收, 实现了砷铁渣中砷和铁的资源化利用, 为处理砷铁渣提供了一种新的思路。

1 实验

1.1 实验原料

砷铁渣取自云南某铜冶炼厂, 其化学成分如表 1 所示, X 射线衍射分析结果如图 1 所示。由图 1 可知, 砷铁渣的主要成分为 FeAsO₄ 和 CaO。

表 1 砷铁渣化学成分分析结果(质量分数) %

As	Fe	Ca	Cu	O
33.13	27.85	5.32	0.03	33.67

还原剂为焦粉, 含碳量 74.5%, 灰分 19.5%, 易挥

① 收稿日期: 2022-10-22

基金项目: 贵州省科技厅基础研究计划项目(黔科合基础[2020]1Y223); 铜仁市科技局博士人才项目(铜市科研[2021]31号); 铜仁学院博士人才项目(200030405)

作者简介: 李学鹏(1985—)男, 江西丰城人, 博士, 高级工程师, 主要从事含砷物料处理工作。

发分 6.0%, 磨细至粒度 -0.15 mm。氩气纯度 99.999%, 市售。

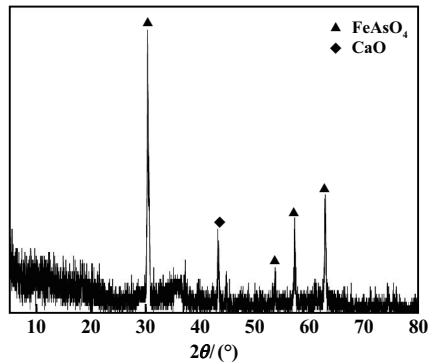


图1 砷铁渣 X 射线衍射图谱

1.2 实验设备及实验方法

实验设备为管式气氛炉, 炉膛尺寸为 $\Phi 20 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$; 采用硅碳棒加热, 最高加热温度为 $1\ 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 控温精度为 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。将砷铁渣与焦粉按比例混合, 装于刚玉坩埚内, 通入氩气, 于一定温度下反应; 挥发出的烟尘由烟气吸收瓶收集, 尾气经碱液吸收后排空。砷挥发率计算式为:

$$\eta = \frac{m_0 \times x_0 - m_{\text{剩}} \times x_{\text{剩}}}{m_0 \times x_0} \times 100\% \quad (1)$$

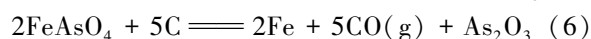
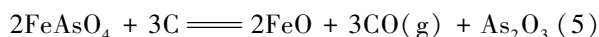
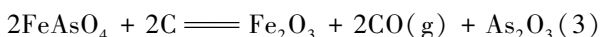
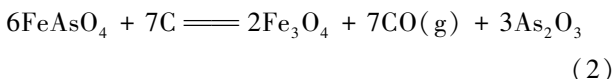
式中 η 为砷挥发率, %; m_0 为加入的砷铁渣质量, kg; x_0 为砷铁渣中砷含量, %; $m_{\text{剩}}$ 为反应后砷铁渣质量, kg; $x_{\text{剩}}$ 为反应后砷铁渣中砷含量, %。

1.3 分析检测方法

采用 X 射线衍射分析仪 (D/max-3B) 分析砷铁渣物相。砷含量不低于 1% 时, 采用 EDTA 容量法测定, 砷含量大于 1% 时用 ICP-AES 测定。其他元素含量采用 ICP-AES 测定。

1.4 实验原理

砷铁渣磁化还原过程中可能发生的化学反应如下:



采用 HSC6.5 软件计算反应 (2) ~ (6) 在 $200\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 ΔG , 绘制 $\Delta G-T$ 图, 如图 2 所示。由图 2 可知, FeAsO_4 可被 C 还原成 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO 和 Fe ; $200\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, FeAsO_4 易被 C 还原成 Fe_2O_3 ; $450\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, FeAsO_4 易被 C 还原成 Fe_3O_4 。因此, 为了将铁磁化, 焙烧温度应大于 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。 FeAsO_4 中的 As 被分解成 As_2O_3 。

