

引文格式:李俊,刘小文,周兆安,等. 多价硫化砷渣与铜冶炼烟尘浸出液协同处理过程中沉铜机理研究[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(2): 99-107.

LI Jun, LIU Xiaowen, ZHOU Zhaoan, et al. Copper precipitation mechanism of copper smelting dust leaching solution coprocessing with multivalent arsenic sulfide slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(2): 99-107.

多价硫化砷渣与铜冶炼烟尘浸出液协同处理过程中 沉铜机理研究

李 俊^{1,2}, 刘小文^{1,2}, 周兆安^{1,2}, 毛谔章^{1,2}, 周爱青^{1,2}

(1. 广东飞南资源利用股份有限公司, 广东 肇庆 526233;

2. 广东省工业固废含铜污泥资源综合利用工程技术研究中心, 广东 肇庆 526233)

[摘 要] 光和法是处理高砷铜溶液的理想方式之一, 现有文献认为硫化砷渣沉铜以 As_2S_3 与铜离子的硫化沉淀反应为主, 然而现场应用的硫化砷渣中除 As_2S_3 外, 还含有大量 As_2S_5 。为厘清多价硫化砷渣的沉铜反应机理, 本研究以某企业高铜浸出液和砷滤饼为原料, 考察了硫化砷用量、反应温度、反应时间等因素对沉铜浸砷的行为影响规律, 并对产物进行了表征分析, 得到以下主要结论。硫化砷用量、反应温度及反应时间对铜沉淀率、砷浸出率及渣含砷影响较大, 总体上随着硫化砷用量增加、反应温度及反应时间延长, 铜沉淀率和砷浸出率呈上升趋势, 渣含砷呈下降趋势; 在硫化砷渣用量 1.3 倍、反应温度 85°C 、反应时间 60 min 的条件下, 沉铜率大于 99%, 但渣含砷还能达到 14.64%, 需要继续延长反应时间浸砷, 延长到 255 min 时, 渣含砷 4.05%。反应过程可分为沉铜阶段和浸砷阶段, 沉铜阶段 (15~60 min 内) 以 As_2S_3 和 As_2S_5 的沉铜反应及 As_2S_3 耗硫酸沉铜反应为主, 反应动力学为零级反应, 为化学反应控制步骤; 浸砷阶段 (75~255 min) 以 As_2S_5 向低价硫化砷转化反应和 As_2S_3 、 As_2S_5 的硫磺生成反应为主, 反应动力学模型符合 Boltzmann 模型, 后期延长时间, 砷浸出率变化幅度极小, 渣含砷变化不大。本研究结果对现有的硫化砷渣沉铜机理起到了补充作用, 即对于 As(V) 含量高的多价硫化砷渣, 除了 As(III) 参与沉铜反应外, As(V) 也参与沉铜反应, 且有向低价硫化砷转化继续沉铜的反应。

[关键词] 铜冶炼烟尘; 多价硫化砷渣; 高砷铜浸出液; As_2S_3 ; As_2S_5 ; 沉铜; 浸砷; 多价砷作用机理

[中图分类号] TF811; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2026)02-0099-09

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.02.011

0 引言

再生铜火法精炼烟尘富含砷、铜、锑、锡、锌、铅等元素, 是极具回收价值的二次资源^[1,2], 工业上常采用水浸或酸浸等预处理方式将砷、铜、锌等易溶组分初步分离, 再通过后续工艺进一步回收其余有价金属^[3,4]。该烟尘预处理浸出液中砷、铜含量高, 采用光和法^[5]是目前较理想的处理方式之一, 即采用硫化砷渣作为硫化沉铜剂, 使溶液中铜离子以硫

化铜形式沉淀析出, 沉淀产物可返回铜火法熔炼体系回收, 硫化砷渣中的砷与浸出液中的砷发生氧化还原反应转化为可溶性砷进入到溶液中, 沉铜后所得含砷溶液可进一步回收 As_2O_3 , 或通过无害化处置以降低砷的环境危害。王雷^[6]、易亚男^[7]、黄家全^[8]等以硫化砷渣为沉铜剂, 对含铜砷烟尘浸出液进行了沉铜试验, 考察了硫化砷用量、反应温度及反应时间等因素对沉铜率的影响, 但并未过多涉及砷铜行为机理研究; 马云聪^[9]等研究了高硫酸浓度且铁、砷以高价态 Fe^{3+} 、 As^{5+} 形式存在时硫化砷沉铜行为, 认为是首先发生 Fe^{3+} 与 S^{2-} 的氧化还原反应, 其次是 As^{5+} 与 S^{2-} 的氧化还原反应, 最后是 Cu^{2+} 的硫化沉淀反应。然而, 上述研究与光和法^[5]认为的硫化砷渣

[收稿日期] 2025-12-02 [修订日期] 2026-01-13

[录用日期] 2026-01-18 [出版日期] 2026-04-01

[第一作者] 李俊(1986—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为含金属危固废综合利用。

沉铜机理具有一致性,均认为沉铜过程的核心反应为 As_2S_3 与铜离子的硫化沉淀反应。然而,实际铜冶炼废水处理过程中产生的砷滤饼^[10](硫化砷渣)更为复杂,除 As_2S_3 外,还含有大量 As_2S_5 , As_2S_5 对该体系脱铜浸砷的工艺研究尚未见有报道,使得实际光和法处理效果有偏颇,让多价硫化砷渣(As_2S_3 和 As_2S_5 为主要成份)沉铜变得尤为复杂。

因此,本文针对复杂的多价硫化砷渣,通过考察硫化砷用量、反应温度、反应时间等因素的影响及结合热力学分析、XRD表征分析、动力学分析,系统探究了其在白烟尘浸出液沉铜浸砷的机理行为,为铜火法精炼烟尘综合利用提供技术参考。

1 试验介绍

1.1 原料与试剂

本文所用原料为广东某金属再生资源公司的含铜污泥综合利用过程中阳极炉精炼产生的烟尘,经水浸预处理后产生的浸出液(pH值1~2),主要成分见表1。

表1 烟尘浸出液的主要金属成分

Table 1 Main chemical components of smoke dust leachate (g/L)

