

含砷废水制备亚砷酸铜的工艺研究

陈 辉¹, 陈芳芳²

(1. 江西科技学院 教务处, 江西 南昌 330098; 2. 江西科技学院 现代教育中心, 江西 南昌 330098)

[摘 要] 有色冶炼企业产生大量含砷废水,砷对人体内酶蛋白的巯基具有特殊亲和力,特别是与丙酮酸氧化酶的巯基容易结合为复合物,影响细胞正常新陈代谢,导致细胞死亡,损害神经细胞,导致多发性周围神经炎,并造成肝脏、心脏器官的损害。而含砷废水的处理产物亚砷酸铜可用作农业杀虫剂、除草剂、抗真菌剂和灭鼠剂,在子弹诱饵中可作为毒药使用,也可用于制备三氧化二砷的原料。本文采用硫酸铜沉淀法进行废水脱砷,考察了硫酸铜用量、反应温度、反应时间、搅拌速度和溶液 pH 值等对含砷废水脱砷效果的影响。结果表明:硫酸铜用量为 $n(\text{Cu})/n(\text{As}) = 2.0$,搅拌速度 50 r/min,在 20 ℃ 下反应 2.0 h,调节溶液 pH 为 8.0,亚砷酸铜的产率为 97.23%,且生产实践同样证明了采用硫酸铜沉淀法处理含砷废水是可行的。通过本文工艺实现了有价资源无害化利用,为有色冶炼企业含砷废水处理提供重要数据支撑。

[关键词] 含砷废水;亚砷酸铜;硫酸铜;沉淀法;脱砷;废水处理;资源化利用

[中图分类号] TF801.3; X756 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)03-0081-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.03.012

在有色冶炼行业中,冶炼过程中产生的烟气一般送至硫酸系统制酸,烟气中含有砷、锑等有害物质,因此在制酸前需经净化工序洗涤除杂^[1-2]。为避免洗涤液中杂质浓度过高,制酸系统净化工序需每隔一段时间排放出一部分的富杂洗涤液,即为酸性废水,废水送往水处理车间进行处理,这部分废水含砷高,较难处理。目前,国内外已开发应用的含砷废水处理技术分为化学法、电化学法和生物法等,具体包括化学沉淀、电化学、离子交换、膜分离、活性炭和硅胶吸附、生物处理等方法^[3-5]。但大部分污水处理厂面临着处理后水质不达标、处理成本高等问题,而如何保证水质达标排放或生产直接回用成为含砷废水处理的研究重点。

郭翠梨等^[6]采用石灰-聚合硫酸铁法对硫酸生

产中含砷废水进行研究,考察溶液 pH 值、铁盐用量、石灰加入量等条件对砷去除率的影响,试验结果表明,在 $\text{pH} = 8.8 \sim 10.6$ 、 $n(\text{Fe})/n(\text{As}) \geq 5$ 的条件下,处理后液含砷小于 1 mg/L。陶青英^[7]以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液为沉淀剂进行废水除砷,考察了 pH 值、Ca/As 物质的量比、时间和温度等因素对石灰沉淀法除砷效果的影响,结果表明,在 $\text{pH} = 12.0$ 、Ca/As 物质的量比为 6、沉降时间为 48 h、反应温度为 25 ℃ 的条件下,砷去除效率可达到 99.05%。廖亚龙等^[8]探索高浓度含砷废水中砷的深度脱除方法及脱除机理,采用预氧化-二段铁盐沉淀方法脱除炼铅烟尘浸出液中的砷,研究影响砷脱除效率的控制条件和因素,结果表明,用双氧水氧化原料液中的低价铁和砷,加 FeCl_3 调节 $n(\text{Fe})/n(\text{As}) = 1$,在 $\text{pH} = 4.0 \sim 5.0$ 、温度 60 ~ 70 ℃、反应 60 min 的条件下,砷的脱除率达到 99.95%;XRD 分析结果表明,沉淀物为非晶态砷酸铁形态,在二段除砷中,控制 $n(\text{Fe})/n(\text{As}) = 5$, $\text{pH} = 7.0 \sim 8.0$,除砷后液中的砷含量小于 0.014 mg/L,远低于允许的排放限值。上述方法虽然能有效去除废水中的砷,但产生的含砷渣为硫化砷渣,属于典型危废,需进一步处理。

