

两段碱浸工艺从砷锑锡渣中脱砷及富集锑锡的研究

杨 厅^{1,2,3}, 孙云龙^{1,2,3}, 章红科^{1,2,3}, 彭情亮^{1,2,3}, 熊 伟^{1,2,3}, 陈希祥³, 段林乔⁴, 邓又铵⁵, 唐华全⁵

(1. 江西铜业技术研究院有限公司, 江西 南昌 330096; 2. 江西铜业股份有限公司南昌研发中心, 江西 南昌 330096; 3. 江西铜业股份有限公司, 江西 南昌 330096; 4. 江西江铜同鑫环保科技有限公司, 江西 上饶 334114; 5. 江西铜业铅锌金属有限公司, 江西 九江 332000)

摘要: 针对砷锑锡渣中砷(As)与锑(Sb)、锡(Sn)分离困难的问题, 本文对Sb(Ⅲ)-Sn(Ⅳ)-H₂O体系进行热力学分析, 确定相分离的pH调控窗口为9.0~10.3, 据此提出“一段纯碱浸出+二段碱氧浸出”两段碱浸脱As工艺, 并辅以氧化沉锑法回收Sb。系统考察了各阶段关键参数对As脱除及Sb、Sn分离的影响, 确定了各阶段最优工艺条件。在最优综合条件下, 渣中As含量由17.52%降至1.81%, 综合脱砷率达92.14%, Sb、Sn直收率分别为97.74%和95.44%。机理分析表明, 一段浸出时, 砷酸盐分解释放AsO₄³⁻, 同时Sb³⁺和Sn⁴⁺水解生成胶态Sb₂O₃·xH₂O和Sn(OH)₄, 对As产生吸附与包裹作用; 二段浸出时, H₂O₂将胶态Sb₂O₃·xH₂O氧化为晶态NaSb(OH)₆, 破坏包裹结构, 使被包裹的As进一步释放。X射线衍射分析(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)及扫描电子显微镜-能量色散X射线能谱(SEM-EDS)表征结果验证了上述物相与价态转化规律。该工艺实现了As的选择性脱除以及Sb、Sn的同步富集。

关键词: 碱浸; 脱砷; 锑; 锡; 富集

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.04.009

中图分类号: TF803.21; TF818; X758 文献标识码: A 文章编号: 1009-3842(2026)04-0069-11

砷锑共沉淀法与砷锡共沉淀法常用于铜电解液的净化, 以脱除砷(As)、锑(Sb)、铋(Bi)等杂质^[1-3]。在铅冶炼环集烟尘的酸性浸出过程中, 常出现铟(In)、锡(Sn)、Sb、As共存的情况。某铅锌冶炼厂基于砷锑、砷锡共沉淀法的基本原理, 通过调控As、Sb、Sn发生共沉淀反应, 实现了In与Sn、Sb的有效分离。然而, 该分离过程会同时产生含As、Sb、Sn的共沉淀渣。此类砷锑锡渣中As含量较高, 严重制约了Sb、Sn的资源化利用, 因此亟须对其进行脱As处理^[4-5]。

目前含As物料的浸出脱As技术主要分为酸浸法与碱浸法两大类^[6-10]。其中, 酸浸法存在选择性差的明显缺陷: 浸出过程中会同步溶解物料中的Pb、Cu、Zn等其他有价金属, 后续需增加分离提纯步骤, 方能实现目标组分的有效分离。相比之下, 碱浸法对As的浸出表现出显著的选择性。特别是NaOH-H₂O₂、NaOH-Na₂S、NaOH-S等协同浸出体系, 既能有效促进As浸出, 又能抑制有价金属溶解, 进一步提升了分离选择性。碱浸法的优势在于能够选择性浸

出As, 避免大量有价金属进入浸出液, 有利于浸出液中As的集中处理以及浸出渣中有价金属的回收。

与其他有价金属不同, Sb和Sn在高碱性条件下会形成可溶于水的SbO₃²⁻、SnO₃²⁻(以及含S²⁻时的SbS₃³⁻、SnS₃²⁻)。当pH降低时, 溶液中的Sb、Sn会水解沉淀为不溶于水的Sb₂O₃、Sn(OH)₄^[11-12]。由于Sb、Sn的大量浸出会导致As与Sb、Sn分离不彻底, 因此强碱性浸出体系并不适用于处理含Sb、Sn的含砷物料。鉴于此, 针对砷锑锡渣的处理, 本文基于As、Sb、Sn在碱性环境中的化学性质, 通过控制碱度, 采用两段碱浸工艺, 使Sb、Sn在低碱度条件下水解沉淀进入渣相, 而As则保留在液相中, 从而实现选择性脱As并同步富集Sb和Sn。

1 试 验

1.1 仪器与试剂

试验主要仪器有: C3-6661-01型高速粉碎机(亚速旺上海商贸有限公司); DF-101S型集热式恒

收稿日期: 2026-05-27; 修订日期: 2026-06-18

基金项目: 江西铜业股份有限公司一级科研项目(QXYJ2023001); 江西铜业技术研究院有限公司自主科研项目(YJYZX202503)

作者简介: 杨厅(1995—), 男, 江西丰城人, 硕士, 工程师, 研究方向: 工业废水废渣处理, E-mail: 2498948885@qq.com; 通信作者: 孙云龙, 高级工程师, E-mail: 2008sunnyunlong@163.com

温加热磁力搅拌器(上海力辰邦西仪器科技有限公司); SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限公司); iCAP 7400型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 赛默飞世尔科技有限公司); D8 ADVANCE型X射线衍射仪(XRD, 德国布鲁克公司); Nexsa G2型X射线光电子能谱仪(XPS, 赛默飞世尔科技有限公司)。试验试剂包括碳酸钠、过

氧化氢等, 均为分析纯, 由国药化学试剂有限公司提供。

1.2 原料组成

试验原料为某铅锌冶炼厂砷锑锡共沉淀渣, 其主要化学成分见表1。该砷锑锡渣中As含量高达17.52%, Sb、Sn含量分别为36.28%、9.54%, 其他成分含量较低。

表1 砷锑锡渣的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of arsenic-antimony-tin residue(%, mass fraction)

成分	As	Sb	Sn	Pb	Te
样品1	17.60	36.38	9.58	1.05	0.53
样品2	17.44	36.17	9.50	1.06	0.51
平均含量	17.52	36.28	9.54	1.06	0.52

砷锑锡渣的XRD测试结果如图1(a)所示, 可见衍射峰相对较宽, 表明主要物相的结晶度较低。该渣除含有 SbAsO_4 、 $\text{Sn}_3(\text{AsO}_4)_4$ 等晶体组分外, 还存在大量无定形组分。这是由于在砷锑共沉淀过程中, 往往会生成大量无定形结构的砷锑酸^[2, 13]。为进一步明确渣中元素的化学状态, 采用XPS对As、Sb、Sn进行价态分析。固相As 3d_{5/2}图谱经分峰拟合后得到两个特征峰, 分别对应于As(Ⅲ)的44.6 eV

和As(V)的46.0 eV^[14]。Sb的XPS谱图中, 540.3 eV和531.1 eV的两个峰分别对应Sb 3d_{3/2}与Sb 3d_{5/2}结合能, 与文献报道的Sb(Ⅲ)特征峰一致^[14-16]。Sn 3d图谱经拟合后, 在496.4 eV和488.0 eV处出现两个峰, 分别归属于Sn 3d_{3/2}和Sn 3d_{5/2}, 均为Sn(Ⅳ)的特征峰^[14, 17]。从图1(b)可见, As主要以As(V)形式存在(占比81.74%), Sb以Sb(Ⅲ)、Sn以Sn(Ⅳ)形式存在。图1(c)为砷锑锡渣的扫描电子显微镜-能谱色

