

[文章编号] 1004- 0609(2001)03- 0510- 04

砷酸铜制备工艺过程热力学分析^①

陈白珍, 唐仁衡, 龚竹青, 仇勇海

(中南大学 冶金科学与工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 绘制了 $\text{Cu-As-H}_2\text{O}$ 系电位—pH 图、不同 As 浓度下 $\lg([\text{Cu}]_{\text{T}}/[\text{As}]_{\text{T}})$ —pH 图以及 $\text{Fe-As(V)-H}_2\text{O}$ 系 $\lg[\text{Fe}]_{\text{T}}$ —pH 图等, 分析了由黑铜渣制备砷酸铜过程的热力学。酸性氧化浸出可同时浸出 Cu 和 As, pH=2 左右脱铁率可达 99% 以上。铜砷比和 pH 值的不同, 可以得到不同形式的砷酸铜: CuHAsO_4 , $\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$, $\text{Cu}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4$ 。在砷酸铜制备工艺条件下, 所得砷酸铜分子式为 $\text{Cu}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4$ 。热力学分析结果与 XRD 相一致。

[关键词] 热力学; 砷酸铜; 浸出; 脱杂

[中图分类号] TF11.3

[文献标识码] A

在铜电解液净化中会产生大量黑铜渣, 由黑铜渣可以制备白砷、高纯砷和砷酸铜^[1~3]。砷酸铜是木材防腐剂的重要原料^[4,5], 随着木材防腐业的发展, 砷酸铜有广泛的应用前景, 因此, 对砷酸铜的制备工艺及制备过程的热力学行为进行研究具有重要意义。文献[6]对砷酸铜制备工艺已进行了研究。本文作者就黑铜渣制备砷酸铜工艺过程的热力学行为进行分析, 以便为砷酸铜制备提供理论依据。

1 黑铜渣制备砷酸铜工艺流程

黑铜渣制备砷酸铜工艺过程主要包括酸性氧化浸出、中和脱杂及砷酸铜沉淀, 其工艺流程如图 1 所示。

2 酸性氧化浸出和砷酸铜沉淀过程热力学分析

2.1 $\text{Cu-As-H}_2\text{O}$ 系电位—pH 图

运用电位—pH 图可阐明各化合物在水溶液中的稳定性。对于 $\text{Cu-As-H}_2\text{O}$ 系电位—pH 图, 曾进行过报导^[7], 但一般认为砷酸铜是以 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ 形成沉淀, 而实际上, 在水溶液中, 砷酸铜还可以多种酸、碱式盐形成沉淀。根据这些化合物的热力学数据^[8,9]和各热力学平衡式及电位—pH 值关系^[10]绘制了 298 K $\text{Cu-As-H}_2\text{O}$ 系电位—pH 图, 如图 2 所示。图 2 中取 $p_{\text{AsH}_3} = 10^{-6} p^\ominus$, $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} =$

