DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42445

铜冶炼烟尘与污酸协同浸出体系中铜砷浸出行为

张耀阳，李存兄，张兆闫，吉文斌，林晓坦，黄 进

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院，昆明 650093)

摘 要：铜冶炼过程产生的烟尘和污酸等危险废物的无害化处理及有价金属的综合高效回收是铜冶炼行业亟待解决的重大环保问题。本研究采用“以废制废”的研究思路，利用污酸中的游离酸实现铜冶炼烟尘中有价金属的高效浸出。开展了铜冶炼烟尘与污酸协同浸出实验，深入研究关键宏观技术参数对铜、砷浸出率以及复杂砷物相的溶解及沉淀过程矿相转变行为的影响规律。结果表明：在反应温度80 ℃、液固比8:1、反应时间1 h、搅拌速度300 r/min、亚硫酸钠加入剂量为1的浸出条件下，铜浸出率高达99%，砷浸出率为80%，烟尘中的铅、银、铋等有价金属在浸出渣中的富集率达99%以上。协同浸出过程中砷酸铋、砷酸铁等难溶砷酸盐的形成，抑制了砷的深度浸出。反应温度对As(V)的还原和As(III)的氧化均影响显著，成为影响砷物相沉淀与溶解的主要因素；当浸出温度低于90 ℃时，反应体系中As(V)与Bi(III)结合形成晶型砷酸铋($BiAsO_4$)沉淀，且其热力学优势区随反应温度的升高而增大；当反应温度高于90 ℃时，As(V)还会与Fe(III)结合形成少量非晶型砷酸铁($FeAsO_4$)沉淀，且温度越高越有利于其形成；缩短反应时间或通过添加亚硫酸钠(Na_2SO_3)还原剂降低体系氧化还原电位可抑制砷酸铋($BiAsO_4$)的形成。

关键词：铜冶炼烟尘；污酸；浸出；砷酸铋；砷酸铁

文章编号：1004-0609(2022)-03-0856-10 **中图分类号**：TF09 **文献标志码**：A

引文格式：张耀阳, 李存兄, 张兆闫, 等. 铜冶炼烟尘与污酸协同浸出体系中铜砷浸出行为[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(3): 856−865. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42445

ZHANG Yao-yang, LI Cun-xiong, ZHANG Zhao-yan, et al. Leaching behavior of copper and arsenic in collaborative leaching system of copper-smelting dust and waste acid[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(3): 856−865. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42445

当前，全球范围内约80%的铜采用火法冶炼工艺生产。火法炼铜过程因杂质元素开路需要，产出大量的铜冶炼烟尘和污酸。据统计，每生产1 t铜将产出0.02 t冶炼烟尘和0.5 m^3污酸。2020年我国阴极铜产量达1002.5万t，与之对应的烟尘和污酸分别超过20万t和500万m^3[1−2]。

铜冶炼烟尘富含铜、锌、铅、银、铋等多种有价金属元素和有毒元素砷，为实现其中有价元素的综合高效回收，通常采用火法或湿法冶炼工艺单独处理该危险固体废弃物[3]。目前，铜冶炼烟尘的处理以常压硫酸浸出法为主，常压硫酸浸出工艺能实现烟尘中大部分有价金属和砷的高效浸出[4−6]，但仍有部分砷和铅、银、铋一起沉淀进入浸出渣−铅银铋渣[7]，使铅银铋渣经济价值大幅下降。因此，铜冶炼烟尘酸性浸出过程中砷的浸出及沉淀行为研究具有重要意义。

基金项目：国家自然科学基金资助项目(52064034，51664038，51474117)

收稿日期：2021-09-29；**修订日期**：2021-11-03

通信作者：李存兄，教授，博士；电话：13518764748；E-mail：licunxiong@126.com

铜冶炼污酸含有高浓度游离酸、砷、氟、氯等有害物质，以及少量的铜、锌、铅、镉等重金属离子[8−9]。随着环保要求的日益严格，铜冶炼企业每年要花费大量成本中和污酸中的游离酸并沉淀其中的砷、氟、氯以及重金属离子[10]。采用石灰中和法时产生大量的石膏渣、砷酸钙渣等危废中和渣，此类危废渣进渣场堆存时不仅占用大量土地资源，而且造成了对土壤、地下水的二次污染[11]。

针对当前铜冶炼烟尘及污酸处理过程中砷浸出沉淀行为不明、危废中和渣量大等共性技术和关键问题，本研究采用“以废制废”的研究思路，开展了铜冶炼烟尘与污酸协同浸出过程中铜砷浸出行为研究；利用污酸中的游离酸实现铜冶炼烟尘中铜、砷等的高效浸出，以及铅、银、铋等有价金属在浸出渣中的高效富集；深入研究反应温度、液固比、反应时间、还原剂用量等关键宏观技术参数对铜、砷浸出率，含砷物相的矿相转变规律的影响，为实现铜冶炼危废的清洁高效处理提供指导，对减少二次危废渣排放、实现铜冶炼清洁生产、保护生态环境具有重要意义。

1　实验

1.1　实验原料

本文以国内某富氧底吹熔炼火法炼铜企业产出的铜冶炼烟尘和污酸为原料进行了研究。采用XRF、XRD检测手段对铜冶炼烟尘成分及物相组成进行分析，烟尘成分结果如表1所示，XRD分析结果如图1所示。

由表1可知，铜冶炼烟尘含铜11.2%、铅33.62%、铋5.28%、锌2.2.7%、银110 g/t、砷6.46%，属于高砷铜冶炼烟尘，有价金属含量丰富，具有较高的经济价值。由图1可知，铜冶炼烟尘中主要的物相为硫酸铅($PbSO_4$)、硫酸铜($CuSO_4\cdot 5H_2O$)、氧化铋(Bi_2O_3)、三氧化二砷(As_2O_3)、以及三氧化二砷(As_2O_3)与五氧化二砷(As_2O_5)的中间体—四氧化二砷(As_2O_4)，采用酸性浸出可实现其中铜、砷的高效浸出和铅、银、铋的高效富集。

表1　铜冶炼烟尘主要成分及其含量

Table 1　Main components and their content in copper smelting dust (mass fraction, %)

Cu	As	Zn	Pb	Ag[1)]	Bi	Fe	Sb	S
11.2	6.96	2.27	33.62	110.3	5.28	5.31	0.5	8.0

1) g/t.

