

铜尾渣去除铜冶炼污酸中的砷试验研究

李建福¹, 李 安^{2,3}, 戚永辉¹, 彭晓华^{2,3}, 张万勇¹, 刘 强¹, 段鑫宇^{2,3}

(1. 易门铜业有限公司, 云南 玉溪 651100;

2. 昆明冶金研究院有限公司, 云南 昆明 650031;

3. 有色金属强化冶金新技术全国重点实验室, 云南 昆明 650031)

摘要: 铜冶炼污酸中砷的高效去除与稳定化是行业绿色发展面临的难题。现有石灰-铁盐法等虽能除砷, 但会产生大量含砷废渣, 存在二次污染风险。为实现“以废治废”, 研究了采用铜尾渣处理污酸中的砷, 通过双氧水协同氧化-沉淀机制, 系统考察了初始 pH、固液质量体积比、反应温度、反应时间及双氧水投加量对除砷效果及砷稳定性的影响。结果表明: 在初始 pH=0.65、固液质量体积比 1 g/8 mL、反应温度 60 °C、反应时间 10 h、30% 双氧水投加量 2.0 mL/100 mL 优化条件下, 污酸中砷去除率达 97% 以上, 处理后含砷尾矿的砷浸出浓度达标。该方法可实现污酸中砷的高效去除与固化, 为铜尾渣的资源化利用及污酸处理工艺提供了新技术支撑。

关键词: 铜尾渣; 铜冶炼污酸; 砷; 去除; 砷酸铁; 浸出毒性

中图分类号: TF803.25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2026)03-0408-08

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2026.03.016

铜冶炼工业是支撑国民经济发展的重要基础产业, 其持续健康发展对保障国家资源安全与促进经济增长具有重要战略意义^[1]。近年来, 随着我国铜冶炼产能的快速扩张, 冶炼烟气净化过程产生的高砷污酸量急剧增加, 其环境治理压力持续加大。据统计, 每生产 1 t 阴极铜约产生 2~3 m³ 的污酸, 行业污酸排放量高达 1 500 m³/h^[2]。因冶炼原料铜精矿中常伴生含砷矿物, 导致污酸中砷浓度普遍偏高, 实际监测质量浓度通常在 0.1~20 g/L 范围内。砷作为一种剧毒类重金属元素, 具有极强的生物毒性和环境累积性, 若处置不当, 将对水体、土壤及人体健康构成严重威胁^[3-4]。污酸中的砷(As)通常以三价砷(As(III))和五价砷(As(V))形态存在, 其中 As(III)的毒性远高于 As(V)。随着国家针对工业废水, 尤其是含砷废水的排放标准日趋严格^[5], 高效、稳定地处理大量高砷污酸, 实现砷的无害化与资源化, 已成为推动行业绿色可持续发展亟待突破的核心瓶颈。

目前, 污酸脱砷处理技术主要包括石灰中和铁盐法、硫化法、浓缩吹脱法等^[6-11]。石灰中和铁盐法操作简单、除砷效果较好, 但须持续投加化学药剂, 并会产生大量含砷石膏渣与易滤性较差的含砷沉淀渣^[6]。这些固体废弃物在长期堆存过程中, 因化学稳定性较差, 会导致砷重新溶出, 从而带来二次污染风险^[7]。在采用硫化法除砷过程中, 可能产生有毒气体硫化氢, 存在安全风险与恶化操作环境隐患, 且生成的硫化砷沉淀在酸性条件下稳定性较差, 仍具有潜在溶砷风险。浓缩吹脱法能耗较高, 对低浓度砷的去除率有限, 还可能伴随尾气中砷的逸散问题, 须配套严格的废气处理措施。

铜冶炼过程中产生的铜尾渣中富含铁氧化物及少量碱性氧化物^[12], 可作为吸附剂和沉淀剂, 用于去除污酸中的砷及其他重金属离子。目前, 铜尾渣的主要以堆存方式处置, 少量用于建材或路基材料, 综合利用率较低。大量堆存不仅占用土地资源, 还需承担高昂的维护成本, 给企业带来

收稿日期: 2026-01-06; 修订日期: 2026-02-05

基金项目: 云南省基础研究计划(202401BN070001-027)。

第一作者简介: 李建福(1991—), 男, 本科, 高级工程师, 主要研究方向为贫杂铜原料的节能降碳、清洁高效利用技术。

通信作者简介: 段鑫宇(1998—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为纳米半导体材料、高级氧化及污水处理技术。

