

由含砷烟灰直接制取砷酸铜^①

李 鹏 唐谟堂 鲁君乐
(中南工业大学有色冶金系, 长沙 410083)

摘 要 提出了一种处理含砷烟灰的方法, 并用这种方法处理铜转炉烟灰。首先将砷一次性地彻底除去, 并以较纯的形态富集, 然后加工成砷酸铜, 砷回收率达 99%。同时, 铅、铋、锌等有价值金属很好地得到分离、回收, 回收率高。

关键词 砷 砷烟灰 砷酸铜

铜转炉烟灰含有铅、铋、锌、铜、锡等多种有价值金属, 具有较高的回收价值。目前用火法或湿法处理铜转炉烟灰, 这两种方法有各自的优缺点, 但都存在严重的砷害问题^[1-3]。因此, 寻找一种有效的脱砷用砷方法而又能保证各主要有价金属的高回收率对更好地回收各有价值金属, 防治砷对环境的污染具有重要意义。

本文中所进行的研究旨在将砷在流程的第一步彻底脱除, 然后制成砷酸铜; 并综合回收各主要有价金属。从而圆满地解决了防治砷害和综合利用的问题。

砷酸铜是配制 CCA、ACA、FCAP 等木材防腐剂的重要原料^[1]。我国八十年代开始使用砷剂处理木材, 近几年发展很快, 北京、成都、武汉、江西等铁路部门都先后建立了木材防腐厂及防腐剂生产厂, 其产品除用于枕木和矿井坑木防腐外、还出口外销, 砷酸铜的需求量也随之增长。因此, 将烟灰中的砷直接制成砷酸铜, 真正可达到彻底根除砷害, 变废为宝, 化害为利的双重目的。

1 原料与流程选择

1.1 原料

试验原料采用某厂铜转炉烟灰, 化学成分如表 1。

表 1 某厂铜转炉烟灰化学成分 (%)

元素	Pb	S	Zn	Bi	As	Cu	Fe
含量	21.91	15.71	10.35	4.26	2.41	1.92	1.77
元素	Sn	Cd	Ca	Ag	Ge	In	
含量	0.505	0.41	0.19	0.02	0.0097	< 0.001	

1.2 工艺流程

试验的原则性工艺流程如图 1。

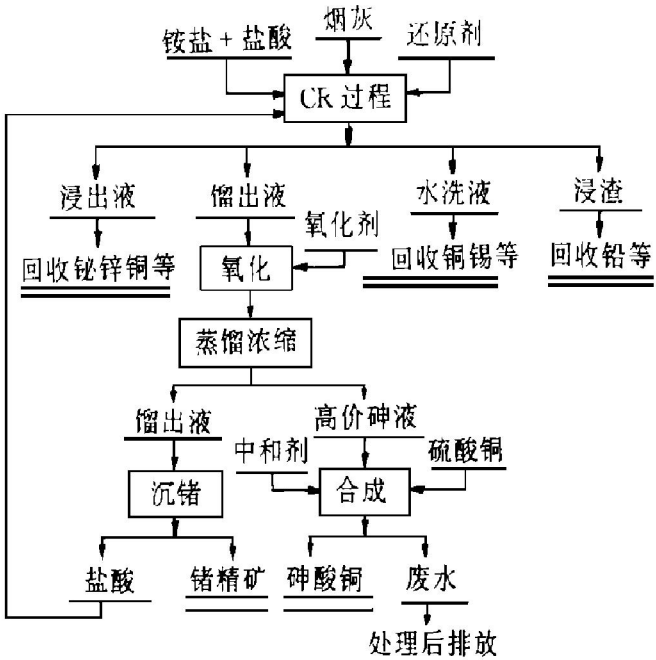


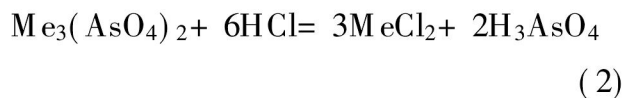
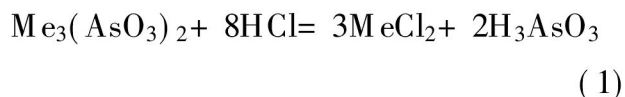
图 1 CR 法处理铜转炉烟灰的原则性工艺流程

2 主要过程基本原理

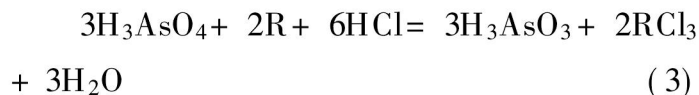
2.1 CR 过程

① 收稿日期: 95- 11- 27; 修回日期: 1996- 03- 11 李 鹏, 男, 25 岁, 工学学士

CR 法的主要过程是还原-氯化-浸出-蒸馏过程, 简称 CR 过程。在该过程中, 亚砷酸盐及砷酸盐在浓盐酸作用下溶解:



高价砷在还原剂 R(如某种金属)的作用下被还原:



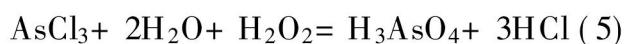
在 HCl 体系中, As(III) 易挥发:



GeCl_4 比 AsCl_3 沸点更低, 也会挥发进入气相。Pb 以不溶硫酸盐形态入渣。Bi、Cu、Zn 等的氧化物溶于浓盐酸而进入浸出液, 它们的硫酸盐亦溶解进入浸出液。Sn 形成氯锡酸铵, 在高浓度的盐酸中溶解度小, 水洗后进入水洗液。所以, 通过 CR 过程可使烟灰中各主要元素分成四组: As、Ge 进入馏出液, Pb 入渣, Bi、Zn、Cu 等进入浸出液, Sn 进入水洗液。