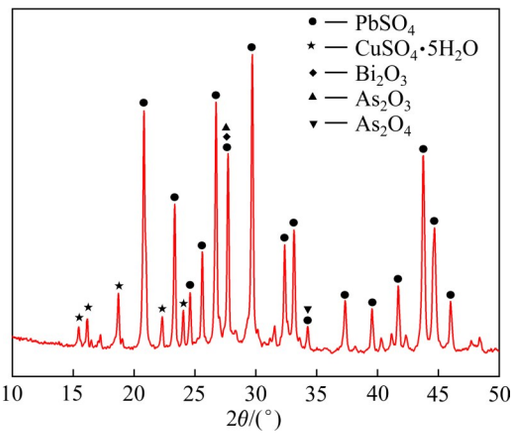


图1　铜冶炼烟尘的XRD谱

Fig. 1　XRD pattern of copper smelting dust

铜冶炼污酸主要成分如表2所示。

表2　污酸的化学成分表

Table 2　Chemical composition of waste acid (g/L)

H_2SO_4	TAs	Cu^{2+}	Na^+	TFe
75.6	7.50	0.89	2.56	0.04
Sb^{3+}	Zn^{2+}	Ca^{2+}	Cd^{2+}	K^+
0.02	0.98	0.06	0.02	0.05

由表2可知，铜冶炼污酸含游离硫酸75.6 g/L，可以充分利用其浸出烟尘中的铜、砷等元素。为强化浸出过程、进一步提高砷浸出率，本研究还采用了分析纯无水亚硫酸钠(天津市瑞金特化学品有限公司)作为助浸剂。

1.2　实验方法

称取一定质量的烟尘置于反应装置(三口烧瓶或压力反应釜)中，按照实验条件设置的液固比量取一定体积的污酸加入到反应装置中；当反应体系的温度达到设定值时，开启搅拌装置并设定转速，使污酸与烟尘在一定时间内充分反应。反应结束后，将矿浆进行液固分离，并对浸出渣采用pH=2、温度为80 ℃的弱酸性水溶液进行洗涤。将浸出后液送检化验Cu^{2+}、TAs(包括As^{3+}和As^{5+})、H^+等离子浓度；将浸出渣放入烘箱内烘干至质量恒定，送检化验浸出渣中的铜、砷、铅、银、铋等的含量，并采用X射线衍射分析对其物相组成进行表征。

1.3 样品分析表征与计算

采用化学成分分析法、ICP等方法分析检测铜冶炼烟尘、浸出渣、污酸、浸出液的化学组成。采用D/max−2200X线衍射仪(XRD)表征铜冶炼烟尘、浸出渣，获得其物相组成参数。采用XPS表征烟尘、浸出渣，获得砷元素3d轨道电子结合能。采用式(1)计算铜冶炼烟尘与污酸协同浸出过程的铜、砷浸出率：

$$\eta=[1-w_2m_2/(w_1m_1)]\times100\% \quad (1)$$

式中：η为铜或砷浸出率，%；w_2为浸出渣中铜或砷的质量分数，%；w_1为烟尘中铜或砷的质量分数，%；m_2为浸出渣质量，g；m_1为烟尘质量，g。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

在污酸与烟尘液固比8:1、浸出时间2 h、搅拌速度300 r /min的条件下，研究了反应温度对铜、砷浸出率的影响，结果如图2所示。

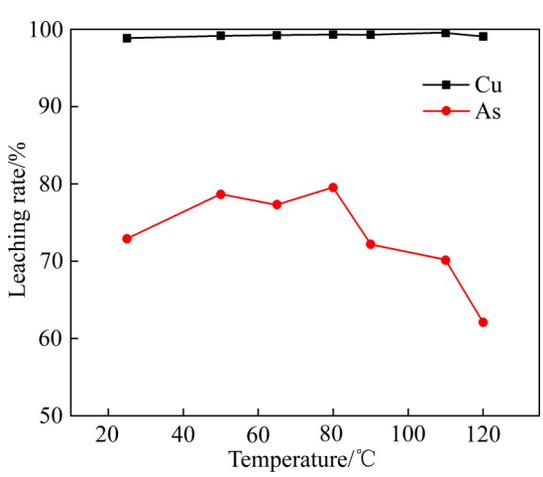


图2 温度对铜、砷浸出率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on leaching rate of copper and arsenic

从图2可知，在反应温度25~120 ℃条件下，铜浸出率均可达到98%以上；砷浸出率呈现先上升后下降的趋势，砷浸出率在80 ℃时达到峰值79.53%；当温度超过80 ℃后，砷浸出率随温度升高逐渐下降。砷浸出率较低可能是生成了砷酸铋、砷酸铁等难溶砷酸盐[12]。在一定条件下，溶液中的As(V)分别与Bi(III)、Fe(III)结合，按反应式(2)、(3)形成砷酸铋($BiAsO_4$)[13−15]和砷酸铁($FeAsO_4$)沉淀[16−17]。

