

# 从砷碱渣中回收锑、碱并固化砷的研究<sup>①</sup>

康东升<sup>1</sup>, 金贵忠<sup>1</sup>, 徐志峰<sup>2</sup>, 杨裕东<sup>2</sup>, 李玉虎<sup>2</sup>, 金承永<sup>1</sup>, 罗 燊<sup>1</sup>

(1. 锡矿山闪星锑业有限责任公司, 湖南冷水江 417502; 2. 江西理工大学 冶金工程学院, 江西 赣州 341000)

**摘要:** 为实现砷碱渣中锑、碱的资源化和砷的固化, 采用水浸分锑-水热石灰沉砷-浓缩结晶提碱工艺处理砷碱渣。结果表明, 在浸出温度 90 °C、浸出液固比 3:1、浸出时间 5 h 条件下水浸, 砷浸出率达到 97.96%, 锑浸出率仅为 0.72%, 所得浸出渣含砷量仅为 0.09%, 实现了锑与砷、碱的有效分离; 在钙和砷物质的量比 1.43、反应温度 170 °C、反应时间 2 h 条件下沉砷, 砷沉淀率达到 99.68%, 沉砷后液砷碱质量比仅为 1.65:1 000, 砷、碱分离效果优异; 利用浓缩结晶法, 可获得砷含量 0.14‰ 的结晶碱, 满足锑精炼用碱的技术要求。

**关键词:** 砷碱渣; 水热反应; 沉砷; 锑; 水浸; 结晶碱

中图分类号: X756

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.04.027

文章编号: 0253-6099(2023)04-0125-06

## Recovery of Antimony and Alkali from Arsenic-Alkali Slag and Solidification of Arsenic

KANG Dongsheng<sup>1</sup>, JIN Guizhong<sup>1</sup>, XU Zhifeng<sup>2</sup>, YANG Yudong<sup>2</sup>, LI Yuhu<sup>2</sup>, JIN Chengyong<sup>1</sup>, LUO Shen<sup>1</sup>

(1. *Hsikwang Shan Twinkling Star Co Ltd, Lengshuijiang 417502, Hunan, China*; 2. *School of Metallurgical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China*)

**Abstract:** In order to achieve utilization of antimony and alkali in arsenic-alkali slag and solidification of arsenic, a new processing technique, consisting of separation antimony by water leaching, arsenic precipitation by hydrothermal reaction with lime, and alkali extraction by evaporation, was proposed to treat arsenic-alkali slag. Results show that water leaching at 90 °C for 5 h with liquid-solid ratio of 3:1 can result in the leaching rate of arsenic up to 97.96% and the leaching rate of antimony just 0.72%. The obtained leaching residue only contains 0.09% arsenic, presenting effective separation between antimony and arsenic. With calcium and arsenic in a molar ratio of 1.43, hydrothermal reaction at 170 °C for 2 h can lead to an arsenic precipitation rate up to 99.68% and the solution after precipitation with arsenic and alkali in a mass ratio of 1.65‰, also presenting a good separation effect. Finally, the concentration and crystallization process by evaporation can generate crystalized alkali containing only 0.14‰ arsenic, which can meet the technical requirement for alkali in antimony refining.

**Key words:** arsenic-alkali slag; hydrothermal reaction; arsenic precipitation; antimony; water leaching; crystalized alkali

砷碱渣是锑精炼过程中产生的副产品, 成分相对简单, 锑和碱含量较高, 具有较高的经济价值; 但其中砷含量较高, 加之砷、锑性质相似, 砷、锑分离与回收非常困难<sup>[1]</sup>。目前, 将砷稳定化后填埋处理是含砷固体废物安全处置的常用方法, 然而砷碱渣中砷、碱含量较高, 若直接稳定化后填埋处理, 不仅砷固化效果不佳, 而且易产生二次污染<sup>[2-3]</sup>, 同时也造成锑资源浪费<sup>[4]</sup>。

由于缺乏技术可行、经济合理的处置技术, 砷碱渣的资源化和无害化利用仍未有突破<sup>[5]</sup>。

砷碱渣处置技术大致可分为火法和湿法两类。典型的火法处置技术是将砷碱渣作为配料直接返回锑冶炼工序。这一处理方法可以回收一定量的锑, 但易造成系统内砷的累积, 导致锑产品品质恶化<sup>[6]</sup>。相较于火法工艺, 湿法处置技术更具环境友好优势, 因而受到