E-mail: duanxy487@nenu.edu.cn。

较大压力^[13],因此,探索其高值化利用途径具有重要意义。利用铜尾渣除砷实现“以废治废”,是一条具有潜力的新思路^[12-13]。

试验研究了采用铜尾渣协同双氧水氧化沉淀法去除铜冶炼污酸中的砷。通过考察初始 pH、固液质量体积比、反应温度、反应时间及双氧水投加量等关键参数对除砷的影响,优化了工艺条件,并探究了该方法的作用机制,揭示了在酸性条件下铜尾渣中铁氧化物的溶解释放、As(Ⅲ)被氧化为 As(V),进而形成稳定砷酸铁沉淀的协同路径。以期通过“以废治废”实现污酸中砷的高效固化及铜尾渣资源化利用提供技术支撑,为冶炼行业重金属污染治理与固废协同处置提供一种新的技术途径。

1 试验材料与方法

1.1 试验原料与试剂

污酸废水:取自云南某铜冶炼企业,具有强酸

性(pH=0.65),其主要化学组成见表 1。其中,砷质量浓度为 7.895 g/L。

表 1 污酸的主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of waste acid mg/L									
As	Zn	Sb	Fe	Cu	Mg	Pb	Cr	H ₂ SO ₄	
7.895	5.263	6.17	14.49	11.02	24.38	8.16	1.16	34.257	

铜尾渣:来源于云南某铜冶炼厂的冶炼工序,其 XRF 分析结果见表 2,物相分析结果如图 1 所示。可知:该固体废物以 Fe、Si 等元素为主,其中铁质量分数为 36.349%,同时含有少量碱金属元素;铁元素主要以 Fe₂SiO₄ 和 Fe₃O₄ 形式存在,Fe₂SiO₄ 相对应的衍射峰强度较高,出现在 25.29°、31.63°、35.09°、36.02°及 51.55°处;Fe₃O₄ 相对应的衍射峰强度较弱,主要位于 35.62°、43.18°、57.49°及 62.69°处,部分衍射峰与前者有所重叠。

表 2 铜尾渣的 XRF 分析结果

Table 2 XRF analysis results of copper tailings %										
Fe	Si	Ca	Al	Zn	Mg	Na	K	Pb	Ti	其他
36.349	10.283	2.361	2.094	1.982	0.803	0.755	0.666	0.407	0.368	43.932

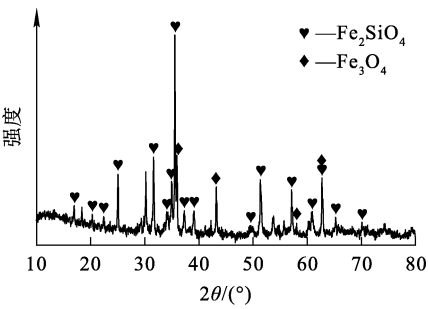


图 1 铜尾渣的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of copper flotation tailings

试剂:氢氧化钠(NaOH),购于国药集团化学试剂有限公司;硫酸(H₂SO₄),购于江苏盛奥华环保科技有限公司;双氧水(H₂O₂, 30%),购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

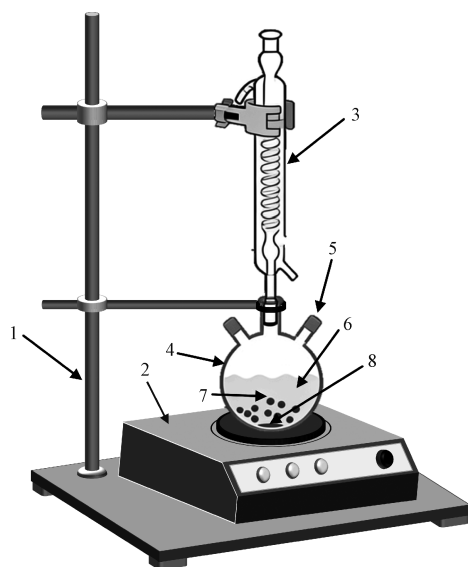
1.2 试验仪器及表征

X 射线衍射仪(XRD),用于表征物相结构;X 射线荧光光谱仪(XRF),用于测定样品

中主要元素组成;电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP),用于检测水样中的金属元素含量;恒温水浴锅(HWS-26,上海一恒科学仪器有限公司);旋片式真空泵(2XZ-4,上海一凯仪器设备有限公司)。