$$AsO_4^{3-}(aq)+Bi^{3+}(aq)=BiAsO_4(s) \quad (2)$$

$$AsO_4^{3-}(aq)+Fe^{3+}(aq)=FeAsO_4(s) \quad (3)$$

为此，对80 ℃和120 ℃下的浸出渣进行了XRD检测，其结果如图3和4所示。

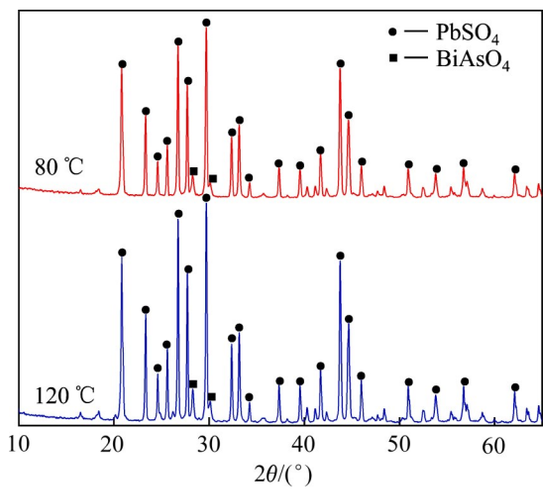


图3 反应温度为80 ℃和120 ℃时浸出渣的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of leaching residue obtained at reaction temperatures of 80 ℃ and 120 ℃

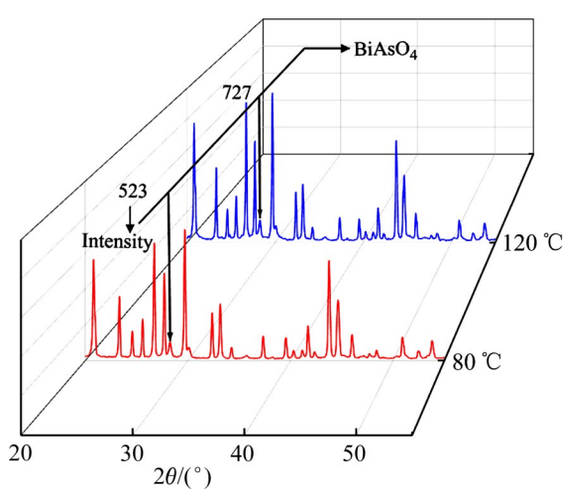


图4 反应温度为80 ℃和120 ℃时浸出渣XRD谱图中砷酸铋($BiAsO_4$)衍射峰强度对比

Fig. 4 Comparison of diffraction peak intensity of bismuth arsenate ($BiAsO_4$) in XRD patterns of leaching residue at 80 ℃ and 120 ℃

从图3可知，铜冶炼烟尘与污酸协同浸出渣中含有砷酸铋物相；而且从图4可知，砷酸铋的衍射峰强度随反应温度的升高逐渐增强，这与浸出渣砷含量变化趋势基本吻合，说明温度越高越有利于砷酸铋的生成。为进一步了解砷酸铋随温度变化的热力学特性，利用HSC数据库绘制了溶液中砷酸铋生成的$\Delta G-T$图，如图5所示。

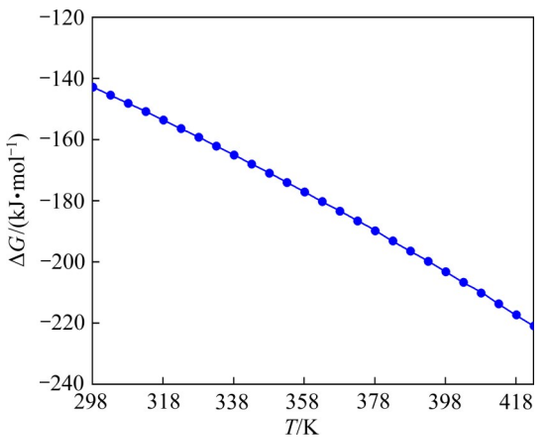


图5　砷酸铋($BiAsO_4$)生成反应的Δ*G*−*T*图

Fig. 5　Δ *G* − *T* diagram of bismuth arsenate ($BiAsO_4$) formation reaction

由图5可知，温度越高，生成砷酸铋的标准吉布斯自由能变化值越负，该计算结果与实验结果吻合。

假设烟尘中的铋全部按反应式(2)与砷结合生成砷酸铋，根据烟尘中铋含量按式(4)计算得到的不同温度下浸出渣中的砷含量如表3所示，不同反应温度下浸出实验所得浸出渣中砷含量的化验结果亦如表3所示。

$$w_{As}=\left(\frac{w_{Bi}}{M_{Bi}}\times M_{As}\right)\div R \tag{4}$$

式中：w_{As}为浸出渣中砷质量分数，%；w_{Bi}为烟尘中铋质量分数，%；M_{Bi}为铋的摩尔质量，g/mol；M_{As}为铋的摩尔质量，g/mol；R为浸出渣渣率，%。

由表3可知，当反应温度25 ℃时，浸出渣中砷含量达到3.32%，主要是由于温度较低，浸出动力学条件较差，此时绝大部分元素的浸出率均不高；当温度在50~80 ℃时，此时浸出渣中砷含量均低于计算含量，主要由于此温度范围内体系中存在As(III)，抑制了难溶砷物相(砷酸铋)的形成，而形成了有一定溶解度的亚砷酸盐。为此，对反应温度50 ℃、80 ℃、120 ℃的浸出渣进行砷元素XPS分析，确定了不同温度下体系中砷的价态，结果如图6所示。

表3　不同浸出温度下浸出渣中砷的计算含量和实际含量

Table 3　Calculated and experimental content of arsenic in leaching residue at different leaching temperatures

Reaction temperature/℃	Calculated result/%	Experimental result/%
25	3.15	3.32
50	3.15	2.68
65	3.15	2.86
80	3.15	2.63
90	3.15	3.37
110	3.15	3.74
120	3.15	4.37