亚砷酸铜是一种蓝色或蓝绿色粉末,不溶于水

[收稿日期] 2022-12-19 [修订日期] 2023-01-19

[录用日期] 2023-01-22 [出版日期] 2023-06-28

[作者简介] 陈辉(1980—),男,江西景德镇人,博士,副教授,主要研究方向为固体废弃物处置及资源化利用。

[基金项目] 江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ202006);江西省科技厅科技合作领域项目(20192BBHL80006);江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ2022601)。

[引用格式] 陈辉,陈芳芳.含砷废水制备亚砷酸铜的工艺研究[J].中国有色冶金,2023,52(3):81-85.

和酒精,但可溶于氨水和稀释的酸,可用作农业杀虫剂、除草剂、抗真菌剂和灭鼠剂,在子弹诱饵中可作为毒药使用,也可用于制备三氧化二砷的原料。采用硫酸铜沉淀法处理含砷废水,使其转换为可利用的亚砷酸铜,不仅实现了废水无害化处理,而且能够回收其中有价元素,实现绿色生产。

以某冶炼企业产出的酸性含砷废水为原料,采用硫酸铜沉淀法制备亚砷酸铜,考察了制备亚砷酸铜的工艺条件,以实现酸性废水的资源化处理,并为

含砷废水的工业处理提供重要的数据依据。

1 试验部分

1.1 原料

1)含砷废水。取自某冶炼公司水处理车间,pH 值为 1.23,主要化学成分见表 1,砷的价态分析见表 2。

2)其他药品。硫酸铜、氢氧化钠,分析纯,均为国药集团生产。

表 1 含砷废水主要化学成分

Table 1 Main chemical components of arsenic-containing wastewater

元素	As	Cd	Cu	Pb	Bi	Zn	Fe
浓度	12 105	0.25	254.32	0.15	0.14	405.87	365.14

表 2 含砷废水中砷的价态分析

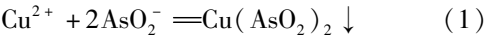
Table 2 Valence analysis of arsenic in wastewater containing arsenic

元素	As ³⁺	As ⁵⁺	总计
占比	95.32	4.68	100

从表 1 和表 2 可知,含砷废水中主要成分 As 浓度为 12 105 mg/L,其次废水中还有少量的 Cu、Fe、Zn 等元素,砷主要以 AsO₂⁻ 形式存在,占比 95.32%。

1.2 试验原理与工艺流程

含砷废水中加入适量硫酸铜,硫酸铜与亚砷酸根离子或砷酸根离子生成亚砷酸铜或砷酸铜沉淀,固液分离后,废水中的砷被脱除。主要的化学反应见式(1)。



取 100 mL 含砷废水加入到 250 mL 烧杯中,放入水浴锅中加热,按一定的 $n(\text{Cu})/n(\text{As})$ 比加入硫酸铜,反应一定时间后过滤,滤渣烘干并取样分析。工艺流程如图 1 所示。

