

# 真空状态下硫化砷渣中硫、砷的脱除研究

郭焕花(广西自贸区佳瑞信息科技有限公司, 广西 钦州 535000)

**摘要:** 以硫化法处理污酸废水得到的硫化亚砷渣为研究对象, 研究其在真空及加温状态下, 硫、砷的脱除效率。结果表明: 真空反应温度对硫、砷的脱除影响较大, 当真空反应温度达到 300℃ 时反应时间为 120min 时, 硫的脱除率达到 75%, 在 500℃ 时反应时间为 120min 时硫和砷的脱除率均达到了 96.4%。

**关键词:** 硫化砷渣; 真空加热; 真空脱硫; 真空脱砷

## 1 研究背景

广西矿产资源丰富, 广西发现的矿产资源类型占到了全世界已探明的可利用的矿产种类中 71.25%, 其中属于大型矿床的占到了可利用矿产种类的 66.88%。除了拥有丰富的有色金属矿产资源外, 沿海的区位优势, 也为广西从国外进口铜等有色金属资源带来便利, 使得广西成为了西南地区重要有色金属生产基地。与有色金属工业发展相伴的, 是大量危险废物的产生, 而在每年产生的危险废物中, 含砷废物是较为典型且对环境影响较大的废弃物。

广西的含砷固体废物主要来源有三大类: 第一类是含砷的硫化矿在冶炼过程中砷挥发后进入制酸烟气中, 在硫酸净化过程中经硫化法脱砷后形成的硫化砷渣; 第二类是铅锑冶炼过程中形成的含砷碱渣; 第三类是磷化工中对磷酸净化脱砷过程中经硫化法脱砷后形成的硫化砷渣。

对于硫化砷渣的处理, 主要分为火法工艺和湿法工艺。火法工艺以氧气环境下的高温焙烧为主, 砷最终得到三氧化二砷产品, 但由于该工艺难以实现三氧化二砷与其他杂质元素的分离, 产品纯度低, 且在焙烧过程中存在有三氧化二砷挥发到空气中的危险。湿法工艺主要包括硫酸铜置换法, 加压浸出法, 碱浸出法和硫酸高铁法, 湿法工艺通过阶段性分离, 可以得到纯度相对较高的三氧化二砷产品, 但流程相对较长, 工艺相对复杂。

本研究参考了钢铁冶炼和有色金属材料真空冶金中真空蒸馏精炼的思路, 通过控制不同的温度梯度, 有利于实现硫化砷渣中硫和砷的脱除。

## 2 试验原理

根据已有的热力学数据可知,  $As_2S_2$ 、 $As_2S_3$  在 350℃ 左右气化, 仅能在还原性或中性气氛中稳定存在, 升高温度可促进硫化砷分解, 有利于脱砷。

实验利用在真空条件下, 物料中所含物质在不同温度下蒸汽压的差别使元素分离。物料中所含物质的沸点决定了元素分离的有效性。

表 1 常见硫化砷渣所含硫化物沸点/℃

S	$As_2S_3$	$Sb_2S_3$	PbS	SnS
444	565	1090	1281	1230

从表 1 可知, 硫化砷沸点明显较其他金属硫化物低, 有利于硫化砷渣中砷的脱除。

## 3 试验

### 3.1 试验原料

试验原料为硫化亚砷渣, 硫化亚砷渣是铜、铅等冶炼企业产生的一种危险固体废弃物。火法冶炼过程中产生含硫烟气, 该部分烟气用于制硫酸。硫酸生产采用稀酸洗涤净化、预转化+两次转化两次吸收工艺流程, 由此产生的污酸和酸性废水送往硫化沉砷工序处理, 从而得到含砷较高的硫化亚砷渣。硫化亚砷渣主要含有  $As_2S_3$ 、S 及金属硫化物。为实现将废渣中的有价金属进行富集, 需对硫化亚砷渣进行脱硫、脱砷, 以实现物料的减重、有价金属富集和硫、砷回收利用。原料成分见表 2。

