在碱性体系中用空气氧化法从含砷固废中脱砷及其动力学研究

吴文韬[1,2,3,4],陈进中[1,2,3],冯吉福[4],王　硕[5]

(1.桂林理工大学 材料科学与工程学院,广西 桂林　541004;
2.桂林理工大学 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室,广西 桂林　541004;
3.桂林理工大学 有色金属矿产勘查与资源高效利用省部共建协同创新中心,广西 桂林　541004;
4.中国有色桂林矿产地质研究院有限公司,广西 桂林 541004;
5.中国有色创新研究院(天津)有限公司,天津　300112)

摘要:研究了在碱性体系中用空气氧化法浸出砷。基于热力学分析结果,考察了不同因素对浸出过程的影响,采用 XRD 和 SEM 对浸出渣进行了表征,并探讨了浸出动力学。结果表明,在 NaOH 初始浓度 2 mol/L、浸出温度 60 ℃、液固体积质量比 10 mL/1 g、浸出时间 168 h 的优化条件下,砷浸出率达 91.9%;砷浸出速率受扩散和化学反应混合控制,表观活化能为 83.41 kJ/mol。该法可在常压、碱性体系中实现脱砷,具有一定推广应用价值。

关键词:毒砂;含砷固废;砷;氧化;浸出;脱除

中图分类号:TF803.25　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)01-0113-07

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.01.016

砷是一种非金属元素,广泛存在于铜、铁、锌等有色金属矿床中[1]。在有色金属冶炼过程中,30%～50%的砷会随烟尘、废水进入环境[2],每年有色金属冶炼行业都会产生大量含砷固废,而砷具有强迁移性和生物累积性,会对生态系统构成严重威胁,尤其是三价砷对人体伤害更大[3]。因此,采取有效方法对这些含砷固废进行脱砷处理十分必要。

目前,从含砷固废中脱除砷的方法主要分为火法和湿法。火法主要是根据砷、砷氧化物与金属单质的饱和蒸气压存在差异的特点实现砷的分离,技术相对成熟,工艺流程较短,规模化程度也较高,但对设备要求相对较高;湿法主要是通过加入浸出剂浸出砷,同时将有价金属富集于浸出渣中,实现二者的有效分离[4]。浸出法包括酸浸法和碱浸法,酸浸法是利用硫酸浸出含砷固废中的砷等组分,再通过化学沉淀法去除酸浸液中的砷,该工艺会产生 AsH_3、H_2S 等剧毒气体;相较于酸浸,碱浸法更具优势,主要是利用砷氧化物、砷酸盐、硫化砷等砷化物可溶解于碱性溶液、而其他有价金属基本不溶于碱性溶剂这一特性实现砷与有价金属的选择性分离[5]。在碱浸法中,较为常用的是碱性氧化浸出法,该法是采用 H_2O_2/NaOH 体系处理铜烟尘[6],砷去除率较高,但过氧化氢耗量较大,成本较高;另外,氧压碱浸法也可实现砷的高效去除[7],但该法对设备、温度、压力要求较高,存在一定安全隐患。鉴于目前针对毒砂型含砷固废研究的较少,因此,试验研究了在常温常压下碱性浸出毒砂型含砷物料,考察了初始氢氧化钠浓度、浸出温度、液固体积质量比及浸出时间对砷浸出率的影响,并采用 ICP 检测浸出液中的砷浓度,并用 XRD、SEM 等方法对含砷物料及浸出渣的物相组成和微观形貌进行了表征,以期为该类含砷固废处置提供一种可参考的方法。

收稿日期:2025-04-30;**修订日期**:2025-07-25

基金项目:广西重点研发计划项目(桂科 2023AB25007);桂林理工大学科研启动基金资助项目(GLUTQ2017099);中色基金项目(2022-2-KJJH01)。

第一作者简介:吴文韬(2001—),男,硕士,主要研究方向为湿法冶金。

通信作者简介:陈进中(1968—),男,博士,教授级高级工程师,主要研究方向为有色金属冶金。E-mail:2017099@glut.com。

1 试验部分

1.1 试验原料与试剂

试验用含砷物料为广西贺州某钨锡矿山提供的硫化尾矿，主要成分为 Fe、As 和 S，同时含有 Al、Zn、Cu 等金属元素，其主要化学成分见表 1。

主要试剂：氢氧化钠（西陇科学股份有限公司），分析纯。

表 1 含砷物料的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of arsenic-containing material %

