

文章编号:1674-9669(2022)02-0022-09 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2022.02.004

引文格式:刘子翔,梁佳昀,孙京博,等.铁热还原法处理钙砷渣及金属砷的制备工艺[J].有色金属科学与工程, 2022,13(2):22-30.

铁热还原法处理钙砷渣及金属砷的制备工艺

刘子翔, 梁佳昀, 孙京博, 龚傲, 田磊*

(江西理工大学绿色冶金与过程强化研究所,江西 赣州 341000)

摘 要:在资源与环境的双重压力下,如何解决有色冶金行业产生的冶炼钙砷渣无害化和资源化问题,成为彻底消除“砷害”的关键所在,对于整个冶金工业具有非常重要的意义。采用铁热还原短流程直接还原钙砷渣,砷以砷单质的形式得以回收。结果表明,在还原温度为 1 050 ℃,还原时间为 30 min,铁配入系数为 1.5 的工艺条件下,可以得到比较理想的脱砷效果,砷还原率可达到 96.56%。所得产物和还原后渣经 XRD 仪、扫描电镜和能谱仪分析,生成物为单质砷,纯度达到 99%,反应后渣中主要成分为 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 和 CaO 。

关键词:钙砷渣;砷;铁热还原;热力学分析

中图分类号:TF111.13;TG146 **文献标志码:**A

Preparation of metal arsenic from calcium arsenic slag by ferrothermal reduction

LIU Zixiang, LIANG Jiayun, SUN Jingbo, GONG Ao, TIAN Lei*

(Institute of Green Metallurgy and Process Intensification, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Under the dual pressure of resources and the environment, how to deal with the issues of harmlessness and utilization of metallurgical calcium arsenic slag produced by the nonferrous metallurgical industry has become the key to eliminating "arsenic damage" thoroughly, which has great significance to the whole metallurgical industry. In this paper, calcium arsenic slag was directly reduced by a short process of iron reduction, and arsenic was recovered in the form of arsenic. The results showed that under the conditions of a reduction temperature of 1050 ℃, holding time of 30 min, and iron blending coefficient of 1.5, the ideal arsenic removal effect could be obtained, and the reduction rate of arsenic could reach 96.56%. The product and reduced slag were analyzed by XRD and SEM-EDS. The reduction products were elemental arsenic with a purity of approximately 99%, and the main components of the slag were $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and CaO .

Keywords: calcium arsenic slag; arsenic; iron reduction; thermodynamic analysis

0 引 言

砷(As)元素广泛存在于自然界,已发现数百种

的 As 矿物^[1]。As 与其化合物被广泛应用于制备农药、除草剂、杀虫剂和多种合金材料。As 的毒性极强,且具有致癌作用^[2-3]。我国有三百余万人面临 As 中毒的威胁,属于地方性 As 中毒危害最严重的国家之一,

收稿日期:2021-08-17;修回日期:2021-09-06

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2019YFC1907405);国家自然科学基金资助项目(52064021, 51804136, 52074136);中国博士后科学基金资助项目(2019T120625, 2019M652276);江西省主要学科学术与技术带头人—青年人才培养计划(20204BCJL23031);江西省杰出青年科学基金(20202ACB213002);江西理工大学清江青年英才支持计划资助(JXUSTQJB2020004);江西省博士后科研项目择优资助(2019KY09)

通信作者:田磊(1985—),男,博士,副教授,主要从事湿法冶金、复杂多金属固废资源循环利用。E-mail: tianleijx@163.com

As 对环境的危害是不可逆的^[4-5]。我国矿产资源采冶活动引起的砷害事件常见报道,在部分有色金属的开发和冶炼过程中,As 作为伴生金属常以砷化物的形式排出^[6-8],因此砷的无害化处置极为迫切。

在工业上处理含砷废水一般采用操作相对简单的钙盐沉砷法,该方法是将溶液中的砷转化为钙砷渣沉淀脱除,但最终获得的钙砷渣不稳定,毒性很大,仍需进一步处理。目前,对于含砷废渣的处理也有许多研究^[9]。TWIDWELL 等对含砷渣进行玻璃固化,并且通过实验证明可使其长期稳定保存^[10]。赵宇文等研究表明,砷在玻璃化过程中由 As(Ⅲ)转变为 As(V),且玻璃固化反应后固体中的 As(Ⅲ)与 As(V)摩尔比为 3:7,砷在玻璃固化体中主要以 As(V)的形式存在;SEM 和 XRD 结果表明,高温过程的熔融反应导致形成非晶态玻璃固化体,砷被包裹在玻璃结构中,并形成玻璃结构^[11]。胡菁菁等研究硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃和硅酸盐玻璃对含砷渣的高温玻璃固化效果。结果表明,上述 3 种玻璃对砷渣中的砷都具有良好的固化效果,但是快速冶炼中难以避免未完全反应的毒砂进入渣中,毒砂经历熔炼所形成的氧化砷和砷酸盐可能来不及转变为稳定的砷硅酸盐,因此,仍然会导致严重的砷污染^[12]。柴立元等研究 CaO 对钠铁硼磷玻璃体系结构及固砷效果的影响。研究表明,CaO 的加入破坏了钠铁硼磷玻璃同砷体系中 Q² 桥氧结构,导致玻璃网格化程度降低,使得玻璃结构加强。对玻璃固砷体进行密度分析,CaO 进入玻璃固砷体的网络结构中,使得磷酸盐结构解聚,通过对非桥氧结构产生集聚作用且形成 Ca-O-As、Ca-O-P 等化学键,增强玻璃固砷体系的结构^[13]。农泽喜等研究含砷冶炼废渣高温烧结过程砷的迁移特性,对含砷渣(如钙砷渣、铁砷渣等)进行高温煅烧。实验研究结果表明,煅烧温度越高,煅烧后的砷渣中砷的溶解度越低。当温度达到 1 200 ℃时,砷的浸出率仅有 0.002 mg/L,砷浸出的降低率达到 99.65%;当烧结时间达到 45 min 时,砷的浸出浓度降低率可以达到 99.42%。近年来智利的铜冶炼厂在处理砷钙渣时采用了火法稳定化法,并取得良好的效果^[14]。刘政等处理高砷钴矿火法富集过程中产生的含砷废渣时采用高温稳定化方法,取得了满意的结果^[15]。张洁将 SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaO 这 4 种组分掺入含砷废渣中,进行 400~1 300 ℃高温烧结处理,研究烧结后烧结体中砷的稳定化程度。结果表明,SiO₂ 和 Al₂O₃ 对砷的稳定作用不明显,MgO 对砷有一定的稳定作用,CaO 对砷的稳定作用最明显。CaO 对含砷废渣烧结体中砷的挥发和浸出有极大的抑制作用,1 000 ℃高温烧结条件下,砷的稳定化程度达