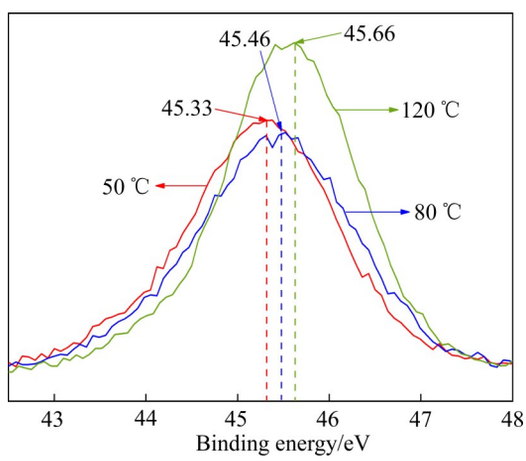


图6　50 ℃、80 ℃、120 ℃浸出渣砷元素的3d轨道窄区扫描图谱

Fig. 6　3d orbital narrow-area scanning patterns of arsenic element in leaching residue at 50 ℃, 80 ℃ and 120 ℃

从图6可以看出，随着反应温度从50 ℃升高到120 ℃，浸出渣中砷元素的3d轨道电子结合能从45.33 eV升高到45.66 eV。查砷元素3d轨道电子结合能表[18]，As_2O_3中砷元素的3d轨道电子结合能为45.1 eV，As_2O_5中砷元素的3d轨道电子结合能为45.7 eV，说明120 ℃浸出渣中砷元素基本全被氧化为As(V)。结合图4可知，浸出渣中砷酸铋衍射峰强度由80 ℃的523提高到120 ℃的727，说明120 ℃浸出渣中砷全以高价砷酸盐形式存在。

由表3还可以看出，当反应温度大于90 ℃时，浸出渣中砷的实际含量大于计算值，说明浸出渣中除砷酸铋外，砷还以别的物相形式发生沉淀。对不同温度下浸出渣中的砷、铁含量进行了分析，结果如图7所示。

由图7可知，随着反应温度的升高，浸出渣中砷、铁含量同时随反应温度的升高而升高，由此推断在高温下烟尘与污酸协同浸出体系中形成了砷酸铁沉淀。利用HSC数据库绘制了溶液中砷酸铁生成的Δ*G*−*T*图，结果如图8所示。

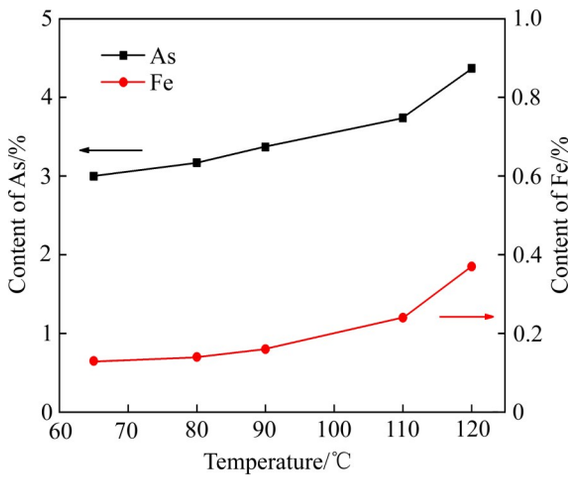


图7 温度对浸出渣中砷、铁含量的影响

Fig. 7 Effect of temperature on contents of arsenic and iron in leaching residue

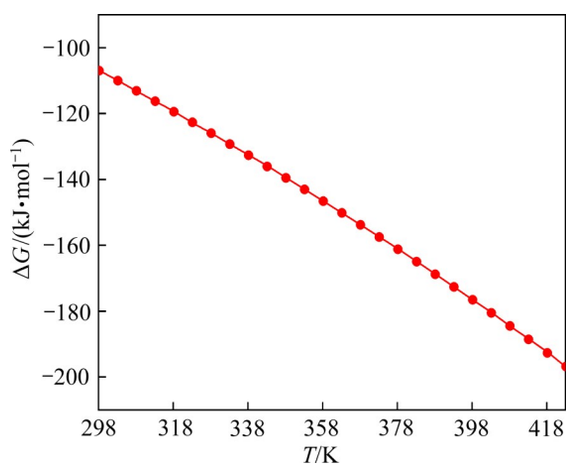


图8 砷酸铁($FeAsO_4$)生成反应的$\Delta G-T$图

Fig. 8 $\Delta G-T$ diagram of iron arsenate ($FeAsO_4$) formation reaction

由图8可知，升高温度有利于砷酸铁的生成，这与图7所示实验结果的变化趋势一致。张俊等[19]和张楠等[20]的研究结果表明，当反应温度高于150 ℃时，体系中Fe(III)易与As(V)结合形成晶型砷酸铁−臭葱石($FeAsO_4\cdot 2H_2O$)；王长印[21]和KE等[22]研究结果表明，在体系温度低于100 ℃时，需要控制反应体系中As(V)、Fe(III)的过饱和度，初始过饱和度为7.86~24时，容易形成晶型砷酸铁—臭葱石($FeAsO_4\cdot 2H_2O$)，过饱和度太高或太低均会形成非晶态砷酸铁。在本浸出体系中，由于反应温度低于120℃，且溶液Fe(III)浓度较低，过饱和度较低，故形成的是非晶态砷酸铁，这也是未能在浸出渣XRD谱线中检测出砷酸铁物相的原因。

2.2 液固比的影响

在反应温度80 ℃、反应时间2 h、搅拌速度300 r /min的条件下，研究了污酸与烟尘液固比对铜、砷浸出率的影响，结果如图9所示。将液固比3:1和8:1时的浸出渣进行了XRD检测，对比了液固比对含砷物相溶解与转化的影响规律，结果如图10所示。

