

Study on Existence Speciation and Distribution Characteristics of Arsenic and Mercury in Smelting Dust

Rongsheng Xie^{1,2}, Tingting Xu³, Ni Yang^{1,2}, Lin Tian^{1,2*}

¹Kunming Metallurgical Research Institute, Kunming Yunnan

²State Key Laboratory of Pressure Hydrometallurgical Technology of Associated Nonferrous Metal Resources, Kunming Yunnan

³Zhonghua Vocational College, Yunnan University of Finance and Economics, Kunming Yunnan

Email: *307056448@qq.com

Received: Sep. 29th, 2019; accepted: Oct. 17th, 2019; published: Oct. 24th, 2019

Abstract

The existence speciation and distribution characteristics of arsenic and mercury in typical tin smelting dust were studied. The results showed that the heavy metal pollutants in the dust discharged by As and Sb smelting enterprises mainly included arsenic, mercury, cadmium and tin, among which arsenic dust was the main one in rotary kiln. The arsenic content of rotary kiln dust was as high as 48.00%, mercury content was 0.005%, furnace dust arsenic content was only 1.15%, mercury content was 0.0064%. The distribution of smoke and dust in rotary kiln showed that the dust in rotary kiln was coarse particle dust, the total amount of smoke dust larger than 10 μm accounts for 34.83%. And the smoke dust in electric furnace was mainly distributed in the range of small particle size; the total amount of particles less than 1 μm was 41.72%. The arsenic speciation in tin smelting dust was mainly As(III), and the mercury content was low, mainly in the form of elemental mercury and mercuric oxide.

Keywords

Smelting Dust, Arsenic, Mercury, Existence Speciation, Distribution Characteristics

砷锑烟尘砷汞赋存形态与分布特征研究

谢容生^{1,2}, 徐婷婷³, 杨妮^{1,2}, 田林^{1,2*}

¹昆明冶金研究院, 云南 昆明

²共伴生有色金属资源加压湿法冶金国家重点实验室, 云南 昆明

³云南财经大学中华职业学院, 云南 昆明

Email: *307056448@qq.com

*通讯作者。

文章引用: 谢容生, 徐婷婷, 杨妮, 田林. 砷锑烟尘砷汞赋存形态与分布特征研究[J]. 环境保护前沿, 2019, 9(5): 761-767. DOI: 10.12677/aep.2019.95100

摘要

以典型冶炼企业的砷铈烟尘为研究对象，对砷、汞的赋存形态和分布特性进行研究。结果表明，砷铈烟尘中的重金属污染物主要包括砷、汞、镉、铈等，其中回转窑工段以砷尘为主。回转窑烟尘的砷含量高达48.00%、汞含量为0.005%，电炉烟尘的砷含量仅1.15%、汞含量为0.0064%。烟尘的分布规律表明，回转窑烟尘为粗颗粒烟尘，粒径大于10 μm 的烟尘总量占34.83%，电炉烟尘主要集中分布小粒径范围内，1 μm 以下的颗粒总量41.72%。砷铈烟尘中砷形态表以As(III)为主，汞含量较低，主要以单质汞和氧化汞的形态存在。

关键词

砷铈烟尘，砷，汞，赋存形态，分布特征

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

砷铈烟尘是火法处理铅阳极泥的过程中产生的一种含砷高的烟尘，还含大量的铈、铅、镉等有色金属[1]。砷铈烟尘携带的砷含量较高，由此带来的大气污染和砷排放问题十分严重，已成为制约有色冶炼行业可持续发展的主要因素。对含砷物料处置不当，或在系统中循环累积，或转化成白砷产品，甚至直接堆存或排放，造成严重的安全与环境隐患，是导致我国砷污染事件频发的重要原因[2]。

