

机械力与铁氧化物共同作用对烟灰中砷浸出特性工艺研究

宋呈翔*, 郭 莉#

武汉工程大学化学与环境学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2026年3月2日; 录用日期: 2026年3月25日; 发布日期: 2026年4月2日

摘 要

铜冶炼烟尘中砷含量高且伴生多种有价金属, 限制了其安全处置与资源化利用。本文研究了机械力作用及铁氧化物共磨对烟尘中Zn、Cu、Cd、Pb和As在不同pH条件下浸出行为的影响, 并结合Visual MINTEQ模拟及表征分析探讨其作用机制。结果表明, Fe₂O₃共磨可在弱酸至酸性条件下促进或不抑制Zn、Cu、Cd和Pb的浸出, 同时显著抑制As的浸出, 实现有价金属选择性浸出与砷稳定化。热力学模拟表明, 共磨体系中金属元素在pH 3~5条件下仍以有利于浸出的形态存在, 而砷主要以铁砷酸盐相关形态赋存。SEM、XRD和XPS结果进一步表明, 共磨过程中砷酸盐与铁氧化物发生相互作用, 生成Fe-As-O相关结构或铁砷酸盐物种。该方法在较温和条件下实现了有价金属浸出与砷固定的协同调控, 具有流程简化的潜在优势。

关键词

铜冶炼烟尘, 机械力作用, 铁氧化物共磨, 选择性浸出, 砷稳定化

Process Study on the Effect of the Combined Action of Mechanochemical Treatment and Iron Oxides on the Arsenic Leaching Behavior of Smelting Flue Dust

Chengxiang Song*, Li Guo#

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: March 2, 2026; accepted: March 25, 2026; published: April 2, 2026

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 宋呈翔, 郭莉. 机械力与铁氧化物共同作用对烟灰中砷浸出特性工艺研究[J]. 材料化学前沿, 2026, 14(2): 107-119. DOI: [10.12677/amc.2026.142013](https://doi.org/10.12677/amc.2026.142013)

Abstract

Copper smelting flue dust contains high levels of arsenic and various valuable metals, which limits its safe disposal and resource utilization. In this study, the effects of mechanochemical treatment and co-grinding with iron oxides on the leaching behaviors of Zn, Cu, Cd, Pb, and As under different pH conditions were investigated, and the underlying mechanism was explored through Visual MINTEQ simulation and characterization analysis. The results showed that co-grinding with Fe_2O_3 promoted or did not inhibit the leaching of Zn, Cu, Cd, and Pb under weakly acidic to acidic conditions, while significantly suppressing the leaching of As, thereby achieving selective leaching of valuable metals and arsenic stabilization. Thermodynamic simulation indicated that metal elements in the co-ground system remained in forms favorable for leaching at pH 3~5, whereas arsenic mainly existed in ferric arsenate-related forms. SEM, XRD, and XPS results further demonstrated that arsenate interacted with iron oxides during the co-grinding process, leading to the formation of Fe-As-O related structures or iron-arsenate-like species. This method achieves the synergistic regulation of valuable metal leaching and arsenic fixation under relatively mild conditions, showing the potential advantage of a simplified process.

Keywords

Copper Smelting Flue Dust, Mechanochemical Treatment, Co-Grinding with Iron Oxides, Selective Leaching, Arsenic Stabilization

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

砷是一种具有高毒性和环境持久性的典型污染元素。铜冶炼过程中, 砷因低熔点和高挥发性易进入气相并在收尘环节富集, 使铜冶炼烟尘成为典型的含砷危险废物[1]。同时, 该类烟尘中常伴生 Pb、Zn、Cu、Cd 等有价金属, 具有较高的资源回收价值。因此, 如何在降低砷环境风险的同时实现有价金属高效回收, 已成为铜冶炼烟尘处置与资源化利用中的关键问题。目前, 铜冶炼烟尘除砷与资源化处理方法主要包括火法、生物法和湿法等。火法能够利用砷的挥发性实现相态分离, 但存在能耗高、环境负荷大等问题[2]-[6]; 生物法具有绿色低碳优势, 但受菌种活性、反应条件和处理周期限制, 工程应用仍面临挑战[7]; 湿法因流程可控、适应性较强而应用广泛, 但仍存在药剂消耗大、砷与有价金属选择性分离不足以及潜在二次污染等问题[8]-[10]。因此, 开发一种能够在温和条件下兼顾有价金属浸出与砷稳定化的新方法具有重要意义。机械力化学强化技术可通过颗粒细化、晶格缺陷诱导和非晶化等作用提高固相反应活性, 为复杂含砷固废中元素的定向转化提供了新的调控思路[11]-[14]。基于此, 本文提出“机械力化学强化—铁氧化物诱导固砷”的协同技术, 通过球磨及铁氧化物共磨调控铜冶炼烟尘中含砷物相转化[15]-[18], 在促进 Zn、Cu、Cd 和 Pb 浸出的同时抑制 As 的迁移释放。为此, 本文选取 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为共磨剂, 系统比较原烟尘、球磨烟尘和共磨烟尘在不同 pH 条件下 Zn、Cu、Cd、Pb 和 As 的浸出行为, 并结合 Visual MINTEQ 模拟及 SEM、XRD、XPS 表征分析其作用机制, 以期为铜冶炼烟尘中砷的稳定化控制及有价金属选择性回收提供理论依据和技术参考。

2. 实验部分

2.1. 样品来源及处理

本研究所选用的实验样品取自湖北省境内某大型铜冶炼企业的电收尘系统。为确保试样的代表性与均匀性,铜冶炼原始烟尘经 200 目标准筛分级后进行充分混匀,随后置于 45℃ 的恒温鼓风烘箱内连续干燥 20 h,以脱除物理吸附水,所得干燥样存放在干燥器中备用。样品前处理方法:固相样品的元素全量分析采用电热板强酸消解法。表 1 列出了实验用铜冶炼烟尘中砷及共存金属元素的成分组成。数据分析表明,该烟尘富含铅(Pb)、锌(Zn)、铜(Cu)等高价金属,并伴生有少量的钴(Co)与镍(Ni),有显著的资源二次回收价值。鉴于样品中砷(As)含量极高且具有较强的环境危害性,本课题后续研究重点聚焦于 As 的稳定固化与有价金属元素 Pb、Zn、Cu、Cd 的浸出特性影响及其定向选择性分离工艺。

Table 1. The contents of the main metals in copper smelting soot

表 1. 铜冶炼烟尘中主要金属含量

Cu%	Pb%	Zn%	As%	Cd%	Co%	Ni%
1.93	24.00	21.70	4.46	2.16	0.0014	0.0038

2.2. 球磨烟尘及铁氧化物共磨烟尘的制备

在行星球磨机(QM-QX-0.4L)上,将氧化锆球配以大球(10 nm):中球(5 nm):小球(3 nm) = 1:3:6 的比例加入氧化锆球磨罐进行高强度研磨。球磨烟尘制备:称取 5 g 烟尘放入球磨罐中,将球磨罐放入球磨机中固定,设置转速为 300 r/min,球磨 2 h 后取出备用;共磨烟尘制备:称取 5 g 烟尘和 3 g 铁氧化物(Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)于球磨罐中,将球磨罐放入球磨机中固定,设置转速为 300 r/min,球磨 2 h 后取出备用。

