

用氯化亚铁稳定化处理含砷废渣的试验研究

罗道成

(湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201; 湖南科技大学 煤炭资源清洁利用与矿山环境保护湖南省重点实验室, 湖南 湘潭 411201)

摘要:通过“硫酸-硝酸法”浸出实验,以砷的浸出浓度为控制指标,用 FeCl_2 为稳定剂,对含砷废渣进行了稳定化处理研究.考察了 Fe/As 摩尔比、pH值、废渣粒度、浸出温度和稳定处理时间对砷浸出浓度的影响,通过对比稳定化处理前后砷的形态变化,探讨砷的迁移转化规律.结果表明,砷的浸出浓度随 FeCl_2 投加量增加而降低,当 Fe/As 摩尔比 ≥ 1.0 , $\text{pH} = 6.5 \sim 7.5$ 时,常温下稳定化处理时间 $\geq 60 \text{ min}$,砷浸出浓度低于 2.5 mg/L 且基本保持稳定,达到“危险废物填埋污染控制标准”的入场要求;随着浸出温度的升高,砷的浸出浓度略有升高;含砷废渣经稳定化处理后,砷从生物有效性和毒性大的形态逐渐转化为毒性小、稳定性高的形态,但废渣的矿物组成和化学组成不同,砷形态的迁移转化也略有不同.

关键词:砷;氯化亚铁;稳定化处理;浸出浓度;重金属形态

中图分类号:X756 文献标志码:A 文章编号:1672-9102(2015)04-0068-07

Experimental study on stabilization treatment of waste residue containing arsenic with ferrous chloride

LUO Daocheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;
Hunan Provincial Key Laboratory of Coal Resources Clean-utilization and Mine Environment Protection,
Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: Through “sulphuric acid – nitric acid” leaching test, using arsenic leaching concentration as the control indicator, stabilization treatment of waste residue containing arsenic using ferrous chloride as stabilization agent is studied. Effects of parameters such as Fe/As molar ratios, pH value, particle size of the waste residue, leaching temperature and treatment time on arsenic leaching concentration are investigated. Migration and transformation of arsenic are discussed by comparing the change of arsenic form before and after stabilizing. Results show that the arsenic leaching concentration might decrease with an increase in FeCl_2 dosage. When the molar ratio of $\text{Fe}/\text{As} \geq 1.0$, $\text{pH} = 6.5 \sim 7.5$, and stabilization treatment time $\geq 60 \text{ mins}$ in room temperature, the arsenic leaching concentration is lower than 2.5 mg/L and basically remained stable, meeting with the admission requirements of “standard for pollution control on the security landfill site for hazardous wastes”. With the increase of leaching temperature, the arsenic leaching concentration could as well climb slightly. After stabilizing treatment of the waste residue containing arsenic, chemical forms of arsenic might be changed, and biological effectiveness and toxicity of arsenic could be changed gradually into small toxicity and high stability. But mineral composition and chemical composition of the waste residue are different, and the migration and transformation of arsenic form is also slightly different.

Key words: arsenic; ferrous chloride; stabilization treatment; leaching concentration; chemical speciation of heavy metals

随着采矿和冶炼业的快速发展,生产过程中产生大量的尾矿、废渣.而部分矿产开发过程中由于选矿、冶炼工艺水平落后,及个别矿区缺乏完备的环保处理设备,人们随意将这些重金属含量很高的废弃物露天堆放,不仅占用大量土地,而且长期风化腐蚀,并随着降雨、淋洗、酸化等作用,溶出的重金属离子向周围地区扩散而导致重金属污染问题^[1,2].

重金属污染具有隐蔽性、持久性、累积性等特点,且不能被生物降解,危害严重.砷(As)是一种剧毒、致癌的化学元素,在全世界范围内,砷污染是一个十分严重的问题.我国砷矿资源储量丰富,其中云南、广西、湖南砷储量合计占全国2/3^[3,4].砷矿资源开发所造成的土壤污染量大,但与一般土壤污染有一定的区别^[5],且砷用途局限、回收技术落后、经济效益差,因此研究矿区含砷废渣的治理技术及土壤修复技术十分必要和紧迫.砷的性质与其他重金属存在差异,因此,传统的排土填埋法、淋滤、电动修复、植物修复、微生物修复等物理、化学或者生物方法^[6-10]受到了不同程度的限制.国内外在处理污染场地修复及固体废弃物填埋预处理问题时,稳定化处理技术因具有快速、有效、经济等优点,被广泛应用^[11].但常规的水泥、石灰稳定化处理存在增容比过大、固相长期稳定性及强度等不可预见的影响.针对这些问题,国际上提出大力发展提高重金属稳定性、降低浸出率和增容比的经济、高效的药剂稳定化处理技术.药剂稳定化处理主要是利用化学添加剂等技术手段,改变废物中有毒有害组分的赋存状态或者化学组成形式,以降低毒性、溶解性和迁移性的过程^[12].药剂稳定化处理能在确保减容和无害化的同时,可提高危险废物处理系统的整体效果和经济效益.

