

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2020.02.009

有色冶炼二次含砷物料碱法脱砷工艺现状

魏晓玲¹ 王晓阳² 王文祥² 方红生² 刘润琪¹

(1. 白银矿冶职业技术学院 矿冶工程系, 甘肃 白银 730900;

2. 广东环境保护工程职业学院 重金属污染防治与资源综合利用重点实验室, 广东 佛山 528216)

摘 要: 分析了典型二次含砷物料化学成分特点, 概括了当前有色冶炼工业中产生的二次含砷物料碱法脱砷工艺及原理, 主要包括湿法脱砷工艺和火法—湿法联合脱砷工艺。其中, 碱法脱砷工艺常用 NaOH 单碱浸出、NaOH-Na₂S 混合碱浸出和 NaOH+Na₂S 混合碱两段浸出三种体系, 并采用双氧水、加压、曝气、微波、球磨等氧化手段强化砷的浸出; 火法—湿法联合脱砷工艺主要有低温碱性熔炼—水浸、焙烧预氧化—碱性浸出以及低温碱性焙烧—热水浸出工艺, 低温碱性焙烧—热水浸出工艺选择性脱砷效果好, 物料普适性广。最后, 结合现有研究指出了碱法脱砷工艺存在的问题及二次含砷物料无害化、资源化研究方向。

关键词: 二次含砷物料; 碱法脱砷工艺; 选择性脱砷; 无害化; 资源化

中图分类号: X758

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854 (2020) 02-0042-07

Status of alkaline dearsenization technology in secondary arsenic-bearing materials in nonferrous metallurgy

WEI Xiao-ling¹ WANG Xiao-yang² WANG Wen-xiang² FANG Hong-sheng² LIU Run-qi¹

(1. Department of Mining Engineering, Baiyin Vocational College of Mining and Metallurgy, Baiyin 730900, Gansu, China;

2. Key Laboratory of Heavy Metal Pollution Control and Resources Comprehensive Utilization, Guangdong Polytechnic of Environmental Protection Engineering, Foshan 528216, Guangdong, China)

Abstract: In this paper, the chemical composition characteristics of typical secondary arsenic-bearing materials are analyzed. The alkaline dearsenization process of secondary arsenic-bearing materials produced in nonferrous smelting industry and its principle are summarized, including hydro-dearsenization process and combined pyro-hydro dearsenization process. Three alkaline hydro-dearsenization leaching systems are commonly used: NaOH single-alkali leaching, NaOH-Na₂S mixed-alkali leaching and NaOH + Na₂S mixed-alkali two-stage leaching. Hydrogen peroxide, pressure, aeration, microwave, ball milling and other oxidation methods are used to enhance arsenic leaching from secondary arsenic-bearing materials. The combined pyro-hydro dearsenization process mainly includes low-temperature alkaline smelting-water leaching, pre-oxidation roasting-alkaline leaching and low-temperature alkaline roasting-hot water leaching. Low-temperature alkaline roasting-hot water leaching process has good selectivity in arsenic removal and wide applicability of secondary arsenic-bearing materials. Based on all the existing research, the existing problems of alkaline dearsenization technology and the research direction of harmless treatment and resource utilization of secondary arsenic-bearing materials are pointed out.

Key words: secondary arsenic-bearing materials; alkaline dearsenization technology; selective removal of arsenic; harmless treatment; resource utilization

收稿日期: 2019-07-31

基金项目: 甘肃省高等学校科研项目 (2018A-291); 2017 广东普通高校创新团队项目 (2017GKCXTD004); 甘肃省高等学校科研项目 (2018A291); 广东省基础与应用基础研究基金一面上项目 (2020A1515011007); 广西重点研发计划资助项目 (2019AB18001); 广东普通高校创新团队项目 (2017GKCXTD004)

第一作者: 魏晓玲, 副教授, 主要从事有色金属冶金尤其是铜冶金相关研究。E-mail: 1248572649@qq.com

通信作者: 王文祥, 博士, 副教授; E-mail: wwwx110@163.com

砷在自然界的分布很广, 但因其具有毒性, 目前除含砷合金外, 各领域几乎全面限制砷制品的使用, 使之成为“过剩金属”。随着有色金属矿物的大量开采和冶炼, 与之伴生的砷从地壳中大量进入环境。在铜、铅、锡、锑、黄金等有色金属冶炼过程中, 精矿中的砷会随冶炼工艺流程逐步转入烟尘、废渣和废水^[1]。含砷废水的处理多采用固砷法将砷转化为硫化砷渣和砷酸钙铁渣等^[2]。这些生产

