



钠离子对水热臭葱石沉砷过程影响及 亚稳态铁物相转变行为

张 鹏, 李存兄, 魏 昶, 楚 铭, 张 俊

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 采用水热臭葱石沉砷法研究高砷含铁溶液沉砷过程中钠离子及其它宏观技术参数对沉砷渣物相组成、目标元素含量、形貌特征、砷铁沉淀率以及沉砷渣中黄钠铁矾、碱式硫酸铁、次水合砷酸铁($\text{FeAsO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$)等亚稳态铁物相转变行为的影响规律。结果表明: 体系中 Na^+ 的存在对水热臭葱石沉砷过程的影响显著, 初始 Na^+ 浓度为 5 g/L 时, 形成以臭葱石、次水合砷酸铁为主并伴有部分亚稳态黄钠铁矾生成的沉砷渣, 随着初始 Na^+ 浓度的升高, 有利于黄钠铁矾的生成, 渣中 SO_4^{2-} 震动吸收峰随之增强, 臭葱石的生成逐步受到抑制; 当 Na^+ 浓度达到 10 g/L 时, 沉砷渣物相以次水合砷酸铁和黄钠铁矾为主, 此时 As、Fe 的沉淀率分别为 98.2%、93.3%, 沉砷渣中 Na、S 的含量分别高达 1.7%、4.6%。适当降低初始 pH、缩短反应时间、降低反应温度均可抑制亚稳态黄钠铁矾物相的形成, 有利于获得纯度较高的臭葱石沉砷渣; 同时, 延长反应时间可实现次水合砷酸铁向臭葱石的转化。

关键词: 水热法; 臭葱石; 钠离子; 黄钠铁矾; 次水合砷酸铁

文章编号: 1004-0609(2020)-05-1161-11

中图分类号: TF09

文献标志码: A

砷在自然界中广泛存在, 因其具有生物积累性和致癌性对人类及生态平衡产生不利影响^[1]。由于砷往往与很多有色金属元素伴生在矿石中^[2], 因此, 这些金属资源的开发与利用会使砷扩散开来。砷的工业污染源主要有含砷矿石的开采^[3]、有色金属冶炼以及化工生产与燃料燃烧^[4]。目前, 对工业含砷物料的无害化处理已成为日益严峻的问题^[5]。

据报道, 工业含砷废水的处理是利用钙盐调节酸度的同时沉淀一部分砷, 再加入铁盐使其生成砷酸铁沉淀, 但产生的砷酸钙以及砷酸铁废渣均被国家列为危险固体废弃物行列, 其性质十分不稳定, 大量堆存后易造成环境的二次污染^[6-8]; 另一种处理是将砷沉淀下来再转化为砷产品, 进行回收利用, 但砷产品用途狭窄且毒性较强, 可行性愈来愈小^[9-11]。研究表明, 臭葱石($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)因其溶解度低、性质稳定、集合体成粒状或致密块状利于堆存且浸出毒性小, 是理想的固砷物^[12]。DEMOPOULOS 等^[13]在常压下开展了 As(V) 和 Fe(III) 共沉淀制备臭葱石的研究, 发现 pH 对臭葱石沉砷渣的影响较大且易生成亚稳态铁物相。FUJITA 等^[14-15]研究了一种改进后常压臭葱石沉砷新

工艺, 利用氧化剂将溶液中的 Fe(II) 氧化后与溶液中的 As(V) 共沉淀制备出粒度大、结晶度好的臭葱石晶体, 且钠离子对其影响显著。MAMBOTE 等^[16]研究了水热条件下砷铁化合物的沉淀情况, 研究表明随着温度和铁砷摩尔比的改变沉砷渣中会出现亚稳态铁物相。SWASH 等^[17]发现利用水热条件制备臭葱石沉砷过程中会有铁矾、碱式硫酸铁等亚稳态铁物相生成。余自秀等^[18-20]研究了水热条件下可以制备出粒度大、结晶度好、性质稳定的臭葱石晶体。

