

# 湿法工艺处理三氧化二砷制备单质砷的工艺研究

田静<sup>1,2</sup>, 李晓恒<sup>1,2</sup>, 张文岐<sup>1,2</sup>, 彭国敏<sup>1,2</sup>, 崔育涛<sup>1,2</sup>, 孙婷婷<sup>1,2</sup>, 张娜<sup>2</sup>

(1. 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南 三门峡 472000;  
2. 河南中原黄金冶炼厂有限责任公司, 河南 三门峡 472000)

[摘要] 三氧化二砷为有毒有害物质,且存储及运输风险非常大。本文介绍了一种采用三氧化二砷制备单质砷的湿法工艺,以实现三氧化二砷减量化和无害化进行存储和运输的需求。该工艺以三氧化二砷为原料,采用还原剂R通过还原制备单质砷,工艺中的还原剂R为铝粉、镉粉中的一种或这两种金属粉任意比例的混合物。试验结果表明,在还原温度60℃、还原时间5h、硫酸浓度7.5%、还原剂用量1.8倍的较佳工艺条件下,砷的还原率大于99%,粗砷的品位大于97%;粗砷经精制可得到品位99%以上的单质砷。该工艺流程简单、回收率高、成本低廉、环境友好,实现了三氧化二砷减量化和无害化处置的需求,为有色冶炼行业含砷固废的工业化处理开辟了一条新途径。

[关键词] 含砷固废; 三氧化二砷; 还原剂R; 单质砷; 全湿法工艺; 砷回收率; 制备成本; 生产环境  
[中图分类号] TN304.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)04-0052-05  
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.04.008

有色冶炼行业的原料主要为硫化精矿,随着原料市场的紧缺,硫化精矿含杂越来越高,特别是含砷量也越来越多,砷在硫化精矿中主要以硫化物和氧化物的形式存在。在火法冶炼过程中,砷主要以氧化物的形态挥发进入冶炼烟气,部分进入渣相。烟气在收尘过程中,部分砷会直接经冷凝产出三氧化二砷,其余的砷在制酸过程中经洗净进入废酸,废酸经硫化后产生硫化砷渣,需有处置资质的单位进行处理<sup>[1-3]</sup>。大多数含砷废渣中含有铜锌等有价金属,是不可忽视的重要资源,而且砷在合金材料、半导体材料、医药等领域都有应用。

含砷废渣资源化处理方式有火法焙烧和湿法处理2种方式。火法焙烧通过氧化焙烧、还原焙烧、真空焙烧等不同焙烧工艺将含砷废渣中砷以As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形

式直接回收;湿法处理是通过酸浸、碱浸、盐浸等方式将砷从含砷废渣中分离出来,再制成不同产品进行回收<sup>[4-6]</sup>。由于三氧化二砷属于有毒有害物质,属于危险固废,存储及运输风险非常大,如果能简便快捷的工艺将其转变为单质砷进行存储和运输,就可以实现减量化和无害化。

目前三氧化二砷制备单质砷的主流工艺仍然是以火法为主,存在环境污染大、设备操作环境要求高、成本高等问题;另外,因砷及其化合物均有剧毒,操作条件控制不当容易造成泄漏,对人身和环境造成巨大危害。本文介绍一种流程简单、回收率高、成本低廉、环境友好的采用三氧化二砷制备单质砷的湿法工艺。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料

采用某铜冶炼厂产三氧化二砷为试验原料,主要成分见表1。

表1 三氧化二砷成分

Table 1 Arsenic trioxide composition %

成分	As	S	Sb	Na	Pb
含量	70.85	1.6	0.5	0.198	0.187

[收稿日期] 2021-12-10

[作者简介] 田静(1982—),女,河南南阳人,高级工程师,主要从事有色金属冶炼工作。

[通讯作者] 崔育涛(1993—),男,甘肃白银人,中级工程师,主要从事有色金属冶炼工作。

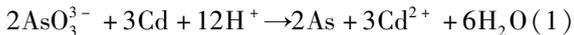
[基金项目] 2021年河南省重大科技专项(201111311000)。

[引用格式] 田静,李晓恒,张文岐,等.湿法工艺处理三氧化二砷制备单质砷的工艺研究[J].中国有色冶金,2022,51(4):52-56.