过程中形成的含砷中间产物或最终废渣常称为二次含砷物料^[3]。表1为调研取样的部分典型二次含砷物料的化学成分。由表1可知,二次含砷物料砷含量变化范围大,在4%~25%不等。据相关报道,部分二次含砷物料中砷含量甚至更高^[4-5]。其次,二次含砷物料中有价金属含量高,复杂,如Sb、Pb、Sn、Cu、Zn等,具有较高的回收价值^[3]。因此,对二次含砷物料进行无害化、资源化处理日益受到重视,已成为重有色冶炼工业可持续发展必须解决的关键问题之一^[6],国内外学者均开展了一系列研究。本文在综述各类含砷物料碱法脱砷工艺的基础上,总结有色冶金二次含砷物料碱法脱砷工艺的特点及原理,提出二次含砷物料脱砷的

发展趋势与处理思路。

1 碱法脱砷工艺现状

二次含砷物料碱法脱砷工艺一般包括湿法脱砷工艺和火法—湿法联合脱砷工艺^[7]。

1.1 碱性湿法脱砷工艺

碱性湿法脱砷工艺即采用碱性浸出,包括NaOH单碱浸出、NaOH-Na₂S混合碱浸出、NaOH-NaHS混合碱浸出以及NaOH+Na₂S混合碱两段浸出体系等^[8-16]。但目前NaOH-NaHS混合碱浸出体系仅有精矿预脱砷的相关研究^[17-18],其余三种浸出体系用于二次含砷物料脱砷的相关研究结果见表2。

表1 典型二次含砷物料的化学成分

Table 1 Chemical composition of the typical secondary arsenic-bearing materials								/%
	As	Sb	Fe	Pb	Sn	Zn	Cu	Bi
一次砷碱渣	1.42	40.51	0.43	0.01	0.10	<0.01	<0.01	<0.01
二次砷碱渣	15.66	3.42	0.28	0.05	<0.01	0.02	<0.01	0.02
高砷氧粉	24.86	33.53	1.82	9.09	—	0.30	1.97	—
铜电收尘	4.48	0.61	5.08	21.39	0.16	2.33	12.64	5.36
铜布袋灰	5.00	0.42	0.06	14.02	11.64	20.44	4.08	0.33
铜吹炼烟灰	11.99	0.72	5.41	19.13	3.29	13.50	4.86	4.00
铜阳极泥	13.06	9.90	0.19	9.40	28.00	<0.01	3.27	0.39
铅阳极泥	4.13	45.69	0.23	17.79	0.04	<0.01	1.26	5.63
黑铜泥	14.26	0.68	0.05	0.97	—	0.03	51.81	0.45

表2 二次含砷物料碱性湿法脱砷处理

Table 2 Alkaline hydro-dearsenization of secondary arsenic-bearing materials				
浸出体系	物料类型	浸出条件	金属浸出率	参考文献
NaOH	铅阳极泥	80 ℃、8 h、L/S=10、[NaOH] = 2.5 mol/L	As 94%	[8-9]
	I型次氧化锌	30 ℃、3 h、L/S=4、[NaOH] = 15 g/L	As >80%; Pb、Zn<0.25%	[3, 10]
	黑铜泥	85 ℃、6 h、L/S=10、[NaOH] = 1 mol/L、 空气 0.8 m ³ /h、搅拌转速 400 r/min	As >92%; Cu、Bi <2%; Sb <3%	[11]
NaOH-Na ₂ S	I型次氧化锌	30 ℃、3 h、L/S=4、[NaOH] = 25 g/L、 [Na ₂ S·9H ₂ O] = 15 g/L	As >90%	[3, 12]
	高砷烟尘	90 ℃、2 h、L/S=5、碱料质量比为0.5、 硫化钠用量(g/g) 0.25	As 92.75%; Sb 11.68%; Pb 0.31%; Sn 29.75%; Zn 36.85%	[13-14]
	黑铜泥	85 ℃、2.5 h、L/S=8、[Na ₂ S] = 130 g/L、 [NaOH] = 40 g/L	As ~57%; Sb ~90%; Cu <3%	[15]
NaOH+Na ₂ S	铜冶炼电收尘	1) NaOH浸出: 60 ℃、2 h、L/S=3、 NaOH过量系数1.1 2) Na ₂ S净化: 80 ℃、0.5 h、 [Na ₂ S] = 理论量	1) NaOH浸出: As >90%; Cu、Pb、Zn<4% 2) Na ₂ S净化: Cu、Pb、Zn沉淀率 >98%, As沉淀率<8%	[16]
	黑铜泥	1) NaOH浸出: 85 ℃、6 h、L/S=10、 [NaOH] = 1 mol/L、空气流量为0.8 m ³ /h 2) Na ₂ S浸出: 85 ℃、2.5 h、L/S=8、 [Na ₂ S] = 160 g/L、[NaOH] = 40 g/L	1) NaOH浸出: As >91%; Cu、Sb <3% 2) Na ₂ S浸出: Sb ~90%; As ~88%	[15]

