

# 含锑高砷烟尘中砷锑分离工艺研究<sup>①</sup>

董准勤<sup>1,2</sup>, 陈涛<sup>2</sup>, 张滋函<sup>2</sup>, 郭学益<sup>1</sup>, 王松松<sup>1</sup>, 张琳<sup>3</sup>

(1.中南大学, 湖南长沙 410083; 2.山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东烟台 264100; 3.烟台职业学院, 山东烟台 264670)

**摘要:** 为了将含锑高砷烟尘中的砷锑元素分离, 采用选择性氧化焙烧法, 以氧化钡为固锑剂, 研究氧气浓度、焙烧温度、焙烧时间、固锑剂添加量对含锑高砷烟尘中砷、锑挥发率的影响。结果表明, 在纯氧气氛、流速 40 mL/min、氧化钡添加量 2%、焙烧温度 450 °C、焙烧时间 60 min 条件下, 烟尘中 As 和 Sb 挥发率分别为 90.46% 和 6.79%, 挥发产物中 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Sb 含量分别为 99.53% 和 0.26%, 实现了含锑高砷烟尘中砷与锑的有效分离。

**关键词:** 高砷烟尘; 砷锑分离; 氧化钡; 氧化焙烧; 固锑剂

中图分类号: TF046

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2025.02.019

文章编号: 0253-6099(2025)02-0108-05

## Separation of Arsenic and Antimony from High Arsenic Dust Containing Antimony

DONG Zhunqin<sup>1,2</sup>, CHEN Tao<sup>2</sup>, ZHANG Zihan<sup>2</sup>, GUO Xueyi<sup>1</sup>, WANG Songsong<sup>1</sup>, ZHANG Lin<sup>3</sup>

(1. Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2. Shandong Humon Smelting Co., Ltd., Yantai 264100, Shandong, China; 3. Yantai Vocational College, Yantai 264670, Shandong, China)

**Abstract:** To achieve the separation of arsenic and antimony from high-arsenic antimony-containing dust, a selective oxidation roasting process was employed with barium oxide as an antimony-fixing agent. The effects of oxygen partial pressure, roasting temperature, roasting time, and the dosage of antimony-fixing agent on the volatilization rates of arsenic and antimony from the dust were explored. The results indicate that with pure oxygen flow rate at 40 mL/min, addition of barium oxide at an amount of 2%, and roasting at 450 °C for 60 min, the volatilization rates of arsenic and antimony in the dust can reach 90.46% and 6.79%, respectively. It is shown that the volatile products contain 99.53% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.26% Sb, thus effective separation of arsenic and antimony from high-arsenic antimony-contained dust antimony can be actualized.

**Key words:** high-arsenic dust; As/Sb separation; barium oxide; oxidation roasting; antimony-fixing agent

我国锑资源储量居世界首位, 但可用锑资源逐渐枯竭<sup>[1-2]</sup>, 导致锑资源供给不足, 而市场对锑的需求日益增加, 因此从二次锑资源中回收锑意义重大<sup>[3-4]</sup>。有色冶炼过程中会产生大量的砷锑烟尘, 其中含砷、锑、铅、银等有色金属元素, 具有很高的回收价值<sup>[5]</sup>。该类烟尘中砷含量高, 若处理不当会对环境造成巨大污染, 因此开发砷锑烟尘处理技术极为重要<sup>[6-8]</sup>。砷和锑同族, 具有极为相似的理化性质, 增加了砷锑分离的难度<sup>[9-10]</sup>。现有处理工艺主要有火法焙烧和湿法浸出<sup>[11]</sup>, 但湿法浸出会产生大量废水, 可能会造成严重

的二次污染。本文采用选择性氧化焙烧法分离含锑高砷烟尘中的砷和锑, 基于砷、锑及其氧化物的理化特性, 以氧化钡为添加剂提高砷锑分离效果, 借助热力学分析和物相分析等手段, 系统研究了氧气浓度、焙烧温度、固锑剂氧化钡添加量、焙烧时间对砷锑分离效果的影响。