① 收稿日期: 2023-02-24

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1907405)

作者简介: 康东升(1973—), 男, 湖南新化人, 工程师, 主要从事锑、锌清洁冶炼技术研究。

通信作者: 金贵忠(1967—), 男, 湖南冷水江人, 教授级高级工程师, 主要从事锑冶炼技术及全产业链研究。

广泛关注<sup>[7-8]</sup>。砷碱渣湿法处置技术通常是利用各类浸出剂选择性提取砷碱渣中的砷,然后再对浸出液进行处理,完成砷、碱分离<sup>[9-10]</sup>,典型湿法处置技术包括砷酸钠混合盐工艺<sup>[11-12]</sup>、水浸-分步结晶工艺<sup>[13]</sup>、水浸-CO<sub>2</sub>转化结晶工艺<sup>[14]</sup>等。利用这些工艺可将锑、砷分别以难溶性的锑盐、砷酸钠形式产出,而碱则以碳酸钠、碳酸氢钠或混合碱等结晶碱的形式回收。尽管这些工艺实现了锑、砷、碱的分离,但由于分离不彻底,锑渣、结晶碱中砷含量较高,无法满足生产要求。另外,由于砷酸钠产品市场需求量小、价值低且环境风险高,砷以砷酸钠形式产出的方案已不适宜<sup>[15]</sup>。如何实现砷、锑、碱的深度分离,获得低砷的锑、碱产品,并实现砷的固化无疑是砷碱渣资源化、无害化处置的关键。基于此,本文提出“水浸分锑-水热石灰沉砷-浓缩结晶提碱”处理砷碱渣的新工艺,利用水浸实现锑与砷、碱的分离,在此基础上,采用水热强化石灰对砷的脱除,从而完成砷碱渣中锑、砷、碱的有效分离,实现锑、碱的资源化和砷的无害化处置。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

实验所用砷碱渣取自湖南某锑冶炼厂。样品经球磨破碎、分级处理后,取-74 μm 粒级粉末作为实验原料,其物相和微观形貌见图1,成分如表1所示。实验所用砷碱渣砷、锑含量分别为9.98%、16.58%,碳酸钠

含量为21.63%,主要结晶物相为NaSbO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>(SbO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,砷碱渣为粒径分布较宽的不规则颗粒,表面十分粗糙,活性较高,这对后续的浸出较为有利。

表1 砷碱渣成分分析结果(质量分数) %

As	Sb	Se	Si	S	Mo	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
9.98	16.58	0.15	0.04	0.04	0.05	21.63

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 砷碱渣水浸实验

砷碱渣资源化无害化工艺流程如图2所示。

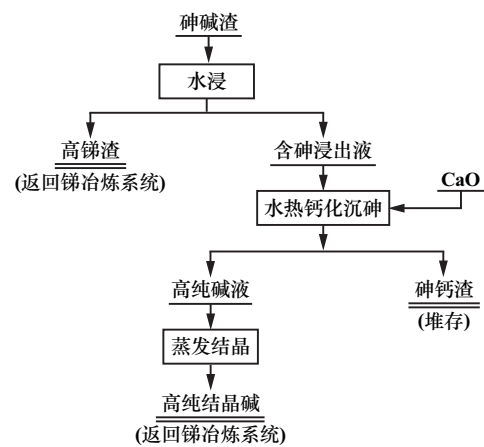
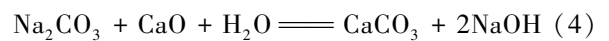
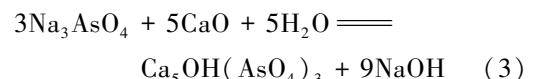
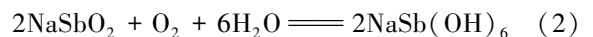
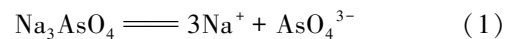