到最大值 95.14 %,浸出结果表明,砷的浸出量仅为 0.85 μg/L^[16]。

虽然固化处理含砷废渣可取得良好效果,但存在固化后的堆存问题,使得经济成本上升,而且长时间堆存也存在砷二次流入环境的风险,此外,砷在医药、半导体材料、合金材料等领域有重要用途,因此有学者开展砷的脱除研究,对砷进行回收利用,以求实现治理环境和资源循环利用的双重目的。曹晓恩等提出铁钒渣预氧化—煤基直接还原脱砷工艺,并按照该工艺进行脱砷热力学分析,最终脱砷率达到 78.34%。预氧化铁钒渣外配 15%煤粉制成含碳球团,在弱还原升温阶段(25~1 075 ℃),砷总挥发率为 45.90%;在还原温度 1 075 ℃,外配 10%煤粉、还原温度 30 min 条件下,砷挥发率达到 68.2%;调整碱度并适当提高温度后,最优脱砷率提高到 78.34%^[17]。万新宇等研究含砷铜渣在 N₂-CO 气氛中还原焙烧脱砷工艺的效果。实验结果表明,若还原温度在 600~1 200 ℃之间,调整 N₂ 与 CO 比例到合适的比例,不仅可以实现砷酸盐的还原,而且还能抑制铁橄榄石和磁铁矿的还原,达到砷以气态化合物形式挥发而铁仍以氧化物形式存在于渣中的目的。最优工艺条件为,还原温度为 1 100 ℃、还原时间为 60 min,CO 浓度为 2.5%,铜渣中砷残留为 0.044%,脱砷率可以达到 70.71%^[18]。砷在脱除后多以白砷等砷化合物形式进行回收,而白砷等化合物毒性很大,若能将砷化物转化为无毒无害的单质砷,则实现了砷的无害化处理和资源化再利用。

本文以河南某铜业公司产生的钙砷渣为原料,探索铁热还原处理钙砷渣制备无毒无害单质砷的可行性,深入研究还原温度、铁砷比和还原时间等因素对钙砷渣还原的影响,初步实现铁热还原钙砷渣制备单质砷新工艺,对于合理、高效利用我国的砷资源及保护环境具有典型的代表性,对冶炼过程中砷的资源化回收有重大的研究意义。

1 原料与实验步骤

1.1 钙砷渣

钙砷渣主要化学成分分析结果见表 1,X 射线衍射(XRD)分析如图 1 所示。

表 1 钙砷渣主要化学成分

Table 1 Main components of calcium arsenate slag

单位:质量分数, %

成分	Ca	As	O	其他
含量	19.81	31.43	38.41	10.35

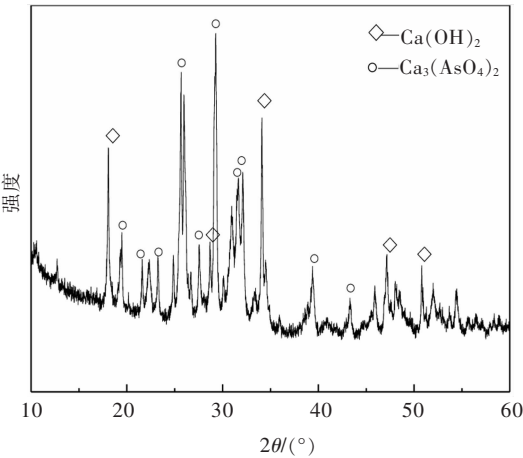


图 1 钙砷渣的 X-射线衍射谱
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of calcium arsenic slag

由表1 结果可知，钙砷渣主要含有 Ca、As、O

元素。由图 1 结果可知，钙砷渣主要物相为 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。进一步由 SEM-EDS 分析如图 2 所示。

由图 2 结果可知，钙砷渣主要以小颗粒形式存在，并且钙砷渣纯度较高，无其他杂质。

1.2 实验流程

钙砷渣铁热还原实验在高温管式气氛炉中进行，最高温度可达到 1 200 ℃，加热管为耐高温的石英管，炉体结构如图 3 所示。

首先，将铁粉和钙砷渣球磨并充分混匀后放入石英管中部，安装好管式气氛炉；设定运行程序，通入氩气，将石英管中的空气排空并逐渐升温，当升温至设定温度时开始计时，在反应过程中保持炉内氩气流量和反应温度恒定，同时保证石英管反应过程密闭以免产生泄露，并用碱液吸收尾气以免污染空气。反应结束，待炉内温度冷却后将反应物取出，进行 XRD、ICP、SEM、EDS 分析。

