



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201905180

中图分类号 X705

文献标识码 A

于冰冰, 颜湘华, 王兴润, 等. 不同材料对高 As 污泥中 As 的固定效果[J]. 环境工程学报, 2019, 13(11): 2743-2752.

YU Bingbing, YAN Xianghua, WANG Xingrun, et al. Immobilization effect of different materials on high As-bearing sludge[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(11): 2743-2752.

## 不同材料对高 As 污泥中 As 的固定效果

于冰冰<sup>1,2,3</sup>, 颜湘华<sup>2,3,\*</sup>, 王兴润<sup>2,3</sup>, 李磊<sup>2,3</sup>, 张玉秀<sup>1</sup>

1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

2. 污染场地安全修复技术国家工程实验室, 北京 100101

3. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012

第一作者: 于冰冰(1986—), 男, 博士研究生。研究方向: 废渣治理。E-mail: [tbp150302028@student.cumtb.edu.cn](mailto:tbp150302028@student.cumtb.edu.cn)

\*通信作者: 颜湘华(1982—), 男, 硕士, 工程师。研究方向: 废渣及场地修复。E-mail: [xhyan2008@gmail.com](mailto:xhyan2008@gmail.com)

**摘要** 针对制酸行业产生的高砷(As)污泥浸出毒性过高且难处理的问题, 选择典型无机硫化物、含钙材料、含铁或铝材料( $\text{Fe}^0$ 、铁盐、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ )对高 As 污泥进行固定化, 采用醋酸(TCLP)、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 3种浸提法评估了各材料对 As 的固定效果; 考察了固定化对污泥中 As 结合态和价态分布的影响, 筛选最佳固定化材料, 进行联合水泥固化。结果表明,  $\text{FeCl}_3$  固化 As 的效果最好, 3种浸提法评估的固砷率分别为 86.01%、42.02%、58.87%。 $\text{FeCl}_3$ 和 $\text{Fe}^0$ 处理能够促进污泥 As 向固定态转化, 非专性和专性吸附态占比分别降低了 80.60%和 38.13%。 $\text{FeCl}_3$ 促进非专性和专性吸附态向结晶铁锰或铁铝水氧化物结合态和残渣态转化。 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}^0$ 、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot \text{S}_3$ 处理对 As(III)具有一定的氧化作用。 $\text{FeCl}_3$ 处理后, As(III)占比由 77.14%降为 19.72%。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 处理对 As(III)的氧化性不明显,  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 处理使 As(III)占比升至 85.84%。随 $\text{FeCl}_3$ 、水泥和两者配伍材料投加量的增加, 在3种方法中, 污泥中 As 的浸出量均明显降低, 单一 $\text{FeCl}_3$ 和配伍固砷效果均优于水泥; 水泥配伍比 $\geq 100\%$ 时的固砷效果优于单一 $\text{FeCl}_3$ ; 250% $\text{FeCl}_3$ +125%水泥可使3种方法中浸出砷浓度降至最低, 分别为 113.81、399.28、347.27  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 固砷率均高于 97%。本研究结果可为高 As 污泥的固定化提供参考。供参考。

**关键词** 高 As 污泥; 浸出毒性; 重金属固定化; As 结合态; 固砷率

砷(As)主要伴生在硫铁矿和有色金属矿中<sup>[1]</sup>。长期以来, 我国以硫铁矿生产硫酸和有色冶炼烟气制酸为主, 在制酸废水处理过程中产生了大量高 As 污泥, 且 As 以溶解态 As(III)为主<sup>[2]</sup>。高 As 污泥的随意堆放对周边环境及人群健康危害性极大。近年来, 对其进行固化后安全填埋, 已成为重要处理途径之一<sup>[3]</sup>。一般的材料很难使高 As 污泥中 As 浸出浓度满足《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598-2001)<sup>[4]</sup>填埋入场要求, 因此, 固 As 材料的选择成为关键。

无机硫化物、含钙(石灰、石灰石等)材料、含铁锰或铝材料( $\text{Fe}^0$ 、亚铁盐、铁盐、铁锰铝氧化物、铁的氢氧化物等)和水泥等<sup>[5-9]</sup>对 As 的固定机制不同, 目前, 用于高 As 污泥方面的研究较少。其中, 无机硫化物主要通过 As 形成螯合物, 或与 Fe、As 形成共沉淀物质, 如三硫化二砷( $\text{As}_2\text{S}_3$ )或砷化铁( $\text{AsFeS}$ )<sup>[10-11]</sup>, 但无机硫化物的实际固 As 效果须进一步验证。含钙材料(如

收稿日期: 2019-05-31; 录用日期: 2019-09-05

基金项目: 中国环境科学研究院污染场地安全修复技术国家工程实验室开放基金(NEL-SRT201705)

CaO等) 主要与As形成CaHAsO<sub>4</sub>和Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>沉淀<sup>[12]</sup>, 但有研究<sup>[13-14]</sup>认为, CaO固As效果不佳, As经CaO固定后, 在高pH条件和酸性浸出条件下容易活化。含铁材料对As主要进行化学专性吸附并将其固定到氧化物晶格层间, 可生成FeAsO<sub>4</sub>和FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O等<sup>[15]</sup>。但不同的含铁材料对As的固定效果具有明显的差异<sup>[16-18]</sup>。水泥是国内外处理危险废物最常用的也最廉价的固化材料, 其通过水化过程的吸附、物理包裹、晶格化等作用抑制As和重金属的渗滤扩散<sup>[19-23]</sup>。有研究<sup>[19, 24-25]</sup>表明, 在水泥固化前, 添加其他固As材料, 可通过吸附和共沉淀等作用进一步降低As的释放风险。然而, 采用固定化技术处理高As污泥的可行性仍不确定, 须根据其污染特性进行固As材料的筛选。