Fe	As	S	Si	Ca	Al	Zn	Cu	Sn	K	其他
22.33	19.48	16.24	15.32	2.01	0.35	2.54	1.07	0.33	0.18	20.15

含砷物料经锥形球磨机破碎后，在 70 ℃下干燥 24 h，之后通过 200 目（74 μm）筛网筛分。对预处理后的含砷物料进行 XRD 物相分析，结果如图 1 所示。可知，原料中主要矿物相为石英（SiO_2）、毒砂（FeAsS）、黄铁矿（FeS_2）等。

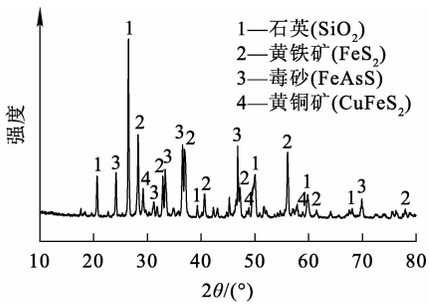


图 1 含砷物料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of arsenic-containing material

1.2 试验原理与方法

试验原料中的砷主要以毒砂形式存在，在强碱性溶液中会形成可溶性砷酸盐。在有氧条件下进行碱浸时，砷会以砷酸盐形式进入溶液。

试验用常压搅拌浸出系统由温度计、三颈烧瓶、蛇形冷凝管、空气压缩机和集热式磁力加热搅拌器组成。

首先在烧杯中配制一定浓度 NaOH 溶液，用 100 mL 容量瓶定容；将配制好的 NaOH 溶液注入三颈烧瓶中，加入 10.00 g（精确至 0.01 g）含砷物料，充分混匀后将烧瓶置于磁力搅拌器水浴槽中；通入压缩空气，保持流量 30 L/h（通过转子流量计校准），维持设定温度（±1 ℃）进行浸出反应。反应结束后真空抽滤分离，得浸出液和浸出渣，送分析。通过考察初始氢氧化钠溶液浓度（1～3 mol/L）、浸出温度（40～80 ℃）、浸出时间（24～168 h）、液固体积质量比（6/1、8/1、10/1、12/1、14/1 mL/g）对浸出的影响，确定最佳浸出条件。砷浸出率按式（1）计算。

$$x=\frac{\rho V\times 10^6}{mw}\times 100\% \tag{1}$$

式中，x—砷浸出率，%；ρ—浸出液中砷质量浓度，μg/mL；V—浸出液体积，mL；m—含砷物料质量，g；w—含砷物料中砷质量分数，%。

1.3 分析检测方法

采用 ICP-OES（Agilent 725 型）对 As 等元素含量进行分析；采用 XRD（Rigaku D/max-2600 型）对含砷物料及浸出渣进行物相分析表征；采用 SEM（Zeiss Gemini 300 型）观察含砷物料浸出前、后的形貌与微观结构。

2 试验结果与讨论

2.1 热力学分析

含砷物料中的砷主要以 FeAsS 的形式存在，浸出过程中发生的反应如式（2）～（4）所示，其中 ΔG 均为 25 ℃下由 HSC Chemistry 9 软件计算所得。

$$SiO_2+2NaOH=\!=\!=Na_2SiO_3+H_2O,\quad \Delta G=-19.52\ \text{kJ/mol} \tag{2}$$

$$2FeS_2+7.5O_2+8OH^-=\!=\!=Fe_2O_3+4SO_4^{2-}+4H_2O,\ \Delta G=-738.58\ \text{kJ/mol} \tag{3}$$

$$2FeAsS+7O_2+10OH^-=\!=\!=Fe_2O_3+2AsO_4^{3-}+2SO_4^{2-}+5H_2O,\ \Delta G=-829.21\ \text{kJ/mol} \tag{4}$$

根据热力学软件 HSC Chemistry 9 计算，式（4）在 25 ℃时的 ΔG 为 −829.2 kJ/mol，表明该反应在热力学上可行。基于文献[8]中的热力学数据，使用 HSC Chemistry 9 软件构建 25 ℃时 As-Fe-S H_2O 体系的 Eh-pH 关系图（相关金属离子浓度固定在

1 mol/L,氧气和氢气的分压均为标准大气压101.325 kPa),结果如图 2 所示,虚线分别表示水的稳定性上限和下限,分别由氧和氢的生成电势决定,浸出过程中所有相关化学反应只能在 2 条虚线之间发生反应。由图 2 可知,将 As 转化为 AsO_4^{3+}需同时满足一定的氧化电位(0.41 V>Eh>−0.45 V)和碱性环境(pH>11.8),因此,空气可作为氧化剂调控溶液电位。

