

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610032456.1

[51] Int. Cl.

C01G 28/02 (2006.01)

C02F 1/66 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 2 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 100590077C

[22] 申请日 2006.10.25

[21] 申请号 200610032456.1

[73] 专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市麓山南路 1 号

[72] 发明人 郑雅杰 王 勇 赵攀峰

[56] 参考文献

CN1105069A 1995.7.12

JP9-327694 1997.12.22

US6802980B1 2004.10.12

US6863825B2 2005.3.8

石灰-聚合硫酸铁法处理含砷废水的试验研究. 郭翠梨等. 工业水处理, 第 20 卷第 9 期. 2000

审查员 张 凌

[74] 专利代理机构 中南大学专利中心

代理人 龚灿凡

权利要求书 1 页 说明书 2 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种利用含砷废水制备亚砷酸铜或砷酸铜的方法

[57] 摘要

一种利用含砷废水制备亚砷酸铜或砷酸铜的方法, 采用苛性碱或石灰调节含砷废水 pH 值, 经过沉降、过滤、除杂得到滤液; 按照铜砷物质量的比加入硫酸铜至滤液中, 充分搅拌再加入苛性碱或石灰调节溶液 pH 值后过滤, 得亚砷酸铜或砷酸铜。本发明直接利用含砷废水转化为具有重要用途的亚砷酸铜或砷酸铜, 使含砷废水得到利用, 既简化了亚砷酸铜或砷酸铜的制备工艺, 降低亚砷酸铜或砷酸铜的制备成本, 又解决了含砷废水的污染难题, 经处理后的含砷废水中砷含量低于国家排放标准。大大降低了含砷废水的处理费用。

1. 一种利用含砷废水制备亚砷酸铜或砷酸铜的方法，其特征在于：采用苛性碱或石灰调节含砷废水 pH 值，经过沉降、过滤、除杂得到滤液；在 0～100℃下，按照铜砷物质质量的比 0.5～5:1 加入硫酸铜至滤液中，充分搅拌再加入苛性碱或石灰，调节溶液 pH 值后过滤，用水洗涤滤渣，得亚砷酸铜或砷酸铜；滤液用苛性碱或石灰调节 pH 值，加入聚合硫酸铁或绿矾絮凝处理后排放。

一种利用含砷废水制备亚砷酸铜或砷酸铜的方法

技术领域

本发明涉及一种含砷废水的回收与处理技术，特别是一种利用含砷废水制备亚砷酸铜或砷酸铜的方法。

背景技术

含砷废水中除含砷外，还含有其它重金属离子，不经处理直接排放将造成水污染。砷及其化合物是剧毒物质，人体中毒途径主要是通过饮用水及食物进入消化系统。近年来，随着矿冶、陶瓷、皮革、农药等行业的快速发展，砷对水质的污染日益严重。为了控制砷对水体的污染，我国规定废水排放标准砷 $\leq 0.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

含砷废水可用于提取砷，是制备砷及砷的化合物。但目前对含砷废水的处理主要采用石灰法或石灰—铁盐法，使砷以不溶性盐沉淀下来，通过固液分离，达到净化废水的目的，该方法产生的大量废渣需要安全填埋，其费用高，由于环境的变化和细菌的作用，含砷废渣中的砷将会溶出，存在二次污染的隐患。

中国专利 94110419.2 提出利用硫化亚铁沉降含砷废水中的砷制备硫化砷，但硫化砷只是一种中间物料，不能直接利用，需要经过转化才能制备类似砷酸铜、三氧化二砷等终态产品。

发明内容

为了消除污染，本发明提出一种利用含砷废水直接制备亚砷酸铜及砷酸铜的方法。

一种利用含砷废水制备亚砷酸铜或砷酸铜的方法，采用苛性碱或石灰调节含砷废水 pH 值，经过沉降、过滤、除杂得到滤液；在 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下，按照铜砷物质量的比 $0.5\sim 5:1$ 加入硫酸铜至滤液中，充分搅拌再加入苛性碱或石灰，调节溶液 pH 值后过滤，用水洗涤滤渣，得亚砷酸铜或砷酸铜；滤液用苛性碱或石灰调节 pH 值，加入聚合硫酸铁或绿矾、聚合氯化铝絮凝处理后排放。

