

# 有色冶炼含砷废渣的脱砷现状及展望

张吉祥<sup>1</sup>, 卢文鹏<sup>2</sup>, 李瑞冰<sup>1</sup>

(1.沈阳化工大学机械与动力工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2.云南驰宏锌锗股份有限公司, 云南 曲靖 655011)

**摘 要:** 随着我国有色冶金金属产量的逐渐增加, 每年都会产生大量的含砷废渣、烟尘和废水, 能否有效对其进行资源化和无害化处理, 是制约企业能否持续健康发展的瓶颈问题。文章综述了当前国内外有色冶金工业中含砷废料脱砷的工艺和原理, 主要包括火法、湿法和火法湿法联合脱砷工艺。火法脱砷主要是利用高温将 As 以  $As_2O_3$  的形式脱除; 湿法脱砷一般为用酸性或碱性介质进行浸出, 使 As 以砷酸盐的形式脱除。对现有工艺存在的问题进行了讨论并对除砷新工艺提出展望。

**关键词:** 脱砷; 资源化; 无害化; 新工艺

中图分类号: TF81

文献标识码: A

文章编号: 1009-3842 (2022) 03-0053-06

## Status and Prospect of Arsenic Removal from the Arsenic-containing Residue in Nonferrous Smelting Process

ZHANG Ji-xiang<sup>1</sup>, LU Wen-peng<sup>2</sup>, LI Rui-bing<sup>1</sup>

(1. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. Yunnan Chihong Zinc-germanium Co., Ltd., Qujing 655011, Yunnan, China)

**Abstract:** With the increase of non-ferrous metallurgical output, a large number of arsenic containing waste residue, smoke and wastewater will be produced every year, which will not only cause great harm to the ecological environment, but also harm people's life and health. Therefore, it is necessary to treat them as resources and harmless. This paper reviews the process and principle of arsenic removal from arsenic containing waste materials in nonferrous metallurgical industry at home and abroad, mainly including pyrogenic process, hydro-process and combined process with pyrogenic process and hydro-process for arsenic removal. Among them, pyrogenic process arsenic removal is mainly in the form of  $As_2O_3$  at high temperature; hydro-process arsenic removal is the leaching method that use acidic or alkaline medium usually to remove the arsenic in the form of arsenate. The problems in existing process and the new arsenic removal processes are discussed.

**Keywords:** arsenic removal; recycling; harmless; new process

## 1 引言

砷是广泛分布于自然界的非金属元素。地球上含砷矿物的种类繁多, 主要有雄黄、雌黄、砷石, 在铜、铅、锌等有色金属矿和砷铁矿中均含有大量的砷<sup>[1]</sup>。目前, 砷主要作为合金材料应用到铜和铅的合金中以提高合金的加工性能, 砷的化合物也常被用于医药、玻璃、颜料等工业。随着对砷的研

究不断深入, 砷的毒性逐渐引起人们重视, 砷在农药和颜料等产品中的使用正在逐步减少。

在日常生活中, 人们通过食物、水和空气摄入砷。单质砷是我们身体的必需元素, 适量的砷能够增加血液中的含氧量, 促进血红蛋白合成, 而砷缺乏则会抑制细胞生长。矿物中的砷约 70% 进入烟气, 砷单质在空气中很容易被氧化生成砷的氧化物。铜、铅、锌等重有色金属冶炼的烟尘中含有大量的

收稿日期: 2021-11-17

作者简介: 张吉祥 (1997—), 男, 山东临沂人, 硕士研究生, 主要从事固废处理的研究。E-mail: 1406466097@qq.com

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。在铜、铅、锌等火法冶炼过程中, 砷也可以以砷酸、亚砷酸和砷酸盐、亚砷酸盐的形式进入废水中。砷的化合物均具有剧毒性。若长期接触会对肠道、胃、肾脏、肝脏、心血管系统以及神经系统造成危害。因此必须对含砷废渣、废水进行净化和无害化处理。本文综述了目前国内外脱砷的方法、特点和相关技术研究现状, 对含砷废渣无害化处理、资源化应用进行了展望。