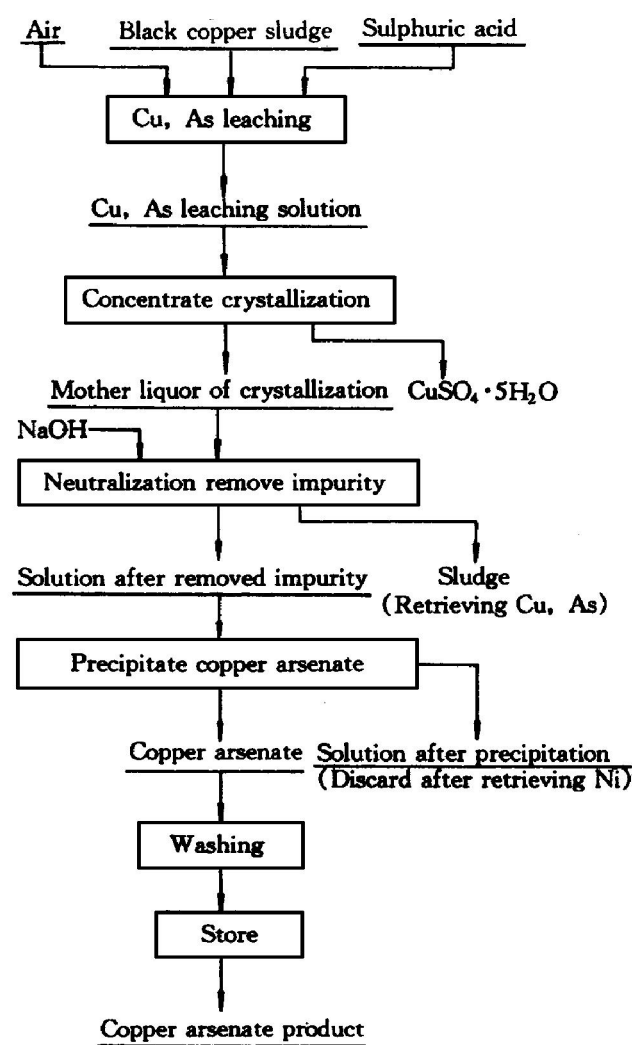
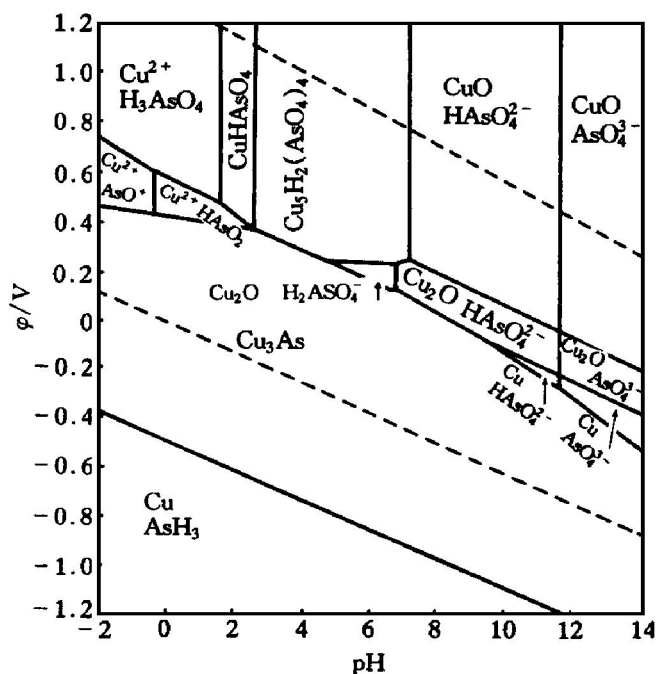


图 1 砷酸铜制备工艺流程图

Fig. 1 Technological flow sheet for copper arsenate preparation

$p^\ominus$, Cu 和 As 浓度均为 0.5 mol/L。

由图 2 可以看出:

图 2 Cu-As-H₂O 系电位—pH 图Fig. 2 Potential—pH diagram of Cu-As-H₂O system

1) 在碱性介质中, 若氧化还原电位较高, 黑铜渣中的 Cu 进入 CuO 的稳定区, 而砷则以 HAsO_4^{2-} 形式进入溶液, 因此, 碱性浸出黑铜渣时, 砷进入溶液而 Cu 以金属和氧化物形式留在渣中。

2) 在酸性介质中, 黑铜渣中的铜以 Cu^{2+} 形式, 砷以 AsO^+ 或 HAsO_2 形式进入溶液。当 $-0.303 < \text{pH} < 2.6$ 时, 砷主要以 HAsO_2 形式溶解。在有氧化剂(如 O_2)存在时, HAsO_2 氧化为 H_3AsO_4 , 从而达到 Cu 和 As 同时浸出的目的。

黑铜渣酸性氧化浸出反应式:



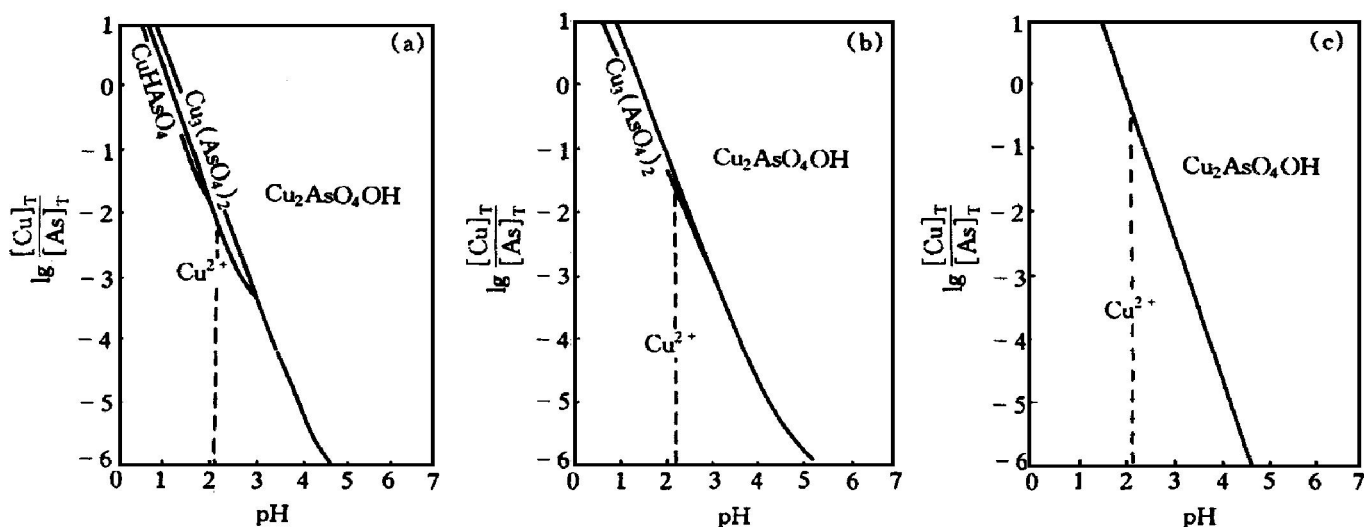
3) 在含 Cu 和 As(V) 溶液中, 当 $\text{pH} = 1.6$ 左右, 铜、砷生成 CuHAsO_4 形式的砷酸盐沉淀; pH 值升至 2.6 时, 砷酸盐沉淀转化为 $\text{Cu}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4$ (亦即 $\text{Cu}_5\text{As}_4\text{O}_{15} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 形式, 当 $\text{pH} = 7.15$, 出现 CuO 沉淀。

以上分析解释了黑铜渣酸性氧化浸出及硫酸铜结晶母液沉淀砷酸铜反应过程。在硫酸铜结晶母液制备砷酸铜过程中我们测定了不同 pH 条件下砷酸铜的 XRD 图^[6]: 当 $\text{pH} = 2.0$ 时, 砷酸铜分子式为 CuHAsO_4 , $\text{pH} = 3.2, 3.5, 4.0$ 和 7.0 时, 砷酸铜分子式为: $\text{Cu}_5\text{As}_4\text{O}_{15} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 这与以上热力学分析结果一致。

文献[8]给出了 $\lg[\text{As}]_{\text{T}} - \text{pH}$ 图, 该图表明: 当 $\text{pH} < 2$, 砷含量较高时, 得到 $\text{CuHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 这与上述图 2 结果一致; 当 $\text{pH} > 2$ 时, 得到 $\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$ 沉淀。在文献[8]的 $\lg[\text{As}]_{\text{T}} - \text{pH}$ 图中, 由于铜、砷浓度非常低, 而铜、砷比过高, 在 pH 值较高时便生成了碱式砷酸铜。铜、砷比为 3 的砷酸铜 XRD 分析结果证实生成了 $\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$ ^[6], 与文献[8]结果一致。

2.2 Cu-As-H₂O 系 $\lg([\text{Cu}]_{\text{T}}/[\text{As}]_{\text{T}}) - \text{pH}$ 图

根据有关热力学数据^[8], 绘制了 Cu-As-H₂O 系 $\lg([\text{Cu}]_{\text{T}}/[\text{As}]_{\text{T}}) - \text{pH}$ 图, 如图 3 所示。从图 3

图 3 Cu-As-H₂O 系 $\lg([\text{Cu}]_{\text{T}}/[\text{As}]_{\text{T}}) - \text{pH}$ 图Fig. 3 $\lg([\text{Cu}]_{\text{T}}/[\text{As}]_{\text{T}}) - \text{pH}$ diagram of Cu-As-H₂O system

(a) $[\text{As}]_{\text{T}} = 1 \text{ mol/L}$; (b) $[\text{As}]_{\text{T}} = 0.5 \text{ mol/L}$; (c) $[\text{As}]_{\text{T}} = 0.1 \text{ mol/L}$