对比NaOH单碱体系和NaOH-Na₂S混碱体系对I型次氧化锌中砷的选择性浸出效果^[3,10-11]可知采用单碱体系浸出时,I型次氧化锌中砷

的脱除率可超过80%,且浸出后液中的铅、锌含量均低于0.25%,采用NaOH-Na₂S混合碱体系浸出,砷脱除率可超过90%,浸出后液中的

铅、锌含量仅分别为 0.005 g/L 和 0.02 g/L。由此证明, Na_2S 对 I 型次氧化锌中的砷具有较高的选择性。王玉棉等^[11,15]以黑铜泥为原料, 分别以 NaOH 、 $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ 两段浸出三种浸出体系进行综合回收的实验研究, 结果表明 $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{S}$ 浸出不易实现黑铜泥中 Cu 、 As 、 Sb 的有效分离, 而 NaOH 浸出与 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ 浸出的分离效果较好, 黑铜泥中

As 的浸出率超过 92%, Cu 、 Sb 的浸出率均低于 3%。因此, 碱性浸出体系的选择需要根据二次含砷物料种类及成分来确定。

为了强化浸出过程, 常用氧化手段提高砷的浸出率, 表 3 为二次含砷物料氧化碱浸脱砷处理常用方法, 包括添加双氧水、 NaNO_2 、空气/氧气等氧化剂, 以及控电位、加压、剪切射流曝气、微波、球磨等手段^[3,19-28]。

表 3 二次含砷物料氧化碱浸脱砷

Table 3 Alkaline oxidation hydro-dearsenization of secondary arsenic-bearing materials

浸出体系	氧化剂/氧化手段	物料类型	浸出条件	金属浸出率	参考文献
NaOH	空气	高砷铅阳极泥	80 °C、2 h、 $\text{L/S}=5$ 、氢氧化钠过量系数 1.4、空气流量 100 L/h、阳极泥粒度 0.15~0.178 mm	$\text{As} > 95\%$	[19]
NaOH	空气	漂阳极泥	80 °C、3 h、 $\text{L/S}=3$ 、 $[\text{NaOH}] = 2.0 \text{ mol/L}$ 、氧分压 0.6 MPa、搅拌速度 300 r/min	$\text{As} 93.4\%$; $\text{Cu} 6.1\%$; $\text{Sb} < 4\%$; $\text{Bi} < 7\%$	[20]
NaOH	空气	高砷铅阳极泥	160 °C、氢氧化钠过量系数 1.2、氧分压 1.2 MPa	$\text{As} 95.65\%$; $\text{Pb} 0.96\%$; $\text{Sb} 0.33\%$	[21]
NaOH	空气	黑铜泥	140 °C、1.5 h、 $\text{L/S}=8$ 、 $[\text{NaOH}] = 50 \text{ g/L}$ 、氧分压 0.6 MPa、搅拌速度 600 r/min	$\text{As} 96.74\%$; $\text{Cu} 1.19\%$; $\text{Sb} 2.23\%$; $\text{Bi} 1.08\%$	[22]
NaOH	空气/剪切射流曝气	铅阳极泥	70 °C、1 h、 $\text{L/S}=6$ 、 $[\text{NaOH}] = 1 \text{ mol/L}$	$\text{As} 95\%$; Cu 、 Sb 、 Bi 几乎不浸出	[23]
NaOH	双氧水+空气/控电位	铅阳极泥	80 °C、 $\text{L/S}=5$ 、 $[\text{NaOH}] = 2 \text{ mol/L}$ 、通 0.2 MPa 压缩空气 4 h 后双氧水调电位至 -180 mV、反应时间 2 h	$\text{As} > 98\%$	[24]
NaOH	双氧水+空气	黑铜泥	80 °C、6 h、 $\text{L/S}=10$ 、 NaOH 分两次加入、总用量 134.32 g/L、30% 的双氧水总用量 (mL/L) 90 分批滴加、鼓气压力 0.1 MPa	$\text{As} 98.2\%$	[25]
NaOH	NaNO_2 /加压	铅阳极泥	160 °C、3 h、 $\text{L/S}=7$ 、 $[\text{NaOH}] = 200 \text{ g/L}$ 、 NaNO_2 浓度 15%、压力 0.8 MPa、搅拌速度 300 r/min	$\text{As} 95.85\%$; $\text{Sb} 72.22\%$; $\text{Pb} 73.57\%$; $\text{Bi} 1.83\%$	[26]
$\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{S}$	氧气/微波	铜冶炼烟灰	微波时间 180 s、微波 560 W、氧气流量 10 L/min	$\text{As} 98.45\%$; $\text{Cu} 3.64\%$; $\text{Pb} 3.88\%$; $\text{Zn} 0.41\%$	[27]
$\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{S}$	球磨	铜冶炼烟灰	60 min、 $\text{L/S}=20$ 、 NaOH 、 Na_2S 与烟灰质量比 0.4 : 1、球磨转速 350 r/min、料球比 0.6、填充系数 0.45	$\text{As} 85\%$; Cu 、 Pb 、 Cd 和 Zn 均较低	[28]

