

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.01.002

# As-NaOH-ClO<sup>-</sup>体系脱砷试验

苏俊敏<sup>1,2</sup>,张鹏<sup>1,2</sup>,徐文芳<sup>1,2</sup>,赵秀丽<sup>1,2</sup>

(1. 镍钴资源综合利用国家重点实验室,甘肃 金昌 737100;  
2. 金川镍钴研究设计院,甘肃 金昌 737100)

**摘要:**提出了在 As-NaOH-ClO<sup>-</sup>体系脱砷的方法,并以含砷镍烟灰为原料,系统研究了该体系下的脱砷效果。结果表明:在液固比 L/S=10、NaClO 浓度 4.1%、NaOH 浓度 3%、反应温度 50℃、反应时间 1 h 的最优条件下,砷脱除率达到 75%以上,镍损失率小于 0.03%,可实现砷的无害化处理和金属镍的回收。

**关键词:**As-NaOH-ClO<sup>-</sup>体系;镍烟灰;砷;氧化碱浸

**中图分类号:**TF803.2      **文献标志码:**A      **文章编号:**1007-7545(2021)01-0010-05

## Study on Removal of Arsenic in As-NaOH-ClO<sup>-</sup> System

SU Jun-min<sup>1,2</sup>, ZHANG Peng<sup>1,2</sup>, XU Wen-fang<sup>1,2</sup>, ZHAO Xiu-li<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Nickel and Cobalt Resources Comprehensive Utilization, Jinchang 737100, Gansu, China;  
2. Jinchuan Nickel-Cobalt Research and Design Institute, Jinchang 737100, Gansu, China)

**Abstract:** A method to remove arsenic in As-NaOH-ClO<sup>-</sup> system was proposed. Arsenic removal effect was investigated with arsenic-bearing nickel dust as raw material. The results show that arsenic removal rate is 75% above and nickel loss ratio is 0.03% below under the optimum conditions including L/S=10, NaClO concentration of 4.1%, NaOH concentration of 3%, reaction temperature of 50℃, and reaction time of 1 h. Harmless treatment of arsenic and recovery of nickel metal are realized.

**Key words:** As-NaOH-ClO<sup>-</sup> system; nickel dust; arsenic; oxidation alkaline leaching

砷及其化合物对人及其他有机生命体有较大的毒害作用,是国际公认的致畸、致癌和致突变作用因子<sup>[1]</sup>。砷大多以硫化物形式共生或者伴生于金、铜、铅、锌等矿中<sup>[2-3]</sup>,在冶炼过程中,砷绝大部分挥发进入烟气,形成含砷烟尘<sup>[4]</sup>。除了含砷烟气、烟尘以外,含砷物料还包括含砷冶炼废渣等<sup>[5-7]</sup>。这些含砷废弃物构成了我国有色冶金企业主要的环境污染源,而且有些含砷废弃物中还含有大量有价金属<sup>[8-9]</sup>。

本文针对含砷烟尘提出了氧化碱浸脱砷的工艺,在 As(III)-NaOH-ClO<sup>-</sup>体系下将含砷物料中的

砷一次性浸出,使砷与有价金属分离,开路后进行无害化处理,既有利于其他有价金属的回收,也达到了脱砷的目的。

### 1 试验原理

水中的无机砷多以+3价和+5价两种形态存在<sup>[10]</sup>,As(III)比As(V)的毒性高60倍<sup>[11]</sup>。结合砷的两性特点,在碱性介质条件下,采用氢氧化钠与次氯酸钠作浸出剂,对含砷物料进行脱砷预处理。砷的硫化物可以溶解于碱,可能的反应式及其吉布斯自由能变与温度的关系如图1所示。

收稿日期:2020-08-21

基金项目:2017年甘肃省自然科学基金项目(1610RJZC119)