可以看出:

1) 图 3(a) 中, 当 $\text{pH} < 2.1$, $\lg([Cu]_T/[As]_T) \geq 2$ 时, 得到 CuHAsO_4 砷酸盐, 这与图 2 结论相一致。

2) 图 3(a) 和图 3(b) 中均有一 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ 生成的范围很狭窄的区域, 而且随着砷含量的下降 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ 存在的范围变窄, 当 $[As]_T = 0.1 \text{ mol/L}$ 时, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ (图 3(c)) 存在的区域消失。

3) 随着 pH 的增加, 在图 3(a), 3(b), 3(c) 中均有 $\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$ 生成区域。

在硫酸铜结晶母液沉淀砷酸铜过程中, 我们均没有观察到 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$, 这是由于在该工艺中 Cu 和 As 浓度均较高, 即使生成了 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ 也不稳定, 很容易转化为 $\text{Cu}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4$ 。即



3 中和脱杂过程

黑铜渣经酸性氧化浸出、结晶硫酸铜后, 母液中主要杂质是铁, 且铁含量在 1 g/L 左右。铁的脱除率必须达到 99% 以上, 所得砷酸铜才能符合新西兰国家标准。在脱铁时, Sb 和 Bi 被部分脱除。

3.1 $\text{Fe-As(V)-H}_2\text{O}$ 系 $\lg[As]_T-\text{pH}$, $\lg[Fe]_T-\text{pH}$ 图

文献[8]报导了 $\text{Fe-As(V)-H}_2\text{O}$ 系 $\lg[As]_T-\text{pH}$ 图, 如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 有 As 存

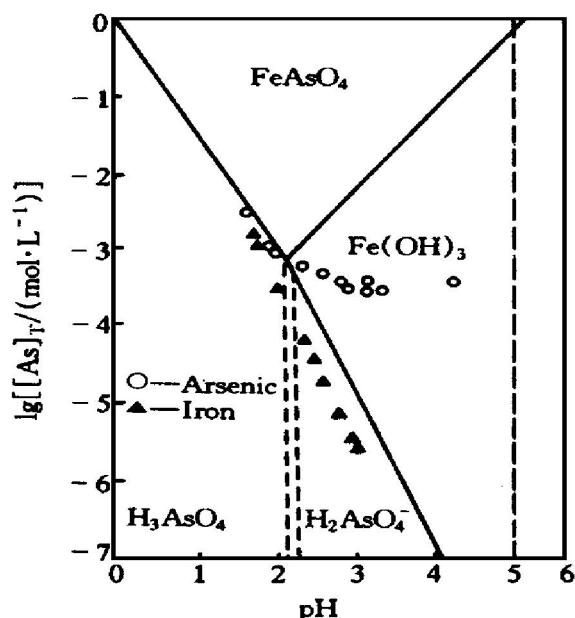


图 4 $\text{Fe-As(V)-H}_2\text{O}$ 系 $\lg[As]_T-\text{pH}$ 图

Fig. 4 $\lg[As]_T-\text{pH}$ diagram of $\text{Fe-As(V)-H}_2\text{O}$ system

在的情况下, 铁以 FeAsO_4 形式沉淀被脱除, 且 As 含量越高, FeAsO_4 沉淀的 pH 值越低。根据有关热力学数据[8]及平衡方程式绘制了 $\text{Fe-As(V)-H}_2\text{O}$ 系 $\lg[Fe]_T-\text{pH}$ 图, 如图 5 所示。