## 1 试验

### 1.1 试验原料

含锑高砷烟尘产自山东烟台某冶炼厂, 其主要化

① 收稿日期: 2024-10-08

基金项目: 国家自然科学基金(U20A20273); 第九届中国科协青年人才托举工程项目(2023QNRC001)

作者简介: 董准勤(1972—), 男, 山东临沂人, 博士研究生, 正高级工程师, 主要从事有色金属冶炼技术研发及管理工作。E-mail: dongzhq999@163.com

学元素组成见表 1, XRD 图谱见图 1, 烟尘 SEM-EDS 图像见图 2。

表 1 含锑高砷烟尘主要化学元素组成(质量分数)

Table 1 Main chemical element composition of high arsenic dust containing antimony %

As	Pb	Sb	Cu	Ca	S	其他
72.69	0.28	2.39	2.42	0.93	1.88	19.41

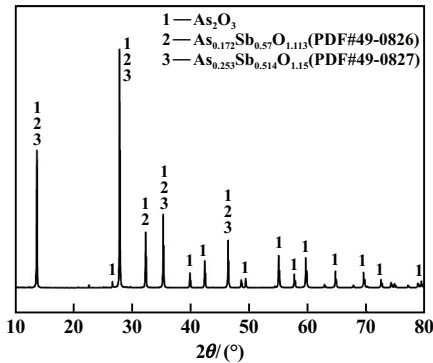


图 1 含锑高砷烟尘 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of high arsenic dust containing antimony

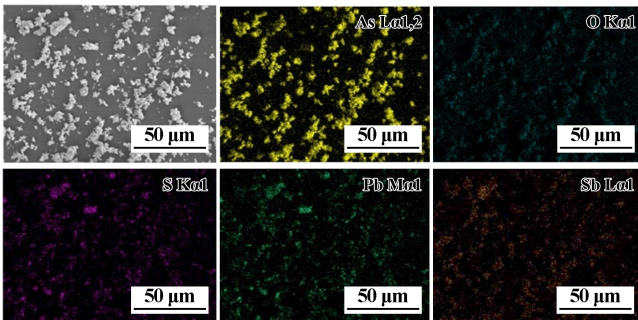


图 2 含锑高砷烟尘 SEM-EDS 图像

Fig. 2 SEM-EDS images of high arsenic dust containing antimony

由表 1 可知,烟尘中砷和锑质量分数分别为 72.69% 和 2.39%。图 1 表明,烟尘中主要成分为  $As_2O_3$  以及  $As_2O_3$  与  $Sb_2O_3$  形成的砷锑固溶体。由图 2 可见,烟尘中 As-O 和 As-Sb-O 物相的分布特征与图 1 分析结果一致,表明烟尘中砷锑极难分离。

1.2 试验方法

将烟尘与固锑剂氧化钡粉末按一定比例混匀后装入方形坩埚舟;将坩埚舟置于小型水平管式炉内,然后通入一定成分的混合气体,控制气体流速为 40 mL/min,设置试验参数进行氧化焙烧试验,试验过程中产生的气体用 15%NaOH 溶液吸收净化。焙烧结束后,样品随炉冷却至室温,大部分砷以三氧化二砷形式挥发进入回收器中,锑、铜、铅等元素留在渣中。最后测量挥发产

物及渣样中各元素含量。

试验试剂包括氧化钡(BaO,分析纯)、氢氧化钠(NaOH,分析纯)、氧气(纯度大于 99.2%)和氮气(纯度 99.99%)。试验设备为小型水平管式炉(青岛赛瑞达电子装备股份有限公司,GSL-1500x)。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,美国利曼公司)分析元素含量。利用加装能量分散 X 光谱仪的场发射扫描电子显微镜(SEM-EDS,Quanta 200,美国 FEI 公司)分析样品形态特征和化学成分。

砷挥发率和锑挥发率计算公式为:

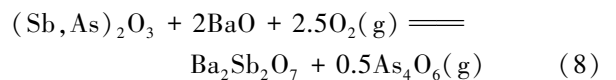
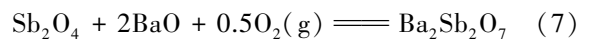
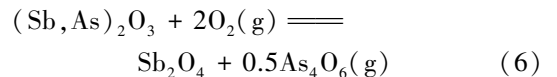
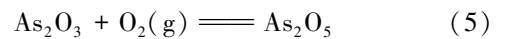
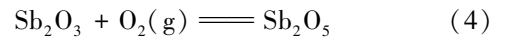
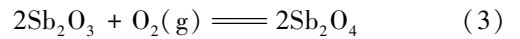
$$R_{As} = \left[ 1 - \frac{m_{slag} w_{slag}(As)}{m_0 w_0(As)} \right] \times 100\% \quad (1)$$

$$R_{Sb} = \left[ 1 - \frac{m_{slag} w_{slag}(Sb)}{m_0 w_0(Sb)} \right] \times 100\% \quad (2)$$

式中: $R_{As}$ 、 $R_{Sb}$ 分别为砷、锑元素挥发率,%; $m_0$ 为反应前烟尘总质量,g; $m_{slag}$ 为反应后残渣质量,g; $w_0(As)$ 为反应前烟尘中砷质量分数,%; $w_0(Sb)$ 为反应前烟尘中锑质量分数,%; $m_{slag}(As)$ 为反应后残渣中砷质量分数,%; $m_{slag}(Sb)$ 为反应后残渣中锑质量分数,%。

2 热力学分析

氧化焙烧过程中砷、锑的主要化学反应如下:



将体系氧化产物视为理想固溶体,参考 Raoult 定律,得到反应式(3)~(8)的标准吉布斯自由能变,如图 3 所示。烟尘中砷、锑的主要形式为  $As_2O_3$  和砷锑固溶体  $(Sb,As)_2O_3$ 。砷锑固溶体蒸气压大于  $Sb_2O_3$  蒸气压、小于  $As_2O_3$  蒸气压。300 °C 以上时,  $As_2O_3$  与  $Sb_2O_3$  会结合形成 As-Sb-O 固溶体,因此很难在惰性气氛下将  $As_2O_3$  与  $Sb_2O_3$  分离。由反应式(3)~(5)可知,  $As_2O_3$  与  $Sb_2O_3$  在氧气条件下形成难挥发的物质  $As_2O_5$ 、 $Sb_2O_4$  和  $Sb_2O_5$ ;对比反应式(3)~(5)的吉布斯自由能可以看出,  $Sb_2O_3$  比  $As_2O_3$  更先通过氧化形成难挥发物高价锑氧化物。因此,在氧气气氛下,理论上  $Sb_2O_3$  可先形成难挥发的  $Sb_2O_4$  和  $Sb_2O_5$ ,而  $As_2O_3$  转化为  $As_4O_6(g)$  挥发。由反应式(6)可以看出,  $(Sb,As)_2O_3$  固溶体结构限制了其中  $As_2O_3$  和  $Sb_2O_3$  组

分的选择性氧化,不利于砷锑的分离。 $\text{Sb}_2\text{O}_4$  活度减少时,反应式(6)的吉布斯自由能下降,即促进了砷锑固溶体中  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  和  $\text{As}_2\text{O}_3$  的选择性氧化。基于此,本文在烟尘氧化焙烧体系中引入碱性氧化物  $\text{BaO}$ ,通过反应物与锑氧化产物结合的方式降低体系反应活度,继而促进  $(\text{Sb}, \text{As})_2\text{O}_3$  固溶体中  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  和  $\text{As}_2\text{O}_3$  的选择性氧化,从而降低锑挥发率。