作者简介:苏俊敏(1980-),女,山东德州人,硕士,工程师

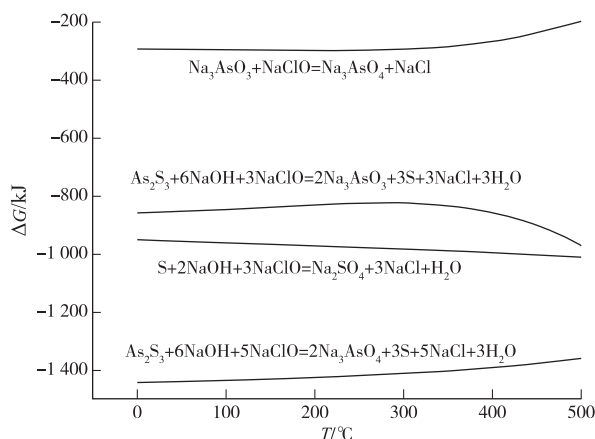


图 1 砷的硫化物与 NaOH 和 NaClO 反应的  $\Delta G-T$  曲线

Fig. 1 Curves of  $\Delta G-T$  of reaction of arsenic sulfide with NaOH and NaClO

从图 1 可以看出,在常温下,  $As_2S_3$ 、 $S$ 、 $Na_3AsO_3$  与 NaOH、NaClO 的反应吉布斯自由能均小于零,说明理论上反应可以自发进行。即,砷的硫化物与 NaOH、NaClO 的反应在热力学上是可行的。

砷的氧化物也可以溶解于碱,可能的反应式<sup>[12]</sup>及其吉布斯自由能变与温度的关系如图 2 所示。从图 2 可以看出,  $As_2O_3$ 、 $As_2O_5$  与 NaOH、NaClO 的反应理论上在常温下可以自发进行。即,砷的氧化物与 NaOH、NaClO 的反应在热力学上是可行的。

假设砷主要以硫化物和氧化物的形式存在。根据各物质的热力学数据,为计算方便,所有可溶性物种的活度均取 1.0,并假设  $P_{O_2}$ 、 $P_{H_2}$  均为 0.1 MPa,计算并确定 298 K 时  $Eh-pH$  图如图 3 所示。由图 3 可知,pH 在 13~16 内,  $As_2S_3$ 、 $As_2O_3$  几乎不能存在,但加入氧化剂后,控制一定的氧化电位条件,  $As_2S_3$ 、 $As_2O_3$  能顺利溶解。这和前面所述的  $As_2S_3$ 、 $As_2O_3$  在 NaOH-NaClO 体系下可能发生的反应是相符的。

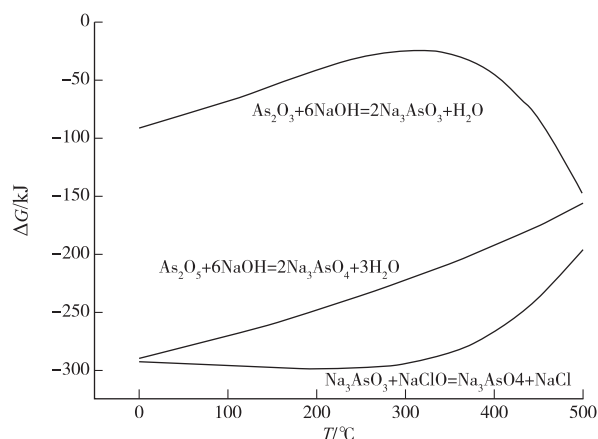


图 2 砷的氧化物与 NaOH 和 NaClO 反应的  $\Delta G-T$  曲线

Fig. 2 Curves of  $\Delta G-T$  of reaction of arsenic oxide with NaOH and NaClO

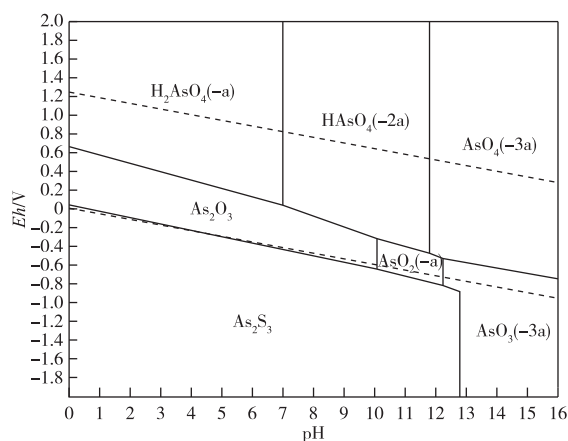


图 3 As-S- $H_2O$  系  $Eh-pH$  图(298 K)