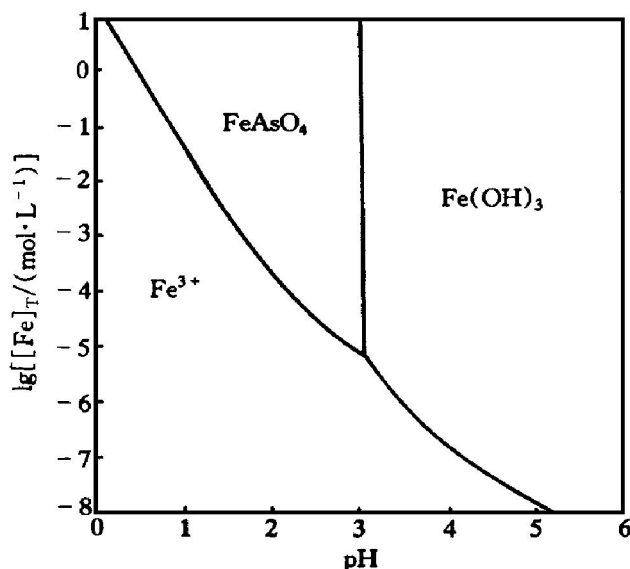


图 5 $\text{Fe-As(V)-H}_2\text{O}$ 系 $\lg[Fe]_T-\text{pH}$ 图

Fig. 5 $\lg[Fe]_T-\text{pH}$ diagram of $\text{Fe-As(V)-H}_2\text{O}$ system

从图 5 可以看出, 当 $\text{pH} = 1.6$ 时, 溶液中总铁浓度为 10^{-3} mol/L (约 56 mg/L), $\text{pH} = 2$ 时溶液中总铁浓度为 $10^{-3.8} \text{ mol/L}$ (约 8.9 mg/L), 若硫酸铜结晶母液含铁为 1 g/L , $\text{pH} = 2$ 时, 脱铁率可以达到 99% 以上, 即含铁量可以小于 10 mg/L 。

3.2 $\lg[Me]_T-\text{pH}$ 图

随着 pH 的增加, 硫酸铜结晶母液中 Sb 和 Bi 等杂质也会以氢氧化物形式沉淀。锑、铋和镍的氢氧化物沉淀时 $\lg[Me]_T-\text{pH}$ 图如图 6 所示。若 Sb, Bi 和 Ni 含量均为 10^{-3} mol/L , 由图 6 可以看出, Sb, Bi 和 Ni 沉淀的 pH 值分别为 1.20, 4.85 和 8.15。因此, 在脱铁的 pH 值范围内, Sb 和 Bi 将沉淀析出, 而 Ni 留在溶液中。在砷酸铜制备工艺研究中, 在脱铁的同时, Sb 和 Bi 的脱除率可达到 46.5% 和 35.0%。

4 结论

1) 通过 $\text{Cu-As-H}_2\text{O}$ 系电位-pH 图、 $\lg[As]_T-\text{pH}$ 图和 $\lg([Cu]_T/[As]_T)-\text{pH}$ 图等, 表明在酸性溶液中, Cu 和 As 可同时被浸出, 且含量较高; 而 Cu 和 As 比接近 1 时, 若 $\text{pH} = 1.6$ 有 CuHAsO_4 酸式

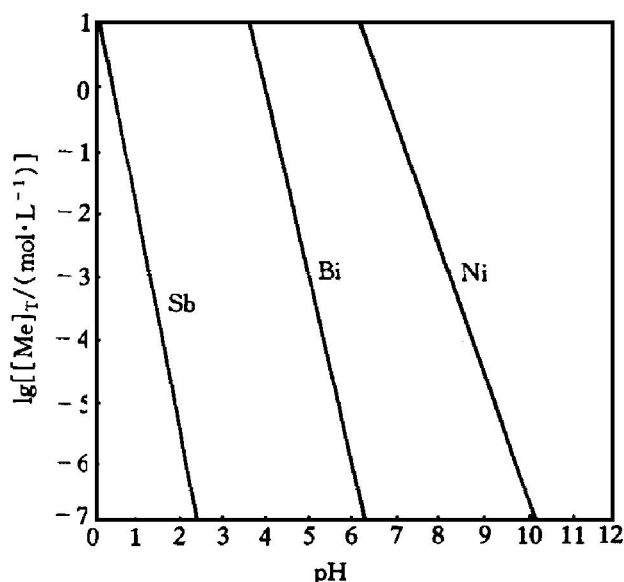


图 6 $\text{Me}(\text{OH})_n$ ($\text{Me} = \text{Sb}, \text{Bi}$ 和 Ni) 沉淀时 $\lg[\text{Me}]_T - \text{pH}$ 图

Fig. 6 $\lg[\text{Me}]_T - \text{pH}$ diagram for

$\text{Me}(\text{OH})_n$ ($\text{Me} = \text{Sb}, \text{Bi}$ and Ni) precipitation

砷酸盐生成, 若 $\text{pH} = 2.6 \sim 7.15$, 则砷酸盐转变成 $\text{Cu}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4$ 形式, Cu 和 As 含量过低, pH 值较高时, 有 $\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$ 碱式砷酸盐生成。

