



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108368564 B

(45) 授权公告日 2020.11.13

(21) 申请号 201680073830.4
 (22) 申请日 2016.12.21
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 108368564 A
 (43) 申请公布日 2018.08.03
 (30) 优先权数据
 2015-250760 2015.12.23 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2018.06.15
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2016/088108 2016.12.21
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02017/110877 JA 2017.06.29
 (73) 专利权人 三菱综合材料株式会社
 地址 日本东京
 (72) 发明人 锅井淳宏 里纳托·米卢瓦列夫
 冈田智
 (74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018
 代理人 辛雪花 周艳玲

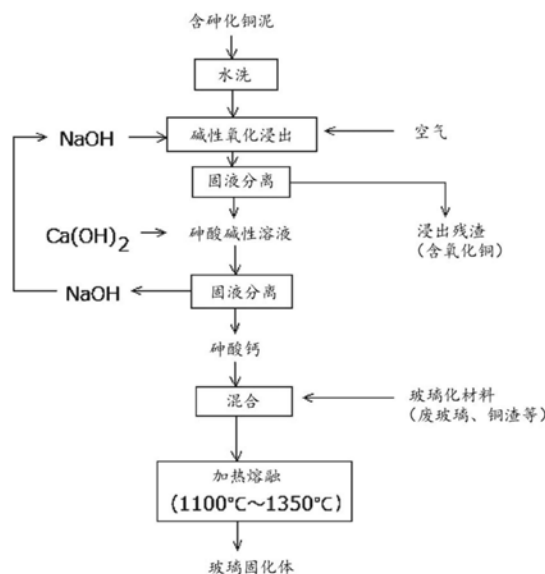
(51) Int.Cl.
 G22B 30/04 (2006.01) (续)
 (56) 对比文件
 CN 104911358 A, 2015.09.16
 CN 104736492 A, 2015.06.24
 CN 102965517 A, 2013.03.13
 CN 103255289 A, 2013.08.21
 CN 101784489 A, 2010.07.21
 US 5281790 A, 1994.01.25
 P.M. SWASH et al..Comparison of the Solubilities of Arsenic-Bearing Wastes from Hydrometallurgical and Pyrometallurgical Processes.《Slags in Metallurgy》.1999,第2页方法和第3页表1. (续)

审查员 黄霞

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称
 砷的固定方法及含砷玻璃固化体

(57) 摘要
 本发明提供一种砷的固定方法,其特征在于以铁与二氧化硅的重量比为0.5~0.9且碱性成分量成为14重量%~26重量%的方式,在含有铁、二氧化硅及碱性成分的玻璃化材料中添加磷酸钙,从而将砷制成玻璃固化体,本发明的砷的固定方法中,例如在铜砷含有物溶液中添加碱性溶液和氧化剂进行氧化浸出,将浸出残渣进行固液分离,在所回收的磷酸碱性溶液中添加熟石灰而生成磷酸钙,并且以成为上述铁与二氧化硅的重量比及上述碱性成分量的方式,在所回收的磷酸钙中添加上述玻璃化材料,从而将砷制成玻璃固化体。



CN 108368564 B

[接上页]

(51) Int.Cl.

C02F 1/62 (2006.01)

C02F 11/00 (2006.01)

C22B 3/12 (2006.01)

C22B 3/22 (2006.01)

(56) 对比文件

P.M. SWASH et al..Comparison of the

Solubilities of Arsenic-Bearing Wastes from Hydrometallurgical and Pyrometallurgical Processes.《Slags in Metallurgy》.1999,第2页方法和第3页表1.

单桃云等.含砷混合盐无害化处理与资源化技术研究.《矿产与地质》.2013,第27卷第68-71页.