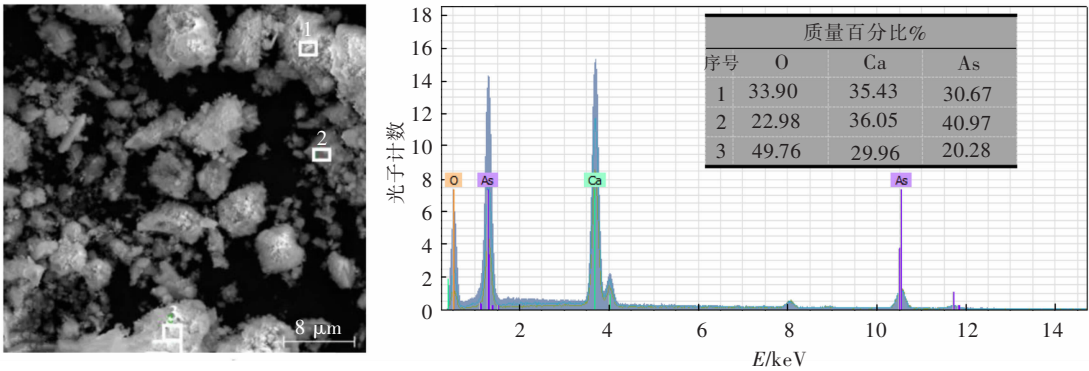
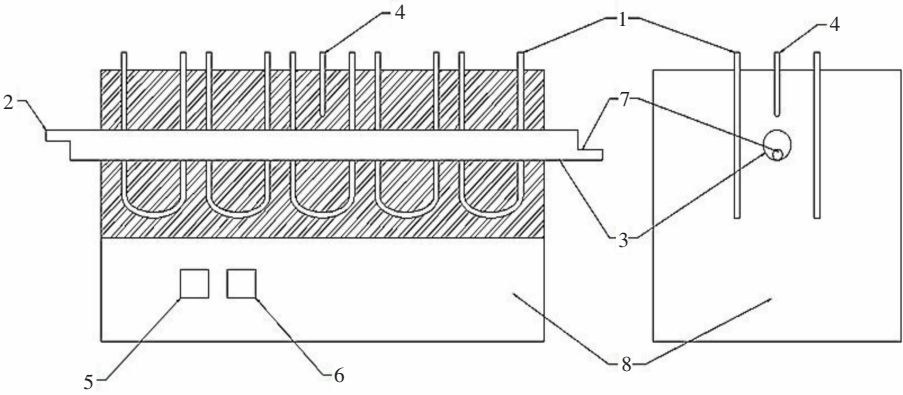


图 2 钙砷渣的 SEM 及区域 EDS 图谱
Fig. 2 SEM-EDS spectrum of calcium arsenic slag



1.电阻丝;2.出气口;3.刚玉管;4.热电偶;5.电流表;6.电压表;7.进气口;8.炉体。

图 3 高温气氛管式炉

Fig. 3 Tubular furnace with a high-temperature atmosphere

1.3 砷还原率计算公式

铁热还原实验中，将钙砷渣及还原后渣溶解，通

过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测得稀释后溶液中 As 离子的浓度，公式如下：

$$\eta = \frac{M_1 \times X_1}{M_2 \times X_2} \times 100\%$$

其中: η 为 As 的还原率,%; M_1 为还原后渣的质量,g; X_1 为还原后渣中 As 的含量,%; M_2 为钙砷渣的质量,g; X_2 为钙砷渣中 As 的含量,%。

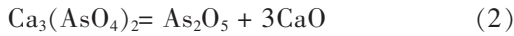
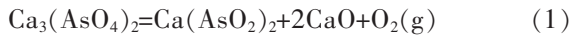
2 结果与讨论

2.1 钙砷渣铁热还原过程热力学分析

首先对钙砷渣铁热还原过程进行热力学研究,此过程分为铁热还原过程和金属砷蒸气冷凝两个过程。

2.1.1 铁热还原过程

1) $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 稳定性的判断。进行铁热还原前,首先判断 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 是否会发生分解,可能发生的分解反应为:



上述反应的 $\Delta G-T$ 曲线见图 4。

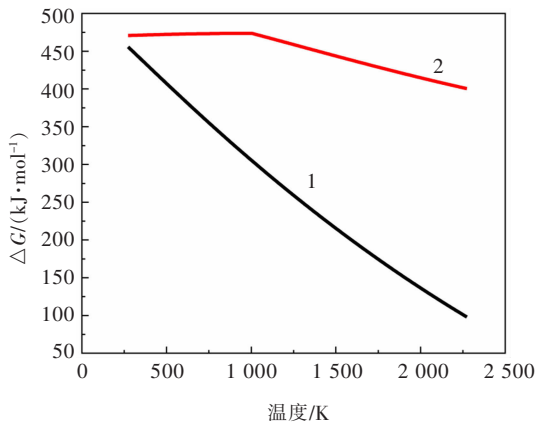
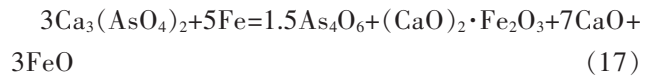
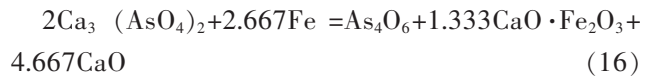
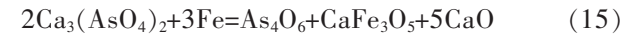
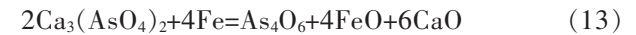
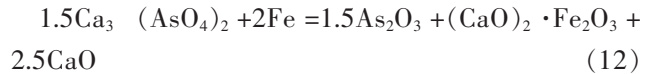
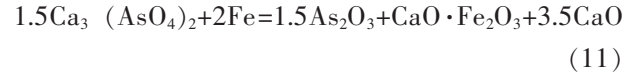
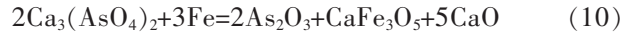
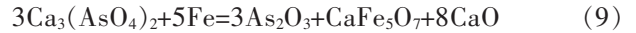
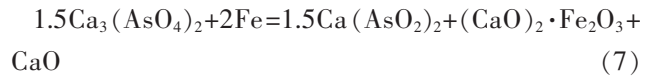
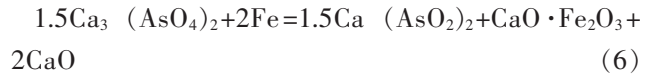
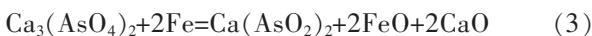