表 2 原料主要成分情况

物料名称	Cu	Pb	Zn	Cd	Sb	Fe	As	S
预处理原料	3.44	0.15	0.03	0.02	0.03	0.13	21.30	59.54

### 3.2 试验设备

试验采用的主要设备包括有: 电阻式气氛管式炉, SHZ-DIII 型循环水真空泵和精度 0.001g 电子天平。

### 3.3 试验气体

本试验需要使用氮气作为试验用气氛, 所用氮气纯度为 99.99% 以上的纯氮气, 氮气含氧量低于 0.01%。

### 3.4 试验方法

取烘干后的硫化砷渣称重后, 放入石舟后, 将石舟放置在电阻式气氛管式炉的石英管的高温区, 密封管口后打开水环泵抽真空, 而后进行真空脱硫、脱砷试验。完成试验后通氮气保护, 待炉管温度降至室温后真空脱硫结束, 脱硫、脱砷试验结束后, 利用工具将石舟坩埚从炉管中取出, 将脱硫渣、脱砷渣称重后, 送检验。

## 4 试验结果与讨论

### 4.1 温度的影响

试验考察在不同温度梯度下硫、砷的脱除效率的影响, 其中硫以单质硫的形式脱除, 砷以  $As_2S_3$ 、 $As_2S_5$  等砷硫化物的形式脱除。试验控制真空处理硫化砷渣的时间为 120min, 考察真空环境下温度对脱硫、脱砷的影响。

从图 1 可知, 真空加热温度升高, 剩余未反应脱硫渣重量减少。

从图 2 可知, 在真空状态下, 反应温度低于 300℃ 时, 砷在真空反应余渣中残留量几乎无变化, 可知硫化砷并

未气化,当温度高于 300℃后,硫化砷开始出现气化,真空反应余渣中砷的含量不断下降,在 500℃时砷在渣中的残留量仅为 0.84g,砷的脱除率达到了 96.4%。

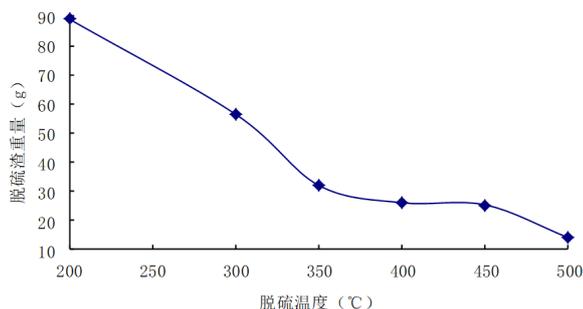


图 1 温度优化试验脱硫渣重量变化图

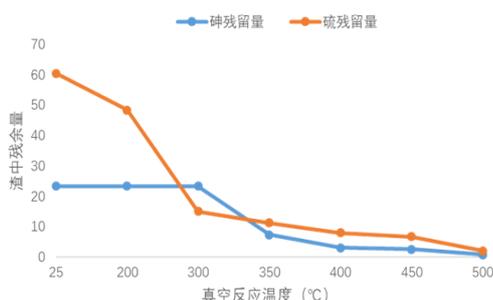


图 2 温度优化试验渣的砷、硫残余量变化图

与砷的反应温度不同,硫在真空状态下的气化温度较低,在真空状态下,反应温度达到 300℃时,硫的脱除率已经达到 75%。在 300℃到 400℃的反应温度区间内,硫砷化物的气化较为明显,砷的脱除率呈现明显上升趋势。当反应温度达到 400℃以上,真空反应余渣中硫和砷的脱除率已接近,硫和砷的摩尔比约为 6:1,随着反应温度的上升,硫、砷的脱除率呈现下降趋缓的状态。

从反应的情况看,通过控制真空反应的温度,可以有效的实现硫和砷的初步分离,可以获得纯度相对较高的单质硫的同时,也减少了从后续硫砷化物中分离单质硫的工作量。同时,真空状态下,硫和硫化亚砷的气化温度低于其沸点,有利于前述两种物质从真空反应余渣中脱除。