成分	Cu	Fe	Ni	Zn	S	As(V)	As(III)
含量	11.12	0.002	0.20	1.22	6.50	9.87	10.73

硫化砷渣来自于某含砷废液硫化沉淀的砷滤饼,主要金属成分及XRD分析见表2、图1。由表2及图1数据可知,硫化砷渣中As(V)含量较高,占比60.48%,为无定形结晶。试验过程中用到的水为蒸馏水。

表2 硫化砷渣主要金属成分(质量分数)

Table 2 The main components of arsenic sulfide slag (mass fraction) %

成分	Cu	Fe	Bi	Pb	S	As(V)	As(III)
含量	0.081	0.10	1.02	0.11	34.88	30.34	19.82

1.2 试验设备

ZNCL-GS恒温水浴锅(巩义市予华仪器有限公司);SHZ-D(III)循环水真空泵(巩义市予华仪器有限公司);DZF-9070A电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);Agilent 5100 ICP-OES电感耦合

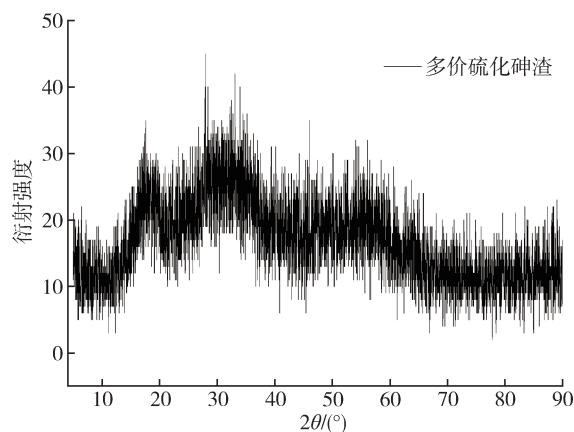


图1 硫化砷渣的XRD图谱分析

Fig. 1 XRD diffraction analysis of arsenic sulfide slag

等离子体发射光谱仪(美国安捷伦公司),XD-2700型X射线衍射仪。

1.3 试验方法

多价硫化砷渣沉铜试验于250 mL烧杯中进行,首先量取100 mL的浸出液倒入250 mL烧杯中,并置于带磁力搅拌功能的恒温水浴锅加热并搅拌;当料液温度达到反应所需的温度后,往烧杯中按固液比加入一定质量的硫化砷渣并充分搅拌,盖上玻璃皿,减少溶液蒸发损耗,待达到要求的反应时间后,采用真空抽滤方式过滤和淋洗,得到滤液和滤渣;滤液量体积再经稀释后用ICP测定各金属含量,滤渣经烘干后称重后测定化学组成。其中,硫化砷渣及含砷溶液中砷的价态采用蒸馏分离法^[11]分析,借助三氯化砷在浓硫酸-盐酸混合体系中易挥发、五氯化砷难挥发的特性,完成不同价态砷的分离与定量检测。基于上述检测数据,计算各金属元素的分布规律,其中沉铜率、砷(硫)浸出率及砷变化率的计算分别见式(1)(2)(3)。

$$R_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{渣}} \times w_{\text{Cu}}}{m_{\text{渣}} \times w_{\text{Cu}} + C_{\text{Cu}} \times V_{\text{液}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R_{Cu} 为沉铜率,%; $m_{\text{渣}}$ 为渣重量,g; w_{Cu} 为渣中铜百分含量,%; C_{Cu} 为滤液中铜浓度,g/L; $V_{\text{液}}$ 为滤液体积,L。

$$\eta_{\text{Me}} = \frac{C_{\text{Me}} \times V_{\text{液}} - C_{\text{Me}}^0 \times V_0}{m_0 \times w_{\text{Me}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:Me为砷或硫,其中 η_{Me} 为Me的浸出率,%; C_{Me} 为滤液中Me的浓度,g/L; $V_{\text{液}}$ 为滤液体积,L; C_{Me}^0 为含砷烟尘浸出原液中Me的浓度,g/L; V_0 为含砷烟尘浸出原液体积,L; m_0 为加入的硫化砷渣重量,g; w_{Me}

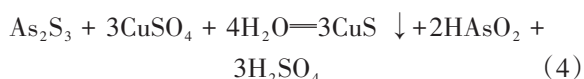
为硫化砷渣中Me的百分含量,%。

$$\Delta_{\text{Me}} = \frac{C_{\text{Me}} \times V_{\text{液}} - C_{\text{Me}}^0 \times V_0}{C_{\text{Me}} \times V_{\text{液}} + m_{\text{渣}} \times w_{\text{Me}}} \times 100\% \quad (3)$$

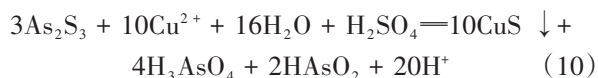
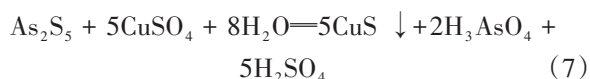
式中:Me为不同类别砷,如 $\text{As}_{\text{总}}$ 、 As(V) 或 As(III) ,其中 Δ_{Me} 为溶液中Me的变化率,%; C_{Me} 为滤液中Me的浓度,g/L; $V_{\text{液}}$ 为滤液体积,L; C_{Me}^0 为含砷烟尘浸出原液中Me的浓度,g/L; V_0 为含砷烟尘浸出原液体积,L; $m_{\text{渣}}$ 为渣重量,g; w_{Me} 为渣中砷的百分含量,%。

1.4 试验原理

根据相关资料^[9],光和法中以 As(III) 为主的硫化砷渣沉铜主要发生的反应见式(4)—(6)^[5]。



然而,针对 As(V) 含量高的多价硫化砷渣,可能发生的反应见式(7)—(10)。



用HSC软件分析式(4)—(10)的lgK与温度的关系,结果如图2所示。其中反应(4)和(7)分别为 As_2S_3 、 As_2S_5 的沉铜反应,反应方程(5)和(8)分别为 As_2S_3 、 As_2S_5 的硫磺生成反应,方程(9)为 As_2S_5 向低价硫化砷转化反应,方程(6)为 As_2O_3 的结晶析出反应,方程(10)为 As_2S_3 耗硫酸沉铜反应。

