

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.05.002

铁粉预还原—硫化亚铁脱除高酸性硫酸铁溶液中的砷

马红周^{1,2},王丁丁^{1,2},王耀宁^{1,2},党晓娥^{1,2},王碧侠^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院,西安 710055;
2. 陕西省黄金与资源重点实验室,西安 710055)

摘要:焙烧氰化法提金尾渣经酸浸后产出大量酸性硫酸铁溶液,因其中含有较高的砷而限制了其高值化利用。采用铁粉预还原—硫化亚铁脱砷对溶液中的砷进行脱除研究。结果表明,溶液中砷的存在形式及分布与溶液体系电位密切相关,铁粉可以有效降低溶液电位,经铁粉预还原后硫酸铁溶液中的砷可用硫化亚铁有效脱除。当铁粉添加量为溶液中铁含量的0.6倍,溶液加入36.6 g/L的FeS,搅拌30 min,可使溶液中砷含量由0.253 g/L降低至4.79 mg/L。空气对脱砷过程有不利影响。

关键词:铁粉预还原;硫化亚铁;砷;硫酸铁溶液

中图分类号:TF803.2⁺5

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)05-0006-05

Removal of Arsenic from High Acid Ferric Sulfate Solution by Iron Powder Pre-reduction and Ferrous Sulfide Dearsenization

MA Hong-zhou^{1,2}, WANG Ding-ding^{1,2}, WANG Yao-ning^{1,2},
DANG Xiao-e^{1,2}, WANG Bi-xia^{1,2}

(1. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Key Laboratory of Gold and Resources of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China)

Abstract: A large amount of acid ferric sulfate solution is produced after acid leaching of gold tailings from roasting cyanidation process. Its high value utilization is limited because of its high arsenic content. Method to remove arsenic by iron powder pre-reduction and ferrous sulfide dearsenization was investigated. The results show that existing form and distribution of arsenic in solution are closely related to potential of solution system, and iron powder can effectively reduce potential of solution. Arsenic in ferric sulfate solution after pre-reduction with iron powder can be effectively removed by ferrous sulfide. When amount of iron powder is 0.6 times of iron content in solution, arsenic content in solution can be reduced from 0.253 g/L to 4.79 mg/L after adding 36.6 g/L FeS into solution and stirring for 30 min. Air has an adverse effect on arsenic removal process.

Key words: iron powder pre-reduction; ferrous sulfide; arsenic; ferric sulfate solution

硫酸浸出氧化铁包裹体提金是焙烧氰化尾渣中金回收的方法之一^[1],该方法通常采用高浓度硫酸进

行铁的浸出,因此产出大量的铁及硫酸含量高、酸性强的硫酸铁溶液。聚合硫酸铁广泛应用于水处理中,

收稿日期:2020-12-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51974221);陕西省教育厅重点实验室科学研究计划项目(17JS067)

作者简介:马红周(1973-),男,陕西宝鸡人,博士;通信作者:王耀宁(1975-),女,陕西凤翔人,讲师

聚合硫酸铁中主要组分为 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$,将氰化尾渣浸出过程获得的硫酸铁溶液用于制备聚合硫酸铁可以充分利用溶液中的铁及硫酸根离子。对照聚合硫酸铁的质量标准(GB/T 14591—2016),浸出产生的硫酸铁溶液中砷含量超标,需要对溶液进行脱砷处理,才能满足聚合硫酸铁对砷含量的质量要求。沉淀法是酸性溶液中除砷的主要方法之一,常用的沉淀砷的沉淀剂有硫化物^[2-3],铁盐^[4-6],高钙钢渣、铜渣^[7]等,以上方法均将溶液 pH 调整至 3.0 以上,使砷以砷酸铁形式去除。而对强酸性、含铁高的溶液,在调整溶液 pH 的过程中不但需要消耗大量的碱性物质,而且也会造成溶液中的铁及硫酸根损失,将无法满 足聚合硫酸铁所需要的铁及硫酸根离子的含量要求。为了减少硫酸铁溶液脱砷过程中铁及硫酸根的损失,本文采用铁粉还原—FeS 脱砷的方法在强酸性溶液中脱除砷。主要研究了砷在酸性溶液中不同体系电位时的形态分布及铁粉还原和 FeS 脱砷的条件,为硫酸铁溶液高值化利用创造条件。

