

# 砷化氢的毒性及在铜净液中的防治

仇勇海 陈白珍

(中南大学, 湖南 长沙 410083)

[摘要] 介绍了砷化氢的毒性及危害性。传统的铜电解后液净化方法电积时不可避免地析出砷化氢, 严重污染环境。控制阴极电势电积法彻底解决了砷化氢的析出问题, 做到了环境治理与经济效益的统一, 值得推广应用。

[关键词] 砷化氢; 治理; 铜电解液; 净化

[中图分类号] TF811.032.5 [文献标识码] B [文章编号] 1002-8943(2001)02-0036-03

## 1 前言

砷是铜、铁、铅、锌、铋等硫化物矿石中最常见的元素之一。据不完全统计, 全国有色冶金企业每年原料带入的砷总量超过 3 000 t, 绝大部分没有回收利用, 砷中毒事件时有发生。

在有色金属冶金含砷物料处理过程中, 含砷溶液的净化、电解都产生毒性远大于砒霜的砷化氢气体。在铜电解液的净化中, 当电解液中铜含量比较低时, 几乎在阴极析出氢气的同时就析出砷化氢; 含砷的酸性溶液与铁、锌、锡等金属接触时, 产生的砷化氢足以使人致命。目前, 个别冶炼厂仍然采用原始落后的铁置换铜的方法净化铜电解后液, 原因是人们对于砷化氢的毒性了解不够, 治理很不得力。

## 2 砷化氢的毒性

砷及其化合物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结合成为丙酮酸氧化酸与砷的复合物, 影响细胞正常新陈代谢, 导致细胞死亡, 损害神经细胞, 引发多发性周围神经炎, 对肝脏、肾脏、心脏实质器官造成损害。

大气中的砷可经呼吸道进入人体, 引起严重的肺和支气管损伤甚至死亡。砷化氢是一种剧烈的溶血性毒物, 导致过氧化氢的积累和细胞膜的破坏。在砷的各种化合物中, 砷化氢毒性最大, 它的毒性至今没有有效的药来解毒<sup>[1]</sup>。砷化合物的毒性顺序为: 砷

化氢> 氧化砷(砒霜)> 亚砷酸> 砷酸> 单质砷。

在有色金属冶炼过程中, 人们经常接触到硫化氢、二氧化硫、氯气这一类有毒气体。硫化氢具有强烈的恶臭, 二氧化硫和氯气具有强烈的刺激性气味, 人们容易发现。而砷化氢只有在浓度较高时方可觉察到大蒜气味。一些有毒气体工作地点的最高允许浓度比较如表 1 所示<sup>[2]</sup>。

表 1 有毒气体工作地点允许的最高浓度

× 10 <sup>-6</sup>						
砷化氢 (AsH <sub>3</sub> )	氯气 (Cl <sub>2</sub> )	二氧化硫 (SO <sub>2</sub> )	氰化氢 (HCN)	硫化氢 (H <sub>2</sub> S)	氨 (NH <sub>3</sub> )	氟里昂 (CFC <sub>13</sub> )
0.05	0.5	5	10	10	50	1 000

砷化氢的毒性比路易氏毒气大 7 倍, 比卡可基硫酸钠大 400 倍。工作地点砷化氢的最高允许浓度分别为二氧化硫、氨气的 1%、1%。此外, 冶炼厂“下烟”的情况时有发生。尽管排二氧化硫的烟囱很高, 但是下烟时比砷化氢分子量小的二氧化硫、硫化氢都接近地面, 在“下烟”的情况下, 地面附近砷化氢浓度将更加增大, 注意到砷化氢的分子量是空气平均分子量的 2.7 倍。

表 1 的数据充分说明了砷化氢的毒性。一些冶炼厂位于人口密集的居民区, 冶炼厂附近的居民长期深受砷化氢气体的毒害, 特别是在生产第一线工作的操作人员。砷化氢的环境污染问题必须解决。