Fig. 3  $Eh-pH$  diagram of As-S- $H_2O$  system at 298 K

## 2 试验内容

### 2.1 试验原料

试验原料为某公司火法冶炼过程中的含砷烟灰,主要化学成分见表 1。

表 1 含砷烟灰主要化学成分

Table 1 Composition of arsenic-bearing dust

/%

编号	Ni	Cu	Fe	Pb	Zn	As	Bi	S	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>
1	2.93	2.31	10.62	2.89	1.67	0.92	1.34	10.21	3.36	1.87	23.60
2	2.89	2.22	9.53	4.27	2.96	1.36	1.21	14.87	2.65	2.11	22.68
3	2.92	1.98	9.11	4.42	1.67	0.77	1.11	7.16	4.34	1.54	19.63
平均	2.91	2.17	9.75	3.86	2.10	1.01	1.22	10.74	3.45	1.84	21.97

## 2.2 试剂及设备

主要试验试剂:工业级次氯酸钠、氢氧化钠、硫酸。

主要设备:JB200-D 强力电动搅拌机、SHB-III A 循环水多用真空泵、EH20B 可调式电热板、DHG-9246A 恒温干燥箱。

## 2.3 原则工艺流程

根据该含砷物料的特性和反应原理,确定如下工艺流程:含砷物料加入氢氧化钠+次氯酸钠进行氧化浸出后,过滤,滤渣为低砷物料,返回浸出;含砷滤液加入纳米铁处理后过滤,得到的含砷渣进行填埋处理,脱砷后液送废水处理。

本文主要针对该工艺流程的氧化浸出部分进行试验研究,考察次氯酸钠浓度、碱浓度、液固比、反应温度、反应时间等因素对砷浸出率的影响,得到浸出的最佳工艺条件。

## 3 结果与讨论

### 3.1 次氯酸钠浓度对砷浸出率的影响

固定液固比 15(体积质量比, mL/g, 下同)、反应温度 50 °C、反应时间 1 h、碱浓度 5%,通过改变次氯酸钠浓度(0~5%)进行试验,结果见图 4。图 4 显示,随着次氯酸钠浓度的增加,砷的浸出率先明显增加后趋于平缓。考虑到氧化剂次氯酸钠不稳定,易分解,且烟灰成分波动比较大,确定氧化碱浸脱砷时次氯酸钠浓度大于 3%。

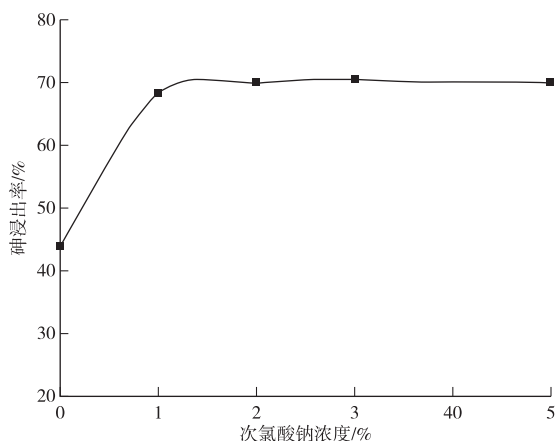


图 4 次氯酸钠浓度对砷浸出率的影响

Fig. 4 Effect of sodium hypochlorite concentration on leaching rate of As

### 3.2 碱浓度对砷浸出率的影响

固定液固比 15、反应温度 50 °C、反应时间 1 h、次氯酸钠浓度 3%,分别加入 1.5%、3%、5%、7%的碱,进行碱浓度条件试验,试验结果见图 5。从图 5