1.3 检测分析

含砷废水和亚砷酸铜渣采用电感耦合等离子光谱发生仪(ICP)进行测试,按照式(2)计算固体产率。

$$w = \frac{m \times m_m}{M \times V} \tag{2}$$

式中: w 为亚砷酸铜固体产率,%; m 为亚砷酸铜渣的质量,g; m_m 为亚砷酸铜渣中砷的质量分数,%; M 为

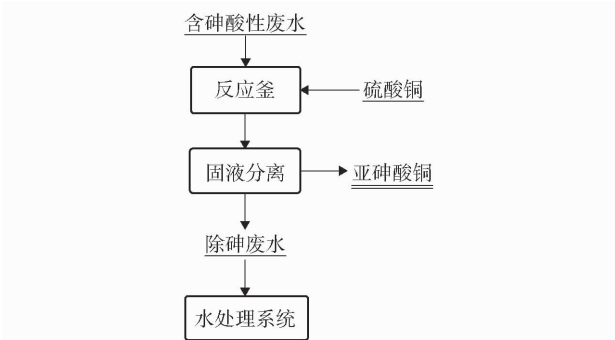


图 1 含砷废水处理工艺流程

Fig.1 Process flow of arsenic-containing wastewater treatment

含砷酸水中砷的浓度,g/L; V 为含砷酸水的体积,L。

2 试验结果与讨论

2.1 硫酸铜用量对亚砷酸铜固体产率的影响

固定试验条件:温度 20 ℃,搅拌速度 50 r/min,采用氢氧化钠调节溶液 pH 值为 8.0,反应时间 2.0 h。通过改变硫酸铜的加入量,考察硫酸铜用量对亚砷酸铜固体产率的影响,分析结果如图 2 所示。

由图 2 看出, $n(\text{Cu})/n(\text{As})$ 为 0.5 ~ 2.0 时,亚砷酸铜固体产率随硫酸铜用量的增加而增大; $n(\text{Cu})/n(\text{As})$ 为 2.0 ~ 2.5 时,亚砷酸铜固体产率无显著性变化。硫酸铜与亚砷酸根离子的反应过程中,硫酸铜用量较小时,硫酸铜不足,导致生成亚砷酸铜较少,产率低;当硫酸铜用量较多时,亚砷酸根离子与 Cu^{2+} 反应较为充分,亚砷酸铜固体产率高。综合考虑,选择硫酸铜用量 $n(\text{Cu})/n(\text{As})$ 为 2.0。

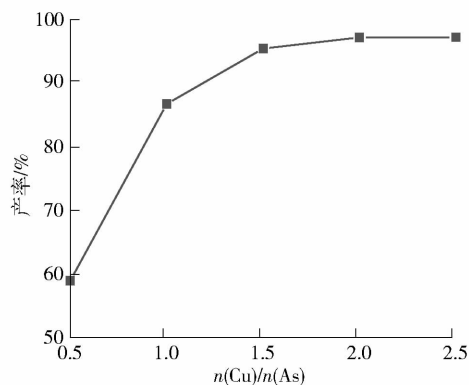


图 2 硫酸铜用量对亚砷酸铜固体产率的影响

Fig. 2 Effect of copper sulfate dosage on yield of copper arsenite solid

2.2 搅拌速度对亚砷酸铜固体产率的影响

固定试验条件: 温度 20 ℃, 硫酸铜用量 $n(\text{Cu})/n(\text{As})$ 为 2.0, 采用氢氧化钠调节溶液 pH 值为 8.0, 反应时间 2.0 h。通过改变搅拌速度, 考察搅拌速度对亚砷酸铜固体产率的影响, 分析结果如图 3 所示。

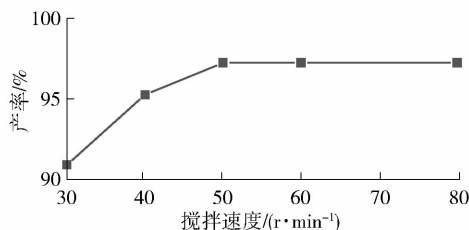


图 3 搅拌速度对亚砷酸铜固体产率的影响

Fig. 3 Effect of stirring speed on yield of copper arsenite solid

由图 3 可得, 随搅拌速度的增加, 亚砷酸铜固体产率先增大后趋于稳定; 搅拌速度为 50 r/min 时, 亚砷酸铜固体产率为 97.23%, 达到最大, 继续增加搅拌速度, 亚砷酸铜固体产率基本不变。搅拌速度较小时, 铜离子与亚砷酸根离子接触次数相对较少, 反应不充分; 搅拌速度增大, 铜离子与亚砷酸根离子接触次数相对较多, 反应充分^[9]。综合考虑, 选择搅拌速度为 50 r/min。

2.3 反应温度对亚砷酸铜固体产率的影响

固定试验条件: 硫酸铜用量 $n(\text{Cu})/n(\text{As})$ 为 2.0, 控制搅拌速度 50 r/min, 采用氢氧化钠调节溶液 pH 值为 8.0, 反应时间 2.0 h。通过改变温度, 考察温度对亚砷酸铜固体产率的影响, 分析结果如图 4 所示。