从表1可以看出,试验原料三氧化二砷中主要杂质为S,含量为1.6%,且主要以硫酸根形式存在,其他元素含量均很低。

## 1.2 试验原理

三氧化二砷溶解后,主要以亚砷酸( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ )的形式存在于溶液中,采用强还原剂R可将其由 $\text{As}^{3+}$ 还原为As,即单质砷;还原剂R为铝粉、镉粉中的一种或这两种金属粉任意比例的混合物<sup>[7-8]</sup>。主要化学反应见式(1)、式(2)。



## 1.3 试验方法

称取一定量的白砷于玻璃烧杯中,加入一定量的酸溶液进行升温溶解,然后加入还原剂在一定温度下反应一段时间后,进行固液分离并对滤饼进行洗涤,最后采用ICP检测滤液中的砷含量,采用XRF分析滤饼成分。按照式(3)计算砷的还原率。

$$\text{砷的还原率} = [1 - (V_1\alpha)/(V_2\beta)] \times 100\% \quad (3)$$

式中: $V_1$ 为滤液体积,mL; $\alpha$ 为滤液中砷含量,mg/L;

$V_2$ 为原液体积,mL; $\beta$ 为原液中砷含量,mg/L。

整个试验工艺流程如图1所示。

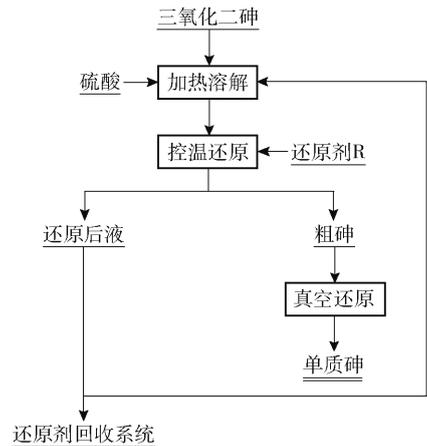


图1 湿法制备单质砷工艺流程图

Fig.1 Preparation of arsenic process flow diagram by wet method

## 1.4 试验仪器

试验过程中用到的主要仪器设备见表2。

表2 试验主要仪器设备

Table 2 Test main instrument and equipment

仪器名称	规格型号	生产厂家
电感耦合等离子体发射光谱仪	Optima 4300DV	美国珀金埃尔默股份有限公司
原子吸收分光光度计	6810	上海森普科技有限公司
原子荧光分光光度计	RGF-6800	北京博晖创新光电技术股份有限公司
电子天平	AX-205DR	梅特勒仪器公司
电热鼓风干燥箱	101-3AB	上海一恒科学仪器有限公司
电动搅拌机	HD2004W	上海司乐仪器有限公司
电热恒温水浴锅	HH-S4	北京科伟永兴仪器有限公司
循环水式多用真空泵	SHZ-95B	上海科升仪器有限公司

## 2 试验结果与讨论

对影响还原效果与粗砷品位的各个还原条件进行单因素试验,主要考察还原剂选型、还原温度、初始酸度、还原时间以及还原剂用量等的影响,以选定最佳的还原条件。

### 2.1 还原剂选型试验

不同的还原剂对砷的还原效果不同,而且都有各自的优缺点。固定试验条件:还原温度80℃、硫酸浓度10%、还原时间4h,加入不同的还原剂,考察还原剂类型对砷还原效果的影响,试验结果见图2。

从图2可以看出,采用氢气、抗坏血酸和水合肼还原,得到的粗砷品位较高,但还原效果较差;采用铁粉还原,还原效果和粗砷的品位都很差;采用还原剂R和锌粉还原,砷的还原率与粗砷品位均大于99%。但从试验现象和金属平衡来看,锌粉还原时,反应剧烈,有剧毒气体砷化氢生成,30%左右的砷随砷化氢损失;而用还原剂R还原时,反应缓慢,无砷化氢生成。考虑到生产环境及生产成本,选择R作为还原剂。