从图9可知，在不同液固比条件下，铜浸出率均高于98%；砷浸出率随着液固比从3:1增加到8:1而逐渐提高；继续增加液固比到10:1时，砷浸出率

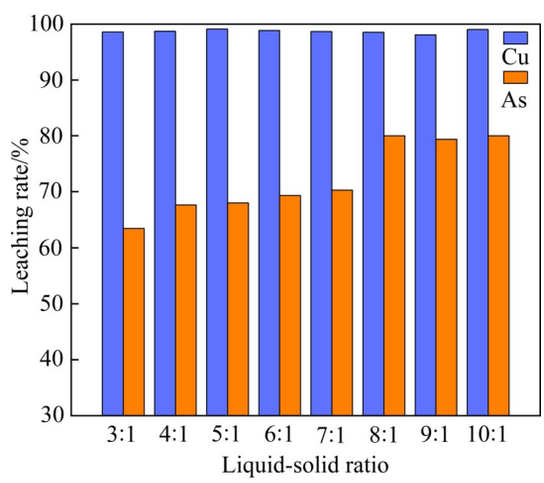


图9 液固比对铜、砷浸出率的影响

Fig. 9 Effect of liquid-solid ratio on leaching rate of copper and arsenic

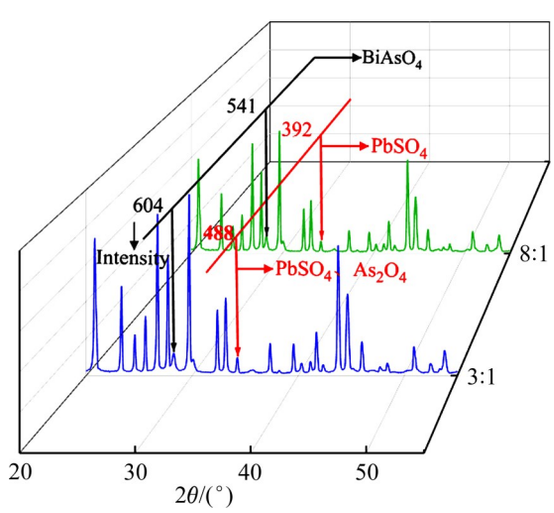


图10 液固比3:1和8:1时浸出渣XRD谱中砷酸铋($BiAsO_4$)、硫酸铅($PbSO_4$)和氧化砷(As_2O_4)复合衍射峰强度对比

Fig. 10 Comparisons of diffraction peak intensities of bismuth arsenate ($BiAsO_4$), lead sulfate ($PbSO_4$) and arsenic oxide (As_2O_4) in XRD patterns of leaching residue with liquid-solid ratios of 3:1 and 8:1, respectively

不再提高，基本持平在80%左右。液固比较低时，反应动力学条件差，烟尘中物质的溶解受限。由图10可以看出，液固比为3:1时，在XRD衍射角度为34.3°处存在硫酸铅($PbSO_4$)与氧化砷(As_2O_4)复合衍射峰，且强度较强，说明部分氧化砷还未溶解；随着液固比增加，动力学条件改善，含砷物相浸出能力增大；当液固比为8:1时，XRD谱线中只存在硫酸铅($PbSO_4$)衍射峰，说明氧化砷已全部溶解。从图10还可以看出，砷酸铋的衍射峰随着液固比的增大变弱，说明提高浸出体系液固比可抑制砷酸铋的形成。

2.3　反应时间的影响

在反应温度80 ℃、污酸与烟尘液固比8:1、搅拌转速300 r/min的条件下，研究了反应时间对铜、砷浸出率的影响，结果如图11所示；对不同反应时间的浸出渣进行了XRD检测，结果如图12所示。

从图11可以看出，随着反应时间的延长，在0~60 min内铜浸出率逐渐提高，反应时间超过60min后铜浸出率基本不变，维持在99.5%左右；砷浸出率在0~40 min范围内逐渐提高，之后由于砷与铋结合形成砷酸铋沉淀，砷浸出率随反应时间的延长而缓慢降低。由图12可以看出，砷酸铋衍射峰强度随反应时间延长而逐渐增大，说明反应时间的延长有利于砷酸铋晶体的生成与长大。因此，在保证铜浸出率的情况下，适量缩短浸出时间可提高砷浸出率，防止更多砷酸铋的形成。

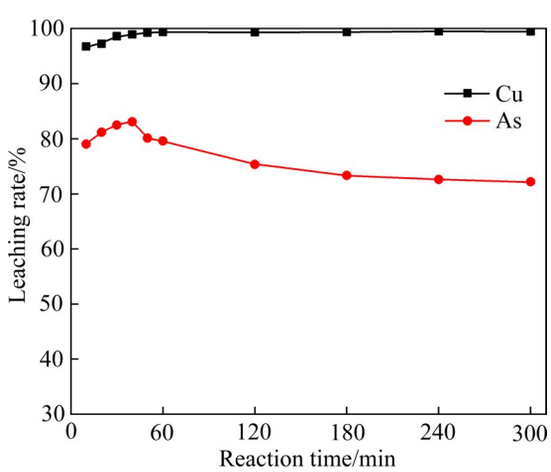


图11　反应时间对铜、砷浸出率的影响

Fig. 11　Effect of reaction time on leaching rate of copper and arsenic

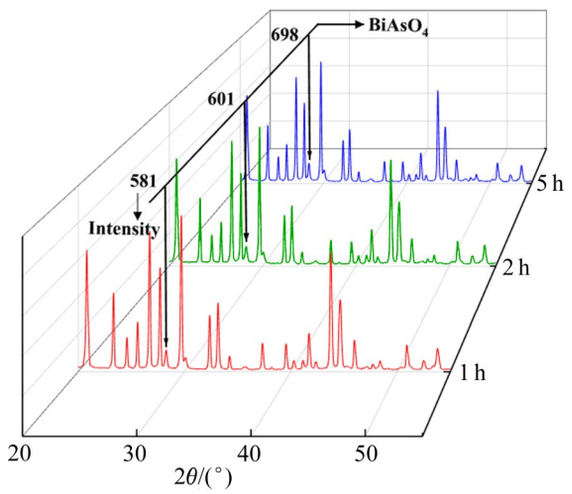


图12　不同反应时间的浸出渣XRD谱中砷酸铋($BiAsO_4$)衍射峰强度对比

Fig. 12　Comparison of diffraction peak intensities of bismuth arsenate ($BiAsO_4$) in XRD spectra of leaching residues for different reaction time