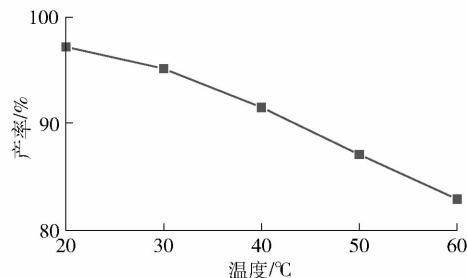


图 4 反应温度对亚砷酸铜固体产率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on yield of copper arsenite solid

由图 4 可知, 随反应温度升高, 亚砷酸铜固体产率逐渐降低; 反应温度为 20 ℃ 时, 亚砷酸铜固体产率为 97.23%, 反应温度为 60 ℃ 时, 亚砷酸铜固体产率为 82.98%; 温度升高 40 ℃, 亚砷酸铜固体产率降低 14.25%, 表明温度升高不利于亚砷酸铜的生成, 因温度升高水分子运动速度变快, 间隔变大, 亚砷酸铜固体分子溶解多, 溶解度升高, 亚砷酸铜溶解度随温度升高而增大。因此, 选择温度 20 ℃ 为宜。

2.4 反应时间对亚砷酸铜固体产率的影响

固定试验条件: 温度 20 ℃, 硫酸铜用量 $n(\text{Cu})/n(\text{As}) = 2.0$, 搅拌速度 50 r/min, 采用氢氧化钠调节溶液 pH 值为 8.0。通过改变反应时间, 考察反应时间对亚砷酸铜固体产率的影响, 分析结果如图 5 所示。

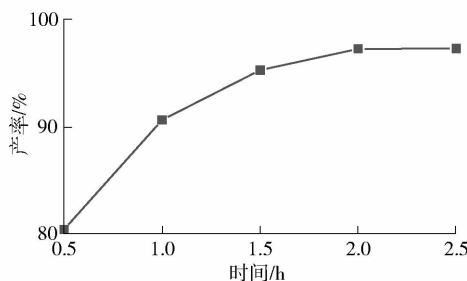


图 5 反应时间对亚砷酸铜固体产率的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on yield of copper arsenite solid

由图 5 可知, 随反应时间延长, 亚砷酸铜固体产率先逐渐升高后趋于稳定; 反应时间为 0.5 h 时, 亚砷酸铜固体产率为 80.32%, 反应时间为 2.0 h 时, 亚砷酸铜固体产率为 97.23%, 反应时间延长 1.5 h, 亚砷酸铜固体产率提高 16.91%。反应时间较短时, 铜离子与亚砷酸根离子接触时间相对较短, 反应不充

分;随反应时间的延长,铜离子与亚砷酸根离子接触时间相对较长,反应充分,但反应时间较长时,消耗的能耗较高。综合考虑,选择反应时间为 2.0 h。

2.5 溶液 pH 值对亚砷酸铜固体产率的影响

固定试验条件:温度 20 ℃,硫酸铜用量 $n(\text{Cu})/n(\text{As})$ 为 2.0,搅拌速度 50 r/min,反应时间 2.0 h。调整溶液的 pH 值,考察溶液 pH 值对亚砷酸铜固体产率的影响。分析结果如图 6 所示。

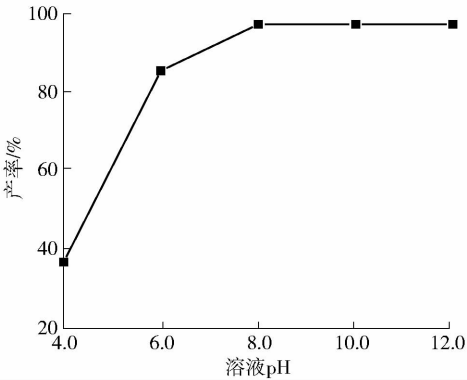


图 6 溶液 pH 值对亚砷酸铜固体产率的影响
Fig.6 Effect of solution pH value on yield of copper arsenite solid

