

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2020042202

杨厅, 王强, 李二平, 等. 铁盐类复合稳定剂对砷钙渣中 As 的稳定化作用及机理[J]. 环境化学, 2020, 39(11): 2999-3008.

YANG Ting, WANG Qiang, LI Erping, et al. Stabilization treatment of arsenic calcium residue using Fe-containing compound stabilizers [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(11): 2999-3008.

铁盐类复合稳定剂对砷钙渣中 As 的稳定化作用及机理*

杨厅^{1,2} 王强¹ 李二平² 余志元^{2**} 成乐为² 邱亚群²

(1. 中南大学化学化工学院, 长沙, 410083; 2. 湖南省环境保护科学研究院, 水污染控制技术湖南省重点实验室, 长沙, 410042)

摘要 本实验以砷含量为 5.09% 的砷钙渣为对象, 结合浸出毒性测试、XRD、SEM 和砷形态分析, 研究铁盐类复合稳定剂对砷钙渣中砷的稳定化处理效果及机理。结果表明, 在铁盐类复合稳定剂用量 30%、浓硫酸用量 6.0 mL/100 g 渣和水渣比 4.5:10 条件下, 养护 180 d 内, 处理后砷钙渣能够达到《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598—2019) 的要求, 且增重比和增容比分别为 1.31 和 1.12。通过化学稳定化+胶凝固化实现 As 的稳定化, 在稳定化处理过程中, 有效态 As 向无定形铁铝氧化物结合态 As 的转变是 As 稳定化的主要机理; 而稳定的砷酸钙化合物-毒石的生成和石膏结构中砷酸盐的掺入是 As 稳定化的辅助机理。同时, 改性后的反应性矿物材料可生成水化硅酸钙凝胶, 通过物理包封作用进一步抑制 As 的释放。

关键词 砷钙渣, 复合稳定剂, 稳定化, 存在形态。

Stabilization treatment of arsenic calcium residue using Fe-containing compound stabilizers

YANG Ting^{1,2} WANG Qiang¹ LI Erping² YU Zhiyuan^{2**}
CHENG Lewei² QIU Yaqun²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha, 410083, China;

2. Hunan Research Academy of Environment Science, Hunan Provincial Key Laboratory of Water Pollution Control Technology, Changsha, 410042, China)

Abstract: In this study, Fe-containing compound stabilizers were used to stabilize arsenic calcium residue (ACR) with high arsenic (As) content (5.09%), and their stabilizing effects were evaluated by leaching toxicity test. The stabilization mechanism was discussed based on XRD, SEM and sequential extraction analysis. The results showed that at the parameters of 30 wt% Fe-containing compound stabilizers, 6.0 mL H₂SO₄ per 100 g ACR and water-to-slag ratio of 4.5:10, the treated ACR can meet the "Hazardous Waste Landfill Pollution Control Standard" (GB 18598—2019) within 180 curing days. And the weight gain ratio and the capacity increase ratio were 1.31 and 1.12, respectively. The stabilization of ACR was successfully achieved through by chemical stabilization and cementation solidification. During the stabilization process, the conversion of available As to amorphous Fe/Al hydroxides bonded As was the main mechanism of As stabilization. The formation of a stable calcium arsenate compound (Pharmacolite) and the incorporation of arsenate in the gypsum structure were the auxiliary mechanism of As stabilization. The modified

2020年4月22日收稿(Received: April 22, 2020).

* 湖南省环保科研课题(湘环函[2018]364号)资助。

Supported by Hunan Environmental Protection Research Project (Xianghuanhan [2018]364).

** 通讯联系人, Tel: 13975104962, E-mail: csuzy@126.com

Corresponding author, Tel: 13975104962, E-mail: csuzy@126.com

reactive mineral material can generate calcium-silicate-hydrates gel, and further suppressed the release of As by physical encapsulation effect.

Keywords: arsenic calcium residue, compound stabilizers, stabilization, speciation.

砷(arsenic, As)作为一种类金属,常与有色金属伴生,因而 As 污染与有色金属工业密切相关.据相关报道,全世界有色金属工业每年排放数万吨的 As^[1].由于 As 的毒性与有限的市场,大部分 As 都将以固体沉淀形式从含砷废水中去除,沉淀方法包括铁砷共沉淀、硫化砷沉淀和石灰中和沉淀^[1-4].石灰中和法由于其成本低、操作简单,在世界范围内的大多数湿法冶金含砷废水处理中得到广泛应用,同时会产生大量的高砷含量危险废物——砷钙渣(arsenic calcium residue, ACR)^[5].此类砷钙渣在环境中的稳定性较差,水浸出 pH 值大,具有较高的 As 浸出浓度,对存放地周边环境及人体健康均存在极大危害,需进行安全无害化处理^[6-8].