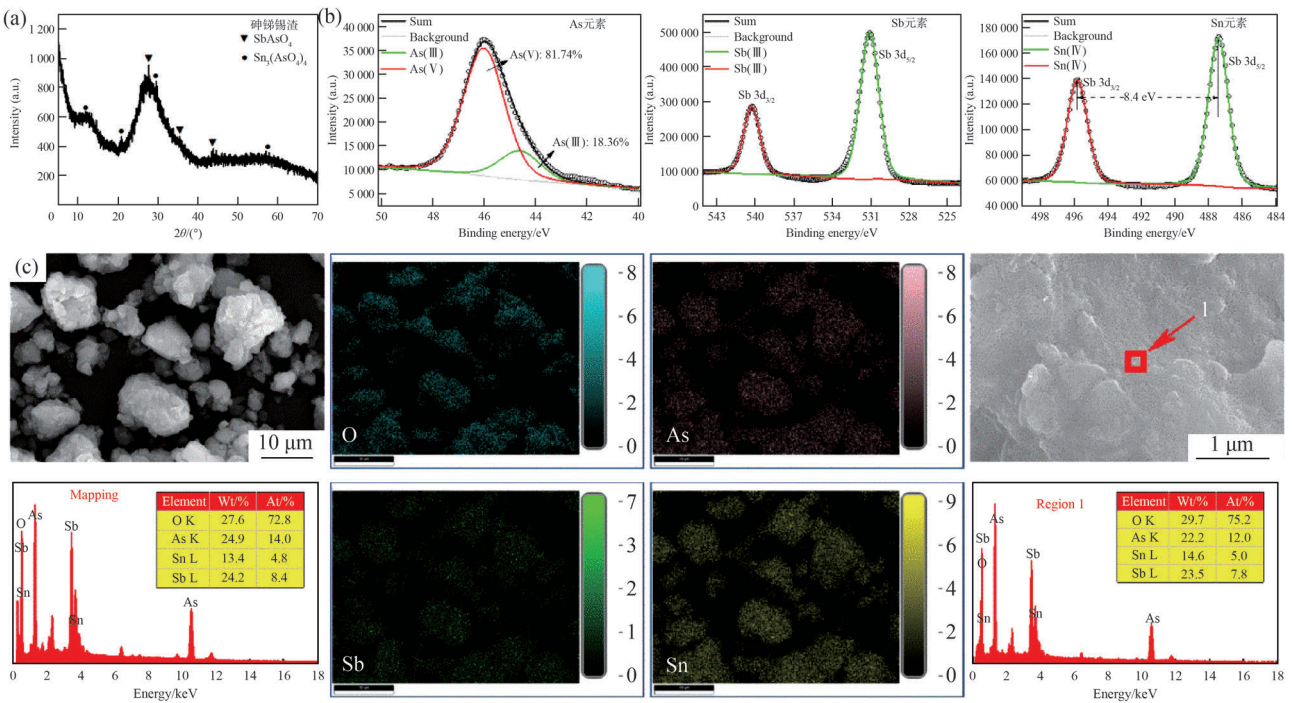


图1 砷锑锡渣表征: (a)XRD图谱; (b)XPS图谱; (c)SEM-EDS分析

Fig. 1 Characterization of arsenic-antimony-tin residue: (a) XRD pattern; (b) XPS spectra; (c) SEM-EDS analysis

散X射线能谱(SEM-EDS)分析结果。区域1能谱显示,主要元素为O、As、Sb及Sn。元素面分布图表明,Sb、Sn的分布区域与As、O高度重合,据此推测Sb和Sn分别以 SbAsO_4 和 $\text{Sn}_3(\text{AsO}_4)_4$ 的形式赋存,该结果可与XRD物相分析相互印证。

综合上述分析可知,该砷锑锡渣主要由砷酸锑(SbAsO_4)、砷酸锡 $[\text{Sn}_3(\text{AsO}_4)_4]$ 等化合物组成。

1.3 试验方法

基于低碱度条件下As与Sb、Sn浸出特性的差异,本研究采用两段碱浸法工艺实现脱砷,即“一段纯碱浸出+二段碱氧浸出”。为进一步提高Sb的回收率,对一段纯碱浸出液进行氧化沉锑,并将沉锑渣返回与一段纯碱浸出渣混合。具体步骤如下:

1)一段纯碱浸出:取10 g砷锑锡渣干渣,按设定的纯碱/渣质量比和液固比配制碱液,将碱液与干渣加入二口烧瓶中混合,在指定温度下搅拌反应一定时间。

2)二段碱氧浸出:取10 g一段纯碱浸出渣,按设定的纯碱/渣质量比和液固比配制碱液,将碱液与碱浸渣加入二口烧瓶中,加入适量过氧化氢,在指定温度下搅拌反应一定时间。

3)氧化沉锑:取一段纯碱浸出液,加入适量双氧水,常温搅拌反应一定时间。反应结束后固液分离,分别收集浸出液和浸出渣并送检。采用ICP-

OES测定浸出液中As、Sb、Sn的含量,并计算各元素的浸出率。计算公式如下:

$$\eta = (C_1 \times V_1) / (m_0 \times \omega_0) \times 100\% \quad \text{式(1)}$$

式中: η 为金属元素浸出率,%; C_1 为浸出液中金属元素质量浓度,g/L; V_1 为浸出液体积,L; m_0 为待浸出渣样质量,g; ω_0 为待浸出渣样中金属元素质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 水溶液中Sb(III)和Sn(IV)的形态分布

利用地球化学平衡计算软件Visual MINTEQ对Sb(III)-Sn(IV)- H_2O 体系进行模拟计算,获得体系中主要化学形态随pH的变化规律,结果如图2所示。为给碱浸工艺提供理论指导,本节重点分析碱性条件下Sb和Sn的形态变化。由图2(a,b)可见,随着溶液从强碱性向低碱性变化,Sb(III)和Sn(IV)[初始Sb(III)=0.05 mol/L,初始Sn(IV)=0.05 mol/L]呈现相似的形态演变趋势:可溶的 $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ 逐渐转化为不溶的 $\text{Sb}(\text{OH})_3(\text{s})$ 和 $\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{s})$ 。众所周知,As在碱性条件下具有良好溶解性,且pH越高越有利于As的浸出。因此,通过合理调控碱度,可使Sb和Sn水解进入固相,而As保留在液相中,从而实现As与Sb、Sn的分离。这为两段碱浸法实现选择性脱As并富集Sb、Sn提供了明确的热力学依据。

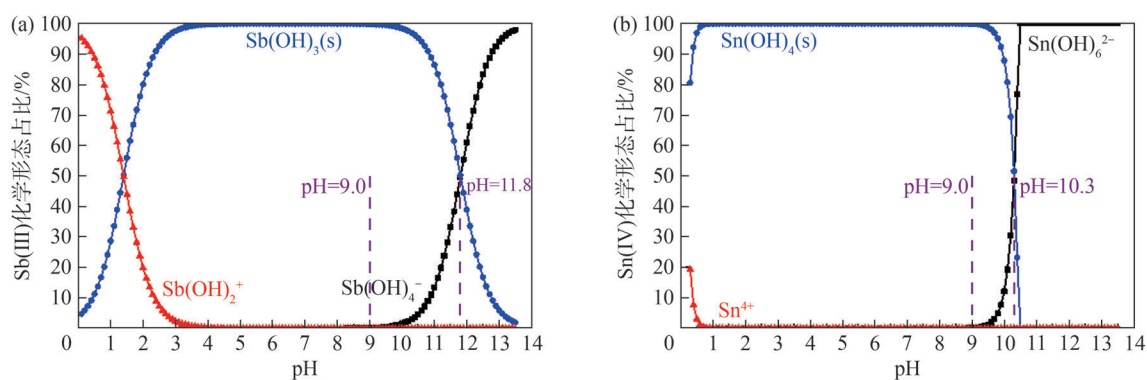


图2 不同pH范围内Sb(III)和Sn(IV)的化学形态

Fig. 2 Chemical forms of (a) Sb(III) and (b) Sn(IV) in various pH ranges

进一步分析图2可知,Sb水解沉淀占固相主要成分的pH转折点为11.8,Sn对应转折点则为10.3。在pH=9时, $\text{Sb}(\text{OH})_3(\text{s})$ 和 $\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{s})$ 的占比分别高达99.84%和99.88%。据此可确定:Sb从液相溶