由图 6 可知,随溶液 pH 值升高,亚砷酸铜固体产率先逐渐增大后趋于稳定;溶液 pH 值为 4.0 时,亚砷酸铜固体产率为 35.86%;溶液 pH 为 8.0 时,亚砷酸铜固体产率为 97.23%;溶液 pH 值升高 4.0,亚砷酸铜固体产率提高 61.37%,表明溶液 pH 值对亚砷酸铜固体产率影响较大,主要原因是亚砷酸铜溶于酸性溶液,不溶碱性溶液。综合考虑,控制溶液

pH 值为 8.0 较合适。

2.6 扩大稳定性验证试验

上述试验确定的适宜条件为硫酸铜用量 $n(\text{Cu})/n(\text{As}) = 2.0$,搅拌速度 50 r/min,在 20 ℃下反应 2.0 h,溶液 pH 值调节为 8.0,在此条件下进行扩大试验,含砷废水体积 2 000 mL,其他条件不变,进行 5 次重复试验,试验结果如图 7 所示。

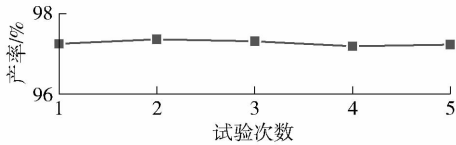


图 7 扩大稳定性验证测试
Fig.7 Expanded stability verification test

由图 7 可知,5 次扩大稳定性验证测试的亚砷酸铜固体产率结果分别为 97.23%、97.34%、97.29%、97.17% 和 97.21%,均高于 97.00%,表明此方法制备亚砷酸铜效果较好且稳定。

3 生产实践

目前,某冶炼股份有限公司水处理车间按照含砷废水制备亚砷酸铜试验得出的最佳条件进行运行,采用硫酸铜用量为 $n(\text{Cu})/n(\text{As}) = 2.0$,搅拌速度 50 r/min,在室温下反应 2.0 h,溶液 pH 调节为 8.0,分析数据见表 3。从表 3 可以看出,亚砷酸铜固体产率均高于 95%,表明此方法用于含砷废水制备亚砷酸铜效果较好;脱砷后液含砷约 200 mg/L,可以直接回用于制酸系统净化工序洗涤冶炼烟气,也可以用于湿法处理电除尘灰等。

表 3 含砷废水制备亚砷酸铜化验数据单

Table 3 Assay data sheet for preparation of copper arsenite from arsenic-containing wastewater

分析样	废水含砷/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	废水含铜/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	废水 pH 值	脱砷后液含砷/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	脱砷后液含铜/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	脱砷后液 pH 值
送样 1	11 052.3	243.25	1.18	231.02	0.15	7.78
送样 2	12 012.3	202.31	1.25	185.69	0.21	7.95
送样 3	11 509.3	225.69	1.31	295.87	0.17	8.05
送样 4	12 358.9	280.31	1.18	243.18	0.09	8.13
送样 5	14 321.5	206.54	1.19	198.24	0.11	7.94

4 结论

1)采用硫酸铜沉淀法处理含砷废水,使其转换为可利用的亚砷酸铜,不仅实现了废水无害化处理,

而且能够回收其中有价元素,实现绿色生产。

2)采用硫酸铜沉淀法处理含砷废水的最佳条件为 $n(\text{Cu})/n(\text{As}) = 2.0$ 、搅拌速度 50 r/min、温度 20 ℃、反应时间 2.0 h、溶液 pH 调节为 8.0,此条件

下,亚砷酸铜固体产率为 97.23%。该数据为有色冶炼企业含砷废水的处理提供了重要数据支撑。

3)生产实践表明,用本文方法处理含砷废水亚砷酸铜固体产率均高于 95%,废水除砷效果好,脱砷后液可直接工业回用。

[参考文献]

