

文章编号:1674-2869(2008)04-0054-04

冶炼厂水处理污泥提铜除砷研究

王 进, 孙家寿^{*}, 余训民, 田昌贵, 孙红丽, 马玉明

(武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:以冶炼厂水处理污泥为原料, 对其进行除砷提铜研究. 探索了采用硫酸熟化—催化氧化从污泥中提取铜的工艺条件, 当污泥中硫酸量为 1 t/t, 氧化剂(CH₈O)量为 0.01 t/t, 在液固比为 4:1, 常温条件下, 以 250 r/min 搅拌 3 h, 铜的提取率为 94%. 调节浸出液 pH 为 3.7~4.0 后, 利用固砷剂除砷固砷, 砷去除率为 98.54%, 此时铜的损失为 1.34%, 除砷后的浸出液制成硫酸铜产品, 铜的总收率在 85% 以上.

关键词:浸出; 除砷固砷; 提铜; 硫酸铜

中图分类号: X705

文献标识码: A

0 引 言

冶炼厂冶炼后废水采用钙铁盐处理工艺, 将废水中的金属离子以沉淀物的形式转移进入污泥中, 每天产生的污泥量达 45~50 t. 这些污泥中含有砷、铅等重金属化合物, 在酸雨或风的作用下, 污泥中的重金属会进入水环境或大气环境中, 对周围的生态环境会产生较大的危害, 若不经无害化处理, 必将造成二次污染. 对其进行资源化利用, 既可避免含有重金属的污泥造成二次污染, 又可回收有价金属, 从而提高企业环境效益和经济效益.

1 试验原料及分析方法

1.1 试验原料

试验原料取自冶炼厂铜板带(编号 D1)和西排土场(编号 D2)污泥堆场, 经制样后, 采用扫描电镜进行分析测试, 结果如表 1 所示.

表 1 大塘污泥主要有价金属干成分质量分数

Table 1 The list is the dirt in a pond of main valuable metal dry ingredients content

	$w(\text{Cu})$ /%	$w(\text{Zn})$ /%	$w(\text{Au})$ / $\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$	$w(\text{Ag})$ / $\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$	$w(\text{As})$ /%
D1	3.60	9.21	10.44	220.92	9.19
D2	2.63	6.33	6.61	313.93	4.71

由表 1 可以看出: 污泥中 Cu、Zn、Au、Ag、As 具有工业利用价值.

1.2 分析方法

铜的测试采用碘量法, 砷的测定采用二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法测试^[1].

2 试验结果与讨论

2.1 熟化—催化氧化浸铜试验

在试验研究^[2~6]的基础上得知, 影响浸铜的主要因素有: 硫酸用量、液固比、浸出温度、搅拌速度、浸出时间及氧化剂用量. 此次试验采用一次因素法对其进行试验研究.

2.1.1 浸出液固比及添加氧化剂对浸出效果的影响 取干污泥 10 g 于 250 mL 的烧杯中, 先用少许水调湿, 再加入浓 H₂SO₄ 使酸用量与废渣质量比 1:1, 液固比(单位为 mL:g, 下同)为 3:1~7:1, 氧化剂(0.1% CH₈O)用量为 0 和 10 mL 的条件下, 常温搅拌浸出 2 h 后, 抽滤, 测滤液的铜含量, 计算铜的浸出率, 试验结果如图 1 所示.

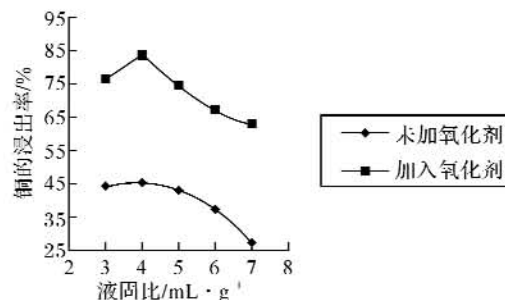


图 1 酸浸的液固比以及氧化剂对浸出效果的影响

Fig. 1 Influence of fluid and solid ratio and oxidant's existence on copper leaching rate

由图 1 可知, 加入氧化剂可大幅度的提高铜的浸出率, 在液固比为 4:1 的时候, 铜的浸出率最高, 达 98.54%. 试验选取加氧化剂浸出液固比为 4:1.