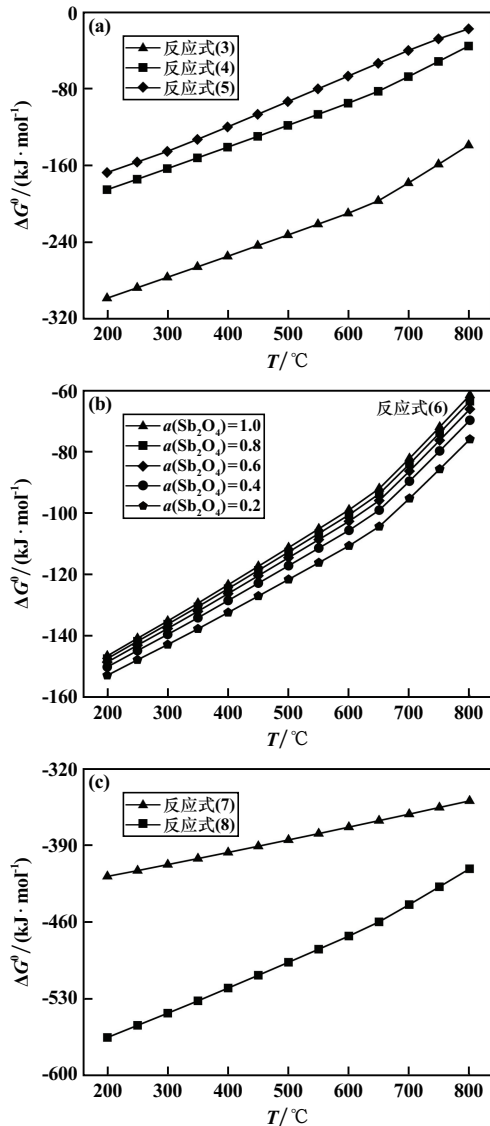


图3 反应式(3)~(8)的标准吉布斯自由能变

Fig.3 Standard Gibbs free energy of reactions (3)~(8)

## 3 结果与讨论

### 3.1 氧气浓度对烟尘中砷锑分离效果的影响

不添加  $\text{BaO}$ , 在气体流速  $40 \text{ mL/min}$ 、焙烧温度  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间  $60 \text{ min}$  条件下,研究了氧气浓度(体积分,下同)对烟尘中砷锑分离效果的影响,结果见图4。氧气浓度是控制焙烧过程中砷和锑元素物相转

变的重要参数。当锑转变成难挥发的  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、砷转变为易挥发的  $\text{As}_2\text{O}_3$  时,可以实现砷和锑的分离。在  $\text{N}_2$  气氛下焙烧,烟尘中大多数的砷和锑以  $\text{As}_2\text{O}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  形式存在于烟尘中,在焙烧过程中又结合形成固溶体  $\text{As-Sb-O}$ ,使砷和锑的分离效率降低<sup>[13]</sup>。氧气浓度升高,更多的氧与  $(\text{Sb}, \text{As})_2\text{O}_3$  相接触,促进了氧化反应,砷转化形成  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$  和  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  等物质,阻碍了固溶体  $\text{As-Sb-O}$  的形成,促进了锑的固定。图4结果显示,氧气浓度从0增至100%,锑挥发率由72.17%降至14.53%,砷挥发率由98.78%降至92.59%。为了增加  $\text{Sb}$  的固定效率,合适的氧气浓度为100%,即在纯氧气氛下焙烧。

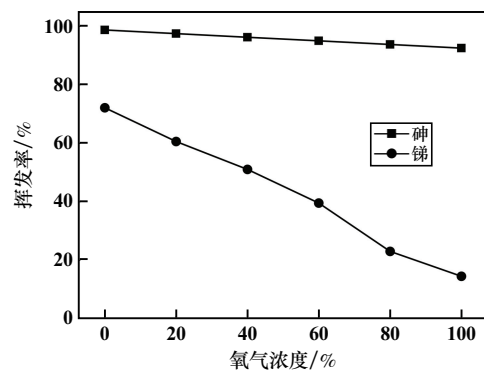


图4 氧气浓度对砷锑分离效果的影响

Fig.4 Effect of oxygen partial pressure on As/Sb separation

### 3.2 焙烧温度对烟尘中砷锑分离效果的影响

不添加  $\text{BaO}$ , 在纯氧气氛、流速  $40 \text{ mL/min}$ 、焙烧时间  $60 \text{ min}$  条件下,焙烧温度对烟尘中砷锑分离效果的影响见图5。随着焙烧温度升高,  $\text{As}_2\text{O}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的蒸气压增大,理论上烟尘中  $\text{As}_2\text{O}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  挥发率均会增加,但图5显示,焙烧温度由  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  增至  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  时,烟尘中砷、锑挥发率却呈降低趋势,原因是焙烧温度较低时,烟尘出现低温熔融现象,很大程度上限制了砷、锑挥发。焙烧温度  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  时,焙烧渣玻璃态化结构