图 4 反应式(1)和反应式(2)的 $\Delta G-T$ 图谱

Fig. 4 $\Delta G-T$ diagrams of the reaction formulas (1) and (2)

由图 4 可知,在常压下 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 十分稳定,分解生成 $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ 或 As_2O_5 所需温度均超过 2 500 K,因此可以判断 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 在常温下不会发生自分解。

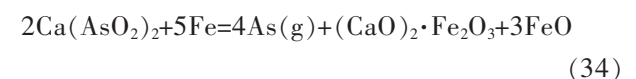
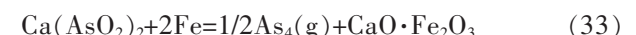
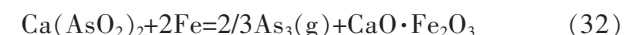
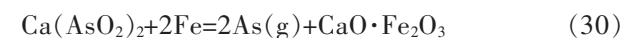
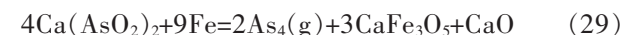
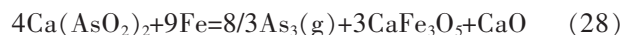
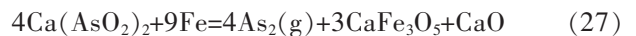
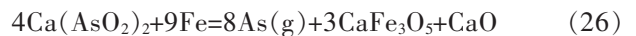
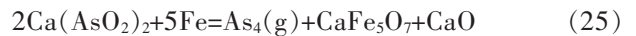
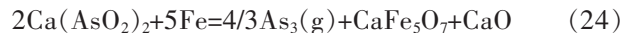
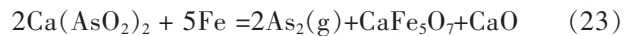
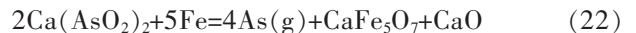
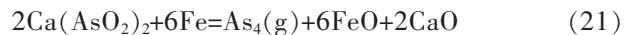
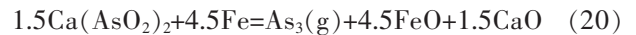
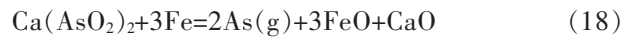
2) $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 铁热还原第一阶段。 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 进行铁热还原后,以 $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ 、 As_2O_3 、 As_4O_6 这 3 种存在形式存在,可能发生的反应有:

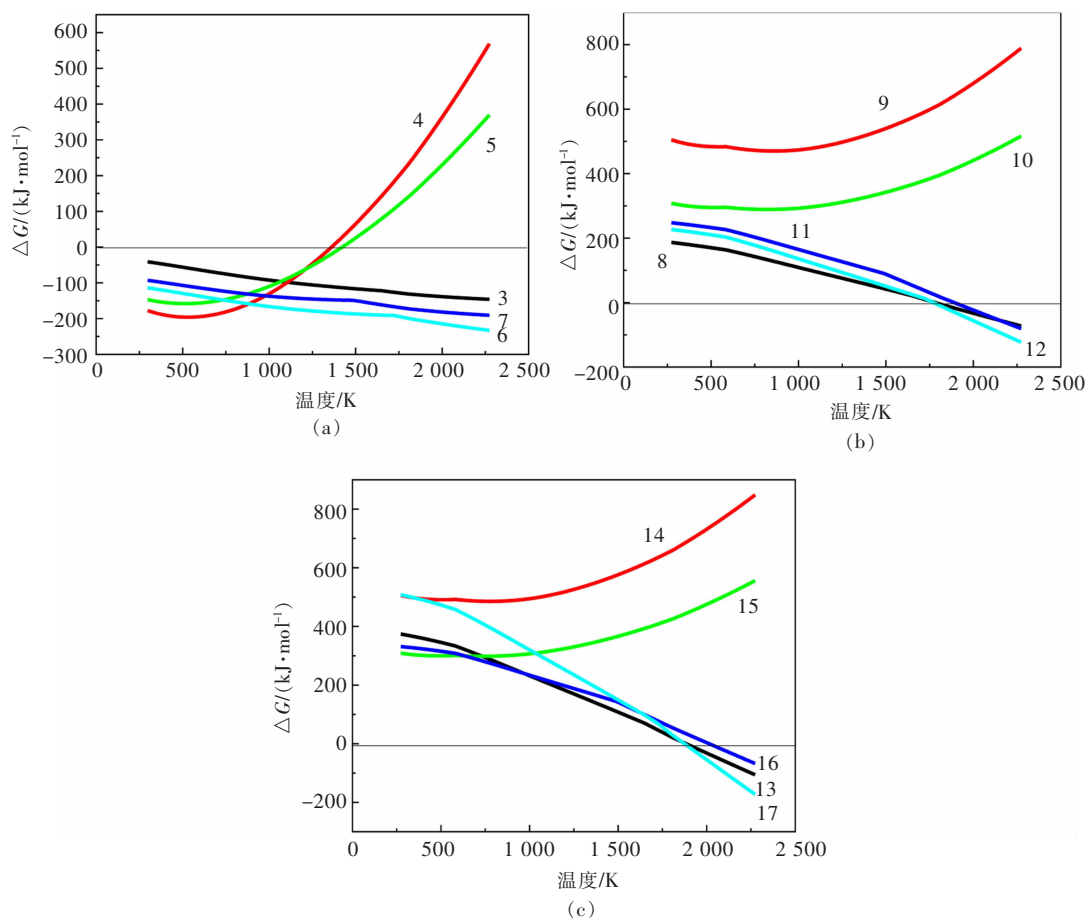
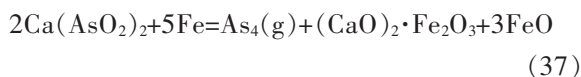
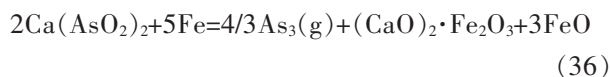
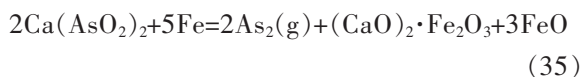