由表 3 可知, 双氧水、空气/氧气等氧化剂对二次含砷物料中砷的浸出具有一定的选择性, NaNO_2 虽对砷、锑、铅均有氧化浸出性, 但选择性较差。另外, 氧化碱性浸出处理的二次含砷物料多为含砷泥, 含砷烟尘及含砷渣的研究报道较少, 含砷泥相较于含砷烟尘及含砷渣粒度更细、易于分散, 便于氧化浸出。

1.2 碱性火法—湿法联合脱砷工艺

为了解决火法工艺中含砷粉尘的扩散污染, 同时实现砷与有价金属的高效分离^[3], 火法—湿法联合脱砷工艺也被广泛采用。该工艺主要有低温碱性熔炼—水浸、焙烧预氧化—碱性浸出以及低温碱性焙烧—热水浸出工艺。

研究^[29-31]表明, 采用低温碱性一步熔炼—水浸

处理分银渣, 得到贵铅合金和含 Sn 、 Sb 、 As 的溶液, 在碱渣比 0.6、盐渣比 0.4、熔炼温度 600 °C、熔炼时间 6 h、碳粉加入量为 20% 的优化条件下, Sn 、 Sb 、 As 的浸出率分别为 85.95%、93.06% 和 98.62%, Pb 、 Bi 被还原为单质形成贵铅合金, 回收率分别为 93.17% 和 99.99%, 可实现分银渣中有价金属的高效初步分离富集; 而采用低温碱性熔炼处理铜阳极泥, 优化熔炼条件为: 碱料比 0.5、温度 600 °C、时间 60 min, 优化浸出条件为: 温度 70 °C、时间 60 min、液固比 12.5 mL/g。此时 Se 和 As 的浸出率分别达 95.79% 和 96.83%, Cu 、 Pb 、 Sb 和 Te 的浸出率分别为 0.16%、3.36%、1.02% 和 0.05%, 可实现铜阳极泥中有价金属的有效分离和富集。但低温碱性熔炼—浸出工艺无法

实现砷的选择性分离。

李阔等^[32]以 NaNO_2 作氧化剂, 采用焙烧预氧化—碱性浸出工艺脱除铅阳极泥中的砷。在焙烧温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 2 h 、液固比 $5:1$ 、碳酸钠用量为铅阳极泥质量的 40% 、氧化剂 (NaNO_2) 用量为铅阳极泥质量的 15% 焙烧条件和氢氧化钠浓度 120 g/L 、碱浸温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、碱浸时间 1 h 的浸出条件下, 砷的浸出率超过了 95% , 脱砷效果较好, 但锑的浸出率在 4% 左右, 还需进行脱锑研究。

王文祥等^[33-35]从碱法选择性脱砷工艺入手, 采用低温碱性焙烧—热水浸出工艺处理再生铜阳极泥及炼铜布袋灰等二次含砷物料, 实现了砷与锡、铅等有色金属的选择性分离, 脱砷率超过了 96% , 且有色金属回收率高, 有效回收了含砷物料中的有色金属。同时, 低温碱性焙烧—热水浸出工艺对多种含砷物料的脱砷率均高于 90% , 如图 1 所示, 该工艺选择性脱砷效果好, 物料普适性广, 有较好的发展前景。