2.3. pH 静态浸出实验

称 5 g 预处理后的烟尘放入 100 mL 塑料锥形瓶中,加入 45 mL 二次水(液固比取 10:1,为液体体积与共磨烟尘质量比)后用保鲜膜封口,放入摇床中以 180 r/min 进行 48 h 浸出,浸出过程中适量加入 0.1 mol/L 的硝酸和 0.1 mol/L 的氢氧化钠维持 pH 恒定。静态浸出后,将样品进行高速离心,用 0.45 μm 滤膜过滤取出上清液后采用 ICP-OES 测量溶液中 As、Cu、Cd、Zn 及 Pb 的含量。

3. 结果与讨论

采用 48 h 静态浸出试验对比研究了不同铁氧化物(Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)对冶炼烟尘中 Zn、Cu、Cd、Pb 和 As 在不同 pH 条件下(pH = 3~12)浸出浓度的影响。所得浸出量为各元素的质量浓度表示 mg/kg,即 1 kg 烟灰中所浸出的各元素的含量。

3.1. Fe_2O_3 共磨对铜冶炼烟尘中砷及共存金属元素浸出特性的影响

由图 1 可知,原烟尘、球磨烟尘及 Fe_2O_3 共磨烟尘中各金属元素的浸出行为随 pH 变化呈现出明显差异,机械力及外加 Fe_2O_3 的协同作用对酸性条件下重金属浸出和砷的稳定固化具有显著调控作用。首先,对于 Zn,原烟尘的浸出曲线呈典型“一”型特征:在酸性条件(pH = 3~5)下浸出浓度基本保持稳定,浸出量较低,主要受含锌化合物溶解度控制;在中性及碱性条件下 Zn 几乎不浸出。300 r/min 条件下球磨烟尘中 Zn 的浸出曲线呈“L”型,酸性条件下浸出浓度高于原烟尘,表明机械活化提高了 Zn 在酸性环境中的溶出能力。与上述样品相比, Fe_2O_3 共磨烟尘中 Zn 的浸出行为在酸性条件下明显得到促进。其酸性条件下浸出浓度远高于原烟尘和球磨烟尘,且随 pH 升高迅速降低并在中性后趋于稳定。这表明 Fe_2O_3 的

引入可能通过磁力作用和物理碰撞等方式释放 Zn, 增强其在酸性条件下的迁移能力, 增强其在酸性条件的浸出效率。对于 Cu、Cd 和 As, 原烟尘浸出曲线均呈“L”型, 即浸出浓度随 pH 升高逐渐降低, 在碱性条件下浸出量较低。机械球磨对曲线形态影响较小, 但改变了浸出强度。Cu 在酸性条件下的浸出受到机械力抑制; Cd 对机械力响应相对较弱, 但也略有抑制; As 在酸性条件下则受到机械力显著促进, 说明机械活化增强了含砷物相的反应活性。在 Fe_2O_3 共磨体系中, Cu 与 Cd 的浸出浓度在酸性条件下略低于单独球磨样品。As 的浸出在共磨后亦明显降低, 其酸性条件下的浸出量远低于单独球磨样品, 表明 Fe_2O_3 可能通过生成铁砷酸盐类或表面络合沉淀等方式实现对 As 的固定, 从而削弱机械活化所带来的促进作用。对于 Pb, 原烟尘与球磨烟尘的浸出曲线均呈“U”型, 即在强酸与强碱条件下浸出量较高, 在中性条件下最低。机械力对 Pb 浸出影响较小。而在 Fe_2O_3 共磨条件下, Pb 的浸出曲线整体上移, 尤其在酸性条件下浸出量显著增加, 说明 Fe_2O_3 对 Pb 亦具有较好的促进浸出效果。

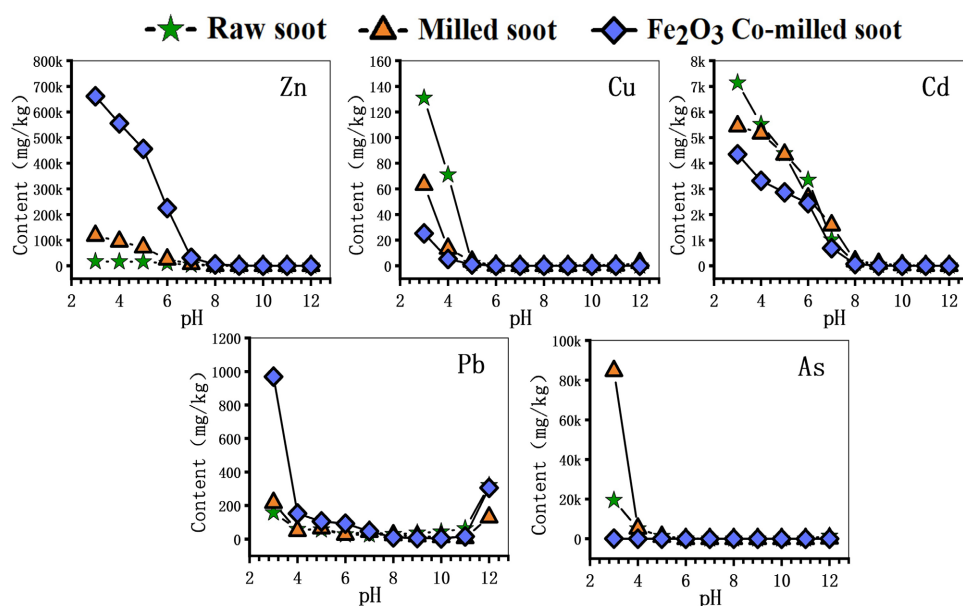


Figure 1. Leaching concentrations of Zn, Cu, Cd, Pb, and As from Fe_2O_3 co-milled smelting dust
图 1. Fe_2O_3 共磨烟尘中 Zn、Cu、Cd、Pb 和 As 的浸出浓度

3.2. Fe_3O_4 共磨对铜冶炼烟尘中砷及共存金属元素浸出特性的影响

由图 2 可知, 在 Fe_3O_4 共磨条件下, 烟尘中 Zn、Cu、Cd、Pb 和 As 的浸出行为随 pH 变化呈现出明显的调控特征。与原烟尘及单独球磨烟尘相比, Fe_3O_4 的引入在一定程度上改变了各元素的浸出强度及曲线形态, 表现出机械活化与铁氧化物协同稳定化的双重效应。首先, 对于 Zn, 原烟尘的浸出曲线呈“一”型特征, 在酸性条件(pH=3~5)下浸出浓度变化较小, 而在中性和碱性条件下基本不浸出。球磨后, Zn 在酸性条件下浸出增强, 尤其在中等转速下呈现“L”型趋势。而在 Fe_3O_4 共磨体系中, Zn 的浸出曲线整体上移, 在 pH = 3 时保持较高浸出量, 且显著高于球磨烟尘; 随 pH 升高迅速降低并趋于平缓。说明 Fe_3O_4 的存在增强了机械活化对 Zn 溶出的促进作用。对于 Cu, 原烟尘浸出曲线呈“L”型, 在酸性条件下浸出量较高, 随 pH 升高逐渐降低。球磨对 Cu 在酸性条件下表现出一定抑制作用, 而在 Fe_3O_4 共磨条件下, Cu 的浸出浓度在酸性较强条件下有微弱的促进效果。Cd 的浸出行为同样呈“L”型特征。与原烟尘相比, 球磨对 Cd 浸出影响不明显。而在 Fe_3O_4 共磨体系中, Cd 在酸性条件下的浸出浓度整体略低于球磨样品, 且随 pH 升高迅速降低, 在中性及碱性条件下趋于稳定低值, 说明 Fe_3O_4 对 Cd 亦具有一定的