反应式(3)一式(17)在常压下的 $\Delta G-T$ 曲线见图 5。

由图 5 可知, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 直接反应生成 As_2O_3 或 As_4O_6 所需温度均在 1 750 K 以上,而 $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ 的生成很容易发生。因此,可判断 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 铁热还原的第一阶段生成物为 $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ 。

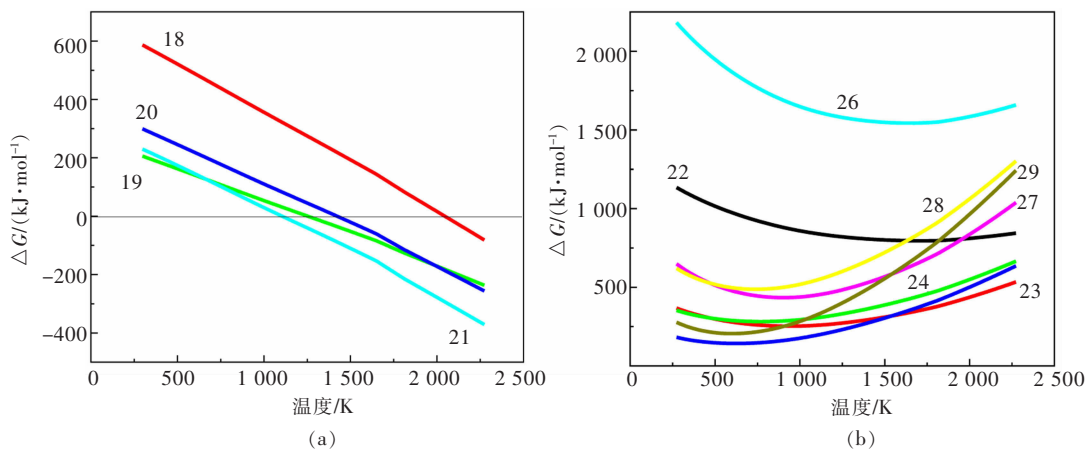
3) $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 铁热还原第二阶段。 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 铁热还原第二阶段即 $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ 的热还原过程,此过程可能发生的反应为:

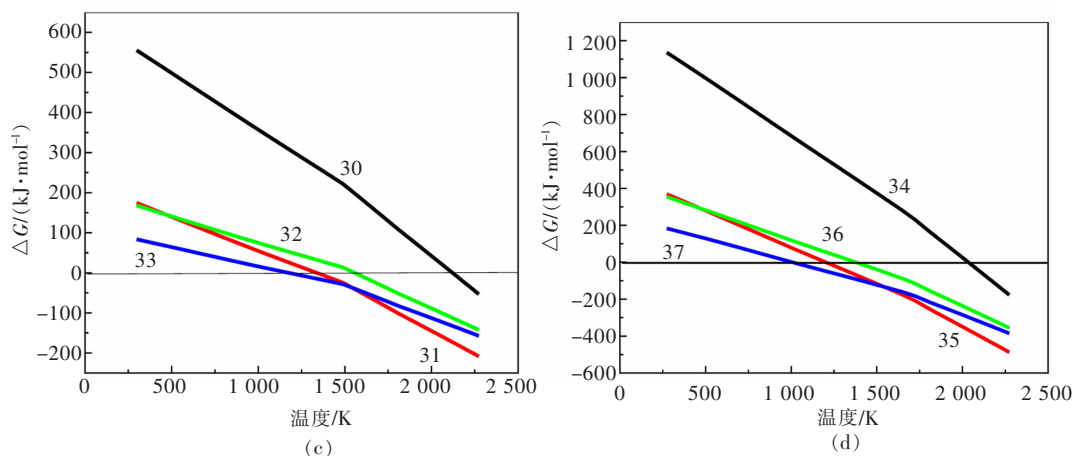


图 5 反应式(3)一式(17)的 $\Delta G-T$ 图谱Fig. 5 $\Delta G-T$ diagrams of the reaction formulas (3)—(17)

反应式(18)一式(37)在常压下的 $\Delta G-T$ 曲线见图6。

由图6可知,在273~2 273 K温度范围内, $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ 还原得到 CaFe_5O_7 和 CaFe_3O_5 的 ΔG 始终大于零,并且随着温度升高,其 ΔG 继续增大,反应无法进行。常压下 $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ 还原得到单质砷以 As_4 形式存在时所需温度最低,肖若珀也指出砷蒸气很少以 As 蒸气及 As_2 蒸气形态存在,随着温度升高, As 及 As_2 的含量才会逐步增长,温度较低时,蒸气中的砷分子主要以 As_4 形式存在,由此我们可以判断形成的



