

Arsenic Recovery Technology from Compound Alkali Leaching Solution of Phosphoric Acid Waste Arsenic Residue

Nianying Su¹, Xuanhai Li^{2*}, Yuanjian Xie², Ming Lin³, Mingyue Chen², Hualiang Yin³, Jiaying Liang³

¹Guilin Productivity Promotion Center, Guilin Guangxi

²School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning Guangxi

³Sino-Linchem International, Inc., Fangchenggang Guangxi

Email: 798331629@qq.com, *154192145@qq.com

Received: Mar. 5th, 2020; accepted: Mar. 19th, 2020; published: Mar. 25th, 2020

Abstract

On the basis of leaching arsenic from waste arsenic residue of phosphoric acid with NaOH and NaClO as compound leaching agents, SO₂ was used to reduce arsenic in the leaching solution after oxidative desulfurization, and then the HAsO₂ crystal was obtained by freezing crystallization to realize arsenic recovery. The results showed that the optimum conditions for reduction reaction were: temperature 30°C, reduction time 3 h, solution pH0, concentration of pentavalent arsenic in reaction solution 33.10 g/L, and the primary crystallization rate of HAsO₂ reaching 53.85%. The suitable conditions for freezing crystallization of HAsO₂ were: temperature -15°C, solution pH0, freezing time 3 h, under which the primary crystallization rate of HAsO₂ was 90.22%.

Keywords

Arsenic Sulfide Residue, Compound Alkali Leaching, SO₂ Reduction, Freezing Crystallization

磷酸废砷渣复合碱浸液砷回收工艺

苏念英¹, 黎铨海^{2*}, 谢元健², 林明³, 陈明月², 印华亮³, 梁家英³

¹桂林市生产力促进中心, 广西 桂林

²广西大学化学化工学院, 广西 南宁

³广西越洋科技股份有限公司, 广西 防城港

Email: 798331629@qq.com, *154192145@qq.com

*通讯作者。

文章引用: 苏念英, 黎铨海, 谢元健, 林明, 陈明月, 印华亮, 梁家英. 磷酸废砷渣复合碱浸液砷回收工艺[J]. 化学工程与技术, 2020, 10(2): 119-126. DOI: 10.12677/hjct.2020.102017

摘要

在NaOH和NaClO作复合浸出剂从磷酸废砷渣中浸出砷的基础上，以SO₂对氧化脱硫后的浸出液进行砷还原，然后进行冷冻结晶得HAsO₂晶体，实现砷的回收。研究表明，还原反应的适宜条件为：温度30℃，还原时间3 h，溶液pH0，反应液五价砷浓度为33.10 g/L，此时HAsO₂一次结晶率达53.85%；HAsO₂的冷冻结晶适宜条件是：温度-15℃，溶液pH0，冷冻时间3 h，此条件下砷结晶率为90.22%。

关键词

硫化砷渣，复合碱浸，SO₂还原，冷冻结晶

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

磷酸生产过程中，净化工序通常采用硫化物脱砷，由此产生大量的硫化砷渣，磷酸生产厂多采用就地掩埋或囤积贮存砷渣的方法处理。该砷渣是非晶型物质，自身活性高，在酸碱环境中均易溶出砷[1] [2] [3] [4]，溶出的砷一旦进入土壤、地表水或地下水，会破坏生态环境，对人类造成极大危害。虽然砷具有较强的毒性，对环境危害大，但砷同时也是化工、冶金、农业等多个领域的重要资源。如何经济、有效地减轻含砷废渣对环境的污染，同时对废砷渣中的砷加以回收利用，一直是磷酸产业生存和发展的关键问题。

国内处理硫化砷渣的方法主要有干法和湿法[5]。干法投资高、对生产设备要求高、能耗大、砷回收率低，而且会产生有害粉尘，已逐渐被淘汰。湿法工艺简单、能耗少、对环境污染小，是国内外普遍采用的砷渣处理方法，主要有硝酸氧化浸出法、硫酸高铁高压浸出法[6]、硫酸高铁法[7]、硫酸铜置换法[8]、加压氧化浸出法[9]和碱浸法[10] [11]等。这些方法均采用单一浸出剂浸出砷，而且均存在一定的缺陷，如硝酸浸出法会产生NO和NO₂，严重污染环境，对设备要求高；硫酸浸出法使用的发烟硫酸难控制，硫酸耗量大，产生废水废气；硫酸铜置换法成本高，工艺复杂，耗时长，砷最终产品化比率低；硫酸高铁法需在高压下操作，设备复杂，生产成本低；加压氧化法只能处理砷含量低于15%的硫化砷渣，且成本高，能耗大，工艺复杂，砷浸出率低；碱浸法的后续氧化处理和还原结晶耗时长。开发高效、经济和环保的砷渣处理回收工艺对于磷酸产业发展意义重大。