稳定化处理作为一种废物填埋前处理手段,被广泛应用于降低含砷固体废物中的 As 毒性和迁移性^[9-11].目前,使用水泥、粉煤灰、高炉矿渣等廉价的胶凝材料对含砷废渣固化处理的研究已有大量的报道^[12-14],但是这些方法普遍存在增容比过大、长期稳定性差等缺点.含钙和含铁药剂在土壤、有色金属尾矿的砷污染治理中常有应用^[15-16].已有研究将其用于有害固体废物特别是高砷含量的废物稳定化,其中又主要以廉价高效的石灰和硫酸亚铁为主.Lei 等^[17]采用氢氧化钙作为稳定剂应用于强碱性高砷污泥的稳定化.张淑媛等^[10]通过对次氯酸钙和氧化钙复配实现含砷污泥的达标处理.As 的浸出行为主要受砷化合物的溶解度和相转移影响,石灰等含钙物质的加入促使含砷废渣中可溶性砷转化为低溶解度的钙砷矿物,如 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ 和 $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[5,17-18].然而,研究表明,此类砷酸钙化合物在与大气 CO_2 接触过程中缓慢分解形成碳酸钙和可溶性砷酸^[18].所以含钙药剂稳定化处理从长远来看是不稳定的,通常需要添加水泥进行二次处理.

对于亚铁盐的稳定化处理,一方面是亚铁离子或三价铁离子(亚铁氧化)直接与砷酸根形成稳定的铁砷沉淀/矿物;另一方面是亚铁氧化得到的铁(氢)氧化物对砷的吸附^[19-20].目前,亚铁盐已报道成功用于雄黄矿、有色金属尾矿和有机砷固废等含砷固废的稳定化处理^[11,16,20-21].Wang 等^[11,20]研究发现,通过硫酸亚铁稳定化处理后,雄黄矿和砷碱渣的 As 浸出浓度均降低到低于危险废物填埋场限值的水平,并且可以长期(1 年)保持稳定.

随着《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598—2019)新标准的颁布与实施,对危险废物中砷入场标准提出新的要求,将砷及其化合物允许进入填埋区的控制限值从 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[22].目前,大多数含砷固体废物稳定化研究目标为 As 毒性浸出浓度 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,且研究工作集中在单一化学药剂上^[5,11,17,20],要使含砷固废达到危废填埋新标准要求,稳定剂使用量显著增大,增容增重明显,长期稳定性不够,造成处理成本的升高.因此,高效、稳定、廉价的复合稳定剂开发与应用成为含砷固废处理发展方向.本课题组以化学稳定化+胶凝固化原则^[23],在铁盐类物质基础上,配合改性反应性矿物材料,开发了一种含砷固废处理铁盐类复合稳定剂.本文以湖南省某铋冶炼企业产生的砷钙渣为处理对象,系统研究铁盐类复合稳定剂对 As 稳定化处理的影响,并揭示铁盐类复合稳定剂对砷钙渣稳定化效果及机理,以期为高浓度砷钙渣的无害化处置提供理论指导.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 原料性能

本研究所用砷钙渣取自湖南省某铋冶炼企业,是砷碱渣浸出回收碱后采用石灰中和法处理高砷废水产生的沉渣.砷钙渣呈橙黄色,含水率约 29.6%.将采集得到的砷钙渣在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h,然后研磨过 0.15 mm 筛备用.砷钙渣的理化性质如表 1 和表 2 所示.砷钙渣 pH 值为 12.50,有机质含量为 2.0%,水溶性盐总量 5.64%.基于 XRF 分析,砷钙渣的主要元素包括 O、Ca、S、As,其含量分别为 45.75%、26.72%、18.20%和 5.09%.表 1 基于王水消解,测得总 As 含量为 $50939 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,矿物组成主要是氧化砷(包括砷酸盐),占比为 97.64%.同时采用硫酸硝酸法测得砷钙渣的 As 浸出浓度高达 $163.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,远远高于危

险废物填埋场的规定限值($1.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, GB18598—2019)。

表 1 原始砷钙渣的部分理化特性及 As 矿物组成

Table 1 Selected physicochemical properties and mineral composition of the raw ACR

参数 Parameter	理化性质 Physicochemical properties				矿物组成 Mineral composition			
	含水率 Water ratio/%	pH	有机质 Organic matter/%	水溶性盐总量 Total water-soluble salts/%	As 总量 Total As/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	氧化砷 Arsenic oxide/%	雄黄+雌黄 AsS+As ₂ S ₃ /%	毒砂 FeAsS/%
数值 Value	29.6	12.50	2.0	5.64	50939	97.64	0.42	1.90

表 2 砷钙渣的化学组成(XRF, 质量分数%)

Table 2 Chemical compositions of ACR obtained by XRF (mass fraction, %)

元素 Elements	O	Ca	S	As	Na	Fe	Sb	Si	P	Al
组成 Composition/%	45.75	26.72	18.20	5.09	1.72	0.98	0.85	0.38	0.19	0.11

1.2 研究方法

1.2.1 稳定化处理及效果评估

称取 100 g 砷钙渣放入烧杯中,向烧杯中加入一定量的药剂,充分混合均匀,然后加入适量浓硫酸调节 pH,并加入一定量的水搅匀,将稳定化处理后的样品放置于阴凉通风处进行自然养护。到预定养护时间后,取出部分渣样放入烘箱 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干备用^[24]。

通过检测不同养护时间下处理渣的 As 浸出毒性,来评估复合稳定剂对砷钙渣中 As 的稳定化效果。同时,采用 X 射线衍射分析仪(XRD, Bruker D8 ADVANCE 德国)和扫描电镜(SEM, FEI Inspect F50 (FSEM) 美国)对稳定化处理前后砷钙渣矿物组成和表面形貌分别进行表征。