本研究以南方某硫酸厂产生的高浓度含As污泥为处理对象, 选用硫化物、含钙、含铁或铝共10种固As材料, 采用3种毒性浸出法评估了材料的固As效果, 考察了各材料处理对污泥中As结合态和价态的影响, 最终筛选出了固As效果最佳的材料, 并与水泥进行了联合固化研究, 为高As污泥的安全处理提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试原料

供试污泥取自南方某硫酸厂工业废水处理后的蓄泥池, 为灰黑色。将污泥采集后, 自然风干、除杂、混匀、磨碎, 过2 mm尼龙筛后, 用于固As实验, 过0.16 mm筛后, 测As含量和重金属总量。供试污泥As含量最高, 达到27.33%, 其次是Zn(3.63%)和Cu(3.08%), Pb、Cd、Fe、Mn含量依次为0.66%、0.46%、0.17%、0.01%, pH为2.50。

供试固As材料分3类共10种(表1), 均为分析纯, 包括硫化物(Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O)、含钙材料(CaO)、含铁或铝材料(Fe<sup>0</sup>、亚铁盐(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)、铁盐(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、FeCl<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。供试水泥为工业级PO 425<sup>#</sup>。

### 1.2 实验方法

1) 固As材料的筛选实验。称量20.00 g污泥置于200 mL三角瓶中, 按表1的设计方法, 投加各种材料, 充分搅拌混匀后, 加去离子水, 保持含水率为25%, 室温养护7 d后, 进行样品pH、As毒性浸出、As结合态、As价态分析, 设置空白对照(CK), 每种处理设3个重复。硫化物、CaO、含铁或铝材料中有效元素与污泥总As的理论摩尔比分别按反应产物As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、AlAsO<sub>4</sub>计算, 如S:As=3:2、Ca:As=3:2、Fe:As=1:1, 因污泥总As含量很高(表1), 材料投加量初按理论摩尔数的30%计算。

2) FeCl<sub>3</sub>与水泥配伍(复配)实验。将FeCl<sub>3</sub>按与污泥干重质量比为50:100、100:100、150:100、200:100、250:100进行固定化处理, 将水泥分别按25%、50%、75%、100%、125%投加比进行固定化处理, 并将不同比例的水泥与250% FeCl<sub>3</sub>进行配伍处理(见表2), 处理和养护过程同上。

表1 固定化材料筛选实验设计

Table 1 Design of As immobilization materials screening experiment

实验处理	固定化材料名称	材料投加量/g	摩尔比
1	Na <sub>2</sub> S·9H <sub>2</sub> O	7.88	S/As=0.5:1
2	CaO	1.84	Ca/As=0.5:1
3	Fe <sup>0</sup>	1.22	Fe/As=0.3:1
4	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	6.08	Fe/As=0.3:1
5	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	8.84	Fe/As=0.3:1
6	FeCl <sub>3</sub>	3.55	Fe/As=0.3:1
7	Fe <sub>2</sub> O <sub>12</sub> S <sub>3</sub>	4.37	Fe/As=0.3:1
8	Fe(OH) <sub>3</sub>	2.34	Fe/As=0.3:1
9	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.75	Fe/As=0.3:1
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.11	Al/As=0.3:1
空白对照	—	—	—

### 1.3 分析方法

污泥 pH 测定采用《土壤 pH 的测定》(NY/T 1121.2-2006)中的方法<sup>[26]</sup>, 使用酸度计 (pHs-3C 型, 上海仪电科学仪器股份有限公司) 测定; As 浸出采用 TCLP 法<sup>[27]</sup>(L/S=1:20)、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 法<sup>[28]</sup>(L/S=1:10)、H<sub>2</sub>O 浸法<sup>[29]</sup>(L/S=1:10)、SBET 法<sup>[30]</sup>(L/S=1:100); As 结合态前处理采用 WENZEL(2001) 化学连续浸提法<sup>[13]</sup>; 污泥中 As 和重金属含量以及 As 结合态中的残渣态测试的前处理均采用 HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 消解法<sup>[31]</sup>; 消解液中重金属含量采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-MS 7500, 美国 Agilent 公司) 测定。浸出 As 含量、结合态 As 含量和消解液中的 As 含量均采用原子荧光分光光度计 (AFS-9120, 北京吉天仪器有限公司) 测定; 污泥 As 价态采用 1.0 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+0.1 mol·L<sup>-1</sup> 抗坏血酸<sup>[32]</sup> 提取, 采用液相-原子荧光联用仪 (LC-AFS(SA-20), 北京吉天仪器有限公司) 测定。

修复效果评估根据式 (1) 进行计算。

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\eta$  为 As 固定率;  $C_0$  为废渣在处理前的 As 浸出浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $C_t$  为处理后 As 的浸出浓度, mg·L<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 供试污泥 As 浸出和结合态分布特性分析

污泥中 As 浸出特性见表 3。可以看出, 污泥 As 浸出浓度均很高, 依次为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>>H<sub>2</sub>O>TCLP>SBET。其中, TCLP 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 浸提 As 浓度分别可高达 10 634.05 mg·L<sup>-1</sup> 和 14 961.25 mg·L<sup>-1</sup>, 超出《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007) 标准值 (5 mg·L<sup>-1</sup>) 的 2 125.81 倍和 2 991.25 倍, 各种方法浸提出的 As 总量占污泥总 As 的比例均很高, 为 44.93%~98.01%, 大小顺序依次为 SBET(98.01%)>TCLP (77.83%)>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>(54.75%)>H<sub>2</sub>O(44.93%)。