本研究以湖南湘西某废弃砷矿区的废渣为原料,先对不同废渣堆存点进行采样分析,然后采用BCR法^[13]对矿区废渣中砷进行形态分析,再通过使用不同的提取剂提取砷的弱酸溶解态、可还原态、可氧化态和残渣态等4种存在形态,并比较添加稳定剂进行稳定化处理后砷的4种存在形态的变化,探讨稳定剂对矿区废渣中砷迁移规律的影响.本实验采用异位稳定化方法,在含砷废渣中按照Fe/As摩尔比分别添加不同的稳定药剂进行稳定化处理实验,筛选出实验用稳定剂.稳定化处理后的废渣分别测其pH值、砷存在形态和国标“硫酸-硝酸法”^[14]砷浸出量的变化评价稳定化处理效果.考察了Fe/As摩尔比、pH值、废渣粒度、浸出温度及处理时间等主要因素对砷浸出浓度的影响,探讨适宜的处理工艺条件,以期含砷废渣的治理提供一定的理论依据.

1 实验部分

1.1 试验废渣

选择来自湖南湘西某废弃砷矿区2种含砷废渣进行试验,一种来自该矿区1#堆存点的混合废渣,另一种来自该矿区2#堆存点的混合废渣,分别简称为A渣样和B渣样.将采集得到的矿区废渣样品保存于样品袋中(排出空气)迅速带回实验室后经自然风干,挑除杂物,用粉碎机进行破碎,分别通过不同目数的分样筛,并充分混匀,保存备用.废渣的理化性质见表1,表2,由表1,表2可知,A渣样和B渣样化学组成基本一致,但各化学元素含量稍有不同,其中A渣样As含量为41.7g/kg,矿物组成主要为氧化砷、雌黄和雄黄,As浸出浓度为64.9mg/L;B渣样As含量为16.8g/kg,矿物组成主要为氧化砷,As浸出浓度为29.6mg/L.

表1 渣样的XRF分析结果

渣样	O	Si	Ca	Al	Mg	As	C	Fe	K	S
A	47.34	14.98	8.10	6.53	5.86	4.17	3.68	3.34	3.11	1.46
B	49.49	17.37	6.64	8.13	3.80	1.68	3.25	4.22	3.69	0.56

表2 渣样的矿物成分分析结果及As的浸出浓度

渣样	性质	砷总量/%	氧化砷/%	雌黄+雄黄/%	毒砂/%	浸出浓度/(mg/L)
A	矿渣	4.17	1.95	1.810	0.180	64.9
B	渣土	1.68	1.63	0.029	0.016	29.6

1.2 实验方法

1.2.1 稳定化处理方法

称取10.00g废渣样,置于150mL烧杯中,根据试验废渣样中As的含量,按稳定剂中金属元素与废

渣中的 As 以不同摩尔比加入一定质量的稳定药剂,按照固液比 3 : 1 的比例加入一定体积的去离子水,然后用 1.0 mol/L H_2SO_4 溶液或 1.0 mol/L NaOH 溶液调节至实验方法确定的 pH 值,在磁力搅拌器上以 200 r/min 搅拌至实验方法确定的时间,使稳定药剂与废渣样充分混合并完全反应.将完全反应后的渣样取出,放入烘箱中在 60 °C 下烘干^[15].

1.2.2 浸提方法

1) 形态分析.采用欧共体标准物质局 1992 年提出的 BCR 三级四步提取法分析砷的重金属形态,该法是在 Tessier 顺序提取法基础上的改进,提取液中盐分较 Tessier 顺序提取法低,利于后续的测定,综合效果更好. BCR 法通过添加不同的浸提剂,分别提取弱酸溶解态、可还原态、可氧化态和残渣态 4 种形态.

2) 浸出液.采用国家“固体废物浸出毒性浸出方法—硫酸硝酸法(HJ/T 299—2007)”标准进行浸出实验,取稳定化处理实验后烘干的渣样,冷却后称其质量,按 10 : 1 的液固比将渣样与一定体积 pH = 3.20 ± 0.05 的浸提剂混合,在转速为 30 ± 2 r/min 的翻转式振荡装置下浸提 18 ± 2 h,然后离心过滤使固液分离,取滤液测定砷含量.