采取臭葱石法固砷的过程中, 沉砷体系中因钠离子的存在, 导致铁以臭葱石和亚稳态铁矾、碱式硫酸铁、砷酸铁等形式竞争析出, 亚稳态铁物相的产生势必会影响臭葱石沉砷的效果以及沉砷渣的稳定性^[21-22], 从而臭葱石法固砷过程中亚稳态铁物相的控制已成为一个不可避免的关键性问题。因而, 本文作者研究了高砷含铁溶液水热臭葱石沉砷过程中钠离子及其他宏观技术参数对沉砷渣物相组成、目标元素含量、形貌特征、砷铁沉淀率以及沉砷渣中黄钠铁矾($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)、碱式硫酸铁($\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$)、次水合砷酸铁($\text{FeAsO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$)等亚稳态铁物相转变行为

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51664038, 51474117, 51364022)

收稿日期: 2019-04-17; 修订日期: 2019-10-23

通信作者: 李存兄, 教授, 博士; 电话: 13518764748; E-mail: licunxiong@126.com

的影响规律, 研究结果对工业含砷废水的无害化固砷处理具有指导意义和应用价值。

1 实验

1.1 实验原料及试剂

本实验所用砷源为工业五氧化二砷, 采用 X 射线荧光光谱分析检测其化学成分, 结果如表 1 所列。由表 1 可知, As_2O_5 的含量占 99.32%, 杂质较少对本实验无影响。采用七水硫酸亚铁(分析纯, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 天津市凤船化学试剂科技有限公司生产)作为铁源; 采用硫酸钠(分析纯, Na_2SO_4 , 天津市恒兴化学试剂制造有限公司生产)配制不同浓度含 Na^+ 的砷铁溶液; 使用 98%(质量分数, 成都市科龙化工试剂厂生产)硫酸调节溶液 pH; 氧化剂为工业级氧气。

表 1 五氧化二砷化学组成

Table 1 Chemical composition of arsenic pentoxide (mass fraction, %)

As_2O_5	Fe_2O_3	CaO	ZnO	Sb_2O_3
99.32	0.197	0.112	0.113	0.103
Na_2O	Cr_2O_3	NiO	CuO	
0.100	0.027	0.017	0.011	

1.2 实验设备与方法

在烧杯中按预设铁砷摩尔比配制高铁含砷溶液, 通过添加钠盐引入不同浓度的钠离子, 调节 pH 后定容至 1 L, 移至 2 L 立式高压釜内, 密封釜体并鼓入工业氮气检查其气密性, 同时排除空气的干扰; 预设反应温度和转速, 到达反应温度后开始供氧并调节氧分压至预定值。到达反应时间后停止加热, 关闭氧气阀并迅速水冷降温, 用旋片型真空泵进行液固分离后, 液相用于分析其元素含量, 对分离后的固相进行洗渣, 防止钠以可溶硫酸盐形式残留于沉砷渣中, 影响渣中的各元素含量, 洗渣放入 101-I 型电热鼓风干燥箱内烘干后分析其成分组成。

1.3 分析检测与计算

采用波长色散型 X 射线荧光光谱仪(型号 Axios Max)对原料进行化学成分分析。采用 X 射线粉末衍射仪(型号 Empyrean)对沉砷渣进行物相组成分析。采用钨灯丝扫描电镜(型号 VEGA3 GM)对沉砷渣进行微观形貌分析。采用红外光谱仪(型号 Tensor 27)对沉砷渣进行分子结构和化学组成分析。取沉砷后液与沉砷

渣送云南分析测试中心测定相关元素含量。

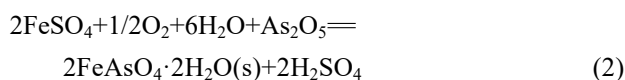
沉砷率与沉铁率的计算:

$$\eta = [1 - (\rho_2 V_2 / \rho_1 V_1)] \times 100\% \quad (1)$$

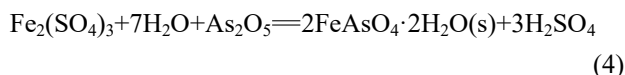
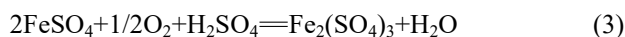
式中: η 为沉砷率或沉铁率, %; ρ_2 为沉砷后液中砷或铁的浓度, g/L; ρ_1 为初始溶液中砷或铁的浓度, g/L; V_2 、 V_1 分别是沉砷后液的体积和初始溶液的体积, L。