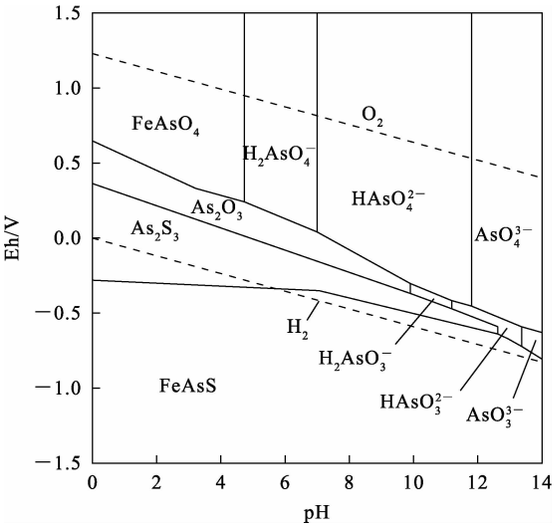


图 2 25 ℃时 As-Fe-S H_2O 体系下 Eh-pH 关系

Fig. 2 Eh-pH diagram for the As-Fe-S H_2O system at 25 ℃

2.2 含砷物料的碱性氧化浸出

2.2.1 初始氢氧化钠浓度对砷浸出率的影响

在浸出时间 168 h、浸出温度 60 ℃、液固体积质量比 10 mL/1 g 条件下,考察 NaOH 初始浓度对砷浸出率的影响,试验结果如图 3 所示。

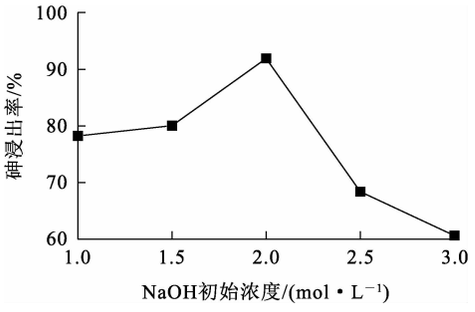


图 3 NaOH 初始浓度对砷浸出率的影响

Fig. 3 Effect of initial concentration of NaOH on leaching rate of arsenic

由图 3 看出:随 NaOH 初始浓度增加,砷浸出率逐渐升高;在 NaOH 浓度为 2 mol/L 时,砷浸出率达到峰值 91.9%,之后呈下降趋势。这是因为在一定范围内,随 NaOH 初始浓度增大,有更多 OH^- 参与反应,从而使砷浸出率升高;而 NaOH 初始浓度超过 2 mol/L 后,溶液黏度增大,氧气扩散系数降低,浸出率下降,该结果与文献[9-10]研究结论吻合。因此,后续试验均在 NaOH 初始浓度为 2 mol/L 下进行。

2.2.2 浸出温度对砷浸出率的影响

在浸出时间 168 h、NaOH 初始浓度 2 mol/L、液固体积质量比 10 mL/1 g 条件下,考察浸出温度对砷浸出率的影响,试验结果如图 4 所示。

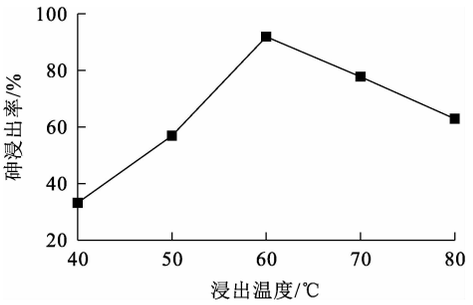


图 4 浸出温度对砷浸出率的影响

Fig. 4 Effect of leaching temperature on leaching rate of arsenic

由图 4 看出:温度升至 60 ℃时,砷浸出率达到峰值;温度超过 60 ℃后,砷浸出率下降。这是因为温度升高有利于传质,但根据亨利定律,恒定气压下气体溶解度与温度呈负相关,温度越高,氧气溶解度越低,当温度升至 60 ℃后再继续升高温度,氧气在 NaOH 溶液中的溶解度会逐渐降低,此时溶液的氧化还原电位会发生改变,导致砷浸出率随温度升高而降低。这与文献[10]研究结论一致,即在 25、60 和 80 ℃下氧溶解度分别为 0.62×10^{-3}、0.55×10^{-3} 和 0.38×10^{-3} mol/L。综合考虑浸出效率与能耗成本,确定最佳浸出温度为 60 ℃。