## 2 火法工艺

火法工艺的原理是利用 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在高温条件下易于挥发, 通过对含砷废渣进行高温焙烧使废渣中的砷以 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形式分离出去, 从而使砷与其他有价金属分离实现脱砷。

### 2.1 氧化焙烧脱砷

氧化脱砷又称挥发焙烧法, 其原理是利用高温将低价砷(砷硫化物、毒砂等)氧化为 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 从而脱除砷, 适用于含砷量高且所含有价金属不易挥发的烟尘。河南豫光金铅股份有限公司采用熔炼脱砷的方法对烟尘进行脱砷, 脱砷率高达 90%, 但存在烟尘运输难和投放扬尘等问题, 同时因熔炼炉需采用密闭形式, 导致生产成本高。郑丽等<sup>[2]</sup>以铜冶炼厂烟囱灰为原料, 研究了粒度、温度和双氧水氧化等对脱砷效果的影响, 分别探究了直接焙烧和双氧水氧化后焙烧两种脱砷方法。直接焙烧未筛选的烟渣在温度 700℃、焙烧时间 2h 的条件下, 脱砷率最高达 82.75%, 用双氧水在固液比 1:2 时进行氧化后再焙烧, As 的脱除率高达 96%。付一鸣等<sup>[3]</sup>以含砷量为 7.66% 铜冶炼烟尘为原料, 分别探究了焙烧温度、空气流量和焙烧时间对脱砷率的影响, 在温度 600℃、空气流量 0.16m<sup>3</sup>/h、时间 1h 的条件下, 脱砷率达到了 91.53%。章孟杰<sup>[4]</sup>用高砷硫铁矿为原料(含砷量为 3.6%), 利用两段氧化焙烧技术脱砷, 脱砷率达到 95%, 然后经喷雾塔、布袋除尘回收炉气中的 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 纯度可达 98.9%。

### 2.2 还原焙烧脱砷

还原脱砷是将高价砷(例如: 砷化铜、砷酸铜和砷化铁等)在还原气氛下焙烧, 将含砷烟尘中的高价砷还原成 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 来实现脱砷。各种砷酸盐的反应如式(1):



Me 为金属元素, x 为金属的化合价。

梁勇等<sup>[5]</sup>研究发现闪速炉电收尘烟灰中的砷主要是以砷酸盐的形式存在, 氧化焙烧的方法不能使烟灰中的砷酸盐分解, 在焙烧过程中只有部分砷化物被氧化成 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 挥发出去, 脱砷率低于 40%。加入适量焦炭后将砷酸盐还原成易挥发的 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 脱砷率达到了 80%。万新宇等<sup>[6]</sup>在 N<sub>2</sub> 和 CO 混合气体的氛围下将铜渣中的砷酸盐还原焙烧, 使铜渣中的砷以气态化合物的形式挥发, 脱砷率达到 70.17%。彭建容等<sup>[7]</sup>在温度 650~700℃、CO<sub>2</sub> 含量 17%~18% 的弱还原气氛下焙烧高砷硫化金精矿 40min, 脱砷率达到了 95%。

### 2.3 真空焙烧脱砷

真空焙烧脱砷法是在真空条件下通过加热, 使含砷废料中饱和蒸气压较高的单质砷和 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 优先挥发, 进而去除废渣或合金中的砷。真空蒸馏能够将蒸发温度降低, 使气化过程加快, 具有工艺简单、能大幅度提高回收率等优点。李伟等<sup>[8]</sup>以锡烟尘为原料, 在蒸发温度 673K、蒸发时间 30min、40Pa 的条件下脱砷, 脱除率达到 92.7%。朱云<sup>[9]</sup>利用真空焙烧的方法对含砷钼镍矿进行试验, 在 200~5000Pa 范围内获得了碳热还原-硫化焙烧脱除砷的新工艺, 在反应温度 600℃、保温 2h 条件下, 焙烧渣中残留的砷含量 < 0.1%, 总砷去除率 > 95%。