### 2.2 还原温度影响

固定试验条件:硫酸浓度10%、还原剂R用量

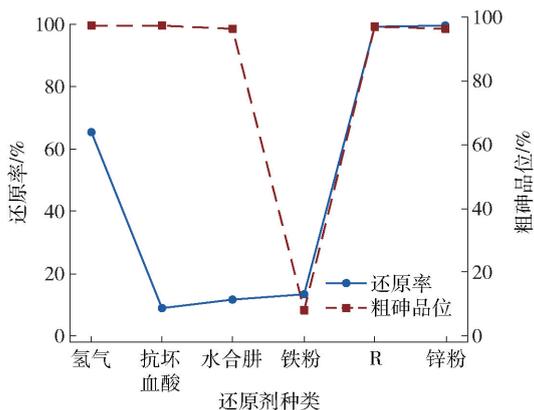


图2 还原剂选型试验

Fig.2 Reducing agent selection test

1.8倍、还原时间4h,控制不同的还原温度进行试验,考察温度对砷还原效果的影响,试验结果见图3。

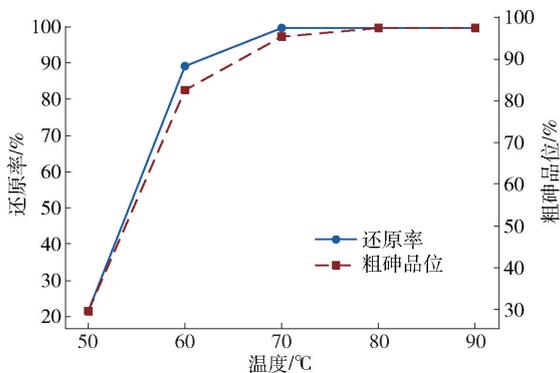


图3 还原温度试验结果

Fig.3 Reduction temperature test results

从图3可以看出,随着还原温度的升高,砷的还原率及粗砷的品位提高。当温度达到60℃时,砷的还原率达到89.22%,粗砷品位达到82.56%。继续升高温度,虽然可以提高砷的还原率及粗砷品位,但是需要消耗更多的能源,该试验可以通过控制其他条件来提高砷的还原率及粗砷的品位,因此选择还原温度为60℃。

2.3 还原时间影响

固定试验条件:硫酸浓度10%、还原剂R用量1.8倍、反应温度60℃,控制不同的还原时间进行试验,考察还原时间对砷还原效果的影响,试验结果见图4。

从图4可以看出,随着还原时间的增加,砷的还原率及粗砷的品位逐渐提高,当还原时间为5h时,

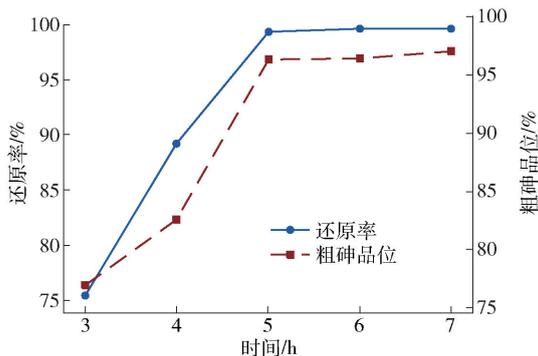


图4 还原时间试验结果

Fig.4 Results of reduction time test

砷的还原率达到99.35%,粗砷品位达到96.3%。继续延长反应时间,砷还原率及粗砷品位变化不大,表明还原过程在5h时已经反应完全,因此选择还原时间为5h。

2.4 硫酸浓度影响

溶液初始酸度对砷的溶解度及反应动力学均有一定的影响。固定试验条件:还原温度60℃、还原剂R用量1.8倍、还原时间5h,控制不同的硫酸浓度进行试验,考察硫酸浓度对砷还原效果的影响,试验结果见图5。

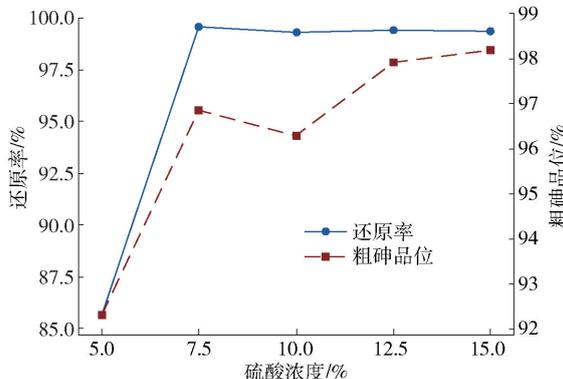


图5 硫酸浓度试验结果

Fig.5 Results of initial acidity test

从图5可以看出,随着硫酸浓度的增加,砷的还原率及粗砷品位不断提高,当硫酸浓度为7.5%时,砷的还原率达到99.63%,粗砷品位达到96.87%。继续提高硫酸浓度,砷还原率及粗砷品位变化不大,因此选择硫酸浓度为7.5%。