从图2中可以看出,方程(4)—(10)的lgK均大于0,即反应可以进行,并且K值越大,反应进行的热力学可能性越大。因此,含 As(III) 、 As(V) 的多价硫化砷渣,反应很复杂,为便于计算,试验用硫铜摩尔比来衡量硫化砷渣的加入量,以硫化砷渣中的硫摩尔量等于加入烟尘浸出液的铜摩尔量作为1倍理论量。

2 结果与讨论

考察硫化砷用量(以理论量的倍数表示,下同)、反应温度、反应时间等因素对沉铜浸砷工艺的行为影响。

2.1 硫化砷用量对沉铜的影响

沉铜条件:100 mL烟尘浸出液,反应温度90℃,

反应时间60 min,充分搅拌;考察硫化砷用量对沉铜过程的影响,结果见图3、图4。

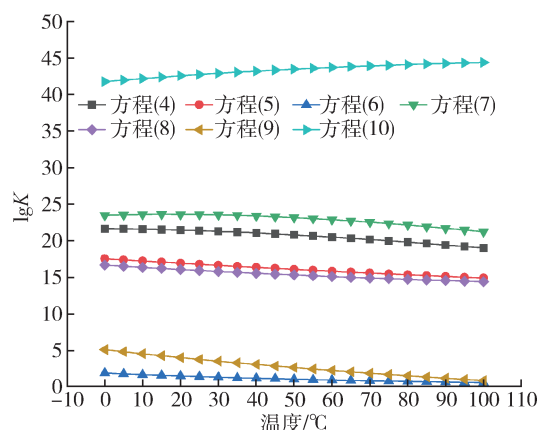


图2 反应方程lgK与温度关系关系图

Fig. 2 Relationship between reaction equation lgK and temperature

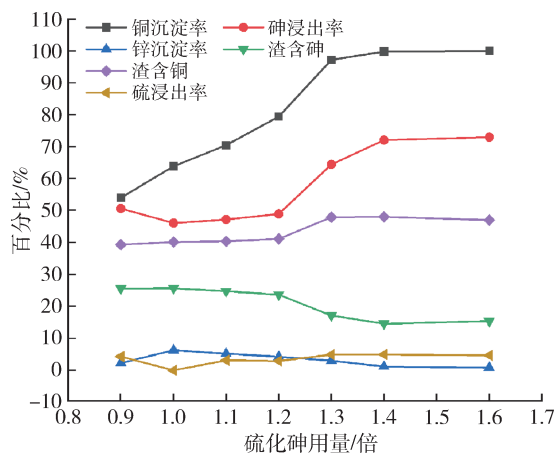


图3 硫化砷用量对沉铜浸砷的影响

Fig. 3 Effect of arsenic sulfide dosage on arsenic leaching from copper

由图3可知,硫化砷用量由0.9倍增加至1.6倍时,沉铜率呈升高趋势,在1.3倍硫化砷用量时,沉铜率可达97%,之后增加硫化砷用量,沉铜率可达99%以上;渣相含铜量的变化趋势与沉铜率基本一致。砷浸出率则呈现先降低后升高的变化特征,且当硫化砷用量1.2倍之后,砷浸出率大幅度增加,这表明不同硫化砷用量下发生的反应较复杂。锌沉淀率随着硫化砷用量的增加整体变化不大,可认为基本不发生沉淀,进而实现了铜与锌的有效分离。硫化砷渣中硫的浸出率同样呈先降后升的趋势,在硫化砷用量1倍时达到最低值,且该数值为负数,表

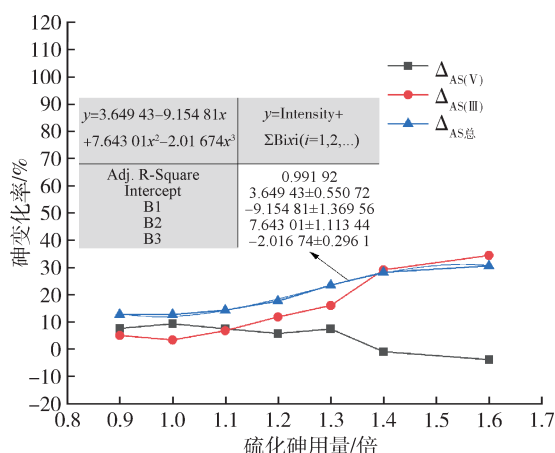


图4 硫化砷用量对砷变化率的影响

Fig. 4 Effect of arsenic sulfide dosage on arsenic change rate

明反应消耗的硫酸大于生成的硫酸,即可能发生方程(10)的 As_2S_3 耗硫酸沉铜反应。

由图4可知,在硫化砷用量为理论用量的0.9~1.1倍时,溶液中 As(V) 的增加率比 As(III) 的增加率大,尤其是在硫化砷用量1倍时,差异最大,结合硫浸出规律,表明方程(7)的 As_2S_3 耗硫酸沉铜反应在此范围反应的可能性最大。硫化砷用量从1.1倍增加至1.3倍, As(III) 的增加率比 As(V) 的增加率大,表明生成 HAsO_2 的方程成为主导,由于变化率皆为正值,推测反应以式(4)、(7)的 As_2S_3 、 As_2S_5 的沉铜反应为主,以式(5)、(8)、(9)的 As_2S_3 、 As_2S_5 的硫磺生成反应、 As_2S_5 向低价硫化砷转化反应为辅。当硫化砷用量从1.3倍增加至1.6倍时,溶液中 As(III) 的大幅增加, As(V) 降幅较大,其变化率为负数,结合此时沉铜率99%以上分析,此时较多以方程(5)、(8)、(9)为主导。综上可见,不同硫化砷用量条件下,体系内的主导反应存在显著差异。