图 6 反应式(18)一式(37)的 $\Delta G-T$ 图谱Fig. 6 $\Delta G-T$ diagrams of the reaction formulas (18)–(37)

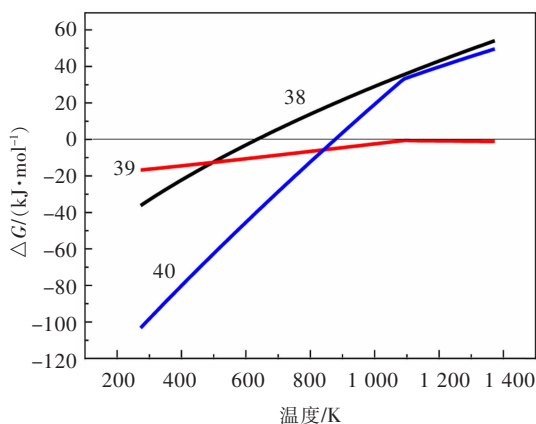
单质砷是以 As_4 形式存在^[19]。比较式(21)、式(33)、式(37)可知,在常压下发生反应的初始温度分别为 1 100 K、1 173 K、1 005 K,因此可以推断反应后 Fe 主要是以 $(\text{CaO})_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的形式存在。

2.1.2 金属砷蒸气冷凝过程

砷蒸气可先冷凝成液态砷后再冷凝成固态砷,也可从气态砷直接冷凝成固态砷,可能发生的反应有:



反应式(38)一式(40)在常压下的 $\Delta G-T$ 曲线见图7。

图 7 反应式(38)一式(40)的 $\Delta G-T$ 图谱Fig. 7 $\Delta G-T$ diagram of the reaction formulas (38)–(40)

由图 7 可知,砷蒸气直接冷凝成固态砷的初始温度为 878 K,而潘崇发研究认为在常压下最适宜的冷凝温度时 573~593 K,最高不能超过 623 K,因此可以推断出冷凝过程是砷蒸气先冷凝成液态砷,而后再冷凝成固态砷^[20]。

2.2 工艺条件对钙砷渣铁热还原过程的影响

2.2.1 还原温度对砷还原率的影响

由热力学分析可知,砷还原最低温度约在 1 023 K,但经实验探索后需在 1 273 K 以上才能有较好的还原效果。因此实验将探究在 1 173~1 373 K 温度范围内,还原温度对砷脱除率的影响。实验条件为:铁配入系数(铁和砷酸钙摩尔比)为 1.5,还原时间 30 min。实验结果见图 8。

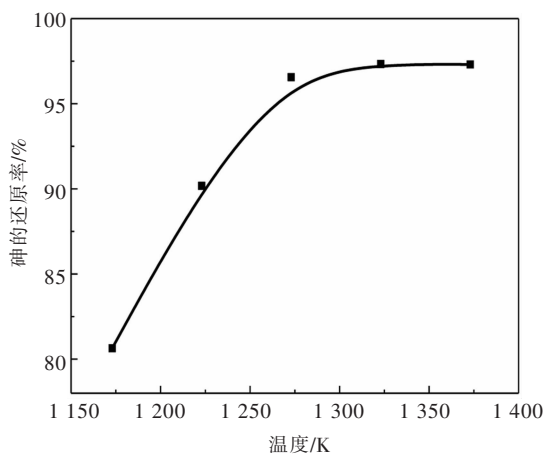


图 8 还原温度对砷还原率的影响

Fig. 8 Effect of reduction temperature on the arsenic reduction ratio

由图 8 可见,在本实验条件下,随着还原温度由 1 173 K 升高至 1 273 K,砷还原率由 80.64%增至 96.56%;随着温度进一步提升,砷还原率略有上升并趋于平稳。由此可得,还原温度取 1 273 K 为宜。

2.2.2 铁配入系数对砷还原率的影响

基于 2.2.1 节的实验结果,在 0.7~1.5 范围内,考察了铁配入系数对砷还原率的影响。实验条件为:还

原温度为 1 273 K, 还原时间为 60 min。实验结果见图 9。

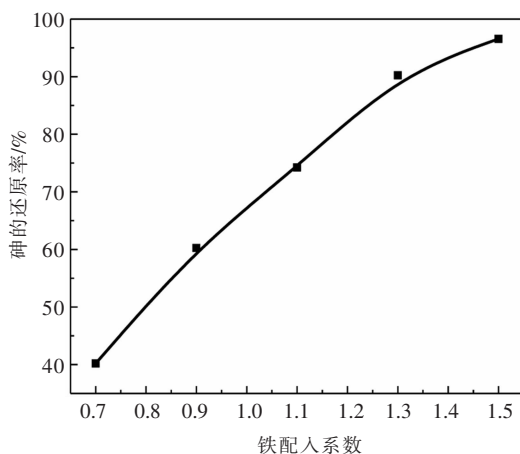


图 9 铁配入系数对砷还原率的影响

Fig. 9 Effect of the iron addition coefficient on the arsenic reduction ratio

由图 9 可知,在该实验条件下,随铁配入系数由 0.7 升至 1.5,砷还原率从 40.21% 升至 96.56%,由此可知,过量的铁可以使得反应 $2\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 + 7\text{Fe} = 4\text{As}(\text{g}) + 3(\text{CaO})_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ 向正向发生,但考虑经济成本,配铁量也不能太大,故铁配入系数取 1.5 为宜。

2.2.3 还原时间对砷还原率的影响

基于 2.2.2 节的实验结果,在还原温度为 1 273 K,铁配入系数为 1.5 的实验条件下,在 30~120 min 范围内,考察了还原时间对砷还原率的影响。实验结果见图 10。