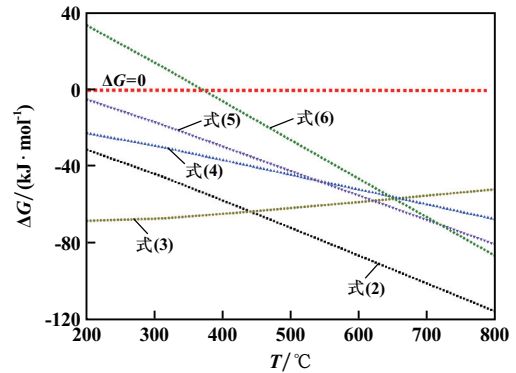


图2 砷铁渣磁化还原过程 $\Delta G-T$ 图

Fe_3O_4 具有磁性, 可采用磁选法分离 Fe_3O_4 和焙烧渣, 而 As_2O_3 挥发进入烟尘中, 得以回收。砷铁渣中的 CaO 会与 As_2O_3 反应生成砷酸钙 ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$)^[10], 阻碍砷的挥发, 但由于原料中 CaO 含量低, 该反应不会对砷的挥发造成严重影响。

从热力学角度看, 可以采用磁化还原法, 将砷铁渣中的铁以 Fe_3O_4 形式回收, 砷以 As_2O_3 形式回收, 实现砷铁渣中铁和砷的资源化利用。

2 实验结果及讨论

2.1 焙烧温度的影响

碳加入量 25%、焙烧时间 180 min、氩气流量 240 L/min, 焙烧温度对砷挥发率及焙烧渣中砷含量的影响如图 3 所示。由图 3 可知, 砷挥发率随温度升高而升高, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 砷挥发率为 60.23%, 渣中砷含量为 14.23%; $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 砷挥发率升至 97.25%, 渣中砷含量降至 0.61%; 此后继续升高温度, 砷挥发率基本不变。

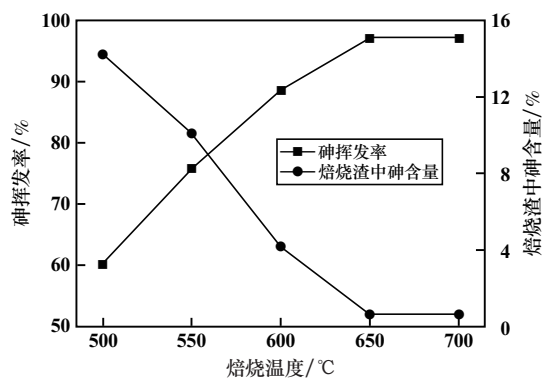


图3 焙烧温度对砷挥发率及焙烧渣中砷含量的影响

不同温度下焙烧渣 X 射线衍射分析结果如图 4 所示。由图 4 可知, 升高焙烧温度, FeAsO_4 逐渐被分解, 砷铁渣中的 Fe 主要按反应 (2) 被磁化为 Fe_3O_4 。 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, XRD 图谱中已无 FeAsO_4 的峰, FeAsO_4 被完全分解, 生成的 As_2O_3 挥发进入烟尘, 与渣分离。 $500\sim$

600 ℃时,可清晰观察到 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 的峰,表明 CaO 会按反应(4)阻碍砷的挥发。升高温度有助于反应(2)的发生,随着温度升高,反应(2)的趋势远大于反应(4), $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 含量逐渐减少,650 ℃时已难以观察到 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 的峰。因此,为了铁的磁化并尽可能避免 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 的生成,较优的焙烧温度为 650 ℃。

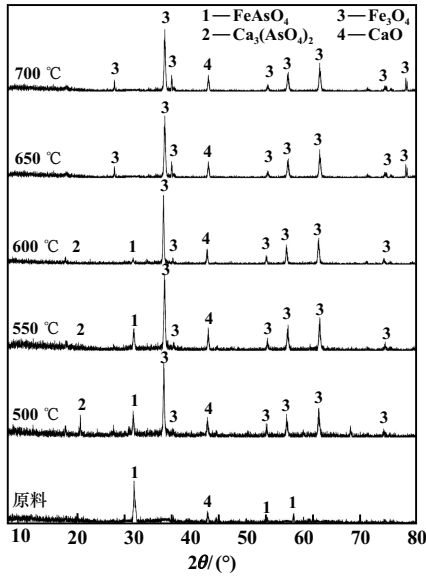


图 4 不同温度下焙烧渣的 X 射线衍射图谱

2.2 碳加入量的影响

焙烧温度 650 ℃,其他条件不变,碳加入量对砷挥发率及焙烧渣中砷含量的影响见图 5。不同碳加入量下焙烧渣 X 射线衍射分析结果见图 6。由图 5 可知,不加碳时,砷挥发率为 5.31%,为砷铁渣中少量游离砷直接挥发所致;提高碳加入量,砷挥发率迅速升高;碳加入量 25%时,砷挥发率为 97.25%,渣中砷含量降至 0.61%;碳加入量 30%时,砷挥发率显著降低,仅为 53.16%,由图 6 可知,此时由于还原气氛过强, FeAsO_4 被过度还原为 Fe ,且焙烧渣出现部分熔化状态,使砷挥发率大幅降低。