溶液中总砷($\text{As(III)} + \text{As(V)}$)的变化率 $\Delta_{\text{As总}}$ 随着硫化砷用量呈增加趋势,经拟合,符合多项式模型,拟合方程见式(11)。

$$y = 3.64943 - 9.15481x + 7.64301x^2 - 2.01674x^3 \quad (11)$$

该方程 $R^2=0.99192$, F 值246.6,拟合度高,再次表明不同硫化砷用量下反应方程的复杂性,由多个反应协同作用。

硫化砷用量1.3倍,沉铜率可达97%以上,沉铜率合适。为此,选取硫化砷用量1.3倍,进行其他条

件的试验研究。

2.2 反应温度对沉铜的影响

沉铜条件:100 mL烟尘浸出液,硫化砷用量是理论量的1.3倍,反应时间60 min,充分搅拌;考察反应温度对沉铜过程的影响,结果见图5、图6。

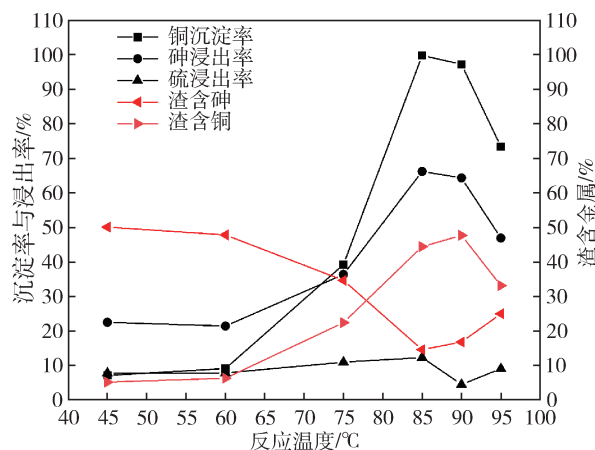


图5 反应温度对沉铜浸砷行为的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature on arsenic leaching behavior of precipitated copper

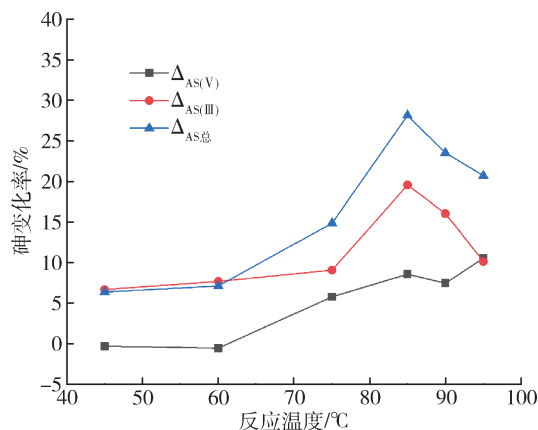


图6 反应温度对砷变化率的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on the change rate of arsenic

由图5可知,随着反应温度从45℃升至95℃,沉铜率呈现先升高后降低的变化趋势,其中,在45℃升至60℃范围,沉铜率变化不大,60℃升至85℃,沉铜率大幅增加,并在85℃达到最高值,之后升高温度,沉铜率反而下降。渣相含铜量的变化规律与沉铜率相似,其含量在90℃时达到最高值,在95℃时出现明显降低。砷浸出率与沉铜率表现规律一致,在45℃升至60℃范围,砷浸出率不大,60℃升至

85℃,砷浸出率大幅增加,并在85℃达到最高值,之后升高温度,砷浸出率反而下降。渣含砷,在45℃升至95℃范围,随着温度的升高呈现先降低后升高趋势,并在温度85℃达最低点。硫浸出率随着温度从45℃升至85℃呈升高趋势,之后在90℃较大幅度降低,95℃略有升高。

图6表明,在45~60℃范围内,溶液中五价砷的变化量 $\Delta_{As(V)}$ 基本为0,仅有三价砷($As(III)$)含量呈增加趋势,说明此温度区间内体系反应以方程(4)的 As_2S_3 沉铜反应为主;当温度由60℃升至75℃时,溶液中 $As(III)$ 和 $As(V)$ 的含量均呈增加趋势,且 $As(V)$ 增长速率快于 $As(III)$,但 $As(III)$ 的增幅仍高于 $As(V)$,结合硫浸出率的变化趋势分析,该阶段以方程(4)和(7)的 As_2S_3 、 As_2S_5 沉铜反应为主,其中方程(7)的 As_2S_5 的沉铜反应速率较快。当温度从75℃升至85℃时,溶液中 $As(V)$ 和 $As(III)$ 的含量均增加,且 $As(III)$ 的增加趋势更为显著,升高温度有利于方程(4)和(7)反应的进行,同时结合渣相含砷率、含铜率的变化规律,推测此阶段中可能伴随方程(5)和(8)的 As_2S_3 、 As_2S_5 硫磺生成反应,进而促使 $As(III)$ 的增幅进一步增大,产生单质硫。当进一步升温至95℃时, $As(III)$ 的增幅出现大幅下降, $\Delta_{As(V)}$ 变化率呈先降低后升高的趋势,这一现象表明,此阶段以方程(5)的 As_2S_3 硫磺生成反应和方程(7)的 As_2S_5 沉铜反应为主,且方程(5)反应的速率相对更快,生成的单质硫易在反应物表面形成硫膜,阻碍沉铜反应的进行,使沉铜率降低。

可见,不同温度的反应历程差异较大,对不同温度下的沉铜渣进行XRD分析,如图7所示。

图7表明,反应温度60℃时,沉铜渣的XRD特征峰以 As_2O_3 最强,略有 CuS 和 Cu_3AsS_4 特征峰最强;升高温度,85℃和95℃的特征峰除 As_2O_3 、 CuS 和 Cu_3AsS_4 外,还出现了 As_2S_3 、 $Cu_{1.92}S$ 、 Cu_7S_4 和 S ,进一步表明,升高温度促进了反应(4)~(9)的进行,生成了有晶型的 As_2S_3 、复杂硫化铜和硫磺。由于95℃较接近硫磺的熔点,此时生成的硫磺可能会形成硫膜,阻碍反应的进行。