1 试验

对焙烧氰化渣经硫酸熟化、水浸出获得的含砷酸性浸出液^[8],浸出液中 Fe、As、 SO_4^{2-} 含量分别为 50.3、0.253、211.2 g/L,溶液中铁主要以 Fe^{3+} 形式存在。

铁粉为粒度 $-75 \mu\text{m}$ 分析纯铁粉,硫化亚铁为化学纯,使用前将硫化亚铁由块状破碎研磨至 $-75 \mu\text{m}$ 。

铁粉还原试验:每次取 100 mL 含砷溶液,加入一定量的铁粉,电磁搅拌一定时间,搅拌结束后进行固液分离,采用原子荧光光谱法测定溶液中的砷含量,计算脱砷率。

硫化亚铁脱砷试验:向铁粉还原后溶液加入一

定量的 FeS 粉,电磁搅拌一定时间,搅拌结束后进行固液分离,测定滤液中的砷含量,计算脱砷率。

2 试验结果及讨论

2.1 Fe、As 在溶液中的存在状态分析

根据溶液中 Fe 含量,计算 25 °C 时 Fe-H₂O 系 E-pH 图,结果见图 1。由图 1 可得,在常温、酸性水溶液中($\text{pH} \leq 0$),在不同的体系电位时,铁在溶液中稳定存在的离子为 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、Fe。在本试验所用溶液中 Fe 的浓度时, Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 、 Fe^{2+} 与 Fe 之间的平衡电位分别为 0.770 4、-0.475 6 V。

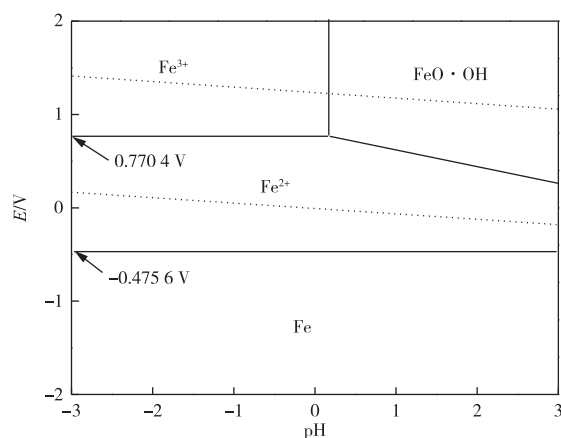


图 1 Fe-H₂O 系 E-pH 图

(25 °C, $c(\text{Fe}) = 0.898 \text{ mol/L}$)

Fig. 1 E-pH diagram of Fe-H₂O system

(25 °C, $c(\text{Fe}) = 0.898 \text{ mol/L}$)

根据溶液中砷浓度,计算 $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol/L}$ 时砷在溶液中随溶液体系电位变化时的分布规律,结果见图 2。由图 2 可得,随着溶液体系电位降低,溶液中砷的存在形式有 4 种,分别为 As、 $\text{As}(\text{OH})_3$ 、 $\text{As}(\text{OH})_2^+$ 、 H_3AsO_4 。图中 4 种存在形式转变的起始电位转变点见表 1。

表 1 不同电位时砷在溶液中的存在形态

Table 1 Forms of arsenic in solution at different potentials

电位/V	<0.131	0.131~0.188	0.188~0.487	0.487~0.643	0.643
砷在溶液中的存在形式	As	$\text{As}(\text{OH})_3$ 、As、 $\text{As}(\text{OH})_2^+$	$\text{As}(\text{OH})_3$ 、 $\text{As}(\text{OH})_2^+$	$\text{As}(\text{OH})_3$ 、 $\text{As}(\text{OH})_2^+$ 、 H_3AsO_4	H_3AsO_4

结合图 1 可得,在溶液中均为 Fe^{3+} 时,体系电位大于 0.770 4 V,则砷在溶液中均以 H_3AsO_4 形式存在。通过降低溶液电位,溶液中的砷被还原为

低价,低价态砷的存在形态在溶液中的占比将增大,当体系电位降低至小于 0.131 V 时,砷将被还原为单质。

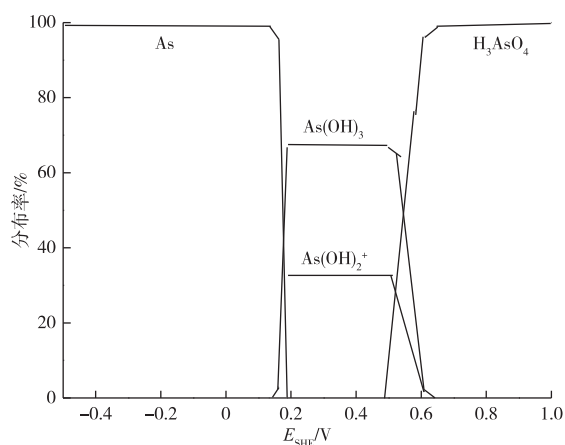


图2 砷的形态及分布与溶液电位间的关系
($c(H^+) = 1 \text{ mol/L}$, $c(AsO_4^{3-}) = 3.4 \text{ mmol/L}$)