1.3 试验方法

将 100 mL 铜冶炼污酸作为目标处理液,在室温下依次加入一定量双氧水,并按照设定固液质量体积比加入一定量铜尾渣,在室温下搅拌浸出 30 min。之后,用一定量硫酸和氢氧化钠调节混合液 pH,并在设定温度(30~80℃)下加热反应一定时间(0.5~10 h)。反应结束后,过滤,测定滤液中砷浓度,滤渣于 60℃下干燥 12 h,保存备用。具体反应装置示意如图 2 所示。根据《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)要求,砷浸出毒性质量浓度限值规定为 5 mg/L。因此,试验对浸出渣中砷的稳定性判定依据为砷质量浓度需低于该限值。



1—铁架台;2—恒温磁力搅拌器;3—冷凝管;4—三口圆底烧瓶;
5—橡胶塞;6—污酸;7—铜尾渣;8—磁子

图 2 反应装置示意

Fig. 2 Schematic diagram of reaction device

1.4 计算方法

砷去除率计算公式如下:

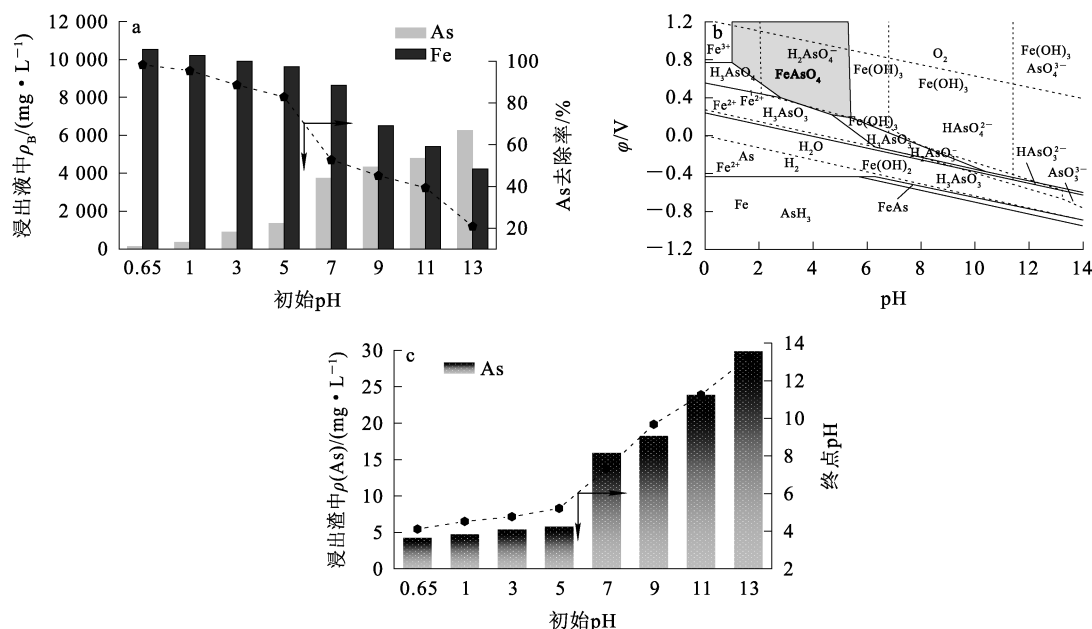
$$x = \left(1 - \frac{\rho_1 V_1}{\rho_0 V_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: x —砷去除率,%; ρ_0 —铜冶炼污酸中砷质量浓度,g/L; V_0 —铜冶炼污酸体积,L; ρ_1 —除砷后液中砷质量浓度,g/L; V_1 —除砷后液体积,L。

2 试验结果与讨论

2.1 初始 pH 对污酸除砷的影响

将 100 mL 铜冶炼污酸作为目标处理液,在室温下依次加入 2.0 mL 双氧水,并按照固液质量体积比 1 g/8 mL 加入铜尾渣,先搅拌浸出 30 min,之后调节 pH,在温度 60 °C 条件下加热反应 8 h,考察初始 pH 对除砷的影响,试验结果如图 3 所示。由图 3(a)可知:随体系初始 pH 升高,浸出液中砷离子质量浓度升高,铁离子质量浓度则相应降低;当初始 pH=0.65(原始污酸)时,砷去除率为 98.37%,随初始 pH 升高,砷去除率呈下降趋势。结合 Fe-As-H₂O 体系的 φ -pH 关系(图 3(b))分析可知,上述变化趋势主要归因于:在酸性较强的环境中,铜尾渣中铁更易浸出,溶出的铁离子能与砷发生反应并形成稳定沉淀(图中阴影区域内 FeAsO₄ 能稳定存在),从而实现砷的高效固定;但随初始 pH 升高,特别是在碱性条件下,铁更倾向于转化为 Fe(OH)₂/Fe(OH)₃ 等胶体形态,这种形态的铁离子与砷的结合能力较弱,最终导致砷去除率下降^[9]。