因此,反应温度不宜过高,以85℃合适。

2.3 反应时间对沉铜的影响

2.3.1 反应时间对沉铜的影响

沉铜条件:100 mL烟尘浸出液,硫化砷用量是理论量的1.3倍,反应温度85℃,充分搅拌,考察反

应时间对沉铜过程的影响,结果见图8、图9。

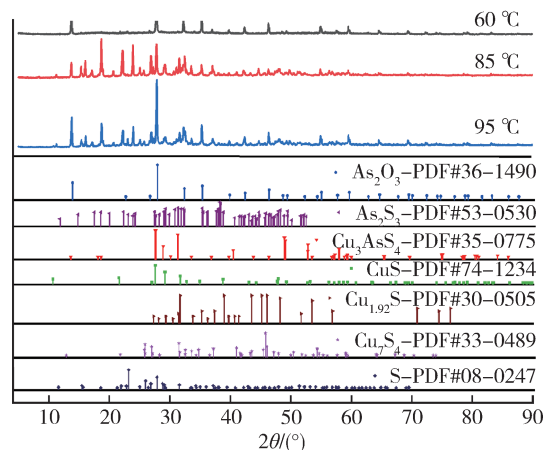


图7 不同温度下沉铜渣的XRD图谱分析

Fig. 7 XRD pattern analysis of sinking copper slag at different temperatures

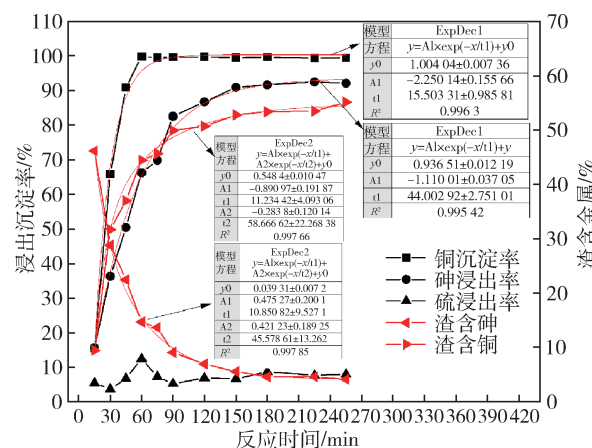


图8 反应时间对沉铜浸砷行为的影响

Fig. 8 Effect of reaction time on arsenic leaching behavior of precipitated copper

由图8可知,沉铜率随着反应时间的延长呈上升趋势,且在反应时间达60 min时沉铜率达99%以上,表明此时沉铜反应已趋于完全。砷浸出率随反应时间的变化规律与沉铜率相似,均随时间延长而升高,但在反应60 min后,砷浸出率仍保持较大幅度增长,结合沉铜率已达极值的结果分析,推测此时以反应(5)、(8)、(9)为主导。

硫化铜渣含铜随反应时间的延长呈递增趋势,反应60 min前,大量硫化铜生成,硫化铜渣含铜量升高,反应60 min后,沉铜反应已完全进行,过量硫化砷渣不断发生(5)、(8)、(9)的反应,导致渣相中硫化砷组分不断减少,进而使硫化铜渣的铜含量进

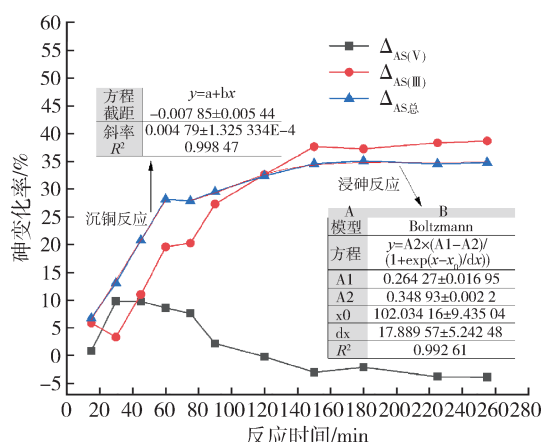


图9 反应时间对砷变化率的影响

Fig. 9 Effect of reaction time on the change rate of arsenic

一步上升。

砷浸出率随着反应时间的延长呈上升趋势,反应前 120 min 内浸出率增长速率较快,此后继续延长反应时间,浸出率的提升幅度显著减小,推测其与反应(5)、(8)生成的单质硫不断累积有关,硫的累积会阻碍后续反应的进行。渣相含砷量的变化规律与砷浸出率呈负相关关系,即砷浸出率越高,渣相含砷量越低;当反应 180 min 后,渣相含砷量降到 4.52%。

硫浸出率随反应时间的变化幅度整体较小,在反应时间 60 min 时出现较高值,表明此时生成的硫酸较多。

对图 8 进行拟合分析,结果指出铜沉淀率、砷浸出率、渣含铜量与渣含砷量的变化曲线均符合 ExpDec 模型,其中,铜沉淀率、砷浸出率的变化规律符合 ExpDec1 模型,渣含铜量与渣含砷量的变化规律符合 ExpDec2 模型。

1) 铜沉淀率随时间变化的 ExpDec1 模型方程见式(12),该方程 $R^2=0.9963$,拟合度高。

$$y = 1.00404 - 2.25014e^{-x/15.50331} \quad (12)$$

2) 砷浸出率随时间变化的 ExpDec1 模型方程见式(13),该方程 $R^2=0.99542$,拟合度高。

$$y = 0.93651 - 1.11001e^{-x/44.00292} \quad (13)$$

3) 渣含铜随时间变化的 ExpDec2 模型方程见式(14),该方程 $R^2=0.99766$,拟合度高。

$$y = 0.5484 - 0.89097e^{-x/11.23442} - 0.2838e^{-x/58.66662} \quad (14)$$

4) 渣含砷随时间变化的 ExpDec2 模型方程见式(15),该方程 $R^2=0.99785$,拟合度高。

$$y = 0.03931 + 0.47527e^{-x/10.85082} + 0.42123e^{-x/45.57861} \quad (15)$$

图 9 砷的变化率随时间增加的影响较复杂,对于 $\Delta_{As(III)}$,在反应 30 min 有最低值,此时 $\Delta_{As(V)}$ 有较高值,表明此时以反应(9)、(10)为主导;之后延长反应时间, $\Delta_{As(III)}$ 呈较大幅度增加趋势, $\Delta_{As(V)}$ 在 30~75 min 时呈较低幅度降低,此时应以反应(4)、(7)、(8)为主导,铜已转化完全;继续延长反应时间, $\Delta_{As(III)}$ 呈增加趋势, $\Delta_{As(V)}$ 呈降低趋势,并在反应时间 120 min 时为负值,表明此时以反应(5)、(8)为主。