1.2.2 浸出特性分析

依据《固体废物浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007) 进行浸出实验,该方法采用的浸提剂为 $\text{pH}=3.20\pm 0.05$ 的硫酸-硝酸溶液,取稳定化处理实验后烘干的渣样 10 g,与 100 mL 的浸提剂(即 10:1 的液固比)混合,在转速为 $(30\pm 2) \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的翻转式振荡装置下浸提 $(18\pm 2) \text{ h}$ 。浸出完成后,采用 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 针筒过滤器过滤,测定滤液中 As 浓度。

为了与国内外同类技术进行比较,采用毒性特征浸出方法(TCLP)对砷钙渣和部分处理渣进行浸出实验,将渣样(10 g)与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的冰醋酸($\text{pH}=2.88\pm 0.05$)在 20:1 的液固比下浸出,并以 $30 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速旋转 18 h。

采用浓硫酸调节砷钙渣的 pH,研究 pH 对砷钙渣中 As 释放的影响。具体方法与硫酸硝酸法类似,取 10 g 砷钙渣与不同量硫酸和水混合,控制最终液固比为 10:1。浸出完成后,测定浸出液 pH 和 As 浓度。通过电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES, Thermo Scientific iCAP 7400 美国)分析了过滤后的液体样品的总 As 浓度并测定其 pH。

1.3 矿物组成及形态分析

通过 X 射线荧光光谱仪(XRF, PANalytical, Axios max 荷兰)对砷钙渣的化学成分进行分析。渣样的 pH 按照《固体废物腐蚀性测定 玻璃电极法》(GB/T15555.12—1995) 规定进行测定;水溶性盐总量的测定方法采用《土壤检测 第 16 部分:土壤水溶性盐总量的测定》(NY/T 1121.16);有机质含量的测定方法采用《固体废物 有机质的测定 灼烧减量法》(HJ 761—2015)。渣样的矿物成分分析方法参考《岩石矿物分析(第四版)》。采用王水消解法测定了砷钙渣样品的总 As 含量。

采用改进的 Wenzel 连续提取法^[25]对渣中 As 进行形态分析,该方法将 As 分为 5 种形态:非专性吸附态(F1)、专性吸附态(F2)、无定形铁铝氧化物结合态(F3)、晶质铁铝氧化物结合态(F4)、残渣态(F5)。本文使用王水代替 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 修改了残渣态(F5)的提取。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 砷钙渣浸出特性

砷钙渣浸出特性与 As 形态有直接关联,为了更好地评估砷钙渣中 As 的浸出行为和环境风险,对砷钙渣进行 As 形态分析.表 3 为砷钙渣的 As 形态分布,结果表明,非专性吸附态 As 和专性吸附态 As 分别占 16.40%和 23.58%,这两部分 As 的环境风险最大.非专性吸附态 As 和专性吸附态 As 由于其流动性高而被视为有效态 As^[21],稳定化过程中应重点关注这一组分.无定形铁铝氧化物结合态 As、晶质铁铝氧化物结合态 As 和残渣态 As 占比分别达到 29.48%、16.41%和 14.13%,这 3 种形态的 As 较为稳定,在弱酸性条件下难以释放.

表 3 原始砷钙渣的 As 形态分布
Table 3 As species distributions of ACR

As 形态 As species	As 含量 As content/(mg·kg ⁻¹)	百分比 Percent/%
非专性吸附态(F1)	7744	16.40
专性吸附态(F2)	11134	23.58
无定形铁铝氧化物结合态(F3)	13915	29.48
晶质铁铝氧化物结合态(F4)	7745	16.41
残渣态(F5)	6670	14.13
总量	47208	100.00

砷钙渣中含有大量的 Ca-As 化合物,而 Ca-As 化合物会随着 pH 降低而溶解^[11].砷钙渣水浸 pH 值为 12.50,在这种强碱性环境下,随着硫酸的加入使得砷钙渣发生了剧烈的物理和化学反应,导致 As 的浸出率增加.图 1 为浸取剂 pH 对砷钙渣 As 浸出浓度的影响.在广泛的 pH 范围内,随着 pH 的降低,As 浸出浓度逐渐增加.pH 对砷钙渣的浸出性能影响很大,尤其是 pH=8.69—7.13 这个区间,As 浸出浓度从 817.35 mg·L⁻¹急剧升高至 2464.5 mg·L⁻¹.基于王水消解法测得的总 As 含量(50939 mg·kg⁻¹)计算可知,当 pH 值从 8.69 降至 7.13,砷钙渣中 As 的浸出率从 16%升高到 48.4%.含砷固废中有效态 As 从固相到液相的释放过程是稳定化处理的关键.本研究引入硫酸辅助铁盐类复合稳定剂处理砷钙渣,以期强化稳定化效果.结合表 3 中 As 形态分布结果,有效态 As(专性吸附态 As 与非专性吸附态 As)占比为 39.98%与 pH=7.66 下 As 的浸出率(37.70%)相当.同时,《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598—2019)规定危险废物处理后的水浸出液 pH=7.0—12.0.因此,稳定化过程为了最大限度地稳定有效态 As,砷钙渣的反应 pH 值应控制在 7.0—7.66 这个区间.