可见,使用水浸的方法脱砷时,仅可浸出约 40%的砷,且会使镍等有价值金属离子受到损失。由于次氯酸钠溶液中本身含有一定量的碱,将氧化剂浓度稀释至 3%时,这部分碱的浓度即为 1.5%。当碱浓度低于 3%时,随着碱浓度的升高,砷的浸出率也不断升高;当碱浓度大于 3%以后,砷的浸出率变化很小,综合考虑碱用量的经济性及含砷废液后续处理等因素,选择碱浓度为 3%。

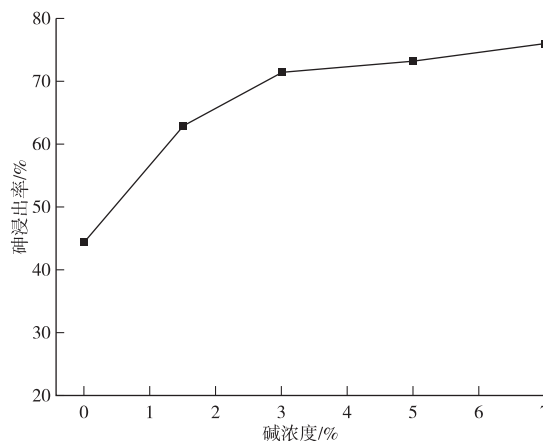


图 5 碱浓度对砷浸出率的影响

Fig. 5 Effect of alkali concentration on leaching rate of As

### 3.3 液固比对砷浸出率的影响

固定碱浓度、次氯酸钠浓度及浸出时间。改变液固比进行浸出砷试验,试验结果见图 6。随着液固比的增加,砷的浸出率增大。但当液固比较小时,碱及氧化剂的浓度相对较高,过滤速度慢,容易出现夹带现象,影响砷的浸出率。当液固比大于 10 后,砷浸出率随液固比的增加变化很小。因此,选择适宜的液固比为 10。

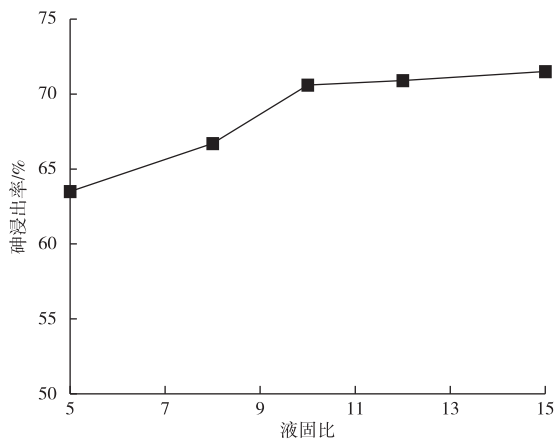


图 6 液固比对砷浸出率的影响

Fig. 6 Effect of L/S on leaching rate of As

### 3.4 反应温度对砷浸出率的影响

保持氧化剂和碱用量不变,液固比 10,控制反应时间 1 h,改变浸出温度(40~80 ℃),不同温度条件下的试验结果见图 7。由图 7 可知,砷的浸出率随着温度的升高逐渐增大,50 ℃ 之后增加幅度不大。考虑到温度过高会增加能耗,对生产设备的要求也高,因此选择适宜的温度为 50 ℃。