所述苛性碱为固体或溶液；所述石灰为固体或石灰乳；

所述硫酸铜为固体或溶液。

本发明直接利用含砷废水转化为具有重要用途的亚砷酸铜或砷酸铜，使含砷废水得到利用，既简化了亚砷酸铜或砷酸铜的制备工艺，降低亚砷酸铜或砷酸铜的制备成本，又解决了含砷废水的污染难题，经处理后的含砷废水中砷含量低于国家排放标准。大大降低了含砷废水的处理费用。

附图说明

图 1：本发明工艺流程示意图。

具体实施方式：

实施例 1

取某冶炼厂制硫酸时洗涤净化二氧化硫所得到的含砷污酸 20L，其中含砷 $4.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，用石灰 300 克调节溶液 pH 至 6.0，搅拌反应 1 小时后过滤得到石膏渣和含砷溶液。

在含砷溶液中加入 400g 五水硫酸铜，搅拌使其充分溶解，加入氢氧化钠调节溶液 pH 值为 8.0，在此条件下搅拌反应 0.5h 使反应完全。

静置浓密，抽取上层清液后过滤、洗涤得到绿色亚砷酸铜，于 110°C 下烘 8h，得到干燥的亚砷酸铜。

用石灰乳调节提取砷后的含砷废水至 $\text{pH}=7.0$ ，采用聚合硫酸铁絮凝处理。处理后废水含砷为 $0.15\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，最终 pH 值为 7.0 左右。处理后，排放废水中砷含量为 $0.17\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，低于国家排放标准。

实施例 2

取某冶炼厂制硫酸时洗涤净化二氧化硫所得到的含砷污酸 2m^3 ，其中含砷 $4.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，用 NaOH 30kg 调节溶液 pH 至 6.0，搅拌反应 1 小时后过滤得到滤渣和含砷溶液。

在含砷溶液中加入 5kg 五水硫酸铜，搅拌使其充分溶解，加入氢氧化钠调节溶液 pH 值为 8.0，在此条件下搅拌反应 0.5h 使反应完全。

静置浓密，抽取上层清液后过滤、洗涤得到绿色亚砷酸铜，于 110°C 下烘 8h，得到干燥的亚砷酸铜。

用石灰乳调节提取砷后的含砷废水至 $\text{pH}=7.0$ ，采用绿矾絮凝处理。处理后分析知废水含砷为 $0.22\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，最终 pH 值为 7.0 左右。处理后，排放废水中砷含量为 $0.17\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，低于国家排放标准。

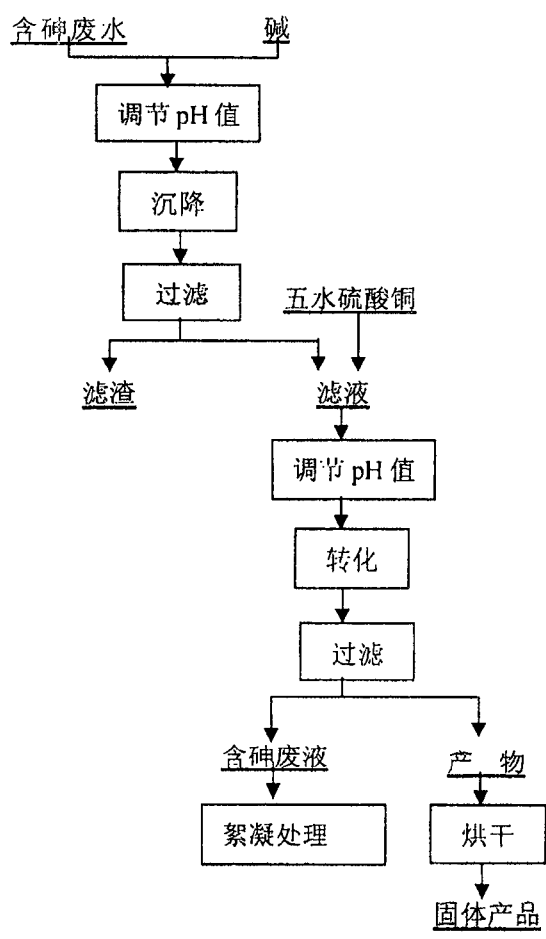


图 1