砷是一种严重污染环境的剧毒物质，从砷铈烟尘中脱除砷并回收其他有色金属，是消除砷害，提高资源综合回收的有效途径。传统的挥发脱砷处理烟尘，砷以 As_2O_3 挥发，但产生的含砷烟气难以处理，造成严重的环境污染[3] [4] [5] [6]。国内冶炼厂处理高砷铈烟尘的传统工艺主要为反射炉还原挥发，但由于砷、铈物理化学性质相似，挥发的含砷烟尘中仍含有20%~50%作用的铈，烟气中特征物浓度居高不下，难以解决砷污染问题[7] [8]。此外，开发除砷的技术理论研究越来越受到重视[9] [10] [11]，但现有报道尚未对砷、铈的赋存形态及分布特征有实质性研究结论。

基于目前的研究现状，本论文开展对砷铈烟尘重点污染物砷和汞的分布特征和存在形态研究，明确砷铈烟尘的主要污染物，是解决冶炼系统砷汞去除特性、改善砷汞污染的重要理论，研究结果对我国有色金属行业发展的提供理论基础，也为改善环境质量，维护公众健康权益，促进经济、社会和环境的协调发展，具有重要的现实意义。

2. 原料与方法

2.1. 试验样品

本文以云南省某典型冶炼企业的传统的砷铈烟尘为研究对象，烟尘通过除尘器捕集，采集的试验样品取自电炉还原熔炼除尘系统和回转窑焙烧除尘系统。调查采样过程中，原料成分性质相同，冶炼工况稳定。

2.2. 分析方法

待测的烟尘样品在 65℃下干燥 12 h，其粒度分布采用激光粒度分析仪(型号：MS2000，英国马尔文公司)和振动筛分机(型号：SPB-200，柳州探矿机械厂)进行测定。采用电感耦合等离子体－原子发射光谱(ICP-AES，ICAP 6300，美国热电公司)检测分析烟尘样品主要元素的含量[12]。

3. 结果与讨论

3.1. 烟尘的重金属种类

为了研究冶炼企业所排砷锑烟尘中的重金属成分，并对其重点工段的污染源烟尘进行监测分析，研究所排烟尘的重金属成分。经对电炉还原工艺和回转窑工艺的除尘器烟尘进行采样监测，分析了烟尘中砷、汞、镉、锑重金属污染物的浓度，监测数据见表 1。

Table 1. Heavy metal concentration of key pollution source in precipitator outlet/(%)
表 1. 主要砷锑烟尘的重金属浓度

取样点位	Sn	Cd	As	Hg
回转窑烟尘	8.65	5.73	46.92	0.005
电炉烟尘	48.00	1.20	1.15	0.0064

对检测数据进行分析表明：各烟尘中均有砷、汞、镉、锑等重金属污染物，但其含量各有不同。其中回转窑工段以砷尘为主，电炉工段以锑尘为主，回转窑烟尘和电炉还原烟尘的砷含量分别达到 48.00%、6.95%、1.15%，汞含量分别达到 0.005%、0.0055%、0.0064%。

3.2. 烟尘粒径分布

实际工艺中，为了分离烟尘中的砷和锑，在烟气约 310℃以上时采用电除尘回收锑尘，在温度低于 100℃时采用袋式除尘回收砷尘，以利于砷、锑分离。根据湿式电除尘和布袋除尘捕集烟尘的粒径范围有明显的区别。因此，本论文为研究冶炼企业砷锑烟尘粒径分布规律，整理了相关粒径检测数据进行研究分析。

采用激光粒度分析以对三个样品的粒径进行分析，其累积分布率见图 1。可以看出，不同冶炼工段下烟尘都符合累积质量分数先增大再减少的趋势，但不同工段下的烟尘粒径大小差异很大，电炉烟尘的粒径最小，同一粒径范围下的烟尘，电炉烟尘累积质量分数 > 回转窑烟尘累积质量分数。研究表明，粒径小于 5 μm 的颗粒能被吸入人体肺部深处，从而影响人体健康。因此，烟尘的粒径分布特征是作为判断砷锑烟尘是否进行高效回收和深度处理的必要依据。