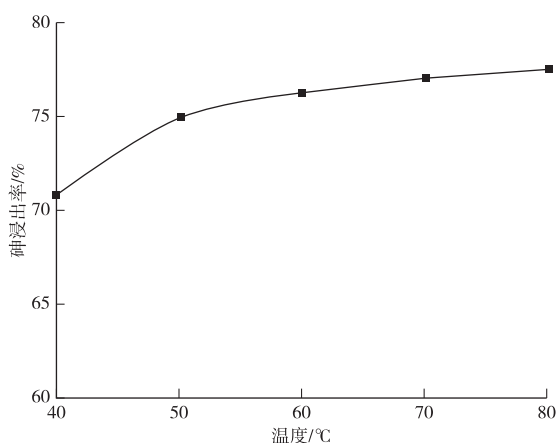


图 7 温度对砷浸出率的影响

Fig. 7 Effect of reaction temperature on leaching rate of As

### 3.5 反应时间对砷浸出率的影响

固定氧化剂及碱用量、液固比 10、反应温度 50 ℃,通过改变浸出时间(0.5~2.5 h)进行浸出时间条件试验,结果见图 8。随着时间的延长,砷的浸出率一开始增加,1 h 后浸出率增加平缓,说明氧化碱浸反应过程剧烈,反应速度较快。因此选择适宜的反应

时间为 1 h。

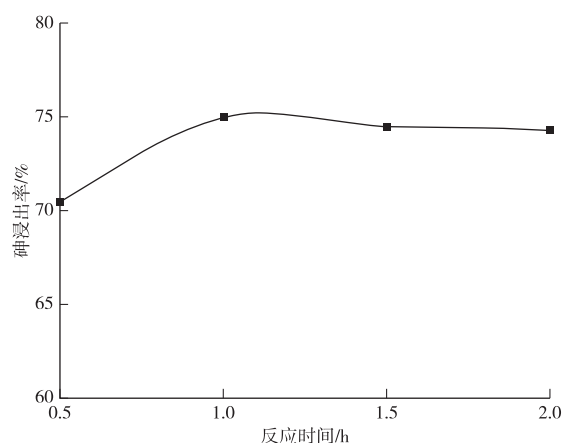


图 8 反应时间对砷浸出率的影响

Fig. 8 Effect of reaction time on leaching rate of As

### 3.6 验证试验

根据条件试验得出氧化碱浸最佳条件为:液固比 10、氧化剂浓度 3%、碱浓度 3%、反应温度 50 ℃、反应时间 1 h。使用上述条件,分别对 3 种不同火法治炼过程中的含砷烟灰进行验证试验。氧化剂次氯酸钠使用公司某系统余氯吸收废液来代替,其中余氯吸收废液中次氯酸钠浓度 4.1%,游离氢氧化钠浓度 2.3%。通过加入氢氧化钠调节碱浓度在 3%。验证试验结果见表 2。表 2 结果表明,该方法对原料的适应性较好,砷含量在 0.77%~1.79% 的多种镍系统烟灰中砷的脱除都在 75% 以上,镍的损失率小于 0.03%。

表 2 验证试验结果

Table 2 Results of verification test

/%

原料	As	Ni	Pb	Zn	S	脱砷率	镍损失率
1# 浸出渣	浸出前	1.79	2.06	4.87	2.33	10.21	
	浸出后	0.41	4.11	8.80	6.30	0.31	88.4 0.017
2# 浸出渣	浸出前	0.92	2.93	2.89	1.67	10.61	
	浸出后	0.32	4.17	3.50	2.51	0.17	75.0 0.022
3# 浸出渣	浸出前	0.77	6.92	7.42	0.67	7.16	
	浸出后	0.21	8.41	8.25	0.84	0.55	77.0 0.004

## 4 结论

1) 在 NaOH-NaClO 氧化碱浸体系中,含砷物料中砷的氧化碱性浸出在热力学上是可行的。

2) 含砷烟灰氧化碱浸脱砷推荐工艺条件为:液固比 10、氧化剂浓度 3%、氢氧化钠浓度 3%、反应温度 50 ℃、反应时间 1 h。该方法对原料的适应性

较好,多种镍系统烟灰中砷的脱除都在 75% 以上,镍的损失率小于 0.03%。

3) 氧化碱浸脱砷工艺可以将含砷物料中的砷一次性集中浸出,使砷集中开路,有利于后续无害化处理;而且氧化碱浸试剂使用公司余氯吸收废液,以废治废,成本低廉,提高了资源的综合利用水平。