1. 一种砷的固定方法,其特征在于,

在作为铜砷含有物的含砷化铜泥中添加氢氧化钠溶液和氧化剂,并加热而进行氧化浸出,使砷浸出,

将浸出残渣进行固液分离,在所回收的砷酸钠溶液中添加Ca/As的摩尔比成为1.7~2.0的量的熟石灰而生成砷酸钙,

在所回收的砷酸钙中,以在玻璃固化体中铁与二氧化硅的重量比为0.5~0.9、作为Na₂O和CaO的总量的碱性成分成为14重量%~26重量%且砷含量为11重量%~15重量%的方式,添加含有铁、二氧化硅及碱性成分的玻璃化材料,从而将所述砷酸钙制成所述玻璃固化体。

2. 根据权利要求1所述的砷的固定方法,其中,

在砷酸钠溶液中添加熟石灰而生成砷酸钙,并将含有该砷酸钙的溶液进行固液分离而回收砷酸钙,另一方面,将含有氢氧化钠的滤液返送到氧化浸出工序,并作为氧化浸出的碱源进行再利用。

砷的固定方法及含砷玻璃固化体

技术领域

[0001] 本申请发明涉及一种制成将砷洗提量限制在环境基准以下的玻璃固化体的砷的固定方法及含砷玻璃固化体。更详细而言,涉及一种将从冶炼中间物等回收的砷酸钙制成玻璃固化体,从而能够将砷洗提量限制在环境基准以下的砷固定方法及通过该方法得到的含砷玻璃固化体。本申请发明的砷的固定方法适合作为在铜冶炼工序中生成的含砷化铜泥等的处理方法。

[0002] 本申请主张基于2015年12月23日于日本申请的专利申请2015-250760号的优先权,并将其内容援用于此。

背景技术

[0003] 在铜的电解冶炼中,铜和砷在电解液中逐渐进行积累。因此提取一部分电解液进行液体净化处理。在进行该液体净化处理时提取含有砷化铜(Cu_3As 等)的泥。该含砷化铜泥中大致含有40~60质量%的铜、20~40质量%的砷,且分别含有0.5~5质量%的铅、锡、锑、铋等。从而,在去除砷等杂质之后,将该含砷化铜泥返送到铜冶炼工序,并从含砷化铜泥回收铜成分。另一方面,由于砷等杂质在铜冶炼系统内逐渐进行积累,并对铜的质量带来不良影响,因此将该砷等杂质排除到系统外部。

[0004] 作为进行将含砷化铜泥等中所含的砷固定于稳定的化合物的处理而将该砷去除到铜冶炼系统之外的方法,一直以来,已知有例如以下处理方法。

[0005] 在专利文献1中公开的方法中,首先,在铜砷含有物中添加氢氧化钠溶液,并吹入空气而在加热的状态下进行碱性氧化浸出。接着,在浸出结束之后,将被处理液的pH调整为pH7.5~10,并固液分离为含有铜成分的浸出残渣和含有砷的溶液。接着,以Fe/As摩尔比计成为0.9~1.1的方式,在该含砷溶液中添加三价铁化合物而生成 FeAs 沉淀物,将经过固液分离而回收的 FeAs 沉淀物混合到硫酸性溶液中,从而制成酸性浆料或酸性溶液。接着,对该浆料或该溶液进行加热处理而生成结晶质臭葱石($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),从而固定砷。

[0006] 在专利文献2中公开的方法中,首先,在加热状态下从含砷烟灰浸出水而提取亚砷酸(As_2O_3)。接着,在该滤液中添加氧化剂(过氧化锰等)和熟石灰并使其进行反应,生成砷酸钙并进行回收。接着,在该砷酸钙中混合回收再利用玻璃粉并在1200℃下进行熔融,制造出含砷玻璃固化体。

[0007] 在专利文献3中公开的方法中,首先,将含有砷和锑的钠系碱渣加热到850~1200℃,使由碳系还原剂产生的锑选择性地还原分离。接着,在残留的砷酸钠中添加玻璃成分进行加热熔融,从而制造出砷的玻璃固化体。

[0008] 在非专利文献1中公开的方法中,在恒定的氧分压下,以1400℃将 CaO-SiO_2 系炉渣和砷酸钙进行加热熔融,从而制造出砷的玻璃固化体。

[0009] 专利文献1:日本特开2014-208581号公报

[0010] 专利文献2:国际公开W02014/059535A1号公报

[0011] 专利文献3:中国专利公开CN102965517A号公报

[0012] 非专利文献1:Paper presented at GDMB Seminar“Slags in Metallurgy (Schlacken in der Metallurgie)”P.M.SWASH et al.Aachen,Germany,17-19March, 1999.