## 3 铜净液中砷化氢的防治

### 3.1 传统铜电解液净化法

在铜电解精炼时, 阳极铜中的砷、铋、铊、镍、铁

[作者简介] 仇勇海(1946-), 男, 江苏无锡人, 教授, 从事应用地球物理研究。

[收稿日期] 2000-09-10

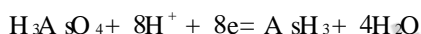
等杂质进入电解液。铜电解后液脱铜脱杂净化是阴极铜生产过程中不可缺少的重要工序。

国内绝大部分冶炼厂采用间断电积法净液,我国贵溪、金隆、上海、张家港等冶炼厂采用连续电积法净化铜电解后液,安徽某冶炼厂则采用铁铜置换法进行净液。

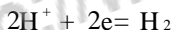
在间断电积法的末期,当铜离子体积质量下降到 5~8 g/L 时,产生砷化氢气体,甚者当铜离子质量浓度下降到 12 g/L 时,就有砷化氢气体产生<sup>[3]</sup>。

文献 4、5 指出:在连续电积法中,当铜离子体积质量下降到 2 g/L 时,即有砷化氢气体产生;文献 6 则认为:当铜离子体积质量下降到 12 g/L 时,砷、铋、铟将随铜一起在阴极上析出,形成含杂质很高的黑铜板,并产生砷化氢气体。

在铜电解液中,95% 左右的砷为高价砷。无论间断电积法还是连续电积法,随着电积液中铜离子含量下降,阴极电势变负,当阴极电势负于砷化氢的析出电势时,阴极则析出大量砷化氢。



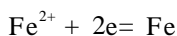
$$\phi = 0.144 - 0.059 \lg p_{\text{H}} + 0.0074 \lg a(\text{H}_3\text{AsO}_4) - 0.0074 \lg p(\text{AsH}_3) \quad (1)$$



$$\phi = 0.059 \lg p_{\text{H}} - 0.0295 \lg p(\text{H}_2) \quad (2)$$

假设铜电解后液的 pH 值为 -0.9,  $p(\text{AsH}_3)$ 、 $p(\text{H}_2)$  为 0.1 Pa,  $\text{As}^{5+}$  为 0.1 mol/L, 据式(1)、(2)计算得到析出砷化氢的平衡电势值分别为 0.227 V, 0.230 V。由于析出氢气、砷化氢的平衡电势值非常接近,因此,在铜电解液净化的工业生产中,砷化氢稍滞后于氢气析出<sup>[7]</sup>。

在铁铜置换法中,由于铁的平衡电势值较负:



$$\phi = 0.441 + 0.0295 \lg a(\text{Fe}^{2+}) \quad (3)$$

铜电解后液中砷酸被还原时析出大量的砷化氢气体是必然的。

上述铜电解液净化技术不可避免地析出砷化氢。

### 3.2 控制极限电流密度电积法

芬兰奥托昆普公司采用控制极限电流密度电积法技术净化铜电解液。砷化氢气体析出与铜含量、电流密度的关系为:铜、砷体积质量均为 8 g/L 时(电流密度为 180 A/m<sup>2</sup>)析出黑铜;铜、砷体积质量分别为 1 g/L、3 g/L、5 g/L 时,对应的电流密度分别为 60 A/m<sup>2</sup>、120 A/m<sup>2</sup>、150 A/m<sup>2</sup>,超过该值,就要析出

