

引文格式:张萌萌,李静,董庆峰.缓释硫化剂ZnS去除冶炼污酸中As(Ⅲ)的试验及动力学研究[J].中国有色冶金,2025,54(1):157-165.

ZHANG Mengmeng, LI Jing, DONG Qingfeng. Experimental and kinetic study on the removal of As(Ⅲ) from smelting waste acid by slow-release sulfiding agent ZnS[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025,54(1):157-165.

# 缓释硫化剂 ZnS 去除冶炼污酸中 As(Ⅲ) 的试验及动力学研究

张萌萌<sup>1,2,3</sup>, 李静<sup>1,2,3</sup>, 董庆峰<sup>1,2,3</sup>

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 微波能源与装备技术工程应用国家地方联合实验室, 云南 昆明 650093;

3. 昆明市特种冶金重点实验室, 云南 昆明 650093)

[摘要] 冶炼污酸中含有大量砷,目前一般采用硫化-石灰中和铁盐法除砷,存在成本高、环境风险大、体系负担重等问题,问题出现的主要原因是硫化药剂在污酸中溶解度极高,难以与除砷速率形成完美匹配。本文提出了硫化锌缓释除砷技术,研究在E-pH分析的基础上进行了条件试验,并对ZnS除砷动力学进行研究,还根据反应产物的表征深度探究ZnS除砷机理,得到以下主要结论。在As-S-H<sub>2</sub>O体系中,当pH值小于2时,砷离子处于As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>稳定存在区域;ZnS缓释剂除砷的优化工艺条件为S/As物质的量比7.5、反应温度80℃、反应时间240min,该条件下砷去除率达到98.42%,污酸砷含量由1017mg/L降低至16.04mg/L;ZnS去除污酸中砷的反应速率受混合扩散模型控制,反应表观活化能为28.29kJ/mol;ZnS为表面粗糙的球形颗粒,拥有较大比表面积,反应后污酸中的砷以As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>沉淀的形式附着在ZnS表面。该工艺利用硫化锌溶解特性,在污酸中缓慢释放S<sup>2-</sup>除砷,既避免了钠离子的引入,降低体系负担,同时减少环境风险,而且有效实现了污酸中砷的去除,为污酸处理提供了新思路。

[关键词] 冶炼污酸;缓释除砷;硫化锌;As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>沉淀;E-pH分析;混合扩散模型

[中图分类号] TF813; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)01-0157-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.01.018

## 0 引言

砷是一种在自然界中分布广泛的剧毒半金属元素,常伴生于含铁、铜、铅、锌的硫化矿物中<sup>[1-3]</sup>。随着我国有色金属冶炼行业不断发展,大量含砷硫化矿物被用于冶炼过程中,硫化矿物在高温熔炼过程

中,砷、铅、汞、镉等有毒有害元素受SO<sub>2</sub>裹挟一同进入冶炼烟气<sup>[4]</sup>。冶炼企业通常使用制酸的方法来降低烟气中有毒有害元素含量和SO<sub>2</sub>浓度<sup>[5-6]</sup>,为保证硫酸品质,需要在净化工序利用稀酸对烟气进行反复洗涤,在洗涤过程中砷等有毒有害元素进入稀酸中形成冶炼污酸<sup>[7-8]</sup>,冶炼污酸具有砷含量高、酸度大、成分复杂等特点,排放或循环利用前需经过特殊处理<sup>[9-11]</sup>。

目前,冶炼企业通常采用硫化-石灰中和铁盐法实现高砷污酸的末端处理<sup>[12-15]</sup>。硫化-石灰中和铁盐法通过硫化法除砷、石灰中和法除砷和铁盐除砷的方式将污酸中的砷依次以生成硫化砷、砷酸钙、亚砷酸钙及氢氧化铁胶体吸附的形式去除。硫化法除砷阶段不仅将污酸中的砷降低至较低水平,

[收稿日期] 2024-08-26

[第一作者] 张萌萌(1995—),女,河南开封人,硕士研究生,主要从事冶金新技术研究。

[通信作者] 李静(1983—),女,河北石家庄人,教授,主要研究方向为冶金新技术。

[基金项目] 云南省科技厅重点研发计划(202403AA080004);云南省科技厅基础研究专项(202201AS070031);云南省科技厅重大科技专项计划(202302AG050008)。

同时实现重金属离子的有效去除,能够有效减少石灰中和法除砷阶段中石膏渣生成量,大幅减少有害固废的生成,提高石膏砷渣资源化利用价值,降低企业堆存压力<sup>[16-18]</sup>,因此,硫化除砷阶段在除砷工艺流程中极为重要。冶炼企业通常选择  $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{NaHS}$  等作为硫化药剂,虽然在使用过程中取得良好的除砷效果<sup>[19-21]</sup>。 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{NaHS}$  等硫化药剂在污酸中具有极高的溶解度,溶解速率难以与除砷速率形成完美匹配,容易形成局部  $\text{H}_2\text{S}$  浓度过高的现象,由于  $\text{H}_2\text{S}$  难以充分参与除砷反应,逸出风险较高,工作人员操作环境的安全性较差<sup>[22]</sup>;同时,使用过程中还引入了难以处理的  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Na}^+$  在除砷系统内逐渐积累,需进行蒸发除盐处理,提高运行成本<sup>[23]</sup>。

针对冶炼企业硫化除砷存在的问题,本文提出使用  $\text{ZnS}$  去除污酸中砷的新工艺。 $\text{ZnS}$  ( $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-24}$ ) 反应温和,可作为硫化除砷过程的稳定硫源,