2.4　还原剂的影响

由前面实验结果可知，在烟尘与污酸协同浸出过程中砷主要以砷酸铋形式沉淀。为了进一步提高砷浸出率，降低浸出渣–铅银铋渣中的砷含量，提高铅银铋渣的品质，本文开展了通过添加还原剂改变浸出体系氧化还原电位来抑制砷酸铋生成的研究。由图13所示为As-Bi-H_2O的φ−pH。由图13可知，升高浸出体系pH或降低体系氧化还原电位可抑制砷酸铋形成或使其溶解。在pH=7的条件下，浸出体系中的铜及其他金属离子会大量水解沉淀，因此，可采取添加还原剂降低溶液氧化还原电位的方式抑制砷酸铋沉淀的生成。

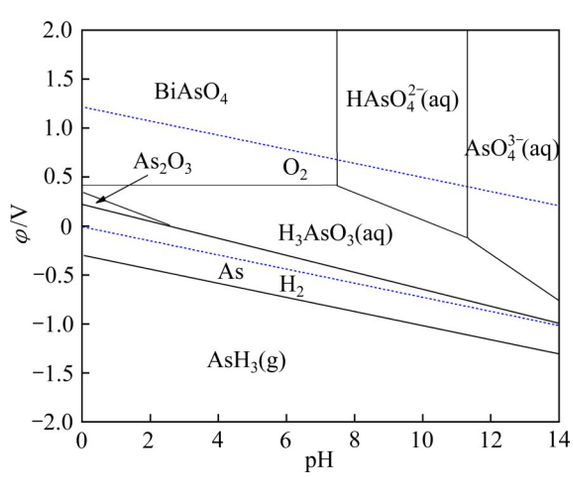


图13　As-Bi-H_2O体系φ−pH(80 ℃)图

Fig. 13　φ−pH (80 ℃) diagram of As-Bi-H_2O system

在反应温度为 80 ℃、液固比 5:1、反应时间 2 h、搅拌转速 300 r/min 的条件下，在浸出体系中添加不同剂量(为亚硫酸钠与烟尘中砷元素的摩尔比)的亚硫酸钠(Na_2SO_3)时，其对铜、砷浸出率的影响结果如表 4 所示。将不添加亚硫酸钠(Na_2SO_3)和其添加剂量为 4 时的浸出渣进行了 XRD 分析，检测砷酸铋晶体衍射峰强度随亚硫酸钠用量的变化规律，结果如图 14 所示。

由表 4 可知，亚硫酸钠的引入及其量的变化对铜浸出率几乎没有影响，在其添加剂量为 0~4 的范围内，铜浸出率均保持在 98% 以上；但亚硫酸钠添加量对砷浸出率影响显著，不添加亚硫酸钠时砷浸出率为 68.86%，当亚硫酸钠添加剂量为 1 时，砷浸出率提高至 74.71%。当溶液氧化还原电位较低时，反应体系中部分 As(V)被还原为 As(III)，抑制了高价砷物相—砷酸铋的形成，图 14 中不同亚硫酸钠添加量的砷酸铋物相衍射峰强度的变化也证实了这一结论。由此可见，在酸性溶液体系中，通过添加还原剂降低溶液氧化还原电位可以减少晶型砷酸铋沉淀的生成。

表 4 还原剂添加剂量对铜、砷浸出率的影响

Table 4 Effect of reducing agent addition on leaching rate of copper and arsenic

Na_2SO_3 added doses	Cu leaching rate/%	As leaching rate/%
0	98.41	68.86
1	98.36	74.71
2	98.53	75.10
4	98.89	75.17

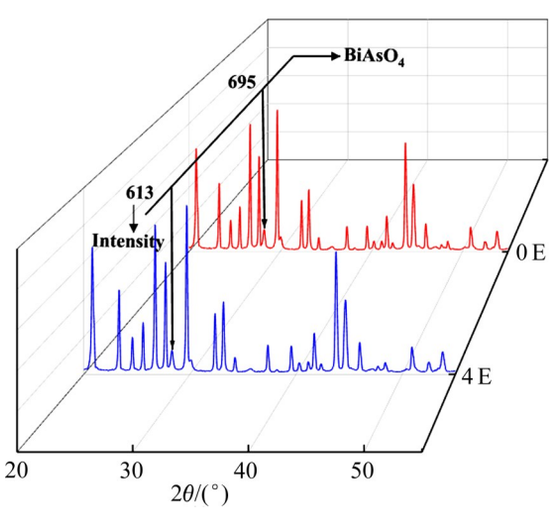


图 14 亚硫酸钠添加剂量为 0 和 4 时浸出渣 XRD 谱中砷酸铋($BiAsO_4$)衍射峰强度对比

Fig. 14 Comparison of diffraction peak intensities of bismuth arsenate ($BiAsO_4$) in XRD patterns of leaching residues with 0 and 4 in added doses of sodium sulfite

为此，对烟尘、未加还原剂浸出渣、加入还原剂浸出渣(亚硫酸钠(Na_2SO_3)添加剂量为 4)进行砷元素 XPS 分析，考察其价态变化，结果如图 15 所示。从图 15 可知，加入还原剂浸出渣中砷元素的 3d 轨道电子结合能(45.26 eV)与烟尘中砷元素的 3d 轨道电子结合能(45.38 eV)相比，减少了 0.12 eV，说明反应温度 80 ℃条件下加入还原剂对 As(V)的还原有一定效果。