### 2.4 水蒸气焙烧脱砷

水蒸气焙烧脱砷是在水蒸气弱氧化条件下进行高温脱砷的一种方法。水蒸气焙烧脱砷法无需添加试剂, 无二次污染, 但脱砷率较低, 焙烧后的废渣仍含有部分 As<sup>[10]</sup>。梁铎强等<sup>[11]</sup>采用水蒸气焙烧处理富含砷的黄铜精矿, 考察焙烧温度、焙烧时间、物料粒度、水蒸气流量和气氛对脱砷的影响, 在反应温度 823K、焙烧时间 40min、气体流量 31L/min 的条件下, 砷的挥发率达到 94.5%。吴俊升等<sup>[12]</sup>采用水蒸气焙烧法脱除高砷铅阳极泥中的砷, 考察反应气氛、焙烧温度、焙烧时间等影响因素, 在温度 600℃、时间 2.5h、料管转速 0.3r/min 的条件下, 水蒸气焙烧脱砷效果明显优于空气气氛, 脱砷率由 30% 提高到 87%。

火法脱砷的优势在于工艺成熟、适用范围广、工艺流程简单, 同时火法脱砷也存在脱砷率低、能

耗高、工作环境恶劣、中间产物多等问题。在焙烧过程中挥发的  $As_2O_3$  气体以及产生的难溶金属砷化物若处理不善都会对环境造成污染, 限制了火法脱砷在工业上的大规模应用。还原焙烧法可以通过还原物质预先将  $As(V)$  还原为  $As(III)$ , 然后通过焙烧使砷以  $As_2O_3$  的形式挥发出去, 提高了脱砷的效果, 但还原气氛不宜过强, 同时还易产生烧结等问题。真空蒸馏法试剂消耗量小、脱砷率高、对环境污染小, 但对设备要求高, 不能实现大规模连续自动化生产。

### 3 湿法工艺

湿法工艺的原理是把砷元素以砷酸盐、亚砷酸盐和硫代亚砷酸盐等形式浸出。根据使用浸出液的不同, 可分为酸性浸出和碱性浸出。

#### 3.1 水浸法

水浸法脱砷是利用  $As_2O_3$  可以溶于纯水的性质实现脱砷。水浸法的浸取温度范围为  $70\sim 100^\circ C$ 。水在沸腾时会产生大量的水蒸气, 而具有毒性的  $As_2O_3$  会和水蒸气一起挥发出来, 因此在使用水浸法脱砷时应控制温度, 以避免水沸腾使  $As_2O_3$  挥发带来安全隐患。徐静<sup>[13]</sup>采用水浸法在浸出温度  $75^\circ C$ 、时间 60min、固液比 1:12 的实验条件下对含砷量 25.26% 的白砷烟尘浸出, 砷的浸出率达到 85%。戴学瑜<sup>[14]</sup>用沸水浸出含砷 58%~65% 的锡冶炼高砷烟灰, 然后再经脱色、浓缩结晶、旋流除砂器过滤, 最终得到  $As_2O_3$  含量 99.8% 的产品。

#### 3.2 酸性浸出法

酸性浸出脱砷的核心是利用氧化砷和砷酸盐易溶于无机酸的特点, 使含砷废渣中的 As 反应生成砷酸盐和亚砷酸盐进入溶液中以达到脱砷的目的<sup>[15]</sup>。常用无机酸主要包括  $H_2SO_4$ 、 $HCl$ 、 $HNO_3$  和  $H_2SiF_6$  等<sup>[16]</sup>。方雄等<sup>[17]</sup>采用氧化酸浸对高砷废渣进行处理, 研究反应时间、温度、 $H_2SO_4$  浓度及液固比对除砷的影响, 在  $H_2SO_4$  浓度 1mol/L、液固比 4:1、温度  $40^\circ C$  的条件下反应 4h 后, 脱砷率高达 97%。马森等<sup>[18]</sup>在  $H_2SO_4$  浓度 4mol/L、5% 的过氧化氢、浸出温度  $30^\circ C$ 、浸出时间 180min、液固比 7:1 的条件下, 脱砷率可达 97% 以上。汤海波等<sup>[19]</sup>在浸出温度  $80^\circ C$ 、浸出时间 105min、

液固比 10:1、双氧水添加量 1.75mL/g- 烟灰、搅拌速率 705r/min 的条件下, 用稀  $H_2SO_4$  溶液 ( $pH=2$ ) 对高砷烟灰进行酸性浸出, 砷的浸出率为 85.42%。