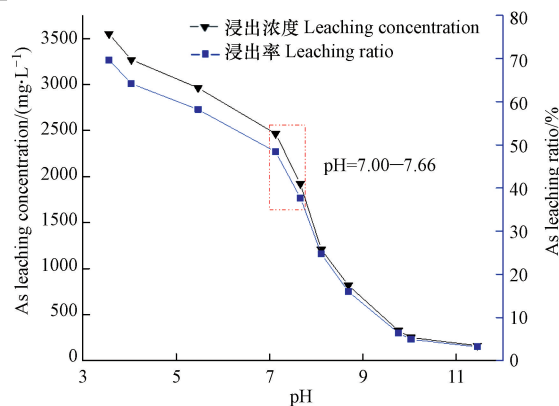


图 1 pH 对砷钙渣 As 浸出浓度的影响

Fig.1 Effect of pH on As leaching concentration of ACR

2.2 正交试验设计与结果

采用正交试验,考察铁盐类复合稳定剂用量(记为 A,%)、浓硫酸用量(记为 B,mL/100 g 渣)、水渣比(记为 C)等因素对砷钙渣稳定化处理后 As 浸出浓度的影响.正交实验结果见表 4.

表 4 正交试验结果

Table 4 Results of orthogonal tests

序号 Serial number	稳定剂用量 Stabilizer dosage/%	浓硫酸用量 H ₂ SO ₄ dosage/ (mL/100 g 渣)	水渣比 Water-to-slag ratio	养护 2 d 后 As 浸出浓度 As leaching concentration cured for 2 d/(mg·L ⁻¹)	水浸 pH pH of water leaching
1	20	4.0	2.5:10	5.12	7.74
2	20	4.5	3.0:10	3.22	7.93
3	20	5.0	3.5:10	2.45	7.92
4	25	4.0	3.0:10	2.45	8.17
5	25	4.5	3.5:10	2.54	8.06
6	25	5.0	2.5:10	2.05	7.49
7	30	4.0	3.5:10	1.05	7.63
8	30	4.5	2.5:10	1.50	7.84
9	30	5.0	3.0:10	0.52	7.16
K1	10.79	8.62	8.67		
K2	7.04	7.26	6.19		
K3	3.07	5.02	6.04		
R	2.57	1.20	0.88		

最优组合 A₃B₃C₃

从表 4 数据可知,各因素对稳定化渣样中 As 浸出浓度的影响大小的顺序为:A>B>C.通过正交实验确定的最佳因素水平分别为稳定剂用量 30%,浓硫酸用量 5.0 mL/100 g 渣和水渣比 3.5:10.从上表得知,养护 2 d 后,第 7 组和第 9 组的 As 浸出毒性结果低于《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598—2019)控制限值(1.2 mg·L⁻¹).将所有处理过的样品养护 2、7、15、30、60 d,并从 As 浸出长期稳定性角度评估复合稳定剂处理的有效性.图 2 为养护过程中监测的 As 浸出浓度.

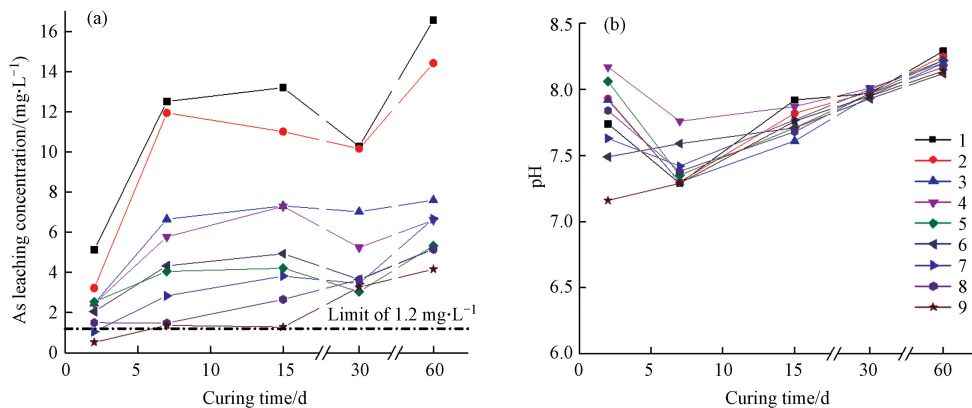


图 2 处理后砷钙渣的 As 浸出浓度和 pH 随养护时间的变化

(图例序号代表的实验条件见表 4)

Fig.2 Variations of As leaching concentration and pH as a function of curing time for treated ACR

(The experimental conditions represented by the legend serial number are shown in Table 4)

从图 2 结果可以看出,随着养护时间的延长,9 组稳定化处理渣的 As 浸出浓度及水浸出液 pH 均出现不同程度的反弹.在养护 60 d 后,所有处理样品 As 浸出浓度反弹到更高的值,高于 1.2 mg·L⁻¹ 的规定限值,主要原因在于硫酸和水用量不足,砷钙渣中有效态 As 的释放比例较低.随着时间的推移,其中的 As 缓慢持续地从砷钙渣内部进一步释放,导致浸出液中 As 浓度和 pH 值上升.