- [1] 谢立纪,何超坤,钟兴兰,等. 锌冶炼烟气制酸中稀酸净化的工业应用[J]. 化学工业与工程技术, 1995(1):41-44.
XIE Liji, HE Chaokui, ZHONG Xinglan, et al. Industrial application of dilute acid purification in zinc smelting flue gas acid production[J]. Chemical Industry and Engineering Technology, 1995(1):41-44.
- [2] 关大明. 铜冶炼污酸浓缩液资源化处理实验研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2016.
GUAN Daming. Recycling of acidic wastewater from copper smelting[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2016.
- [3] 庄明龙,柴立元,闵小波,等. 含砷废水处理研究进展[J]. 工业水处理, 2004, 24(7):13-18.
ZHUANG Minglong, CHAI Liyuan, MIN Xiaobo, et al. Advances in the research on arsenic-bearing wastewater treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2004, 24(7):13-18.
- [4] 杨洁,顾海红,赵浩,等. 含砷废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2003, 23(6):14-19.
YANG Jie, GU Haihong, ZHAO Hao, et al. Review of arsenic-contaminated wastewater treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2003, 23(6):14-19.

- [5] 廖家隆,张喆秋,陈丽杰,等. 含砷废水处理研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(1):86-91.
LIAO Jialong, ZHANG Jieqiu, CHEN Lijie, et al. Advances in the research on arsenic-bearing wastewater treatment[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2018, 9(1):86-91.
- [6] 郭翠梨,张凤仙,杨新宇. 石灰—聚合硫酸铁法处理含砷废水的试验研究[J]. 工业水处理, 2000, 20(9):27-29.
GUO Cuili, ZHANG Fengxian, YANG Xinyu. A study on the treatment of As-containing wastewater by lime-polyferric sulphate coagulating process [J]. Industrial Water Treatment, 2000, 20(9):27-29.
- [7] 陶青英. 含砷废水的石灰沉淀法处理及溶液化学研究[D]. 武汉:武汉科技大学, 2011.
TAO Qingying. Study on the technic of arsenic removal by lime precipitation and the mechanism of the solution chemistry [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2011.
- [8] 廖亚龙,周娟,彭志强,等. 二段铁盐沉淀深度脱除高浓度含砷废水中的砷[J]. 环境工程学报, 2015, 9(11):5261-5266.
LIAO Yalong, ZHOU Juan, PENG Zhiqiang, et al. Removal of arsenic from wastewater containing high arsenic by secondary precipitating in presence of ferric salt[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(11):5261-5266.
- [9] 王雷. 重金属酸性废水处理(一):分步硫化回收砷和铜的工艺研究[J]. 中外能源, 2020, 25(3):87-93.
WANG Lei. Heavy metal acidic wastewater treatment-Part 1: study on step-by-step vulcanization process for arsenic and copper recovery[J]. Sino-Global Energy, 2020, 25(3):87-93.

Study on process of preparing copper arsenite from arsenic-containing wastewater

CHEN Hui¹, CHEN Fangfang²

(1. Academic Affairs Office, Jiangxi University of Science and Technology, Nanchang 330098, China;

2. Modern Education Center, Jiangxi University of Science and Technology, Nanchang 330098, China)

Abstract: Non-ferrous smelting enterprises produce a large amount of arsenic-containing wastewater. Arsenic has a special affinity for the mercapto group of enzyme proteins in the human body, especially with the mercapto group of pyruvate oxidase, causing harm to human body. Copper arsenite can be used as agricultural pesticides, herbicides, antifungals and rodenticides, and can be used as poisons in bullet baits and a raw material for preparation of arsenic trioxide. The copper sulfate precipitation method was used to remove arsenic from wastewater, and the effects of copper sulfate dosage, reaction temperature, reaction time, stirring speed and solution pH on removal of arsenic from arsenic-containing wastewater were investigated. The results show that the dosage of copper sulfate is $n(\text{Cu})/n(\text{As}) = 2.0$, the stirring speed is 50 r/min, the reaction is carried out at 20 °C for 2.0 h, the pH of the solution is adjusted to 8.0, and the yield of copper arsenite is 97.23%, to provide important data support for treatment of arsenic-containing wastewater in non-ferrous smelting enterprises.

Key words: arsenic-containing wastewater; copper arsenite; copper sulfate; precipitation method; dearsenization; wastewater treatment; resourceful utilization