对于总砷变化,可分两个阶段,沉铜反应阶段和浸砷反应阶段。沉铜反应阶段在反应时间 15~60 min 范围内,发现 $\Delta_{As总}$ 变化曲线符合线性关系,拟合方程见式(16),该方程 $R^2=0.99847$,拟合度极高。结合沉铜率变化情况,该阶段为沉铜反应阶段。浸砷反应阶段在反应时间 75 min 之后,此时沉铜反应已完全,为过量硫化砷的砷浸出反应阶段,发现该阶段 $\Delta_{As总}$ 变化曲线符合 Boltzmann 模型,拟合方程见式(17),该方程 $R^2=0.99261$,拟合度高。

$$y = -0.00785 + 0.00479x \quad (16)$$

$$y = 0.34893 + (0.26427 - 0.34893) / (1 + e^{(x - 102.03417)/17.88957}) \quad (17)$$

2.3.2 脱铜阶段反应动力学

对反应 15~60 min 的溶液中总砷生成浓度与时间进行分析,如图 10 所示。

图 10 表明生成的总砷浓度与反应时间成线性关系,拟合方程见式(18),此式 $R^2=0.99756$,线性关系好。按照液固反应动力学分析,生成物浓度与反应时间成线性关系,为零级反应,即沉铜反应阶段发生的反应为式(4)、(7)、(10),与溶液中砷的浓度无关。

$$y = -0.5421 + 0.164119x \quad (18)$$

因沉铜阶段反应生成总砷浓度动力学上属于零级反应,因反应过程充分搅拌,故沉铜反应阶段可能是化学反应控制,根据非球形颗粒的化学反应控制的动力学方程: $1 - (1-R)^{1/Fp} = k't$,进行拟合分析,发现沉铜反应阶段的 $1 - (1-R)^{1/2.5}$ 与反应时间成线性关系,如图 11 所示,拟合方程见式(19)。

$$y = -0.223288 + 0.019003x \quad (19)$$

此时 $R^2=0.9996$,线性关系好。表明沉铜反应阶段为化学反应控制步骤,此时 $F_p=2.5$, $k'=$

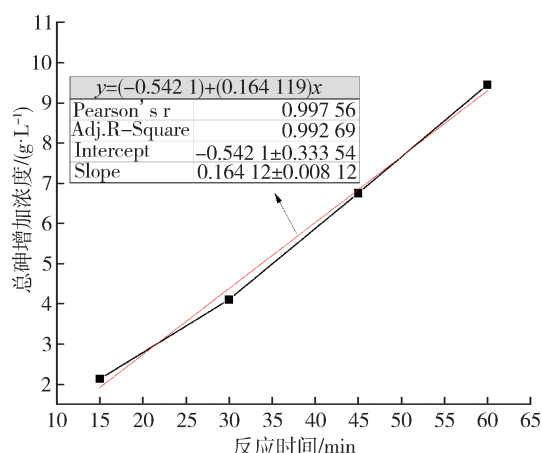
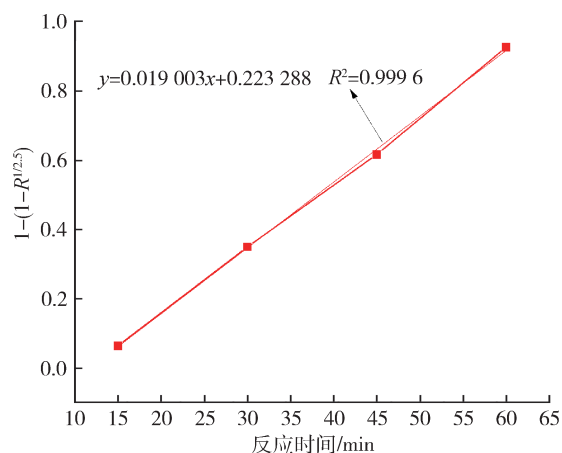


图 10 脱铜阶段反应生成的砷随时间变化关系图

Fig. 10 The relationship between arsenic generated by the reaction in the decoppering stage and time

图 11 $1-(1-R)^{1/2.5}$ 随时间变化关系图Fig. 11 The relationship between $1-(1-R)^{1/2.5}$ and time

0.019 003, 结合砷的生成物反应级数, 沉铜阶段提高硫化砷用量和反应温度皆可利于沉铜反应的进行。

2.3.3 浸砷阶段反应动力学

对浸砷阶段反应, 即反应时间 75 min 之后 (75~255 min) 的溶液中总砷生成浓度与时间进行分析, 如图 12 所示。

图 12 表明生成的总砷浓度与反应时间符合 Boltzmann 模型, 拟合方程见式 (20)。

$$y = 11.453\,19 + (9.150\,61 - 11.453\,19) / (1 + e^{(x - 115.391\,7) / 10.631\,03}) \quad (20)$$

该方程 $R^2 = 0.991\,27$, 拟合度高。即浸砷阶段反应动力学模型为 Boltzmann 模型。

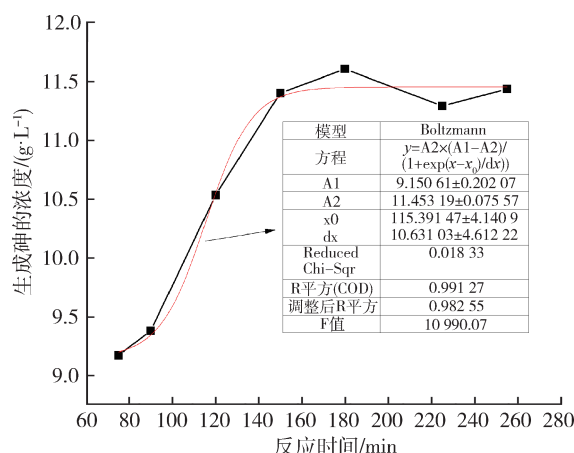


图 12 浸砷阶段反应生成的砷随时间变化关系图

Fig. 12 The relationship between arsenic generated by the reaction in the arsenic leaching stage and time