[0013] 专利文献1的处理方法具有如下优点:砷作为臭葱石而被固定,臭葱石中的砷浓度高,且从中间产物的铁砷沉淀物向臭葱石的转换效率也良好。另一方面,在生成铁砷沉淀物时使用价格昂贵的二价铁盐,因此具有成本增加的倾向。并且,在臭葱石合成之后,通过水洗而去除所附着的砷,因此产生含砷的废液,其处理费用增加。而且,臭葱石的容积比重约为1而较小,因此若以臭葱石的状态进行废弃处理,则压迫处理场地的容积。

[0014] 在专利文献2的处理方法中,使含砷烟灰浸出水而过滤亚砷酸溶液,并在该溶液中添加氧化镁和熟石灰而制成砷酸钙的工序费工时且成本高。并且存在玻璃固化体中所含的砷的固定不充分的问题。

[0015] 专利文献3的处理方法为将砷酸钠进行玻璃固化的方法,该方法在1000℃以上的温度下使砷氧化物挥发,因此难以进行废气处理。

[0016] 在非专利文献1的处理方法中,为了使用CaO-SiO₂系炉渣在恒定的氧分压下对砷酸钙进行玻璃化,需要适当地控制氧分压,存在实际操作困难的问题。

发明内容

[0017] 关于将砷进行玻璃化而固定的处理方法,本申请发明提供一种解决了现有处理方法中的上述问题的砷的玻璃固定方法及通过该方法得到的含砷玻璃固化体。根据本申请发明,能够实现有效且容易的砷的玻璃固定化,并能够使玻璃固化体中所含的砷的洗提量为环境基准以下。

[0018] 本申请发明的方式涉及一种具有以下结构的砷的固定方法和含砷玻璃固化体(以下,称为“本申请发明的砷的固定方法”及“本申请发明的含砷玻璃固化体”)。

[0019] (1)一种砷的固定方法,其特征在于,以铁与二氧化硅的重量比为0.5~0.9且碱性成分量为14重量%~26重量%的方式,在含有铁、二氧化硅及碱性成分的玻璃化材料中添加砷酸钙,从而将砷制成玻璃固化体。

[0020] (2)根据上述[1]所述的砷的固定方法,其中,在铜砷含有物中添加碱性溶液和氧化剂进行氧化浸出,将浸出残渣进行固液分离,在所回收的砷酸碱性溶液中添加熟石灰而生成砷酸钙,并且以成为上述铁与二氧化硅的重量比及上述碱性成分量的方式,在所回收的砷酸钙中添加上述玻璃化材料,从而将砷酸钙制成玻璃固化体。

[0021] (3)根据上述[2]所述的砷的固定方法,其中,铜砷含有物为含砷化铜泥,在该含砷化铜泥中添加氢氧化钠和氧化剂,并进行加热而使砷浸出,另一方面,将浸出残渣进行固液分离,在所回收的砷酸钠溶液中添加熟石灰而生成砷酸钙,并且以成为上述铁与二氧化硅的重量比及上述碱性成分量的方式,在所回收的砷酸钙中添加上述玻璃化材料,从而将砷酸钙制成玻璃固化体。

[0022] (4)根据上述[3]所述的砷的固定方法,其中,在砷酸钠溶液中添加熟石灰而生成砷酸钙,并将含有该砷酸钙的溶液进行固液分离而回收砷酸钙,另一方面,将含有氢氧化钠的滤液返送到氧化浸出工序,并作为氧化浸出的碱源进行再利用。

[0023] (5)一种含砷玻璃固化体,其特征在于,砷含量为5重量%~15重量%,铁与二氧化

硅的重量比为0.5~0.9,碱性成分 Na_2O 和 CaO 的总量为14重量%~26重量%。

[0024] 通过本申请发明的砷的固定方法制造出的玻璃固化体能够作为模型而长期保管,因此能够稳定地进行储存,而不会像作为粉体的臭葱石那样飞散。

[0025] 根据本申请发明的砷的固定方法,在使用废玻璃的玻璃固化体中能够将玻璃固化体中的砷浓度提高至13重量%以上,并且在使用铜渣的玻璃固化体中能够将玻璃固化体中的砷浓度提高至11重量%以上。由于这些玻璃固化体的容积均比臭葱石小,因此能够有效地利用最终处理场地的有限的容积。