吸附或共沉淀作用。Pb 的浸出曲线在原烟尘及球磨样品中均呈“U”型特征, 即在强酸和强碱条件下浸出量较高, 在中性条件下最低。而在 Fe_3O_4 共磨条件下, Pb 的浸出曲线在酸性区域浸出浓度略微上升, 强碱条件下亦未出现显著升高趋势, 表现出较为平缓的变化特征。对于 As, 原烟尘浸出曲线呈“L”型, 单独球磨在酸性条件下对其浸出具有显著促进作用。而在 Fe_3O_4 共磨体系中, As 在 pH=3 条件下的浸出量明显低于单独球磨样品, 曲线整体下移, 并随 pH 升高快速降低, 表明 Fe_3O_4 有效削弱了机械活化对 As 溶出的促进作用。结合铁氧化物对砷的强吸附与生成铁砷酸盐类物相的特性, 可以推测 Fe_3O_4 在共磨过程中为 As 提供了稳定化载体。

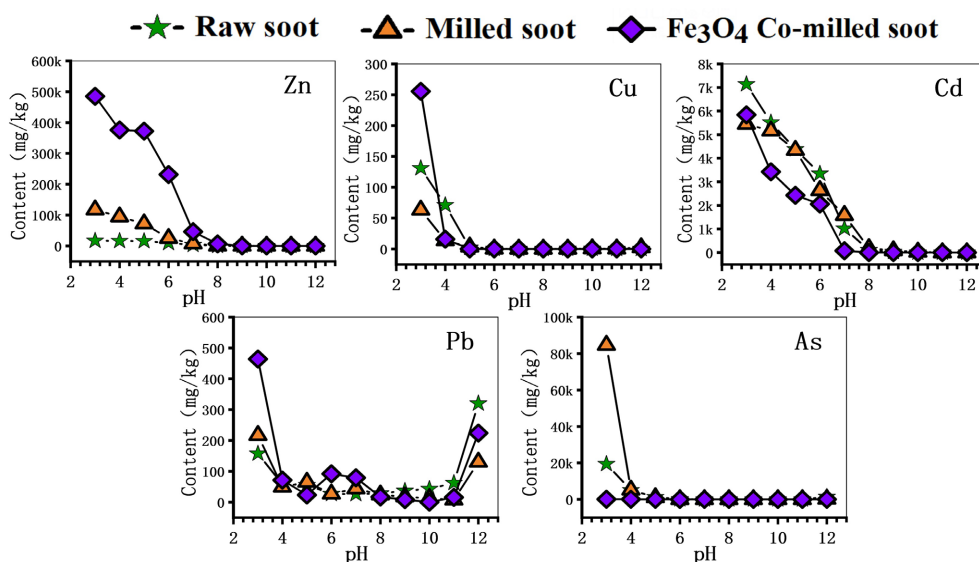


Figure 2. Leaching concentrations of Zn, Cu, Cd, Pb, and As from Fe_3O_4 co-milled smelting dust
图 2. Fe_3O_4 共磨烟尘中 Zn、Cu、Cd、Pb 和 As 的浸出浓度

3.3. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 共磨对铜冶炼烟尘中砷及共存金属元素浸出特性的影响

由图 3 可知, 在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 共磨条件下, 烟尘中 Zn、Cu、Cd、Pb 和 As 的浸出行为同样受到明显调控, 不同元素对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的响应程度存在差异。总体来看, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在一定程度上削弱了机械活化带来的浸出增强效应, 特别是 Zn 和 As。首先, 对于 Zn, 原烟尘浸出曲线呈“一”型, 在酸性条件下浸出浓度相对稳定, 在中性及碱性条件下基本不浸出; 球磨后, Zn 在酸性条件下浸出明显增强。而 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 共磨体系中, Zn 在 pH=3 条件下浸出浓度高于原烟尘, 但低于球磨烟尘, 说明 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对抑制了机械力对 Zn 的活化作用, 与前两种共磨样品的调控机制不同。对于 Cu, 原烟尘浸出曲线为“L”型, 球磨在酸性条件下对其有一定抑制作用。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 共磨后, Cu 在强酸条件下的浸出浓度处于较高水平, 酸性 pH 区间单独球磨样品, 但随 pH 升高迅速下降, 在中性及碱性条件下趋于稳定低值。说明 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 共磨对 Cu 在酸性环境中的浸出具有促进效果。Cd 的浸出曲线同样呈“L”型特征。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 共磨后, 在酸性条件下 Cd 的浸出浓度与单独球磨样品相近或略低, 随 pH 升高快速降低, 在中性以上基本维持低水平。总体来看, 调控幅度与前两种共磨样品相似, 都不明显。Pb 的浸出行为在原烟尘和球磨样品中呈“U”型。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 共磨后, 其曲线呈现“L”型, 酸性条件下浸出浓度较球磨烟尘明显较高, 说明 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对 Pb 的促进作用较为明显。对于 As, 原烟尘呈“L”型曲线, 球磨在酸性条件下显著促进其浸出。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 共磨后, As 在 pH=3 条件下的浸出量明显低于球磨样品, 随 pH 升高迅速降低, 整体曲线下移, 说明 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 也对 As 具有较好的吸附与固定能力, 效果与 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 相近。

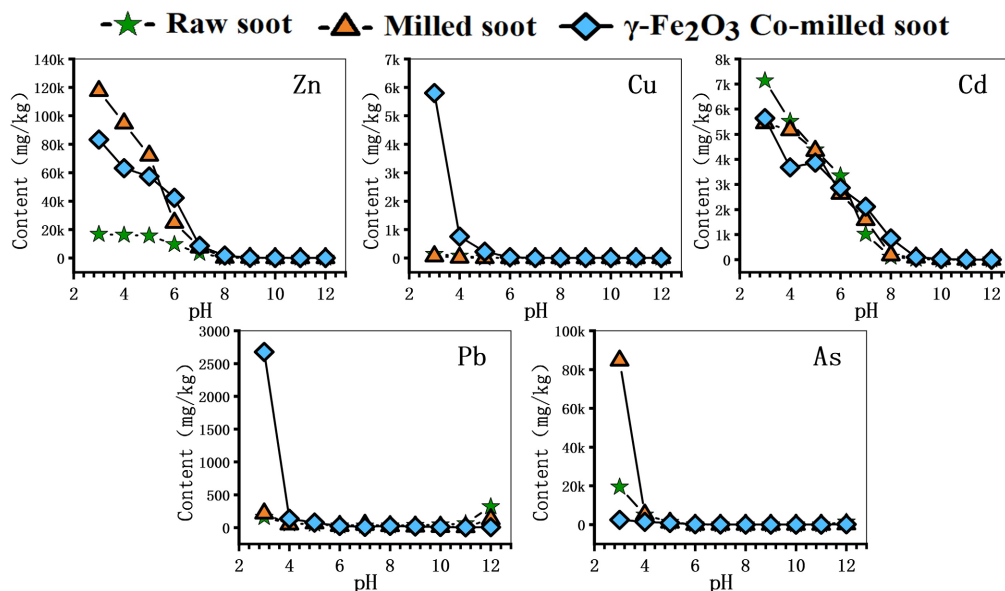


Figure 3. Leaching concentrations of Zn, Cu, Cd, Pb, and As from $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ co-milled smelting dust
图 3. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 共磨烟尘中 Zn、Cu、Cd、Pb 和 As 的浸出浓度