1.3 分析方法

废渣样 pH 值采用“土壤 pH 的测定(NY/T 1377—2007)”标准进行测定;总砷的测定采用国家“土壤中总砷的测定(GB/T 22105—2008)”标准中的原子荧光光谱法测定. BCR 法连续浸提液和“硫酸—硝酸法”浸出液中 As 的浓度用“固体废物砷的测定—二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(GB/T15555.3—1995)”测定.

2 结果与讨论

2.1 稳定剂筛选

从药剂投加方式对砷浸出浓度的影响实验结果可知,将药剂与废渣样充分混合后按一定固液比加入去离子水或者将药剂溶解成液体加入到废渣样中充分搅拌均匀 2 种药剂投加方式,对稳定化处理后废渣砷浸出浓度影响不大,所以选用前种药剂投加方式进行实验.称取每份质量为 10.00 g 的 7 份废渣样,分别置于 7 个 150 mL 烧杯中,编号为①,②,③,④,⑤,⑥,⑦.按稳定剂中金属元素与废渣中砷的摩尔比为 1.0,分别加入稳定剂 $FeCl_2$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $MgCl_2$ 进行稳定化处理实验,按固液比 3 : 1 加入去离子水,搅拌均匀,处理 24 h 后置于恒温干燥箱中烘干.将烘干的处理后的渣样研磨,参照“硫酸—硝酸法”进行浸出实验,测定浸出液中砷的浓度,结果如图 1 所示.

从图 1 可以看出铁盐、铝盐很大程度上降低渣样 As 的浸出浓度,对砷有较好的稳定效果,铁盐稳定效果较铝盐好.稳定化处理后, B 渣样砷浸出浓度比 A 渣样低,可能是由于不同渣样矿物组成成分不同,稳定机理也不尽相同.三价铁盐比二价铁盐稳定效果好一些,但三价铁盐酸化程度高,考虑含砷废渣安全填埋的实际操作,污染物入场 pH 值不高于 7.0,本研究主要考虑用二价铁盐作为稳定剂进行研究.国内外以二价铁盐为稳定剂治理重金属污染土壤的研究甚少,用 $FeCl_2$ 稳定处理含砷废渣更是鲜有报道,所以实验选用 $FeCl_2$ 作为稳定剂进行下一步研究.

2.2 Fe/As 摩尔比对 As 浸出浓度的影响

$FeCl_2$ 溶于水呈酸性溶液,以 $FeCl_2$ 为稳定剂进行稳定化处理实验时,引起整个反应体系 pH 值下降, pH 值随 Fe/As 摩尔比的变化如图 2 所示.由图 2 可知, A 渣样的 pH 值下降比 B 渣样幅度大,可能是因为 A 渣样 As 含量比 B 渣样矿渣 As 含量多,按照 Fe/As 摩尔比添加 $FeCl_2$,相应的 $FeCl_2$ 添加量 A 渣样比 B 渣样多,因此 A 渣样 pH 值下降更快,但 2 个渣样 pH 值的整体下降趋势相近.

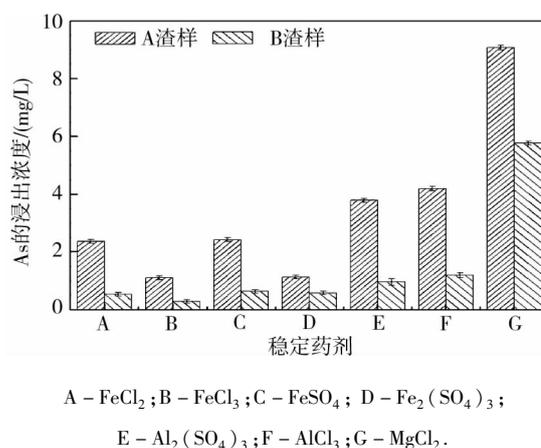


图 1 不同稳定剂对 As 浸出浓度的影响

以 A 渣样为实验渣样,称取每份质量为 10.00 g 的 8 份砷渣,分别置于 8 个 150 mL 烧杯中.以 Fe/As 摩尔比分别为 0.10,0.25,0.50,1.0,1.5,2.0,3.0,4.0,加入不同质量的 FeCl_2 药剂,按固液比 3 : 1 加入去离子水,迅速调节到实验确定的 4 个 pH 值范围,在磁力搅拌器上搅拌均匀,稳定化 24 h 后烘干,通过“硫酸-硝酸”法浸出,As 的浸出浓度随 Fe/As 摩尔比的变化关系如图 3 所示.