#### 3.3 碱性浸出法

碱性浸出脱砷是将含砷废渣用碱性浸出剂进行浸出, 利用砷能以砷酸盐的形式进入溶液而大多数重金属难溶于碱的特点达到选择性脱砷的目的<sup>[20]</sup>。常用的碱性浸出剂有氢氧化钠溶液和碳酸钠溶液等。郑雅杰等<sup>[21]</sup>在  $n(NaOH):n(As_2S_3)$  为 7.2:1、固液比为 1:6、浸出温度  $90^\circ C$ 、时间 120min、转速 300r/min 的条件下, 用 NaOH 溶液浸取  $As_2S_3$  渣, 砷的浸取率达到 95.90%, 然后将所得的碱浸液用空气氧化脱砷, 最后用  $SO_2$  气体还原溶液中的  $As(V)$ , 得到  $As_2O_3$  含量 95.21% 的白砷产品。工艺流程图如图 1。

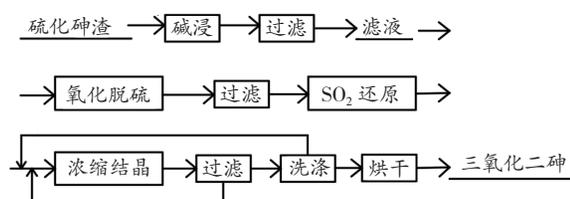


图1 硫化砷渣制备  $As_2O_3$  的工艺流程

Zhang 等<sup>[22]</sup>研究了碱性溶液中富含铅、镉、锌的高砷粉尘中砷的选择性脱除。结果表明, 添加单质硫能有效抑制高砷粉尘中铅、镉、锌的浸出。原料中的  $Sb_2O_3$ 、 $As_2O_3$ 、碱性砷酸铅和砷酸锌转化为水、镉酸钠、硫化铅和硫化锌, 砷以  $AsO_3^{3-}$  或  $AsO_4^{3-}$  的形式存在于浸出液中, 在优化条件下, 砷的去除率为 96%。Tian 等<sup>[23]</sup>研究提出磷酸镁铵的复合盐沉淀法, 解决了砷与碱难分离的问题, 利用  $NaOH-Na_2S$  混合溶剂对铜冶炼烟尘中的砷进行选择性浸出, 砷浸出率 80% 以上, 对碱浸得到的含砷强碱性砷滤液, 通过投加镁盐和铵盐实现了对砷的选择性去除, 砷的去除率到 96.38%。

#### 3.4 电化学法

电化学方法有电凝法、电渗析法、电化学氧化法。电凝法是利用电化学过程中阳极溶解的金属离子与溶液中砷酸根结合生成的砷酸盐絮凝产生沉淀, 这种方法除砷效率可以达到 97% 以上<sup>[24-25]</sup>。电渗析是利用离子交换膜的选择透过性将溶液中砷离子团除去的方法。杜唯豪<sup>[26]</sup>的研究中, 砷的分离率达到 50.12%。电化学氧化法是水在电场作

用下产生强氧化性的超氧自由基( $\cdot O_2$ )、羟基自由基( $\cdot OH$ )等活性基团,这些活性基团使溶液中的低价砷离子基团被氧化为高价砷离子基团,进而与溶液中金属离子生成稳定的砷酸盐沉淀,除砷率可以达到 96%<sup>[27-28]</sup>。另一种电化学方法是利用浓差极化的方法改变离子的析出电位来电解处理铜电解含砷废液,分离溶液中的铜以及砷、锑、铋等杂质<sup>[29]</sup>。电化学方法具有操作简单、反应速度快、药剂用量少、无二次污染等特点。