[0026] 在本申请发明的砷的固定方法中,通过使用氢氧化钠的氧化浸出而回收砷酸钠,并能够使用在该砷酸钠溶液中添加熟石灰而生成的砷酸钙。该情况下,与砷酸钙的生成一同生成氢氧化钠,因此能够将该氢氧化钠的大部分返送到浸出工序进行再利用。因此能够有效地使用氢氧化钠,并且能够减少其消耗量。

[0027] 本申请发明的砷的固定方法为将砷酸钙进行玻璃化而固定的方法,而并非是如现有方法那样将三价铁化合物添加到砷酸碱性溶液中而生成的铁砷沉淀物作为对象的方法,因此不使用价格昂贵的三价铁化合物便能够降低处理成本。

[0028] 与臭葱石不同,通过本申请发明的砷的固定方法而制造出的含砷玻璃固化体不需要进行水洗,且废液的砷含量少,因此废液处理的负担小。

[0029] 并且,多数情况下废玻璃中含有微量的砷,因此难以回收再利用,而大部分被填埋处理,但根据本申请发明的砷的固定方法,由于能够提高玻璃固化体的砷浓度,因此与以废玻璃的状态进行填埋处理相比,能够有效地利用最终处理场地的有限的容积。

附图说明

[0030] 图1是表示本申请发明的处理工序的工序图。

具体实施方式

[0031] 以下,对本申请发明的砷的固定方法及含砷玻璃固化体的实施方式进行说明。

[0032] 本申请发明的砷的固定方法的特征在于,以铁与二氧化硅的重量比为0.5~0.9且碱性成分量为14重量%~26重量%的方式,在含有铁、二氧化硅及碱性成分的玻璃化材料中添加砷酸钙,从而将砷制成玻璃固化体。

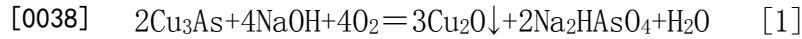
[0033] 作为上述砷酸钙,例如能够使用在砷酸碱性溶液中添加熟石灰而生成的砷酸钙等,所述砷酸碱性溶液是在铜砷含有物中添加碱性溶液和氧化剂进行氧化浸出而回收的。上述铜砷含有物例如可使用在铜电解冶炼中产生的含砷化铜泥等。作为上述碱性溶液,能够使用氢氧化钠溶液。

[0034] 将在铜电解冶炼中产生的含砷化铜泥进行回收并水洗,添加氢氧化钠而设为pH7.5以上,并且添加氧化剂进行加热而使砷浸出,将该浸出液进行固液分离而回收砷酸钠溶液,若在该砷酸钠溶液中添加熟石灰则生成砷酸钙。作为本申请发明的砷的固定方法中所使用的砷酸钙,能够使用从在这种铜电解精炼中生成的含砷化铜泥溶液进行回收的砷酸钙。以下,对从含砷化铜泥溶液回收砷酸钙进行玻璃化的工序进行说明。并且,将该工序示于图1中。

[0035] (碱性氧化浸出工序)

[0036] 在含砷化铜泥中添加碱性溶液和氧化剂而使砷浸出。该碱性氧化浸出中,该溶液的pH优选为7.5以上。作为氧化剂,能够使用空气和氧气、氯、氯化物等。空气和氧气可以以微泡的状态吹入该溶液中。氧化浸出的加热温度优选为90℃以下。

[0037] 在作为碱性溶液而使用氢氧化钠溶液的氧化浸出中,如下式[1]所示,砷化铜在氢氧化钠溶液中被氧化,铜形成氧化铜或氢氧化铜而成为固体成分的残渣,砷形成砷酸钠并在溶液中浸出。



[0039] 在上述碱性氧化浸出的pH低于7.5的区域,例如微量的铜离子和砷(V)离子进行反应而生成砷酸铜($\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$)的沉淀,因此溶液中的砷浓度降低。若添加氢氧化钠而将pH调整为7.5以上,则进行砷的浸出,因此优选调整为pH7.5以上并进行氧化浸出。