污泥中 As 结合态分布见表 4。可以看出, 污泥中 As 主要以 F1 非专性吸附态和 F2 专性吸附态为主, 占总 As 的比例达 56.09%, 与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 浸出 As 水平相当, 残渣态占比不到 20%, 因此, As 泥的毒性和危害性极大。

表 2 FeCl<sub>3</sub> 与水泥配伍实验设计

Table 2 Design of the composite experiments of FeCl<sub>3</sub> and cement

实验处理	砷泥/g	FeCl <sub>3</sub> /g	水泥/g
1	20	10	—
2	20	20	—
3	20	30	—
4	20	40	—
5	20	50	—
6	20	—	5
7	20	—	10
8	20	—	15
9	20	—	20
10	20	—	25
11	20	50	5
12	20	50	10
13	20	50	15
14	20	50	20
15	20	50	25
空白对照	20	—	—

注: —表示未添加, 药剂添加顺序为先加 FeCl<sub>3</sub>, 再加水泥。

表 3 污泥中 As 浸出浓度和浸出量

Table 3 As leaching concentration and quantity of tested sludge

浸出方法	浸出浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	浸出量/(mg·kg <sup>-1</sup> )
TCLP	10 634.05	21 2681.00
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -HNO <sub>3</sub>	14 961.25	149 612.50
H <sub>2</sub> O	12 276.50	122 765.00
SBET	2 678.14	26 7814.00

表 4 污泥中 As 结合态分布

Table 4 Distribution of As binding form in tested sludge

As 结合态	含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	占总 As 百分比/%
F1 非专性吸附态	99 264.50±3 176.46	24.04
F2 专性吸附态	132 332.50±5 425.63	32.05
F3 无定形和弱结晶铁铝或铁锰水氧化物结合态	54 535.50±2 399.56	13.21
F4 结晶铁锰或铁铝水氧化物结合态	48 348.25±1 257.05	11.71
F5 残渣态	78 369.00±2 899.65	18.98

## 2.2 不同固定化材料对污泥中As的固定效果

TCLP法模拟了污泥在生活垃圾填埋场中有机弱酸浸提条件下的环境风险。如图1所示,除CaO和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>外,各材料均可明显降低污泥As的浸出浓度,固As能力依次为FeCl<sub>3</sub>>FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O>Fe<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S<sub>3</sub>>Fe<sup>0</sup>>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O>Fe(OH)<sub>3</sub>。其中,FeCl<sub>3</sub>处理使As浸出由10 634.05 mg·L<sup>-1</sup>降至1 487.66 mg·L<sup>-1</sup>,固砷率η高达86.01%;CaO和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>效果最差,CaO甚至活化As,使As浸出增加了15.16%。在10种材料中,FeCl<sub>3</sub>在应对有机弱酸浸出方面表现出了最强的固As能力。

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>浸提法模拟了污泥在强酸降雨情境下As的淋滤风险。结果表明,材料固As能力依次为FeCl<sub>3</sub>>FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O≈Fe<sup>0</sup>>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,其他材料均无效甚至活化As。其中,FeCl<sub>3</sub>效果最好,使As浸出从14 961.25 mg·L<sup>-1</sup>降至8 674.35 mg·L<sup>-1</sup>,η可达42.02%;其次是FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O和Fe<sup>0</sup>。CaO、Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、Fe<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S<sub>3</sub>等5种处理材料均对As产生了活化效果。其中,以CaO和Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O最为明显,相应的As浸出率分别增加了37.44%和17.42%。

H<sub>2</sub>O浸提法模拟了污泥在自然情景下中性H<sub>2</sub>O对As的浸沥风险。结果表明,FeCl<sub>3</sub>效果最好,使As浸出从12 276.50 mg·L<sup>-1</sup>降至5 049.40 mg·L<sup>-1</sup>,η为58.87%;其次是Fe<sup>0</sup>,η为35.52%。CaO、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O、Fe<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S<sub>3</sub>则明显增加了As的浸出,Fe(OH)<sub>3</sub>对As的浸出影响不明显。

FeCl<sub>3</sub>均明显降低了污泥的3种As浸出浓度,在各种材料中,FeCl<sub>3</sub>固As效果均最优,应对有机弱酸淋滤风险的能力最强,其次是H<sub>2</sub>O和强酸,这可能与FeCl<sub>3</sub>可促进污泥As向固定态转化有关。FeCl<sub>3</sub>表面的双配位基对As有很强的吸附能力<sup>[33]</sup>,除提供Fe<sup>3+</sup>与砷酸根生成砷酸铁外,还可同时产生氢氧化铁胶体,与As发生吸附共沉淀作用。Fe(OH)<sub>3</sub>对As的浸出影响不大,这可能是因Fe主要以胶体形式存在,不易直接与As结合,其对As的吸附能力主要与pH有关,在中性和酸性条件下,As可能只以双配位表面络合的质子化的FeO<sub>2</sub>As(O)(OH)和非质子化的≡FeO<sub>2</sub>As(O)<sup>2-</sup>形态存在于Fe(OH)<sub>3</sub>表面;在弱酸性和弱碱性条件下,吸附As的能力可能变强<sup>[34]</sup>。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对As主要以专性吸附作用为主,与Fe<sup>0</sup>、亚铁盐和大多三价铁盐一样,与As(III)不易形成固定化合物,可能更适用于弱酸性条件下含As(V)为主的污泥固定化处理<sup>[35-36]</sup>。