### 3.5 化学沉淀法

化学沉淀法是利用脱砷剂与溶液中砷离子反应生成沉淀或是加入吸附剂吸附捕捉废水中的砷,主要可分为硫化沉淀法、钙盐沉淀法和铁盐沉淀法等<sup>[30]</sup>。硫化沉淀法<sup>[31]</sup>是向含砷废水中加入硫化物生成硫化砷沉淀,该方法脱砷率高、稳定性强,在有色冶炼企业得到广泛应用。如云南某铜冶炼企业采用这种方法处理铜冶炼污水,年产生硫化砷渣约 5000t。这种方法存在的问题是工艺过程中存在硫化氢,硫化氢有毒性,且需要加压操作,对生产操作条件要求较高<sup>[32]</sup>。钙盐沉淀法是利用石灰、氯化钙和碳酸钙等与废水中的 As 生成砷酸钙沉淀<sup>[33]</sup>。钙盐沉淀法具有反应简单及生产成本低的优点,但与硫化沉淀法相比其除砷效率低、生成渣量大,生成的沉淀渣易反溶,稳定性差,且生成的砷酸钙易与空气中的  $CO_2$  反应生成  $CaCO_3$ ,不能直接堆存。铁盐沉淀法是将含铁离子的药剂投入到含砷废水中,使 As 与铁离子反应生成砷酸铁等沉淀脱除废液中的砷<sup>[34-35]</sup>。铁盐沉淀稳定性好、操作简易、实用性强,是目前应用最广泛的脱砷方法之一。

Li 等<sup>[36]</sup>提出了利用钢渣和高锰酸盐协同处理铜冶炼厂高砷废水的工艺方案。炼钢渣溶解在废水中,释放 Fe、Ca、Si 离子,As(III)和 Fe(II)通过高锰酸盐原位氧化为 As(V)和 Fe(III),生成无定形的  $FeAsO_4$  沉淀和吸附 As 的  $Fe(OH)_3$  絮凝体。溶解和氧化反应是由还原生成的  $H^+$  和  $MnO_2$  相互改善、循环驱动,保证了 As 的连续沉淀和吸附。砷的去除率为 91.37%。

### 3.6 离子交换法

离子交换法是利用阴离子交换树脂的选择性,将废水中的砷酸根阴离子置换出来实现脱砷的方法。离子交换法具有操作简单、除砷效率高、无二

次污染、运行稳定可靠和产物易分离的优点,但也具有易受外界因素干扰、投资高的缺点。污水中 As(III)大多以分子的形态存在,As(V)多以阴离子形式存在,因此需要先将溶液中的 As(III)预先氧化为 As(V)。张玉聪等<sup>[37]</sup>以 As(III)氧化菌(AsOB)对含砷废水进行预氧化,将 As(III)氧化为 As(V),然后联合离子交换纤维(FFA-1)技术脱除水中的 As(V)。砷的去除率可达 99%。

### 3.7 溶剂萃取法

萃取法脱砷是利用砷与其他物质在萃取剂中溶解度的不同,将砷与其他物质分离的过程。溶剂萃取法主要用于处理酸性体系下的含砷废水,其具有节能、绿色、工艺简单、萃取反应速度快、易于实现自动化和资源化的优势,但也存在固液分离要求高的问题。常用的萃取剂有 TBP(磷酸三丁酯)、醇类(2-乙基乙醇)和 TOPO(三辛基膦氧化物)。黄林青<sup>[38]</sup>以 4% $H_2O_2$ +饱和  $Na_2CO_3$  对含砷烟尘碱浸液反萃取,在 25℃、相比 1:1、油水接触时间 7min 的实验条件下实现有机相中砷的反萃率 99%,实现了砷的有效分离与富集。廖家隆<sup>[39]</sup>对有机相〔N263+P204(P507)+仲辛醇+硫化煤油〕改进萃取电解液中的 As。在 0.3mol/L N263+1.5 mol/L P204(P507)+8% 仲辛醇+硫化煤油、有机相和水相反应相比 O/A 为 2:1、温度 40℃、时间 12min 的条件下,电解液中的 As 浓度由 0.1 mol/L 降为 0.022 mol/L,As 的单级萃取率大于 78%,经三级逆流串级萃取后砷的萃取率达到 96% 以上。