本文是在前期以NaOH和NaClO作复合浸出剂浸出砷[12]的基础上，对氧化脱硫后的浸出液进行还原、冷冻结晶回收砷的工艺研究，为磷酸废砷渣的砷回收利用提供新的环保且成本低的解决方案。

2. 实验部分

2.1. 实验材料和仪器

原料：以广西防城港某化工厂提供的含砷废渣为原料，经NaOH和NaClO浸取、氧化脱硫后的含砷溶液。该溶液pH为9.5，砷含量为21.83 g/L。

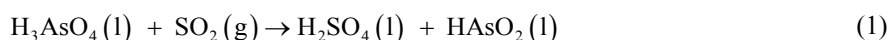
试剂：三氧化二砷，光谱纯(PT)，天津市科密欧化学试剂研发中心；氢氧化钠、硝酸、硫酸、碘化钾、酒石酸钠、硫代硫酸钠、淀粉指示剂、碳酸氢钠、碘液，均为分析纯(AR)，汕头西陇化工厂。

主要仪器与设备：JA2003 电子天平，上海精密科学仪器有限公司；DKB-501A 超级恒温水槽，上海精宏实验设备有限公司；101-型鼓风干燥箱，上海实验仪器厂有限公司；DF-101B 集热式恒温加热磁力搅拌机，巩义予华仪器有限责任公司。

2.2. 实验原理

2.2.1. 还原反应

复合碱浸-氧化脱硫后的溶液中，砷主要以 AsO_4^{3-} 形式存在。用硫酸调节 pH 值，通入 SO_2 气体把 As^{5+} 还原为 As^{3+} 。主要反应式如下[13]：



反应式(1)的标准反应吉布斯自由能变化 $\Delta G = -52.82 \text{ Kcal/mol}$ [14]，式中， G 代表吉布斯自由能， ΔG 代表吉布斯自由能变化的量。 $\Delta G < 0$ ，故反应可自发进行，即反应(1)在热力学上是可行的。

2.2.2. 冷冻结晶

还原反应得到的 HAsO_2 在常温下具有较高的溶解度，因此常温下 HAsO_2 以液态形式存在。根据 HAsO_2 的溶解度特性，即溶解度随温度降低而降低，也就是温度降低，溶液中 HAsO_2 的饱和浓度降低，易形成过饱和，实验选用降温结晶方法使 HAsO_2 从溶液中结晶分离出来。固态 HAsO_2 加热脱水即得 As_2O_3 晶体。主要反应如下：



冷冻结晶过程(2)的标准反应吉布斯自由能 $\Delta G = -223.13 \text{ Kcal/mol}$ [14]。因 $\Delta G < 0$ ，反应(2)在热力学上是可行的。

2.3. 实验方法

2.3.1. 工艺流程

本实验对复合碱浸-氧化脱硫后的浸出液进行 SO_2 还原，将五价砷还原为三价砷，得到 HAsO_2 溶液，然后进行冷冻结晶得 HAsO_2 晶体，实现砷的回收。工艺流程如图 1 所示。

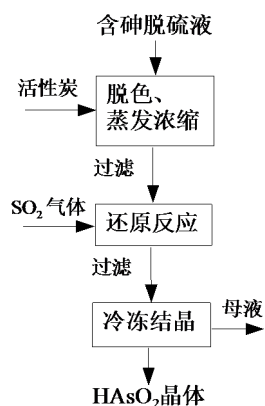


Figure 1. Process flow diagram

图 1. 工艺流程图

2.3.2. 还原反应

将氧化脱硫后的浸出液进行蒸发浓缩，并添加活性炭脱色，达到一定浓度时停止加热，过滤。

取滤液 200 ml 置于 300 ml 烧瓶中，用硫酸调节溶液 pH 值、恒温磁力搅拌器调节并控制反应温度，间歇式通入 1.3 倍理论量的 SO_2 气体，达到要求的反应时间后，停止反应，过滤。用李志强论文附录 1 [14] 中的方法分析滤液砷含量，计算 HAsO_2 一次结晶率，即还原反应过程中自然析出 HAsO_2 晶体中的砷占溶液中总砷的质量百分比。以 HAsO_2 一次结晶率来衡量不同因素对还原反应的影响。