1.4 实验原理

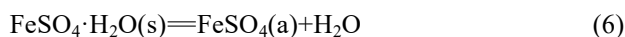
在水热条件下 As(V)与 Fe(III)发生共沉淀生成臭葱石的反应方程式为



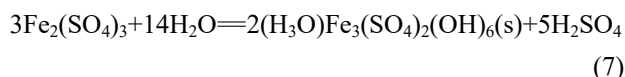
式(2)由 Fe(II)的氧化、Fe(III)与 As(V)共沉淀两个反应组成:



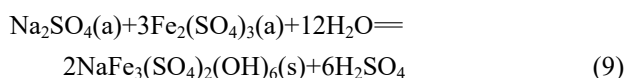
式(3)进行的条件是 O_2 的溶解、 FeSO_4 的结晶与返溶:



水热条件下, 体系中的 Fe(III)会迅速达过饱和状态, 部分 Fe(III)会水解为草黄铁矾或碱式硫酸铁:



体系中存在 Na^+ 时, 一定条件下会与 Fe(III)反应生成亚稳态黄钠铁矾:



砷酸铁(FeAsO_4)、黄钠铁矾($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)的标准生成吉布斯自由能变如图 1 所示。由图 1 可知, 在水热体系下有利于亚稳态砷酸铁(FeAsO_4)和黄钠铁矾($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)生成反应的进行, 且温度越高越有利于亚稳态铁物相的生成, 温度低于 200 °C 时砷酸铁物相较黄钠铁矾物相更易生成。

高温下砷酸铁的结晶态物相有 3 种: 臭葱石($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、次水合砷酸铁($\text{FeAsO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$)和碱式硫酸砷酸铁($\text{Fe}[(\text{AsO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_x] \cdot w\text{H}_2\text{O}$)^[23]。利用 Material Studio 软件对臭葱石、次水合砷酸铁、黄

钠铁矾进行几何优化分析, 迭代 N 次以获得稳定结构并拟合出这 3 种物质的稳定结构总能量, 其结果如图 2 所示, 3 种含铁物相最终能量依次收敛于: 臭葱石 (-29764.1 eV)、次水合砷酸铁 (-24134.1 eV)、黄钠铁矾 (-10646.8 eV)。说明在水热臭葱石沉砷体系中, 次水合砷酸铁较臭葱石稳定性更差、更易分解, 具有向臭葱石转化的趋势。