表 3 温度优化试验结果

反应温度 (°C)	真空反应余渣量 (g)	砷残留量 (g)	硫残留量 (g)	砷残留率	硫残留率
25	100	23.41	60.49	100.00%	100.00%
200	89.06	23.41	48.39	100.00%	80.00%
300	56.41	23.41	15.12	100.00%	25.00%
350	32.02	7.37	11.27	31.50%	18.63%
400	26.09	3.09	7.98	13.20%	13.20%
450	25.37	2.60	6.71	11.10%	11.10%
500	14.1	0.84	2.18	3.60%	3.60%

#### 4.2 反应时间的影响

试验考察在一定温度下,真空加热反应时间对硫、砷的脱除效率的影响。

试验以真空加热反应温度 300℃为基础条件,考察

不同反应时间对物料减重量结果的影响,实验数据情况见图 3。

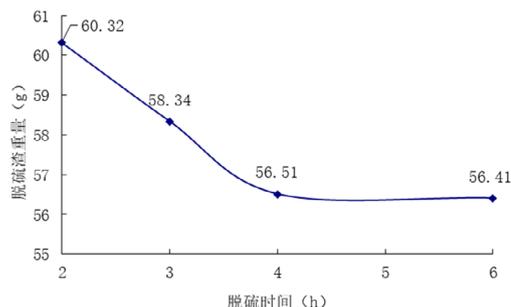


图 3 脱硫时间优化试验脱硫渣重量变化图

从图 3 可知,真空反应温度为 300℃时,真空反应余渣的重量与反应时间成反比,当反应时间延长至 4h 以上时,真空反应余渣重量变化趋于平缓。从真空反应余渣重量的变化情况看,反应 6h 的真空反应余渣重量仅比反应 2h 的少约 6.93%,单一延长反应时间对硫、砷的脱除影响较小。

#### 5 结论

①通过控制真空反应温度,可以有效的控制硫和硫砷化物从真空反应余渣中分步脱除:当真空反应温度达到 300℃时反应时间为 120min 时,硫的脱除率达到 75%,而砷几乎无脱除;

②当真空反应温度高于 300℃后,硫砷化物开始出现气化,在 500℃时反应时间为 120min 时硫和砷的脱除率均达到了 96.4%;

③在真空状态下,硫和硫化亚砷的气化温度均低于其沸点,真空状态下有利于硫和砷从真空反应余渣中的脱除;

④真空反应时间达到 4h 以后,单一延长反应时间,对于硫、砷的脱除影响较小。

#### 参考文献:

- [1] 庾晋,白衫. 广西有色金属产业综述 [J]. 有色矿山,2002,31(3):48-19.
- [2] 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.
- [3] 刘凯,赵磊璇,覃楠钧,徐荣乐. 广西含砷危险固体废物处置现状及研究进展 [J]. 轻工科技,2017,224(7):94-95.
- [4] 张文岐,朱晓刚,李晓恒,张彦茹. 铜冶炼废酸硫化法除砷工艺的改进实践 [J]. 有色冶金节能,2019,6(3):16-18.
- [5] 王娜,庞世花,孟昭颂,张西兴. 湿法磷酸净化技术 [J]. 山东化工,2016,45(17):60-62.
- [6] 赵由才,龙燕. 固体废物处理技术进展 [J]. 有色冶金设计与研究,2003,24(3):10-14.
- [7] 刘松林,李江华,孟文杰. 硫化砷渣的资源化处理技术现状 [J]. 磷肥与复肥,2009,4(4):60-63.
- [8] 覃用宁,黎光旺,何辉. 含砷烟尘湿法提取白砷新工艺 [J]. 中国有色冶金,2003,32(3):37-40.
- [9] 杨先凯. 高杂质硫化铜精矿火法冶炼新工艺研究 [J]. 中国有色冶金,2015,6(3):68-70.