2.3.3. 冻结结晶

取还原后的滤液适量，用硫酸调节溶液 pH 值，放入冰箱中进行冻结结晶。达到设定时间后，取出抽滤，滤饼用少量水清洗、烘干。分别对滤液和滤饼的砷含量进行分析，计算砷结晶率，即碱浸 - 氧化脱硫后的浸出液经还原反应、冻结结晶得到的 HAsO_2 晶体中砷占溶液总砷的质量百分比。以砷结晶率衡量冻结结晶效果。

3. 结果和讨论

3.1. 还原反应

3.1.1. 还原时间对 HAsO_2 一次结晶率的影响

在溶液五价砷浓度为 33.10 g/L、pH 为 0、温度为 30℃ 的条件下，反应器中通入定量 SO_2 气体进行还原反应，使五价砷还原为三价砷，生成 HAsO_2 。考察不同反应时间对 HAsO_2 一次结晶率的影响，结果见图 2。

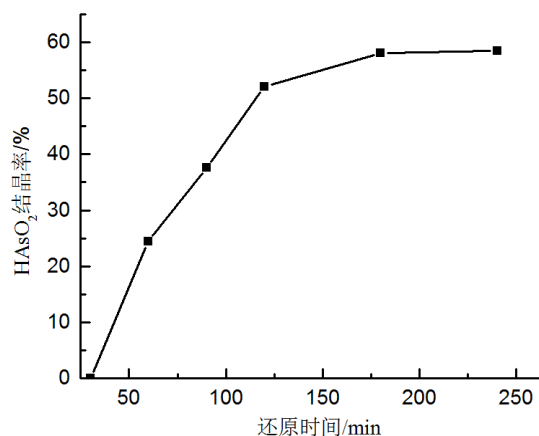


Figure 2. Effect of reduction time on primary crystallization rate of HAsO_2

图 2. 还原时间对 HAsO_2 一次结晶率的影响

从图 2 可知，反应时间对 HAsO_2 一次结晶率的影响较大。还原反应时间越长，砷还原率越高，生成的 HAsO_2 越多， HAsO_2 的结晶率就越高。当反应到 2.5 h 时，五价砷还原率上升幅度减小， HAsO_2 结晶率增加幅度减小。反应到 3 h 时，反应基本达到平衡， HAsO_2 的结晶率基本稳定。综合考虑，选取 3 h 为最佳还原时间。

3.1.2. 还原温度对 HAsO_2 一次结晶率的影响

溶液中五价砷浓度为 33.10 g/L、pH 为 0、反应时间为 3 h 的条件下，通入定量 SO_2 气体进行还原反应，考察不同反应温度对 HAsO_2 一次结晶率的影响，结果如图 3。

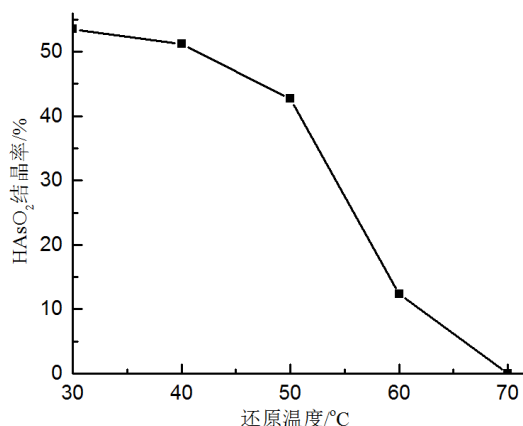


Figure 3. Effect of reduction temperature on primary crystallization rate of HAsO₂