砷化氢气体<sup>[8、9]</sup>,如图 1 所示。

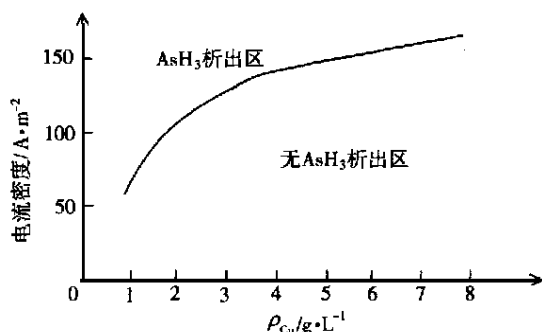


图 1 砷化氢析出与铜体积质量、电流密度的关系

控制极限电流密度电积法能够有效抑制砷化氢气体的析出,但是,该方法的主要缺点是工作效率低。

### 3.3 控制阴极电势电积法

在控制阴极电势电积法中,析出砷化氢的阴极极化曲线如图 2 所示<sup>[7]</sup>,图中  $a$ 、 $d$  均为某常数。

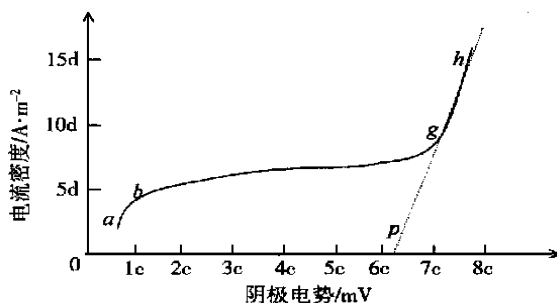


图 2 砷化氢析出与阴极电势、电流密度的关系示意图

当所控制的阴极电势达到  $p$  时,氢气、砷化氢开始析出;当所控制的阴极电势达到  $7c$  时,氢气、砷化氢大量析出。只要所控制的阴极电势在  $6c$  之前,氢气、砷化氢就不会析出<sup>[10]</sup>。

控制阴极电势电积法从本质上解决了铜净液中砷化氢气体析出污染环境的问题。进行电积时不仅未析出氢气、砷化氢气体,而且电积时所形成的酸雾基本消除,环境效益好。

控制阴极电势电积法较传统电积法电流效率提高 20%~30%,节电达 60% 左右,脱杂能力高,电积液中砷含量仅 2 g/L 时,砷、铋、铟的脱除率分别达到 55%、73%、79%,进行第三段电积时的电流密度达到 200 A/m<sup>2</sup>,工作效率较间断电积法和控制极限电流密度电积法提高 2~3 倍。

### 4 结语

传统铜电解液净化方法不能彻底解决砷化氢析出问题。由于砷化氢有毒，铜电解后液的净化通常设有独立的厂房及整流设备，采用空气稀释电解废气的方法治理砷化氢，但是治标不治本。

控制阴极电势电积法从本质上解决了砷化氢析出污染环境问题，经济效益明显，达到了环保治理和产出效益的统一，且当年进行技术改造当年见效。年产 1 万 t 电铜的车间，采用控制阴极电势电积法进行铜电解后液净化技术改造，其新增设备投入 20 万元左右，而年新增经济效益超过 40 万元。

#### [参考文献]

[1] 冯树屏 砷的分析化学[M] 北京: 中国环境科学出版社, 1986  
 [2] 王华东, 郝春曦, 王 建 环境中的砷[M] 北京: 中国环境科学

出版社, 1992  
 [3] 陈永康 铜电解液还原净化脱砷工艺技术研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 1998(1): 8- 12  
 [4] 姚素平 诱导法脱砷技术在铜电解液净化系统中的应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 1996(1): 11- 16  
 [5] 邢卫国 二次脱铜过程中砷行为分析和工艺控制[J]. 有色金属(冶炼部分), 1999(3): 1- 6  
 [6] 聂仲文 浅析贵溪冶炼厂 A 级铜生产实践[J]. 湿法冶金, 1999(3): 37- 43  
 [7] 仇勇海, 陈白珍, 梅显芝等 砷化氢析出电势的探讨[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 101- 104  
 [8] 钟点益 除铜电解液中砷、镉、铋杂质国外专题资料综述[J]. 上冶科技, 1991(2): 45- 56  
 [9] 钟点益 国外铜电解液净化除砷、镉、铋的方法[J]. 有色冶炼, 1991(5): 30- 34  
 [10] 陈白珍, 仇勇海, 梅显芝等 控制阴极电势法脱铜砷[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(2): 39- 41

(上接第 35 页)

得粗铟, 95% 的铟被浸出, 萃取、反萃直收率都在 99% 以上。酸浸液、萃余液以及反萃液成分如表 6。

表 6 酸浸液、酸浸渣及萃余液、反萃液的化学成分

物料	单位	In	Fe	Zn	As	Sb	Si
酸浸液	g/L	1.04	3.42	11.32	0.09	0.12	0.083
酸浸渣	%	0.10	-	0.57	0.25	-	62.97
萃余液	g/L	0.0079	53.5	-	0.23	-	-
反萃液	g/L	16.27	1.06	-	0.22	0.13	-