Fig. 2 Relationship between form and distribution of arsenic and potential of solution

($c(H^+) = 1 \text{ mol/L}$, $c(AsO_4^{3-}) = 3.4 \text{ mmol/L}$)

2.2 铁粉加入量对砷去除率的影响

向溶液中加入铁粉, 常温搅拌 30 min, 铁粉加入量的倍数以式(1)计算。由式(1)可得, 将 1 mol Fe^{3+} 完全还原为 Fe^{2+} 需要 0.5 mol Fe, 试验中加入铁粉量按照溶液中铁含量的倍数计。



铁粉加入量与脱砷率之间的关系见图 3。由图 3 可得, 随着铁粉加入量的增加, 脱砷率提高, 当铁粉添加量为 0.55~0.6 倍时, 脱砷率提高较快, 继续增加铁粉加入量, 脱砷率增幅较小。溶液中加入铁粉使其中的 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} , 使溶液的体系电位降低。铁粉加入过量后, 将会有部分铁粉不溶, 即可认为溶液中 Fe 与 Fe^{2+} 之间处于平衡状态。根据图 1, 可认为溶液的体系电位已降低至 -0.4756 V 左右。由图 2 中 As 在不同电位的溶液中的存在形式可得, 在铁粉加入过程中, 砷由高价态的 H_3AsO_4 被逐渐还原为 As 而从溶液中分离。尽管铁粉能够脱除部分砷, 但除砷效率较低。

2.3 铁粉作用时间对溶液中砷含量的影响

铁粉加入量为溶液中铁含量的 0.6 倍, 常温搅拌不同时间, 铁粉作用时间与脱砷率之间的关系见图 4。由图 4 可得, 搅拌 30 min 时, 脱砷率较高, 随着时间延长, 脱砷率逐渐降低。溶液在搅拌过程中与空气接触, 搅拌时间越长, 溶液中 Fe^{2+} 会被空气中的氧逐渐氧化, 导致溶液的体系电位升高, 使溶液中单质砷被氧化而向可溶于溶液中的高价态形式转变, 降低铁粉除砷的效果。

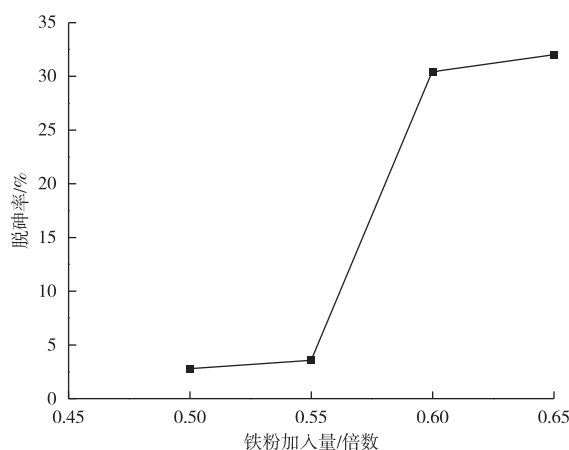


图3 脱砷率与铁粉加入量间的关系

Fig. 3 Relationship between arsenic removal rate and iron powder dosage

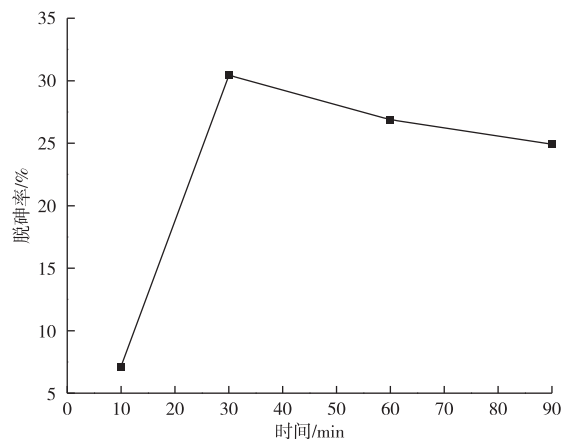


图4 铁粉作用时间与脱砷率间的关系

Fig. 4 Relationship between reaction time of iron powder and arsenic removal rate