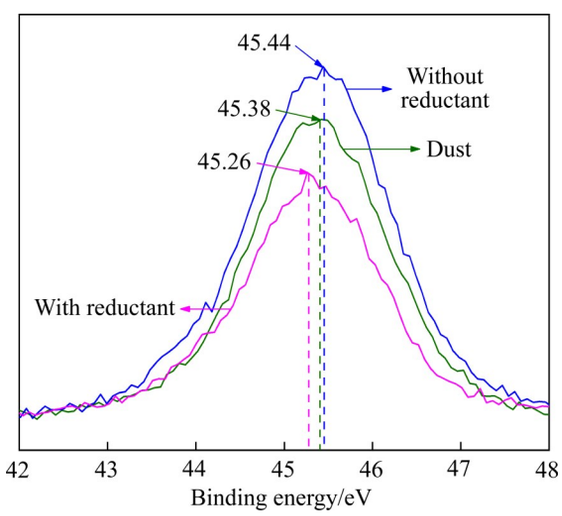


图 15 烟尘、未加还原剂浸出渣、加入还原剂浸出渣砷元素的 3d 轨道窄区扫描图谱

Fig. 15 3d orbital narrow-area scanning patterns of arsenic element in dust, leaching residue and leaching residue with reductant

综上所述，可以得出铜冶炼烟尘与污酸协同浸出的优化技术参数为：反应温度 80 ℃，污酸与烟尘液固比 8:1，反应时间 1 h，搅拌速度 300 r/min，亚硫酸钠加入剂量为 1。在此优化技术参数下，浸出渣含铜 0.15%、锌 0.026%、砷 2.63%、铅 57.18%、银 186.2 g/t、铋 7.26%，浸出液 Cu^{2+}、Zn^{2+}、TAs 的含量分别为 12.50 g/L、2.75 g/L、13.14 g/L。对比表 1 可知，经铜冶炼烟尘与污酸协同浸出后，烟尘中的铜、锌、砷等元素得到高效浸出，并在浸出液中富集，对应的铜浸出率达 99%，砷浸出率 80%；铅、银、铋等有价金属在浸出渣中高效富集，富集率均达 99% 以上。所产出的浸出渣

富含铅、银、铋等有价金属，可以进入火法炼铅过程进一步高效回收与分离其中的有价元素；所产出的浸出液富含铜、砷等离子，可选择性分离其中的有价金属离子，然后进行无害化沉砷处理。

3　结论

1) 铜冶炼烟尘与污酸协同浸出中，在反应温度80 ℃、污酸与烟尘液固比8:1、反应时间1 h、搅拌速度300 r/min的浸出条件下，铜浸出率高达99%，砷浸出率为80%，烟尘中的铅、银、铋等有价金属在浸出渣中的富集率高达99%。

2) 协同浸出过程中，砷酸铋、砷酸铁等难溶砷酸盐的形成抑制了砷的高效浸出。当浸出温度低于90 ℃时，反应体系中As(V)与Bi(III)结合形成晶型砷酸铋($BiAsO_4$)沉淀，且其热力学优势区随反应温度的升高而增大；当反应温度高于90 ℃时，As(V)还会与Fe(III)结合形成少量非晶型砷酸铁($FeAsO_4$)沉淀，且温度越高越有利于其形成；缩短反应时间或添加亚硫酸钠(Na_2SO_3)还原剂降低体系氧化还原电位均可抑制砷酸铋的形成。

3) 污酸与烟尘协同浸出体系中，反应温度对As(V)的还原、As(III)的氧化影响显著，从而成为影响砷物相沉淀与溶解的主要影响因素。

4) 本研究采用“以废制废”的研究思路，利用污酸中的游离酸实现铜冶炼烟尘中有价金属的高效浸出，减少了污酸无害化处理过程危废中和渣的排放，对实现铜冶炼清洁生产、保护生态环境具有重要意义。

REFERENCES

[1] PÉREZ-MORENO S M, GÁZQUEZ M J, RUIZ-ORIA I, et al. Diagnose for valorisation of reprocessed slag cleaning furnace flue dust from copper smelting[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 194: 383−395.

[2] 高一强. 三氧化二铁处理铜冶炼污酸研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
GAO Yi-qiang. Study on treatment of waste acid in copper smelting by ferric oxide[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.

[3] 杨俊奎, 徐 斌, 马永鹏. 铜冶炼开路烟尘综合回收研究现状[J]. 矿产综合利用, 2019(5): 9−16.
YANG Jun-kui, XU Bin, MA Yong-peng. Research status of comprehensive recovery of open-circuit dusts in copper smelter[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5): 9−16.

[4] LIU Wei-feng, FU Xin-xin, YANG Tian-zu, et al. Oxidation leaching of copper smelting dust by controlling potential[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(9): 1854−1861.

[5] 袁玲玲, 王永梅, 曲 超, 等. 铜冶炼高砷白烟尘酸浸脱砷工艺研究[J]. 世界有色金属, 2020(16): 4−5.
YUAN Ling-ling, WANG Yong-mei, QU Chao, et al. Study on acid leaching arsenic removal process of high arsenic white dust from copper smelting[J]. World Nonferrous Metals, 2020(16): 4−5.

[6] 刘海浪. 白烟尘脱砷及铅、铜、锌回收基础研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
LIU Hai-lang. Basic research on arsenic removal from white smoke and recovery of lead, copper and zinc[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018.

[7] 林鸿汉. 白烟尘氧化浸出铜砷工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(7): 16−19, 40.
LIN Hong-han. Study on copper and arsenic oxidation leaching from white dust[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(7): 16−19, 40.

[8] 关大明, 朱清江, 徐孝义, 等. 铜冶炼污酸处理技术现状及发展趋势[J]. 四川有色金属, 2015(1): 52−55.
GUAN Da-ming, ZHU Qing-jiang, XU Xiao-yi, et al. Removing the chloride ion in smelting contaminated acid with copper slag method[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2015(1): 52−55.

[9] 张 鹏, 李存兄, 魏 昶, 等. 铜和锌离子对水热臭葱石沉砷过程的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(11): 2645−2655.
ZHANG Peng, LI Cun-xiong, WEI Chang, et al. Effects of zinc and copper ions on ferric arsenate precipitation in hydrothermal scorodite[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2019, 50(11): 2645−2655.