#### 2.3.7 主要经济技术指标计算

全流程中, 锗的直收率为:  $99\% \times 90\% \times 99\% \times 98\% \times 98\% \times 97\% = 82.17\%$ , 铟的直收率为:  $91\% \times 95\% \times 99\% \times 99\% \times 97\% = 82.19\%$ , 而铅、银的直收率大于 85%。每公斤锗原材料消耗为:  $\text{NaCO}_3$  200 kg;  $\text{CaCl}_2$  30~ 40 kg;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50~ 100 kg;  $\text{NaOH}$  5~ 10 kg; 栲胶 30 kg, 将这些消耗均计在锗的名下, 则原材料消耗费用每公斤锗精矿(金属计)约 500 元。如果铟、锗、铅、银平均分摊, 则在 200 元以下。

### 3 设备投资及经济效益估算

根据小型及扩大试验结果, 浸渣处理大部分生

产工序可利用大坝冶炼厂原生产设备, 需增加的设备投资为: 一座碱熔炉 10 万元, 浸出及沉锗槽共 4 个, 15 万元, 过滤装置 6 万元, 其他附属设备 5 万元, 厂房 10 万元, 总投资约 50 万元。

按每年处理 300 t 浸渣计, 其平均成分: Ge 0.5%, In 0.5%, Pb 28%, Ag 0.08%; 回收率: 锗为 80% (到锗精矿), 铟 80% (到粗铟), 铅 85% (到粗铅), 银 90% (进粗铅); 则每年可回收 1.2 t 锗精矿(金属计), 1.2 t 粗铟, 71.4 t 粗铅, 216 kg 银。按锗精矿 4 500 元/kg、粗铟 1 100 元/kg、粗铅 3 600 元/t、银 1 050 元/kg 计价, 则每年创产值 720.38 万元。根据试验计算, 将铟、铅、银全部加工成本计入锗的名下, 则每公斤锗的加工成本为 900 元左右, 即总加工成本为 108 万元, 如不计浸渣的价格, 则每年创利达 600 万元以上。

### 4 结论

(1) 采用碱熔—水浸—沉锗工艺, 流程及设备简单, 投资少, 有价金属锗、铟、铅、银均能回收, 且回收率高, 生产能力大, 成本低, 环境污染小。

(2) 该法的应用可解决原处理方法经济技术指标差、成本较高、锗蒸馏残酸难处理的问题。

**Present Situation and Latest Progress of Process for Producing Metallic Neodymium by Electrolysis of Neodymium Oxide with Fluoride Salts**

ZHANG Zhi-hong LANG Xing-fang JU Jian-yong et al ..... (23)

The paper describes the present situation and latest progress of process and equipment for producing metallic neodymium by electrolysis of neodymium oxide with soluble fluoride salts and discusses the research on process and equipment of large electrolytic cells

**Key words** molten salt electrolysis; metallic neodymium

**Discussion on Power Supply for Cooling and Circulating Water Pump of Diesel Generator Unit**

SHAO Xiao-gang ..... (26)

A diesel power station is often installed as a safety power source to deal with the first order load in the power supply and distribution system of industrial and mining establishment, and the cooling and circulating water pump of its generator unit is of great importance. This paper analyzes the problems occurring in the power supply and distribution system of the external circulating and cooling water pump in case of starting the diesel power station and proposes the scheme for settlement

**Key words** internal and external circulating water; automatic starting; automatic control system of emergency power supply and distribution; station transformer

**Treating Flue Gas with Low Sulfur Dioxide Using WSA Process**

HUANG Xiang-hua ..... (28)

This paper presents method for treating flue gas with low sulfur dioxide and describes principle, flow sheet, features and commercial production example of acid-making process with wet gas (WSA) developed by Danish Topsøe

**Key words** low SO<sub>2</sub> gas; desulfurizing; WSA process; environmental protection

**Turbulent Scrubber for Sulfur and Fluorine Removal from Flue Gas**

WANG Jia-qi LI N De-sheng HU Xiang-cheng ..... (32)