2.5 还原剂用量影响

固定试验条件:还原温度60℃、硫酸浓度7.5%、还原时间5h,控制不同的还原剂R用量进行

试验,考察还原剂 R 用量对砷还原效果的影响,试验结果见图 6。

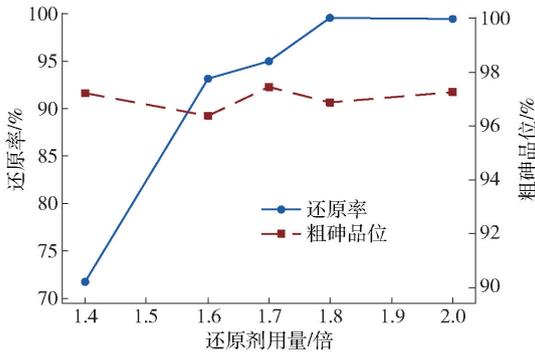


图 6 还原剂用量试验结果

Fig. 6 The result of reducing agent dosage test

从图 6 可以看出,随着还原剂 R 用量的增加,砷的还原率不断提高,当还原剂 R 用量为 1.8 倍时,砷的还原率达到 99.63%,表明 1.8 倍的还原剂即可将溶液中的砷基本还原,因此选择还原剂用量为理论量的 1.8 倍。

## 2.6 扩大试验

按照单因素试验获得的最佳条件进行扩大试验,称取 2 kg 三氧化二砷,在 70 L 反应釜中进行,扩大试验结果见表 3。

表 3 扩大试验结果

Table 3 Scale-up test results

试验编号	还原液 As 含量/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	还原率/%	粗砷品位/ %
1#	63.8	99.57	97.24
2#	51.09	99.66	98.05

从表 3 可以看出,2 组扩大试验中砷的还原率分别为 99.57%、99.66%,粗砷品位分别为 97.24%、98.05%,与之前的单因素试验还原效果基本相同,故选择还原砷的最佳条件为:还原温度 60℃,还原时间 5 h,硫酸浓度 7.5%,还原剂用量 1.8 倍。

对扩大试验得到的粗砷经真空还原精制<sup>[9]</sup>,对产品单质砷进行物相分析,砷单质含量占比 95% 以上。

还原后液中的砷含量在 100 mg/L 以下,还原剂 R 的含量在 10~20 g/L,部分返回溶解系统,其他部分回收还原剂 R。回收还原剂的工艺是一个耗水过

程,需要补充新水,因此本工艺不会产生废水。

## 3 结论

针对三氧化二砷为有毒、有害物质且存储及运输风险非常大的问题,本文介绍了一种采用三氧化二砷制备单质砷的湿法工艺,以实现三氧化二砷减量化和无害化进行存储和运输的需求。

1) 采用湿法工艺将三氧化二砷还原为单质砷的关键是还原剂 R 的配置,还原剂 R 为铝粉、镉粉中的一种或这两种金属粉任意比例的混合物。

2) 将三氧化二砷还原为单质砷的较佳工艺参数为还原温度 60℃、还原时间 5 h、硫酸浓度 7.5%、还原剂用量 1.8 倍,此条件下,砷的还原率大于 99%,粗砷的品位大于 97%。