2) $\text{Fe}-\text{As}(\text{V})-\text{H}_2\text{O}$ 系 $\lg[\text{As}]_T - \text{pH}$, $\lg[\text{Fe}]_T - \text{pH}$ 图表明, 中和脱铁时, 铁生成 FeAsO_4 沉淀, 且 $\text{pH} = 2$ 时, $[\text{Fe}]_T = 10^{-3.8} \text{ mol/L}$, 若初始铁浓度为 1 g/L , 脱铁率可达 99% 以上。

3) 在砷酸铜制备工艺条件下, 所得砷酸铜的分子式为 $\text{Cu}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4$, 与 XRD 分析结果一致。

[REFERENCES]

[1] Hengjiu S. DUAN Tao-sheng(段桃生) transl. 铜冶炼

中砷的回收和高纯化[J]. Nonferrous Metallurgy(有色冶金), 1991(2): 28- 44.

[2] SU Guo-hui(苏国辉). 论我国有色冶金中的砷治理[J]. Hunan Nonferrous Metal(湖南有色金属), 1998, 14: 27- 34.

[3] Fernandez M A. Selective leaching of arsenic and antimony contained in the anode slimes from copper refining[J]. Hydrometallurgy, 1996, 41(2/3): 255- 267.

[4] YU Xir-kang(俞信康). 闪速炼铜铜资源的综合利用[J]. Jiangxi Nonferrous Metal(江西有色金属), 1995, 9(2): 34- 38.

[5] ZHANG Li(章礼). 利用含砷烟灰制备木材防腐剂[J]. Science and Technology of Zhuzhou Smelter(株冶科技), 1994, 22(1): 28- 32.

[6] CHEN Bai-zhen(陈白珍), TANG Ren-heng(唐仁衡), GONG Zhu-qing(龚竹青), et al. 硫酸铜结晶母液制备砷酸铜的工艺[J]. Journal of Central South University of Technology(中南工业大学学报), 2000, 31(4): 300- 302.

[7] Robuns R G, LI Dong-yuan(李冬元). 砷的湿法冶金[J]. Science and Technology of Shuikoushan(水口山科技), 1993, 20(2/3): 23- 33.

[8] YANG Xian-wan(杨显万) and QIU Ding-pan(邱定蕃). Hydrometallurgy(湿法冶金)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998. 139- 145.

[9] LI Zi-qiang(李自强) and HE Liang-hui(何良惠). Chemical Potential Diagrams of Aqueous Solution and Their Application(水溶液化学位图及其应用)[M]. Chengdu: Chengdu Science and Technology University Press, 1991. 130.

[10] WU Wei-chang(吴维昌). Standard Potential Data Handbook(标准电极电位数据手册)[M]. Beijing: Science Press, 1991. 27.

Thermodynamic analysis of copper arsenate preparation process

CHEN Bai-zhen, TANG Ren-heng, GONG Zhu-qing, QIU Yong-hai

(Department of Metallurgy Science and Engineering, Central South University,

Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] The thermodynamics of copper arsenate preparation from black copper sludge was analyzed by constructing potential - pH diagram of $\text{Cu}-\text{As}-\text{H}_2\text{O}$ system, $\lg[\text{Cu}]_T/[\text{As}]_T - \text{pH}$ diagram at different concentration of arsenic, $\lg[\text{Fe}]_T - \text{pH}$ diagram of $\text{Fe}-\text{As}(\text{V})-\text{H}_2\text{O}$ system. In acid oxidative leaching of the black copper sludge Cu and As can be leached simultaneously; in neutralization process of the mother liquor after copper sulfate crystallization Fe can be precipitated and its separation efficiency reaches more than 99% at $\text{pH} = 2$. With the difference of $[\text{Cu}]_T/[\text{As}]_T$ ratio and pH , the different shape copper arsenate: CuHAsO_4 , $\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$ and $\text{Cu}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4$ can be formed. Under the technological conditions of copper arsenate preparation the molecular formula of copper arsenate prepared is $\text{Cu}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4$. The result of thermodynamic analysis is consistent with XRD.

[Key words] thermodynamic; copper arsenate; leaching; impurity separation

(编辑 朱忠国)