This paper presents working principle, construction, features and application of turbulent scrubber for sulfur and fluorine removal from flue gas

**Key words** turbulent scrubber; sulfur and fluorine removal; off gas absorption

**Test and Research on Comprehensive Recovery of Indium, Germanium, Lead and Silver from Residue of Zinc Dross Leaching**

ZHENG Shun-de CHEN Shiming LI N Xing-ming et al ..... (34)

The results of test on comprehensive recovery of indium, germanium, lead and silver from residue of zinc dross leaching using new process show that it is possible to produce crude lead, enriched germanium and crude indium from residue of zinc dross leaching, and the direct recovery of lead and silver is higher than 85%; recovery of germanium, higher than 82% and direct recovery of indium, higher than 82%. This process is superior over any other processes adopted previously

**Key words** residue of zinc dross leaching; enriched germanium; crude indium; crude lead with silver

**Toxicity of Hydrogen Arsenide and Its Prevention in Copper Electrolyte Purification**

QIU Yong-hai CHEN Bai-zhen ..... (36)

This paper describes the toxicity and harm of hydrogen arsenide. Hydrogen arsenide released unavoidably during electro-winning with copper electrolyte purified conventionally pollutes the environment seriously. Release of hydrogen arsenide can be thoroughly eliminated by controlling cathode potential during electro-winning, thus improving both environment and economic benefits. So it is worth to be popularized

**Key words** hydrogen arsenide; prevention and control; copper electrolyte; purification

**Making and Application of SiC Rotor**

YANG Shang-feng ..... (39)

The paper presents the SiC rotor and its manufacturing process and points out that using SiC head-quality graphite axle for replacing graphite rotor is an effective method for prolonging service life of the rotor in the zinc vapor condensing system. In addition, it discusses the factors that affect the service life of the rotor

**Key words** zinc vapor condensing; SiC rotor; condensing efficiency; combined rotor

**Analysis of High Consumption of Graphite Electrode in Vacuum Distilling Furnace**

WU Hao ..... (43)

This paper analyzes the reasons about easy loss of graphite electrode used in the vacuum distilling furnace and proposes measures for reducing unit consumption of the graphite electrode according to the production practice

**Key words** graphite electrode; oxidation loss; vacuum distilling furnace

**Application of HF-proof Mastic in Retention Tower for Acid-making**

WANG Wei ..... (45)

It describes the performance of HF-proof mastic and gives an example for its application in retention tower of gas cleaning section of acid-making with smelting gas

**Key words** HF-proof mastic; retention tower; application

硫酸生产用主风机专业制造  
厂——

无锡市鼓风机厂

根据用户需要提供专项设计

厂长: 陈春伟

手机: 13901510272

电话: 0510- 8751883

邮编: 214117

NON-FERROUS SMELTING  
Vol 30 No. 2 Apr 28, 2001

Competent Authorities: SNM IA  
Sponsor: Beijing Central Engineering & Research  
Institute for Non-ferrous Metallurgical  
Industries

Editor, Publisher & Distributor:  
Editorial Office of  
Non-ferrous Smelting

Address: 12 Fuxing Ave.,  
100038 Beijing

Chief Editor: TANG Shao-hua

Fax: (010) 63957339

Tel: (010) 63968254

(010) 63962233- 328

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>



阅读此文的还阅读了：

1. [铜对三角褐指藻\(Phacodactylum tricornutum\)的毒性](#)
2. [铜抑制单细胞绿藻生长的毒性效应](#)
3. [铜、汞、铬对泥鳅的急性毒性和联合毒性实验](#)
4. [水产动物饲料中铜的营养与毒性的研究进展](#)
5. [铜的植物毒性与植物蓄积的关系](#)
6. [铜电解净液过程中砷的脱除](#)
7. [砷化氢的毒性及在铜净液中的防治](#)
8. [螯合剂对铜毒性的影响](#)
9. [铜、镉、敌敌畏和甲胺磷对南美白对虾的亚急性毒性作用](#)
10. [铜电积过程中砷的电化学行为](#)