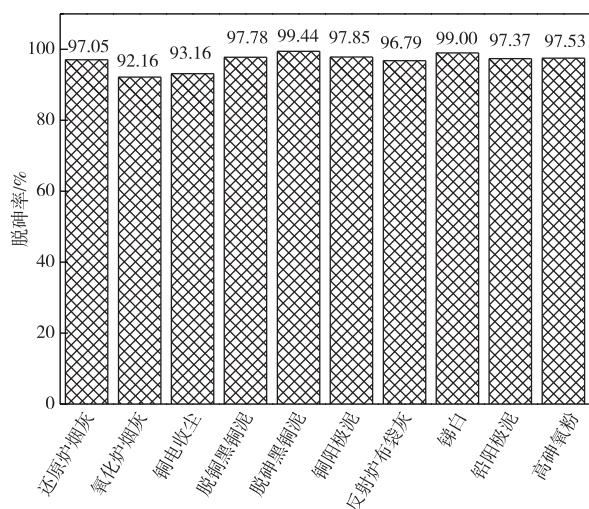


图 1 低温碱性焙烧—热水浸出处理多种含砷物料的脱砷率
Fig. 1 Arsenic removal efficiency of various arsenic-bearing materials treated by Low temperature alkaline roasting-Hot water leaching

2 碱法脱砷工艺原理

碱性浸出是根据二次含砷物料中不同成分在所选浸出体系中的溶解性差异, 使物料中的砷及部分有色金属进入液相, 其它组分因不溶或少部分溶出而留在渣相中, 从而实现砷与有色金属的分离^[3]。氧化处理有利于二次含砷物料中的砷由稳定的残渣形态向不稳定形态如水溶态、可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态等转化, 从而提高砷的浸

出率^[27]。同时, 氧化浸出过程会将二次含砷物料中的金属元素 (包括砷及其他有价金属) 均氧化成高价态, 有价金属浸出率降低, 有利于砷和有价金属的高效分离。

碱性焙烧—浸出工艺的特征是通过配碱焙烧, 使砷转化为可溶性砷酸盐, 然后采用水浸脱砷, 有价金属则留在渣中^[3,33]。焙烧过程中的温度及气氛控制是砷与其他有色金属高效分离的关键^[34]。

图 2 为碱法脱砷工艺示意图。含砷烟尘、含砷泥、含砷渣等二次含砷物料经碱法脱砷工艺及氧化、强化浸出处理, 选择性脱除砷, 得到含砷液及有价金属富集物。含砷液经进一步处理得到砷化合物及碱液, 碱液经净化后循环使用, 有价金属富集物则可直接返回有色冶炼原有工艺综合回收。碱法脱砷工艺为二次含砷物料无害化、资源化的处理指明了方向。

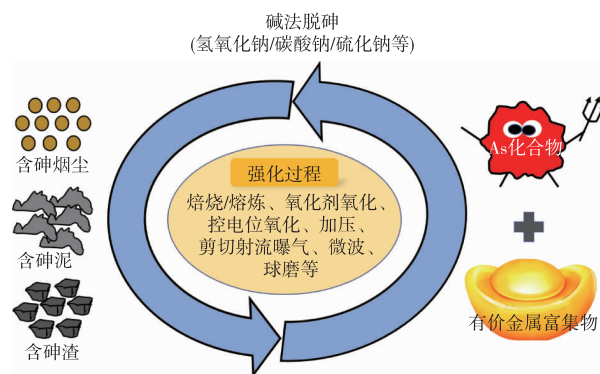


图 2 碱法脱砷工艺示意图

Fig. 2 Schematic diagram of alkaline dearsenization technology

3 存在问题与发展趋势

碱法脱砷工艺无论是碱性浸出工艺还是碱性火法—湿法联合工艺, 最终都会产生含砷碱液, 对于含砷碱液的处理目前有分步结晶、沉砷后碱回用等方法, 但高碱度溶液体系中砷的深度分离仍存在问题, 有待进一步开发。此外, 二次含砷物料砷含量浮动大、有色金属种类及含量不一, 使得大多数碱法脱砷工艺缺乏选择性与普适性, 低温碱性焙烧—热水浸出法对多种二次含砷物料的脱砷效果较好, 可将砷从有色冶炼系统开路, 避免冶炼系统砷循环带来的金属损失和环境污染, 且又能实现砷与其他有色金属的深度分离, 将有价金属保留在渣中, 可直接返回现有冶炼工序, 使有色金属冶炼企业在降低含砷物料处理成本的同时达到资源回收利用的