根据砷钙渣浸出特性结果,为保证有效态 As 的全部释放,同时确保稳定化渣样的水浸 $7.0 < \text{pH} < 12.0$,实验得到浓硫酸用量为 $6.0 \text{ mL}/100 \text{ g}$ 渣时,砷钙渣的反应 pH 值可控制在 $7.0\text{—}8.0$ 区间.水是铁盐类复合稳定剂中反应性矿物材料胶凝反应的促化剂,同时也是物料间物理、化学反应的重要介质.考虑到水渣比过大易导致固液分离,将水渣比设为 $4.5:10$.

2.3 铁盐类复合稳定剂用量对 As 浸出浓度的影响

在水渣比($4.5:10$)和浓硫酸用量($6.0 \text{ mL}/100 \text{ g}$ 渣)条件下,研究了铁盐类复合稳定剂用量对砷钙渣稳定化效果的影响,如图 3 所示.结果表明,As 的浸出浓度随铁盐类复合稳定剂用量的增加而显著降低(图 3a).随着养护时间的延长,处理后样品的 As 浸出浓度回升至较高的值,而 15 d 后其变化很小.当稳定剂用量为 15%时,养护 15 d 后 As 的浸出浓度从 $1.75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 急剧增加到 $8.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而当稳定剂用量为 35%时,As 浸出浓度仅仅从 0.36 变为 $0.48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.当稳定剂用量为 30%—35%时,自然养护 30 d 后,As 的浸出浓度继续有所降低,低于标准要求限值 $1.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.随着药剂用量的增加,浸出液 pH 同样也随之降低(图 3b),这归因于铁盐药剂本身固有的 pH 调节能力.但随着养护时间的进行,不同药剂剂量处理渣样的 pH 值逐渐趋近,这与正交实验的结果一致,且在 pH($7.0\text{—}8.5$) 区间范围内变化.

当养护至 180 d 时,所有渣样的 As 浸出浓度均有不同程度的反弹.经 30%和 35%药剂剂量处理的渣样,其 As 浸出浓度分别自 30 d 时的 $1.16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $1.18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.从反弹程度看,高药剂剂量稳定化处理渣具有良好的长期稳定性.而从图 3b 可以看到,浸出液 pH 值均有所下降,这可能是因为稳定化处理渣长期与空气接触而碳酸化导致.

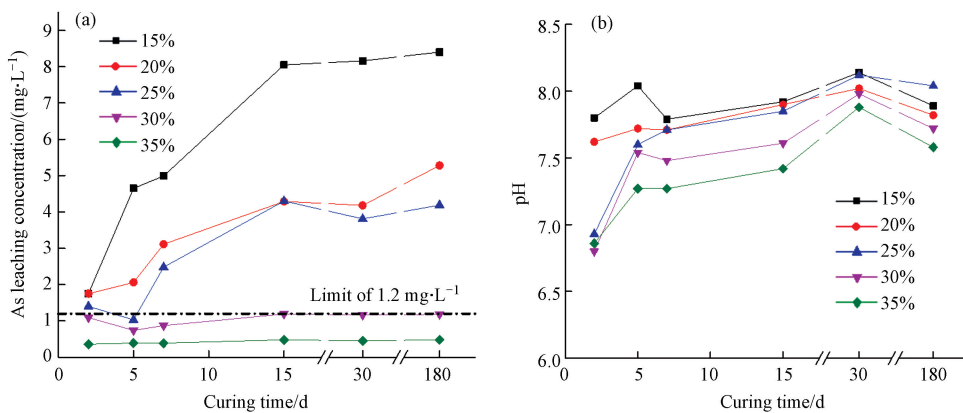


图 3 不同养护时间下 As 浸出浓度及浸出液 pH 的变化

Fig.3 Variations of As leaching concentration and pH of the leachate as a function of curing time

同时采用 TCLP 测试用于原始砷钙渣和 30%、35% 药剂剂量处理渣的毒性浸出,结果如表 5 所示.由于两种浸出方法浸提剂的差异,其 As 浸出浓度也有很大不同.TCLP 法浸提剂的低 pH 值(2.88 ± 0.05)使得砷钙渣中 As 浸出浓度为 $712.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,经 30%和 35% 药剂剂量处理的渣样养护 30 d 后,TCLP 法 As 浸出浓度分别 $4.37 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,小于 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,同样满足美国《Land Disposal Restrictions》控制限值要求.

表 5 TCLP 和硫酸硝酸法提取的 As 浸出浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 5 As leaching concentration extracted by TCLP and sulfuric acid-nitric acid method($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

浸出方法 Leaching method	渣样 Samples			As 浸出限值 Leaching limit values of As	标准/规定 Standards/Regulations
	砷钙渣 ACR	30% 药剂剂量处理渣 Treated ACR with 30% dosages	35% 药剂剂量处理渣 Treated ACR with 35% dosages		
TCLP	712.4	4.37	3.30	5	Land Disposal Restrictions (Code of Federal Regulations Title 40 Part 268)
硫酸硝酸法	163.5	1.16	0.45	1.2	《危险废物填埋污染控制标准》 (GB 18598—2019)