解区向固相沉淀区过渡的pH区间为9.0~11.8,Sn对应区间为9.0~10.3。二者的重叠pH范围为9.0~10.3,该重叠区正是通过碱度调控实现As与Sb、Sn分离,并富集Sb、Sn的可行窗口。

2.2 一段纯碱浸出

为明确一段纯碱浸出过程中各因素对As、Sb、Sn浸出行为的影响,考察了纯碱/渣质量比、液固比、浸出温度及浸出时间等因素的影响,结果如图3所示。该阶段的核心反应如式(2、3)所示,其本质为砷酸盐分解与Sb、Sn的水解同步进行,二者相互耦合,共同决定了各元素在液固两相间的分配行为。

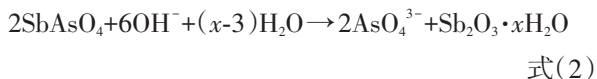


图3(a)展示了纯碱/渣质量比(碱料比)对As、Sb、Sn浸出率的影响,随着碱料比由0.9升至2.4,浸出液pH由8.80升至9.54,As浸出率先微降后趋稳(从78.44%降至75.14%),Sb、Sn浸出率则先急剧下降后小幅回升,二者分别由13.73%、33.88%降至最

低值8.76%、4.72%(碱料比1.8),之后略有反弹。低碱料比时,OH⁻浓度有限,砷酸盐仅初步分解,Sb³⁺和Sn⁴⁺水解不充分,仍大量留存于液相;随碱量增加,式(2、3)平衡右移,Sb、Sn分别以Sb₂O₃·xH₂O和Sn(OH)₄的形式沉淀入渣,同时新生水解胶体对AsO₄³⁻产生吸附/共沉淀效果,导致As浸出率先降后稳^[18-19]。碱料比达1.8时,分解-水解协同最佳,As浸出率稳定于75.14%,Sb、Sn浸出率均降至最低。继续增加碱料比至2.4,过量OH⁻引发Sb₂O₃·xH₂O和Sn(OH)₄的两性溶解,生成Sb(OH)₄⁻和Sn(OH)₆²⁻,Sb、Sn小幅返溶。综上所述,最佳碱料比为1.8。

图3(b)表明,液固比由5:1增至12:1时,As浸出率由59.11%升至75.46%,Sn浸出率由3.12%升至5.62%,Sb浸出率稳定在9%左右,pH基本恒定在9.17~9.27区间。增大液固比促进了固相与溶液

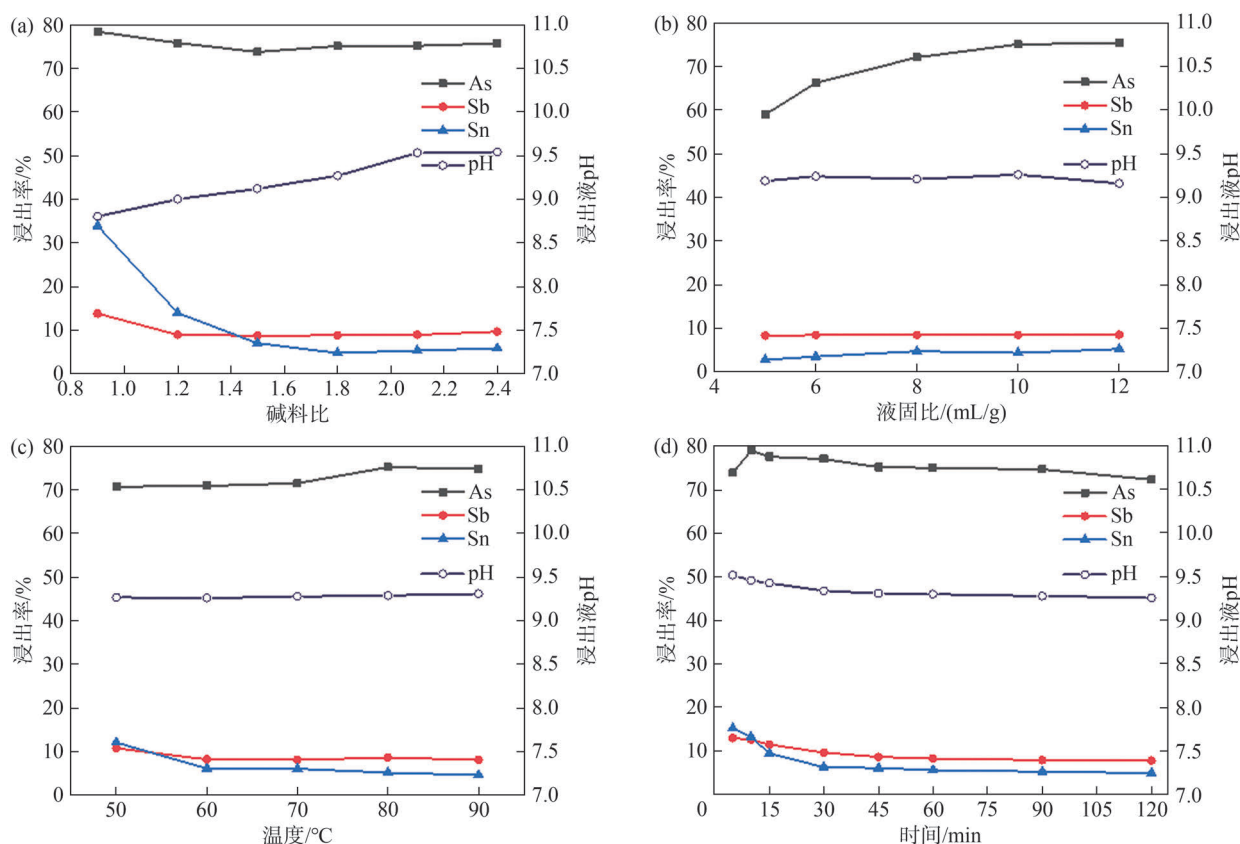


图3 一段纯碱浸出条件的影响:(a)纯碱/渣质量比(液固比10:1, 80 °C, 60 min);(b)液固比(纯碱/渣质量比1.8, 80 °C, 60 min);(c)温度(纯碱/渣质量比1.8, 液固比10:1, 60 min);(d)时间(纯碱/渣质量比1.8, 液固比10:1, 80 °C)

Fig. 3 Effects of first-stage soda leaching conditions: (a) Na₂CO₃/arsenic-antimony-tin residue mass ratio (liquid-to-solid ratio of 10:1, 80 °C, 60 min); (b) Liquid-to-solid ratio (Na₂CO₃/arsenic-antimony-tin residue mass ratio of 1.8, 80 °C, 60 min); (c) Temperature (Na₂CO₃/arsenic-antimony-tin residue mass ratio of 1.8, liquid-to-solid ratio of 10:1, 60 min); (d) Time (Na₂CO₃/arsenic-antimony-tin residue mass ratio of 1.8, liquid-to-solid ratio of 10:1, 80 °C)

的充分接触,使式(2,3)向右进行,同时增大的液相体积有利于 AsO_4^{3-} 及时分散,减少胶体吸附,因此As浸出率显著提升。 Sb^{3+} 水解受pH主导,因pH恒定而保持稳定^[3]; Sn^{4+} 水解则受浓度影响,液固比增大降低了初始 Sn^{4+} 浓度,使沉淀溶解平衡时液相残留Sn量升高,故Sn浸出率小幅上升^[20]。兼顾As高效脱除与Sb、Sn渣相富集,确定最佳液固比为10:1。