2.4 硫化亚铁加入量对脱砷率的影响

铁粉还原过程脱砷率较低, 将铁粉还原后的溶液再用 FeS 进一步除砷。向溶液中加入不同量的 FeS, 常温搅拌 30 min, FeS 加入量与脱砷率之间的关系见图 5。由图 5 可得, 随着 FeS 加入量的增加, 砷的脱除率提高。FeS 加入量在 16.66~26.66 g/L 时, 脱砷率增加明显, 随着 FeS 加入量进一步增加, 脱砷率逐渐平缓, 随着反应进行, 溶液中砷含量降低, 脱砷反应趋于平衡。当溶液中加入 FeS 至 36.66 g/L 时, 溶液中砷含量降低至 4.79 mg/L, 已满足聚合硫酸铁对砷含量的要求, 在 FeS 加入量为 46.66 g/L 时, 溶液中砷含量进一步降低至 0.13 mg/L。

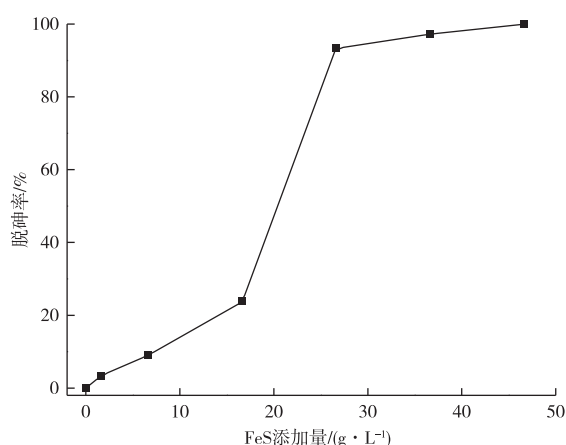
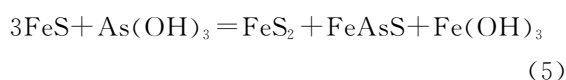
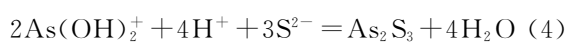
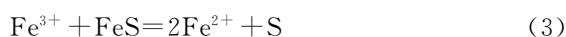


图5 FeS添加量与脱砷率间的关系

Fig. 5 Relationship between FeS dosage and arsenic removal rate

砷在溶液中发生的反应^[9-10]主要有:



硫化亚铁在酸性溶液中脱砷主要有三方面的作用,一是自身溶解,向溶液中提供 Fe^{2+} ,补充溶液中的铁含量;二是还原 Fe^{3+} ,使溶液电位保持在较低水平;三是与砷的化合物形成沉淀。

2.5 FeS作用时间对脱砷率的影响

FeS加入量46.66 g/L,常温搅拌不同时间,固液分离后测定溶液中的砷含量,结果见图6。由图6可得,在搅拌30 min时,脱砷率达到99.95%,溶液中砷含量为0.13 mg/L,超过30 min后,随着时间

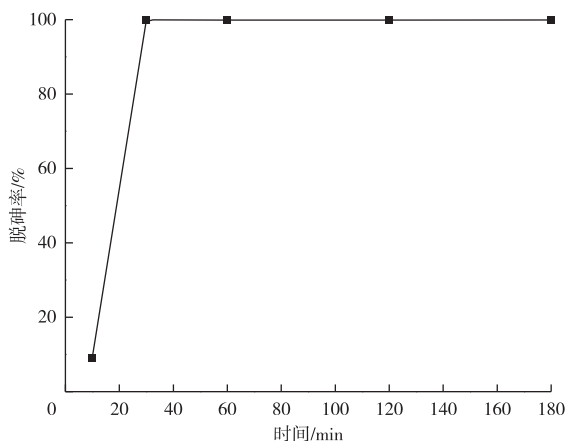


图6 FeS作用时间与脱砷率间的关系

Fig. 6 Relationship between FeS reaction time and arsenic removal rate

的增加,脱砷率有轻微降低,在搅拌180 min时,脱砷率为99.91%,溶液中砷含量升高至0.218 mg/L。由此说明,在搅拌过程中,空气对溶液有一定的氧化作用,时间越长,溶液中的 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 的含量越多,使溶液的体系电位升高。