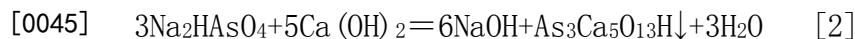
[0040] 如上述反应式[1]所示,为了氧化浸出1摩尔的砷,需要消耗2摩尔的氢氧化钠,因此NaOH的添加量根据NaOH/As摩尔比=2倍(1当量)进行调整即可。并且,原料中的砷浓度明确时,可以在浸出开始时添加所需量的氢氧化钠总量。该情况下,即使在浸出初期的液体性质成为强碱性(pH14左右)的情况下,若使浸出结束时的pH在7.5~10的范围,则限制铜、铅等重金属离子浓度,从而能够得到含有较高纯度的砷(V)的砷浸出液。

[0041] 浸出温度优选为30℃~90℃,若低于30℃则浸出时间变长,若高于90℃则蒸气的产生量增多,造成加热成本的浪费。

[0042] 根据上述碱性氧化浸出,从含砷化铜泥选择性地浸出砷,与该泥中所含的铜和铅等共存金属的分离性良好。而且,浸出后的浆料的过滤性良好,能够在短时间内进行过滤。并且,浸出残渣中所含的铜的质量高达80~85%,容易进行铜冶炼处理。

[0043] (砷酸钙的生成工序)

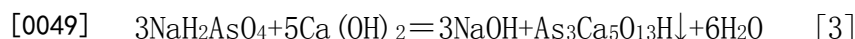
[0044] 将上述碱性氧化浸出的浸出液进行固液分离,从而去除含有氧化铜的浸出残渣,并回收滤液的砷酸钠溶液。若在该砷酸钠溶液中添加熟石灰,则如下式[2]所示,生成砷酸钙($\text{As}_3\text{Ca}_5\text{O}_{13}\text{H}$)。回收该砷酸钙。



[0046] 在砷酸钙的生成工序中,如上述反应式[2]所示,关于砷酸钙所生成的熟石灰的量,由于Ca/As摩尔比为5/3,因此添加Ca/As摩尔比成为1.7~2.0的量的熟石灰即可。若Ca/As摩尔比为1.7以下,则As的回收率降低,若为2.0以上,则未反应的熟石灰作为杂质残留,因此不优选。

[0047] 并且,如上述反应式[2]所示,由于砷酸钙和氢氧化钠一同生成,因此将使砷酸钙已进行固液分离的滤液中所含的氢氧化钠返送到上述氧化浸出工序,能够作为碱源进行再利用。

[0048] 在砷酸钙的生成工序中,溶液pH优选为7.5~11,pH更优选为9~10。若pH小于7.5,则如下式[3]所示,再生的氢氧化钠浓度降低,若pH为11以上,则砷酸钙的生成不充分,因此不优选。



[0050] 砷酸钙生成工序的溶液温度优选为50℃~70℃。若溶液温度小于50℃,则不会充分地生成砷酸钙。若溶液温度超过70℃,则因结晶性砷酸钙在氢氧化钙的周围生长而阻碍反应,因此不优选。加热时间优选为1~4小时。

[0051] (磷酸钙的玻璃化工序)

[0052] 以铁与二氧化硅的重量比为0.5~0.9且碱性成分成为14重量%~26重量%的方式,在磷酸钙中添加含有铁、二氧化硅及碱性成分的玻璃化材料,从而将磷酸钙制成玻璃固化体。

[0053] 铁与二氧化硅的重量比为玻璃化材料中所含的铁的重量相对于玻璃化材料中所含的二氧化硅的重量之比。

[0054] 碱性成分的重量百分率为碱性成分的重量相对于磷酸钙的干燥重量及玻璃化材料的重量的合计重量的百分比。

[0055] 本说明书中的重量以与质量相同的含义而使用。由此,重量比为质量比,重量%为质量%。

[0056] 作为含有铁、二氧化硅及碱性成分的玻璃化材料,例如能够使用含有铁、二氧化硅、钙及钠的废玻璃和铜渣等。废玻璃及铜渣以成为本申请发明的铁与二氧化硅的重量比及碱性成分的范围的方式,与二氧化硅源的硅砂等混合使用即可。并且,也可以将废玻璃和铜渣混合使用。

[0057] 以玻璃固化体的铁与二氧化硅的重量比(Fe/SiO₂)成为0.5~0.9且碱性成分成为14重量%~26重量%的方式,将玻璃化材料和磷酸钙进行混合并加热熔融,从而制成玻璃固化体。