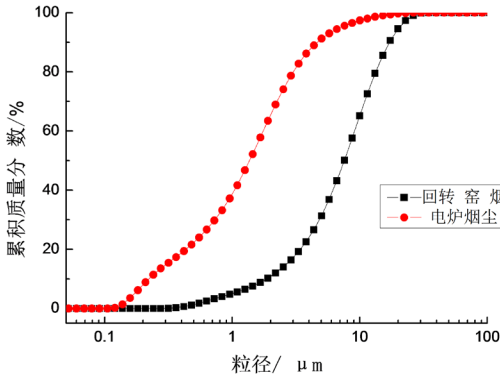


Figure 1. Cumulative distribution rates of particle size of flue dust
图 1. 烟尘粒径累积分布率

为进一步验证工业实际工况，采用振动筛分机对烟尘颗粒的表观粒度分布进行分析，其粒径分布统计见表 2。回转窑烟尘粒径主要分布在 1~3 μm 、3~5 μm 、5~7 μm 、7~10 μm 的粒径范围内，其分布率分别为 10.77%、14.95%、19.01%和 30.37%。回转窑烟尘表现为粗颗粒烟尘， $\geq 10 \mu\text{m}$ 的烟尘总量为 34.83%。电炉烟尘粒径主要集中分布在 $<0.5 \mu\text{m}$ 、0.5~1 μm 、1~3 μm 、3~5 μm 的粒径范围内，其分布率分别为 24.03%、17.69%、37.04%和 12.50%。电炉烟尘表现为细颗粒，3 μm 内的颗粒总量 78.76%，1 μm 以下的颗粒总量 41.72%。

Table 2. Statistical table of different particle size of dust
表 2. 烟尘粒径分布统计表

烟尘类型	各粒径范围内的烟尘体积分数(%)							
	<0.5 μm	0.5~1 μm	1~3 μm	3~5 μm	5~7 μm	7~10 μm	10~20 μm	>20 μm
回转窑烟尘	1.75	3.84	10.77	14.95	14.85	19.01	30.37	4.46
电炉烟尘	24.03	17.69	37.04	12.50	2.39	3.74	2.32	0.29

3.3. 烟尘砷汞的分布特征

烟尘的粒径直接决定其逸散难易程度，采用振动筛分机将烟尘颗粒进行分级处理，按环保 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 的划分标准将烟尘分级为 $\geq 10 \mu\text{m}$ 、2.5~10 μm 、1~2.5 μm 、 $\leq 1 \mu\text{m}$ 。回转窑烟尘和电炉烟尘的重金属含量分布表分别见表 3、表 4，锑富集在粗颗粒。烟尘分级处理后，砷含量随粒径增大而减小，锑含量随粒径增大而增大，汞的含量随粒径变化的影响不明显。粒径 $>10 \mu\text{m}$ 回转窑烟尘烟尘占 34.83%，锑含量增大至 18.90%；砷主要富集在细颗粒， PM_{10} 的砷含量明显增大。电炉烟尘主要富含锑，粗颗粒的砷含量显著降低，分离出 $\text{PM}_{2.5}$ 后实现粗粒中砷的去除，有利于锑的回收。

Table 3. Statistical table of different heavy metals of rotary-kiln dust
表 3. 回转窑烟尘重金属含量分布表

类别	粒径/ μm	质量分数/%	As/%	Hg/%	Sb/%
1	≥ 10	34.83	35.20	0.0052	18.90
2	2.5~0	51.20	47.10	0.0053	7.34
3	1~.5	8.38	50.23	0.0050	4.38
4	≤ 1	5.59	53.12	0.0047	2.37
合计	/	100			

Table 4. Statistical table of different heavy metals of furnace dust
表 4. 电炉烟尘重金属含量分布表