持续释放的  $\text{S}^{2-}$  参与除砷反应后以硫化砷的形式进入渣相中,  $\text{Zn}^{2+}$  进入污酸后可通过电积工序完成回收。除砷过程中未引入新的金属阳离子,  $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  均不会在体系中积累,对污酸回用未造成负担。试验考察了  $\text{ZnS}$  添加量、反应温度、反应时间对污酸中砷去除效果的影响;并对  $\text{ZnS}$  除砷动力学进行研究,明确反应速率控制步骤;还对反应产物进行表征,深度探究  $\text{ZnS}$  除砷机理。

## 1 试验

### 1.1 原料及试剂

本试验所用的高砷污酸来自云南某锌冶炼企业,污酸酸度为 120 g/L、砷含量 1 017 mg/L,污酸主要成分见表 1;试验过程中所用试剂均为分析纯试剂,硫化锌购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。污酸中的砷主要以  $\text{As}(\text{III})$  形式存在。

表 1 污酸中元素组成及含量

Table 1 Element composition and content in waste acid

元素	As	Zn	Fe	Hg	Pb	F	Cl
含量	1 017.00	655.00	40.29	11.36	36.65	801.11	493.96

### 1.2 试验设备

试验过程中所用到的主要设备及规格等信息见表 2。

表 2 设备规格及生产厂家

Table 2 The specifications and manufacturer of the equipments

仪器名称	型号	生产厂家
集热式恒温磁力搅拌器	DF-10S	巩义市予华仪器有限公司
电子天平	CP114	奥豪斯仪器(上海)有限公司
电热鼓风干燥箱	DHG-9030A	上海一恒科学仪器有限公司
循环水式多用真空泵	SHZ-D(III)	天津华鑫仪器厂
超纯水仪	ECO-Q15	上海和泰仪器有限公司
超声波反应装置	自制	自制

### 1.3 E-pH 分析

为了探究砷在溶液中所存在的形式及在酸性溶液中的转化行为,本文利用 HSC 软件绘制了  $\text{As}$  的  $E$ -pH 图,且从图中分析了污酸中砷的主要存在形式。图 1 中展示了 25 °C 时  $\text{As}-\text{H}_2\text{O}$  体系下相应的

$E$ -pH 图,其中水的化学稳定区域通过虚线表示。图中上方虚线为氧线,表示水在氧化过程中产生氧气时电极电势随 pH 值变化的关系;下方虚线为氢线,表示水在还原过程中释放氢气时电极电势随 pH 值变化的关系。图中虚线作为参考基准,用于判断体系中砷的氧化型或者还原型物质是否能够与  $\text{H}_2\text{O}$  发生反应。根据图中数据可知,污酸中砷的存在形式受电位和 pH 值影响。当电位为正值即溶液趋于氧化态时,砷主要以五价形式存在;随着电位逐渐降低,溶液逐渐变为电中性,此时相图中出现砷酸盐稳定存在区域,且 pH 值越低,砷酸盐越容易出现;当电压进一步降低呈现负值即溶液处于还原态时,相图中出现  $\text{As}(\text{III})$  稳定存在区域。实际的冶炼污酸溶液在没有外界作用时,基本呈现中性电位,根据  $E$ -pH 图中数据,溶液中存在五价砷的可能性较低。因此冶炼污酸中的砷元素以亚砷酸根的形式存在。

由于实际溶液中存在硫元素,为了进一步明确硫元素对砷存在形态的影响,利用 HSC 软件绘制了  $\text{As}-\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  体系的  $E$ -pH 图(图 2)。从图中可以看出,当溶液中出现负二价硫离子( $\text{S}^{2-}$ )时,三氧化二

砷稳定存在区域出现明显减小,同时出现三硫化二砷( $As_2S_3$ )和 $As_2S_2$ 稳定存在区域。当 pH 值小于 2 时,在没有外界作用条件下,离子处于  $As_2S_3$  稳定存在区域,此时溶液中发生的反应为  $As(III)$  与  $S^{2-}$  生成  $As_2S_3$  沉淀。图中位于上方的虚线代表氧线,表示水被氧化产生氧气时电极电势随 pH 值的变化。位于下方的一条线称为氢线,表示水被还原释放氢气时电极电势随 pH 值的变化。

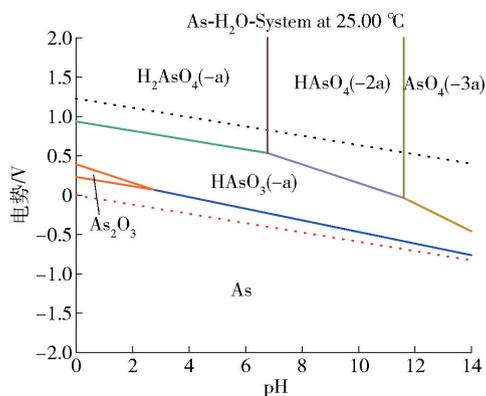


图 1 水相中砷的 E-pH 图

Fig. 1 E-pH diagram of arsenic in aqueous phase

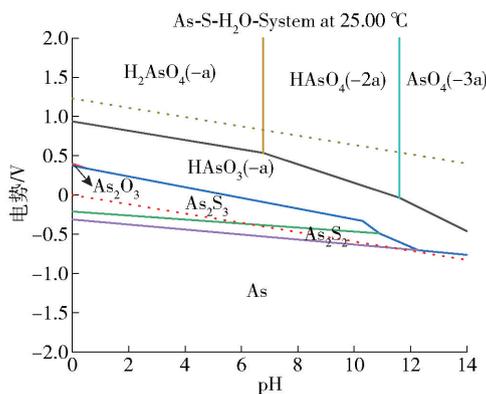


图 2 水相中 As-S 的 E-pH 图

Fig. 2 As-S potential-pH plots in aqueous phase

## 1.4 试验方法

取 1 L 冶炼污酸注入烧杯中,将烧杯放置于设定试验温度的恒温磁力搅拌器中并开启定速搅拌,并根据试验设定条件,加入一定量的 ZnS,开始计时;试验结束后,使用循环式水体真空抽滤泵将反应后的净化污酸与生成的固体渣分离;固体渣使用通氮气保护的管式炉在 50 °C 条件下烘干 12 h,保证在干燥过程中固体渣不被氧化;滤液采用 ICP (电感耦合等离子体光谱仪) 进行砷含量分析,所得沉淀渣