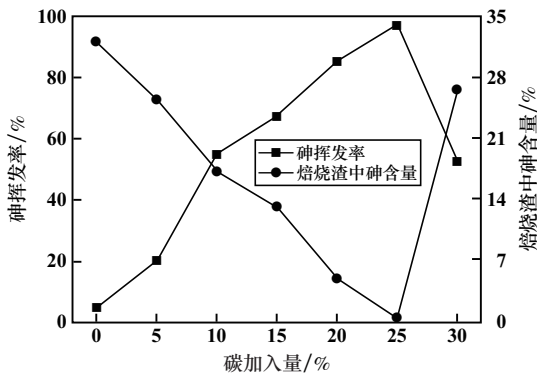


图 5 碳加入量对砷挥发率及焙烧渣中砷含量的影响

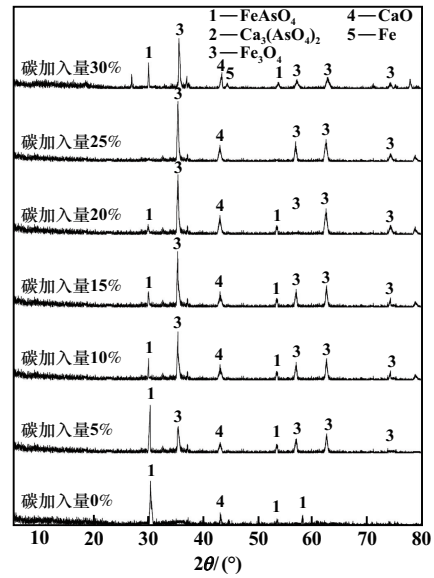


图 6 不同碳加入量条件下焙烧渣 X 射线衍射图谱

由图 6 可知,增加碳加入量, FeAsO_4 逐渐被分解,砷铁渣中 Fe 主要按反应(2)被磁化为 Fe_3O_4 ;碳加入量 25%时,XRD 图谱中已无 FeAsO_4 的峰, FeAsO_4 分解生成的 As_2O_3 挥发进入烟尘,与渣分离;碳加入量 30%时,XRD 图谱中可清晰观察到 Fe 的峰,过强的还原气氛使部分 FeAsO_4 按反应(6)生成 Fe ,大量碳的燃烧使局部反应过热,造成焙烧渣局部熔化,大幅降低砷挥发率。适宜的碳加入量为 25%。

2.3 焙烧时间的影响

碳加入量 25%,其他条件不变,焙烧时间对砷挥发率及焙烧渣中砷含量的影响见图 7。由图 7 可知,延长焙烧时间可显著提高砷挥发率。60 min 时,砷挥发率为 50.29%,渣中砷含量为 16.17%;180 min 时,砷挥发率为 97.25%,渣中砷含量为 0.61%;之后再延长焙烧时间,砷挥发率基本不变。因此,较优的焙烧时间为 180 min。

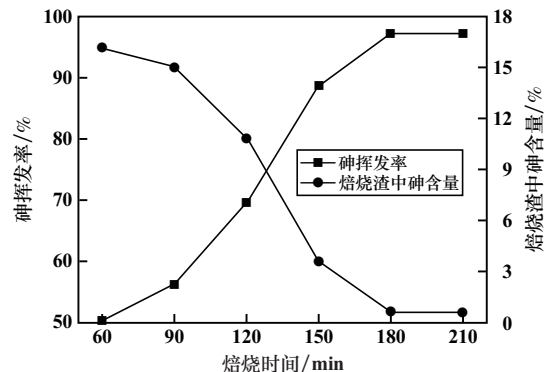


图 7 焙烧时间对砷挥发率及焙烧渣中砷含量的影响

2.4 优化条件实验

通过单因素实验,确定优化实验条件为:焙烧温度

650 ℃,碳加入量 25%,焙烧时间 180 min,氩气流量 240 L/min。在该实验条件下进行了验证实验,结果如表 2 所示。

表 2 优化条件验证实验结果

序号	焙烧渣中砷含量/%	焙烧渣中铁含量/%	砷挥发率/%
1	0.61	65.65	97.25
2	0.58	65.78	97.45

将焙烧渣磨至-0.074 mm,通过一次粗选(0.15 T)、一次扫选(0.45 T),所得磁选产物的 X 射线衍射分析结果见图 8。由图 8 可见,磁选产物的物相为 Fe_3O_4 。通过化学分析,磁选产物中 TFe 品位为 70.65%,十分接近 Fe_3O_4 中 Fe 的理论含量(72.14%)。对收集到的烟尘进行 X 射线衍射分析,结果见图 9。由图 9 可见,烟尘的