2.2.3 液固体积质量比对砷浸出率的影响

在浸出时间 168 h、NaOH 初始浓度 2 mol/L、浸出温度 60 ℃条件下,考察液固体积质量比对砷浸出率的影响,试验结果如图 5 所示。可以看出:液固体积质量比从 6 mL/1 g 增至 10 mL/1 g 时,砷浸出率逐渐升高并达到峰值,之后呈下降趋势。这可能是因为,在低液固体积质量比条件下,体系黏度较高,传质阻力较大,

此时适当增大液固体积质量比可有效降低黏度并提高扩散系数，从而提高砷浸出率；但当液固体积质量比超过 10 mL/1 g 后，氧气溶解度是常量，达到饱和浓度需更多氧气，当通入的空气量一定时，过多的溶液会使氧的有效浓度不足，导致氧化反应速率变慢，使砷浸出率下降。综合考虑，确定最佳液固体积质量比为 10 mL/1 g。

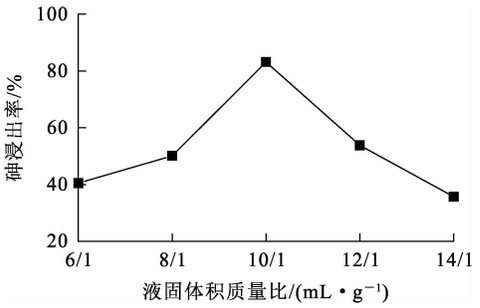


图 5 液固体积质量比对砷浸出率的影响

Fig. 5 Effect of liquid volume to solid mass ratio on leaching rate of arsenic

2.2.4 浸出时间对砷浸出率的影响

在浸出温度为 60 ℃、液固体积质量比 10 mL/1 g、NaOH 初始浓度 2 mol/L 条件下，考察浸出时间对砷浸出率的影响，试验结果如图 6 所示。可以看出：砷浸出率随浸出时间延长呈上升趋势，在168 h时趋近最大值；继续延长浸出时间对砷浸出率无明显影响。这是因为，持续通入的空气随时间累积不断参与反应，通过缓慢提升溶液氧化还原电位促使 FeAsS 在 NaOH 溶液中逐步溶解；当反应进行至 168 h 时，体系接近完全反应状态。综合考虑砷浸出率与能耗，确定最佳浸出时间为 168 h。

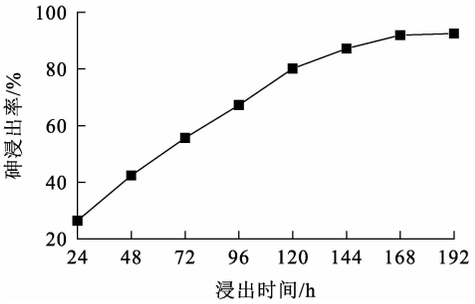


图 6 浸出时间对砷浸出率的影响

Fig. 6 Effect of leaching time on leaching rate of arsenic

2.2.5 浸出渣表征

在 NaOH 初始浓度 2 mol/L、浸出温度60 ℃、液固体积质量比 10 mL/1 g、浸出时间168 h的优化条件下所得浸出渣的化学成分分析结果见表 2，XRD 物相分析结果如图 7 所示。可知，浸出渣中未检测出毒砂特征峰。结合 ICP 分析结果可知，在该条件下砷浸出率达 91.9%，此时砷浸出液中砷质量浓度为 17.9 g/L。

表 2 浸出渣的化学成分分析结果

Table 2 Chemical composition analysis results of leaching residue %

Fe	As	S	Si	Ca	K	Al	Zn	Cu	Sn	其他
20.12	1.52	7.03	13.42	2.32	0.32	0.85	2.76	1.31	0.41	43.31

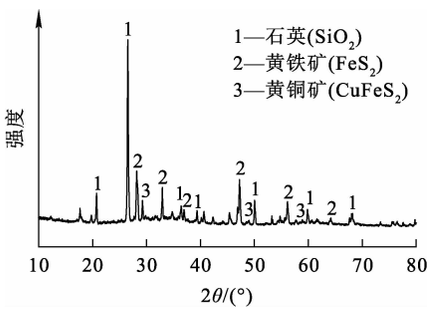


图 7 浸出渣的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD pattern of leaching residue