a—浸出液中 As、Fe 质量浓度及 As 去除率;b—Fe-As-H₂O 体系的 φ -pH 关系;c—浸出液中 As 质量浓度与终点 pH

图 3 初始 pH 对除砷的影响

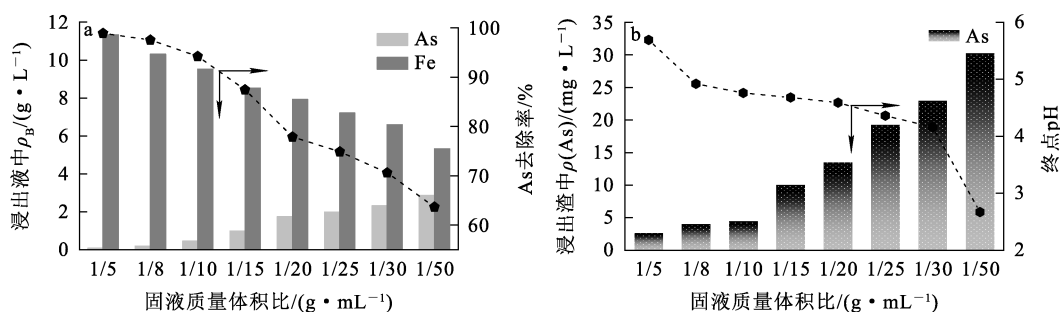
Fig. 3 Effect of initial pH on arsenic removal

由图 3(c)可知:反应终点 pH 随初始 pH 升高而同步升高,且浸出渣中砷质量浓度呈上升趋势;当初始 pH 为 0.65 和 1 时,浸出渣中砷质量浓度低于《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)中 5 mg/L 的限值,表明这 2 个 pH 该条件下的浸出渣具有较好的环境稳定性。根据避免外加化学药剂的工艺原则,确定选择污酸的初始 pH=0.65 作为后续反应的最佳酸

度条件。

2.2 固液质量体积比对污酸除砷的影响

将 100 mL 铜冶炼污酸作为目标处理液,在室温下依次加入 2.0 mL 双氧水,并按照不同固液质量体积比(1/5~1/50)加入铜尾渣,先搅拌浸出 30 min,之后调节 pH=0.65,在温度 60 °C 条件下加热反应 8 h,考察固液质量体积比对除砷的影响,试验结果如图 4 所示。