湿法工艺相较于火法工艺具有节能环保、处理量大、无二次粉尘污染等优点,但湿法工艺流程复杂、对设备要求高。酸性和碱性浸出脱砷需要消耗大量试剂,在生产过程中极易产生  $AsH_3$  或  $H_2S$  气体,同时会产生大量废酸和废碱液体。与酸浸法和碱浸法相比,水浸法具有试剂来源广、无二次产物的优点,但由于  $As_2O_3$  在冷水中的溶解度低导致所需温度高,同时脱砷率较低。

## 4 联合法工艺

火法湿法联合工艺,就是先用火法工艺处理含砷废渣,在达到理想的反应效果后加入一定量浸出液,把砷氧化物转变成砷盐,然后利用湿法回收砷。

张晓峰等<sup>[40]</sup>先将含砷量为 22% 的难溶性白

烟灰在 500℃ 以上的温度下焙烧 1h, 然后用 1mol/L 的稀硫酸以固液比 1:4 直接对白烟灰进行浸出, 回收了白烟灰中 95% 以上的  $As_2O_3$ 。李阔<sup>[41]</sup> 在温度 400℃、时间 2h 的条件下焙烧高铋铅阳极泥后, 用  $Na_2CO_3$ 、 $NaNO_2$  和 120g/L 浓度的 NaOH 溶液在固液比 1:5、碱浸温度 80℃、碱浸时间 60min 的工艺条件下浸出焙烧后的阳极泥, 砷的浸出率达到 95% 以上。

火法与湿法联合脱砷兼具两者的优势, 减少了纯火法脱砷中砷粉尘扩散的问题, 同时也减少了总体试剂消耗量, 具有脱砷率高、易于实现工业化<sup>[42]</sup> 等优点, 但也未消除两者的缺陷, 在焙烧过程中仍有少量  $As_2O_3$  气体挥发造成环境污染问题, 同时也存在产品不纯、成本过高等问题。

## 5 微生物氧化预处理脱砷

微生物氧化预处理脱砷是生物氧化反应、原电池反应和化学氧化反应的多反应过程<sup>[43]</sup>。张琰<sup>[44]</sup> 利用中等嗜热菌浸出锌冶炼废渣中有价金属, 在初始 pH=0.5、浸出过程控制体系 pH=1.0、废渣浓度 0.5%、接种量 10%、酵母膏浓度 0.5% 的条件下, As 的浸出率为 94%~97%。

随着科技的发展和人们生态环保意识的不断提高, 生物氧化预处理技术因其工艺过程简单、成本低、经济效益高等优点而逐渐引起人们的关注, 是一种值得探索的冶金新方法。

## 6 砷渣固化处理

固化工艺曾被认定为是处理固体废物的最有效方式<sup>[45]</sup>, 其核心是利用固化材料(水泥、沥青、黄砂和粉煤灰)将有毒废渣包裹起来使其达到稳定状态。其中水泥固化法因材料价格低廉、工艺简单、效果好而成为最佳固化方案<sup>[46]</sup>。

李柏林等<sup>[47]</sup> 以水泥、粉煤灰、矿渣、黄砂为固体材料对砷渣进行了固化研究, 采用正交实验确定了最佳配料体系, 经过 14d 自然养护, 砷渣固化体抗压强度为 14.20MPa, 砷的浸出浓度为 0.07mg/L。

## 7 结论与展望

由于含砷废料来源不同, 成分复杂, 很难实现用一种固定的方法来处理所有的含砷废料。不同含砷废料的处理需要选择不一样的脱砷方法, 从现有的脱砷技术来看, 目前工业上应用的一些脱砷工艺依然存在较多的缺点。

砷的氧化物是一种低沸点的化合物, 通过焙烧方法可以直接制取粗白砷产品。由于  $As_2O_3$  具有商业价值, 因此通过火法工艺可实现 As 的资源化, 但成本较高。从安全环保方面考虑, 火法脱砷应在开发新的设备、降低反应所需温度、降低能源消耗、减少和避免  $As_2O_3$  的泄漏、消除安全隐患以及改善操作人员工作条件等方面开展进一步研究。

通过酸浸、碱浸等湿法处理工艺可将砷从含砷物料中脱除, 再通过氧化还原反应制成 As 单质、 $As_2O_3$  或砷酸盐等不同产品, 但工艺流程较复杂, 需消耗大量试剂。湿法脱砷研究应该在达到反应条件温和、工艺流程更加简易、废液量少且易处置、浸出剂能够循环使用等方面进行。