浸出前后的 SEM 对比结果如图 8 所示。

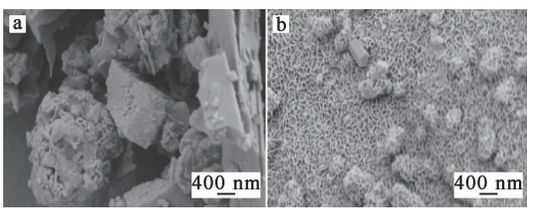


图 8 浸出前(a)、后(b)的 SEM 对比结果

Fig. 8 Comparative SEM images before (a) and after (b) leaching

由图 8 可知：在相同微观尺度下，浸出渣表面呈现更平整的结构，并形成多孔结构特征。该形貌变化与反应生成 $Fe(OH)_3$（水合氧化铁）的物

相转化过程相符,其疏松多孔结构有利于界面反应持续进行,但生成的水合氧化铁对砷具有一定的吸附作用,影响砷的浸出。

2.3 砷的浸出反应动力学

在 NaOH 初始浓度 2 mol/L、浸出时间 168 h、液固体积质量比 10 mL/1 g 条件下对含砷物料进行碱性氧化浸出,每隔 24 h 取溶液分析砷质量分数。不同温度下砷浸出率与浸出时间之间的关系如图 9 所示。

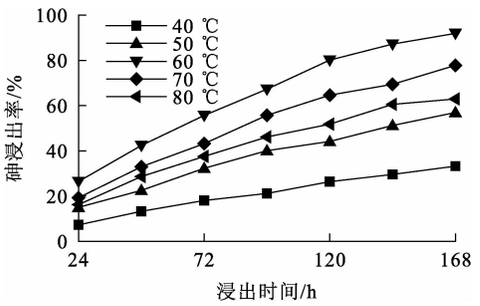


图 9 不同温度下砷浸出率与浸出时间之间的关系

Fig. 9 Relationship between arsenic leaching rate and leaching time at different temperatures

对于多数液固化学反应,通常采用经典的收缩未反应核模型进行处理。收缩核模型包含 2 个独立方程:扩散控制方程(式(5))和表面化学反应控制方程(式(6))。在常压、空气气氛中,碱浸氧化法浸出砷的动力学过程可分为 3 步:1)空气中的氧气溶解在溶液中,浸出剂从主体溶液通过边界层液膜向毒砂表面的扩散;2)浸出剂与毒砂的化学反应;3)生成的砷酸钠通过边界层液膜向主体溶液的扩散。浸出过程的浸出速率取决于上述 3 个步骤中最慢的一步,即浸出反应的控制步骤。

当浸出过程处于液膜扩散控制下时,其动力学方程为:

$$1-(1-x)^{\frac{2}{3}}=k_1t \tag{5}$$

当浸出反应处于界面化学反应控制下时,其动力学方程为:

$$1-(1-x)^{\frac{1}{3}}=k_2t \tag{6}$$

式中:x—砷浸出率,%;k_1、k_2—浸出过程的表观反应速率常数,h^{-1};t—反应时间,h。

采用式(5)和(6)对试验数据进行拟合,拟合曲线如图 10 所示,拟合方程与相关系数见表 3。

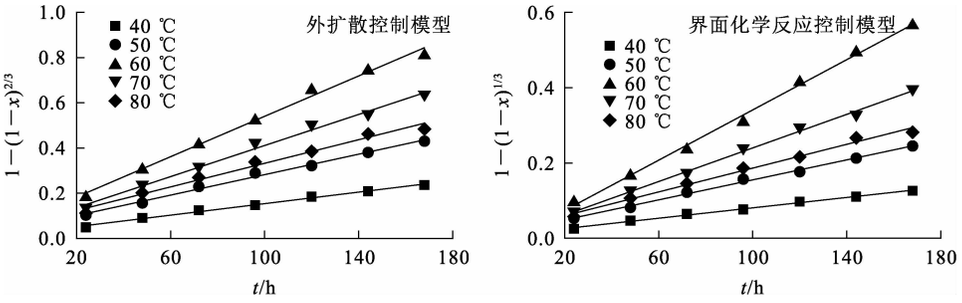


图 10 不同温度下不同动力学模型拟合曲线

Fig. 10 Fitting curves of different kinetic models at different temperatures

表 3 不同动力学模型的拟合线性方程与相关系数

Table 3 Fitted linear equations and correlation coefficients of different kinetic models