[0058] 玻璃固化体的铁成分及二氧化硅成分为主要在玻璃化材料中所含的铁成分和二氧化硅成分。并且,玻璃固化体的碱性成分为磷酸钙的Ca成分、及玻璃化材料中所含有的Ca成分和Na成分等。碱性成分为这些碱性成分氧化物的总量,在作为碱性成分而含有钠和钙的玻璃固化体中,碱性成分量为Na₂O和CaO的总量。

[0059] 若玻璃固化体的铁与二氧化硅的重量比(Fe/SiO₂)小于0.5或超过0.9,则在玻璃固化体的洗提试验(依据环境省告示13号的洗提试验)中,砷的洗提量超过环境基准(0.3ppm)。并且,若玻璃固化体的碱性成分例如Na₂O和CaO的总量小于14重量%,则砷浓度小于5重量%,经济优势减少,若Na₂O和CaO的总量超过26重量%,则砷浓度成为15重量%以上,砷的洗提量增加,因此不优选。

[0060] 玻璃化工序的加热温度的上限优选为1400℃。若加热温度成为1450℃以上,则因磷酸钙进行分解而砷氧化物挥发,无法将砷进行固定。另一方面,加热温度的下限为磷酸钙和玻璃化材料的混合物熔融的温度。通常,玻璃化工序的温度为1000℃~1400℃即可,优选为1100℃~1350℃。加热熔融时间大致为15分钟~30分钟即可。加热方式只要是成为上述加热温度的方式即可,而不受限制。通常,能够使用熔融炉等。

[0061] 关于通过本申请发明的砷的固定方法而制造的含砷的玻璃固化体,该玻璃固化体中所含的砷浓度成为5重量%以上~15重量%以下即可。若玻璃固化体的砷浓度小于5重量%,则经济优势少。另一方面,为了使玻璃固化体的砷浓度超过15重量%,需要使用CaO浓度为26重量%以上的磷酸钙,由于玻璃固化体的CaO浓度也变高,且超过本申请发明所涉及的处理方法的碱性成分的范围,因此砷的洗提量增加。

[0062] 以下,一同示出本申请发明所涉及的处理方法及含砷玻璃固化体的实施例和比较例。

[0063] (实施例1)

[0064] 将含砷化铜泥(As:30重量%、Cu:60重量%) 100g(干燥质量)混合于烧碱溶液0.5L(NaOH浓度65g/L)中进行搅拌并加热至85℃,一边吹入空气1L/分钟,一边进行了氧化浸出。将浸出液进行固液分离并回收了砷酸钠溶液。在该砷酸钠溶液(As:39g/L、pH10、50℃) 500ml中添加熟石灰32g并搅拌4小时,生成白色沉淀(砷酸钙沉淀)。将生成沉淀后的浆料进行固液分离,并回收砷酸钙沉淀(As:30重量%、Ca:35重量%) 64g(干燥质量)和滤液(As:20ppm、NaOH41g/l) 500ml。

[0065] 以铁与二氧化硅的重量比和碱性分量(Na₂O和CaO的总量)成为表1的的方式,在所回收的砷酸钙中添加混合了铜渣和硅砂的玻璃化材料,从而制备出混合试样。将该混合试样放入坩埚中,在1350℃且大气压下加热30分钟而进行了熔融。冷却熔体并回收玻璃固化体。关于该玻璃固化体进行了砷的洗提试验(依据环境省告示13号)。玻璃固化体的组成及砷洗提试验结果示于表1中(试样No.1~No.6)。

[0066] 如表1所示,本实施例的试样No.1~No.6均被限制为如下:铁与二氧化硅的重量比在0.5~0.9的范围内,碱性分量在14重量%~26重量%的范围内,砷的洗提量为0.28ppm以下。

[0067] [表1]

试样 No	As (重量%)	Fe (重量%)	SiO ₂ (重量%)	Fe/SiO ₂	CaO (重量%)	Na ₂ O (重量%)	碱性分量 (重量%)	砷洗提浓度 (mg/L)
1	11.3	15.4	24.9	0.62	20.7	-	20.7	0.24
2	11.5	16.3	26.0	0.63	21.4	2.21	23.6	0.20
3	11	14.7	27.9	0.52	20.2	2.31	22.5	0.22
4	14.9	13.2	24.9	0.53	25.9	-	25.9	0.28
5	5.0	26.9	31.7	0.85	13.4	2.9	16.3	0.19
6	6.0	26.2	31.3	0.84	12.3	2.2	14.5	0.17