图2 砷碱渣综合利用工艺流程

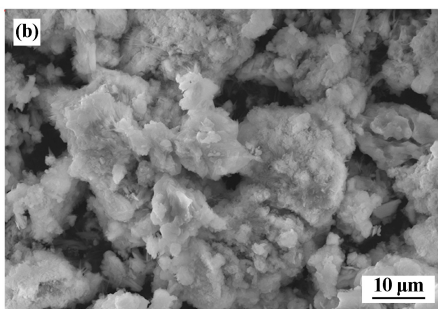
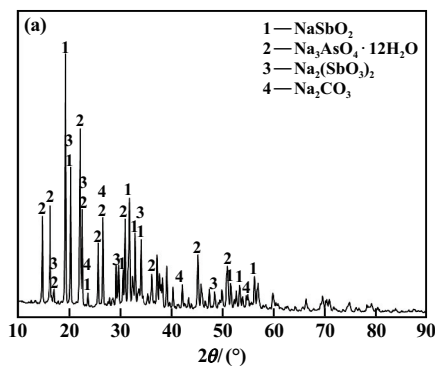
砷碱渣浸出过程中主要化学反应如下:



浸出实验在2 L玻璃反应釜(DF-2L)中进行。每次称取500 g砷碱渣,在液固质量比3:1条件下进行浸出。浸出结束后,过滤、洗涤,分别收集滤液、滤渣。滤液取样后测As、Sb浓度,计算砷、锑浸出率;滤渣烘干后取样进行X射线衍射和扫描电镜分析。

#### 1.2.2 水热钙化沉砷实验

水热钙化沉砷实验在不锈钢高压釜(XSF-2L)内进行。每次用800 mL浸出液,按照实验设计加入石灰,然后升温至目标温度并保温2 h。实验结束后,过滤、洗涤,分别收集滤液、滤渣。滤液取样测定As浓度,计算砷沉淀率;滤渣烘干后取样进行X射线衍射和扫描电镜分析。



(a) XRD 图谱; (b) SEM 照片

图1 砷碱渣 XRD 图谱及 SEM 照片

1.2.3 沉砷后液碱回收实验

每次量取 800 mL 沉砷后液于四氟烧杯中,置于 130 ℃ 油浴锅中,搅拌蒸发浓缩。待溶液体积达到所需浓缩比时,离心分离结晶碱和母液。取样测定结晶碱成分,计算砷含量。蒸发浓缩比按下式进行计算:

$$\beta = \frac{V_2}{V_1} \times 100\% \quad (5)$$

式中  $\beta$  为蒸发浓缩比,%;  $V_1$  为蒸发浓缩前溶液体积, L;  $V_2$  为蒸发浓缩后溶液体积, L。

1.3 表征方法

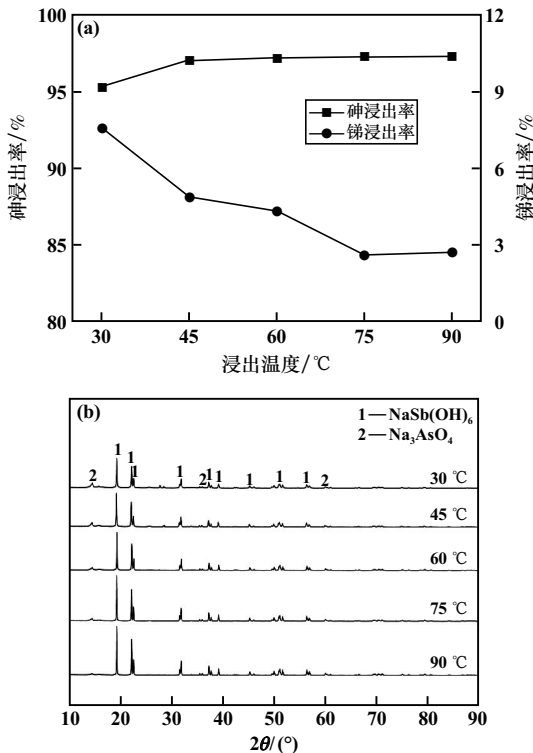
采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP, ICP-6300) 分析溶液中砷、锑浓度;采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku-TTR III, Cu/K $\alpha$ , 波长  $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ ) 表征样品结晶物相;采用扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss sigma 300) 观测样品微观形貌和粒度特征。

2 实验结果与讨论

2.1 水浸分锑

2.1.1 浸出温度的影响

在液固比 3:1、浸出时间 2 h 条件下,考察了浸出温度对砷、锑浸出的影响,结果如图 3 所示。由图 3(a)可知,随着浸出温度升高,砷浸出率逐渐上升,锑浸出率呈下降趋势;反应温度由 30 ℃ 上升至 90 ℃ 时,砷浸出率