T/K	$1-(1-x)^{2/3}=k_1t$		$1-(1-x)^{1/3}=k_2t$	
	拟合线性方程	R^2	拟合线性方程	R^2
313	$y=0.001\ 28x+0.026\ 3$	0.993 77	$y=0.000\ 69x+0.011\ 66$	0.995 5
323	$y=0.002\ 26x+0.055\ 71$	0.993 35	$y=0.001\ 33x+0.022\ 17$	0.995 9
333	$y=0.004\ 46x+0.093\ 58$	0.993 26	$y=0.003\ 34x+0.006\ 95$	0.996 5
343	$y=0.003\ 44x+0.067\ 19$	0.991 88	$y=0.002\ 23x+0.016\ 74$	0.996 3
353	$y=0.002\ 61x+0.071\ 26$	0.984 02	$y=0.001\ 58x+0.028\ 1$	0.990 1

经计算可知，浸出反应处于液膜扩散控制下，表观活化能为 40.5 kJ/mol，处于界面化学反应控制下时，表观活化能为 68.4 kJ/mol。对于一般冶金化学反应，若表观活化能小于 10 kJ/mol，反应过程多由扩散过程控制；若表观活化能在 40 kJ/mol以上，反应过程多由化学反应控制[11]。这些结果表明，浸出过程不符合液膜扩散控制；同时，当浸出过程处于界面化学反应时，表观活化虽符合界面化学反应控制的范围，但无法合理解释高温时浸出率下降的现象。因此，需要采用另一种模型来进一步探讨该动力学过程。

JMA(Johnson Mehl Avrami)模型最初广泛应用于结晶和固态转变动力学，后被用于描述多种矿物的浸出反应动力学过程[12]，其动力学方程如下：

$$-\ln(1-x)=k_3t^n。\tag{7}$$

式中：x—浸出率，%；k_3—浸出过程的表观反应速率常数，h^{-1}；t—反应时间，h；n—特征数，反映浸出过程的反应机制，仅和固体晶粒的性质和几何形状相关，不随反应条件发生变化。当 $n>1$ 时，初始反应速率接近于 0；当 $n=1$ 时，初始浸出速率受限，反应受化学反应控制；当 $0.5\leqslant n<1$ 时，浸出过程是化学反应控制和扩散控制的混合类型；当 $n<0.5$ 时，反应受扩散过程控制[13]。

采用 JMA 模型对试验数据进行拟合，拟合曲线如图 11 所示，拟合参数见表 4，不同温度下 $\ln[-\ln(1-x)]$与 $\ln t$ 之间的关系如图 12 所示。由图 12 看出：$\ln[-\ln(1-x)]$与 $\ln t$ 之间存在良好的线性关系，砷的浸出过程符合 JMA 模型。直线斜率用 n 表示，截距用 $\ln k$ 表示，不同温度下斜率的平均值对应于特征常数，n 平均值为 0.935 654，表明浸出过程受化学反应控制和扩散控制共同影响。

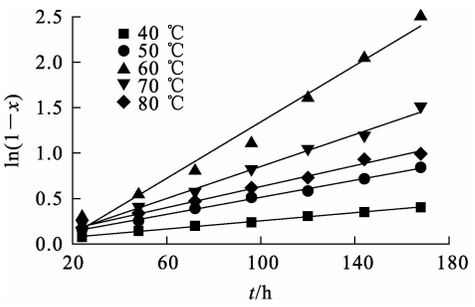


图 11 不同温度下 JMA 模型拟合曲线

Fig. 11 Fitting curves of JMA model at different temperatures

表 4 不同温度下 JMA 模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters of JMA model at different temperatures

T/K	$-\ln(1-x)=k_3t^n$			
	n	$\ln k$	拟合线性方程	R^2
313	0.850 06	−5.266 64	$y=0.002\ 25x+0.029\ 86$	0.993 12
323	0.852 01	−4.578	$y=0.004\ 7x+0.044\ 17$	0.996 28
333	1.088 53	−4.749 4	$y=0.015\ 51x-0.207\ 69$	0.981 58
343	0.994 8	−4.746 63	$y=0.008\ 8x-0.026\ 95$	0.993 12
353	0.892 87	−4.559 56	$y=0.005\ 78x+0.005\ 78$	0.993 25

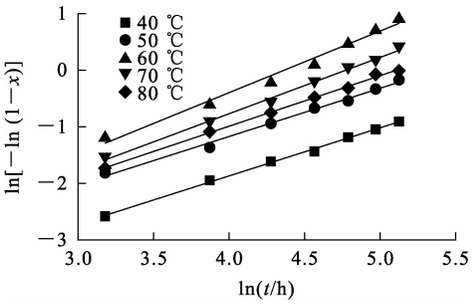


图 12 不同温度下 $\ln[-\ln(1-x)]$与 $\ln t$ 之间的关系

Fig. 12 Relationship between $\ln[-\ln(1-x)]$ and $\ln t$ at different temperatures