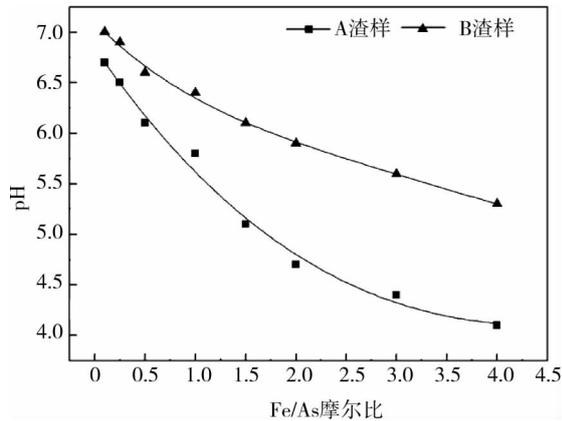


图2 Fe/As 摩尔比对 pH 值的影响

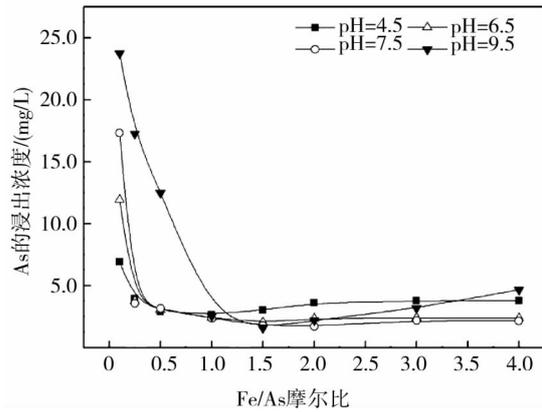


图3 Fe/As 摩尔比对 As 浸出浓度的影响

由图 3 可以看出,在 $\text{pH} < 7.5$ 的条件下,随着 Fe/As 摩尔比增加,废渣中 As 的浸出浓度逐渐降低,稳定效果越好; $\text{pH} > 7.5$ 时,当 Fe/As 摩尔比 < 1.5 ,废渣中 As 的浸出浓度逐渐降低,当 Fe/As 摩尔比 ≥ 1.5 ,废渣中 As 的浸出浓度逐渐升高.当 Fe/As 摩尔比 < 1.0 时,As 的浸出浓度较高,稳定化处理效果较差,投加 FeCl_2 的量太少,废渣中的 As 没有完全反应生成砷酸铁,废渣中的 As 多数以氧化砷、雌黄或者雄黄形式存在.当 Fe/As 摩尔比 > 3.0 时,随着 Fe/As 摩尔比的增加,As 的浸出浓度几乎没有变化,As 与 $\text{Fe}(\text{II})$ 反应形成稳定的化合物趋于平衡.

当 Fe/As 摩尔比 < 0.5 时,酸性条件下 As 的浸出浓度比在中性条件下低;Fe/As 摩尔比 > 1.0 ,中性条件下 As 的浸出浓度比在酸性条件下低.

2.3 溶液 pH 值对 As 浸出浓度的影响

通过 Fe/As 摩尔比实验结果可以看出,当 Fe/As 摩尔比 ≥ 1.0 时, FeCl_2 对废渣中 As 的稳定效果较好,As 的浸出浓度达到安全填埋场入场要求.因此在 Fe/As 摩尔比为 1.0 的条件下,按固液比 3 : 1 加入去离子水,分别用 1.0 mol/L H_2SO_4 溶液或 1.0 mol/L NaOH 溶液调节整个反应体系 pH 值为 1.0,3.0,4.0,5.0,6.0,7.0,8.0,9.0,10.0,11.0,搅拌均匀稳定化处理 24 h 后烘干,通过“硫酸-硝酸”法浸出,As 的浸出浓度随 pH 值的变化关系见图 4.

由图 4 可以看出,当 $\text{pH} \leq 7.5$ 时,As 浸出浓度随 pH 的升高缓慢降低;当 $\text{pH} > 7.5$ 时,As 浸出浓度随 pH 增大迅速升高.而且在 $\text{pH} \leq 7.5$ 时,废渣呈棕黄色,硬度较大,难碾碎;随着 pH 值的增大,废渣的颜色逐渐变深,最终变成墨黑色,硬度较小,易碾碎.

稳定化处理过程在 pH 6.5 ~ 7.5 范围内,处理后废渣中 As 的浸出浓度较低,废渣中砷的稳定性较好,因为在 pH 6.5 ~ 7.5 范围内,铁对砷的吸附结合能力最强.当 $\text{pH} > 8.0$ 时,处理后废渣中 As 的浸出浓度升高,这是因为铁砷共沉淀物中存在无定形态的 $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和吸附态的 As,而无定形态 $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中的 As 和吸附态的 As,在较高的 pH 值下均不稳定, $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 随 pH 值升高而分解使 As 重新释放到溶液中,同样吸附的 As 随 pH 值升高而被解吸下来^[16].