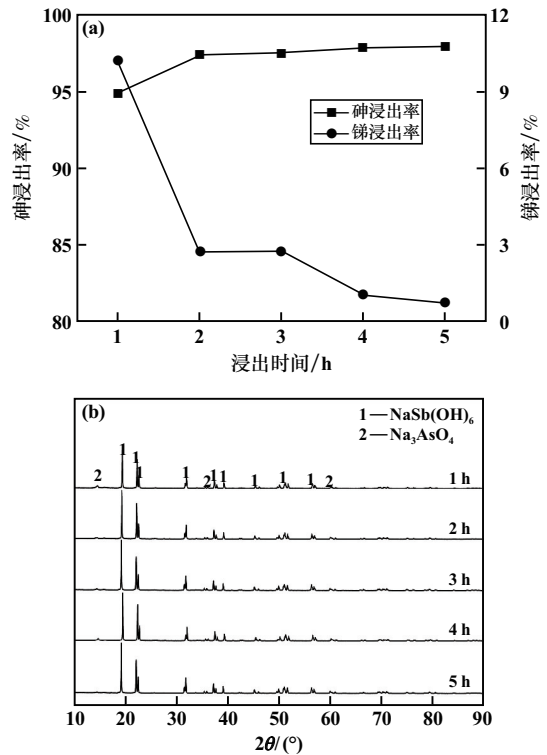
(a) 砷和锑的浸出率; (b) 浸出渣的 XRD 图谱

图 3 浸出温度对砷、锑浸出率的影响

由 95.40% 升至 97.36%, 锑浸出率由 7.61% 降至 2.71%。随着浸出温度升高,砷盐溶解度提高,促进砷的浸出;另一方面高温促进了锑的水解析出,降低了锑的浸出。这也可从图 3(b) 得到证实,随着浸出温度提高,焦锑酸钠衍射峰逐渐增强,砷盐衍射峰逐渐消失。因此,为实现砷、锑的有效分离,浸出温度控制在 90 ℃ 为宜。

2.1.2 浸出时间的影响

在液固比 3:1、浸出温度 90 ℃ 条件下,浸出时间对砷、锑浸出的影响如图 4 所示。由图 4(a) 可以看出,在所考察的时间范围内,浸出时间对砷的浸出影响不大,但对锑的浸出影响较大,反应时间由 1 h 增至 5 h 时,砷浸出率仅从 94.85% 增至 97.96%, 锑浸出率从 10.19% 降至 0.71%; 由于砷碱渣中砷主要以易溶性化合物形式存在,因而在较短的时间内即可完成浸出,而锑在起始阶段以 Sb(III) 形式进入浸出液,随着反应时间延长, Sb(III) 发生氧化水解,形成 NaSb(OH)<sub>6</sub> 沉淀(图 4(b)), 实现砷、锑的良好分离。



(a) 砷和锑的浸出率; (b) 浸出渣的 XRD 图谱

图 4 浸出时间对砷、锑浸出率的影响

液固比 3:1、浸出温度 90 ℃、浸出时间 5 h 所得浸出渣化学成分分析结果见表 2。由表 2 可见,经过 5 h 水浸后浸出渣中砷含量大幅度降低,仅为 0.09%, 锑含量高达 59.76%。为确保锑的回收率,浸出时间宜控制在 5 h。