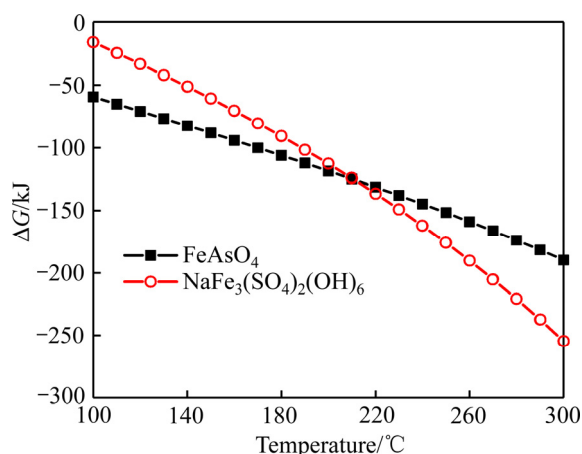


图 1 主要反应的标准吉布斯自由能变

Fig. 1 Standard Gibbs free energy variation of main reactions

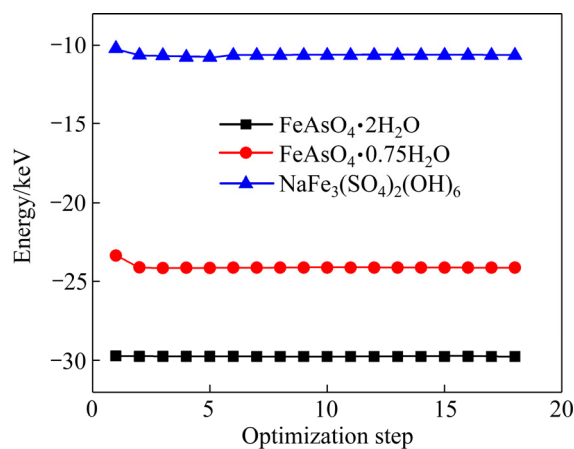


图 2 各含铁物相最终能量收敛图

Fig. 2 Final energy convergence of each phase contains iron

2 结果与讨论

2.1 初始 Na^+ 浓度的影响

在体系初始砷浓度 10 g/L、初始铁砷摩尔比 1.5、初始 pH 为 1、反应温度 160 °C、搅拌转速 500 r/min、反应时间 3 h、氧分压 0.6 MPa 的条件下, 研究了初始 Na^+ 浓度对臭葱石沉砷渣物相组成、沉砷渣中各元素含量变化及砷铁沉淀率的影响规律, 其结果分别如图 3 和 4 所示。

由图 3 可知, Na^+ 的存在及其浓度变化对沉砷渣物相组成的影响显著。当初始 Na^+ 浓度为 0~0.5 g/L 时, 沉砷渣主要以臭葱石为主, 并伴有微量的碱式硫酸铁生成, 其臭葱石的特征衍射峰均较强; 初始 Na^+ 浓度增加至 5 g/L 时, 臭葱石的特征衍射峰明显减弱并减少, 且其中部分 As(V) 与 Fe(III) 发生共沉淀, 生成次水合砷酸铁 ($\text{FeAsO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$), 同时体系中 Fe(III) 达过饱和状态, 部分 Fe(III) 与 Na^+ 共沉淀生成黄钠铁矾并残留于渣中; 衍射角在 26°~34° 变化较显著, 随着初始 Na^+ 浓度的增加, 沉砷渣中的臭葱石物相逐渐消失, 形成了以次水合砷酸铁与黄钠铁矾为主, 并含有微量亚稳态碱式硫酸铁的混合物。

由图 4 可知, 初始 Na^+ 浓度的增加, 可以有效提高沉铁率及渣中铁含量, 与 XRD 结果吻合。初始 Na^+ 浓度由 0.5 g/L 升高至 10 g/L 时, 沉铁率由 66.7% 升高至 93.3%, 渣中 Fe 含量由 24.55% 升高至 28.44%; 结合图 2, 沉砷渣中黄钠铁矾的生成, 导致渣中 Na 含量

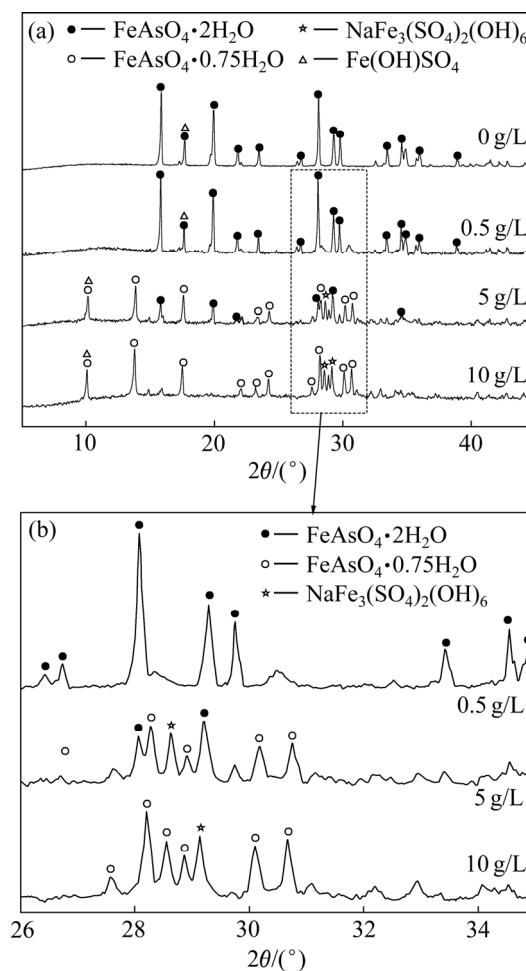


图 3 不同初始 Na^+ 浓度沉砷渣 XRD 谱

Fig. 3 Whole(a) and local(b) XRD patterns of arsenic-precipitates obtained initial sodium ion concentration