2.4 复合稳定剂应用效果研究

传统的含砷固废稳定化处理技术为钙盐+水泥协同处置,其药剂使用量较大,处理效果长期稳定性欠佳.表 6 为传统稳定剂和复合稳定剂对砷钙渣处理应用效果的比较.原始砷钙渣湿渣含水率 29.6%,密度约为 $1.62 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$,采用 45%传统稳定剂处理后的固化体密度约为 $1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$,稳定化渣增重比 1.32,增容比为 1.52,单位处理成本约为 $1200 \text{ 元}\cdot\text{t}^{-1}$;采用 30%—35%复合稳定剂处理后的固化体密度约为 $1.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$,稳定化渣增重比在 1.31—1.34 区间变化,增容比为 1.12—1.15 之间,单位处理成本约为 $1000 \text{ 元}\cdot\text{t}^{-1}$.相比传统工艺,其增容比显著减小,大大降低含砷固废的处理成本,适用于此类难处理强碱性含砷固废的无害化处置.

表 6 稳定化处理渣增重增容比及单位处理成本

Table 6 Weight gain ratio and capacity increase ratio and unit processing cost of treated ACR

稳定化处理渣 Treated ACR	增重比 Weight gain ratio	增容比 Capacity increase ratio	单位处理成本 Unit processing cost/(元·t ⁻¹)
45%传统药剂量处理渣	1.32	1.52	1200
30%复合药剂量处理渣	1.31	1.12	1000
35%复合药剂量处理渣	1.34	1.15	

2.5 铁盐类复合稳定剂对砷钙渣稳定化机理

图 4 为砷钙渣稳定化处理前后 As 的形态分布对比.从图 4 可知,经 30%复合稳定剂处理后,非专性吸附态 As 占比从 16.40%降至 0.22%,当药剂量增加至 35%时,进一步降至 0.07%.原始砷钙渣中有效态 As 经铁盐类复合稳定剂处理后大大降低,大部分都转化为无定形铁铝氧化物结合态 As,其占比增至 60%以上.显然,有效态 As 向无定形铁铝氧化物结合态 As 的转化是 As 稳定的关键途径,其中无定形铁铝氧化物结合态 As 从 29.48%增加至 63.34%和 61.14%.稳定化处理后砷钙渣 As 浸出毒性与非专性吸附态 As 释放量变化保持一致,即可浸出的 As 主要是非专性吸附态 As,非专性吸附态 As 的含量可以直接表明稳定化处理有效性.由于非专性吸附态 As 和专性吸附态 As 易受 pH 等影响而相互转化,且两者均易于释放,因此,降低有效态 As 占比是稳定化处理的关键.

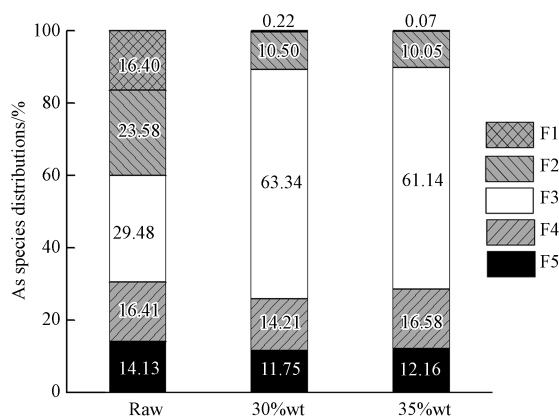


图 4 砷钙渣稳定化处理前后 As 的形态分布对比

(F1:非专性吸附态,F2:专性吸附态,F3:无定形铁铝氧化物结合态,F4:晶质铁铝氧化物结合态,F5:残渣态)

Fig.4 Comparison of As species distributions in the raw and treated ACR

(F1: non-specifically sorbed; F2: specifically sorbed; F3: amorphous Fe/Al hydroxides; F4: crystalline Fe/Al hydroxides; F5: residual phase)

图 5 为砷钙渣稳定化处理前后 XRD 检测结果.由图 5a 可以看出,砷钙渣中主要以 $\text{CaSO}_3\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Hannebachite) 存在,同时检测到少量 CaCO_3 (Calcite),未检测到其他含砷矿物相.结合表 2 的化学元素组成,可以确定砷主要以无定形砷酸钙化合物存在.经 35%复合稳定剂处理且养护 30 d 后,检测到新的矿物相 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum)、 $\text{CaHAsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Pharmacolite)、 $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ (Calcium silicate hydrate)、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Portlandite) 和铁氧化物/氢氧化物 (Iron oxides/hydroxides),同时发现 $\text{CaSO}_3\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

的峰减弱。

在稳定化处理过程中,硫酸的加入通过降低 pH 值促进 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 氧化为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[26]. 与无砷石膏(图 5c)相比,处理渣中石膏的最强衍射峰由 2θ 约 12° 位移至约 21° 处,说明在 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 向 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的转变过程中,部分砷酸盐掺入石膏结构中,而这个过程同样生成了新的含砷矿物 $\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

与原始砷钙渣相比,处理渣样在 2θ 28° — 30° 处出现了微弱的驼峰.显然,这表明铁盐类复合稳定剂中的反应性矿物材料参与了反应,并生成了水化硅酸钙(CSH).而 C—S—H 凝胶形成的固化基质可以通过物理封装,大大降低 As 的浸出. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的生成可以解释随着养护时间的进行,处理渣样的水浸 pH 值逐渐升高.铁氧化物/氢氧化物会与 As 发生强烈的吸附/共沉淀,从而减轻了 As 在环境中的迁移.这进一步证明了渣样中有效态 As 向无定形铁铝氧化物结合态 As 的转变是 As 稳定化的重要原因.