图 3. 还原温度对 HAsO₂ 一次结晶率的影响

从图 3 可知, 温度对砷的还原反应影响较大。在 30℃~70℃ 范围内, 温度越高, 反应生成的 HAsO₂ 越少, HAsO₂ 的结晶率也越低。30℃ 时, 还原率最高, HAsO₂ 的一次结晶率为 53.45%。然后, 随温度升高, 砷还原率逐渐减小, 生成的 HAsO₂ 减少。50℃ 以后, 反应生成的 HAsO₂ 随温度升高急剧减少。70℃ 时, 反应不能进行, 即不能生成 HAsO₂。因为在酸性溶液中随着温度的升高, SO₂ 在水溶液中的溶解度降低, 即溶液中可参与反应的 SO₂ 减少, 还原效果变差。其次, 还原反应(1)是放热反应[14], 温度升高会使还原反应逆向进行, 使 As⁵⁺ 转为 As³⁺ 的反应不充分, 不利于 HAsO₂ 的生成。第三, 温度越高, HAsO₂ 在水溶液中的溶解度越大, 结晶越少甚至不能结晶析出。可见, 常温, 即 30℃ 为适宜温度。

3.1.3. 溶液 pH 对 HAsO₂ 一次结晶率的影响

在温度 30℃、溶液五价砷浓度 33.10 g/L、反应时间 3 h 的条件下, 通入 SO₂ 气体进行还原反应。因碱性条件下, SO₂ 气体在溶液中会反应生成亚硫酸盐, 造成 SO₂ 气体浪费, 实验选取 pH 值为 0~6。pH 值对 HAsO₂ 结晶率的影响结果见图 4。

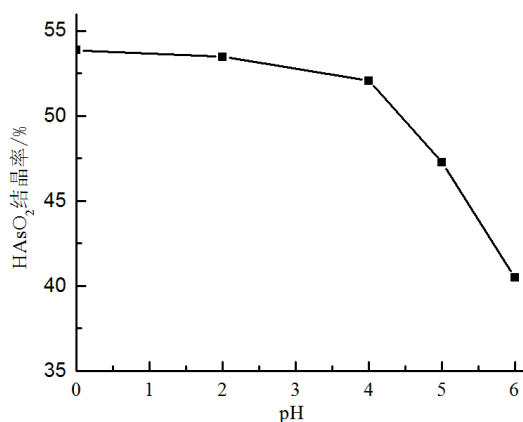


Figure 4. Effect of solution pH on primary crystallization rate of HAsO₂

图 4. 溶液 pH 对 HAsO₂ 一次结晶率的影响

从图 4 可知, pH 在 0~4 范围内, 随着溶液 pH 值的升高, 五价砷还原率逐渐降低, 生成的 HAsO₂ 逐渐减少。当 pH 在 4~6 范围内, 还原生成的 HAsO₂ 随 pH 值升高而迅速减少。因为 SO₂ 气体在酸性介

质中有较强还原性, pH 值升高, 溶液酸性减弱, SO_2 的还原性也就减弱。实验结果显示 pH 为 0 时, HAsO_2 的一次结晶率最高, 达 53.85%, 故选择溶液 pH 为 0。

3.1.4. 溶液中砷浓度对 HAsO_2 一次结晶率的影响

在溶液温度 30°C 、pH0、反应时间 3 h 的条件下, 通入 SO_2 气体进行还原反应。浸出液原料分别蒸发浓缩到不同的砷浓度, 考察溶液砷浓度对 HAsO_2 一次结晶率的影响, 结果见图 5。

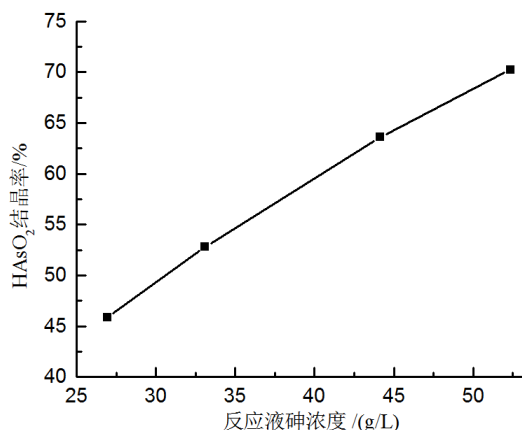


Figure 5. Effect of As^{5+} concentration in solution on primary crystallization rate of HAsO_2