2.3.4 不同反应段的 XRD 图谱分析

选取反应 30 min 和 90 min 的沉铜渣进行 XRD 图谱分析, 如图 13 所示。

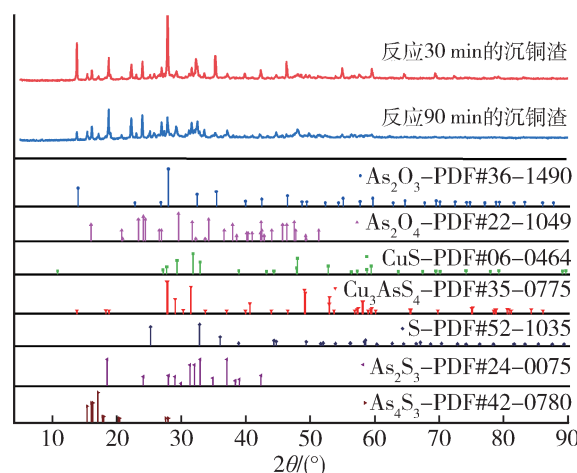


图 13 沉铜渣 XRD 图谱分析

Fig. 13 XRD diffraction analysis of the copper slag

从图 13 可知, 反应 30 min 所得沉铜渣的 XRD 特征峰分析结果显示, 其物相组成主要为 As_2O_3 、 Cu_3AsS_4 、 As_2S_3 、 As_4S_3 、S、CuS, 鉴于多价硫化砷渣是无定形态, 表明反应过程生成了晶型的复杂硫化砷物相, 与反应方程 (4)~(10) 的生成物对应。反应 90 min 所得沉铜渣, 其物相构成大致与反应 30 min 的相同, 较大区别是 As_2O_3 的特征峰大幅减弱, 转化为 As_2O_4 ($\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$ 的混合氧化物), 且 CuAsS_4 、CuS 和 S 特征峰略有增强, 推测反应以式 (5)、(8)、(9) 为主, 与砷变化率随时间变化趋势的

分析一致。

3 结论

针对多价硫化砷渣作为硫化沉铜剂处理高砷铜溶液体系缺乏关于多价态砷参与反应的机理研究问题,本文以某企业含铜污泥阳极炉精炼烟尘浸出液为原料,以某含砷废液硫化沉淀的硫化砷渣为硫化沉铜剂,进行了硫化砷渣用量、反应温度及反应时间的单因素试验,并结合热力学分析、表征分析及动力学分析探究了白烟尘浸出液沉铜浸砷的机理,得到以下主要结论。

1)硫化砷用量、反应温度及反应时间对铜沉淀率、砷浸出率及渣含砷影响较大,总体上随着硫化砷用量增加、反应温度及反应时间延长,铜沉淀率和砷浸出率呈上升趋势,渣含砷呈下降趋势;在硫化砷渣用量1.3倍、反应温度85℃、反应时间60 min的条件下,沉铜率大于99%,但渣含砷较高,为14.64%,需要继续延长反应时间浸砷,延长到255 min时,渣含砷4.05%。

2)反应过程可分为沉铜阶段和浸砷阶段,沉铜阶段(15~60 min内)以 As_2S_3 和 As_2S_5 的沉铜反应及 As_2S_3 耗硫酸沉铜反应为主,反应动力学为零级反应,为化学反应控制步骤, $F_p=2.5$, $K=0.019\ 003$,反应60 min,沉铜率达99.85%;浸砷阶段(75~255 min)以 As_2S_3 向低价硫化砷转化反应和 As_2S_3 、 As_2S_5 的硫磺生成反应为主,反应动力学模型符合Boltzmann模型,后期延长反应时间,砷浸出率变化幅度极小,渣含砷变化不大。

3)试验结果与分析表证结果表明 As_2S_5 参与了沉铜浸砷反应,反应程度受硫化砷用量、反应温度和反应时间影响较大。①当硫化砷用量为理论用量的0.9~1.1倍时,以 As_2S_3 耗硫酸沉铜反应为主;1.1~1.3倍时,以 As_2S_3 和 As_2S_5 的沉铜反应为主;1.3~1.6倍时,以 As_2S_3 、 As_2S_5 的硫磺生成反应和 As_2S_3 向低价硫化砷转化反应为主。②45℃~60℃下以 As_2S_3 沉铜反应为主;当温度升高至75℃时,以 As_2S_3 和 As_2S_5 的沉铜反应为主。③95℃时, As_2S_3 和 As_2S_5 的硫磺生成反应显著,生成的单质硫易在反应物表面形成硫膜,阻碍沉铜反应的持续进行,使沉铜率下降。

4)本研究结果对现有的硫化砷渣沉铜机理起到了补充作用,即对于As(V)含量高的多价硫化砷

渣,除了As(Ⅲ)参与沉铜反应外,As(V)也参与沉铜反应,且有向低价硫化砷转化继续沉铜的反应。

[参考文献]