图3(c)展示了温度对As、Sb、Sn浸出率的影响。温度由50℃升至90℃时,As浸出率先升后降(从70.61%升至75.04%后降至74.66%),在80℃时达到峰值。Sb、Sn浸出率持续下降,分别由10.55%、11.89%降至7.87%、4.37%; pH基本稳定于9.26~9.30。温度升高促进了式(2,3)向右进行,同时加快了 Sb^{3+} 和 Sn^{4+} 水解沉淀的动力学速率,因此Sb、Sn浸出率持续降低。As在温度为80℃以下时浸出率升高源于砷酸盐分解效率提升,而90℃时略有下降,推测是新生水解胶体对 AsO_4^{3-} 的吸附包裹所致。因此,最佳浸出温度为80℃。

图3(d)表明,As浸出率在5~10 min内由74.01%迅速升至79.06%,随后缓慢降至120 min的72.44%。Sb、Sn浸出率持续降低,分别由12.88%、15.10%降至7.67%、4.79%; pH由9.52降至9.26。反应初期砷

酸盐快速分解,As、Sb、Sn集中释放,As浸出率在10 min时达峰值。随反应进行, Sb^{3+} 、 Sn^{4+} 持续水解沉淀,新生胶体吸附 AsO_4^{3-} 并与其共沉淀,导致三者浸出率均下降。反应60 min后Sb、Sn降幅趋缓,但As仍持续损失,延长反应时间不利于分离。综上所述,确定最佳反应时间为60 min。

需指出的是,优化条件下As浸出率约为75%,未能实现完全脱除,主要归因于以下三方面:其一,体系pH约为9.3,碱性相对温和,可能尚未达到砷酸锑、砷酸锡完全分解所需的化学势阈值,致使部分砷酸盐晶格未被充分破坏,残存As仍以束缚态滞留于固相之中;其二,随着砷酸盐分解反应的进行,释放出的 Sb^{3+} 、 Sn^{4+} 迅速水解生成的 $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 胶体对溶液中 AsO_4^{3-} 产生吸附或共沉淀作用,使部分已进入液相的As再次转移至固相;其三,新生水解胶体倾向于在未反应颗粒表面沉积,形成物理包裹层,阻碍 OH^- 与内部砷酸盐的有效接触,进一步抑制了As的浸出反应。

2.3 二段碱氧浸出

由2.2节分析可知,受限于体系pH条件及Sb、Sn水解产物的吸附/包裹效应,一段纯碱浸出渣中仍含有约6%的As,其化学成分见表2。

表2 一段纯碱浸出渣的主要化学成分

Table 2 Main chemical composition of first-stage soda leaching residue (%, mass fraction)

成分	As	Sb	Sn	Pb	Te
样品1	5.76	44.78	12.04	1.22	0.61
样品2	5.68	46.19	12.66	1.26	0.63
平均含量	5.72	45.49	12.35	1.24	0.62

基于2.1节pH窗口分析结果(pH=9.0~10.3为分离可行窗口),本节在固定纯碱/渣质量比为1.5(体系pH<11)的条件下实施二段碱氧浸出试验:一方面提高碱度,促使未反应的砷酸盐继续分解,并引发部分Sb、Sn水解胶体的两性溶解,释放被吸附、包裹的As;另一方面引入 H_2O_2 ,将胶态 $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 氧化为晶态 $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ 沉淀,通过晶型转变破坏包裹结构,其反应如式(4)所示。以一段纯碱浸出渣为原料(10 g/次),依次考察 H_2O_2 用量、液固比、温度及反应时间对As、Sb、Sn浸出率的影响。

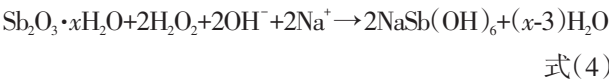


图4(a)表明, H_2O_2 用量由0增至0.6 mL/g(以砷锑锡渣质量计,下同)时:As浸出率由47.83%升至71.15%,之后略降至70.32%; Sn浸出率由9.78%急剧降至1.52%; Sb浸出率始终低于2.06%,缓慢降至0.92%; 体系pH由10.87降至10.15。As浸出率的提升归因于 H_2O_2 将包裹As的胶态 $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 氧化为晶态 $\text{NaSb}(\text{OH})_6$,破坏包裹结构释放As; H_2O_2 过量时As略降,可能与pH降低削弱砷酸盐分解驱动力有关。Sb浸出率始终较低,因其以难溶 $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 及氧化产物 $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ 形式稳定存在; Sn浸出率持续下降则是pH降低使可溶 $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ 向 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 沉淀转化所致。综上所述,确定 H_2O_2 最佳用量为0.6 mL/g。

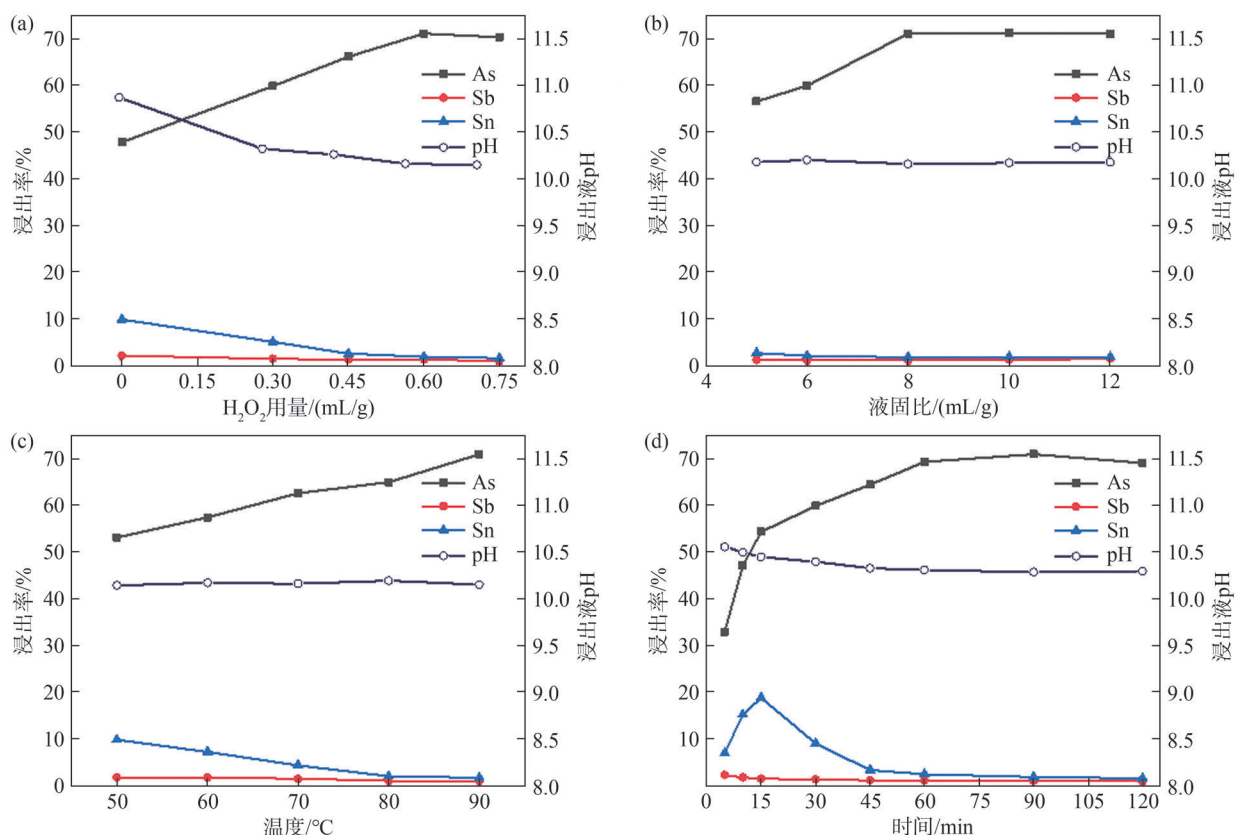


图4 二段碱氧浸出条件的影响: (a) H_2O_2 用量(液固比 10:1, 90 $^{\circ}C$, 90 min); (b) 液固比(H_2O_2 用量 0.6 mL/g, 90 $^{\circ}C$, 90 min); (c) 温度(H_2O_2 用量 0.6 mL/g, 液固比 8:1, 90 min); (d) 时间(H_2O_2 用量 0.6 mL/g, 液固比 8:1, 90 $^{\circ}C$)