[0069] (实施例2)

[0070] 作为玻璃化材料而使用铜渣和废玻璃的混合物,在实施例1中所回收的砷酸钙中,以铁与二氧化硅的重量比和碱性分量(Na₂O和CaO的总量)成为表1的的方式添加该玻璃化材料,从而制备出混合试样。该混合试样放入坩埚中,在1350℃且大气压下加热30分钟而进行了熔融。冷却熔体并回收玻璃固化体。关于该玻璃固化体进行了砷的洗提试验(依据环境省告示13号)。将玻璃固化体的组成及砷洗提试验结果示于表2中(试样No.21)。

[0071] 如表2所示,本实施例的试样No.21被限制为如下:铁与二氧化硅的重量比在0.5~0.9的范围内,碱性分量在14重量%~26重量%的范围内,砷的洗提量为0.3ppm以下。

[0072] [表2]

试样 No	AS (重量%)	Fe (重量%)	SiO ₂ (重量%)	Fe/SiO ₂	CaO (重量%)	Na ₂ O (重量%)	碱性分量 (重量%)	砷洗提浓度 (mg/L)
21	10.4	14.9	27.4	0.54	20.9	3.0	23.9	0.2

[0074] (比较例1)

[0075] 作为玻璃化材料而使用未添加硅砂的铜渣,在实施例1中所回收的磷酸钙中,以铁与二氧化硅的重量比和碱性分量(Na_2O 和 CaO 的总量)成为表3的的方式添加铜渣,从而制备出混合试样。以与实施例1相同的方式将该混合试样进行加热熔融,从而制造出玻璃固化体。关于该玻璃固化体,进行了与实施例1相同的砷洗提试验。玻璃固化体的组成及砷洗提试验结果示于表3中。

[0076] 如表3所示,由于在用作玻璃化材料的铜渣中铁成分多,因此即使铁与二氧化硅的重量比成为0.9以上,碱性分量在14重量%~26重量%的范围内,砷的洗提量也超过0.3ppm(试样No.31~No.32)。

[0077] (比较例2)

[0078] 作为玻璃化材料而使用未添加铜渣的废玻璃,在实施例1中所回收的磷酸钙中,以铁与二氧化硅的重量比和碱性分量(Na_2O 和 CaO 的总量)成为表3的的方式添加废玻璃,从而制备出混合试样。以与实施例1相同的方式将该混合试样进行加热熔融,从而制造出玻璃固化体。关于该玻璃固化体进行了与实施例1相同的砷洗提试验。玻璃固化体的组成及砷洗提试验结果示于表3中(试样No.33)。

[0079] 如表3所示,由于在玻璃化材料的废玻璃中碱性成分多,因此碱性分量超过26重量%,砷的洗提量超过0.3ppm。

[0080] (比较例3)

[0081] 作为玻璃化材料而使用铜渣和废玻璃,在实施例1中所回收的磷酸钙中,以铁与二氧化硅的重量比和碱性分量(Na_2O 和 CaO 的总量)成为表3的的方式添加废玻璃,从而制备出混合试样。以与实施例1相同的方式将该混合试样进行加热熔融,从而制造出玻璃固化体。关于该玻璃固化体进行了与实施例1相同的砷洗提试验。玻璃固化体的组成及砷洗提试验结果示于表3中(试样No.34)。

[0082] 如表3所示,即使碱性分量超过26重量%,铁与二氧化硅的重量比在0.5~0.9的范围内,砷的洗提量也超过0.3ppm(试样No.34)。

[0083] [表3]

试样 No	AS (重量%)	Fe (重量%)	SiO_2 (重量%)	Fe/ SiO_2	CaO (重量%)	Na_2O (重量%)	碱性分量 (重量%)	砷洗提 浓度(mg/L)
31	11.1	20.9	21.6	0.97	21.8	2.6	24.4	0.95
32	8.7	24	25.9	0.92	17.4	2.8	20.2	0.74
33	8.6	1.9	26.4	0.1	12.5	13.7	26.2	7.7
34	9.7	15.6	28.7	0.54	20.3	14.8	35.1	2.6