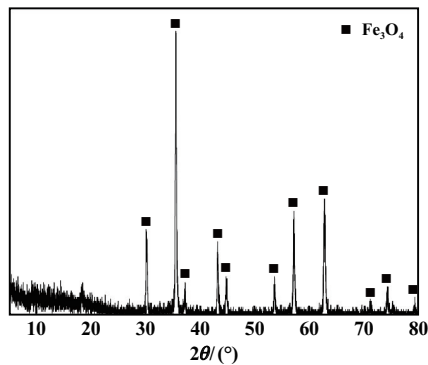


图 8 磁选产物 X 射线衍射图谱

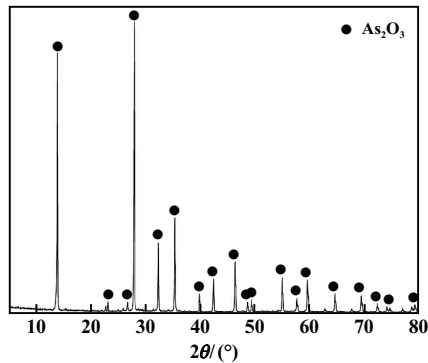


图 9 烟尘 X 射线衍射图谱

物相为 As_2O_3 ,经检测, As_2O_3 纯度为 99.13%。

3 结 论

1) 采用磁化还原法处理砷铁渣的优化条件为:焙烧温度 650 ℃、碳加入量 25%、焙烧时间 180 min、氩气保护,此条件下焙烧渣中砷含量降至 0.61%;砷以烟尘形式回收,砷挥发率达 97.25%,所得 As_2O_3 纯度为 99.13%。

2) 将焙烧渣磨至-0.074 mm,通过一次粗选(0.15 T)、一次扫选(0.45 T),所得磁选产物中主要物相为 Fe_3O_4 ,TFe 品位为 70.65%。

3) 采用磁化还原法可以实现砷铁渣中砷和铁的资源化利用,为砷铁渣的处理提供了一种新思路。

参考文献:

- [1] 肖祈春. 铜冶炼污酸二级硫化分步除铜、砷工艺研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(6):68-70.
- [2] 柯平超,刘志宏,刘智勇,等. 固砷矿物臭葱石组成与结构及其浸出稳定性研究现状[J]. 化工学报, 2016,67(11):4533-4540.
- [3] 王文祥,王晓阳,方红生,等. 砷碱渣/高砷锑烟尘协同脱砷及有价金属回收[J]. 矿冶工程, 2022,42(2):102-105.
- [4] 范旷生,何贵香,刘平,等. 臭葱石沉淀法脱除铜烟尘中的砷[J]. 矿冶工程, 2020,40(3):95-98.
- [5] 李柏林,李晔,汪海涛,等. 含砷废渣的固化处理[J]. 化工环保, 2008,28(2):153-157.
- [6] 刘大方,舒波,朱道飞,等. 铜吹炼转炉渣高温固化砷铁渣实验研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2022,47(1):1-6.
- [7] 刘津,汪庆卫,罗理达,等. 硼硅酸盐玻璃固化砷渣及浸出特性研究[J]. 玻璃搪瓷与眼镜, 2022,50(6):7-13.
- [8] 柴立元,赵宗文,梁彦杰,等. CaO 对钠铁硼磷玻璃体系结构及固砷效果影响[J]. 有色金属科学与工程, 2015(1):1-7.
- [9] 孙靖婷,童志博,刘诗昌,等. 铵浸钢渣固化砷碱渣制备微晶玻璃[J]. 中国资源综合利用, 2022,40(6):17-20.
- [10] 熊民,史冠勇,田磊,等. 磷酸钙与碳粉混合共热解过程解析[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(1):75-79.

引用本文: 李学鹏,王娟,常军,等. 砷铁渣中砷和铁的资源化利用研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(2):105-108.