a—浸出液中 As、Fe 质量浓度及 As 去除率;b—浸出渣中 As 浸出质量浓度与终点 pH

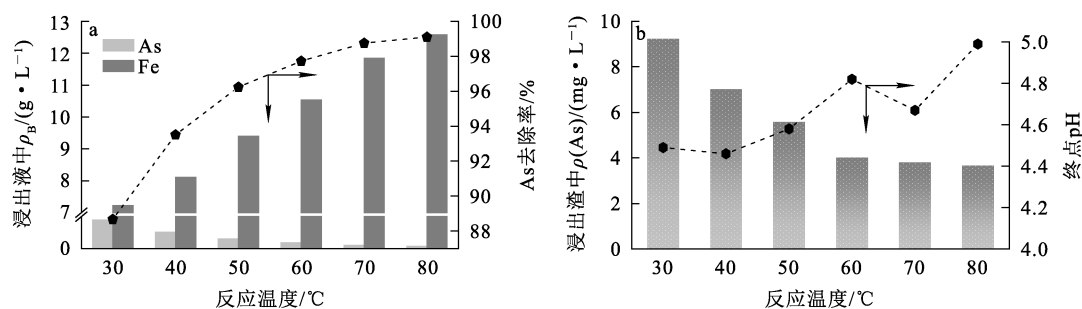
图 4 固液质量体积比对除砷的影响

Fig. 4 Effect of solid mass to liquid volume ratio on arsenic removal

由图 4(a)可知:随固液质量体积比增大,浸出液中残留的砷离子质量浓度明显下降,而铁离子质量浓度则呈上升趋势;随固液质量体积比减小,砷去除率升高,固液质量体积比为 1 g/5 mL 时,砷去除率为 98.90%。这主要归因于铜尾渣投加量的不断增大为砷酸根提供了丰富的活性表面与更多的反应位点,促进了稳定砷化合物(如砷酸铁)及其生物物的转化,而更多铁离子的浸出也增强了共沉淀作用,从而提升了除砷效果^[13]。由图 4(b)可知:随固液质量体积比增大,浸出渣中砷离子质量浓度逐渐降低,这是因为铜尾渣投加量越多,反应越充分,生成的含砷化合物结构更稳定;同时,反应终点 pH 随固液质量体积比减小而呈下降趋势,这主要归因于铜尾渣中的铁氧化物在酸性介质中溶解量降低,Fe³⁺ 生成减少,同时铜尾渣中的碱性氧化物释放的 OH⁻ 也随之减少,进而使溶液终点 pH 缓慢降低^[14]。综合考虑处理效果与稳定性,确定固液质量体积比以 1 g/8 mL 为宜,此时砷去除率为 97.52%,浸出渣中砷质量浓度为 3.985 mg/L,低于国家相关标准中砷浸出浓度的限值(<5 mg/L)。

2.3 反应温度对污酸除砷的影响

将 100 mL 铜冶炼污酸作为目标处理液,在室温下依次加入 2.0 mL 双氧水,并按照固液质量体积比 1 g/8 mL 加入铜尾渣,先搅拌浸出 30 min,之后调节 pH=0.65,在不同温度(30~80 °C)条件下加热反应 8 h,考察反应温度对除砷的影响,试验结果如图 5 所示。由图 5(a)可知,随反应温度升高,浸出液中砷离子质量浓度降低,而铁离子质量浓度则升高,砷去除率也相应升高。这是由于升温促进了铜尾渣在污酸中铁离子的浸出,有利于铁-砷共沉淀反应的发生,进而使砷去除率提高^[15]。由图 5(b)可知:随反应温度升高,浸出渣中砷质量浓度呈下降趋势,表明含砷固相结构更趋于稳定;随温度升高,反应终点 pH 整体呈上升趋势,这主要是因为升温促进了铜尾渣溶解,进而增强了其中碱性物质对体系中 H⁺ 的中和作用所致^[16]。当反应温度低于 50 °C 时,浸出渣中砷质量浓度均高于 5 mg/L,未能满足浸出毒性限值要求。综合考虑砷去除率、砷离子质量浓度及过程稳定性,确定反应温度以 60 °C 为宜。



a—浸出液中 As、Fe 质量浓度及 As 去除率；b—浸出渣中 As 质量浓度与终点 pH

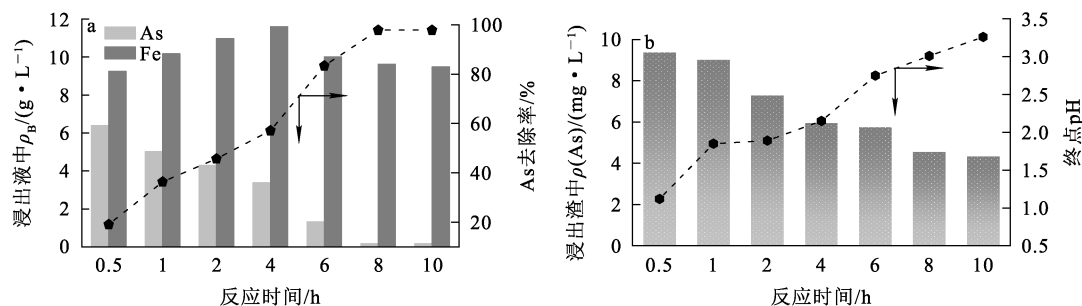
图 5 反应温度对除砷的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature on arsenic removal

2.4 反应时间对污酸除砷的影响

将 100 mL 铜冶炼污酸作为目标处理液,在室温下依次加入 2.0 mL 双氧水,并按照固液质量体积比 1 g/8 mL 加入铜尾渣,先搅拌浸出

30 min,之后调节 $pH=0.65$,在 60 $^{\circ}C$ 条件下加热反应不同时间(0.5~10 h),考察反应时间对除砷的影响,试验结果如图 6 所示。



a—浸出液中 As、Fe 质量浓度及 As 去除率；b—浸出渣中 As 质量浓度与终点 pH

图 6 反应时间对除砷的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on arsenic removal

由图 6(a)可知,随反应时间延长,浸出液中砷离子质量浓度逐渐降低,砷去除率逐渐升高而后趋于平衡,铁离子质量浓度则呈现先升高后降低趋势。主要原因在于初始阶段铜尾渣中铁氧化物与 H^+ 反应浸出铁离子,进而使得砷酸根发生静电作用吸附与共沉淀;同时较大的初始砷质量浓度与表面能差异也促使吸附快速达到平衡^[17]。此外,pH 随反应进行而升高,铜尾渣溶解速率降低,导致铁离子浓度呈“快增慢减”趋势。由图 6(b)可知,反应时间越长,浸出渣中砷质量浓度越低,终点 pH 逐渐升高。浸出渣中砷质量浓度随反应时间延长而降低,这是因为随反应进