2.1.2 搅拌速度对浸出效果的影响

收稿日期: 2008-02-26

作者简介: 王 进(1982-), 男, 湖北钟祥人, 硕士研究生. 研究方向: 矿物环境材料.

* 通信联系人: 孙家寿, 男, 教授, 硕士生导师. 研究方向: 环境材料的研制与应用.

选取的条件下,改变搅拌速度:150~400 r/min,试验结果如图2所示。

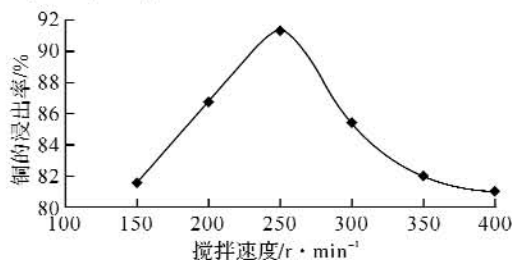


图2 搅拌速度对铜浸出率的影响

Fig. 2 The influence of mixing speed on copper leaching rate

由图2可知,在搅拌速度为250 r/min时,浸出率最高。搅拌速度在250 r/min之前,浸出率随搅拌速度的升高而升高。搅拌速度越快,酸与干污泥的接触越充分,浸出效果就越好。当搅拌速度超过250 r/min时,酸来不及与干污泥反应,浸出效率降低。试验选取搅拌速度为250 r/min。

2.1.3 浸出时间对浸出效果的影响 在2.1.2选取的条件下,改变浸出时间,进行试验。试验结果如图3所示。

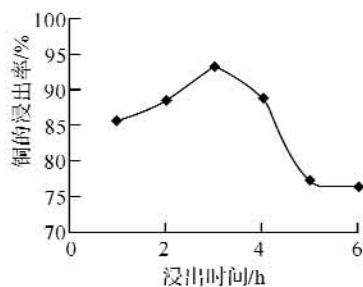


图3 浸出时间对铜浸出率的影响

Fig. 3 The influence of leaching time on copper leaching rate

由图3结果可以看出,在浸出时间小于3 h时,铜的浸出率随浸出时间延长而增加,当浸出时间继续延长,浸出率则逐渐下降,这可能是因为浸出时间太长,铜离子可能再次进入干污泥中。所以最佳的浸出时间应该为2~4 h之间。综合考虑成本,初步确定浸出时间为3 h。

2.1.4 酸用量对浸出效果的影响 在2.1.3选取的条件下,改变酸用量进行浸出试验,试验结果如图4所示。

由图4可以看出,酸用量较少时,铜的浸出效果不太理想,当干污泥中酸量为0.8~0.9 g/g时变化比较平缓,酸量为0.9~1 g/g时浸出率上升较快,当干污泥中酸量超过1 g/g时,铜浸出率仍在增加,但增加幅度很小,当酸量为1.1 g/g时达到最大值,综合考虑选择干污泥中最佳酸量为1 g/g。

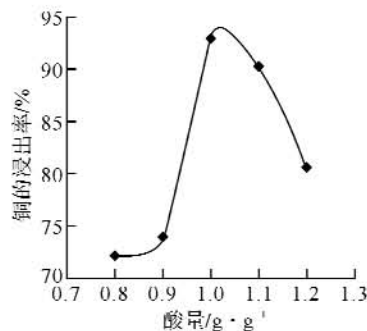


图4 酸量对铜浸出率的影响

Fig. 4 The influence of acid dosage's change on copper leaching rate

2.1.5 氧化剂用量对浸出效果的影响 在2.1.4选取的条件下,改变氧化剂(CH80)用量进行试验,试验结果如图5所示。

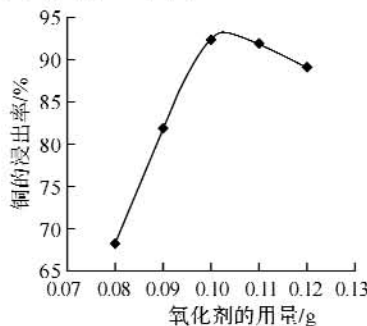


图5 氧化剂的加入量对铜浸出率的影响

Fig. 5 The influence of oxidant dosage on copper leaching rate

由图5可以看出,氧化剂用量低于0.1 g/g时,随着氧化剂加入量的增加,铜的浸出效率呈直线上升,当氧化剂的用量增加到0.1 g/g时,浸出效率达到最大值,继续增加用量,浸出率有所降低。干污泥中氧化剂的最佳投加量为0.01 g/g。此时可使Cu/Fe(摩尔比)大于64^[6],达到国标一级硫酸铜的制备要求。