2.4 处理时间对 As 浸出浓度的影响

在 Fe/As 摩尔比为 1.0, $\text{pH} = 6.5 \sim 7.5$ 的条件下,按固液比 3 : 1 加入去离子水搅拌均匀,对废渣进行稳定化处理,分别稳定化处理 10,20,30,40,50,60,120,180,300,600,1 080,1 440 min,取出渣样,放入烘箱烘干后,再加入硫酸-硝酸浸提剂,25 °C 下振荡 18 h 后取浸提液,考察稳定化处理时间对 As 浸出浓度的影响,结果如图 5 所示.

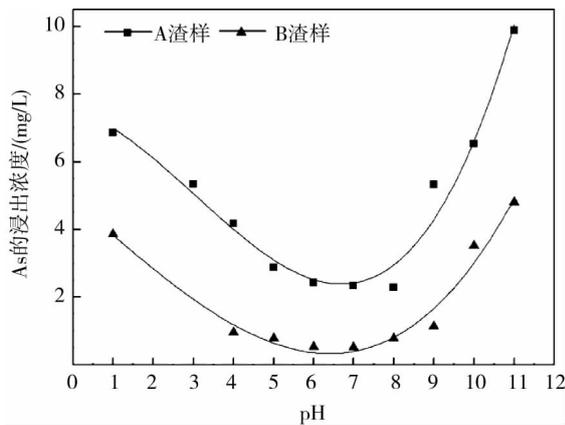


图4 pH 值对 As 浸出浓度的影响

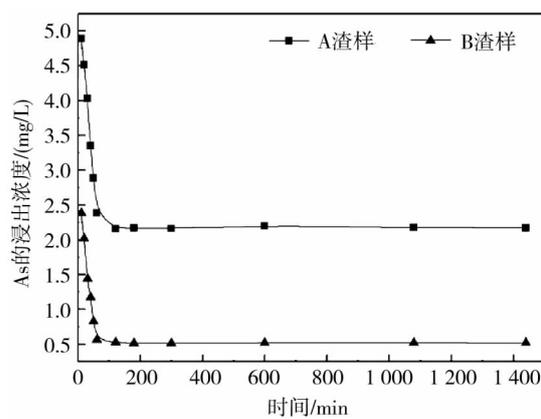


图5 处理时间对 As 浸出浓度的影响

由图 5 可知, FeCl_2 对废渣中砷的稳定效果较好. 稳定化处理 60 min 后, As 的浸出浓度达到一定程度后, 随时间几乎没有变化, 说明稳定化处理时间 ≥ 60 min, 废渣中的 As 与 FeCl_2 药剂反应充分, 生成稳定的 $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 速度较快, 且生成的 $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 较稳定, 可长期保存.

2.5 废渣粒度对 As 浸出浓度的影响

对废渣 A 渣样和 B 渣样进行了能谱分析, 其分析结果如图 6 所示.

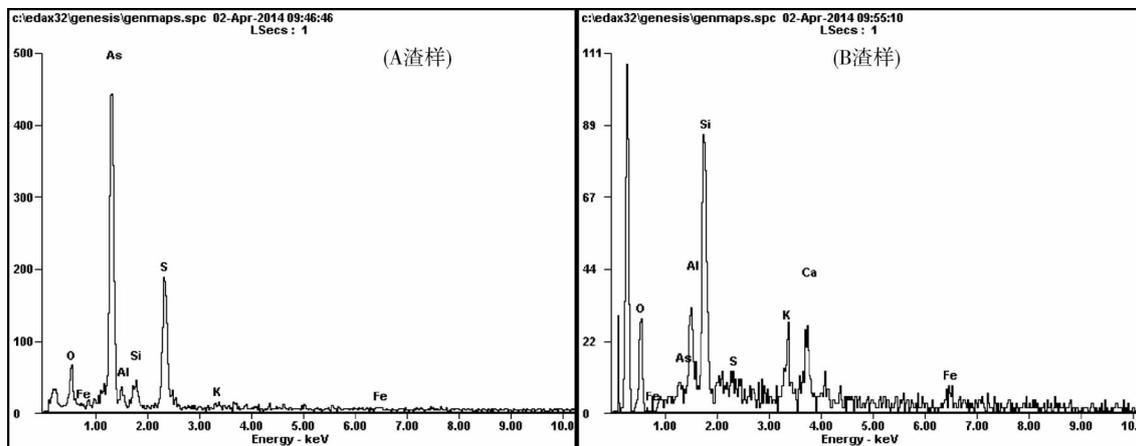


图6 A 渣样、B 渣样能谱分析结果

从图 6 可知, A 渣样主要是采矿废石及尾矿, 呈银灰色, 表面没有土壤覆盖; B 渣样主要是采矿废石, 表面覆盖了一层土壤, 采集的到的样品为渣土混合物, 成灰黄色. 同时通过表面电镜扫描和能谱分析结果可知, 废渣粒度大小分布极度不均, 且不同粒度砷含量不等, 差异较大. 颗粒较大的废渣砷含量较低, 成分较复杂, 主要为硅酸钙等; 颗粒较小的废渣砷含量较高, 成分较单一, 主要为雌黄、雄黄等. 砷含量高的颗粒分布较分散, 占的比例不大.