[10] 刘 丰. 铜冶炼污酸处理技术现状及发展趋势[J]. 世界有色金属, 2018(1): 27, 29.
LIU Feng. Current situation and development trend of waste acid treatment technology in copper smelting[J]. World Nonferrous Metals, 2018(1): 27, 29.

[11] 白 猛, 郑雅杰, 刘万宇, 等. 硫化砷渣的碱性浸出及浸出动

力学[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2008, 39(2): 268−272.
BAI Meng, ZHENG Ya-jie, LIU Wan-yu, et al. Alkaline leaching and leaching kinetics of arsenic sulfide residue[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2008, 39(2): 268−272.

[12] 朱义年, 张学洪, 解庆林, 等. 砷酸盐的溶解度及其稳定性随pH值的变化[J]. 环境化学, 2003, 22(5): 478−484.
ZHU Yin-ian, ZHANG Xue-hong, XIE Qing-lin, et al. Dependence of arsenate solubility and stability on pH value [J]. Environmental Chemistry, 2003, 22(5): 478−484.

[13] ZENG W Z, HU H, XIAO R Y, et al. Study of in-situ precipitation of arsenic bearing crystalline particles during the process of copper electrorefining[J]. Hydrometallurgy, 2021, 199: 105546.

[14] LIU J H, KONG F, GAI Y L, et al. Syntheses, crystal structures and characterizations of two new bismuth(III) arsenites[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2013, 197: 228−235.

[15] WANG X, CHEN Q, YIN Z, et al. Homogeneous precipitation of As, Sb and Bi impurities in copper electrolyte during electrorefining[J]. Hydrometallurgy, 2011, 105(3/4): 355−358.

[16] HARVEY M C, SCHREIBER M E, RIMSTIDT J D, et al. Scorodite dissolution kinetics: Implications for arsenic release[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40 (21): 6709−6714.

[17] KRAUSE E, ETTEL V A. Solubilities and stabilities of ferric arsenate compounds[J]. Hydrometallurgy, 1989, 22(3): 311−337.

[18] VINCENT CRIST B. Handbook of monochromatic XPS spectra. Volume 1: The elements of native oxides[Z]. Mountain View, CA: XPS International, LLC, 2000: 548.

[19] 张 俊, 李存兄, 魏 昶, 等. 铜冶炼含砷废水水热臭葱石沉砷及亚稳态铁物相转化行为[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(9): 2053−2062.
ZHANG Jun, LI Cun-xiong, WEI Chang, et al. Hydrothermal scorodite precipitation and conversion behavior of metastable iron phase from wastewater produced in copper smelting[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2019, 50(9): 2053−2062.

[20] 张 楠, 方紫薇, 龙 华, 等. 砷碱渣稳定化处理合成臭葱石晶体固砷[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(1): 203−213.
ZHANG Nan, FANG Zi-wei, LONG Hua, et al. Stabilization of arsenic from arsenic alkali residue by forming crystalline scorodite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(1): 203−213.

[21] 王长印, 李旻廷, 魏 昶, 等. As(V)-Fe(II)体系常压臭葱石合成过程过饱和度对形貌和稳定性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(4): 896−905.
WANG Chang-yin, LI Min-ting, WEI Chang, et al. Effect of supersaturation on morphology and stability of atmospheric pressure scorodite under As(V) -Fe(II) system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(4): 896−905.

[22] KE P C, SONG K Z, GHAHREMAN A, et al. Improvement of scorodite stability by addition of crystalline polyferric sulfate[J]. Hydrometallurgy, 2019, 185: 162−172.

Leaching behavior of copper and arsenic in collaborative leaching system of copper-smelting dust and waste acid

ZHANG Yao-yang, LI Cun-xiong, ZHANG Zhao-yan, JI Wen-bin, LIN Xiao-tan, HUANG Jin

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The harmless treatment of hazardous wastes, such as dust and waste acid from copper smelting process and comprehensive recovery of valuable metals, are important environmental problems to be solved in copper smelting industry. In this study, the free acid in waste acid was used to high efficiently leaching of valuable metals from copper smelting dust with the ideal of treatment of waste by waste. The collaborative leaching of copper-smelting dust and waste acid was conducted, and the influence of key parameters on the leaching rate of copper and arsenic, and the dissolution, precipitation, and mineral phase transformation behavior of complex arsenic phases were intensively studied. The results show that, under the conditions of reaction temperature of 80 ℃, liquid-solid ratio of 8:1, reaction time of 1 h, stirring speed of 300 r/min, and the equivalent sodium sulfite addition of 1, the leaching rate of copper is as high as 99%, and the leaching rate of arsenic is 80%, and the enrichment rates of lead, silver, bismuth in the leaching slag are more than 99%. Because of the formation of insoluble arsenate, such as bismuth arsenate and iron arsenate in the collaborative leaching process, the efficient leaching of arsenic is inhibited. The reaction temperature has a significant effect on the reduction of As(V) and the oxidation of As(III), which becomes the main factor affecting the precipitation and dissolution of arsenic. When the leaching temperature is lower than 90 ℃, As(V) and Bi(III) converte to crystalline bismuth arsenate ($BiAsO_4$), and its thermodynamic advantage zone increases with the increase of the reaction temperature. When the reaction temperature is higher than 90 ℃, As(V) and Fe(III) form a small amount of amorphous iron arsenate ($FeAsO_4$), and the higher the temperature, the more favorable the formation of amorphous iron arsenate. The system's oxidation-reduction potential should be reduced by shortening the reaction time or adding sodium sulfite (Na_2SO_3) reductant, and it can inhibit the formation of bismuth arsenate ($BiAsO_4$).

Key words: copper-smelting dust; waste acid; leaching; bismuth arsenate; ferric arsenate

Foundation item: Projects(52064034, 51664038, 51474117) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-09-29; **Accepted date:** 2021-11-03

Corresponding author: LI Cun-xiong; Tel: +86-13518764748; E-mail: licunxiong@126.com

(编辑　何学锋)