目的。

砷是“过剩元素”，其应用日趋萎缩，未来砷的最终处理处置方向仍以固化填埋为主，目前全国尚无具有指导意义的砷处置工程示范技术，亟待开展相关科技攻关。

参考文献

- [1] 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.
CHEN J, XIE G, ZHAO D P. Research status of dearsenization technology in materials containing arsenic in non-ferrous metal smelting process [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, 4 (4): 11-15.
- [2] 陆晓阳. 含砷废渣处理技术的现状与进展[J]. 现代盐化工, 2018, 45 (5): 87-88.
LU X Y. Status and progress of arsenic-containing waste residue treatment [J]. Modern Salt and Chemical Industry, 2018, 45 (5): 87-88.
- [3] 李玉虎. 有色冶金含砷烟尘中砷的脱除与固化[D]. 长沙: 中南大学, 2012: 10-24.
LI Y H. Arsenic removal and solidification of arsenic-bearing dusts of nonferrous metallurgy [D]. Changsha: Central South University, 2012: 10-24.
- [4] 袁海滨, 朱玉艳, 张继斌. 高砷含锡烟尘直流矿热炉挥发的工艺[J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2013, 44 (6): 2200-2206.
YUAN H B, ZHU Y Y, ZHANG J B. Process of high-arsenic dust containing tin volatilization from DC submerged arc furnace [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2013, 44 (6): 2200-2206.
- [5] 汤海波, 秦庆伟, 郭勇, 等. 高砷锑烟尘焙烧脱砷试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2014 (3): 35-38.
TANG H B, QIN Q W, GUO Y, et al. Pretreatment of high arsenic and antimony smelting dust for arsenic removal using roasting process [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2014 (3): 35-38.
- [6] 刘广龙. 含砷废料资源化利用与无害化处置现状[J]. 中国矿山工程, 2012, 41 (6): 50-54.
LIU G L. The status of the resource utilization and harmless treatment of wastes bearing arsenic [J]. China Mine Engineering, 2012, 41 (6): 50-54.
- [7] 石靖, 易宇, 郭学益. 湿法冶金处理含砷固废的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6 (2): 14-20.
SHI J, YI Y, GUO X Y. Research progress of arsenic-bearing solid waste by hydrometallurgy [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2015, 6 (2): 14-20.
- [8] 王少龙, 杨春玉, 闫建英, 等. 铅阳极泥湿法脱砷工艺研究[J]. 贵金属, 2012, 33 (2): 36-39.
WANG S L, YANG C Y, YAN J Y, et al. Removal of arsenic from lead anode slime by hydrometallurgical process [J]. Precious Metals, 2012, 33 (2): 36-39.
- [9] 李昌林, 周云峰, 弗海霞, 等. 铅阳极泥脱砷预处理研究[J]. 贵金属, 2012, 33 (1): 49-52.
LI C L, ZHOU Y F, FU H X, et al. Study on pre-treatment process of arsenic removal from lead anode slime [J]. Precious Metals, 2012, 33 (1): 49-52.
- [10] LI Y H, LIU Z H, ZHAO Z W, et al. Determination of arsenic speciation in secondary zinc oxide and arsenic leachability [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22 (5): 1209-1216.
- [11] 王玉棉, 刘启武, 冯福山, 等. 黑铜泥碱性浸出工艺及机理探讨[J]. 兰州理工大学学报, 2011, 37 (2): 5-8.
WANG Y M, LIU Q W, FENG F S, et al. Processing conditions of copper sludge alkaline leaching and exploration of leaching kinetic mechanism [J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2011, 37 (2): 5-8.
- [12] LI Y H, LIU Z H, LI Q H, et al. Removal of arsenic from Waelz zinc oxide using a mixed NaOH-Na₂S leach [J]. Hydrometallurgy, 2011, 108 (3): 165-170.
- [13] GUO X Y, YI Y, SHI J, et al. Leaching behavior of metals from high-arsenic dust by NaOH-Na₂S alkaline leaching [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26 (2): 575-580.
- [14] 易宇, 石靖, 田庆华, 等. 高砷烟尘氢氧化钠-硫化钠碱性浸出脱砷[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25 (3): 806-814.
YI Y, SHI J, TIAN Q H, et al. Arsenic removal from high-arsenic dust by NaOH-Na₂S alkaline leaching [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25 (3): 806-814.
- [15] 王玉棉, 黄雁, 周兴, 等. 黑铜泥综合回收工艺研究[J]. 兰州理工大学学报, 2012, 38 (1): 12-15.
WANG Y M, HUANG Y, ZHOU X, et al. Study of comprehensive recycling of black copper sludge [J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2012,