2.2 氧化与蒸馏浓缩过程

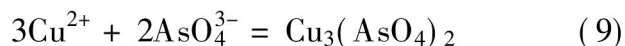
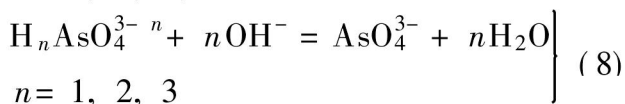
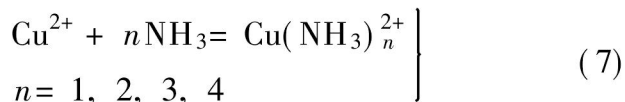
馏出的 AsCl_3 与氧化剂反应, 生成 H_3AsO_4 :



H_3AsO_4 沸点较高、不易挥发, 可通过蒸馏浓缩回收馏出液中的 HCl。

2.3 砷酸铜合成过程

在浓缩砷液中加入 CuSO_4 , 以氨水作中和剂合成砷酸铜时, 溶液中存在如下反应平衡:



当 CuSO_4 量固定时, 随着体系 pH 值升高, 溶液中 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 活度增大, 从而降低了 Cu^{2+} 的活度; 与此同时, AsO_4^{3-} 活度增大。因

此, pH 值是决定体系状态的最重要的因素, 且存在一最佳 pH 值, 使沉砷率最高。

3 试验结果与讨论

3.1 CR 过程试验

固定终馏温度 116 °C 进行正交条件试验, 考察酸度、液固比、还原剂量、铵盐浓度四个因素的影响。由方差和离差分析, 得出优化条件为: 酸度 7 mol/L, 液固比 L/S = 5:1, 还原剂量为理论量的 3 倍, 铵盐浓度为 1.6 mol/L。

在优化条件下, 试验结果显示: Pb 大约 99% 入渣, 浸渣含 Pb 可达 64% ~ 67%; 99% 以上的 As、98% 以上的 Ge 进入馏出液; 99% 以上的 Ag、Zn、Bi, 96% 以上的 Cd 集中于浸出液; 79% 以上的 Sn 富集于水洗液, 但 Cu 分散于水洗液和浸出液中。同时, HCl 馏出了 69%, 这为下一步酸回收创造了条件。CR 过程的成功进行为各有价元素的综合回收和砷酸铜制取、防治砷害打下了良好基础。

3.2 馏出液氧化与蒸馏浓缩试验

馏出液以 1.05 倍理论量 H_2O_2 氧化 0.5 h, 然后升温恒沸蒸馏, 将馏出液浓缩 20 倍。试验结果表明, 砷浓度达 115 g/L 仍不会结晶析出, 馏出液 As 含量为 0.026 g/L, 砷直收率 99.70%, H^+ 直收率 97.32%。通过蒸馏浓缩过程, 盐酸可返回 64.56%。

3.3 砷酸铜合成试验

以砷浓缩液为试液、浓氨水为中和剂、固定 CuSO_4 用量为理论量的 1.05 倍、沉砷时间为 0.5 h 进行试验, 考察 pH 值对沉砷率的影响, 结果如表 2。

表 2 pH 值对沉砷率的影响

pH	沉砷率	沉砷后液含 As/g·L ⁻¹
3.5	72.71	—
4.0	82.41	—
4.5	97.73	0.14
5.0	98.84	0.078
6.0	99.18	0.056
7.0	93.71	0.33

从表2可见, 由于 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ 溶度积很小, 当控制最佳 pH 值 6.0 时, 沉砷率达 99% 以上, 沉砷后溶液含 As、Cu 低, 与主流程废液合并后, 稍作处理即可达排放标准。

产出砷酸铜含 As 26.58%、Cu 34.28%, 符合 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的化学组成, 可用来配制木材防腐剂。

4 结论

(1) CR 法是处理铜转炉烟灰、综合回收各有价元素、彻底根除砷害的有效方法。

(2) 将含砷烟灰中的砷在流程的开头一步彻底分离、富集, 然后直接加工成可配制木材防腐剂的砷酸铜, 取得了变废为宝、化害为利的良好效果。

(3) 本文所介绍的处理方法亦可适用于其它各种含砷烟灰与物料的处理。

参考文献

- 1 章 礼. 株冶科技, 1994, (1): 28–31.
- 2 刘盛用. 上冶科技, 1992, (2): 9–12.
- 3 路水锁. 有色冶炼, 1990, (4): 31–33.
- 4 Tang Motang, Zhao Tiancong. Trans Nonferrous Met Soc China, 1992, 2(4): 39–42, 55.

DIRECT PRODUCTION OF COPPER ARSENATE FROM BEARING ARSENIC DUSTS

Li Peng, Tang Motang, Lu Junle

Department of Nonferrous Metallurgy,

Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT A new process for treating bearing arsenic dusts was described. The result of treating copper convertor's dust with this process was perfect. Initially the arsenic in convertor's dust was removed almost completely and concentrated in a relatively pure form, and subsequently copper and arsenic combined to form copper arsenate. The overall recovery of arsenic was about 99%. The main valuable metals, such as lead, tin, bismuth and zinc are separated each other with high recoveries.

Key words arsenic convertor's dust copper arsenate

(编辑 吴家泉)