CaO在3种浸提条件下固As效果均最差,单一CaO并不适用于高As污泥处理。在还原条件下,污泥中As主要以还原态As(III)或三元含氧酸H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>形式存在,pH>12.13时,方可形成溶解度较低的As-Ca化合物<sup>[37]</sup>;而在氧化条件下,pH为中性或为4.5~8.5,As-Ca才较易形成<sup>[10]</sup>。受污泥中pH和As(III)含量的影响,可能须先对污泥中As(III)进行预氧化,才利于形成砷酸钙盐及其水合化合物<sup>[38]</sup>。但也有研究<sup>[13-14]</sup>表明,As-Ca并不稳定,易被酸性浸提液和水提取出来,单独的CaO处理效果并不佳,须与其他固定化材料联合处理,才可能达到有效固As的目的<sup>[39]</sup>。

虽然Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O在一定程度上降低了污泥TCLP浸出As,但明显增加了H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>O浸出As浓度,这说明对于高As污泥,S<sup>2-</sup>与As形成的溶度积较小的硫化物沉淀或螯合物,在应对有机弱酸浸滤风险方面有一定效果,但应对强酸和H<sub>2</sub>O浸滤风险的能力并不强,这也可能与S<sup>2-</sup>在反应水解过程中会产生OH<sup>-</sup>、不利于As的固定有关<sup>[40]</sup>。

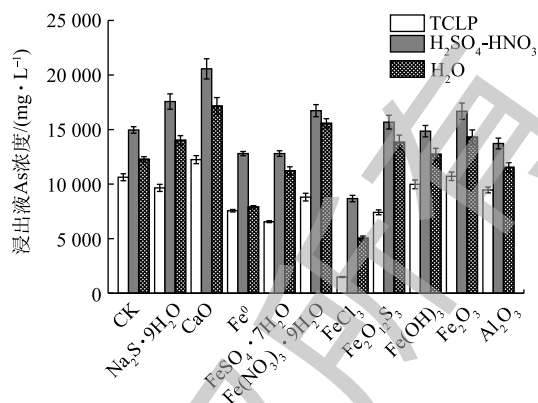


图1 不同固定化处理对污泥中As浸出浓度的影响  
Fig. 1 Effects of different immobilization materials on As leaching concentration in sludge



综上所述, 处理以 As(III) 为主的高 As 污泥时,  $\text{FeCl}_3$  为首选固定化剂。采用 TCLP 法评估的固 As 率优于  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的原因还须进一步研究。

### 2.3 不同固定化材料对污泥 As 结合态的影响

10 种材料处理后, 污泥 As 结合态分布变化情况见图 2。结果表明, 污泥 F1~F5 态 As 占总 As 的比例分别为 0.84%~48.26%、10.04%~37.41%、7.03%~28.96%、2.58%~17.66%、3.16%~64.42%。F1 和 F2 结合态 As 与介质结合弱, 迁移能力较强, 对环境风险较大。 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Fe}^0$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  处理均可降低 F1 态和 F2 态占比, 与 CK 相比, 分别降低了 80.60%、38.13% 和 13.15%。环境释放风险最大的 F1 态分别降低了 96.51%、76.69% 和 27.07%;  $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{S}_3$  的 F1 态和 F2 态占比均增加 >28%。其中  $\text{CaO}$  和  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  的 F1 态和 F2 态占比分别增加 38.71% 和 31.72%。

由图 1 和图 2 可知,  $\text{FeCl}_3$  固 As 效果突出主要与促进污泥 As 从非专性/专性吸附态向结晶铁锰或铁铝水氧化物结合态和残渣态转化有关。与 CK 相比, F4 和 F5 占比分别增加了 50.84% 和 239%;  $\text{Fe}^0$  固 As 主要与 F1 向 F3、F4 转化有关, F3 和 F4 分别增加 119% 和 24.82%, F5 仅增加 14.40%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  促进部分 F1 和 F2 态转为固定态, F3、F4 和 F5 态占比分别增加了 20.29%、12.50%、17.02%。有研究<sup>[41]</sup>表明,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  八面体的表层与 As 可形成双齿单核、单齿单核和双齿双核络合物, 与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  一样, 对 As 均有较好的吸附作用。但本研究中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  固 As 效果有限, 稍优于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的原因可能与其和 As 可形成结构更为固定的双齿双核配合物有关<sup>[42]</sup>。综上所述, 各材料可有效固 As 与促进 As 从非专性和专性吸附态向稳定态转化密切相关。

### 2.4 不同固定化处理对污泥中 As 价态分布的影响

原污泥中的 As 主要以 As(III) 形态存在, As(III) 占比高达 77.14%(图 3)。由图 3 可知, 除  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  外, 各材料处理后, 污泥 As(III) 比例均有所降低, 降低幅度依次为  $\text{FeCl}_3 > \text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O} > \text{CaO} > \text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{S}_3 > \text{Fe}^0 \approx \text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。这些材料在高 As 污泥固定化过程中表现出一定的氧化特性,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  处理对 As(III) 比例分布的影响则不明显,  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  本身还原性强, 与污泥反应后, 产生  $\text{H}_2\text{S}$ , 处理后 As(III) 占比升至 85.84%, 与 CK 相比, 增加了 45.85%, As(V) 占比降低了 2.7%。

经  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CaO}$  处理后, As(III) 占比分别降至 19.72%、32.28%、47.38%。尤其经  $\text{FeCl}_3$  处理后, 与 CK 相比, 污泥 As(III) 占比降低了 74.44%, As(V) 则增加了 2.51 倍。这说明  $\text{FeCl}_3$  处理不仅有效降低了 As 的总浸出浓度(图 1), 且能有效降低污泥 As(III) 的相对毒性。铁基材料表现出的氧化性与铁的价态有关<sup>[43-44]</sup>,