- 38 (1): 12-15.
- [16] 陈文波, 鲁兴武, 李俞良, 等. 铜冶炼电收尘烟灰浸出渣脱砷工艺研究[J]. 无机盐工业, 2016, 48 (5): 48-50.
- CHEN W B, LU X W, LI Y L, et al. Study on process of removing arsenic from leaching residue of copper smelting ESP ash [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48 (5): 48-50.
- [17] TONGAMP W, TAKASAKI Y, SHIBAYAMA A. Arsenic removal from copper ores and concentrates through alkaline leaching in NaHS media [J]. Hydrometallurgy, 2009, 98 (3/4): 213-218.
- [18] TONGAMP W, TAKASAKI Y, SHIBAYAMA A. Selective leaching of arsenic from enargite in NaHS-NaOH media [J]. Hydrometallurgy, 2009, 101 (1/2): 64-68.
- [19] 覃小龙, 谢兆凤, 刘万里, 等. 高砷铅阳极泥选择性脱砷实验研究[J]. 有色金属 (冶炼部分), 2014 (5): 5-7, 11.
- QIN X L, XIE Z F, LIU W L, et al. Experimental study on selective arsenic removal from high arsenic bearing lead anode slime [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014 (5): 5-7, 11.
- [20] 王胜, 申莹莹, 张胜全. 漂浮阳极泥碱性氧化浸出工艺研究[J]. 甘肃冶金, 2017, 39 (4): 21-24.
- WANG S, SHEN Y Y, ZHANG S Q. Study on alkaline oxidation leaching process of floating anode slime [J]. Gansu Metallurgy, 2017, 39 (4): 21-24.
- [21] 李增荣, 陈永明, 周晓源. 铅阳极泥氧压碱浸预处理脱砷工艺研究[J]. 资源信息与工程, 2017, 32 (4): 103-105.
- LI Z R, CHEN Y M, ZHOU X Y. Study on the process of arsenic removal by alkaline pressure leaching of lead anode slime [J]. Resource Information and Engineering, 2017, 32 (4): 103-105.
- [22] 贺山明, 王晓明, 徐志峰, 等. 黑铜泥氢氧化钠氧压碱浸脱砷研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37 (2): 94-97.
- HE S M, WANG X M, XU Z F, et al. Removing arsenic from black copper slime with sodium hydroxide medium by oxygen pressure alkaline leaching process [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37 (2): 94-97.
- [22] 杨天足, 王安, 刘伟锋, 等. 控制电位氧化法铅阳极泥脱砷[J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2012, 43 (7): 2482-2488.
- YANG T Z, WANG A, LIU W F, et al. Removing arsenic from lead anode slime by oxidation under potential control [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2012, 43 (7): 2482-2488.
- [23] 闵小波, 周波生, 柴立元, 等. 铅阳极泥剪切射流曝气强化碱浸脱砷工艺研究[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6 (4): 1-5, 75.
- MIN X B, ZHOU B S, CHAI L Y, et al. Enhanced alkaline leaching of arsenic in lead anode slime using shearing jet aeration reactor [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2015, 6 (4): 1-5, 75.
- [24] LIU W F, FU X X, YANG T Z, et al. Oxidation leaching of copper smelting dust by controlling potential [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28 (9): 1854-1861.
- [25] 姚夏妍, 鲁兴武, 程亮, 等. 氧化碱浸分离黑铜泥中砷的研究[J]. 有色金属工程, 2019, 9 (6): 43-47, 68.
- YAO X Y, LU X W, CHENG L, et al. Study on separation of arsenic from black copper slag by oxidation and alkali leaching [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019, 9 (6): 43-47, 68.
- [26] HE Y L, XU R D, HE S W, et al. φ -pH diagram of As-N-Na-H₂O system for arsenic removal during alkaline pressure oxidation leaching of lead anode slime [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27 (3): 676-685.
- [27] 王倩, 郭莉, 陈绍华, 等. 微波氧化辅助铜冶炼烟灰选择性浸出脱砷[J]. 有色金属 (冶炼部分), 2017 (5): 5-10.
- WANG Q, GUO L, CHEN S H, et al. Arsenic removal from copper smelting ash assisted by microwave and oxidation [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017 (5): 5-10.
- [28] 胡中求, 郭莉, 姚瑛瑛, 等. 球磨辅助碱浸铜冶炼烟灰中砷与有价金属选择性分离[J]. 环境工程学报, 2018, 12 (11): 3243-3250.
- HU Z Q, GUO L, YAO Y Y, et al. Selective separation of arsenic and valuable metals in copper smelting dust by Na₂S-NaOH leaching assisted with ball milling [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12 (11): 3243-3250.
- [29] 张静, 李栋, 田庆华, 等. 低温碱性一步熔炼处理分银渣[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28 (6): 1260-1267.
- ZHANG J, LI D, TIAN Q H, et al. Process of silver separated residue by low temperature alkaline one-step smelting [J]. The Chinese Journal of