类别	粒径/ μm	质量分数/%	As/%	Hg/%	Sn/%
1	≥ 10	2.61	0.67	0.0052	58.9
2	2.5~10	23.27	0.92	0.0053	52.3
3	1~2.5	32.4	1.03	0.0050	49.31
4	≤ 1	41.72	1.26	0.0047	43.07
合计	/	100			

3.4. 烟尘砷汞的形态研究

XPS 对重金属的价态监测有优良的灵敏度，能分析颗粒表面约 10 nm 深度的重金属赋存形态。对三种烟尘样品进行 XPS 扫描，分析其颗粒表面砷和汞的定性分析，砷的 XPS 精细扫描的拟合结果见图 2。由于汞含量太低，难以通过 XPS 图谱的峰值进行分析，其价态分析结果见表 5。

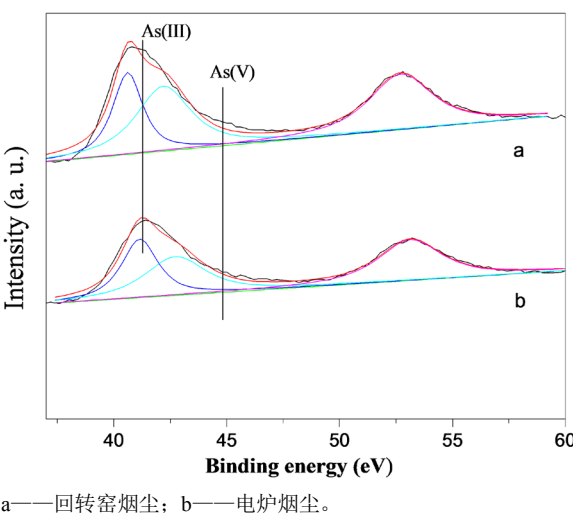


Figure 2. XPS spectra of smelting dust
图 2. 冶炼烟尘 XPS 图谱

由图 2 可知，As 3d 的谱峰对应的 XPS 结合能较高，属于复杂 As 配合物中的 As-O 键。三个样品中砷的谱峰变化不大，表明其物相组成无明显变化，均为砷的氧化态。烟尘中汞主要以单质和化合物存在，单质汞含量共占 45.9%；汞的化合物主要为氧化汞，占 49.5%，还检测到少量氯化汞。

Table 5. XPS analyze of mercury
表 5. 汞的 XPS 分析

元素峰	化合物	结合能/eV	百分率/%
Hg4f _{7/2}	HgCl ₂	101.400	4.60
Hg4f _{5/2}	Hg ⁰	104.000	45.90
Hg4f _{5/2}	HgO	104.800	49.50

3.5. SEM 分析

对烟尘分级处理后，采用 XL30 型环境扫描电镜对各烟尘进行分析，SEM 图谱见图 3，作为冶炼烟尘，其自然颗粒很细，胶结和相互嵌布很密。对烟尘样品对比分析表明，细烟尘和粗烟尘在微观结构有明显的不同，大颗粒表面粘结的微粒脱落，晶粒均匀，与其成分相关，符合砷汞赋存形态的特征。

4. 结论

1) 冶炼企业排放砷锑烟尘中的重金属污染物主要包括砷、汞、镉、梯等，其中回转窑工段以砷尘为主，回转窑烟尘和电炉还原烟尘的砷含量分别达到 48.00%、1.15%，汞含量分别达到 0.005%、0.0064%。