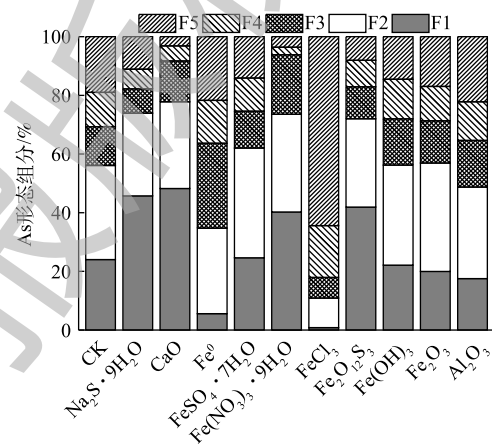


图 2 不同固定化处理对 As 结合态的影响

Fig. 2 Effects of different immobilization treatments on the distribution of As binding form in sludge

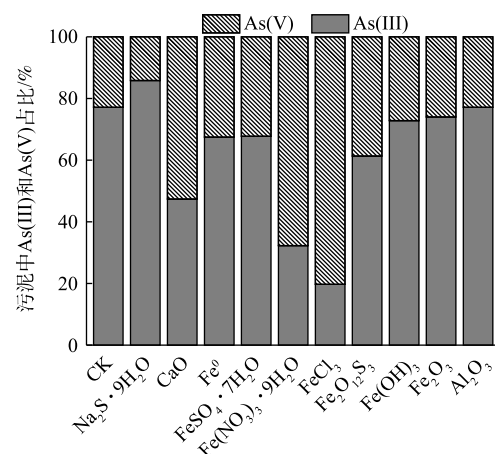


图 3 不同材料处理对污泥 As 价态分布的影响

Fig. 3 Effects of different immobilization materials on As valence distribution in sludge

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与污泥反应产生的  $\text{HNO}_3$  氧化性强,  $\text{FeCl}_3$  的致酸性和腐蚀性比较强, 两者和  $\text{CaO}$  处理高 As 污泥时发生放热反应, 这可能会促进污泥 As(III) 向 As(V) 的转化。 $\text{Fe}^0$  吸附污泥中的 As(III) 后, 向  $\text{Fe}(\text{II})$  氧化物缓慢转化<sup>[45]</sup>,  $\text{Fe}^0$  和  $\text{Fe}(\text{II})$  的耦合也可将部分高溶性 As(III) 氧化为不溶性 As(V), 最终也可能会形成 As(III)- $\text{Fe}(\text{III})$  和 As(V)- $\text{Fe}(\text{III})$  沉淀<sup>[44]</sup>。

## 2.5 不同投加量的 $\text{FeCl}_3$ 对污泥 As 浸出浓度的影响

$\text{FeCl}_3$  处理可使污泥 TCLP、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  浸出 As 浓度均明显降低(图4), 随  $\text{FeCl}_3$  投加量的增加, 3 种 As 浸出浓度均呈先降低, 后稍升, 后继续降低的趋势。在最低投加量为 50%  $\text{FeCl}_3$  处理后, As 浸出浓度均急剧下降, 分别降至 2 746.18、6 805.90、7 656.85  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 与 CK 相比,  $\eta$  分别达到 74.18%、54.51%、37.63%。其中, TCLP 浸出 As 降幅最大。3 种 As 浸出浓度在 100%  $\text{FeCl}_3$  时, 已降至较低水平, 之后降幅变化趋于平缓。250%  $\text{FeCl}_3$  处理后, 污泥 TCLP-As 降至最低, 为 727.03  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\eta$  最高可达到 93.16%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  浸出 As 此时趋于接近, 分别降至 1 889.94  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和 1 840.63  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\eta$  均高于 85%, 但 As 浸出仍未达到危险废物填埋入场要求。

## 2.6 $\text{FeCl}_3$ 复配水泥对污泥 As 浸出的影响

如图5所示, 单独添加水泥可大大降低污泥 As 浸出毒性, 随着水泥添加量的增加, 污泥 TCLP 和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HNO}_3$  浸出 As 浓度均呈下降的趋势, 但 25% 的水泥投加量的固 As 效果并不明显, As 浸出仅分别降至 9 282.36、13 492.20  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\eta$  仅为 12.71%、9.82%。污泥  $\text{H}_2\text{O}$  浸出 As 呈先升高后降低的趋势, 25% 水泥投加处理, 使污泥 pH 明显升高, 增加了污泥颗粒表面负电荷, 降低了污泥中带正电荷胶体对亚硝酸和硝酸根的吸附, 导致  $\text{H}_2\text{O}$  浸出 As 浓度升至 13 521.95  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 接近于  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HNO}_3$  浸出 As 值。与 CK 相比,  $\text{H}_2\text{O}$  浸出 As 浓度被活化了 10.14%, 之后, 随水泥投加量的增加, As 浸出不断下降。3 种方法浸提后, As 浸出浓度均在水泥最高投加量 125% 时降至最低, 且数值趋于 2 200~2 600  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\eta$  均在 80% 左右。在同等投加量时, 水泥固 As 效果明显弱于  $\text{FeCl}_3$ 。

250%  $\text{FeCl}_3$  与水泥复配结果如图6所示, 3 种 As 浸出变化规律相似, As 浸出浓度均先急剧下降, 然后上升, 后再下降,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  浸出 As 浓度和变化基本趋于一致, 固 As 效果均弱于 TCLP。水泥最低复配比为 25% 时, 3 种 As 浸出浓度可分别降至 1 106.15、2 816.99、2 716.97  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\eta$  分别达到 89.60%、81.17%、77.87%。与单一水泥相比, 各配伍处理的固 As 效果均明显提高。与单一 250%  $\text{FeCl}_3$  处理相比, 水泥复配比 < 100% 时, 配伍固 As 效果有所下降, 这说明低量水泥的添加对  $\text{FeCl}_3$  固 As 产生了拮抗作用, 水泥易升高污泥 pH,  $\text{FeCl}_3$  则更易降低 pH, 在  $\text{FeCl}_3$  与水泥的交