生物氧化预处理脱砷, 应在优化现有方法的基础上开发和寻找更为适用的菌种, 同时将微生物氧化预处理脱砷的经验运用到处理其他有色金属领域。

固化稳定化技术是对湿法处理产生的废渣的再处理, 因为湿法处理得到砷酸盐不稳定, 遇酸容易溶解, 不能直接填埋。固化处理虽然能够减少砷对环境的危害, 但不能实现砷资源的回收利用且处理成本高, 易产生二次污染。

开发含砷废料短流程、无害化、资源化且能够有效回收其他有价金属的新方法、新工艺, 建设系统全面的砷废料市场运行体系是我们应该钻研的课题。

### 参考文献:

- [1] 鞠亚华, 张建良, 郭豪. 高炉炼铁过程脱砷的研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2019, 47(3): 25-29.
- [2] 郑丽. 冶炼铜烟灰焙烧脱砷实验研究[J]. 环境科学导刊, 2020, 39(4): 61-64.
- [3] 付一鸣, 姜澜, 王德全. 铜转炉烟灰焙烧脱砷的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2000(6): 14-16.
- [4] 章孟杰. 高砷硫铁矿制酸除砷工艺设计[J]. 化学工程与装备, 2012(9): 66-68.

- [5] 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.
- [6] 万新宇, 齐渊洪, 高建军. 含砷铜渣 N<sub>2</sub>-CO 气氛中还原焙烧脱砷新工艺 [J]. 矿冶工程, 2017, 37(6): 80-83.
- [7] 彭建蓉, 杨刘祥, 杨大锦. 高砷硫化金精矿脱砷试验研究 [J]. 云南冶金, 1998(3): 20-25.
- [8] 李伟, 丘克强. 锡烟尘的真空脱砷预处理 [J]. 广东化工, 2013, 40(13): 17-18.
- [9] 朱云. 钼镍矿直接脱砷 [J]. 中国铝业, 2011, 35(3): 5-7.
- [10] SHI T T, HE J L, ZHU R B, et al. Arsenic removal from arsenic-containing copper dust by vacuum carbothermal reduction-vulcanization roasting[J]. Vacuum, 2021: 110213.
- [11] 梁铎强, 华一新, 蔡超君. 高砷锑铜精矿水蒸气脱砷锑工艺试验 [J]. 云南冶金, 2005(2):38-39.
- [12] 吴俊升, 陆跃华, 周杨霁, 等. 高砷铅阳极泥水蒸气焙烧脱砷实验研究 [J]. 贵金属, 2003(4): 26-31.
- [13] 徐静. 含砷烟尘提取白砷的实验研究 [J]. 天津冶金, 2013(5):35-37.
- [14] 戴学瑜. 从含砷物料中湿法提取优质 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的设计与生产 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2000(2): 34-37.
- [15] 袁玲玲, 王永梅, 曲超, 等. 铜冶炼高砷白烟尘酸浸脱砷工艺研究 [J]. 世界有色金属, 2020(16): 4-5.
- [16] 张金池, 张福元. 我国铜、铅阳极泥脱砷工艺研究现状 [J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(2): 14-22.
- [17] 方雄, 唐新村, 汪洋, 等. 氧化酸浸脱砷及稳定化固砷研究 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2019(7): 6-10.
- [18] 马森, 黄玉代, 郭勇, 等. 白烟灰的物相分析及酸浸脱砷工艺 [J]. 应用化学, 2015, 32(10): 1208-1214.
- [19] 汤海波, 秦庆伟, 郭勇, 等. 高砷烟尘酸性氧化浸出砷和锌的试验研究 [J]. 武汉科技大学学报, 2014, 37(5): 341-344.
- [20] 陈娟, 谢刚, 赵德平. 有色金属冶炼中含砷物料的除砷技术研究现状 [J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(4): 11-15.
- [21] 郑雅杰, 刘万宇, 白猛, 等. 采用硫化砷渣制备三氧化二砷工艺 [J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2008, 39(6): 1157-1163.
- [22] ZHANG L G, SONG Q M, XU Z M. Arsenic removal and recovery of germanium and tungsten in toxic coal fly ash from lignite by vacuum distillation with a sulfurizing reagent[J]. Environmental science & technology, 2021, 55(6): 4027-4036.
- [23] TIAN J, ZHANG X F, WANG Y F, et al. Alkali circulating leaching of arsenic from copper smelter dust based on arsenic-alkali efficient separation[J]. Journal of environmental management, 2021: 112348.