用于 XRD、SEM-EDS 和 XPS 等检测用于后续机理分析。

## 1.5 分析及计算方法

使用电感耦合高频等离子体光谱仪 (ICP) 检测处理后的净化溶液中  $As(III)$  元素的浓度。采用 X 射线衍射 (XRD) 对含砷沉淀物进行物相分析,采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 进行固体表面分析,采用扫描电子显微镜 (SEM) 进行表面形貌分析,采用 X 射线微量分析仪 (EDS) 进行元素含量分析,采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 检测元素含量百分比。

砷去除率按式 (1) 计算。

$$R = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $R$  为污酸中砷去除率,%;  $C_0$  为污酸中砷元素初始浓度, mg/L;  $C_1$  为处理后净化污酸中砷元素的浓度, mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化锌对除砷行为的影响

#### 2.1.1 S/As 物质的量比对除砷行为的影响

固定试验条件反应温度 80 °C、反应时间 120 min, 考察 S/As 物质的量比分别为 3:1、4.5:1、6:1、7.5:1 和 9:1 时硫化锌除砷行为,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,增加 S/As 物质的量比可以显著提高除砷效率。随着 S/As 物质的量比的增加,处理后污酸中 As 浓度逐步降低,当 S/As 物质的量比由 3:1 增加到 7.5:1 时,处理后净化污酸 As 含量由 682 mg/L 降低至 16.04 mg/L,砷去除率提高至 98.42%;继续增加 S/As 物质的量比,砷去除率和溶液含砷量变化不大。S/As 物质的量比的增加使得溶液中缓慢释放出的  $S^{2-}$  离子持续满足除砷所需用量,并且增加了离子间碰撞的几率,提高了除砷效率,但其达到 7.5:1 时,对除砷所需  $S^{2-}$  离子已经满足。因此,本研究以 S/As 物质的量比 7.5:1 作为优化条件。

#### 2.1.2 反应温度对对除砷行为的影响规律

固定试验条件 S/As 物质的量比 7.5、反应时间 120 min,考察反应温度分别为 20 °C、40 °C、50 °C、60 °C、70 °C 和 80 °C 时硫化锌除砷行为,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,随着温度提升,除砷率显著提高。当试验温度为 20 °C 时,砷去除率仅为 23.4%,温度

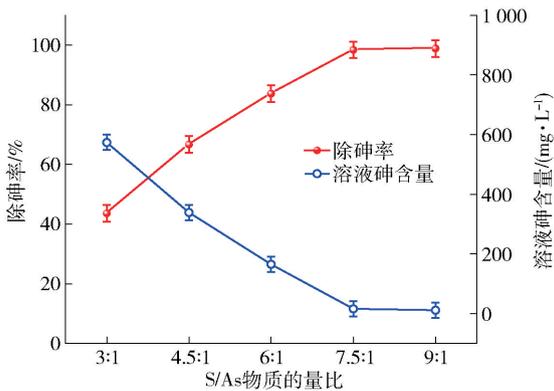


图3 不同 S/As 物质的量比对除砷效率的影响

Fig.3 Effect of different S/As substance ratios on arsenic removal efficiency

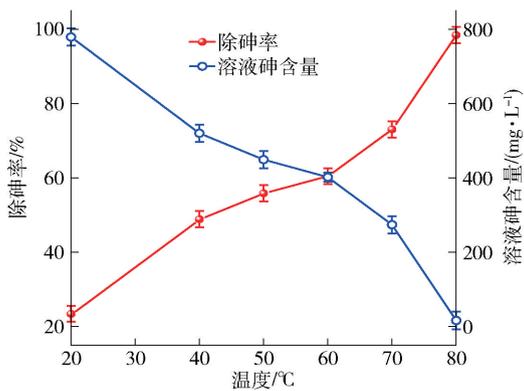


图4 不同反应温度对除砷效率的影响

Fig.4 Effect of different reaction temperatures on arsenic removal efficiency

上升至 60 ℃, 砷去除率为 60.47%, 在 20 ~ 60 ℃ 温度范围内, 除砷速率是一个逐步稳定除砷的阶段; 温度从 60 ℃ 提升到 80 ℃ 时, 污酸除砷速率显著提升, 污酸中的砷浓度由 1 017 mg/L 大幅下降至 16.04 mg/L, 此时砷去除率达到 98.42%。这是因为低温下硫化锌的溶解度较低, 释放在溶液体系中的 S<sup>2-</sup> 离子较少。随着反应温度的升高硫化锌的溶解度增大, 能缓慢持续释放出的有效 S<sup>2-</sup> 离子, 使体系中的三价砷有序生成硫化砷沉淀, 从而达到除砷的目的; 另外, 反应温度的提高可以有效降低溶液的黏度及离子间的传质阻力, 增加溶液中活化分子的数量, 使参与分子的有效碰撞增加, 从而降低反应活化能, 提高反应效率。考虑到高温带来的试验安全性以及工业生产的难度, 本研究没有继续提高反应温度, 以 80 ℃ 的反应温度作为优化条件。

### 2.1.3 反应时间对除砷行为的影响

固定试验条件 S/As 物质的量比 7.5:1、反应温度 60 ℃, 考察反应时间分别为 0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5 和 5 h 时硫化锌除砷行为, 结果如图 5 所示。