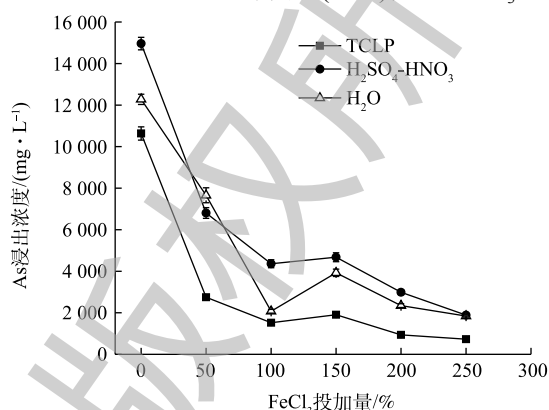


图4  $\text{FeCl}_3$  处理对污泥 As 浸出浓度的影响

Fig. 4 Effects of  $\text{FeCl}_3$  treatment on the leaching concentration of As in sludge

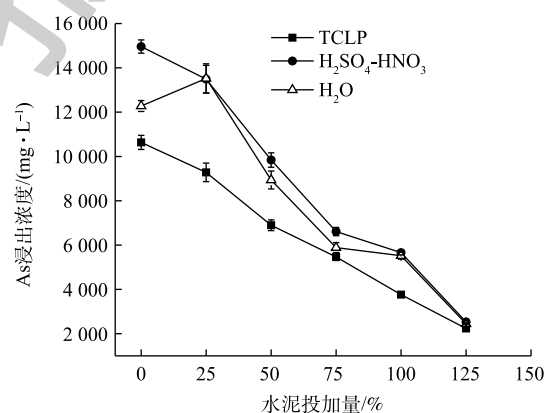


图5 水泥处理对污泥 As 浸出浓度的影响

Fig. 5 Effects of cement treatment on the leaching concentration of As in sludge

互影响下,  $\text{FeCl}_3$  虽使污泥正电荷增加, 仍能维持固 As 效果较好的酸性条件<sup>[46]</sup>, 但配伍并未达到协同增效的目的。在水泥复配比  $\geq 100\%$  后, 配伍固 As 效果占优; 在水泥复配比 125% 条件下, 3 种 As 浸出均降至最低, 分别为 113.81、399.28、347.27  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\eta$  均高于 97%, 但材料高投加量仍未使 As 浸出达到危险废物填埋控制标准。

铁盐和水泥虽是处理含 As 固废常用材料<sup>[47-48]</sup>, 但本研究结果表明, 针对高 As 污泥,  $\text{FeCl}_3$  和水泥复配不一定优于单一材料, 这与材料种类、特性和投加量等有关。材料的高投加量虽可使固 As 率有所提高, 但仍难达标, 且存在增容比高、 $\text{FeCl}_3$  强腐蚀性等问题。因此, 须进一步研发更为高效的固 As 材料, 可考虑联合其他技术或措施 (如淋洗后再固定化固化、烧结固化等), 以尽量降低 As 释放风险, 满足危险废物填埋入场要求。

### 3 结论

1) 固 As 材料筛选结果表明,  $\text{FeCl}_3$  固 As 效果最好。TCLP、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  浸提法评估的固砷率分别为 86.01%、42.02%、58.87%, 均强于其他 9 种材料, 且明显促进了 As 的非专性/专性吸附态向结晶铁锰或铁铝水氧化物结合态和残渣态转化, 非专性和专性吸附态 As 占比降低了 80.60%, 非专性态降低 96.51%。

2) 在 10 种材料处理中, 有 6 种材料对 As(III) 具有一定的氧化作用。其中,  $\text{FeCl}_3$  处理对 As(III) 的氧化作用最强, 使 As(III) 占比由 77.14% 降至 49.72%。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  处理对 As(III) 的氧化性不明显,  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  处理使 As(III) 占比升至 85.84%。

3)  $\text{FeCl}_3$  联合水泥固化结果表明, 单一  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{FeCl}_3$  与水泥配伍的固 As 效果均优于单一水泥。水泥复配比  $\geq 100\%$  时, 配伍处理的固 As 效果优于单一  $\text{FeCl}_3$ ; 在 250%  $\text{FeCl}_3$ +125% 水泥条件下, TCLP、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  浸出 As 浓度降至最低, 分别为 113.81、399.28、347.27  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\eta$  均高于 97%。高投加量并未使 As 浸出达到危险废物填埋控制标准。

### 参考文献

- [1] RIVEROS P A, DUTRIZAC J E, SPENCER P, et al. Arsenic disposal practices in the metallurgical industry[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2001, 40: 395-420.
- [2] CLANCY T M, HAYES K F, RASKIN L. Arsenic waste management: A critical review of testing and disposal of arsenic-bearing solid wastes generated during arsenic removal from drinking water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(19): 10799-10812.
- [3] KAMESWARI K S B, BHOLE A G, PARAMASIVAM R, et al. Evaluation of solidification/stabilization(S/S) process for the disposal of arsenic-bearing sludges in landfill sites[J]. *Environmental Engineering Science*, 2002, 18(3): 167-176.
- [4] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 危险废物填埋污染控制标准: GB 18598-2001[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001.