综合对比三种铁氧化物体系可知,三者均对 As 表现出较好的抑制效果,而其对 Zn、Cu、Cd 和 Pb 的调控程度有所区别。从药剂成本与综合效果两方面考虑,普通 Fe_2O_3 具有来源广、价格低廉、制备工艺成熟等优势,其 As 具有较好稳定化作用,虽然在个别元素(如 Cu、Cd)的酸性条件促进效果略逊于 Fe_3O_4 ,但由于烟尘中有价元素含量高,其浸出率差别不大,所以其整体性价比最高,稳定化效果均衡且成本可控,更适合工程化推广应用。因此,在兼顾处理效果与经济性的前提下,选择 Fe_2O_3 作为共磨剂更具实际应用优势。

3.4. Fe_2O_3 共磨烟尘中砷及共存金属元素浸出的 Visual MINTEQ 热力学模拟

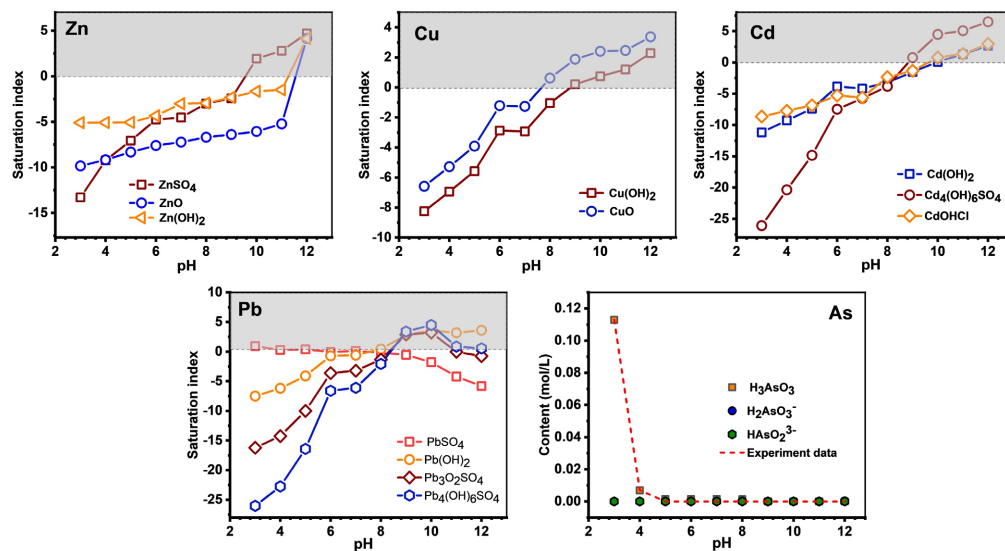


Figure 4. Saturation indices of sparingly soluble phases of Pb, Cd, Cu, and Zn in ball-milled smelter dust and arsenic speciation in the leachate

图 4. 球磨烟尘中 Zn、Cu、Cd、Pb 的难溶物相的饱和指数及浸出液中 As 的赋存形态

采用地球化学平衡模拟软件 Visual MINTEQ, 对球磨烟尘与氧化铁共磨烟尘体系进行了热力学对比计算, 系统评估了 Zn、Cu、Cd 与 Pb 在不同 pH 条件下由“沉淀-溶解”过程主导的主要控制固相类型及其变化规律, 同时研究了 As 在各 pH 条件下的优势赋存形态分布。相关模拟结果分别见图 4 与图 5。根据 Visual MINTEQ 计算结果, 各金属控制相的饱和指数(SI)随 pH 呈现出明显的分区特征。一般而言, $SI < 0$ 表明溶液对该固相处于不饱和状态, 固相难以析出、元素更倾向以溶解态存在; $SI = 0$ 与 $SI > 0$ 则代表接近饱和或过饱和, 体系具有形成二次沉淀/共沉淀的热力学驱动力, 从而可能降低浸出液中的溶解态浓度。

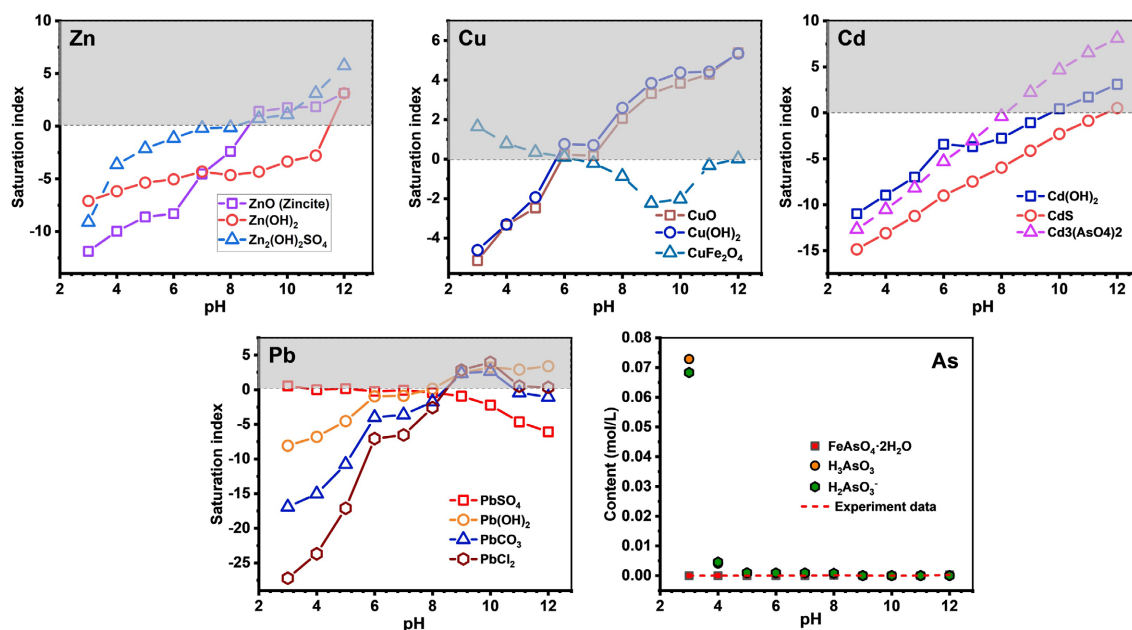


Figure 5. The saturation index of the insoluble phases of Pb, Cd, Cu and Zn in the Fe₂O₃ co-milled soot and the species of As in the leachates