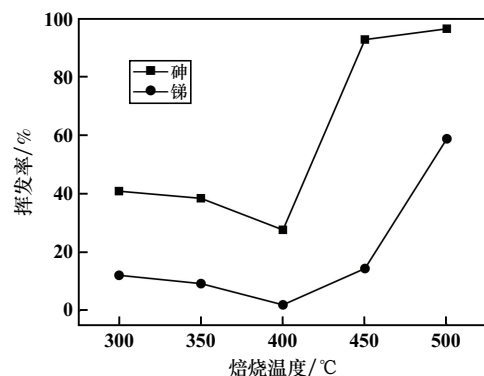


图5 焙烧温度对砷锑分离效果的影响

Fig.5 Effect of roasting temperature on As/Sb separation

严重,渣中砷、锑以 As-Sb-O 形态共存。温度进一步提高至 450 ℃时,物料开始由熔融态转变为不烧结或半烧结态,较大程度上促进了砷的挥发和砷、锑的分离,此温度下砷和锑挥发率分别为 92.59% 和 14.53%。继续提高焙烧温度,砷、锑挥发率同步提升,特别是锑挥发率增幅较大,为了将更多的锑留在渣中并兼顾砷的挥发回收,适宜的焙烧温度为 450 ℃。

### 3.3 BaO 添加量对烟尘中砷锑分离效果的影响

纯氧气氛、流速 40 mL/min、焙烧温度 450 ℃、焙烧时间 60 min 条件下,研究了 BaO 添加量对烟尘中砷锑分离效果的影响,结果见图 6。根据反应式(3)~(4),在氧气气氛下, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与氧气反应生成 Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,部分 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会与 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结合形成 As-Sb-O 相,促进锑的挥发,不利于砷锑分离,即使在适宜条件下锑挥发率仍有 14.53%。添加 BaO 促进了 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧化,抑制了 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的结合,BaO 与 Sb 结合形成难挥发物,而砷以 As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(g) 形态大量挥发。BaO 添加量 5% 时,焙烧渣中锑主要以锑酸钡形式存在,同时焙烧渣有砷酸钡形成,即添加 BaO 也对砷有一定固定作用,过量添加 BaO 不利于砷的挥发回收。图 6 显示,BaO 添加量由 0 增至 5%,锑挥发率由 14.53% 降至 0.33%,砷挥发率由 92.59% 降至 86.45%。适宜的 BaO 添加量为 2%,此时砷挥发率为 90.21%、锑挥发率为 6.92%。

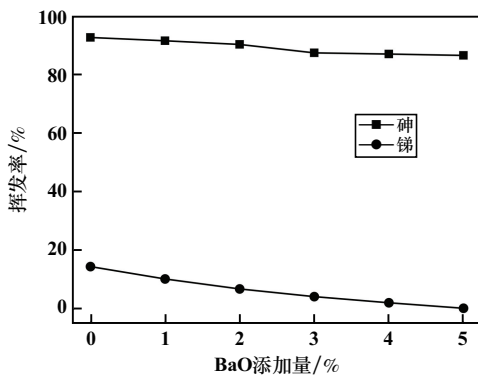


图 6 BaO 添加量对砷锑分离效果的影响

Fig.6 Effect of BaO dosage on As/Sb separation

### 3.4 焙烧时间对烟尘中砷锑分离效果的影响

纯氧气氛、流速 40 mL/min、焙烧温度 450 ℃、BaO 添加量 2% 时焙烧时间对烟尘中砷锑分离效果的影响见图 7。图 7 显示,焙烧时间由 30 min 增至 60 min 时,砷挥发率由 75.94% 增至 90.21%,锑挥发率由 4.33% 增至 6.92%,继续延长焙烧时间,砷、锑挥发率均有一定程度增加,但幅度较小,适宜的焙烧时间为 60 min。