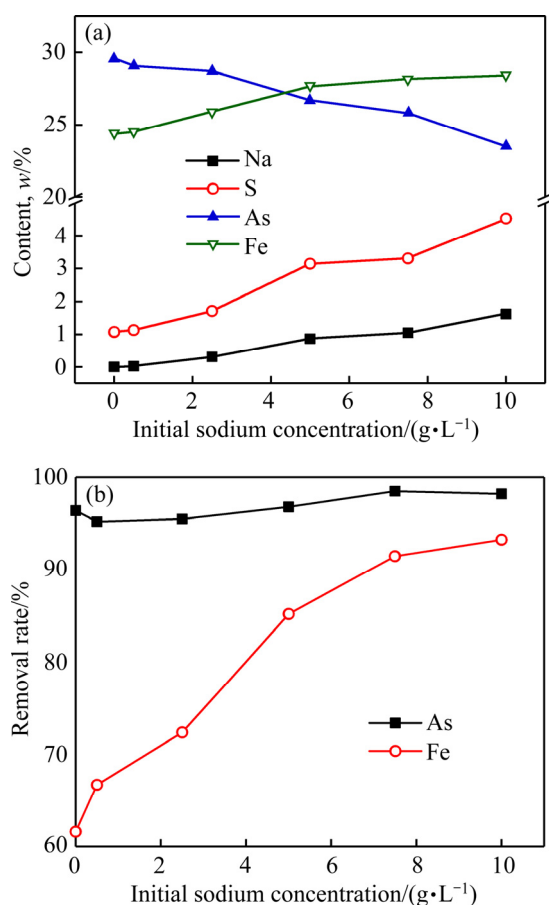


图4 初始 Na^+ 浓度对沉钾渣中各元素含量及沉淀率的影响
Fig. 4 Influence of initial Na^+ concentration on content of each element and removal rate

从0.024%升高至1.62%, S含量从1.13%升高至4.53%。沉钾渣中生成的黄钠铁矾逐渐增多, 导致体系 Fe/As 摩尔比迅速降低, 加快了亚铁氧化速率^[20], 使溶液中的 Fe(III) 更易达过饱和状态, 进一步促进了亚稳态黄钠铁矾和次水合磷酸铁生成反应的进行。

利用 Maud 软件从解晶体结构得到强度比例因子从而对样品 XRD 谱作定量分析, 其结果如图 5 所示, 且拟合分析结果与各元素实际检测数据吻合。当初始 Na^+ 浓度由 0.5 g/L 增加至 10 g/L 时, 沉钾渣中黄钠铁矾的量由 0.51%迅速上升至 34.16%, 臭葱石从 89.64%骤降至 7.02%。次水合磷酸铁在初始 Na^+ 浓度为 0.5、5 和 10 g/L 时, 其在沉钾渣中的含量分别为 0%、46.47%和 58.62%。由此推断, 黄钠铁矾和次水合磷酸铁的生成, 抑制了水热条件下 As(V) 与 Fe(III) 共沉淀形成臭葱石的反应, 故在臭葱石沉钾过程中应尽量避免黄钠铁矾和次水合磷酸铁的生成。

为印证沉钾渣中亚稳态黄钠铁矾及碱式硫酸铁的 含量变化, 对初始 Na^+ 浓度为 0、5 和 10 g/L 的沉钾渣进行红外光谱分析, 其结果如图 6 所示。红外波段范

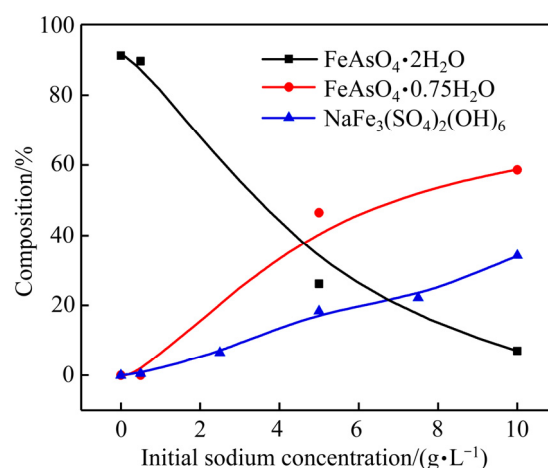


图5 初始 Na^+ 浓度对沉钾渣中物相组成的影响
Fig. 5 Effect of initial sodium ion concentration on phase composition in arsenic-precipitates