图 5. Fe₂O₃ 共磨烟尘中 Zn、Cu、Cd、Pb 的难溶物相的饱和指数及浸出液中 As 的赋存形态

由图 4 可知, 对于 Zn, 酸性至近中性条件下($pH = 3 \sim 7$), ZnSO₄、ZnO 与 Zn(OH)₂ 的 SI 整体为负值, 说明上述潜在固相中的 Zn 更容易保持溶解态并进入浸出液。随 pH 升高, 三者 SI 均呈上升趋势, 其中 ZnSO₄ 的饱和度提升最为显著, 在碱性区间(尤其 $pH \geq 9$)逐步转为过饱和并在高 pH 时显著增大, 表明碱性条件下 Zn 受硫酸盐或氧化/氢氧化物相关沉淀过程限制, 从而降低其浸出程度; 相对而言, ZnO 与 Zn(OH)₂ 在高 pH 时才表现出更明显的饱和趋向。这些物态浸出表现与实验浸出量一致, 说明硫酸盐、氧化物和氢氧化物是球磨后烟尘 Zn 主要存在形态。Cu 的固相类型表现为“随 pH 增大而由不饱和转向过饱和”的规律。CuO 和 Cu(OH)₂ 的 SI 在酸性条件下均为显著负值, 低 pH 难以通过氧化物/氢氧化物沉淀抑制 Cu 的溶出; pH 到中性及弱碱区(约 $pH 7 \sim 9$)后, 两者 SI 逐渐逼近 0 并转为正值, 表明 CuO 和 Cu(OH)₂ 沉淀或相关固相生成的热力学可能性增加, 这通常对应于 Cu 浸出量下降或溶解态 Cu 受控的阶段。这也与 pH 静态实验中 Cu 的浸出表现结果一致。对于 Cd, Cd₄(OH)₆SO₄ 的 SI 从强酸条件下的极低负值快速上升, 并在中性至弱碱附近完成由不饱和和向过饱和的转变; Cd(OH)₂ 与 CdOHCl 的 SI 也随 pH 升高而稳步增大, 且在碱性端接近或超过 0。该结果说明: 酸性浸出阶段 Cd 更可能以 Cd₄(OH)₆SO₄、Cd(OH)₂ 和 CdOHCl 的溶解态存在, 而在 pH 升高后, 碱式硫酸盐、氢氧化物及含氯固相的饱和度同时提升, 从而导致浸出液 Cd 浓度降低。不同固相曲线的“转折 pH”并不一致, 也表明 Cd 的控制相可能随 pH 与共存阴

离子(SO_4^{2-} 、 Cl^-)条件发生更替。Pb 体系的多相竞争特征更为突出。 PbSO_4 在酸性和中性区间的 SI 接近 0, 随着 pH 继续升高, 其 SI 逐步下降并转为负值, 说明在酸性条件下, PbSO_4 对 Pb 浸出量有一定限制浸出的调控左右, 而碱性环境中 PbSO_4 对溶液的 Pb 沉淀作用减弱, Pb 可能转由其他固相机制调控, 与之相对, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{SO}_4$ 及 $\text{Pb}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 的 SI 随 pH 显著升高, 并在地性到弱碱区间饱和和过饱和(部分曲线在 $\text{pH} = 9\sim 11$ 达到峰值), 表明碱性条件下 Pb 更易通过氢氧化物和碱式硫酸盐的调控发生沉淀固定; 对于 As 赋存形态, 图中给出的总砷(mol/L)随 pH 的变化显示: 在强酸端($\text{pH} = 3$)砷浓度显著偏高, 随后在 $\text{pH} = 4$ 附近快速下降并在更高 pH 范围约等于 0; 模型曲线与实验数据曲线总体一致, 也说明低 pH 条件下以 H_3AsO_3 为主, 随 pH 升高逐渐向 H_2AsO_3^- 及 HAsO_3^{2-} 转化, 这与亚砷酸体系的逐步去质子化规律相吻合;

根据图 5 Visual MINTEQ 的计算结果, 各金属潜在控制相的饱和指数(SI)随 pH 的增加呈现出更明显的“由溶解态向固相约束转变”的规律, 反映了氧化铁引入后对酸性条件下有价金属离子的浸出的不抑制甚至是微促进作用。总体上, 酸性条件($\text{pH} = 3\sim 6$)多数矿物相仍以不饱和为主, 而在地性至碱性区间($\text{pH} = 7\sim 12$)多种氢氧化物、氧化物及碱式盐类逐步达到或超过饱和, 显示出更强的二次矿物生成驱动力。Zn 体系中, $\text{ZnO}(\text{zincite})$ 与 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的 SI 随 pH 升高整体上升, 在地性及碱性条件更接近饱和甚至转为过饱和, 说明随着 pH 上升, Zn 更易受到氧化物和氢氧化物沉淀的热力学限制。相比之下, 碱式硫酸盐 $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ 在低 pH 条件下的 SI 较高并随 pH 增大呈现持续升高趋势, 提示在共存 SO_4^{2-} 条件下, Zn 的“碱式硫酸盐沉淀控制”可能在更宽的 pH 范围内参与调控溶解态 Zn。结合氧化铁共磨条件, 可推断 Zn 在地性附近除受沉淀控制外, 还可能通过铁氧化物表面络合/共沉淀降低溶液中有效 Zn^{2+} 活度, 从而使得不同固相的饱和行为发生相对调整(例如部分相在较高 pH 才表现出明显过饱和), 但在酸性条件下由于电荷因素导致 Fe 对 Zn 几乎没有络合的影响。Cu 体系表现出两类控制过程的竞争: CuO 与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的 SI 随 pH 升高显著上升, 并在地性至弱碱条件下进入过饱和区间, 表明氧化铁共磨后 Cu 在较高 pH 下更容易发生氢氧化物和氧化物沉淀或共沉淀, 从而抑制溶解态 Cu 的释放。与此同时, 图中另一类含铁和阴离子配位的 Cu 固相(曲线在中高 pH 呈下降或维持较低饱和度的那一条)显示出在碱性段并非主要沉淀控制相, 表明共磨体系中 Cu 的主要溶解度调控更可能由 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 CuO 类固相承担; 在酸性条件下, 虽有铁盐相的生成, 其饱和度 SI 在酸性条件也超过 0, 但这些相仍普遍不饱和, 因此 Cu 在低 pH 下依然具有较强的浸出倾向。对于 Cd, 各候选控制相的 SI 随 pH 几乎呈单调上升, 并在地性及碱性区间趋于接近或超过 0, 说明氧化铁共磨后 Cd 的溶解态在高 pH 更易生成固相, 但在酸性依然是液相主导。尤其是氢氧化物和碱式盐类相关曲线在 pH 升高时上升更为明显, 表明 Cd 的固定可能更多由 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 或碱式盐类沉淀(以及与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀)共同驱动, 但在酸性条件下以溶解态存在。Pb 体系仍表现为多相竞争, 但在共磨条件下, Pb 的控制相切换区间更集中于地性附近: 酸性条件下 PbSO_4 一类硫酸盐相多处于接近饱和或轻微过饱和, 说明其对低 pH 下 Pb 的浸出仍具约束能力, 但相较于其它酸性溶解态物相的含量和种类更低, 所以在酸性下, 溶液中的 Pb 仍以溶解态的形式存在而出现大量浸出。在随 pH 提升, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 及碱式铅盐 SI 明显增大并在地性条件下进入过饱和, 表明 Pb 在该区间更倾向形成二次沉淀从而降低浸出浓度。强碱端部分曲线出现平台或回落, 也说明在高 pH 下 Pb 的羟基络合增强可能削弱某些固相的过饱和程度, 使“沉淀固定能力”降低, 这与铅在强碱环境中可能发生络合溶解的化学规律相一致。对于 As(砷), 图中总砷浓度在全 pH 范围内保持较低并呈弱变化, 实验点与模型曲线基本吻合, 表明氧化铁共磨体系中砷迁移性受到显著抑制。在酸性条件下, 砷以五价态在铁氧化物表面发生强吸附与表面络合, 并与 $\text{Fe}(\text{III})$ 形成 FeAsO_4 稳定态, 从而使溶液相砷浓度维持在较低水平。