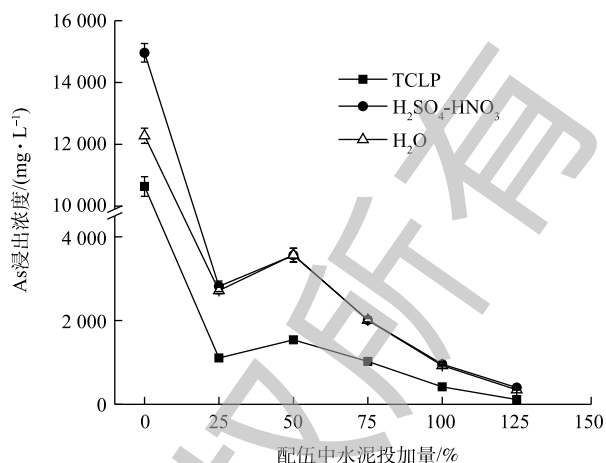


图 6  $\text{FeCl}_3$  复配水泥对污泥 As 浸出浓度的影响

Fig. 6 Effects of  $\text{FeCl}_3$ +cement treatment on the leaching concentration of As in sludge

- [5] MOORE T J, RIGHTMIRE C M, VEMPATI R K, et al. Ferrous iron treatment of soils contaminated with arsenic containing wood-preserving solution[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2000, 9(4): 375-405.
- [6] KUMPIENE J, LAGERKVIST A, MAURICE C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review[J]. *Waste Management*, 2008, 28: 215-225.
- [7] KOMÁREK M, VANEK A, ETTLER V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 172(172C): 9-22.
- [8] 纪冬丽, 孟凡生, 薛浩, 等. 国内外土壤砷污染及其修复技术现状与展望[J]. *环境工程技术学报*, 2016, 6(1): 90-99.
- [9] NAZARI A M, RADZINSKI R, GHAREMAN A. Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 174: 258-281.
- [10] PORTER S K, SCHECKEL K G, IMPELLITTERI C A, et al. Toxic metals in the environment: Thermodynamic considerations for possible immobilisation strategies for Pb, Cd, As, and Hg[J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2004, 34(6): 495-604.
- [11] 高峰, 贾永忠, 孙进贺, 等. 锌冶炼废渣浸出液硫化法除砷的研究[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(4): 812-814.
- [12] MOON D H, DERMANTAS D, MENOUNON N. Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 330(1/2/3): 171-185.
- [13] WENZEL W W, KIRCHBAUMER N, PROHASKA T, et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 436(2): 309-323.
- [14] SEAMAN J C, HUTCHISON J M, JACKSON B P, et al. In situ treatment of metals in contaminated soils with phytate[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32: 153-161.
- [15] CARLSON L, BIGHAM J M, SCHWERTMANN U, et al. Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: A comparison with synthetic analogues[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36: 1712-1719.
- [16] HARTLEY W, EDWARDS R, LEPP N W. Arsenic and heavy metal mobilization in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short and long-term leaching tests[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(3): 495-504.
- [17] 胡立琼, 曾敏, 雷鸣, 等. 含铁材料对污染水稻土中砷的固定化效果[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(4): 13-18.
- [18] 黄玲, 雷鸣, 胡立琼, 等. 2种含铁物质对底泥中砷的固化效果[J]. *水土保持学报*, 2014, 28(1): 253-256.
- [19] DERMANTAS D, MENG X. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils[J]. *Engineering Geology*, 2003, 70: 377-394.
- [20] COUSSY S, PAKTUNC D, ROSE J, et al. Arsenic speciation in cemented paste backfills and synthetic calcium-silicate-hydrates[J]. *Minerals Engineering*, 2012, 39(10): 51-61.
- [21] VOGLARA G E, LESTAN D. Efficiency modeling of solidification/stabilization of multi-metal contaminated industrial soil using cement and additives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192: 753-762.
- [22] VINTER S, MONTANES M T, BEDNARIK V, et al. Stabilization/solidification of hot dip galvanizing ash using different binders[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 320: 105-113.
- [23] LIU D G, MIN X B, KE Y, et al. Cotreatment of flotation waste, neutralization sludge, and arsenic-containing gypsum sludge from copper smelting: Solidification/stabilization of arsenic and heavy metals with minimal cement clinker[J]. *Environment Science Pollution*, 2017, 25(8): 7600-7607.
- [24] KOGBARA R B. A review of the mechanical and leaching performance of stabilized/solidified contaminated soils[J]. *Environment Reviews*, 2013, 22: 66-86.