表2 浸出渣化学成分分析结果(质量分数) %

Na	As	Sb	Se	Si	S	Mo
10.40	0.09	59.76	0.02	0.36	0.01	0.14

## 2.2 水热石灰沉砷

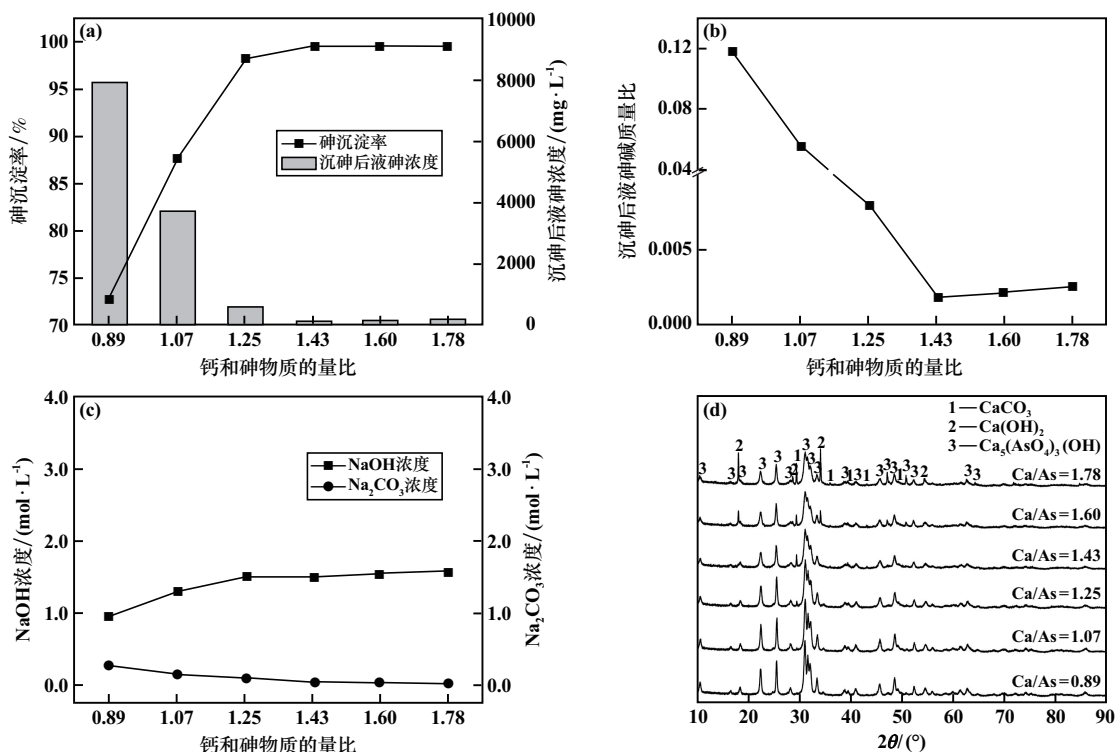
### 2.2.1 钙和砷物质的量比的影响

以浸出后液( $\rho(\text{As}) = 36.42 \text{ g/L}$ ,  $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.68 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{NaOH}) = 0.08 \text{ mol/L}$ )为研究对象,在水热温度  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间  $2 \text{ h}$  条件下,加入一定量石灰( $\text{CaO}$ ),考察了钙和砷物质的量比对沉砷效果的影响,结果如图5所示。由图5可知,钙和砷物质的量比对沉砷效果影响较为显著。当钙和砷物质的量比由  $0.89$  提高到  $1.43$  时,砷沉淀率由  $72.73\%$  上升至  $99.63\%$ ,反应后液中砷浓度由  $7492.13 \text{ mg/L}$  降至  $123.54 \text{ mg/L}$ ,沉砷后液砷碱质量比由  $120:1000$  降至  $1.9:1000$ 。当钙和砷物质的量比超过  $1.43$  后,继续增加钙和砷物质的量比,沉砷效果变化不大。可以发现,达到良好沉砷效果时,钙和砷物质的量比明显高于理论用量( $n(\text{Ca})/n(\text{As}) = 0.89$ ),这是因为浸出液中的碱主要为碳酸钠,除了砷的沉淀消耗  $\text{CaO}$  以外,碳酸钠的苛化也会消耗大量  $\text{CaO}$ ;随着钙和砷物质的量比提高,反应后液中氢氧化钠浓度逐渐上升,同时碳酸钠浓度逐渐下降,当钙和砷物质的量比为  $1.43$  时,体系内  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓

度仅为  $0.05 \text{ mol/L}$ ,而  $\text{NaOH}$  浓度上升至  $1.55 \text{ mol/L}$ 。因此,利用水热苛化可将碳酸钠转化为氢氧化钠,从而实现碱的纯化。当钙和砷物质的量比低于  $1.25$  时,沉砷渣的主要结晶物相是  $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$ ;当钙和砷物质的量比超过  $1.25$  后,沉砷渣中  $\text{CaCO}_3$  衍射峰逐渐增强;当钙和砷物质的量比超过  $1.60$  后,沉砷渣中出现  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  衍射峰,表明此时  $\text{CaO}$  已过量。沉砷渣的物相变化证实了砷沉淀反应优先进行。尽管不同钙和砷物质的量比条件下得到的含砷物相均为  $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$ ,但高钙砷物质的量比条件下,  $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$  衍射峰强度降低,说明高钙砷物质的量比条件不利于得到高结晶度的  $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$ 。钙和砷物质的量比  $1.43$  为宜。