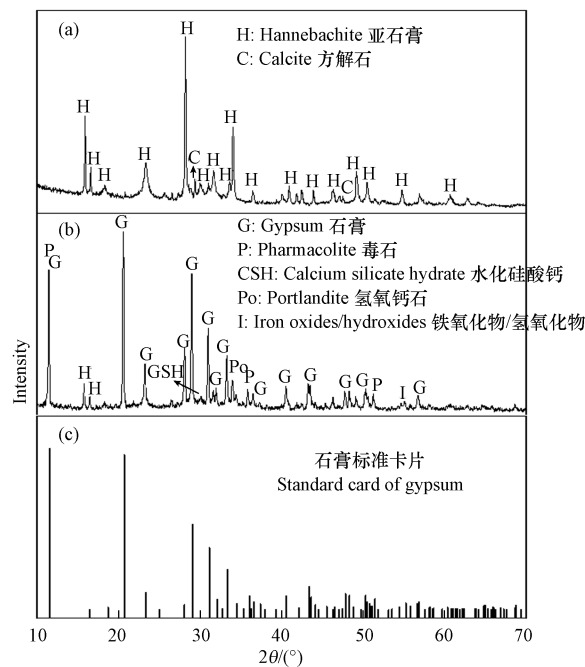


图 5 原始砷钙渣(a)、35%药剂量处理后砷钙渣(b)和石膏(c)的 XRD 图谱对比

Fig.5 Comparison of XRD patterns of the raw (a), treated ACR by 35% dosage (b) and gypsum (c)

图 6 为 35%复合稳定剂处理砷钙渣(养护 30 d)前后颗粒表面变化情况.由图 6a 可知,原始砷钙渣呈疏散的球状颗粒态,这种松散的结构也增强了 As 的环境活性;与图 6a 相比,砷钙渣经 35%药剂稳定化处理,表面变得光滑致密,整体上呈块状、棒状结构,并伴随有凝胶状物质覆盖在表层.因此,从结构和形貌看,稳定化过程有利于砷钙渣的稳定.

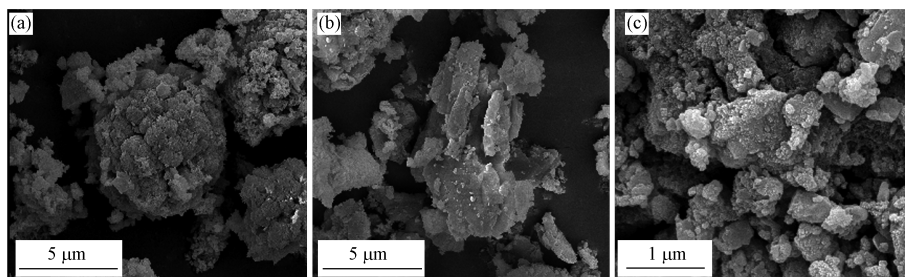


图 6 原始砷钙渣(a)和 35%药剂量处理后砷钙渣(b,c)的 SEM 图谱对比

Fig.6 Comparison of SEM images of the raw (a) and treated ACR (b,c) by 35% dosage

综上所述,铁盐类复合稳定剂对砷钙渣中 As 的稳定化作用机理主要归于非专性吸附态 As 和专性

吸附态 As 向无定形铁铝氧化物结合态 As 转变;无定形磷酸钙化合物向晶质磷酸钙化合物转变,且 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 向 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的转变过程中,部分磷酸盐掺入石膏结构中,进一步减少了磷酸盐的释放;同时,根据颗粒表面形貌变化,改性后的反应性矿物材料生成的 CSH 凝胶通过物理包封,进一步有效降低砷钙渣中 As 的迁移能力。

3 结论(Conclusion)

(1) 铁盐类复合稳定剂、辅助药剂浓硫酸用量和水渣比都是影响稳定化效果的重要参数。在 30% 药剂用量,浓硫酸用量 6.0 mL/100 g 渣和水渣比 4.5:10 条件下,养护时间 180 d 内,处理后砷钙渣 As 浸出浓度降至 $1.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,水浸 pH=7.72,达到《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598—2019)要求。

(2) 铁盐类复合稳定剂通过化学稳定化+胶凝固化方式实现砷钙渣中 As 的稳定化。砷钙渣经铁盐类复合稳定剂处理后增重比为 1.31—1.34,增容比为 1.12—1.15,单位处理成本为 1000 元 $\cdot \text{t}^{-1}$,有效地控制了后续填埋处置的成本,在高砷固体废物的无害化处置方面具有极高的推广价值。

(3) 铁盐类复合稳定剂对砷钙渣中 As 的稳定化作用机理主要归因于非专性吸附态 As 和专性吸附态 As 向无定形铁铝氧化物结合态 As 转变,而稳定磷酸钙化合物的生成与石膏结构中磷酸盐的掺入,进一步减少了磷酸盐的释放;同时,改性后的反应性矿物材料通过胶凝固化作用,进一步降低砷钙渣中 As 的迁移能力。