行,硅化物及钙、铝复合物在其生成的砷酸铁表面包裹更充分,从而使砷浓度降低。终点 pH 升高是由于时间的延长促进了铜尾渣中碱性组分的溶解。综合考虑,确定反应时间以 10 h 为宜。

2.5 双氧水投加量对污酸除砷的影响

将 100 mL 铜冶炼污酸作为目标处理液,在室温下依次加入不同体积的(1.0~2.5) mL 双氧水,并按照固液质量体积比 1 g/8 mL 加入铜尾渣,先搅拌浸出 30 min,之后调节 $pH=0.65$,在温度 60 $^{\circ}C$ 条件下加热反应 10 h,考察双氧水投加量对除砷的影响,试验结果如图 7 所示。

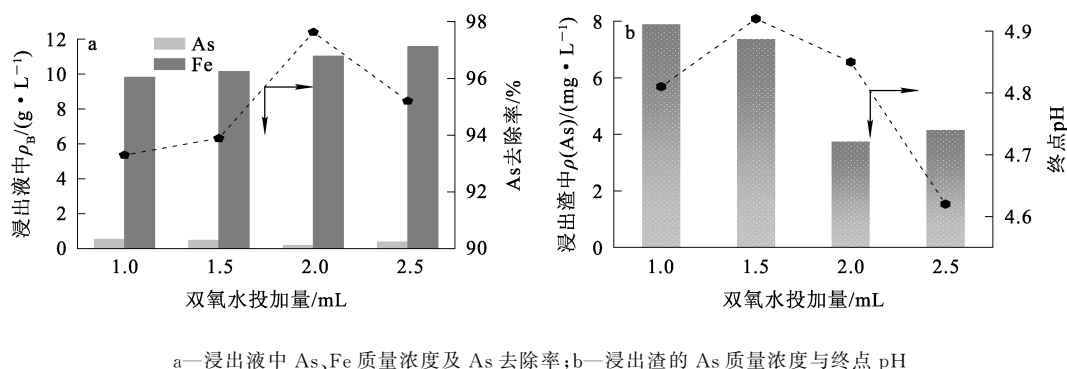


图 7 双氧水投加量对除砷的影响

Fig. 7 Effect of hydrogen peroxide dosage on arsenic removal

由图 7(a)可知,随双氧水投加量增加,浸出液中砷离子质量浓度呈先下降后升高趋势,而铁离子质量浓度逐渐升高;双氧水投加量从 1.0 mL 增至 2.0 mL 时,砷去除率持续上升,并在投加量为 2.0 mL 时达到峰值,之后继续投加双氧水,砷去除率反而下降。这一现象主要归因于氧化-沉淀过程的复杂平衡:适量双氧水可将 As(III) 氧化为更易沉淀去除的 As(V),并促进结合态砷的固定;但过量投加可导致体系 pH 波动、氧化剂自分解或产生竞争性自由基,从而抑制砷的稳定化过程。由图 7(b)可知,浸出渣中砷质量浓度呈下降趋势:双氧水投加量为 2.0 mL 时,浸出渣中砷质量浓度低于相关标准限值(5 mg/L);双氧水投加量增至 2.5 mL 时,浸出渣中砷质量浓度反而有所升高,这进一步说明在适宜的双氧水投加量条件下,砷的氧化与固定效果最佳,过量投加则可能因生成可溶性中间产物或改变渣相结构而导致砷的再溶出。综合考虑,确定双氧水投加量以 2.0 mL 为宜。

2.6 综合验证试验及机制分析

将 100 mL 铜冶炼污酸作为目标处理液,在室温下依次加入 2.0 mL 双氧水,并按照固液质量体积比 1 g/8 mL 加入铜尾渣,先搅拌浸出 30 min,之后调节 pH=0.65,在温度 60 °C、反应时间 10 h 条件下进行 5 组平行试验,结果如图 8 所示。可知,经过 5 组试验,砷平均去除率为 97.92%,表明该工艺条件对砷脱除效果较好。

基于上述试验结果和数据分析,推断铜尾渣脱除污酸中砷的可能机制为:在起始阶段,铜尾渣中的铁氧化物在污酸中溶解浸出,释放亚铁离子,反应见式(2)和(3);之后通过双氧水将 Fe^{2+} 氧化