Fig. 4 Effects of second-stage alkaline oxidative leaching conditions: (a) H_2O_2 dosage (liquid-to-solid ratio of 10:1, 90 $^{\circ}C$, 90 min); (b) Liquid-to-solid ratio (H_2O_2 dosage of 0.6 mL/g, 90 $^{\circ}C$, 90 min); (c) Temperature (H_2O_2 dosage of 0.6 mL/g, liquid-to-solid ratio of 8:1, 90 min); (d) Time (H_2O_2 dosage of 0.6 mL/g, liquid-to-solid ratio of 8:1, 90 $^{\circ}C$)

由图4(b)可知,液固比由5:1增至8:1时:As浸出率由56.56%升至71.15%,之后趋于平稳;Sb、Sn浸出率先微降后略升,二者分别在1.07%、1.70%处达到最低点;pH稳定于10.16~10.20区间。增大液固比促进了固相与碱液的充分接触,有利于被包裹As的释放以及Sb、Sn的深度水解沉淀;液固比超过8:1后,各浸出率变化幅度均很小,说明反应趋于平衡。综合考虑,确定最佳液固比为8:1。

如图4(c)所示,浸出温度由50 $^{\circ}C$ 升至90 $^{\circ}C$ 时:As浸出率由53.29%持续升至71.15%;Sb、Sn浸出率分别由1.88%、9.90%降至1.07%、1.76%;pH稳定于10.15~10.20。温度升高一方面促进了被包裹As的释放,另一方面加速了Sb、Sn的水解沉淀,因此As浸出率持续提升,Sb、Sn因沉淀入渣而浸出率不断下降。90 $^{\circ}C$ 时As浸出率达峰值71.15%,Sb、Sn浸出率均降至最低。综合考虑分离效果与能耗,确定最佳浸出温度为90 $^{\circ}C$ 。

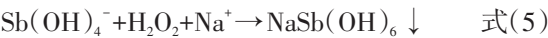
图4(d)展示了反应时间对As、Sb、Sn浸出率的影响。As浸出率由5 min时的33.18%升至90 min时的71.24%,120 min时略降至69.36%;Sn浸出率先升至15 min时的19.03%,随后持续降至1.77%;Sb浸出率始终低于2.48%,缓慢降至1.13%;pH由10.57降至10.31。反应初期(<15 min)体系pH较高,砷酸盐分解释放As、Sb、Sn,同时 H_2O_2 的氧化作用促使被包裹As释放,因此As和Sn浸出率快速上升;Sn浸出率在15 min达峰值后持续下降,归因于体系pH随反应进行逐渐降低,促使释放的可溶 $Sn(OH)_6^{2-}$ 再度向 $Sn(OH)_4$ 沉淀转化,水解逐渐占据主导。Sb始终以难溶物相稳定地留于渣相。反应90 min后As浸出率略有下降,可能与过度反应下部分As再次被新生沉淀吸附有关。综合考虑分离效果与能耗,确定最佳反应时间为90 min。

二段碱氧浸出过程中体系pH稳定在10.3左右,恰处于2.1节分离可行窗口(pH=9.0~10.3)的上限。

该pH条件下, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 均能稳定存在于固相, 未发生明显两性溶解; 同时较高的碱度, 有利于砷酸盐继续分解及被包裹As的释放。因此, 将二段碱氧浸出pH控制在10.3左右, 是在维持Sb、Sn固相稳定的前提下实现As深度脱除的最优碱度选择, 该结论与2.1节pH窗口分析形成理论闭环。

2.4 氧化沉锑

为进一步提高Sb的回收率, 对一段纯碱浸出液进行 H_2O_2 氧化沉锑处理, 将溶液中可溶性 $\text{Sb}(\text{III})$ 转化为不溶性 $\text{Sb}(\text{V})$ 沉淀。其反应如式(5)所示:



取一定量一段纯碱浸出液, 分别加入氧化沉锑理论用量1.0、2.0、3.0、4.0倍的 H_2O_2 (30%), 反应120 min后, Sb、Sn、As沉淀率随 H_2O_2 用量的变化如图5所示。随着 H_2O_2 用量由理论量的1.0倍增至3.0倍, Sb沉淀率由74.70%显著提升至86.83%; 继续增至4.0倍时, 沉淀率仅小幅升至87.08%, 增幅趋于平缓。Sn的部分沉淀主要是由于 H_2O_2 加入引起pH下降, 从而诱导水解沉淀。As的沉淀率始终保持在较低水平(1.02%~2.74%), 其微量的沉淀可能是Sn水解产物对溶液中As的吸附共沉淀所致。综合考虑Sb的氧化沉淀效率及试剂消耗成本, 确定 H_2O_2 最佳用量为理论量的3.0倍。

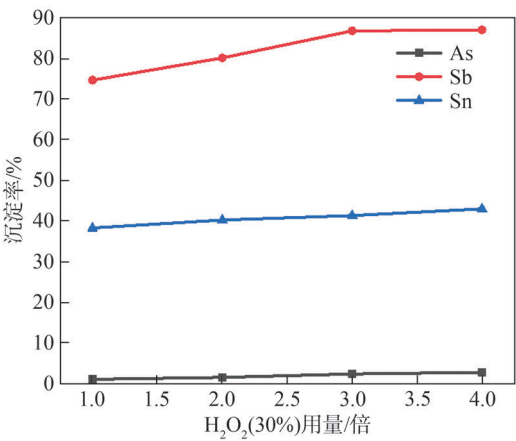


图5 H_2O_2 用量对金属沉淀率的影响
Fig. 5 Effects of H_2O_2 dosage on precipitation rate of metals

2.5 综合条件浸出试验

根据上述单因素试验结果, 两段碱浸脱As工艺的优化技术参数为:

1) 一段纯碱浸出: 纯碱/渣质量比1.8、液固比

10:1、温度80℃、时间60 min。

2) 二段碱氧浸出: 纯碱/渣质量比1.5、 H_2O_2 用量0.6 mL/g渣、液固比8:1、温度90℃、时间90 min。其中, 氧化沉锑渣与一段纯碱浸出渣混合后进行二段碱氧浸出脱As处理。

根据上述优化条件, 进行了20 g的综合条件试验, 浸出液、浸出渣的检测结果及浸出率计算结果如表3所示。经两段碱浸脱As处理后, 二段碱氧浸出渣为最终脱As产物, 渣率75.1%, 平均As含量1.81%。经核算, 整个处理工序综合脱As率为92.14%, Sb直收率为97.74%, Sn直收率为95.44%。图6为工艺流程设计图, 显示了该工艺的整体质量平衡。

表3 综合条件试验结果

参数	As	Sb	Sn
(200 mL)一段纯碱浸出液成分/(g/L)	13.22	3.161	0.450 9
(200 mL)氧化沉锑后液成分/(g/L)	12.97	0.441 3	0.262 7
(130 mL)二次碱氧浸出液成分/(g/L)	4.856	0.522 3	0.246 1
(14.94 g)一段纯碱浸出渣成分/%	5.76	44.33	12.17
(1.40 g)氧化沉锑渣成分/%	3.23	38.85	2.69
(15.02 g)二段碱氧浸出渣成分/%	1.81	47.16	12.11
液计综合浸出率/%	92.05	2.15	4.43
渣计综合浸出率/%	92.24	2.36	4.69
综合脱砷率/%	92.14		
直收率/%		97.74	95.44