3) 以三氧化二砷为原料,R 作为还原剂,采用全湿法工艺制备单质砷是可行的,该工艺相比传统成熟的火法工艺而言,成本低廉、环境友好、还原效果好、砷回收率高。

### [参考文献]

- [1] 刘松林,李江华,孟文杰,等. 硫化砷渣的资源化处理技术现状[J]. 磷肥与复肥, 2009(4): 60-63.  
LIU Songlin, LI Jianghua, MENG Wenjie, et al. Current situation of resource recovery treatment technology for arsenic sulfide residue [J]. Phosphate Fertilizer and Compound fertilizer, 2009 (4): 60-63.
- [2] 龚傲,陈丽杰,吴选高,等. 含砷废渣处理现状及研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2019(4): 28-33.  
GONG Ao, CHEN Lijie, WU Xuangao, et al. Present situation and research progress of treatment of waste residue containing arsenic [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2019(4): 28-33.
- [3] 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(2): 14-20.  
SHI Jing, YI Yu, GUO Xueyi. Research progress of arsenic-bearing solid waste by hydrometallurgy [J]. Nonferrous Metal Science and Engineering, 2015(2): 14-20.
- [4] 赵侣璇,刘凯,覃楠钧,等. 硫化砷渣氯化铜浸出及制备单质砷的研究[J]. 轻工科技, 2018, 34(7).  
ZHAO Lyuxuan, LIU Kai, QIN Nanjun, et al. Study on leaching of copper chloride from arsenic sulfide slag and preparation of elemental arsenic [J]. Light Industry Science and Technology, 2018, 34(7): 95-97.
- [5] 侯汉娜,陈甜甜. 硫化砷渣全湿法制备单质砷的研究[J]. 环境保护科学, 2014, 40(6): 42-45, 101.  
HOU Hanna, CHEN Tiantian. Experimental study on elemental arsenic production by wet process of arsenic sulfide residue [J].

- Environmental Protection Science, 2014, 40(6): 42-45, 101.
- [6] 肖红霞, 崔洁, 齐越, 等. 一种从硫化砷渣中回收砷的新方法[J]. 硫酸工业, 2014(5): 53-57.  
XIAO Hongxia, CUI Jie, QI Yue, et al. A new method for recovering arsenic from arsenic sulfide residue[J]. Sulfuric Acid Industry, 2014(5): 53-57.
- [7] 李梦醒, 潘瑞, 徐冰洁, 等. 砷的还原热力学及纳米零价铁除砷初步探究[J]. 工业水处理, 2021, 41(4): 37-42, 112.  
LI Mengxing, PAN Rui, XU Bingjie, et al. Preliminary study on the reduction thermodynamics of arsenic and removal of arsenic by nano zero-valent iron [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(4): 37-42, 112.
- [8] 李倩, 田彦文, 郑春宇, 等. 从生物氧化提金废液中回收砷的热力学分析及试验[J]. 环境化学, 2011, 30(4): 851-856.  
LI Qina, TIAN Yanwen, ZHENG Chunyu, et al. Thermodynamic analysis and experiment study of arsenic recovery from bio-oxidation gold extraction[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(4): 851-856.
- [9] 邹琳, 李辉, 修振东, 等. 真空升华提纯粗砷工艺研究[J]. 黄金, 2021(9): 95-98.  
ZOU Lin, LI Hui, XIU Zhendong, et al. Research on purification of crude arsenic by vacuum sublimation [J]. Gold, 2021(9): 95-98.

## Preparation of elemental arsenic from arsenic trioxide by hydro-metallurgical process

TIAN Jing<sup>1,2</sup>, LI Xiao-heng<sup>1,2</sup>, ZHANG Wen-qi<sup>1,2</sup>, PENG Guo-min<sup>1,2</sup>, CUI Yu-tao<sup>1,2</sup>,  
SUN Ting-ting<sup>1,2</sup>, ZHANG Na<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resources of Henan Province, Sanmenxia 472000, China;  
2. Henan Zhongyuan Gold Smelter Co., Ltd., Sanmenxia 472000, China)

**Abstract:** Arsenic trioxide is a toxic and harmful substance, and the storage and transportation risks are very high. This paper introduces a hydrometallurgical process for preparing elemental arsenic by using arsenic trioxide, so as to meet the needs of minimization of arsenic trioxide as well as harmless storage and transportation of arsenic trioxide. With arsenic trioxide as a raw material, this process uses R as reducing agent to prepare elemental arsenic through reduction. The reducing agent R in the process can be aluminum powder, cadmium powder or a mixture of these two metal powders in any proportion. The test results show that the reduction rate of arsenic is greater than 99% and the grade of crude arsenic is greater than 97% under the optimum process conditions of reduction temperature being 60 °C, reduction time being 5 h, initial acidity being 7.5%, and dosage of reducing agent being 1.8 times. Elemental arsenic with a grade of more than 99% can be obtained by crude arsenic refining. This process has the advantages of simple process, high recovery rate, low cost and environmental friendliness. It meets the requirements of arsenic trioxide minimization and harmless disposal, and opens up a new way for the commercial application of arsenic solid waste in non-ferrous smelting industry.

**Key words:** arsenic-containing solid waste; arsenic trioxide; reducing agent R; elemental arsenic; hydro-metallurgical process; arsenic recovery rate; preparation cost; production environment