3 结论

1)采用铁粉还原—硫化亚铁除砷方法,在常温条件下,铁粉加入量为溶液中铁含量的0.6倍,搅拌还原30 min后的溶液再用硫化亚铁脱砷,硫化铁加入量为36.66 g/L,搅拌30 min,溶液中砷含量可降低至4.79 mg/L。

2)溶液中砷的存在状态与溶液电位密切相关,随着溶液电位的降低,溶液中砷由高价态的 $\text{As}(\text{V})$ 向 $\text{As}(\text{III})$ 转变,直至转变为 As 。铁粉可以有效降低溶液电位,使溶液中高价态砷转变为 As 。

3)硫化亚铁在酸性硫酸铁溶液中脱砷过程中有三方面的作用:一是自身溶解,向溶液中提供 Fe^{2+} ,补充溶液中的铁含量;二是还原 Fe^{3+} ,使溶液电位保持在较低水平;三是与砷的化合物形成沉淀而使砷被除去。

参考文献

- [1] 丘世澄,胡真,邱显扬.焙烧氰化尾渣提金工艺研究现状[J].贵金属,2019,40(3):84-91.
QIU S C, HU Z, QIU X Y. Research status of gold extraction process of roasting cyanide tailings [J]. Precious Metals, 2019, 40(3): 84-91.
- [2] HU B, YANG T Z, LIU W F, et al. Removal of arsenic from acid wastewater via sulfide precipitation and its hydrothermal mineralization stabilization[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(11): 2411-2421.
- [3] 王雷.重金属酸性废水处理(一):分步硫化回收砷和铜的工艺研究[J].中外能源,2020,25(3):87-93.
WANG L. Heavy metal acidic wastewater treatment Part 1: Study on step-by-step vulcanization process for arsenic and copper recovery [J]. Sino-Global Energy. 2020, 25(3): 87-93.
- [4] 陈发上,邱陆明,刘立新,等.过氧化氢氧化—亚铁盐沉淀联合工艺处理含氰尾矿试验研究[J].黄金,2020,41(5):82-85.
CHEN F S, QIU L M, LIU L X, et al. Experimental research on cyanide tailings treatment by joint hydroperoxide oxidation and ferrous salt precipitation process [J]. Gold, 2020, 41(5): 82-85.

- [5] 王永良,肖力,韩培伟,等. 针对含砷硫酸烧渣酸浸液的铁盐沉淀固砷[J]. 环境工程学报,2019,13(1):162-168.
WANG Y L, XIAO L, HAN P W, et al. Arsenic fixation in acid leaching solution obtained from arsenic-containing pyrite cinder by iron salt precipitation[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control,2019,13(1):162-168.
- [6] 岳馥莲,沈蔡龙,张广积,等. 三价铁离子对 As(V)-Fe(II)-Fe(III)体系沉淀臭葱石的影响[J]. 过程工程学报,2020,20(11):111-119.
YUE F L, SHEN C L, ZHANG G J, et al. Effect of ferric ion concentration on atmospheric scorodite synthesis in As(V)-Fe(II)-Fe(III) system[J]. The Chinese Journal of Process Engineering,2020,20(11):111-119.
- [7] 李永奎,祝星,祁先进,等. 铜渣与含砷污酸反应行为及除砷机理[J]. 中国环境科学,2019,39(10):4228-4238.
LI Y K, ZHU X, QI X J, et al. Reaction behavior of copper slag with waste acid and its arsenic removal mechanism[J]. China Environmental Science, 2019, 39(10):4228-4238.
- [8] 马红周,王丁丁,王耀宁,等. 硫酸熟化法浸出焙烧氧化尾渣中的铁[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(10):19-22.
MA H Z, WANG D D, WANG Y N, et al. Leaching of iron from roasting cyanide tailings by sulfuric acid curing method [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2020(10):19-22.
- [9] 李亚林,黄羽,杜冬云. 利用硫化亚铁从污酸废水中回收砷[J]. 化工学报,2008,59(5):1294-1298.
LI Y L, HUANG Y, DU D Y. Recovering arsenic from waste acid water with ferrous sulfide in producing vitriol[J]. CIESC Journal,2008,59(5):1294-1298.
- [10] 柳亚清,谢先军,李俊霞,等. FeS_m 原位修复砷污染地下水的实验研究[J]. 环境科学学报,2016,36(7):2525-2532.
LIU Y Q, XIE X J, LI J X, et al. In-situ remediation of arsenic contaminated groundwater by FeS_m experimental study[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2016,36(7):2525-2532.