图 5. 溶液中 As^{5+} 浓度对 HAsO_2 一次结晶率的影响

从图 5 可知, 反应液中五价砷的浓度越高, HAsO_2 的结晶率也就越高。因为体系中五价砷浓度越高, 还原生成的三价砷浓度就越高, 从而更易在酸性环境中形成 HAsO_2 饱和溶液, 形成晶核、析出 HAsO_2 晶体的机会就越大。但溶液的五价砷浓度越高, 反应液蒸发浓缩消耗的能量越大。综合考虑, 选取含砷反应液的五价砷浓度为 33.10 g/L 。

3.2. 结晶工艺

3.2.1. 温度对砷结晶率的影响

在溶液 pH 为 0、冷冻结晶 3 h 的条件下, 考察不同溶液温度对 HAsO_2 结晶的影响, 结果见图 6。

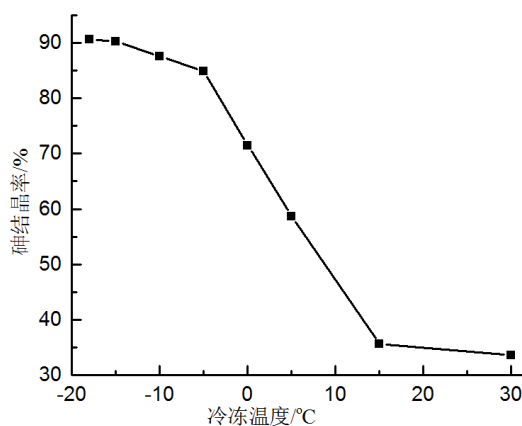


Figure 6. Effect of freezing temperature on arsenic crystallization rate

图 6. 冷冻温度对砷结晶率的影响

由图 6 可知, 砷的结晶率随溶液的温度升高而下降。在温度为 -20°C 到 -10°C 时, 砷的结晶率由 90.62% 降为 87.57%。溶液温度从 -15°C 升高到 15°C 时, 砷的结晶率下降幅度较大。超过 15°C 后, 砷的结晶率低于 40%。温度低时, HAsO_2 的溶解度降低, 易形成过饱和而析出 HAsO_2 晶体。综合考虑生产成本、砷结晶率等因素, 选择最佳结晶温度为 -15°C , 此时, 砷结晶率为 90.22%。

3.2.2. 冷冻结晶时间对砷结晶率的影响

在冷冻结晶温度为 -15°C 、溶液 pH 为 0 的条件下, 结晶时间对砷结晶率的影响如图 7 所示。

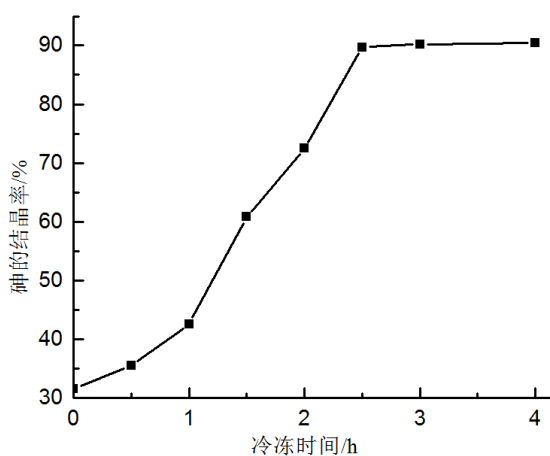


Figure 7. Effect of freezing time on arsenic crystallization rate

图 7. 冷冻时间对砷结晶率的影响

从图 7 可知, 随着冷冻时间的增加, 砷的结晶率显著升高。结晶时间达到 2.5 h 后, 砷的结晶率随时间增加而趋于稳定, 因为大部分 HAsO_2 已结晶析出, 相变反应基本达到平衡。考虑到晶体的生长稳定, 选择 3 h 为适宜的结晶时间。