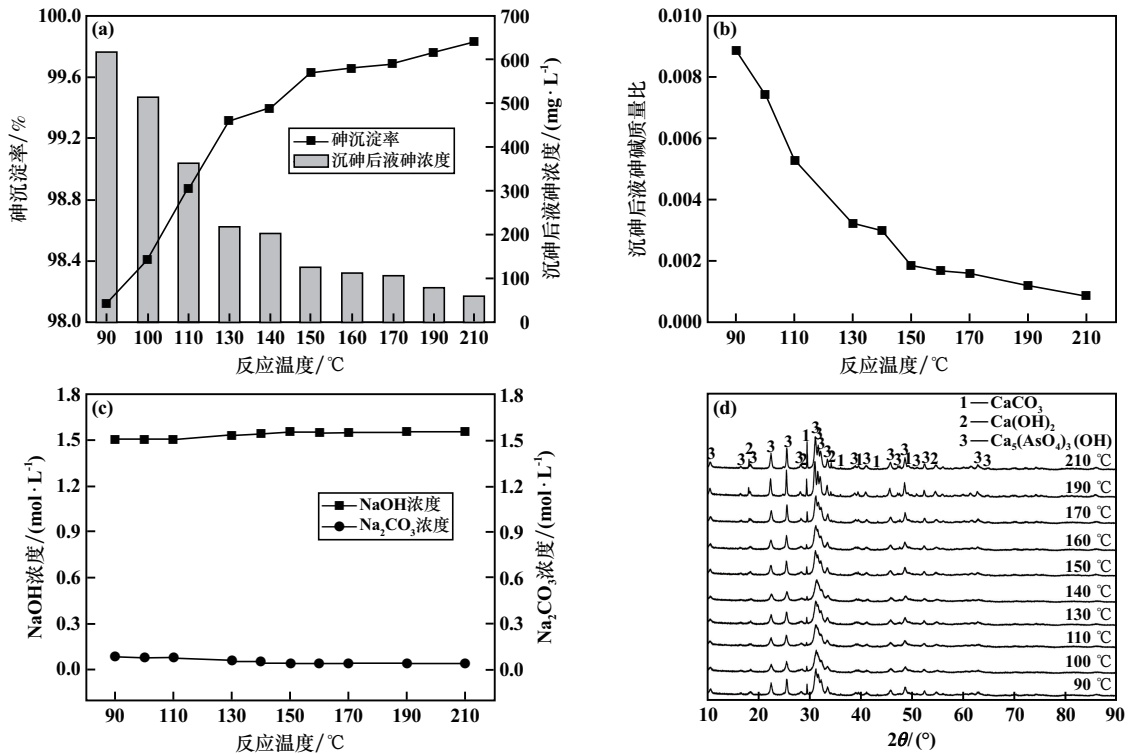
### 2.2.2 水热反应温度的影响

钙和砷物质的量比为  $1.43$ ,其他条件不变,水热温度对沉砷效果的影响如图6所示。由图6可知,随着反应温度上升,沉砷效果逐渐改善。当反应温度为  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  时,沉砷率为  $98.13\%$ ,沉砷后液砷、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量分别为  $616.57 \text{ mg/L}$ 、 $0.09 \text{ mol/L}$ ,砷碱质量比达到  $8.9:1000$ ;当反应温度提高至  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  时,沉砷率提高至  $99.68\%$ ,沉砷后液砷浓度、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓度分别降至  $106.85 \text{ mg/L}$ 、 $0.05 \text{ mol/L}$ ,砷碱质量比为  $1.65:1000$ (仅为  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  体系下的  $18.5\%$ ),可以达到较好的砷碱分离效果。继续提高



(a) 砷沉淀率和沉砷后液砷浓度; (b) 沉砷后液砷碱质量比; (c) 沉砷后液  $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓度; (d) 沉砷渣 XRD 图谱