## 参考文献

- [1] 程惠如. 高砷铜精矿脱砷工艺研究[J]. 湖南有色金属, 1993, 9(6): 345-363.  
CHEN H R. Study on dearsenic process of high arsenic copper concentrate [J]. Hunan Nonferrous Metals, 1993, 9(6): 345-363.
- [2] 魏梁鸿, 周文琴. 砷矿资源开发与环境治理[J]. 湖南地质, 1992, 11(3): 259-262.  
WEI L H, ZHOU W Q. Exploitation of arsenic resources and environmental control [J]. Hunan Geology, 1992, 11(3): 259-262.
- [3] 肖细元, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 中国主要含砷矿产资源的区域分布与砷污染问题[J]. 地理研究, 2008, 27(1): 201-212.  
XIAO X Y, CHEN T B, LIAO X Y, et al. Regional distribution and arsenic pollution of main arsenic-bearing mineral resources in China [J]. Geographical Research, 2008, 27(1): 201-212.
- [4] 王迎爽, 陈为亮, 张殿彬, 等. 铜浮渣处理方法的研究进展[J]. 云南冶金, 2012, 41(6): 35-38.  
WANG Y S, CHEN W L, ZHANG D B, et al. The research progress of copper dross processing method [J]. Yunnan Metallurgy, 2012, 41(6): 35-38.
- [5] 刘风华, 易宇, 邹结富, 等. 含砷烟尘的综合利用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(3): 10-14.  
LIU F H, YI Y, ZOU J F, et al. Comprehensive utilization of arsenic bearing dust [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(3): 10-14.
- [6] 李启厚, 李莉, 刘志宏, 等. 碱性体系下 As(III) 的催化氧化及其机理研究[J]. 矿冶工程, 2009, 29(6): 64-67, 70.  
LI Q H, LI L, LIU Z H, et al. Investigation into catalytic oxidation and its mechanism of As(III) in alkaline system [J]. Mining and Metallurgical Engineering 2009, 29(6): 64-67, 70.
- [7] 宁阳坤, 赵恒勤, 刘红召, 等. 某白烟尘碱浸试验研究[J]. 矿产综合利用, 2017(8): 90-93.  
NING Y K, ZHAO H Q, LIU H Z, et al. Experimental study on alkali leaching of a white smoke [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources 2017(8): 90-93.
- [8] 黄玉代, 马森, 郭勇, 等. 砷滤饼的物相分析及碱浸脱砷研究[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2017, 34(4): 390-397.  
HUANG Y D, MA S, GUO Y, et al. Determination of speciation in As-filter cake and study on alkaline leaching arsenic removal [J]. Journal of Xinjiang University (Natural Science Edition) 2017, 34(4): 390-397.
- [9] 梁勇, 李亮星, 廖春发, 等. 铜闪速炉烟灰焙烧脱砷研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2011(1): 9-11.  
LIANG Y, LI L X, LIAO C F, et al. Study on dearsenic from dust of flash smelting furnace [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2011(1): 9-11.
- [10] LI N, FAN M H. Oxidation of As(III) by potassium permanganate [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(7): 783-786.
- [11] DESCHAM E, CIMINELLI V, WEIDLER P, et al. Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals [J]. Clays and Clay Minerals, 2003, 51(2): 197-204.
- [12] 郑军福, 孙留根, 于英东, 等. 镍冶炼转炉烟灰碱浸脱砷试验研究[J]. 中国资源综合利用, 2014, 32(4): 21-23.  
ZHENG J F, SUN L G, YU Y D, et al. Experimental study on alkali leaching of arsenic from converter dust [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2014, 32(4): 21-23.
- [13] 吴玉林, 徐志峰, 郝士涛. 炼铜烟灰碱浸脱砷的热力学及动力学[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(4): 3-7.  
WU Y L, XU Z F, HAO S T. Thermodynamics and kinetics of alkaline leaching of arsenic in copper smelting dust [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(4): 3-7.