[0085] 产业上的可利用性

[0086] 在铜的电解精炼中,能够使用价格低廉的铜渣和硅砂等玻璃化材料容易且以低成本来固定积累在电解液中的砷。其结果,能够将砷稳定且长期进行浓缩保管。

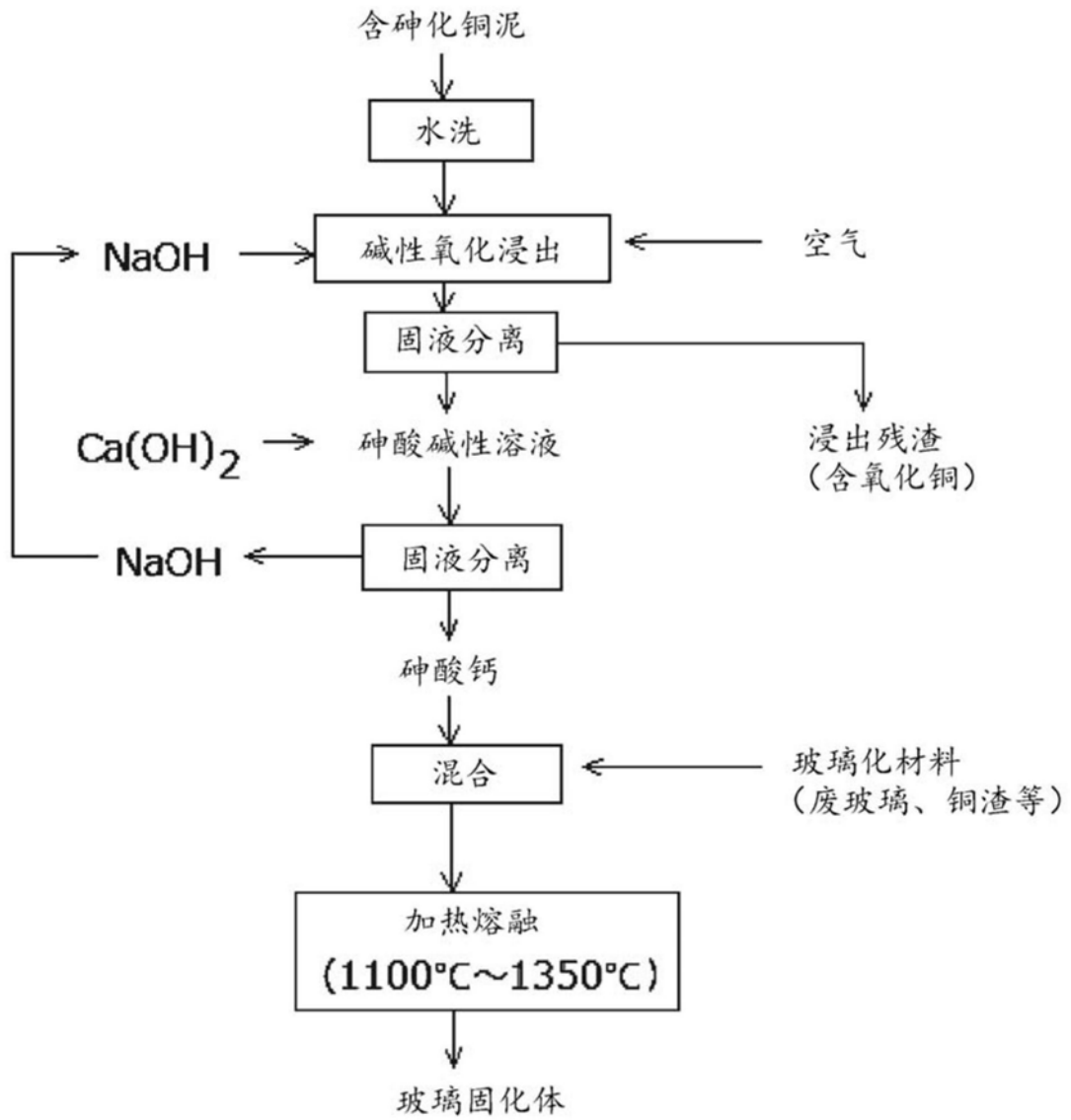


图1