图5 钙和砷物质的量比对水热石灰沉砷的影响



(a) 砷沉淀率和沉砷后液砷浓度; (b) 沉砷后液砷碱质量比; (c) 沉砷后液 NaOH 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 浓度; (d) 沉砷渣 XRD 图谱

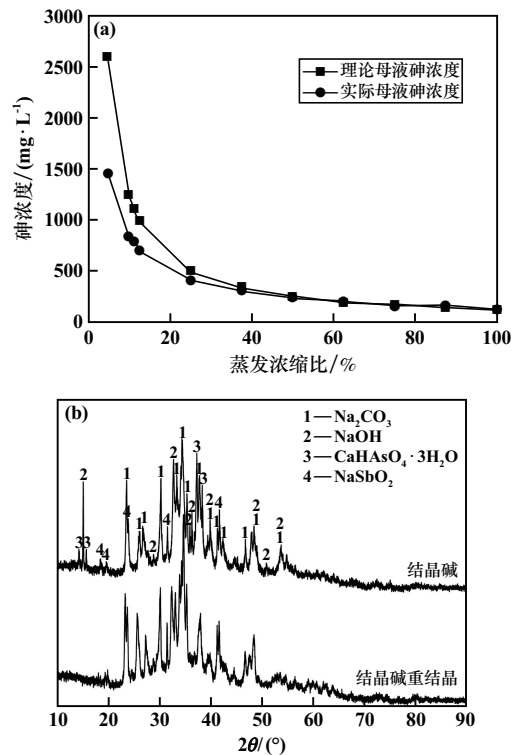
图6 反应温度对水热石灰沉砷的影响

反应温度能进一步改善沉砷效果,并降低砷碱质量比。当反应温度较低时,沉砷渣中 CaCO<sub>3</sub> 的衍射峰并不明显,主要物相为 Ca<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH);随着反应温度提高,Ca<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)及 CaCO<sub>3</sub> 衍射峰强度逐渐增强,表明水热条件下可以获得高结晶度的砷酸钙沉淀,同时有利于去除溶液中的碳酸盐并将其转化为碳酸钙沉淀,从而实现碱液的纯化。为达到较好的沉砷效果,反应温度选择 170 ℃。

### 2.3 浓缩结晶提碱

以  $c(\text{NaOH}) = 2.16 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.05 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{As}) = 124 \text{ mg/L}$  的水热沉砷后液为研究对象,考察了浓缩结晶过程中砷、锑的行为,结果如图 7 所示。由图 7 可知,随着浓缩比变化,砷在母液和结晶碱中的分配发生显著变化。浓缩比高于 37.5% 时,砷不会发生结晶,主要保留在母液中。浓缩比低于 37.5% 时,砷在母液中的分配比降低,表明其已开始结晶析出。由于水热沉砷后液砷含量较低,仅为 124 mg/L,即使控制浓缩比为 5% 时,仍可确保碱优先析出。结晶碱的 XRD 分析结果表明,在浓缩结晶过程中,砷主要以砷酸钙形式进入结晶碱中。采用重结晶处理后,砷酸钙衍射峰消失,表明利用重结晶可进一步提高碱的纯度。所得重结晶碱中砷含量仅为 0.14‰,完全满足现有技术标准对结晶碱中砷含量低于 5‰ 的要求。进一步实验结

果表明,即使不采用分步结晶的方法,将碱液完全结晶,所得结晶碱中砷含量也不超过 1.5‰,可完全满足锑精炼要求。



(a) 砷浓度; (b) 结晶碱 XRD 图谱

图7 沉砷后液浓缩结晶母液砷浓度及结晶碱 XRD 图谱

### 3 结 论

1) 采用水浸工艺可实现砷碱渣中砷和锑的有效分离和富集。在浸出温度 90 ℃、浸出液固比为 3:1、浸出时间 5 h 条件下水浸,砷浸出率达到 97.96%,所得浸出渣锑含量 59.76%、砷含量 0.09%。

2) 采用水热法石灰沉砷,不仅可实现浸出液中砷、碱的深度分离,还可完成碱的纯化。在钙和砷物质的量比 1.43、反应温度 170 ℃、反应时间 2 h 条件下沉砷,砷沉淀率可达 99.68%,沉砷后液砷碱质量比仅为 1.65:1 000,砷碱分离效果优异。