为 Fe^{3+} ,反应见式(4)和(5);最后铁砷发生共沉淀并吸附于铜尾渣上,反应见式(6)和(7)^[9]。

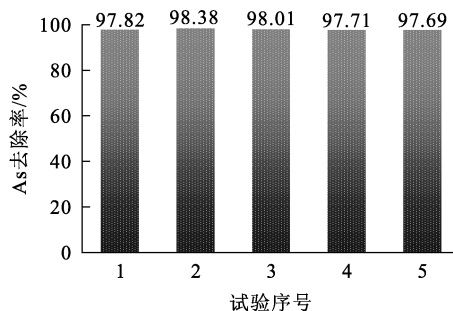
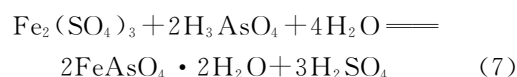
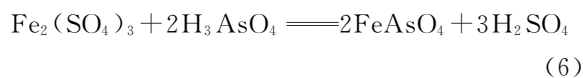
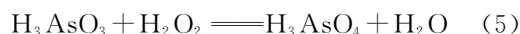
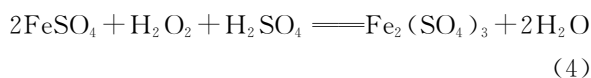
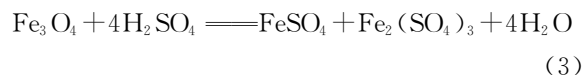
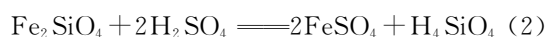


图 8 综合验证试验结果

Fig. 8 Results of comprehensive verification test



3 结论

以铜冶炼固体废物铜尾渣为试剂,通过双氧水协同氧化-沉淀机制,可从铜冶炼污酸中高效去除砷。在初始 pH=0.65、固液质量体积比 1 g/8 mL、双氧水投加量 2.0 mL、反应温度 60 °C、反应时间 10 h 优化条件下,污酸中砷去除率达 97% 以上,浸出渣中砷质量浓度低于 5 mg/L

的国标限值。该法实现了以废治废,与其他传统处理技术相比,其经济性主要体现在直接利用铜尾渣作为反应基质,同步降低了污酸处理与铜尾渣处置的双重成本;同时,所得含砷产物的稳定性高,并具有后续资源化潜力,从而实现了处理成本的整体可控与环境风险的有效降低,为铜冶炼行业污酸治理与固废协同处置提供了具有竞争力的可行新途径。

参考文献:

- [1] 官智超,周灿,邹舟,等.中国铜冶炼行业数字化转型挑战与关键技术[J].铜业工程,2025(4):1-10.
GUAN Zhichao, ZHOU Can, ZOU Zhou, et al. Challenges and key technologies in digital transformation of China's copper smelting industry[J]. Copper Engineering, 2025(4): 1-10.
- [2] 杨妮娜.蜂窝煤渣对污酸中砷脱出机理的研究[D].昆明:昆明理工大学,2022.
- [3] 张耀阳,李存兄,张兆同,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.
ZHANG Yaoyang, LI Cunxiong, ZHANG Zhaoyan, 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.
- [4] 刘海弟,蔡兵,马小乐,等.硫酸(55%)的 H_2S 硫化降砷研究[J].有色设备,2023,37(2):6-12.
LIU Haidi, CAI Bing, MA Xiaole, et al. Research on sulfurizing sulphuric acid (55%) with H_2S for arsenic removal [J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2023, 37(2): 6-12.
- [5] 吴文韬,陈进中,冯吉福,等.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[J].湿法冶金,2026,45(1):113-119.
WU Wentao, CHEN Jinzhong, FENG Jifu, et al. Removal of arsenic from arsenic-bearing solid waste by air oxidation in alkaline system and its kinetics [J]. Hydrometallurgy of China, 2026, 45(1): 113-119.
- [6] 李益斌,张晓军,郭持皓,等.石灰盐法处理高砷废酸应用研究[J].有色金属(冶炼部分),2024(7):143-148.
LI Yibin, ZHANG Xiaojun, GUO Chihao, et al. Study on application of lime ferric salt process for treating high arsenic containing waste acid [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024(7): 143-148.
- [7] 董庆峰,刘宝鑫,张萌萌,等.单斜晶 FeS 脱除高砷污酸中的 $As(III)$ [J].矿冶,2025,34(3):488-494.
DONG Qingfeng, LIU Baoxin, ZHANG Mengmeng, et al. Removal of $As(III)$ from high-arsenic waste acids by monoclinic FeS [J]. Mining and Metallurgy, 2025, 34(3): 488-494.
- [8] 杨洪才,樊有琪.铜冶炼污酸低压蒸馏处理工艺研究[J].硫酸工业,2022(11):4-8.
YANG Hongcai, FAN Youqi. Study on low pressure distillation process of copper smelting waste acid [J]. Sulphuric Acid Industry, 2022(11): 4-8.
- [9] 李永奎.铜渣处置含砷污酸及固砷工艺研究[D].昆明:昆明理工大学,2020.
- [10] 王雷,张峰,张桢楠.用草酸从铜冶炼稀酸中选择性沉铜除砷试验研究[J].湿法冶金,2025,44(1):40-44.
WANG Lei, ZHANG Feng, ZHANG Huinan. Selective precipitation of copper and removal of arsenic from copper smelting dilute acid using oxalic acid [J]. Hydrometallurgy of China, 2025, 44(1): 40-44.
- [11] 张候文,杨大锦,代龙果,等.从酸性高浓度含砷溶液中脱砷研究进展[J].湿法冶金,2024,43(4):370-379.
ZHANG Houwen, YANG Dajin, DAI Longguo, et al. Research progress on removing of arsenic in acidic high concentration arsenic waste solutions [J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(4): 370-379.
- [12] 潘美晨,穆攀攀,张晓光.铜尾矿资源化利用现状:技术,问题和挑战[J].中国矿业,2025,34(7):42-55.
PAN Meichen, MU Panpan, ZHANG Xiaoguang. Current status of copper tailings resource utilization: technology, problems and challenges [J]. China Mining Magazine, 2025, 34(7): 42-55.
- [13] KIM E J, WANG B R, BAEK K. Effects of natural organic matter on the coprecipitation of arsenic with iron [J]. Environmental Geochemistry & Health, 2015, 37(6): 1029-1039.
- [14] MARINKOV N, MARKOVA-VELICHKOVA M, GYUROV S, et al. Preparation and characterization of silicagel from silicate solution obtained by autoclave treatment of copper slag [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2018, 87(2): 331-339.
- [15] DOERFELT C, FELDMANN T, DAENZER R, et al. Stability of continuously produced $Fe(II)/Fe(III)/As(V)$ co-precipitates under periodic exposure to reducing agents [J]. Chemosphere, 2015, 138: 239-246.
- [16] KLERK R J D, DAENZER T F R, DEMOPOULOS G P. Continuous circuit coprecipitation of arsenic(V) with ferric iron by lime neutralization: the effect of circuit staging, co-ions and equilibration pH on long-term arsenic retention [J]. Hydrometallurgy, 2015, 151: 42-50.
- [17] 张丹妮.铁砷共沉淀砷形态及稳定性研究[D].北京:中国科学院大学,2011.

Removal of Arsenic from Copper Smelting Waste Acid Using Copper Tailings

LI Jianfu¹, LI An^{2,3}, QI Yonghui¹, PENG Xiaohua^{2,3}, ZHANG Wanyong¹, LIU Qiang¹, DUAN Xinyu^{2,3}

(1. *Yi Men Copper Co., Ltd., Yuxi 651100, China;*

2. *Kunming Metallurgy Research Institute Co., Ltd., Kunming 650031, China;*

3. *National Key Laboratory of New Metallurgical Technologies for Non-ferrous Metals, Kunming 650031, China*)

Abstract: The efficient removal and stabilization of arsenic in copper smelting waste acid is a difficult problem for the green development of the industry. Although the existing lime-iron salt method can remove arsenic, it produces a large amount of arsenic-containing waste residue, which has the risk of secondary pollution. In order to achieve treating waste with waste, the treatment of arsenic in waste acid by copper tailings was studied. Through the synergistic oxidation-precipitation mechanism of hydrogen peroxide, the effects of initial pH, solid mass to liquid volume ratio, reaction temperature, reaction time and hydrogen peroxide dosage on arsenic removal and arsenic stability were systematically investigated. The results show that under the optimal conditions of initial pH = 0.65, solid mass to liquid volume ratio of 1 g/8 mL, reaction temperature of 60 °C, reaction time of 10 h, and 30% hydrogen peroxide dosage of 2.0 mL/100 mL, the removal rate of arsenic in waste acid reaches more than 97%, and the arsenic leaching concentration of arsenic-containing tailings after treatment reaches the standard. The method can realize the efficient removal and solidification of arsenic in waste acid, which provides a new technical support for the resource utilization of copper tailings and the treatment process of waste acid.

Key words: copper slag; copper smelting waste acid; arsenic; removal; iron arsenate; leaching toxicity