2.6 渣样的性质变化特征

2.6.1 XRD分析

对2.5节各阶段所得产物渣样分别取样进行XRD分析, 结果如图7所示。由图7可知: 砷锑锡渣经一段纯碱浸出后, 脱除了约75%的As, 砷酸锑与砷酸锡的特征衍射峰消失, 表明其晶格结构在 OH^- 作用下被破坏, 对应式(2)的分解反应; 同时, Sb水解生成的胶态 $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 在干燥过程中脱水转化为晶态 Sb_2O_3 , 因此一段纯碱浸出渣的主物相为 Sb_2O_3 。一段纯碱浸出液经氧化沉锑处理后, 所得沉锑渣的主物相为 $\text{NaSb}(\text{OH})_6$, 并伴有少量 Sb_2O_3 , 对应式(5)所示的 $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ 氧化沉淀反应。二段碱氧浸出渣则同时含有 $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ 和 Sb_2O_3 两种物相, 表明部分胶态 $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 经 H_2O_2 氧化转化为晶态 $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ 。上述锑物种的物相演变规律, 与2.2~2.4节各阶段工艺条件及浸出行为分析结果一致。此外, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 呈无定形结构, 在XRD图谱中未观察到其衍射峰。

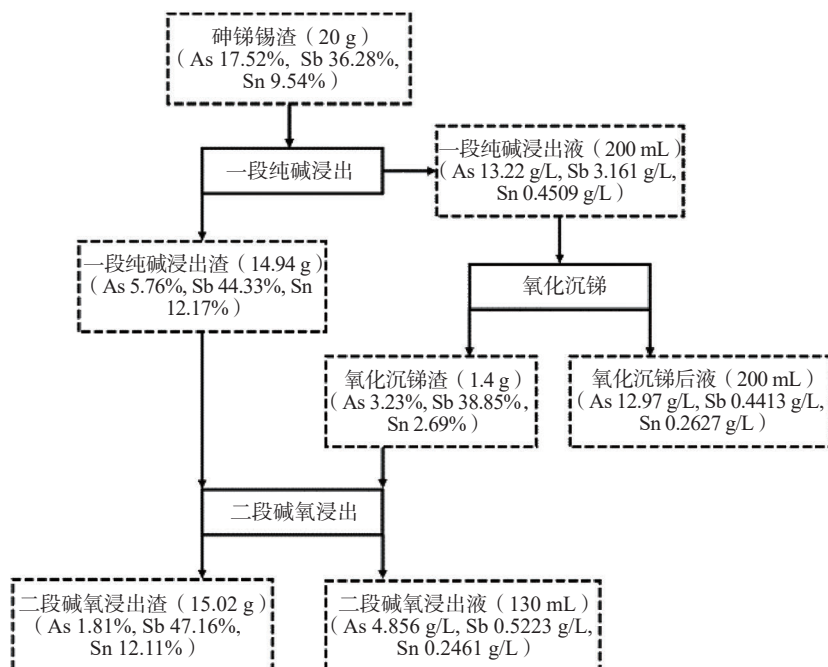


图6 工艺流程整体质量平衡示意图

Fig. 6 Overall mass balance for the proposed process

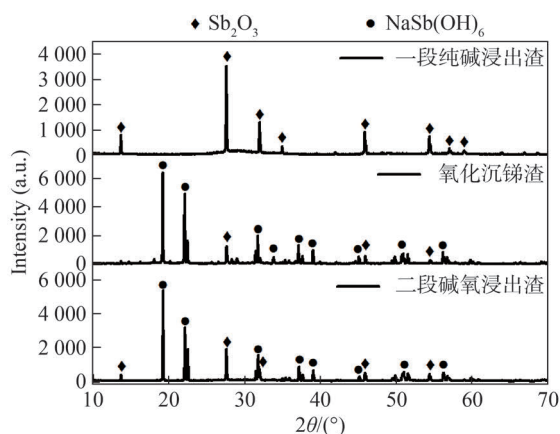


图7 砷锑锡渣反应各阶段渣样XRD表征图谱

Fig. 7 XRD patterns of arsenic-antimony-tin residue samples at various reaction stages

2.6.2 XPS分析

鉴于砷锑锡渣在各反应阶段中主要发生Sb的价态变化,本研究对各反应阶段所得渣样进行XPS-Sb分析,结果如图8所示。由图可知,Sb 3d图谱呈现不对称的双峰结构,分别对应Sb 3d_{3/2}与Sb 3d_{5/2}。经分峰拟合处理后,两谱峰均清晰分辨出两种Sb化学环境:位于539.4 eV和530.2 eV的峰归属于Sb(Ⅲ),对应Sb₂O₃;位于540.0 eV和530.8 eV的峰归属于Sb(Ⅴ),对应NaSb(OH)₆。该结果与文献报道一致^[14,21]。

进一步分析各阶段渣样中Sb的价态分布可知:

砷锑锡渣经一段纯碱浸出后,所得一段纯碱浸出渣中Sb全部以Sb(Ⅲ)形式存在;氧化沉锑渣中Sb完全为Sb(Ⅴ),表明一段纯碱浸出液中的Sb(Ⅲ)在氧化沉锑过程中被氧化为Sb(Ⅴ);二段碱氧浸出渣中则同时含有Sb(Ⅴ)和Sb(Ⅲ),其占比分别为55.12%和44.88%,说明该阶段同样发生了Sb(Ⅲ)向Sb(Ⅴ)的氧化转化。综合XRD物相分析与XPS价态分析结果,二者相互印证,均与预期的反应机理一致。

2.6.3 SEM-EDS分析

采用SEM-EDS对一段纯碱浸出渣与二段碱氧浸出渣的颗粒形貌及微区化学成分进行表征。与原始砷锑锡渣相比,一段纯碱浸出渣的能谱分析[图9(a)]显示其As含量显著降低,归因于一段纯碱浸出过程中As被大量脱除。SEM图像表明,该渣样表面主要呈现两种典型形貌:块状光滑结构与团聚状颗粒结构。结合能谱面分布结果可知:Sb呈集中分布特征,对应块状光滑结构,可判定该物相为Sb₂O₃;Sn呈弥散分布,与团聚状颗粒结构相对应,结合XRD分析中未检出Sn晶相的结果,可判定该团聚体为无定形Sn(OH)₄。值得注意的是,As在渣样中呈弥散分布,且空间分布与Sb、Sn的分布区域高度重叠,表明残余的As并非独立成相,而是被Sb₂O₃和Sn(OH)₄颗粒所包覆或吸附于其表面。这一

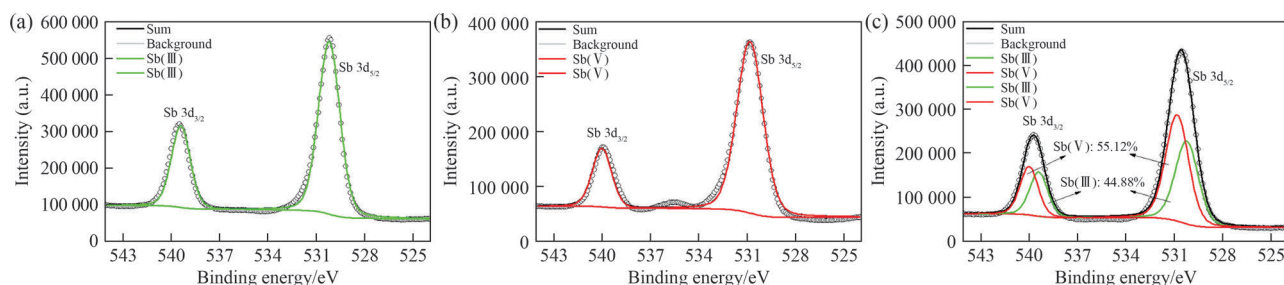


图8 砷锑锡渣反应各阶段渣样XPS-Sb分析图谱:(a)一段纯碱浸出渣 Sb_2O_3 ;(b)氧化沉锑渣 NaSb(OH)_6 ;
(c)二段碱氧浸出渣 Sb_2O_3 和 NaSb(OH)_6