将废渣破碎, 用分样筛分样, 分别取过 1.70, 0.85, 0.38, 0.25, 0.18, 0.15 mm 筛的样品进行实验, 在 Fe/As 摩尔比为 1.0, $\text{pH} = 6.5 \sim 7.5$ 的条件下, 按固液比 3 : 1 加入去离子水搅拌均匀, 稳定化处理 60 min 后烘干, 通过硫酸-硝酸法浸出, 研究废渣粒度对 As 的浸出浓度的影响, 结果如表 3 所示. As 浸出浓度随着废渣粒径减小而增大, 废渣粒度越小, 砷浸出浓度越大, 可能是由于 As 含量高的颗粒主要集中在小

表3 废渣粒度对 As 浸出浓度的影响

渣样粒度/mm	B 渣样 As 的浸出浓度/(mg/L)	A 渣样 As 的浸出浓度/(mg/L)
1.7	0.253	1.14
0.85	0.251	1.15
0.38	0.249	1.13
0.25	0.255	1.37
0.18	0.504	1.89
0.15	0.907	2.78

颗粒,按一定的 Fe/As 摩尔比投加 FeCl_2 , Fe 的量不足以使砷形成稳定的化合物. 根据相关砷浸出浓度检测要求,本实验废渣经过筛分,1.70 mm 分样筛的筛上物经过磨碎后通过 1.70 mm 分样筛,与之前的筛下物充分混合后进行稳定化处理实验.

2.6 浸出温度对 As 浸出浓度的影响

砷酸铁渣经稳定化处理后在自然环境中存放,温度高低对砷的稳定性有影响. 当 Fe/As 摩尔比为 1.0, $\text{pH}=6.5\sim 7.5$ 时,在 20,25,30,35,40,45,50,60,70,80 $^{\circ}\text{C}$ 温度下,分别对废渣进行稳定化处理 60 min 后,通过“硫酸-硝酸”法浸出,As 的浸出浓度随温度的变化关系如图 7 所示. 由图 7 可知,当 Fe/As 摩尔比为 1.0, $\text{pH}=6.5\sim 7.5$ 时,废渣中 As 的浸出浓度随温度的升高而增大. 而废渣中的主要成分是砷酸铁,故经稳定化处理的废渣在外界温度升高时,废渣中的砷易随雨水溶出,因此应避免废渣的雨水淋蚀或增强废渣的防水性能^[17].

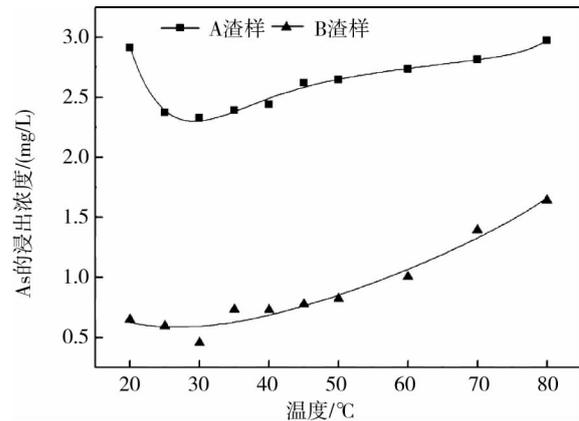


图7 浸出温度对 As 浸出浓度的影响

2.7 稳定化处理前后废渣中砷的形态变化

砷的不同形态表现出不同的生物毒性和环境行为. 环境中砷的污染程度及对生物危害的作用,与其不同的存在形态有关,它对生物活性及毒性的影响大小,决定于其中影响最大的某种形态的含量(或浓度),所以砷的形态变化分析是研究砷的迁移转化、生物效应的重要内容. A 渣样和 B 渣样稳定化处理前后砷的形态变化如表 4 所示.