3.2.3. 溶液 pH 对砷结晶率的影响

在冷冻结晶时间为 3 h、温度 -15°C 的条件下, 溶液不同酸度对砷结晶率的影响见图 8 所示。

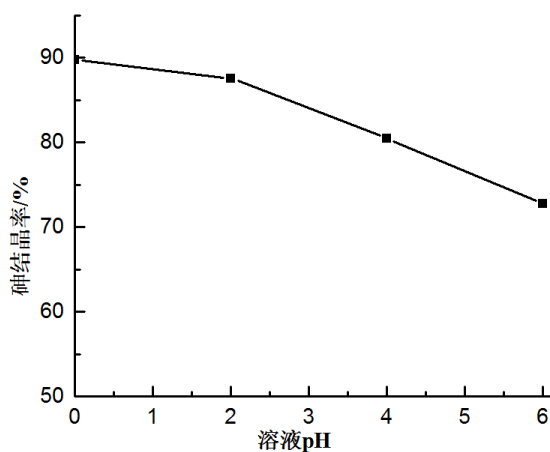


Figure 8. Effect of solution pH on arsenic crystallization rate

图 8. 溶液 pH 对砷结晶率的影响

从图 8 知, pH 值升高, 酸度减弱, 砷结晶率随之下降。由于 HAsO_2 的弱酸性特性, 当溶液酸性越强, HAsO_2 的溶解度就越小, 溶液越易达到饱和而析出 HAsO_2 晶体。考虑到酸性较强时, 体系中可能产生副产物, 影响晶体纯度, 而且溶液酸性强对生产设备要求高, 故选择适宜的溶液 pH 为 0。

4. 结论

1) 复合碱浸 - 氧化脱硫后的含砷溶液, 用 SO_2 作还原剂, HAsO_2 的结晶率与还原时间、还原温度、pH 值、溶液砷浓度有关, 而反应时间和温度是主要影响因素。适宜工艺条件为: 温度 30°C , 还原时间 3 h, 溶液 pH0, 反应液五价砷浓度为 33.10 g/L 。此时, HAsO_2 一次结晶率可达 53.85%。

2) 还原后的溶液进行冷冻结晶, 砷结晶率与结晶温度、时间和溶液 pH 值有关, 而温度和时间是主要影响因素。适宜冷冻结晶条件是: 温度 -15°C , 溶液 pH0, 冷冻时间 3 h。此时, 砷结晶率为 90.22%。

本研究采用降温结晶法不仅能回收砷, 而且结晶后的废液还可返回工艺过程循环利用, 有利于环保, 但与传统硫化砷渣处理工艺相比, 结晶率没有较大提高。采用复合法碱浸回收砷的工艺, 如何能得到高产率结晶, 仍需进一步研究。

基金项目

广西科技计划项目(桂科 AB16380304)。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 孟文杰, 施孟华, 李倩, 等. 硫化砷渣湿法制取三氧化二砷的处理技术现状[J]. 贵州化工, 2008, 33(5): 26-28.
- [3] 毕婷婷. 含砷废渣的资源化利用技术进展[J]. 环境科学导刊, 2009, 28(6): 76-78.
- [4] Palfy, P., Vircikova, E. and Molnar, L. (1999) Processing of Arsenic Waste by Precipitation and Solidification. *Waste Management*, 19, 55-59. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(99\)00014-8](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(99)00014-8)
- [5] 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, 24(4): 60-63.
- [6] Upadhyaya, G., Jackson, J., Clancy, T.M., et al. (2010) Simultaneous Removal of Nitrate and Arsenic from Drinking Water Sources Utilizing a Fixed-Bed Bioreactor System. *Water Research*, 44, 4958-69. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.037>
- [7] 黄卫东. 含砷硫化渣的综合利用研究[J]. 有色矿冶, 2009, 25(4): 53-56.
- [8] 陈白珍, 龚竹青. 硫酸铜结晶母液制备砷酸铜的工艺研究[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 2000, 31(4): 300-302.
- [9] 李岚, 燕开喜. 加压氧化浸出处理硫化砷渣[J]. 矿冶, 1998(4): 46-50.
- [10] 寇建军, 朱昌洛. 硫化砷矿合理利用的湿法氧化新工艺[J]. 矿产综合利用, 2001(3): 26-29.
- [11] 罗园. 含砷废水制备三氧化二砷新工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2008.
- [12] 苏念英, 谢元健, 黎铨海, 等. 复合浸出法从磷酸废砷渣中浸出砷的工艺研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(1): 58-61.
- [13] 李静. 磷酸废砷渣碱浸法制取三氧化二砷的工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 南宁: 广西大学, 2012.
- [14] 李志强. 次氯酸钠一步法从磷酸富砷渣中浸砷和还原冷冻结晶的工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 南宁: 广西大学, 2013.