由图 5 可知, 反应时间的延长对砷杂质的去除率影响显著, 随着反应时间的延长, 污酸溶液中残留的元素 As 浓度逐步降低。当反应时间为 0.5 h 时, 体系砷去除率仅为 30.27%; 当反应时间提高到 4 h, 污酸中砷由 709.15 mg/L 降至 16.04 mg/L, 此时砷去除率达到 98.42%。在反应初期(0 ~ 0.5 h), 砷去除速率较其他阶段快, 主要原因是体系内砷元素浓度较高, 此时 S<sup>2-</sup> 的加入能够快速与 As 结合生成

沉淀; 随着反应时间延长, 体系内 As 元素浓度不断下降, 活化分子间的碰撞概率出现明显降低, 表现为砷去除速率的下降; 并且随着时间延长, 体系所产生的硫化砷沉淀附着于未反应的 ZnS 表面, 形成钝化层, 阻碍固液两相间的传质效率, 降低反应速率。在反应时间达到 4 h 后, 进一步增加反应时间体系除砷率反而有所下降, 这是因为在较高温度条件下沉淀渣出现复溶解现象, 导致溶液 As 含量上升。考虑实际经济效益及处理效率, 选择反应时间 4 h 为优化条件。

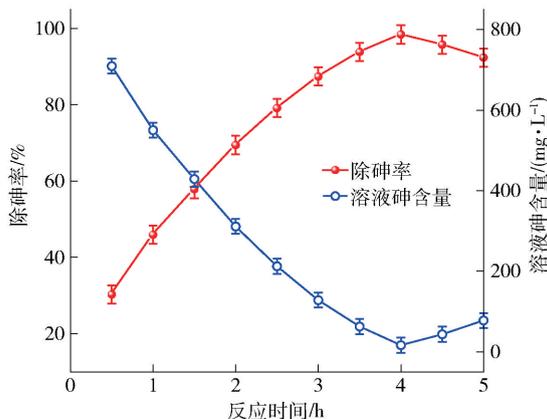


图5 不同反应时间对除砷效率的影响

Fig.5 Effect of different reaction times on arsenic removal efficiency

## 2.2 硫化锌除砷机理研究

根据条件试验得到的 ZnS 除砷优化工艺参数为 S/As 物质的量比 7.5、反应时间 240 min、反应温度 80 ℃, 在此条件下, 冶炼污酸中砷浓度砷由 1 017

mg/L 降低至 16.04 mg/L, 砷去除率达到 98.42%。该结果表明使用硫化锌作为硫化剂是一种有效去除锌冶炼污酸中砷元素的处理方法, 进一步通过 XRD、XPS、XRF 和 SEM-EDS 对砷沉淀渣进行分析表征, 探究硫化锌除砷机理。

### 2.2.1 物相研究

砷沉淀渣的 X 射线衍射分析如图 6 所示。ZnS 除砷渣样品的 XRD 谱由尖锐的衍射峰及峰包组成。尖锐的衍射峰是 ZnS 晶体, 三个峰包分别位于  $18^\circ$ 、 $30^\circ$  和  $56^\circ$ 。由于沉淀渣中含有大量未反应的 ZnS 晶体, 导致峰包表达不明显, 根据文献报道, 这种形状的峰包是无定形的硫化砷沉淀<sup>[24-25]</sup>。

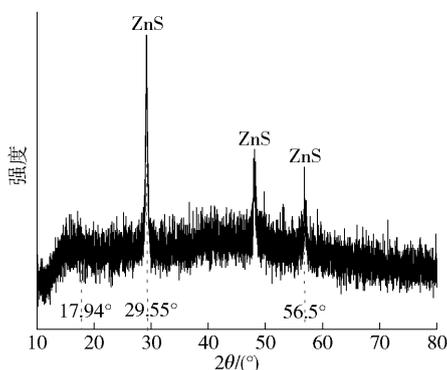


图 6 ZnS 除砷渣样品的 X 射线衍射分析

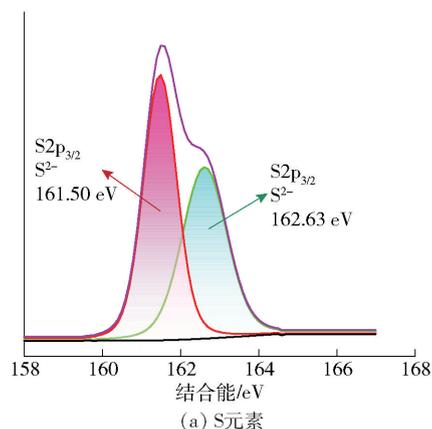
Fig. 6 X-ray diffraction analysis of ZnS arsenic removal slag samples

### 2.2.2 化学态变化研究

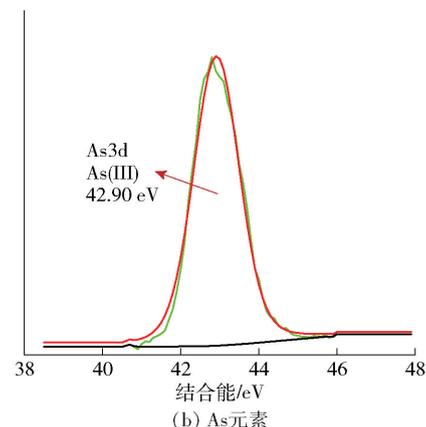
为了进一步探索和验证 ZnS 的除砷机理, 使用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对砷沉淀物进行分析测试。图 7(a) 为 S 元素的 XPS 测试结果, 分别在 161.50 eV 和 162.63 eV 的结合能处发现了不同强度的 S 特征峰, 表明沉淀渣中  $S^{2-}$  的存在。图 7(b) 显示了 As 元素的 XPS 测试结果, 在 42.90 eV 和 42.90 eV 的结合能处发现了 As 的特征峰, 表明了体系内 As(III) 的存在。这一结果表明炉渣中的 As(III) 基本上以  $As_2S_3$  的形式被去除, 这与 XRD 分析结果相同。