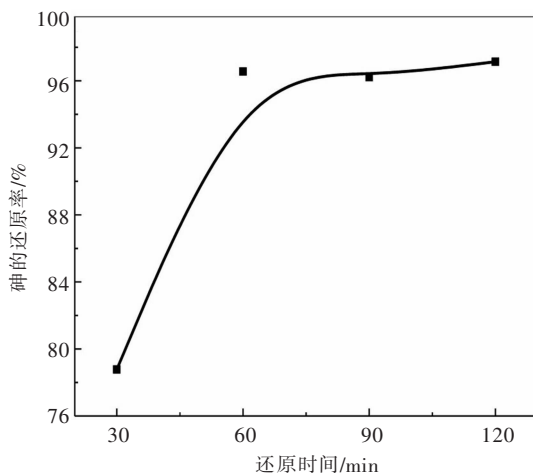


图 10 还原时间对砷还原率的影响

Fig. 10 Effect of reduction time on the arsenic reduction ratio

由图 10 可知,在此实验条件下,随着还原时间由 30 min 延长至 60 min,砷还原率由 78.78% 提高至 96.56%。随着反应时间进一步延长,砷还原率基本保持不变。综上所述,还原时间取 60 min 为宜。

2.3 产物与还原渣表征

实验选取了保温 60 min,铁配入系数为 1.5,温度为 1 273、1 323、1 373 K 等条件下的还原渣和产物进行 XRD 分析,XRD 谱如图 11 和图 12 所示。

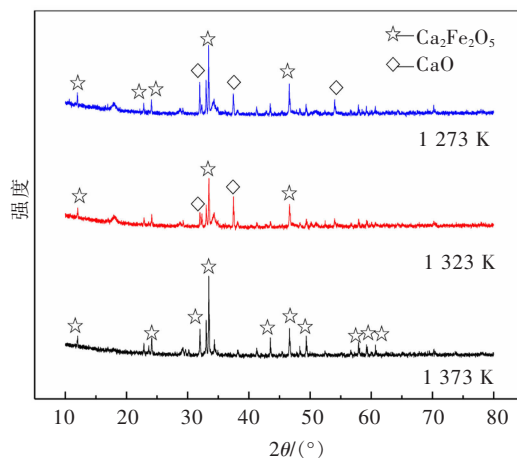


图 11 铁热还原渣 XRD 图谱

Fig. 11 XRD spectrum of reduction slag

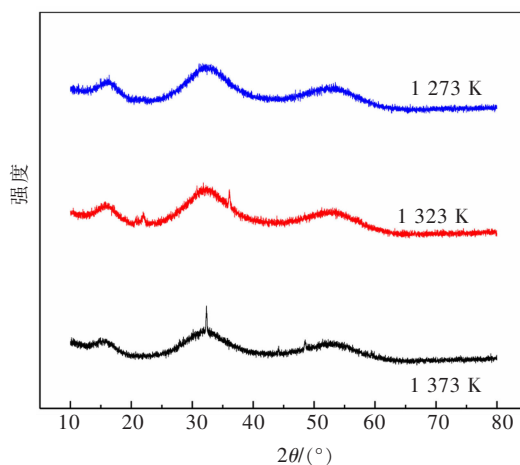


图 12 铁热还原产物 XRD 图谱

Fig. 12 XRD spectrum of the reduction product

由图 11 可知,反应后还原渣主要成分为 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 和 CaO ,基本不含砷,可用做建筑材料。图 12 中 XRD 中无明显的特征峰,说明还原产物为无定型结构,有待采用 SEM-EDS 进一步分析还原产物的元素组成及含量。