综上, 氧化铁共磨后体系的关键变化体现在: 地性至碱性条件下, Cu、Zn、Cd、Pb 等元素的潜在沉淀控制相普遍向“更易饱和/过饱和”的方向演化, 但在酸性条件下, 其溶解态控制相变化不大, Fe 盐的

加入对金属离子的抑制作用较小。砷在低 pH 范围内仍维持低浓度, 表明铁氧化物共磨对砷价态的改变, 并生成砷酸铁盐有效抑制其浸出, 达到了砷稳定的效果。需要指出的是, Visual MINTEQ 模拟基于热力学平衡假设, 而实际体系中可能存在动力学和传质限制, 因此模拟结果仅用于预测反应趋势, 需结合实验结果进行验证。

3.5. Fe_2O_3 共磨对烟尘浸出表征的影响

3.5.1. Fe_2O_3 共磨前后铜冶炼烟尘的形貌

对比研究了原烟尘和以氧化铁为共磨剂时共磨烟尘的 SEM 谱图见图 6, 其中图 a、b、c 分别为原烟尘在 $2\ \mu\text{m}$ 、 $400\ \text{nm}$ 、 $200\ \text{nm}$ 放大倍数下谱图, 图 d、e、f 分别为共磨烟尘在 $2\ \mu\text{m}$ 、 $400\ \text{nm}$ 、 $200\ \text{nm}$ 放大倍数下谱图。由图可知, 原烟尘颗粒由表面光滑的球状颗粒和团块状颗粒物团聚而成, 颗粒较分散且粒径较小。与氧化铁共磨后, 烟尘中球状和团块状颗粒物均消失, 出现大量表面平整的团聚物, 颗粒粒径较原烟尘明显增大。表明氧化铁共磨后烟尘颗粒表面形成了新的物质, 共磨后颗粒表面的致密化是致使高转速条件下共磨烟尘中砷难浸出的主要原因。

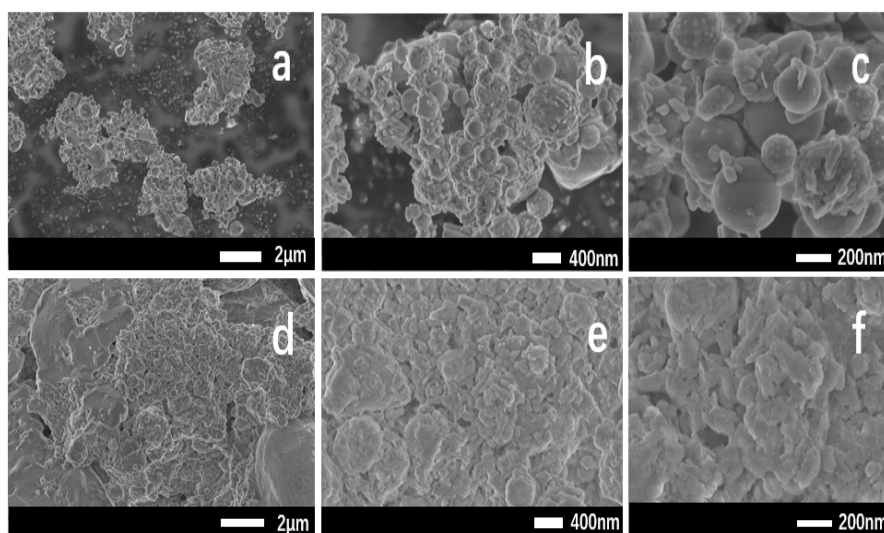


Figure 6. SEM images of copper smelting soot before and after Fe_2O_3 co-grinding
图 6. Fe_2O_3 共磨前后铜冶炼烟尘 SEM 谱图

3.5.2. Fe_2O_3 共磨前后铜冶炼烟尘的 XRD 谱图

对比研究了原烟尘和以氧化铁为共磨剂时共磨烟尘的 XRD 图谱, 图 7 显示, 与原始样品相比, 反应后样品出现了新的衍射特征, 其中部分衍射峰位与 ferric arsenate 的标准衍射峰具有一定对应关系, 表明体系中可能形成了含 Fe-As 的固相。与此同时, 部分衍射峰较宽, 说明该产物可能具有较低结晶度或以多相共存的形式存在。因此, XRD 结果表明样品中可能生成了铁砷酸盐相关相。

3.5.3. Fe_2O_3 共磨前后铜冶炼烟尘的 XPS 谱图

对原烟尘和以氧化铁为共磨剂时共磨烟尘中 As 与 Fe 进行了 XPS 组分分析, 由图 8 所示, 图 a 与 c 为原烟尘中 As 与 Fe XPS 谱图, 图 b 与 d 为氧化铁共磨烟尘中 As 与 Fe XPS 图。共磨后 As 3dXPS 谱如图所示, 在约 $44.5\ \text{eV}$ 处出现明显的 As $3d_{5/2}$ 主峰, 表明砷主要以 As(V) 价态存在, 对应于砷酸盐物种。同时, 在约 $45\sim 46\ \text{eV}$ 处出现 As $3d_{3/2}$ 自旋轨道分裂峰消失转化为 As $3d_{5/2}$ 峰。此外, 在约 $37\sim 38\ \text{eV}$ 处观察到一弱峰峰值增强, 可归属于 Fe 3p 信号。Fe 2pXPS 谱显示, 共磨样品中 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ 峰分别位

于约 711 eV 和 724~725 eV, 且在 715 eV 新增 Fe(II)的峰位, 表明铁主要以 Fe(III)状态存在, 但在共磨过程中发生了氧化还原反应。结果表明样品中砷主要以 As(V)形式存在, 并可能与 Fe 形成 Fe-As-O 相关物种, 进一步验证砷酸铁盐类物质的生成[18]-[21]。

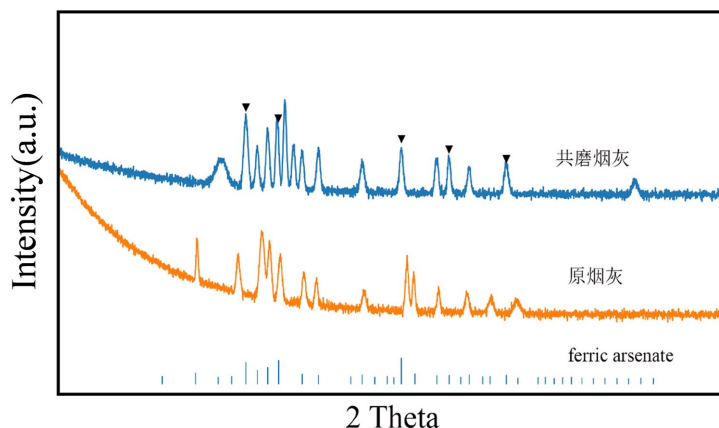


Figure 7. XRD images of copper smelting soot before and after Fe₂O₃ co-grinding
图 7. Fe₂O₃ 共磨前后铜冶炼烟尘 XRD 谱图