Fig. 8 XPS-Sb spectra of arsenic-antimony-tin residue samples at various reaction stages: (a) Soda leaching residue (Sb_2O_3);
(b) Antimony oxide precipitation residue [NaSb(OH)_6]; (c) Secondary alkali-oxygen leaching residue [Sb_2O_3 and NaSb(OH)_6]

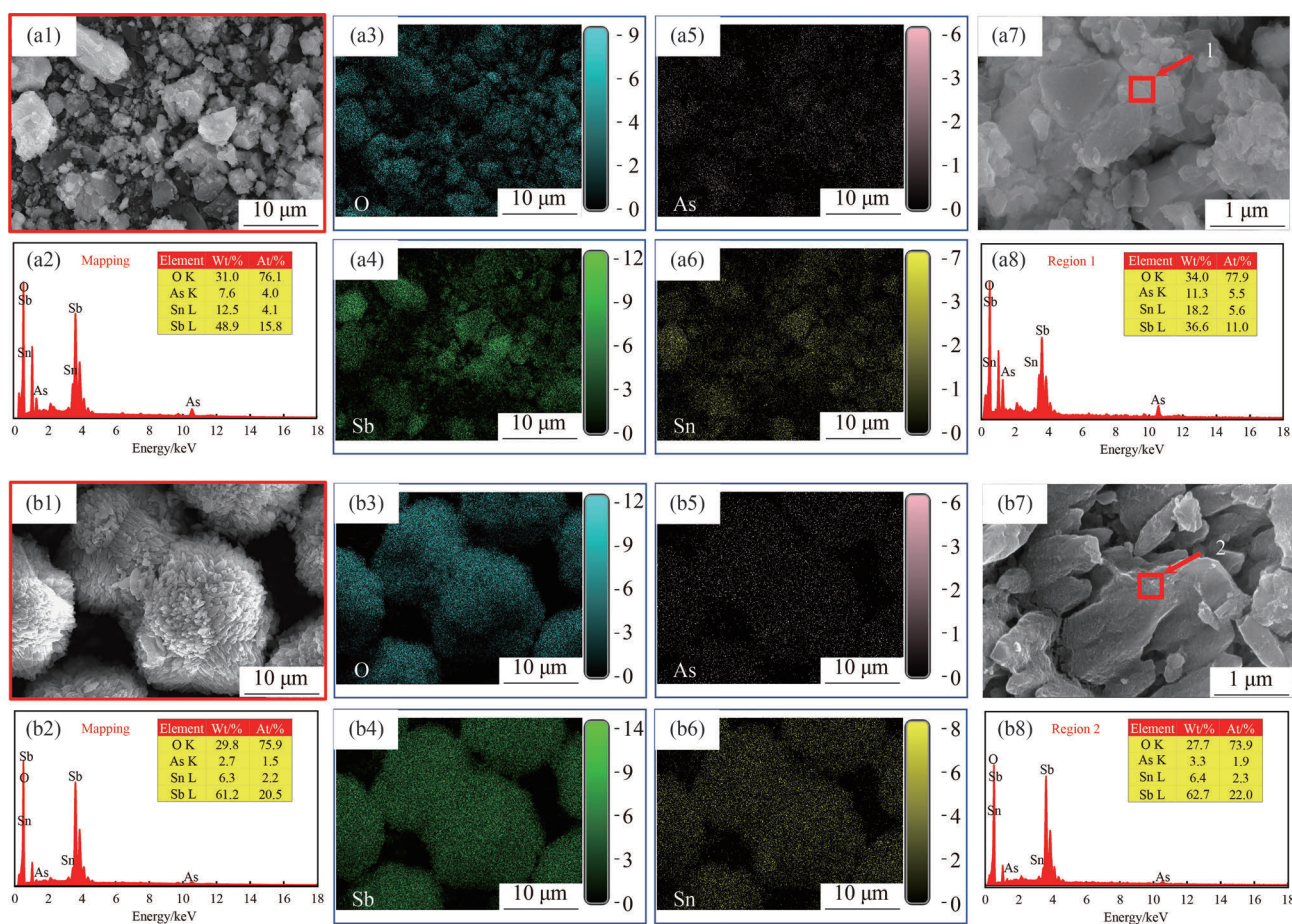


图9 (a1~a8)一段纯碱浸出渣和(b1~b8)二段碱氧浸出渣的SEM-EDS分析:(a1)渣样放大5 000倍SEM图像;(a2)对应(a1)EDS面扫分析结果;(a3~a6)对应(a1)元素面扫分布图;(a7)渣样放大50 000倍SEM图;(a8)对应(a7)EDS点扫分析结果;
(b1)渣样放大5 000倍SEM图;(b2)对应(b1)EDS面扫分析结果;(b3~b6)对应(b1)元素面扫分布图;
(b7)渣样放大50 000倍SEM图;(b8)对应(b7)EDS点扫分析结果

Fig. 9 (a1~a8) SEM-EDS analysis of first-stage soda leaching residues and (b1~b8) second-stage alkaline oxidative leaching residues:
(a1) SEM image of residue sample magnified 5 000 times; (a2) corresponding EDS surface scanning analysis result of (a1); (a3~a6)
corresponding surface scanning elemental distribution maps of (a1); (a7) SEM image of residue sample magnified 50 000 times;
(a8) corresponding EDS point scanning analysis result of (a7); (b1) SEM image of residue sample magnified 5 000 times;
(b2) corresponding EDS surface scanning analysis result of (b1); (b3~b6) corresponding surface scanning elemental
distribution maps of (b1); (b7) SEM image of residue sample magnified 50 000 times;
(b8) corresponding EDS point scanning analysis result of (b7)

包覆结构在一定程度上阻碍了As的进一步浸出,致使一段纯碱浸出后仍有部分As残留于渣相中。

图9(b)为二段碱氧浸出渣的SEM-EDS分析结果。能谱分析表明,相较于一段纯碱浸出渣,该渣样中As含量进一步下降,证实二段碱氧浸出过程中As发生了再度浸出。SEM图像显示,经二段碱氧浸出后,渣样形貌整体呈球形颗粒状,且颗粒表面包覆有鳞片状结构,该形貌转变与 Sb_2O_3 转化为 $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ 的过程密切相关。

3 结 论

1)针对砷锑锡渣中As与Sb、Sn分离困难的问题,基于 $\text{Sb}(\text{III})$ - $\text{Sn}(\text{IV})$ - H_2O 体系热力学分析,确定碱度调控的相分离pH窗口为9.0~10.3,据此提出“一段纯碱浸出+二段碱氧浸出”两段碱浸脱As工艺,并辅以氧化沉锑法回收Sb。一段纯碱浸出参数为:纯碱/渣质量比1.8,液固比10:1,温度80℃,时间60 min;氧化沉锑参数为: H_2O_2 用量为理论量的3倍,反应120 min;二段碱氧浸出参数为:纯碱/渣质量比1.5, H_2O_2 用量0.6 mL/g,液固比8:1,温度90℃,时间90 min。该工艺实现了As的选择性脱除与Sb、Sn的高效富集。

2)在最优综合条件下:砷锑锡渣中As含量由17.52%降至1.81%,综合脱砷率达92.14%;Sb、Sn直收率分别为97.74%和95.44%,均富集于终渣。机理研究表明:一段纯碱浸出时,砷酸盐在OH作用下分解释放 AsO_4^{3-} ,同时 Sb^{3+} 和 Sn^{4+} 水解生成 $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 胶体,部分As被吸附/包裹而残存于渣相,体系pH控制在9.3;二段碱氧浸出时, H_2O_2 可将部分胶态 $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 氧化为晶态 $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ 沉淀,通过晶型转变破坏包裹结构,使As进一步释放,体系pH控制在分离窗口上限(约10.3),可保障Sn和Sb在渣相中稳定富集。上述物相与价态转化规律,得到了XRD、XPS及SEM-EDS结果的交叉验证。