### 2.2.3 表面形貌及元素分布研究

硫化锌及砷沉淀渣样品的 SEM-EDS 图像如图 8 和图 9 所示。反应前后 ZnS 形态和结构发生了明显的变化, 未反应 ZnS 呈现团聚球状结构表面为不规则纹理装, 硫化锌表面不规则纹理能够有效增加比表面积, 增大固液两相接触界面, 有效增大溶解速



(a) S元素



(b) As元素

图 7 ZnS 除砷渣样品 XPS 分析图

Fig. 7 XPS analysis of ZnS arsenic removal slag sample

率; 砷沉淀渣呈现出不规则的团聚状, 表面附着有大量的微小颗粒, 根据硫化锌及砷沉淀渣 EDS 测试与 XRF 测试结果 (表 3), 砷沉淀渣表面附着有大量 As 元素, 占比达到 16.1%。砷元素在沉淀渣表面呈现分散状态, 覆盖于整个沉淀渣表面, 元素荧光与表面颗粒重叠性较高, 可以推测出沉淀渣表面附着颗粒是 As 与  $S^{2-}$  反应生成的。根据价态及  $E-pH$  图分析, 表面附着物的主要物相为  $As_2S_3$ 。ZnS 加入后, 体系中开始逐渐析出  $As_2S_3$  沉淀, 并附着在未反应的 ZnS 表面,  $As_2S_3$  的附着, 降低了固液接触面积, 阻碍体系传质, 从而降低了后续 As 去除速率。

基于以上试验测试结果和分析, 总结了硫化锌除砷的机理。使用硫化锌作为缓释硫化剂会在体系中产生少量  $S^{2-}$ , 由于  $H_2S$  的溶解积与  $As_2S_3$  溶度积存在指数性差距, 因此  $S^{2-}$  会先与 As(III) 生成硫化砷沉淀达到除砷的目的。硫化锌试剂中的 Zn 元素以离子形式进入污酸中, 随后可通过锌电积工艺进

行回收,减少了有价金属离子的浪费。但是由于冶炼污酸中  $H^+$  浓度过高,仍会不可避免地与  $S^{2-}$  反应形成少量  $H_2S$  气体释放到空气中,因此试剂的实际消耗量高于理论添加量,系统中发生的主要反应方程式如表 4 所示。

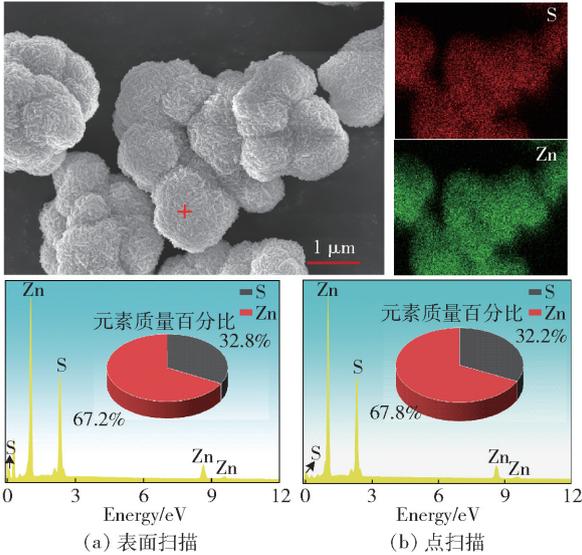


图 8 ZnS 的 SEM 和 EDS 分析

Fig. 8 SEM and EDS analysis of unreacted ZnS

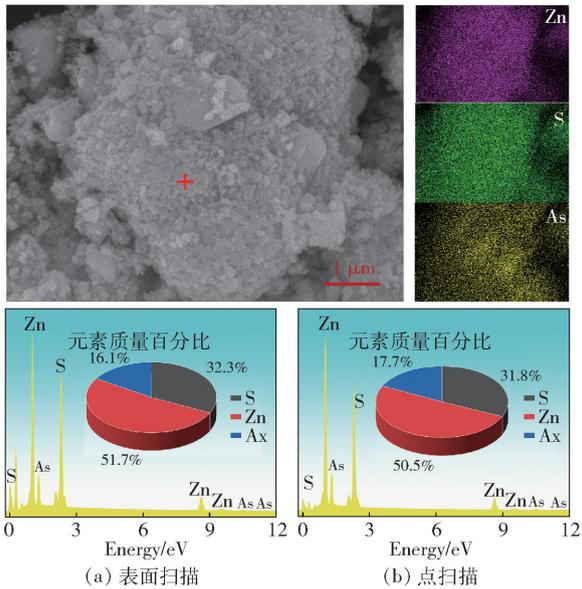


图 9 ZnS 沉砷渣的 SEM 和 EDS 分析

Fig. 9 SEM and EDS analysis of ZnS arsenic slag

2.3 动力学分析

利用 ZnS 作为硫化剂从锌冶炼污酸中去除有毒 As(III) 的反应是发生在两相界面的固液反应,缩核

表 3 砷沉淀渣 XRF 测试结果(质量比)

Table 3 XRF results of precipitation (mass percent)

元素	S	Cl	Fe	Zn	As	Bi	F	其他
含量	34.4	0.1	0.01	49.2	14.6	0.06	0.2	1.43

表 4 常规 ZnS 除砷涉及的反应方程式

Table 4 Reaction Equations Involved in Conventional ZnS Arsenic Removal

反应方程式	编号
$3ZnS + 2H_3AsO_3 + 3H_2SO_4 = As_2S_3 \downarrow + 3ZnSO_4 + 6H_2O$	(2)
$ZnS + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2S \uparrow$	(3)
$2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 \downarrow + 6H_2O$	(4)