纯氧气氛、流速 40 mL/min、氧化钙添加量为 2%、焙烧温度 450 ℃时,焙烧时间对挥发产物中锑含量的

影响见图 8。纯氧气氛下,焙烧时间 60 min 时,通过选择性氧化焙烧法实现了烟尘中锑的高效固定,砷挥发率为 90.21%,锑挥发率仅 6.92%,挥发产物中锑含量(质量分数)为 0.26%。

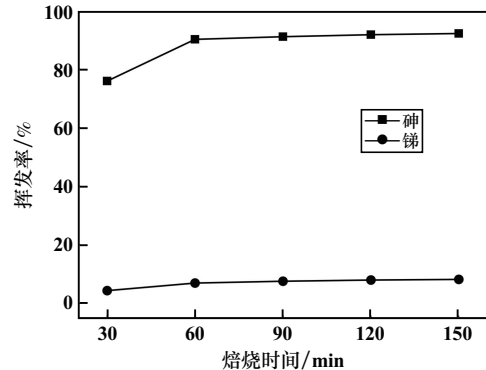


图 7 焙烧时间对砷锑分离效果的影响

Fig.7 Effect of roasting time on As/Sb separation

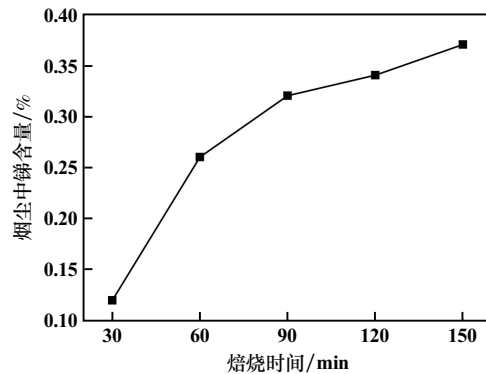


图 8 焙烧时间对挥发产物中锑含量的影响

Fig.8 Effect of roasting time on Sb content in volatile products

### 3.5 优化条件试验

根据上述试验结果,确定试验优化条件为:固锑剂 BaO 添加量 2%,焙烧温度 450 ℃,焙烧时间 60 min,纯氧气氛、流速 40 mL/min。在该优化条件下进行了验证试验,结果如表 2 所示。采用选择性氧化焙烧法可以分离烟尘中的砷和锑,可重复性强。烟尘中砷挥发率为 90.46%、锑挥发率为 6.79%,挥发产物中 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数为 99.53%、Sb 质量分数为 0.26%。

表 2 验证试验结果

Table 2 Verification test results

试验号	烟尘中挥发率 / %		挥发产物中质量分数 / %	
	As	Sb	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb
1	90.21	6.92	99.53	0.26
2	90.14	6.46	99.48	0.22
3	90.56	7.02	99.52	0.32
4	90.92	6.75	99.57	0.24
平均值	90.46	6.79	99.53	0.26

## 4 结论

1) 含锑高砷烟尘中砷、锑分别以三氧化二砷和锑固溶体形式存在,采用传统焙烧法难以分离其中的砷和锑。以理想溶液模型对 BaO 参与下烟尘选择性氧化焙烧过程进行热力学分析,结果表明,添加 BaO 可以促进烟尘中砷和锑的分离。

2) 针对某企业复杂含锑高砷烟尘,采用选择性氧化焙烧法,在氧化钡添加量 2%、焙烧温度 450 ℃、焙烧时间 60 min、纯氧气氛、流速 40 mL/min 条件下,烟尘中 As 和 Sb 挥发率分别为 90.46% 和 6.79%,挥发产物中 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Sb 质量分数分别为 99.53% 和 0.26%,实现了复杂烟尘中砷和锑的有效分离。