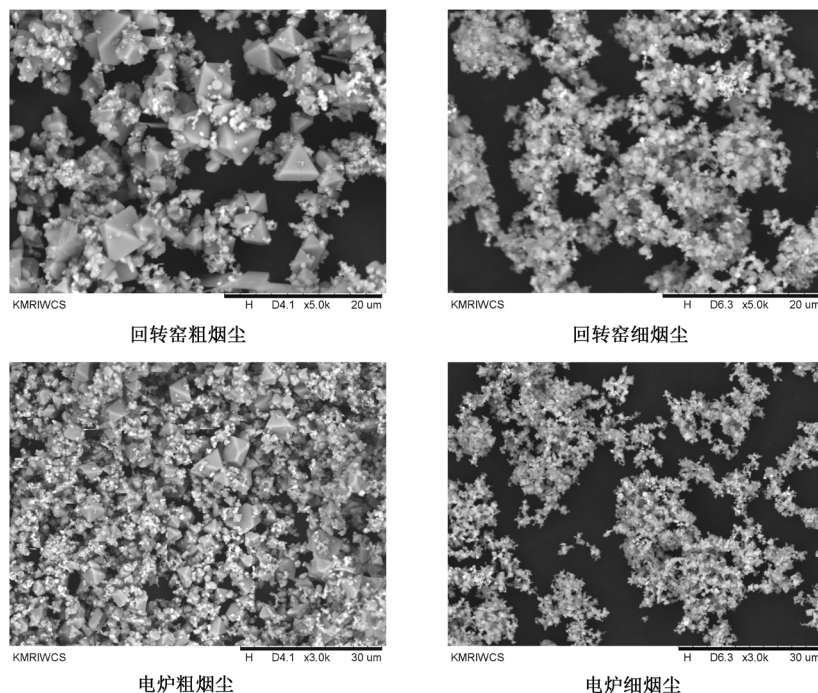


Figure 3. SEM morphologies of dust

图 3. 不同烟尘的扫描电镜形貌

2) 烟尘的分布规律表明, 回转窑烟尘表现为粗颗粒烟尘, 粒径大于 $10\ \mu\text{m}$ 的烟尘总量占 34.83%, 电炉烟尘主要集中分布小粒径范围内, $1\ \mu\text{m}$ 以下的颗粒总量 41.72%。

3) 砷锑烟尘中砷形态表现为 As(III) 为主, 汞的含量较低, 主要以单质汞和氧化汞的形态存在。

基金项目

云南省科技计划项目(2018FD137); 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室开放课题(CNMRCUKF1804)。

参考文献

- [1] 谢容生, 朱永强, 王少龙, 等. 一种砷锑烟尘中砷、锑高效综合利用的方法[P]. ZL201710511994.7, 中国专利, 2019.
- [2] Bowell, R.J. (1994) Sulphide Oxidation and Arsenic Speciation in Tropical Soils. *Environmental Geochemistry & Health*, **16**, 84. <https://doi.org/10.1007/BF00209833>
- [3] 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.
- [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.
- [5] 曲胜利, 董准勤. 干法收砷工艺的应用实践[J]. 中国有色冶金, 2010, 15(4): 37-40.
- [6] Meawad, A.S., Bojinova, D.Y. and Pelovski, Y.G. (2010) An Overview of Metals Recovery from Thermal Power Plant Solid Wastes. *Waste Management*, **30**, 2548-2559. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.07.010>
- [7] 杨绍利. 冶金概论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [8] 段学臣. 高砷锑烟尘中砷锑的回收[J]. 中南矿冶学院学报, 1991(2): 149-155.
- [9] Amer, A.M. (2003) Processing of Copper Anodic-Slimes for Extraction of Valuable Metals. *Waste Management*, **23**, 763-770. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00066-7](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00066-7)
- [10] Chen, Y., Liao, T., Li, G., et al. (2012) Recovery of Bismuth and Arsenic from Copper Smelter Flue Dusts after Cop-

-
- per and Zinc Extraction. *Minerals Engineering*, **39**, 23-28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.06.008>
- [11] Morales, A., Cruells, M., Roca, A., *et al.* (2010) Treatment of Copper Flash Smelter Flue Dusts for Copper and Zinc Extraction and Arsenic Stabilization. *Hydrometallurgy*, **105**, 148-154. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.09.001>
- [12] 郭玉文, 蒲丽梅, 乔玮, 等. ICP-AES 在分析飞灰中重金属化学形态上的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(8): 1540-1542.