模型被广泛用于描述固液反应,该反应包括液固界面处的化学反应步骤和扩散步骤,由于控制步骤的不同,动力学被分成了化学反应控制模型、扩散控制模型和混合控制模型。扩散控制过程、化学反应控制过程和混合控制过程的动力学可以由式(5)~(7)来表达。

$$1 - 2/3x - (1 - x)^{2/3} = k_1 t \quad (5)$$

$$1 - (1 - x)^{1/3} = k_2 t \quad (6)$$

$$1/3 \ln(1 - x) + (1 - x)^{-1/3} - 1 = k_3 t \quad (7)$$

式中: $k^1, k^2, k^3$ 为分别为扩散 k 控制、化学反应控制和混合控制的反应速率常数; $x$ 为砷去除率,%; $t$ 为反应时间,min。

在砷的去除过程受内部扩散的影响下,活化能通常在 4.18 ~ 12.55 kJ/mol 的范围内;当扩散和化学反应共同作用时,活化能通常在 12.55 ~ 40 kJ/mol 范围内;当受到化学反应影响时,活化能通常超过 40 kJ/mol。

根据不同反应温度下的砷去除率对反应表观活化能进行计算,结果如图 10 所示。使用式(5)~(7)进行拟合,各拟合系数见表 5,拟合结果如图 11 所示。根据拟合系数,混合控制式(7)具有较高的拟合度,与 ZnS 去除冶炼污酸中砷杂质的反应控制环节更符合。

根据 Arrhenius equation(阿伦尼乌斯公式)计算反应的表观活化能,见式(8)。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

式中: $k$ 为速率常数; $E_a$ 为表观活化能,kJ/mol; $R$ 为

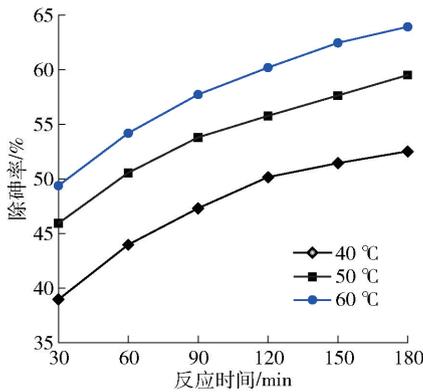


图 10 不同反应温度对除砷率的影响

Fig. 10 Effect of different reaction temperature on arsenic removal rate

表 5 不同反应温度下三种动力学模型的拟合结果

Table 5 Fitting results of three kinetic models at different reaction temperatures

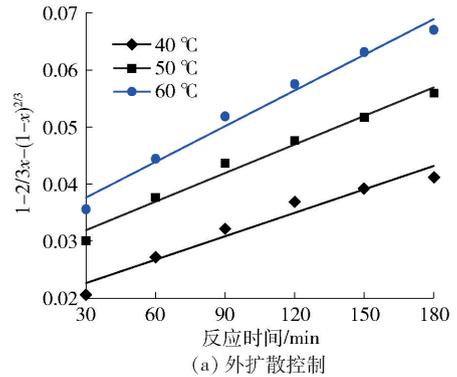
反应温度/°C	不同动力学模型的拟合系数 ( $R^2$ )		
	$1 - 2/3x - (1-x)^{2/3} = k_1 t$	$1 - (1-x)^{1/3} = k_2 t$	$1/3 \ln(1-x) + (1-x)^{-1/3} - 1 = k_3 t$
40	0.982 13	0.972 25	0.992 52
50	0.980 69	0.969 71	0.990 39
60	0.955 34	0.939 65	0.967 16

摩尔气体常数;  $T$  为绝对温度, K;  $A$  为频率因子常数。

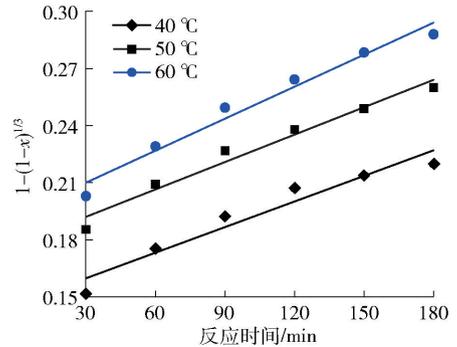
图 11(c) 为不同反应温度下的反应速率常数  $k$ , 将  $\ln k$  对  $1000/T$  作图, 可以得到斜率为  $-E_a/R$ 、截距为  $\ln A$  的拟合线, 拟合结果如图 12 所示, 拟合直线的拟合系数  $R^2 = 0.9987$ , 脱砷反应的表现活化能为  $28.29 \text{ kJ/mol}$ , 表现活化能处于  $12.55 \sim 40 \text{ kJ/mol}$  内, 进一步表明 ZnS 去除锌冶炼污酸中砷元素反应的速率控制步骤为混合控制。

### 3 结论

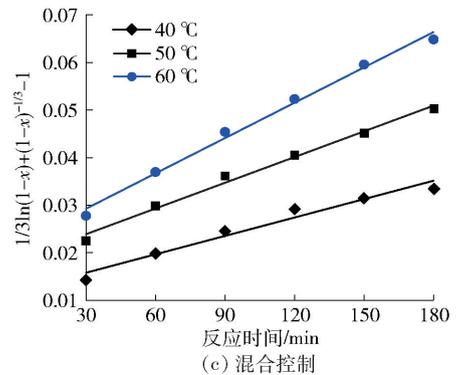
针对冶炼企业硫化除砷存在的问题, 本文提出使用 ZnS 缓释剂去除污酸中砷的新工艺。研究在  $E-pH$  分析的基础上进行了条件试验, 考察了 ZnS 添加量、反应温度、反应时间对污酸中砷去除效果的影响, 并对 ZnS 除砷动力学进行研究, 还根据反应产物的表征深度探究 ZnS 除砷机理, 得到以下主要结论。