以空气为氧化剂，通过碱性氧化浸出法去除砷是多相反应过程，在多种因素的共同作用下，其反应速率由化学反应过程和扩散过程共同决定，总反应速率的计算公式如式(8)所示。

$$k=\frac{1}{\frac{1}{k_4}+\frac{1}{k_5}}\cdot C_1\tag{8}$$

式中：k—总反应速率常数，h^{-1}；k_4—化学反应速率，h^{-1}；k_5—扩散反应速率，h^{-1}；C_1—氧气溶解度，mol/L。

温度升高至 40～60 ℃时，k_4 指数增长，浸出率提升；温度升至 60～80 ℃时，k_4 增速放缓，而 C_1 下降，由于随温度升高，氧气在 NaOH 溶液中的溶解度降低，此时总速率由氧传质主导，浸出率随温度升高而下降[10]。说明在反应初始阶段，浸出过程可能受表面化学反应控制，随颗粒表面生成的氢氧化铁层增厚，反应物通过该扩散层的传质过程可能成为速率控制步骤，同时反应还进一步受氧溶解度的限制。从表面化学反应控制向扩散控制的转变是渐进式的，其间存在混合控制的过渡阶段。

为计算砷浸出反应的表观活化能，选择 40～60 ℃下的试验数据绘制阿伦尼乌斯曲线，如图 13 所示。

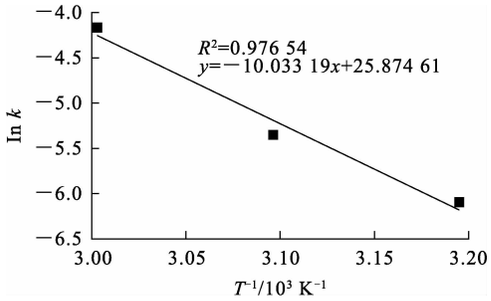


图 13 碱性空气氧化浸出法阿伦尼乌斯曲线

Fig. 13 Arrhenius curve arsenic removal reaction via alkaline leaching with air oxidation

由图 13 可知,ln k 与 1 000/T 具有良好的线性关系,拟合相关系数 R^2 达 0.976 54,根据直线截距计算得到表观活化能为 83.41 kJ/mol。碱浸空气法浸出反应的动力学方程如式(9)所示,说明浸出过程由扩散控制和化学反应控制共同影响。

$$-\ln(1-x)=1.726\times10^{11}\ \exp\left(-\frac{93\ 410}{RT}\right)t^{0.935\ 6} \tag{9}$$

3 结论

在碱性体系中采用空气氧化法可从以毒砂为主的高砷物料中脱除砷。氧化还原电位和碱性条件同时满足时,可将 As 转化为 AsO_4^{3-},在液固体积质量比 10 mL/1 g、NaOH 初始浓度 2 mol/L、浸出温度 60 ℃、浸出时间 168 h 优化条件下,砷去除率可达 91.9%。NaOH-空气氧化浸出体系的浸出过程符合 JMA 模型,浸出过程受扩散控制和化学反应控制共同影响,表观活化能为 83.41 kJ/mol。相较于加压浸出体系及 H_2O_2 强化浸出工艺,常压碱性空气氧化浸出法采用持续通入空气替代 H_2O_2,可降低氧化剂成本,设备要求也较低。

该法浸出时间相对较长,浸出液中的高浓度砷液未能同步处理,还须在后续试验中将其进一步处理为砷单质或砷酸盐晶体,以达到危险固废减量化和形成稳定固体废物进行长期存储的目的。

参考文献:

[1] ZHAO J,LUO Q,DING L,et al. Valency distributions and geochemical fractions of arsenic and antimony in non-ferrous smelting soils with varying particle sizes[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2022,233. DOI:10.1016/j.ecoenv.2022.113312.

[2] ARACENA A,VÉLIZ M,JEREZ O,et al. An overview of the behavior of concentrates with arsenic, antimony, and bismuth under roasting conditions[J]. Minerals, 2023, 13(7). DOI:10.3390/min13070942.

[3] LI L,CHI L,ZHANG H,et al. Fabrication of Ti-PDA nanoparticles with enhanced absorption and photocatalytic activities for hexavalent chromium Cr(Ⅵ) removal[J]. Applied Surface Science,2022,580. DOI:10.1016/j.apsusc.2021.152168.