2.1.6 浸出温度对浸出效果的影响 在2.1.5选取的条件下,改变浸出温度(20~70 ℃)进行试验,试验结果如图6所示。

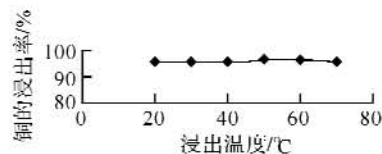


图6 浸出温度(℃)对铜浸出率的影响

Fig. 6 The influence of leaching temperature on copper leaching rate

由图6曲线可知,改变浸出温度对浸出效果影响不大,因而选择常温进行浸出。

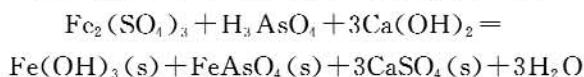
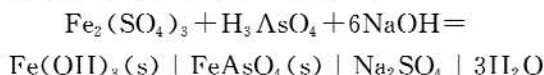
通过以上试验,浸出最佳条件为:酸与干污泥的质量比为1:1,浸出液固比(体积与质量比)为4:1(L:g),加入氧化剂(CH80)为0.01g/g,常温下以250 r/min的速度搅拌3 h。在选取的最佳条件

下进行浸出试验,此时,铜的浸出率可达 94%。

2.2 制备硫酸铜的研究

对水处理污泥采用酸浸时,浸出液中除主要含有 Cu^{2+} 外,还有许多杂质,如为 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 As^{3+} 、 As^{5+} 等离子。若要制备高纯度的硫酸铜产品,必须将铁和砷等杂质除去,使其 Cu/Fe 等达到一定值。

根据文献报道加入溶铜沉铁剂,能在浸出过程中较低的 pH 下实现铜、铁的分离^[4]。且在除铁过程中,溶液中的砷离子则以 FeAsO_4 沉淀除去,同时形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体可将 FeAsO_4 网捕形成粗大颗粒而易于沉降。大量研究表明,浸出过程中具有合适的铁砷摩尔比和 pH 值^[7]。



试验过程中不同 pH 值下铜的损失率和砷的去除率对比数据如表 2 所示:

表 2 不同 pH 值下铜的损失率、砷的去除率的关系

Table 2 Copper's precipitation and arsenic's removing rate (%) for pH value

pH 值	3.25	3.5	3.75	4.00	4.25	7.00
铜的相对损失率/%	—	0.311	0.622	1.341	7.824	100
砷的去除率/%	95.26	96.76	97.90	98.54	99.05	99.91

由表 2 可知,pH 值的变化对砷的去除影响较大,随着溶液中的 pH 值的增大,残余砷量不断下降,当 pH 值为 4 时,砷含量可由原 7 395 mg/L 降低为 107.7 mg/L,去除率达到 98.54%。但当 pH 值超过 4 时,溶液中铜的损失呈直线上升。综合考虑,pH 值选择 3.75~4。此时,溶液中的砷的去除率为 98.5%,铜的损失率约为 0.8%。

经除杂浸出后获得的浸出液,根据参考文献所报道的方法制备硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,获得的硫酸铜产品的纯度大于 96%,铜的结晶率为 97.28%,总铜收率为 85.32%。

经初步测算,生产 1 吨 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的总利润约为 2 000 元左右。如果此工艺用于工业上生产,其药剂消耗、用水量将会更加优化,加上该项

目的是废弃物综合利用项目,可实现社会效益、环境效益、经济效益三统一。

3 结 语

采用生产硫酸铜的绿色工艺从某冶炼厂水处理污泥中除铁除砷提铜生产硫酸铜,当浸出液固比为 4:1,酸与水处理污泥的质量比为 1:1,氧化剂(CH80)的用量比干污泥为 0.01 g/g,搅拌速度为 250 r/min,浸出时间为 3 h 时,铜的浸出率可达 94%。