- [25] LI J S, WANG L, CUI J L, et al. Effects of low-alkalinity binders on stabilization/solidification of geogenic As-containing soils: Spectroscopic investigation and leaching tests[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 631-632: 1486-1494.
- [26] 中华人民共和国农业部. 土壤检测 第2部分: 土壤pH的测定: NY/T 1121.2-2006[S]. 北京: 中国农业出版社, 2006.
- [27] US EPA. Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods[DB/OL]. [2019-05-01]. <http://www.epa.gov/SW-846/main.htm>.
- [28] 国家环境保护总局. 固体废物浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法: HJ/T 299-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [29] 中华人民共和国环境保护部. 固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法: HJ 557-2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [30] RAURET G, LOPEZ-SANCHEZ J F, SAHUQUILLO A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(1): 57-61.
- [31] BI C, ZHOU Y, CHEN Z, et al. Heavy metals and lead isotopes in soils, road dust and leafy vegetables and health risks via vegetable consumption in the industrial areas of Shanghai, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 619-620: 1349-1357.
- [32] GARCIA-MANYES S, JIMENEZ G, PADRO A, et al. Arsenic speciation in contaminated soils[J]. *Talanta*, 2002, 58(1): 97-109.
- [33] MARTA I, LITTER, MARIA E, et al. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1105-1118.
- [34] 刘辉利, 梁美娜, 朱义年, 等. 氢氧化铁对砷的吸附与沉淀机理[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(5): 1011-1020.
- [35] BASKAN M B, PALA A. Determination of arsenic removal efficiency by ferric ions using response surface methodology[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2/3): 796-801.
- [36] GUTIERREZ C, HANSEN H K, NUNEZ P, et al. Electrochemical peroxidation using iron nanoparticles to remove arsenic from copper smelter wastewater[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 181: 228-232.
- [37] YOKOYAMA Y, TANAKA K, TAKAHASHI Y. Differences in the immobilization of arsenite and arsenate by calcite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 91: 202-219.
- [38] 张淑媛, 童宏祥, 徐诗琦, 等. 次氯酸钙/氧化钙对高砷污泥的氧化固定化处理[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(2): 625-629.
- [39] WARREN G P, ALLOWAY B J. Reduction of arsenic uptake by lettuce with ferrous sulfate applied to contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(3): 767-772.
- [40] 曹宇, 陈明, 张佳文, 等. 硫化钠对土壤中铅镉的固定效果[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(2): 782-788.
- [41] LADEIRA A C Q, CIMINELLI V S T, DUARTE H A, et al. Mechanism of anion retention from EXAFS and density functional calculations: Arsenic(V) adsorbed on gibbsite[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2001, 65: 1211-1217.
- [42] WANG Y N, ZENG X B, LU Y H, et al. Effect of aging on the bioavailability and fractionation of arsenic in soils derived from five parent materials in a red soil region of Southern China[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 207: 79-87.
- [43] 王强, 锦春, 魏世强. 赤铁矿对砷的吸附解吸及氧化特征[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(8): 1612-1617.
- [44] RAMOS M A V, YAN W, LI X, et al. Simultaneous oxidation and reduction of arsenic by zero-valent iron nanoparticles: understanding the significance of the core-shell structure[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(33): 14591-14594.
- [45] LEUPIN O X, HUG S J. Oxidation and removal of arsenic(III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron[J]. *Water Research*, 2005, 39(9): 1729-1740.

- [46] 雷鸣, 曾敏, 胡立琼, 等. 3种含铁材料对重金属和砷复合污染底泥固定化处理[J]. 环境工程学报, 2014, 8(9): 3983-3988.
- [47] KIM J Y, DAVIS A P, KIM K W. Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(1): 189-195.
- [48] 熊正为, 朱雷, 杨博豪, 等. 水泥回转窑共处置含砷污泥[J]. 环境工程学报, 2016, 10(1): 301-305.
- (本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

## Immobilization effect of different materials on high As-bearing sludge

YU Bingbing<sup>1,2,3</sup>, YAN Xianghua<sup>2,3,\*</sup>, WANG Xingrun<sup>2,3</sup>, LI Lei<sup>2,3</sup>, ZHANG Yuxiu<sup>1</sup>

1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China

2. National Engineering Laboratory of Safety Remediation Technology for Polluted Sites, Beijing 100101, China

3. State Key Laboratory for Environmental Benchmarks and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

\*Corresponding author, E-mail: xhyan2008@gmail.com

**Abstract** The high arsenic (As)-bearing sludge produced from acid industry has too high leaching toxicity to dispose. In this study, three kinds of typical materials: inorganic sulfide, calcium-based material and several iron-aluminum-based materials ( $\text{Fe}^0$ , ferric salt,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), were used to immobilize the high As-bearing sludge. Their As immobilization effects were assessed by three leaching methods of TCLP (toxicity characteristic leaching procedure),  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . The effect of immobilization on the valence and binding form distribution of arsenic in sludge was investigated. Then the optimal material for As immobilization was determined, which was used to conduct the subsequent joint solidification with cement. The screening result of materials showed that  $\text{FeCl}_3$  had the best As immobilization effect, and its As immobilization efficiencies assessed by above three leaching methods were 86.01%, 42.02%, 58.87%, respectively. The  $\text{FeCl}_3$  or  $\text{Fe}^0$  treatment could promote the As transformation to stable speciation, and the proportions of non-specific and specific bound As fractions decreased by 80.60% and 38.13%, respectively. In which  $\text{FeCl}_3$  treatment promoted the transformation from non-specific and specific bound As fractions to crystalline hydrous  $\text{Fe}(\text{Mn}, \text{Al})$  oxide fraction and residual fraction.  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  could oxidize As(III) to As(V). Among them, the proportion of As(III) in  $\text{FeCl}_3$  treated sludge decreased from 77.14% to 19.72%, and no obvious oxidation of As(III) occurred in  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  treated sludge. However, due to the strong reducibility of  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , the proportion of As(III) in  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  treated sludge increased to 85.84%. With the increase of the dosage of  $\text{FeCl}_3$ , cement or composite materials, the leaching amount of As in sludge decreased significantly. The As immobilization effect of  $\text{FeCl}_3$  alone or  $\text{FeCl}_3$ +cement was better than that of cement alone. When the cement ratio was set to above 100%,  $\text{FeCl}_3$ -cement As immobilization effect was better than that of  $\text{FeCl}_3$  alone. The As leaching concentrations of TCLP,  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in 250%  $\text{FeCl}_3$ +125% cement treatment were reduced to the lowest values of 113.81, 399.28 and 347.27  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectively, and As immobilization efficiency reached above 97%. This study can provide reference for the immobilization of high As-bearing sludge.

**Keywords** high As-bearing sludge; leaching toxicity; heavy metal immobilization; As binding form; As immobilization efficiency