参考文献(References)

- [1] ZHANG D N, YUAN Z D, WANG S F, et al. Incorporation of arsenic into gypsum: Relevant to arsenic removal and immobilization process in hydrometallurgical industry[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300:272-280.
- [2] NAZARI A M, RADZINSKI R, GHAHREMAN A. Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 174:258-281.
- [3] FUJITA T, TAGUCHI R, ABUMIYA M, et al. Effect of pH on atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous ions: Physical properties and stability of the scorodite[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 96(3):189-198.
- [4] PENG B, LEI J, MIN X B, et al. Physicochemical properties of arsenic-bearing lime-ferrate sludge and its leaching behaviors[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(5):1188-1198.
- [5] LEI J, PENG B, LIANG Y J, et al. Effects of anions on calcium arsenate crystalline structure and arsenic stability[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 177:123-131.
- [6] RIVEROS P A, DUTRIZAC J E, SPENCER P. Arsenic disposal practices in the metallurgical industry[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2001, 40(4):395-420.
- [7] ZHANG D N, WANG S F, WANG Y, et al. The long-term stability of calcium arsenates: Implications for phase transformation and arsenic mobilization[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 84(10):29-41.
- [8] MARTÍNEZ-VILLEGAS N, BRIONES-GALLARDO R, RAMOS-LEAL J A, et al. Arsenic mobility controlled by solid calcium arsenates: A case study in Mexico showcasing a potentially widespread environmental problem[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 176(5):114-122.
- [9] YOON I H, MOON D H, KIM K W, et al. Mechanism for the stabilization/solidification of arsenic-contaminated soils with Portland cement and cement kiln dust[J]. *Journal of Environmental Management*, 2010, 91(11):2322-2328.
- [10] 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稳定化处理[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(2):625-629.
ZHANG S Y, TONG H X, XU S Q, et al. Oxidation/stabilization of high concentration arsenic containing sludge using calcium hypochlorite and calcium oxide[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(2):625-629 (in Chinese).
- [11] WANG X, ZHANG H, WANG L L, et al. Transformation of arsenic during realgar tailings stabilization using ferrous sulfate in a pilot-scale treatment[J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 668:32-39.
- [12] CLANCY T M, SNYDER K V, REDDY R, et al. Evaluating the cement stabilization of arsenic-bearing iron wastes from drinking water treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300:522-529.
- [13] 罗中秋, 周新涛, 贾庆明, 等. 磷渣基地聚物材料固化砷钙渣的机理[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(5):699-704.
LUO Z Q, ZHOU X T, JIA Q M, et al. Solidification/immobilization of calcium arsenate waste using phosphorous slag based geopolymers[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 43(5):699-704 (in Chinese).
- [14] 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.
- [15] LI Y, TANG J X, ZHANG T, et al. Study on chemical stabilization in arsenic contaminated soil: A review[J]. *Applied Mechanics &*

- Materials, 2013, 295-298;1089-1092.
- [16] SEIDEL H, GOERSCH K, AMSTAETTER K, et al. Immobilization of arsenic in a tailings material by ferrous iron treatment[J]. Water Research, 2005, 39(17):4073-4082.
- [17] LEI J, PENG B, MIN X, et al. Modeling and optimization of lime-based stabilization in high alkaline arsenic-bearing sludges with a central composite design[J]. Journal of Environmental Science and Health, 2017, 52(5):449-458.
- [18] FEI J C, MA J J, YANG J Q, et al. Effect of simulated acid rain on stability of arsenic calcium residue in residue field[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2019, 42(3):769-780.
- [19] MIRETZKY P, CIRELLI A F. Remediation of Arsenic-Contaminated Soils by Iron Amendments: A Review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2010, 40(2):93-115.
- [20] WANG X, DING J Q, WANG L L, et al. Stabilization treatment of arsenic-alkali residue (AAR): Effect of the coexisting soluble carbonate on arsenic stabilization[J]. Environment International, 2020, 135:105406.
- [21] HU L F, FENG H J, WU Y Y, et al. A comparative study on stabilization of available As in highly contaminated hazardous solid waste[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(1-3):194-201.
- [22] GB 18598—2019, 危险废物填埋污染控制标准[S].
GB 18598—2019, Standard for pollution control on the hazardous waste landfill[S] (in Chinese).
- [23] HJ 1090—2020, 砷渣稳定化处置工程技术规范[S].
HJ 1090—2020, Technical specifications for arsenic-containing solid waste stabilization[S] (in Chinese).
- [24] 罗道成. 用氯化亚铁稳定化处理含砷废渣的试验研究[J]. 矿业工程研究, 2015, 30(4):68-74.
LUO D C. Experimental study on stabilization treatment of waste residue containing arsenic with ferrous chloride[J]. Mineral Engineering Research, 2015, 30(4):68-74 (in Chinese).
- [25] 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.
- [26] GRAVES D, SMITH J J, CHEN L X, et al. Biogeochemical oxidation of calcium sulfite hemihydrate to gypsum in flue gas desulfurization byproduct using sulfur-oxidizing bacteria[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 201:357-365.