### 参考文献(References):

- [1] 曲晓峰,赵祝鹏,张善辉,等. 锑碱渣中砷、锑分离工艺研究[J]. 中国资源综合利用, 2019,37(5):1-3.  
QU Xiaofeng, ZHAO Zhupeng, ZHANG Shanhuai, et al. Study on the separation of arsenic and antimony from antimony alkali residue[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2019,37(5):1-3.
- [2] 钟擅兵,孙宝庭,陈永强,等. 砷碱渣与冶炼污酸的联合处置[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(1):130-137.  
ZHONG Shanbing, SUN Baoting, CHEN Yongqiang, et al. Combined disposal of arsenic-antimony dust and smelting waste acid[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2024(1):130-137.
- [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(2):102-105.  
WANG Wenxiang, WANG Xiaoyang, FANG Hongsheng, et al. Arsenic removal and valuable metal recovery from high arsenic-and-antimony flue dust by using arsenic-alkali residue[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022,42(2):102-105.
- [4] 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.  
KANG Dongsheng, JIN Guizhong, XU Zhifeng, et al. Recovery of antimony and alkali from arsenic-alkali slag and solidification of arsenic[J].

- Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(4):125-130.
- [5] 杨晓松,陈国强,邵立南,等. 有色冶金废渣处理处置技术及发展趋势[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(3):31-35.  
YANG Xiaosong, CHEN Guoqiang, SHAO Linan, et al. Disposal technology and development trend of nonferrous metallurgical waste slag[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2021(3):31-35.
- [6] 牛建军. 铜冶炼烟尘的综合利用[J]. 矿冶工程, 2022,42(3):118-120.  
NIU Jianjun. Comprehensive utilization of copper smelting dust[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022,42(3):118-120.
- [7] 易勤,龚傲,温盛汇,等. 锑冶炼砷碱渣资源化利用及无害化处理研究现状[J]. 江西冶金, 2024,44(1):11-16.  
YI Qin, GONG Ao, WEN Shenghui, et al. Status of research on resource utilization and harmless treatment of arsenic-alkali residue in antimony smelting[J]. Jiangxi Metallurgy, 2024,44(1):11-16.
- [8] 袁松,李旻廷,魏昶,等. 铜冶炼烟尘酸性浸出液中铜、砷分离行为研究[J]. 化学工业与工程, 2023,40(4):111-121.  
YUANG Song, LI Minting, WEI Chang, et al. Separation behavior of copper and arsenic in acid leaching solution of copper smelting dust[J]. Chemical Industry and Engineering, 2023,40(4):111-121.
- [9] 唐志波,周亚明,蒋涛,等. 氧压碱浸-水洗分离高砷锑烟尘中砷锑的研究[J]. 绿色矿冶, 2023,39(3):1-6.  
TANG Zhibo, ZHOU Yaming, JIANG Tao, et al. The separation of arsenic and antimony from arsenic-antimony bearing dust by oxygen pressure alkali leaching and water washing[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2023,39(3):1-6.
- [10] GONG A, WU X G, LI J H, et al. Process and mechanism investigation on comprehensive utilization of arsenic-alkali residue[J]. Journal of Central South University, 2023,30(3):721-734.
- [11] GUO X Y, ZHANG L, TIAN Q H, et al. Selective removal of As from arsenic-bearing dust rich in Pb and Sb[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019,29(10):2213-2221.

引用本文:董准勤,陈涛,张滋函,等. 含锑高砷烟尘中砷锑分离工艺研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(2):108-112.

DONG Zhunqin, CHEN Tao, ZHANG Zihan, et al. Separation of arsenic and antimony from high arsenic dust containing antimony[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(2):108-112.

## 关于检测学术不端的公告

为弘扬良好学术风气,保护知识产权,防止抄袭、伪造、篡改、不当署名、一稿多投、一个学术成果多篇发表等学术不端行为,本刊与中国学术期刊(光盘版)电子杂志社合作,由中国学术期刊(光盘版)电子杂志社学术不端文献检测中心对本刊网络版刊登的文章进行系统检测,并按照“《中国学术期刊网络出版总库》删除学术不端文献暂行办法”,对出现以上学术不端行为的文章作出严肃处理。

特此公告!

矿冶工程杂志编辑部

2025年4月