表4 A 渣样和 B 渣样稳定化处理前后 As 的形态变化

渣样稳定前后 As 的形态	弱酸溶解态/%	还原态/%	氧化态/%	残渣态/%
A 渣样稳定前 As 的形态	20.01	3.04	32.45	44.50
A 渣样稳定后 As 的形态	1.59	1.52	22.71	74.18
B 渣样稳定前 As 的形态	6.10	3.46	6.18	84.26
B 渣样稳定后 As 的形态	0	1.65	7.71	90.64

从表 4 可以看出, A 渣样弱酸溶解态、还原态、氧化态和残渣态占的比重分别为 20.01% , 3.04% , 32.45% , 44.50% , 弱酸溶解态占的比重较大,在雨水淋蚀下,砷容易随雨水溶出,对环境影响大,生物毒性很强;氧化态的比例接近 1/3,在自然界的正常条件下容易释放,可以被生物直接利用,生物危害性极大. 在 Fe/As 摩尔比为 1.0, $\text{pH}=6.5\sim 7.5$ 条件下稳定化处理 60 min 后,弱酸溶解态大部分转化为残渣态,部分氧化态转化为残渣态,还原态也有小部分转化为残渣态. 对生物活性及毒性影响大的弱酸溶解态、还原态、氧化态砷的废渣经稳定化处理后,一定程度上转化为浸出率低且稳定的残渣态,以 FeCl_2 为稳定剂,对废渣砷的稳定效果较好.

B 渣样弱酸溶解态、还原态、氧化态和残渣态占的比重分别为 6.10% , 3.46% , 6.18% , 84.26% , 主要是残渣态. 经稳定化处理后,弱酸溶解态全部、还原态部分转化为氧化态和残渣态,进一步降低废渣的生物活性及毒性.

以 FeCl_2 为稳定剂分别处理 A 渣样和 B 渣样,对废渣中砷的稳定效果均较好,但从废渣稳定化处理前后砷形态的分析结果来看,不同的废渣砷形态的迁移转化不同,从而稳定机制也不同.

2.8 FeCl_2 对含砷废渣中砷的稳定机理探讨

以 FeCl_2 为稳定剂稳定化处理含 As 废渣,在 $\text{pH}=6.5\sim 7.5$ 时, Fe^{2+} 与 OH^- 反应开始生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与 As 的反应远没有 FeCl_2 与 As 的反应强,不足以使 As 以稳定的形式稳定下来,如果 Fe(II) 投加量不够,将没有足够的 Fe(II) 与废渣中的 As 反应生成 FeAsO_4 . 当 FeCl_2 的加入量达到 Fe/As 摩尔比 ≥ 1.0 , 在 $\text{pH}=6.5\sim 7.5$ 范围内,稳定化处理时间 ≥ 60 min,废渣中的 As 与 FeCl_2 药剂反应充分,生成稳定的 $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 速度较快,且生成的 $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 较稳定,可长期保存.

在 $\text{pH}=6.5\sim 7.5$ 范围内,当 Fe/As 摩尔比 ≥ 1.0 时,随着 Fe/As 摩尔比的增加,即便有部分 Fe(II) 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,仍有足够 Fe(II) 与 As 反应生成 FeAsO_4 ,而且 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 随着氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,As 吸附在水合氧化铁表面,形成含砷水铁矿,在很大程度上也降低了废渣中 As 的浸出浓度. 含砷水铁矿是一种亚稳

定化合物,在正常条件下,它最终会分解为可溶性砷、针铁矿($\alpha - \text{FeOOH}$)或赤铁矿($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$)。当溶液中 Fe^{3+} 浓度较高时,含砷水铁矿分解有利于形成针铁矿;而溶液中 Fe^{3+} 浓度较低时,含砷水铁矿分解则有利于形成赤铁矿。共存的氢氧化铁存在形式对于 FeAsO_4 在环境中的稳定性是非常重要的,相比较而言, FeAsO_4 在与非晶质 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ 共存的情况下,要比与针铁矿共存时稳定^[18]。Krause 认为,在一定条件下, Fe 与 As 反应会生成碱式磷酸铁(FeAsO_4) · $x\text{Fe}(\text{OH})_3$,当 $x > 1$ 即 $\text{Fe}/\text{As} > 2.0$ 时,形成的碱式磷酸铁很稳定,As 的浸出浓度不会有太大的变化^[19]。因此,以 FeCl_2 为稳定剂对含 As 废渣进行稳定化处理,当 Fe/As 摩尔比 ≥ 1.0 时,在 $\text{pH} = 6.5 \sim 7.5$ 范围内,稳定化处理时间 ≥ 60 min,处理后废渣中 As 的浸出浓度较低,As 的浸出浓度低于 2.5 mg/L ,废渣中 As 的稳定性较好。