3) 采用分步浓缩结晶法可进一步提升结晶碱的纯度。浓缩比 5%时,可确保碱优先析出,所得结晶碱中砷含量 0.14‰,完全满足现有技术标准对结晶碱中砷含量的要求。

#### 参考文献:

- [1] YANG K, QIN W, LIU W. Extraction of Metal Arsenic from Waste Sodium Arsenate by Roasting with Charcoal Powder[J]. Metals, 2018,8(7):542.
- [2] 郭文景,张志勇,符志友,等. 锑的淡水水质基准及其对我国水质标准的启示[J]. 中国环境科学, 2020,40(4):1628-1636.
- [3] 周亚明,刘智勇,刘志宏. 高砷锑烟尘浸出毒性研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(5):107-110.
- [4] 徐亚飞,冯攀,俞小花,等. 典型含锑物料的湿法分离锑研究[J].

- 矿产综合利用, 2017(6):31-35.
- [5] WANG T, LIN G, GU L, et al. Role of organics on the purification process of zinc sulfate solution and inhibition mechanism[J]. Materials Research Express, 2019,6(10):106588.
  - [6] 邓卫华,戴永俊. 我国火法冶金技术现状及发展方向[J]. 湖南有色金属, 2017,33(4):20-23.
  - [7] 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.
  - [8] 易宇,叶逢春,王红军. 含砷烟尘选择性浸出砷及其动力学[J]. 矿冶工程, 2020,40(6):99-102.
  - [9] 陈伟. 砷碱渣中砷锑分离并选择性回收锑的工艺研究[D]. 昆明:昆明理工大学环境科学与工程学院, 2016.
  - [10] 邓卫华. 锑冶炼砷碱渣有价资源综合回收研究[D]. 长沙:中南大学冶金与环境学院, 2014.
  - [11] 单桃云,金承永,邓卫华,等. 砷酸钠混合盐微波环保型干燥工艺探讨[J]. 湖南有色金属, 2012,28(2):35-37.
  - [12] 柯勇,曹俊杰,李童冰,等. 砷碱渣中砷锑碱梯级分离及金属锑回收工艺[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2023,54(2):495-505.
  - [13] 李志强,陈文汨,金承永. 分步结晶法分离砷碱的工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2015,31(1):23-28.
  - [14] 张楠,方紫薇,龙华,等. 砷碱渣稳定化处理合成臭葱石晶体固砷[J]. 中国有色金属学报, 2020,30(1):203-213.
  - [15] 王宝胜. 锑冶炼砷碱渣资源化利用研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2022,40(8):120-127.

引用本文: 康东升,金贵忠,徐志峰,等. 从砷碱渣中回收锑、碱并固化砷的研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(4):125-130.

## 《矿冶工程》征订启事

《矿冶工程》(双月刊)由中国金属学会、长沙矿冶研究院有限责任公司主办,面向国内外公开发行人。本刊是中国期刊方阵“双效期刊”、全国中文核心期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊、中国核心期刊(RCCSE),是集学术性和技术性于一体的综合性刊物,已被中国知网(CNKI)、万方数据库、重庆维普资讯、长江文库等全文收录,是国外多家知名检索机构的检索对象。

《矿冶工程》读者对象是采矿、选矿、冶金、材料、地质、化工等系统的有关生产人员、院校师生和管理人员。主要栏目为采矿、选矿、冶金、材料、矿冶行业企业管理等,内容新颖,是开拓、激发创造力的良师益友。

《矿冶工程》编辑部承接彩色、黑白及文字广告业务,欢迎各企事业单位来电来函联络。

《矿冶工程》真诚欢迎新、老订户向全国各地邮局订阅本刊,也可直接向编辑部订阅。邮发代号:42—58,大16开,定价20元/册,全年6册共120元。

地 址:湖南省长沙市麓山南路966号  
 邮 编:410012  
 电 话:(0731)88657070/88657176/88657173  
 传 真:(0731)88657186  
 E-mail:kuangyegongchengzz@163.com

联 系 人:黄小芳  
 开户名称:矿冶工程杂志(长沙)有限公司  
 开户银行:工商银行长沙左家垅支行  
 帐 号:1901013009201095502  
 网 址:http://www.kygczz.com