3)本研究证实了碱度调控与氧化沉淀协同的碱浸脱As工艺对砷锑锡渣的有效性,弥补了传统方法中As与有价金属分离不彻底的不足。但终渣中Sb、Sn的深度分离回收仍有待后续研究,且当前结果基于实验室规模,系统的工业可行性评价(试剂消耗定额、渣量平衡、能耗核算)仍需在中试或工业试验

基础上进一步开展。

参考文献:

- [1] 刘小文,周兆安,李俊,等.锡盐共沉淀法净化铜电解液工艺研究[J].矿冶工程,2021,41(2):102-105.
- [2] Wang X W, Chen Q Y, Yin Z L, et al. Homogeneous precipitation of As, Sb and Bi impurities in copper electrolyte during electrorefining[J]. Hydrometallurgy, 2011, 105(3/4): 355-358.
- [3] Wang X M, Wang X W, Liu B, et al. Promotion of copper electrolyte self-purification with antimonite oxides[J]. Hydrometallurgy, 2018, 175: 28-34.
- [4] 张强, 客洪亮, 郭文斌, 等.高纯锑工业制备技术研究进展[J].铜业工程,2025(1):27-34.
- [5] 张吉祥, 卢文鹏, 李瑞冰.有色冶炼含砷废渣的脱砷现状及展望[J].铜业工程,2022(3):53-58.
- [6] Zheng G Y, Xia J P, Liu H L, et al. Arsenic removal from acid extraction solutions of copper smelting flue dust[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 283: 125384.
- [7] Gu K H, Li W H, Han J W, et al. Arsenic removal from lead-zinc smelter ash by NaOH - H_2O_2 leaching[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 209: 128-135.
- [8] Zhang L, Guo X Y, Tian Q H, et al. Selective removal of arsenic from high arsenic dust in the NaOH -S system and leaching behavior of lead, antimony, zinc and tin[J]. Hydrometallurgy, 2021, 202: 105607.
- [9] Guo X Y, Shi J, Yi Y, et al. Separation and recovery of arsenic from arsenic-bearing dust[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(3): 2236-2242.
- [10] Morales A, Cruells M, Roca A, et al. Treatment of copper flash smelter flue dusts for copper and zinc extraction and arsenic stabilization[J]. Hydrometallurgy, 2010, 105(1/2): 148-154.
- [11] 徐润泽, 郭学益, 李栋.从铜阳极泥分银渣低温碱性熔炼浸出液中回收锑、锡的研究[J].金属材料与冶金工程,2015,43(1):44-49.
- [12] Raschman P, Sminčáková E. Kinetics of leaching of stibnite by mixed Na_2S and NaOH solutions[J]. Hydrometallurgy, 2012, 113/114: 60-66.
- [13] Xiao F X, Mao J W, Cao D, et al. Formation of antimonate in co-precipitation reaction of As, Sb and Bi in copper electrolytes[J]. Minerals Engineering, 2012, 35: 9-15.
- [14] NIST. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database[EB/OL]. [2026-03-03]. <https://srdata.nist.gov/xps/>.
- [15] Lü M Y, Li F, Li T H. One-step synthesis of amorphous

- SbVO₄ with remarkably stable sonocatalytic activity [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2022, 590: 121698.
- [16] Liu X M, Yang X J, Li F, et al. SbVO₄ nanoparticles synthesized *via* three facile one-pot methods: controllable morphologies and superhydrophobic coatings [J]. Dalton Transactions, 2017, 46(38): 12988-12995.
- [17] Costa I M, Colmenares Y N, Pizani P S, et al. Sb doping of VLS synthesized SnO₂ nanowires probed by Raman and XPS spectroscopy [J]. Chemical Physics Letters, 2018, 695: 125-130.
- [18] Feng W Y, Kong J F, Liu J G, et al. The hydrolysis behavior of antimony trichloride and phase transformation mechanism of hydrolysates with the effect of arsenic [J]. JOM, 2024, 76(8): 4617-4628.
- [19] Rivas B L, del Carmen Aguirre M. Removal of As(III) and As(V) by tin(II) compounds [J]. Water Research, 2010, 44(19): 5730-5739.
- [20] She J X, Li W Q, Cai Y F. The reaction kinetics and Sn isotope fractionation of Sn(IV) chloride hydrolysis [J]. Applied Geochemistry, 2023, 158: 105793.
- [21] Zeng D W, Xie C S, Zhu B L, et al. Characteristics of Sb₂O₃ nanoparticles synthesized from antimony by vapor condensation method [J]. Materials Letters, 2004, 58(3/4): 312-315.

Two-Stage Alkaline Leaching for Arsenic Removal and Simultaneous Sb-Sn Enrichment from Arsenic-Antimony-Tin Residue

Yang Ting^{1,2,3}, Sun Yunlong^{1,2,3}, Zhang Hongke^{1,2,3}, Peng Qingliang^{1,2,3}, Xiong Wei^{1,2,3}, Chen Xixiang³, Duan Linqiao⁴, Deng Youan⁵, Tang Huaquan⁵

(1. Jiangxi Copper Technology Institute Co., Ltd., Nanchang 330096, China; 2. Jiangxi Copper Company Limited Nanchang R&D Center, Nanchang 330096, China; 3. Jiangxi Copper Company Limited, Nanchang 330096, China; 4. Jiangxi Jiangtong Tongxin Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shangrao 334114, China; 5. Jiangxi Copper Lead & Zinc Metal Co., Ltd., Jiujiang 332000, China)

Abstract: To address difficulties in separating arsenic (As) from antimony (Sb) and tin (Sn) in arsenic-antimony-tin residue, a thermodynamic analysis of Sb(III)-Sn(IV)-H₂O system was conducted, and pH control window for phase separation was determined to be 9.0~10.3. Accordingly, a two-stage alkaline leaching process consisting of first-stage soda leaching and second-stage alkaline oxidative leaching was proposed for arsenic removal, supplemented by oxidative precipitation of antimony for its recovery. Effects of key parameters on As removal and Sb/Sn separation were systematically investigated, and the optimal conditions for each stage were determined. Under the optimized conditions, As content in the residue decreased from 17.52% to 1.81%, achieving an overall As removal rate of 92.14%, while direct recovery rates of Sb and Sn reached 97.74% and 95.44%, respectively. Mechanistic analysis revealed that during the first-stage leaching, arsenate decomposed to release AsO₄³⁻, while simultaneous hydrolysis of Sb³⁺ and Sn⁴⁺ generated colloidal Sb₂O₃·xH₂O and Sn(OH)₄, which adsorbed and encapsulated arsenic. In the second-stage leaching, H₂O₂ oxidized the colloidal Sb₂O₃·xH₂O to crystalline NaSb(OH)₆ precipitate, disrupting encapsulation structure and enabling further release of arsenic. Phase and valence transformations were verified by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscope with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) characterizations. This process enabled selective removal of As and simultaneous enrichment of Sb and Sn.

Key words: alkaline leaching; arsenic removal; antimony; tin; enrichment

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.04.009

引文格式: 杨厅, 孙云龙, 章红科, 彭情亮, 熊伟, 陈希祥, 段林乔, 邓又铤, 唐华全. 两段碱浸工艺从砷锑锡渣中脱砷及富集锑锡的研究[J]. 铜业工程, 2026(4): 69-79.

Yang Ting, Sun Yunlong, Zhang Hongke, Peng Qingliang, Xiong Wei, Chen Xixiang, Duan Linqiao, Deng Youan, Tang Huaquan. Two-stage alkaline leaching for arsenic removal and simultaneous Sb-Sn enrichment from arsenic-antimony-tin residue[J]. Copper Engineering, 2026(4): 69-79.