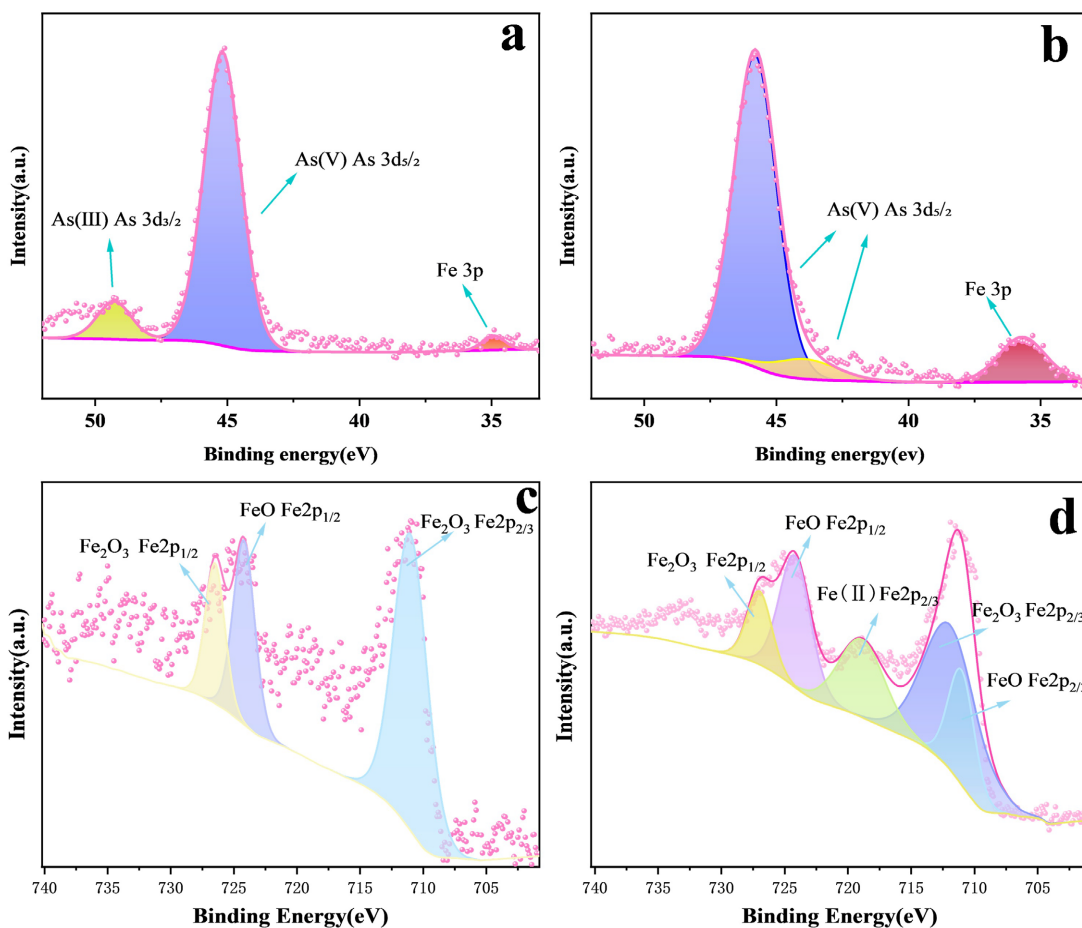


Figure 8. XPS spectra of As and Fe in copper smelting flue dust before and after co-grinding with Fe₂O₃
图 8. Fe₂O₃ 共磨前后铜冶炼烟尘 As 与 Fe XPS 谱图

3.6. 机械力氧化铁湿法浸出工艺综合利用

本研究提出的机械力与 Fe_2O_3 共磨调控方法表现出不同的技术特征。以臭葱石(scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)法为代表的传统铁盐沉淀除砷工艺[22], 通常具有较好的砷固定稳定性, 被认为是高砷酸性体系中较有优势的终端固砷路径之一; 但其实现高稳定性往往依赖酸性条件、Fe/As 配比控制、氧化过程以及结晶/老化步骤, 部分体系还需要加热或较长反应时间, 因此工艺条件相对严格。相比之下, 本研究并非先将砷完全转入液相再进行湿法沉砷, 而是通过机械力作用促进烟尘中砷与铁氧化物直接相互作用, 在弱酸至酸性条件下实现 Zn、Cu、Cd 和 Pb 的优先浸出, 同时抑制 As 浸出, 从而兼顾了有价金属浸出与砷原位固定两项目标。就过程特点而言, 该方法具有反应条件相对温和、流程短、无需额外引入大量铁盐沉淀剂和复杂氧化结晶步骤的潜在优势, 尤其适合强调“浸出选择性”和“源头减砷”的场景。结合本研究的 SEM、XRD 和 XPS 结果, 可以认为共磨过程更接近于在固-固/固-液界面上促进 Fe-As-O 相关物种生成, 而不是典型湿法臭葱石工艺中以溶液平衡结晶为主的路径。

然而, 本方法的局限性也需要客观看待。首先, 现有结果主要表明形成了铁砷酸盐或 Fe-As-O 相关结构, 但与文献中高结晶臭葱石工艺相比, 本研究产物更可能呈现低结晶或多相共存特征, 因此其长期环境稳定性、老化行为及浸出安全性仍需通过 TCLP、长期老化和矿相演化实验进一步验证。其次, 臭葱石法作为成熟的湿法固砷路线, 其产物稳定性和工程适用边界已有较多研究支撑; 而本研究方法虽然在选择性浸出方面显示出优势, 但其放大应用中对不同烟尘组成、氯盐/硫酸盐共存以及能耗的适应性, 仍有待进一步评估。

因此, 综合来看, 臭葱石法的优势在于砷固定稳定性强、技术路线成熟, 不足在于通常依赖较严格的溶液化学条件和沉淀结晶控制; 而本研究方法的优势在于能够在较温和条件下兼顾有价金属浸出与砷抑制浸出, 体现出更好的过程选择性, 不足则在于固砷产物的晶化程度和长期稳定性证据仍相对有限。这说明本方法更适合作为一种具有应用潜力的前端选择性调控策略, 而臭葱石法则更偏向于成熟的末端湿法稳定化技术。

4. 结论

本研究主要探究了机械力硫化作用对铜冶炼烟尘中砷及有价金属元素浸出特性的影响, 对比研究了原烟尘、机械力作用后烟尘(球磨烟尘)和以铁氧化物为共磨剂的球磨烟尘(共磨烟尘)中 Zn、Cu、Cd、Pb 和 As 在不同 pH 下的浸出量, 明确了机械力硫化作用前后烟尘中砷及有价金属元素浸出特性的差异性, 利用 Visual MINTEQ 模拟软件模拟了不同 pH 下难溶物的组成及浸出液中砷的主要赋存形态, 主要结论如下: 1) 机械力与铁氧化物共同作用(共磨)可在不抑制甚至促进铜冶炼烟尘中有价金属元素(Zn、Cu、Cd 和 Pb)在弱酸至酸性条件下($\text{pH} = 3\sim 6$)的浸出的同时, 还可抑制 As 在该条件下的浸出, 从而实现了酸性甚至弱酸性条件下铜冶炼烟尘中四种金属元素的大量富集, 和砷在的稳定固化, 达到了金属元素与砷选择性分离的目的。2) Visual MINTEQ 模拟结果表明, 氢氧化物, 氧化态和氯离子对金属元素的调控是共磨烟尘中共存金属元素在 $\text{pH} = 3\sim 5$ 范围内仍大量浸出的主要原因; 另外, 共磨烟尘在酸性条件下浸出液中的砷主要以砷酸铁盐形态存在, 表明机械力作用可将烟尘中含砷物相转化为砷酸铁盐化合物从而抑制其在酸性条件下的浸出。3) Fe_2O_3 共磨对烟尘浸出表征表明共磨处理后样品结构与化学状态发生了明显变化。SEM 结果表明, 共磨后样品表面形貌发生改变, 并形成新的颗粒或团聚结构, 说明反应过程中生成了新的固相。XRD 图谱显示, 与原始样品相比, 共磨后样品出现新的衍射特征, 其中部分衍射峰与 ferric arsenate 的参考衍射峰相对应, 表明体系中形成了含 Fe-As 的固相。XPS 分析进一步表明样品中砷主要以 As(V)形式存在, 而铁主要以 Fe(III)状态存在, 二者的共存说明砷酸根与 Fe 相发生结合形成 Fe-O-As 相关结构。上述结果共同表明, 共磨过程中砷酸盐与铁氧化物发生相互作用, 生成铁砷酸盐物种。4) 综