- Nonferrous Metals, 2018, 28 (6): 1260-1267.
- [30] 郭学益, 徐润泽, 田庆华, 等. 铜阳极泥低温碱性熔炼浸出液中杂质分离[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27 (10): 2120-2127.
- GUO X Y, XU R Z, TIAN Q H, et al. Separation of Pb and As in low-temperature alkaline smelting-leaching solution of copper anode slime [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27 (10): 2120-2127.
- [31] 郭学益, 许志鹏, 田庆华, 等. 低温碱性熔炼分离富集铜阳极泥中的有价金属[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25 (8): 2243-2250.
- GUO X Y, XU Z P, TIAN Q H, et al. Valuable metals separation from copper anode slime by low-temperature alkaline smelting process [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25 (8): 2243-2250.
- [32] 李阔, 徐瑞东, 何世伟, 等. 高铋铅阳极泥脱碱预处理工艺研究[J]. 矿冶, 2015, 24 (6): 37-41.
- LI K, XU R D, HE S W, et al. Study on pre-treatment process of arsenic removal for bismuth-rich lead anode slime [J]. Mining and Metallurgy, 2015, 24 (6): 37-41.
- [33] 王文祥, 王晓阳, 方红生, 等. 高砷高锡铅阳极泥中有价金属的综合回收[J]. 有色金属 (冶炼部分), 2018 (5): 21-24, 28.
- WANG W X, WANG X Y, FANG H S, et al. Comprehensive recovery of valuable metals from high As, Sn and Pb bearing lead anode slime [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018 (5): 21-24, 28.
- [34] 王晓阳, 王文祥, 方红生, 等. 高砷高锡阳极泥中砷锡分离工艺研究[J]. 有色金属 (冶炼部分), 2018 (6): 9-12, 60.
- WANG X Y, WANG W X, FANG H S, et al. Study on separation of arsenic and tin from high As and Sn bearing anode slime [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018 (6): 9-12, 60.
- [35] 施丽华, 江伟, 王文祥. 从布袋灰中提取有价金属的新工艺研究[J]. 有色金属 (冶炼部分), 2018 (8): 23-26.
- SHI L H, JIANG W, WANG W X. New process to extract valuable metals from bag dust [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018 (8): 23-26.

(上接第 41 页)

改善沉降性能, 但是要求中和速度很快, 时间极短, 而且需要添加焙砂量较大, 大量未反应的焙砂存在于中性浸出渣中, 会造成中浸渣含锌过高, 对后序处理不利。

2) 推荐采用常规法处理, 且在矿浆沉降中采用上清液自稀释降低矿浆浓度的方式加速矿浆沉降, 改善澄清性能, 该法既能够确保浸出率又能够实现浸出矿浆良好的沉降, 同时具有易于操作控制的优势。

参考文献

- [1] 何洪涛. 高硅锌精矿的处理方法[J]. 有色冶炼, 2001 (3): 36-38.
- HE H T. Method for processing siliceous zinc ores [J]. Non-ferrous Smelting, 2001 (3): 36-38.
- [2] 孙忠梅. 某铅锌矿选厂高硅锌精矿降硅工艺优化试验研究[J]. 福建冶金, 2017, 46 (1): 1-4.
- SUN Z M. Research of silicon reduction process optimization experiment on high silicon zinc concentrate of lead-zinc plant [J]. Fujian Metallurgy, 2017, 46 (1): 1-4.
- [3] 周德林, 陈世明. 高硅锌精矿的湿法冶金研究[J]. 云南冶金, 1979 (2): 31-37.
- ZHOU D L, CHEN S M. Research of hydrometallurgy of high silicon zinc concentrate [J]. Yunnan Metallurgy, 1979 (2): 31-37.
- [4] 李锋, 金作美, 王励生. 浸出高硅锌焙砂中硅胶聚沉的规律[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11 (6): 1114-1117.
- LI F, JIN Z M, WANG L S. Silica gel aggregation under acidic leaching of high-silica containing zinc calcine [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11 (6): 1114-1117.
- [5] 杨洪忠. 高硫精矿弱氧焙烧制酸技术研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
- YANG H Z. Study on acid production technology by low oxygen roasting of high sulfur concentrate [D]. Beijing: The University of Chinese Academy of Sciences, 2017.
- [6] 周德林, 窦明民, 陈世明. 高硅氧化锌矿全湿法冶炼工艺的研究、应用与发展[J]. 有色金属 (冶炼部分), 1995 (3): 1-6.
- ZHOU D L, DOU M M, CHEN S M. Research, application and development of hydrometallurgy process for high silicon zinc oxide ore [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1995 (3): 1-6.