(a) 外扩散控制



(b) 化学反应控制



(c) 混合控制

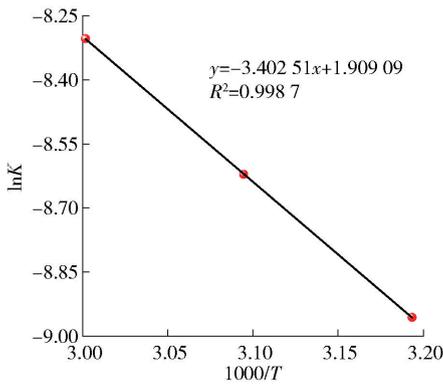
图 11 动力学模型拟合结果

Fig. 11 Fitting results of three kinetic models

1) 在  $\text{As-S-H}_2\text{O}$  体系中, 当 pH 值小于 2 时, 在没有外界作用条件下, 离子处于  $\text{As}_2\text{S}_3$  稳定存在区域, 此时溶液中发生的反应为  $\text{As(III)}$  与  $\text{S}^{2-}$  生成  $\text{As}_2\text{S}_3$  沉淀。

2) ZnS 缓释剂除砷的优化工艺条件为 S/As 物质的量比 7.5、反应温度  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 240 min, 该条件下砷去除率达到 98.42%, 污酸砷含量由  $1017 \text{ mg/L}$  降低至  $16.04 \text{ mg/L}$ , 实现了污酸中砷的深度去除。

3) ZnS 去除污酸中砷的反应速率受混合扩散模型控制, 反应表现活化能为  $28.29 \text{ kJ/mol}$ 。

图 12  $\ln k$  与  $1000/T$  的关系Fig. 12 Relationship between  $\ln k$  and  $1000/T$ 

4) ZnS 为表面粗糙的球形颗粒, 拥有较大的比表面积, 反应后污酸中砷以  $As_2S_3$  沉淀形式附着在 ZnS 表面。

## [参考文献]

[1] 肖细元, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 中国主要含砷矿产资源的区域分布与砷污染问题[J]. 地理研究, 2008 (1): 201-12.  
XIAO Xiyuan, CHEN Tongbin, LIAO Xiaoyong, et al. Regional distribution of arsenic contained minerals and arsenic pollution in China[J]. Geographical Research, 2008 (1): 201-12.

[2] 高坤, 冯巧梅, 周文静, 等. 酸性矿山废水环境中砷的污染机制与修复技术[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(8): 107-116.  
GAO Kun, FENG Qiaomei, ZHOU Wenjing. Arsenic Pollution Mechanism and Associated Remediation Strategy in Acid Mine Drainage Environments[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 45(8): 107-116.

[3] YAO W, MIN X, LI Q, et al. Dissociation mechanism of particulate matter containing arsenic and lead in smelting flue gas by pyrite [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 259: 120875.

[4] XING P, MA B, WANG C, et al. Cleaning of lead smelting flue gas scrubber sludge and recovery of lead, selenium and mercury by the hydrometallurgical route [J]. Environmental Technology, 2018, 39(11): 1461-1469.

[5] 李晓理, 刘明华, 王康, 等. 冶炼烟气制酸技术及控制研究进展[J]. 北京工业大学学报, 2023, 49(4): 475-484.  
LI Xiaoli, LIU Minghua, WANG Kang, et al. Research Progress on Technology and Control of Acid Production With Smelting Flue Gas[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2023, 49(4): 475-484.

[6] 姜子燕, 谢成, 姚玉婷, 等. 冶炼烟气制酸脱硫工艺现状概述[J]. 硫酸工业, 2019 (12): 29-32.  
JIANG Ziyuan, XIE Cheng, YAO Yuting, et al. Summary of current status of sulphuric acid plant with smelting gas desulfurization process[J]. Sulphuric Acid Industry, 2019 (12): 29-32.

[7] LI Y, ZHU X, QI X, et al. Reaction behavior of copper slag with waste acid and its arsenic removal mechanism [J]. China Environmental Science, 2019, 39(10): 4228-4238.

[8] ZHANG C, MIN X, ZHANG J, et al. Reductive clean leaching process of cadmium from hydrometallurgical zinc neutral leaching residue using sulfur dioxide [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 113: 910-918.

[9] BULUT G, YENIAL Ü, EMIROĞLU E, et al. Arsenic removal from aqueous solution using pyrite [J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 84: 526-532.

[10] CHEN Q, COSTA M. Arsenic: A Global Environmental Challenge[J]. Annual Review of Pharmacology and Toxicology, 2021, 61: 47-63.

[11] HAN J, FYFE W S. Arsenic removal from water by iron-sulphide minerals[J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 45(15): 1430-1434.

[12] 戴林明, 彭玉玲.  $Ca(OH)_2-FeSO_4$  混凝沉淀法脱除钨冶炼废水中氟、磷、砷的研究[J]. 中国钨业, 2021, 36(2): 48-52.  
DAI Linming, PENG Yuling. Study on Removal of Fluoride, Phosphorous and Arsenic from Tungsten Smelting Wastewater by  $Ca(OH)_2-FeSO_4$  Congulation and Precipitation [J]. China Tungsten Industry, 2021, 36(2): 48-52.

[13] 许永, 刘峰彪, 杨晓松. 硫化法处理酸性含砷重金属离子废水的试验研究[J]. 矿冶, 2014, 23(1): 68-71.  
XU Yong, LIU Fengbiao, YANG Xiaosong. Experimental study on treatment of acidic waste water containing heavy metal ions by sulphidization method [J]. Mining and Metallurgy, 2014, 23(1): 68-71.