在浸出过程中加入笔者开发的溶铜沉铁剂,能在较低的 pH 下实现铜、铁的分离。且在除铁过程中,溶液中的砷离子则以 FeAsO_4 沉淀的形式除去,当浸出过程中具有合适的铁砷摩尔比和 pH 值时,砷的去除率可达 98.6%。

利用除杂净化后的浸出液制备硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,硫酸铜产品的纯度大于 96%;总铜收率为 97.28%,铜的提取率为 85.32%。该工艺为冶炼工业水处理污泥资源化无害化提供了广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法编委会[M].第四版.北京:中国环境科学出版社,2002:304-305.
- [2] 孙家寿,罗惠华,齐振龙.超声波作用下 FeCl_3 浸出硫化铜精矿的研究[J].湿法冶金,1999,(1):22-24.
- [3] 孙家寿,钟康年,汤亚飞,等.低品位氧化铜矿生产饲料级硫酸铜[J].无机盐工业,1996,28(3):11-13.
- [4] 孙家寿.铜矿石制备硫酸铜工艺研究进展[J].国外金属矿选矿,1995,27(9):52-54.
- [5] 孙家寿,钟康年,汤亚飞,等.由铜矿生产硫酸铜的绿色工艺研究[J].武汉化工学院学报,1996,18(3):35-38.
- [6] 汤亚飞,孙家寿.铜浸出液的净化除铁研究[J].化工矿物与加工,2002,(11):4-6.
- [7] 杨松荣,邱冠周,胡岳华,等.含砷难处理金矿石生物氧化工艺及应用[M].冶金工业出版社,2006:131-133.

Research of copper extracting and arsenics removing from water treatment in a smeltery

WANG Jin, SUN Jia-shou, YU Xun-min, TIAN Chang-gui, SUN Hong-li, MA Yu-ming

(School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The water treatment sludge of smelter mill were used as materials to study the refinement of copper and the removal of arsenic. The exploration has adopted the acid catalyzed oxidation craft to refine copper from the sludge. When the amount of sulfuric acid 1 t/t, the antionxidant(CH80) capacity of 0.01 t/t and liquid-solid ratio at 4:1, the copper lixiviated efficiency is 94% with 250 r/min and stirring from 3 h at the normal temperature. The copper lixiviated efficiency is 94%. Adjust the lixiviated liquid at pH 3.7~4.0, then utilized the fixation of arsenic to remove and fix arsenic. Arsenic removal efficiency is 98.54% when the efficiency of the loss of copper is 1.34%. The lixiviated liquid after the removal of arsenic has been made to CuSO_4 products. Copper reclaimed efficiency more than is 85%.

Key words: lixivate; eliminates the arsenic; the extraction of copper; CuSO_4

本文编辑:萧 宁



(上接第 53 页)

参考文献:

- [1] 孙家寿,张 蕾,陈伟亚,王 进,等.固定化生物累托石处理分散生活污水的研究(I)——固定化生物累托石制备与表征[J].武汉工程大学学报,2008,30

(3):51-56.

- [2] 辜 敏,鲜学福.Langmuir 吸附方程的应用[J].广东化工,2002,(2):42-44.

- [3] 王宜辰.Freundlich 吸附等温式的理论推导[J].烟台师范学院学报(自然科学版),1993,9(4):76-78.

Study on treating dispersing estate sewage by immobilized pillared clay mineral materials: the mechanism on the adsorption of immobilized biological rectorite

SUN Jia-shou, ZHANG Lei, CHEN Wei-ya, WANG Jin, CHEN Mao-rong

(School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The process of treatment of sewage by chitosan-pillared rectorites and immobilized rectorites can meet the Langmuir formula and Freundlich formula. The chitosan-pillared rectorites linear were better; the Langmuir equation of rectorites powder is: $q_e = \frac{0.0955C_e}{1+1.97C_e}$; the Freundlich equation of rectorites powder is: $q_e = 0.0316C_e^{0.62}$; the Langmuir equation of immobilized rectorites is: $q_e = \frac{0.0297C_e}{1+11.29C_e}$; the Freundlich equation of immobilized rectorites is: $q_e = 0.00316C_e^{0.29}$.

Key words: immobilized biological rectorite; adsorption; mechanism

本文编辑:萧 宁