- [1] 包洪光,杨强,吴晓松.铜冶炼白烟尘综合利用技术研究[J].冶金与材料,2022,42(3):64-66.
BAO Hongguang, YANG Qiang, WU Xiaosong. Study on comprehensive utilization technology of copper smelting white smoke dust [J]. Metallurgy and materials, 2022, 42 (3): 64-66.
- [2] 周琳凯,李聪,鲁琴瑶,等.铜火法精炼炉高砷铜烟尘的低温真空蒸发预脱砷[J].化工环保,2021,41(6):731-736.
ZHOU Linkai, LI Cong, LU Qinyao, et al. Pre-removal of arsenic from high arsenic-copper fly ash in copper pyrorefining furnace by low-temperature vacuum evaporation [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2021, 41 (6): 731-736.
- [3] 詹有北,王平,周国杰,等.再生铜烟尘硫酸浸出铜、锌试验研究[J].湖南有色金属,2023,39(4):46-48,88.
ZHAN Youbei, WANG Ping, ZHOU Guojie, et al. Study on leach copper and zinc from reclaimed copper fly ash using sulphuric acid [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2023, 39 (4): 46-48, 88.
- [4] 黄家全,马永鹏,徐斌,等.铜冶炼白烟尘综合回收研究[J].有色金属(冶炼部分),2020(3):17-22.
HUANG Jiaquan, MA Yongpeng, XU Bin, et al. Study on comprehensive recovery of copper smelting dust [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(3): 17-22.
- [5] 谭宪章.冶金废旧杂料回收金属实用技术[M].北京:冶金工业出版社,2010:25-26.
TAN Xianzhang. Practical techniques for metal recovery from metallurgical waste and scrap materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 25-26.
- [6] 王雷.铜冶炼电收尘灰浸出液与硫化砷渣综合处理工艺研究[J].硫酸工业,2020(1):36-40.
WANG Lei. Research on the comprehensive treatment process of the leaching solution of copper smelting electrostatic precipitator dust and arsenic sulfide slag [J]. Sulphuric Acid Industry, 2020 (1): 36-40.
- [7] 易亚男,夏栋,周剑雄,等.白烟尘资源综合利用试验研究[J].广州化工,2023,51(8):148-151.
YI Yanan, XIA Dong, ZHOU Jianxiong, et al. Experimental Study on Comprehensive Utilization of White Smoke and Dust Resources [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2023, 51 (8): 148-151.
- [8] 黄家全,白明云,李耀山,等.硫化砷渣协同处理铜冶炼烟尘浸出液回收铜[J].矿冶,2024,33(2):259-263.
HUANG Jiaquan, BAI Mingyun, LI Yaoshan, et al. Copper recovery from copper-smelting dust leaching solution by collaborative treatment with arsenic sulfide residue [J]. Mining And Metallurgy, 2024, 33(2): 259-263.

- [9] 马云聪, 许俊, 余宗华, 等. 铜冶炼电收尘酸浸液硫化砷渣沉铜行为研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(6): 116–118, 127.
MA Yuncong, XU Jun, SHE Zonghua, et al. Copper precipitation process with arsenic sulfide residue for acid leaching solution of electrostatic precipitator dust from copper smelting production[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023, 43(6): 116–118, 127.
- [10] 王云燕, 徐慧, 唐中尧, 等. 硫化砷渣的环境稳定性与金属释放风险研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2023, 54(2): 548–561.
WANG Yunyan, XU Hui, TANG Jinyao, et al. Long-term environmental stability and heavy metals release mechanism of arsenic sulfide sludge[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2023, 54(2): 548–561.
- [11] 冯树屏. 砷的分析化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1986: 27–28.
FENG Shuping. Analytical Chemistry of Arsenic[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1986: 27–28.

Copper precipitation mechanism of copper smelting dust leaching solution coprocessing with multivalent arsenic sulfide slag

LI Jun^{1,2}, LIU Xiaowen^{1,2}, ZHOU Zhaoan^{1,2}, MAO Anzhang^{1,2}, ZHOU Aiqing^{1,2}

(1. Guangdong Feinan Resources Recycling Co., Ltd., Zhaoqing 526233, China;

2. Engineering Technology Research Center for Comprehensive Utilization of Industrial Solid Waste Copper Sludge Resources of Guangdong, Zhaoqing 526233, China)

Abstract: The light sum method is one of the ideal ways to deal with high arsenic copper solution. The existing literature believes that the copper precipitation of arsenic sulfide slag is mainly the sulfide precipitation reaction of As_2S_3 with copper ions. However, the arsenic sulfide slag used in the field contains a large amount of As_2S_5 in addition to As_2S_3 . In order to clarify the copper precipitation reaction mechanism of multivalent arsenic sulfide slag, this study used a high arsenic copper leaching solution and arsenic filter cake of an enterprise as raw materials to investigate the effect of factors such as arsenic sulfide dosage, reaction temperature and reaction time on the behavior of copper precipitation and arsenic leaching. The product was characterized and analyzed, and the following main conclusions were obtained. The amount of arsenic sulfide, reaction temperature and reaction time had a great influence on copper precipitation rate, arsenic leaching rate and arsenic content in slag. In general, with the increase of arsenic sulfide dosage, reaction temperature and reaction time, copper precipitation rate and arsenic leaching rate showed an upward trend, and arsenic content in slag showed a downward trend. Under the conditions of arsenic sulfide slag dosage 1.3 times, reaction temperature 85°C and reaction time 60 min, the copper deposition rate is more than 99%, and the arsenic content in the slag can reach 14.64%. It is necessary to continue to extend the reaction time to soak arsenic. When the reaction time is extended to 255 min, the arsenic content in the slag is 4.05%. The reaction process can be divided into copper precipitation stage and arsenic leaching stage. The copper precipitation stage (15–60 min) is dominated by the copper precipitation reaction of As_2S_3 and As_2S_5 and the copper precipitation reaction of As_2S_3 with sulfuric acid. The reaction kinetics is zero-order reaction, which is the control step of chemical reaction. In the arsenic leaching stage (75–255 min), the conversion reaction of As_2S_5 to low valence arsenic sulfide and the sulfur generation reaction of As_2S_3 and As_2S_5 are the main reactions. The reaction kinetic model conforms to the Boltzmann model. In the later stage, the arsenic leaching rate changes little, and the arsenic content in the slag changes little. The results of this study complement the existing copper deposition mechanism of arsenic sulfide slag, that is, for multivalent arsenic sulfide slag with high As(V) content, in addition to As(III) participating in the copper deposition reaction, As(V) also participates in the copper deposition reaction, and there is a conversion to low valence arsenic sulfide to continue the copper deposition reaction.

Key words: copper smelting dust; multivalent arsenic sulfide slag; high arsenic copper leaching solution; As_2S_5 ; As_2S_3 ; copper precipitation; arsenic leaching; action mechanism of multivalent arsenic