合利用方面表明与传统臭葱石法等湿法除砷技术相比, 该工艺在较温和条件下实现了有价金属选择性浸出与砷稳定化的协同效果, 具有流程简单的潜在优势, 但其砷固定产物的长期稳定性仍需进一步研究。

本研究实现了酸性条件下砷的稳定固化和有价金属元素分离浸出的工业目的, 有望实现铜冶炼烟灰的资源化利用和砷的稳定固化, 并为后续砷铁合金(Fe-As)等“永久封存”策略的工艺优化与安全评价提供理论与实验基础。

基金项目

国家自然科学基金、高砷烟尘中砷的定向分离微观调控机制、52104290。

参考文献

- [1] 李聪. 铜火法精炼炉烟尘综合利用研究[D]: [硕士学位论文]. 镇江: 江苏科技大学, 2022.
- [2] 吴梅. 铜渣火法脱砷提铁研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2020.
- [3] 胡深, 张勤, 刘海鹏, 等. 铜冶炼过程中烟尘脱砷方法研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2021, 39(1): 106-109.
- [4] 杨坤. 含砷烟尘脱砷工艺研究进展[J]. 云南冶金, 2022, 51(2): 76-81.
- [5] Abdul, F., Rahman, M.I., Setiyorini, Y., Setyowati, V.A. and Pintowantoro, S. (2024) Direct Smelting Process of Copper Carbonate Ore Using SiO₂ as Fluxing Agent in Electric Arc Furnace. *Canadian Metallurgical Quarterly*, **63**, 226-234. <https://doi.org/10.1080/00084433.2023.2183451>
- [6] Addis, A., Angelini, I. and Artioli, G. (2017) Late Bronze Age Copper Smelting in the Southeastern Alps: How Standardized Was the Smelting Process? Evidence from Transacqua and Segonzano, Trentino, Italy. *Archaeological and Anthropological Sciences*, **9**, 985-999. <https://doi.org/10.1007/s12520-016-0462-5>
- [7] 沈忱, 闵小波, 史美清, 等. 砷滤饼的铜砷分离[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(2): 356-362.
- [8] Xu, Z., LI, Q. and Nie, H. (2010) Pressure Leaching Technique of Smelter Dust with High-Copper and High-Arsenic. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **20**, s176-s181. [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(10\)60035-0](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(10)60035-0)
- [9] Mirazimi, M., Fan, J. and Liu, W. (2021) Kinetics of Arsenic and Sulfur Release from Amorphous Arsenic Trisulfide. *Hydrometallurgy*, **200**, Article 105555. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105555>
- [10] Pantuzzo, F.L. and Ciminelli, V.S.T. (2010) Arsenic Association and Stability in Long-Term Disposed Arsenic Residues. *Water Research*, **44**, 5631-5640. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.011>
- [11] Rivera-Núñez, Z., Meliker, J.R., Meeker, J.D., Slotnick, M.J. and Nriagu, J.O. (2012) Urinary Arsenic Species, Toenail Arsenic, and Arsenic Intake Estimates in a Michigan Population with Low Levels of Arsenic in Drinking Water. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, **22**, 182-190. <https://doi.org/10.1038/jes.2011.27>
- [12] Wedel, W.R., Muirhead, D.E., Arnold, L.L., Dodmane, P.R., Lele, S.M., Maness-Harris, L., et al. (2013) Urothelial Cell Intracytoplasmic Inclusions after Treatment of Promyelocytic Leukemia with Arsenic Trioxide. *Toxicological Sciences*, **134**, 271-275. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kft120>
- [13] Wei, B.G., Ye, B.X., Yu, J.P., et al. (2017) Blood Pressure Associated with Arsenic Methylation and Arsenic Metabolism Caused by Chronic Exposure to Arsenic in Tube Well Water. *Biomedical and Environmental Sciences*, **30**, 333-336.
- [14] Wu, D., Zhao, T., Ye, B., Liang, X., Chen, H., Nie, Q., et al. (2022) Arsenic Precipitation in Heavily Arsenic-Doped Czochralski Silicon. *Physica Status Solidi (RRL)—Rapid Research Letters*, **17**, 33-36. <https://doi.org/10.1002/pssr.202200403>
- [15] Yamauchi, H. and Takata, A. (2021) Arsenic Metabolism Differs between Child and Adult Patients during Acute Arsenic Poisoning. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **410**, Article 115352. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2020.115352>
- [16] Yao, M., Zeng, Q., Luo, P., Sun, B., Liang, B., Wei, S., et al. (2021) Assessing the Risk of Coal-Burning Arsenic-Induced Liver Damage: A Population-Based Study on Hair Arsenic and Cumulative Arsenic. *Environmental Science and Pollution Research*, **28**, 50489-50499. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14273-y>
- [17] Miao, M.A., Huang, Y., Guo, Y., et al. (2015) Determination of Speciation in White ash and Acid Leaching Arsenic Removal Technique. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, **32**, 1208-1214.
- [18] Han, Y., Kim, S., Jang, J. and Ji, S. (2022) Arsenic Removal Characteristics of Natural Mn-Fe Binary Coating on Waste Filter Sand from a Water Treatment Facility. *Environmental Science and Pollution Research*, **29**, 2136-2145. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15580-0>
- [19] Ouyang, L., Wang, M., Zhu, L., Tang, H. and Shuai, Q. (2023) *In Situ* Speciation Analysis and Kinetic Study of Arsenic

-
- Adsorption on Ferrihydrite with Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Nano Research*, **16**, 3046-3054.
<https://doi.org/10.1007/s12274-022-4975-1>
- [20] Xie, X., Lu, C., Xu, R., Yang, X., Yan, L. and Su, C. (2022) Arsenic Removal by Manganese-Doped Mesoporous Iron Oxides from Groundwater: Performance and Mechanism. *Science of The Total Environment*, **806**, Article 150615.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150615>
- [21] Shinoda, K., Tanno, T., Nakata, Y. and Suzuki, S. (2023) Characterization of the Incorporation and Adsorption of Arsenate and Phosphate Ions into Iron Oxides in Aqueous Solutions. *Materials Transactions*, **64**, 307-317.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.mt-m2022104>
- [22] Su, R., Ma, X., Yin, X., Zhao, X., Yan, Z., Lin, J., *et al.* (2021) Arsenic Removal from Hydrometallurgical Waste Sulfuric Acid via Scorodite Formation Using Siderite (FeCO_3). *Chemical Engineering Journal*, **424**, Article 130552.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130552>