3 结论

1) 含 As 废渣虽然多种多样,但它们的化学成分和矿物成分基本相同,而化学成分的含量略有不同,矿物成分的含量却明显不同。有些含 As 废渣的矿物成分主要为氧化砷、雌黄和雄黄,而有些含 As 废渣的矿物成分主要为氧化砷。对于不同矿物成分含量的含 As 废渣,以 FeCl_2 为稳定剂,对含 As 废渣进行稳定化处理后,废渣中 As 的浸出浓度均较低,废渣中 As 的稳定效果较好。

2) 根据“硫酸-硝酸”法浸出实验可知,废渣中 As 的浸出浓度主要与 FeCl_2 的加入量(即 Fe/As 摩尔比)、溶液 pH 值和废渣粒度有关,废渣中 As 的浸出浓度随稳定剂 FeCl_2 中 Fe 含量的增加而降低。当 Fe/As 摩尔比 ≥ 1.0 时,在 $\text{pH} = 6.5 \sim 7.5$ 范围内,As 的浸出浓度低于 2.5 mg/L ,且稳定化处理 60 min 后,废渣中 As 基本保持稳定。废渣中 As 含量分布不均,高 As 含量主要集中在细颗粒废渣,颗粒越细,As 浸出浓度越高。含 As 废渣稳定化处理也受到浸出温度的影响,随着浸出温度升高,As 的浸出浓度略有升高,As 的稳定性略有降低,在存放或者填埋过程中,须注意保温防水。

3) 添加稳定剂有利于 As 从生物有效性和毒性大的弱酸溶解态、氧化态、还原态转化为毒性低、稳定性强的残渣态,废渣的矿物组成不同,废渣中 As 的迁移转化机制略有不同。

参考文献:

- [1] 陈桥,胡克,王建国,等. 矿山土地污染危害及污染源探讨[J]. 国土资源科技管理,2004,21(4):50-53.
- [2] 王学刚,王光辉,刘金生. 矿区重金属污染土壤的修复技术研究现状[J]. 工业安全与环保,2010,36(4):29-31.
- [3] 魏梁鸿,周文琴. 砷矿资源开发与环境治理[J]. 湖南地质,1992,11(3):259-262.
- [4] 黎秋君,冯增赞,宁晓军,等. 广西矿区重金属污染研究现状与对策分析[J]. 工业安全与环保,2013,39(10):53-55.
- [5] 胡振琪,凌海明. 金属矿山污染土地修复技术及实例研究[J]. 金属矿山,2003(6):53-56.
- [6] Michael Komarek, Ales Vanek, Vojtech Ettler. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides - A review[J]. Environmental Pollution,2013,172(1):9-22.
- [7] Lim K T, Shukor M Y, Wasoh H. Physical, Chemical, and Biological Methods for the Removal of Arsenic Compounds[J]. Biomed Research International,2014(2):1-9.
- [8] Choi W H, Lee S R, Park J Y. Cement based solidification/stabilization of arsenic - contaminated mine tailings[J]. Waste Management,2009,29(5):1766-1771.
- [9] Juscimar S, Jaime M, Massimo G, et al. Effects of Competing Anions and Iron Bioreduction on Arsenic Desorption[J]. Water Air and Soil Pollution,2012,223(9):5707-5717.
- [10] 龙新宪,杨肖娥. 重金属污染土壤修复技术研究的现状与展望[J]. 应用生态学报,2002,13(6):757-762.
- [11] 郝汉舟,陈同斌,靳孟贵,等. 重金属污染土壤稳定/固化修复技术研究进展[J]. 应用生态学报,2011,22(3):816-824.
- [12] 杨远强,王翔,郭丽莉,等. 高浓度含砷污泥的药剂稳定化和水泥固化研究[J]. 环境科学与管理,2013,38(5):94-99.
- [13] 刘恩峰,沈吉,朱育新. 重金属元素 BCR 提取法及在太湖沉积物研究中的应用[J]. 环境科学研究,2005,18(2):57-60.
- [14] HJ/T 299-2007. 固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法[S].
- [15] Heinz S, Kati C. Immobilization of arsenic in a tailings material by ferrous iron treatment[J]. Water Research,2005(39):4073-4082.
- [16] 吕洪涛,贾永锋,闫洪,等. pH 值、碱类型及预留时间对铁砷共沉淀物长期稳定性的影响[J]. 生态学杂志,2008,27(9):1576-1579.
- [17] 赵萌,郑发鸿,王平艳. 含砷污泥的粉煤灰固化研究[J]. 环境工程学报,2007,10(1):112-115.
- [18] 朱义年,张学洪,解庆林,等. 磷酸盐的溶解度及其稳定性随 pH 值的变化[J]. 环境化学,2003,2(5):478-484.
- [19] 向雪松,柴立元,闵小波,等. 砷碱渣浸出液铁盐沉砷过程研究[J]. 中国锰业,2006,24(1):30-33.