- [24] SANDOVAL M A, FUENTES R, THIAM A, et al. Arsenic and fluoride removal by electrocoagulation process: A general review[J]. Science of The Total Environment, 2020, 753: 142108.
- [25] NUNEZ P, HANSEN H K, AGUIRRE S, et al. Electrocoagulation of arsenic using iron nanoparticles to treat copper mineral processing wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2011, 79( 2): 285-290.
- [26] 杜唯豪. 电渗析处理含砷酸性废水的离子迁移过程研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.
- [27] 余泽利. 超声与电化学耦合作用下含砷酸性废水中砷氧化过程的研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.
- [28] GUTIERREZ C, HANSEN H K, NUNEZ P, et al. Electrochemical peroxidation using iron nanoparticles to remove arsenic from copper smelter wastewater[J]. Electrochimica Acta, 2015, 181: 228-232.
- [29] 任磊. 旋流电解技术在铜电解净化工艺提升中的应用 [J]. 冶金, 2015, 38(4): 67-69.
- [30] 刘树根, 田学达. 含砷固体废物的处理现状与展望 [J]. 湿法冶金, 2005(4): 183-186.
- [31] 蒋云龙. 硫化法处理高砷污水的试验研究 [J]. 环境科学, 1985(1): 15-20.
- [32] 张文岐, 朱晓刚, 李晓恒, 等. 铜冶炼废酸硫化法除砷工艺的改进实践 [J]. 有色冶金节能, 2019, 35(3): 16-18.
- [33] 黄自力, 刘缘缘, 陶青英, 等. 石灰沉淀法除砷的影响因素 [J]. 环境工程学报, 2012, 6(3): 734-738.
- [34] 李庆超. 炼铜污酸臭葱石除砷工艺研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- [35] 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.
- [36] LI Y K, QI X J, LI G H, et al. Efficient removal of arsenic from copper smelting wastewater via a synergy of steel-making slag and KMnO<sub>4</sub>[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 287.
- [37] 张玉聪, 迟媛媛, 万俊锋, 等. 生物氧化法作为离子交换除砷技术预处理的可行性研究 [J]. 应用化工, 2019, 48(12): 2827-2829.
- [38] 黄林青, 刘重伟, 龚傲, 等. 碱性体系中砷的反萃性能研究 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2020(5): 10-15.
- [39] 廖家隆. 高砷铜电解液萃取除砷工艺研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2018.
- [40] 张晓峰, 曹佐英, 肖连生, 等. 焙烧对高砷白烟灰中铜浸出率的影响及其热力学分析 [J]. 矿冶工程, 2012, 32(5): 86-89.
- [41] 李阔. 高砷铅阳极泥脱砷锑工艺研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- [42] 方红生, 王晓阳, 李宝花, 等. 高砷锑烟尘脱砷工艺研究现状 [J]. 云南冶金, 2020, 49(2): 38-41.
- [43] 佟琳琳, 姜茂发, 杨洪英, 等. 湖南某高砷难处理金精矿的细菌氧化-氰化提金实验研究 [J]. 贵金属, 2008(1): 15-18.
- [44] 张珑. 中等嗜热菌群浸提锌冶炼渣的基本特性及其浸出条件研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [45] 崔剑. 利用重金属污泥稳定固化硫化砷废渣的研究 [J]. 山东化工, 2020, 49(22): 43-45.
- [46] 龙冬清, 贾军峰, 何田妹, 等. 硫化砷渣稳定化/固化处理及其效果评价 [J]. 环保科技, 2014, 20(3): 7-11.
- [47] 李柏林, 李晔, 汪海涛, 等. 含砷废渣的固化处理 [J]. 化工环保, 2008(2): 153-157.