图 13 和表 2 是还原产物砷的 SEM-EDS 图谱与元素含量分析结果,还原产物确定为片状单质砷,纯度可达到 99% 以上。

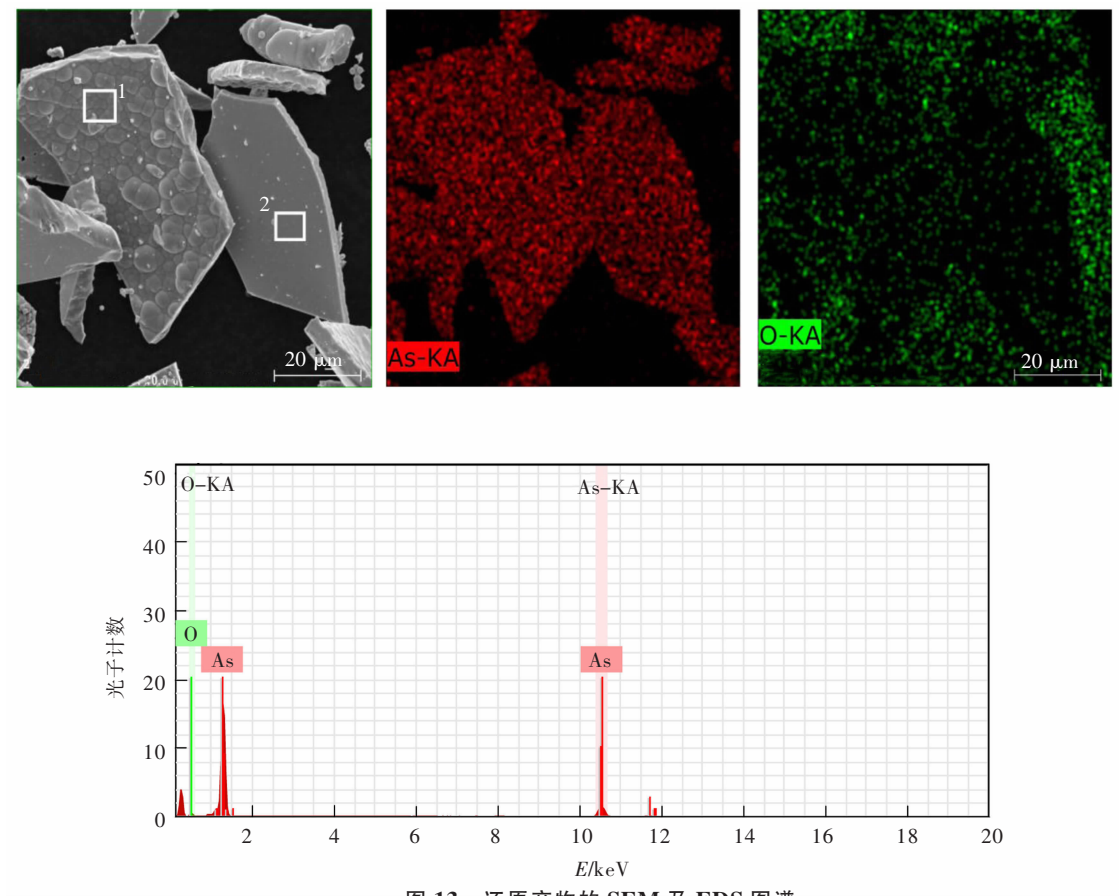


图 13 还原产物的 SEM 及 EDS 图谱

Fig. 13 SEM-EDS spectrum of the reduction product

表 2 图 13 中区域 1 和区域 2 的 EDS 分析

Table 2 EDS analysis of areas 1 and 2 in Figure 13

单位:质量分数, %			
元素	O	As	Ca
区域 1	0.75	99.23	0.02
区域 2	0.75	99.25	0

3 结 论

- 1) 热力学分析表明,温度在 1 023 K 以上时,铁热还原砷酸钙制备单质砷在理论上是可行的,反应过程为 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 先还原为 $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$,再进一步还原为 As_4o 。
- 2) 在还原温度为 1 273 K,铁配入系数为 1.5,还原时间为 60 min 的条件下,可以得到比较理想的脱砷效果,砷还原率可达到 96.56%。
- 3) XRD 图谱表明,反应后还原渣主要成分为

$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 和 CaO ,而生成物的 XRD 图谱中无明显的特征峰,说明还原产物为无定型结构。进一步结合 SEM-EDS 分析可知,还原产物单质砷主要为片状,纯度达到 99%以上。

参考文献:

[1] 王华东,郝春曦,王建. 环境中的砷[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.

[2] ABDUL K S M, JAYASINGHE S S, CHANDANA E P S, et al. Arsenic and human health effects: A review [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2015, 40(3): 828-846.

[3] 胡斌,杨天足,刘伟锋,等. 基于地球化学的水热还原矿化稳定砷的

- 技术思路[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(4): 847-857.
- [4] GUO L, LAN J R, DU Y G, et al. Microwave-enhanced selective leaching of arsenic from copper smelting flue dusts[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 386: 121964.
- [5] FRY K L, WHEELER C A, GILLINGS M M, et al. Anthropogenic contamination of residential environments from smelter As, Cu and Pb emissions: Implications for human health[J]. Environmental Pollution, 2020, 262: 114235.
- [6] JAROSIKOVA A, ETTLER V, MIHALJEVIC M, et al. Characterization and pH-dependent environmental stability of arsenic trioxide-containing copper smelter flue dust[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 209: 71-80.
- [7] XU H, MIN X B, WANG Y Y, et al. Stabilization of arsenic sulfide sludge by hydrothermal treatment[J]. Hydrometallurgy, 2020, 191: 105229.
- [8] 喻小强, 徐家聪, 易勤, 等. 砷锑烟灰 NaOH 常压碱浸分离砷锑的工艺[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(3): 42-49.
- [9] 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, 10(4): 28-33.
- [10] TWIDWELL L G, PLESSAS K O, COMBA P G, et al. Removal of arsenic from wastewaters and stabilization of arsenic bearing waste solids: Summary of experimental studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 1994, 36(1): 69-80.
- [11] 赵宇文, 闵小波. As_2O_3 玻璃固化过程中砷的固化过程研究//中国有色金属冶金第三届学术会议论文集[C]. 沈阳: 中国有色金属冶金第三届学术会议, 2016, 235-239.
- [12] 胡菁菁, 张惠斌, 曹华珍, 等. 有色冶炼过程砷高温熔融固化技术研究进展[J]. 冶金工程, 2018, 5(2): 55-61.
- [13] 柴立元, 赵宗文, 廖彦杰, 等. CaO 对钠铁硼磷玻璃体系结构及固砷效果影响[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(1): 1-7.
- [14] 农泽喜, 王兴润, 舒新前, 等. 含砷冶炼废渣高温烧结过程砷的迁移特性[J]. 环境工程学报, 2013, 7(3): 1115-1120.
- [15] 刘政, 姚媛. 高砷钴矿火法富集过程中砷的污染和治理[J]. 江西有色金属, 2002, 16(4): 35-37.
- [16] 张洁. 烧结处理对含砷废渣中砷的环境释放行为的影响研究[D]. 西安: 西北农林科技大学, 2013.
- [17] 曹晓恩, 程相魁, 张可才, 等. 铁矾渣预氧化—煤基直接还原过程脱砷研究[J]. 有色金属工程, 2017, 7(5): 43-47.
- [18] 万新宇, 齐渊洪, 高建军. 含砷铜渣 N_2 -CO 气氛中还原焙烧脱砷新工艺[J]. 矿冶工程, 2017, 37(6): 80-83.
- [19] 肖若珀. 砷的提取、环保和应用方向[M]. 南宁: 广西金属学会, 1992.
- [20] 潘崇发. 提高金属砷质量的有效途径[J]. 有色金属(冶炼部分), 1994(2): 32-34.