[14] 关梦莎, 罗黎煜, 沈思文, 等. 天然磁黄铁矿吸附水中 As(III) 的性能及机理[J]. 环境工程, 2021, 39(2): 33-40.  
GUAN Mengsha, LUO Liyu, SHEN Siwen, et al. Adsorption performance and mechanism of natural pyrrhotite for As(III) in water[J]. Environmental Engineering, 2021, 39(2): 33-40.

[15] 何劲松, 蒋晓云, 班双, 等. 新型缓释硫化药剂处理铅锌冶炼酸性废水实验研究[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(4): 19-23.  
HE Jingsong, JIANG Xiaoyun, BAN Shuang, et al. Treatment of acidic effluent from lead-zinc smelting with a new sustained-release sulfidizing agent [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(4): 19-23.

[16] 于凤刚, 朱伯麟, 赵燕侠. 硫化氢在重金属酸性废水治理领域的应用[J]. 当代化工研究, 2022(10): 47-49.  
YU Fenggang, ZHU Bailin, ZHAO Yanxia. Application of Hydrogen Sulfide in the Treatment of Heavy Metal Acid Wastewater [J]. Modern Chemical Research, 2022(10): 47-49.

[17] 王松, 谢洪勇. 硫化法处理酸性含重金属废水技术现状及发展[J]. 当代化工, 2018, 47(6): 1272-1274, 8.  
WANG Song, XIE Hongyong. Present Situation and Development of Acid Metal-containing Wastewater Treatment by Sulfuration Method [J]. Contemporary Chemical Industry, 2018, 47(6):

- 1272 - 1274, 8.
- [18] 吴海祥, 吴维新, 岳涛, 等. 某铜冶炼渣浮选回收铜工艺试验研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(1): 57 - 59, 67.  
WU Haiyang, WU Weixin, YUE Tao, et al. Reclaiming Copper Resource from Copper Smelting Slag by Flotation Approach[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024, 44(1): 57 - 59, 67.
- [19] OSTERMEYER P, BONIN L, FOLENS K, et al. Effect of speciation and composition on the kinetics and precipitation of arsenic sulfide from industrial metallurgical wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 409: 124418.
- [20] GUO L, DU Y, YI Q, et al. Efficient removal of arsenic from "dirty acid" wastewater by using a novel immersed multi-start distributor for sulphide feeding[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 142: 209 - 214.
- [21] LEWIS A E. Review of metal sulphide precipitation [J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(2): 222 - 234.
- [22] 张荣斐, 袁佳, 田佳, 等. 无定型 FeS 的环视效应及其在铜砷硫化分离中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(8): 2354 - 2364.  
ZHANG Yingfei, YUAN Jia, TIAN Jia, et al. Sustained-release effect of amorphous FeS and its application in sulfurization separation of copper and arsenic [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(8): 2354 - 2364.
- [23] YI Y, SHI J, TIAN Q, et al. Arsenic removal from high-arsenic dust by NaOH-Na<sub>2</sub>S alkaline leaching[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(3): 806 - 814.
- [24] HU B, YANG T Z, LIU W F, et al. Removal of arsenic from acid wastewater via sulfide precipitation and its hydrothermal mineralization stabilization[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29: 2411 - 2421.
- [25] LENGKE F M, TEMPEL N R. Kinetic rates of amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> oxidation at 25 to 40 °C and initial pH of 7.3 to 9.4 [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(14): 2241 - 2255.

## Experimental and kinetic study on the removal of As(Ⅲ) from smelting waste acid by slow-release sulfiding agent ZnS

ZHANG Mengmeng<sup>1,2,3</sup>, LI Jing<sup>1,2,3</sup>, DONG Qingfeng<sup>1,2,3</sup>

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. National Local Joint Laboratory of Engineering Application of Microwave Energy and Equipment Technology, Kunming 650093, China;

3. Kunming Key Laboratory of Special Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The smelting waste acid contains a large amount of arsenic. Currently, the conventional approach to arsenic removal involves the use of a sulfide-lime neutralization method for iron salts. However, this method is associated with high costs, environmental concerns, and a substantial burden on the system. The primary cause of these issues is the high solubility of the sulfide agent in the waste acid, which hinders its effectiveness in arsenic removal. This paper presents a slow-release arsenic removal technique using zinc sulfide (ZnS). The study is based on E-pH analysis of the test conditions, ZnS arsenic removal kinetics, and in-depth characterization of the reaction products to explore the ZnS arsenic removal mechanism. The main conclusions are as follows: In the As-S-H<sub>2</sub>O system, when the pH value is less than 2, arsenic ions are found to be in the stable existence region of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. The most effective process conditions for arsenic removal by ZnS retardant are determined to be a S/As substance amount ratio of 7.5, a reaction temperature of 80 °C, and a reaction time of 240 minutes. Under these conditions, the arsenic removal rate reaches 98.42%, and the arsenic content in the waste acid is reduced from 1 017 mg/L to 16.04 mg/L. The reaction rate of ZnS in removing arsenic from waste acid follows a mixed diffusion model, with an apparent activation energy of 28.29 kJ/mol. ZnS is a spherical particle with a rough surface and a large specific surface area, and arsenic in the waste acid adheres to the surface of ZnS in the form of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> precipitation after the reaction. This process takes advantage of the dissolution characteristics of zinc sulfide, slowly releasing S<sup>2-</sup> to remove arsenic from the waste acid. It avoids the introduction of sodium ions, reduces the burden on the system, and lowers environmental risks, effectively removing arsenic from the waste acid. This provides a new approach for the treatment of waste acid.

**Key words:** smelting waste acid; slow-release arsenic removal; zinc sulfide; As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> precipitation; E-pH analysis; hybrid diffusion model