[4] 洪凯,彭竣,李光裕,等.有色冶炼含砷固废的综合处置技术研究进展[J].金属矿山,2024(5):293-303.
HONG Kai,PENG Jun,LI Guangyu,et al. Research progress on comprehensive disposal technology of arsenic containing solid wastein non-ferrous smelting[J]. Metal Mine,2024(5):293-303.

[5] ZHANG X,TIAN J,HAN H,et al. Arsenic removal from arsenic-containing copper and cobalt slag using alkaline leaching technology and $MgNH_4AsO_4$ precipitation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 238. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116422.

[6] GU K,LI W,HAN J,et al. Arsenic removal from lead-zinc smelter ash by NaOH-H_2O_2 leaching[J]. Separation and Purification Technology,2019,209:128-135.

[7] WU X,ZENG L,WU S,et al. Eco-friendly extraction of arsenic and tungsten from hazardous tungsten residue waste by pressure oxidation leaching in alkaline solutions: mechanism and kinetic model[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 325. DOI:10.1016/j.jenvman.2022.116586.

[8] VINK B W. Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams[J]. Chemical Geology,1996,130(1/2):21-30.

[9] ZHANG C,FAN F R F,BARD A J. Electrochemistry of oxygen in concentrated NaOH solutions: solubility, diffusion coefficients, and superoxide formation[J]. Journal of the American Chemical Society,2009,131(1):177-181.

[10] HABIBI P,RAHBARI A,BLAZQUEZ S,et al. A new force field for OH^- for computing thermodynamic and transport properties of H_2 and O_2 in aqueous NaOH and KOH solutions[J]. The Journal of Physical Chemistry:B, 2022,126(45):9376-9387.

[11] YIN X,WANG S,LIU R,et al. Efficient and sustainable recycling of waste gallium arsenide semiconductors based on triiodide ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2025, 27(11):3077-3090.

[12] WONGNAREE N,PATCHARAWIT T,YINGNAKORN T,et al. Leaching kinetics of valuable metals from calcined material of spent lithium-ion batteries[J]. ACS Omega, 2024,9(47):46822-46833.

[13] YANG Y,CHEN Y,LI Y,et al. Leaching behavior and kinetics of arsenic's leaching from arsenic-antimony dust in H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O system[J]. Separation and Purification Technology, 2025,360. DOI:10.1016/j.seppur.2024.130934.

(下转第 128 页)

liquid volume to solid mass ratio of 2∶1, and stirring speed of 800 r/min, the dealkalization rate of the tailings reaches about 85%, with the Na_2O content in the residue reduces to less than 0.6%. Meanwhile, the process ensures relatively low removal rates for vanadium and chromium. The findings of the study can serve as a technical reference for the comprehensive resource utilization of vanadium extraction tailings.

Key words: vanadium extraction tailings; calcium oxide; dealkalization; calcification transformation; resource utilization

(上接第 119 页)

Removal of Arsenic from Arsenic-bearing Solid Waste by Air Oxidation in Alkaline System and its Kinetics

WU Wentao[1,2,3,4], CHEN Jinzhong[1,2,3], FENG Jifu[4], WANG Shuo[5]

(1. *College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin* 541004, *China*;
2. *Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin* 541004, *China*;
3. *Collaborative Innovation Center for Exploration of Nonferrous Metal Deposits and Efficient Utilization of Resources, Guilin University of Technology, Guilin* 541004, *China*;
4. *China Nonferrous Guilin Institute of Mineral Geology Co., Ltd., Guilin* 541004, *China*;
5. *China Nonferrous Metals Innovation Institute (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin* 300112, *China*)

Abstract: The leaching of arsenic with air oxidation method in an alkaline system was studied. Based on the results of thermodynamic analysis, the influence of different factors on the leaching process was investigated. The leaching residue was characterized by XRD and SEM, and the leaching kinetics was discussed. The results show that under the optimized conditions of initial NaOH concentration of 2 mol/L, leaching temperature of 60 ℃, liquid volume to solid mass ratio of 10 mL/1 g, and leaching time of 168 h, the arsenic leaching rate reaches 91.9%. The leaching rate of As is jointly controlled by diffusion and chemical reactions, with apparent activation energy of 83.41 kJ/mol. The method can achieve the purpose of arsenic removal under normal pressure in an alkaline system and has certain value for promotion and application.

Key words: arsenopyrite; arsenic-containing solid waste; arsenic; oxidation; leaching; removal