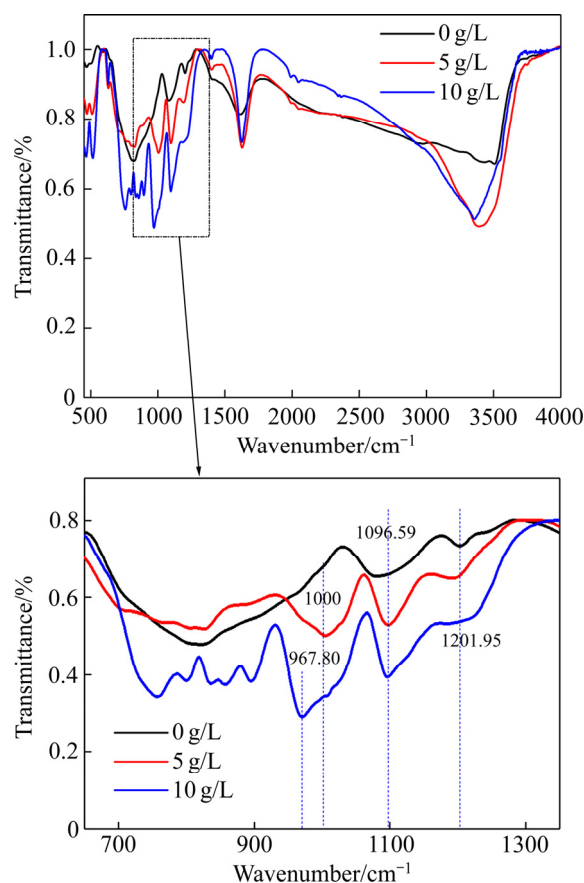


图6 不同初始 Na^+ 浓度下沉钾渣的红外光谱图
Fig. 6 FT-IR spectra of arsenic-precipitates obtained at different initial sodium ion concentration

围在 $900 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$, 为 S-O 键的拉伸震动峰^[24], 此范围内的波段为 SO_4^{2-} 震动吸收峰。随着初始 Na^+ 浓度的增加, 由于渣中含硫的亚稳态铁物相—黄钠铁矾不

断增多, 导致在初始 Na^+ 浓度为 10 g/L 时, SO_4^{2-} 震动吸收峰明显强于初始 Na^+ 浓度为 0 g/L 与 5 g/L 时的 SO_4^{2-} 震动吸收峰^[25]。

对不同初始 Na^+ 浓度下的沉砷渣进行 SEM 和粒径分析, 其结果分别如图 7 和 8 所示。由图 7 可知, 初始 Na^+ 浓度较低时, 其沉砷渣由大颗粒的角锥状形貌占据主导, 棱角分明且表面光滑无裂缝, 较小晶体颗粒通过附聚形成更大颗粒臭葱石^[20]。随着初始 Na^+ 浓度的增加, 颗粒分散程度更高。由图 8 可知, 沉砷渣的粒径大小随之减小, 初始 Na^+ 浓度为 0.5、5 和 10 g/L

时, 渣粒径分别为 27.09 μm 、18.96 μm 和 10.93 μm 。当初始 Na^+ 浓度达到 10 g/L 时, 沉砷渣以絮状颗粒为主, 部分形状较规则的块状小颗粒分散在其中, 分别对其进行 SEM-EDS 点扫分析, 其结果如图 9 和表 2 所示。在点 *a* 的絮状不规则颗粒处, 检测到 Na 的衍射峰, 且该点处 Fe、S、O 的衍射峰较强; 而点 *b* 较分散的形状规则矩形颗粒处并无 Na 的衍射峰, S 的衍射峰接近消失, 而 As 含量明显较高。计算 $\text{FeAsO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 中各元素含量的理论值, 可推断絮状不规则颗粒为黄钠铁矾; 而形貌

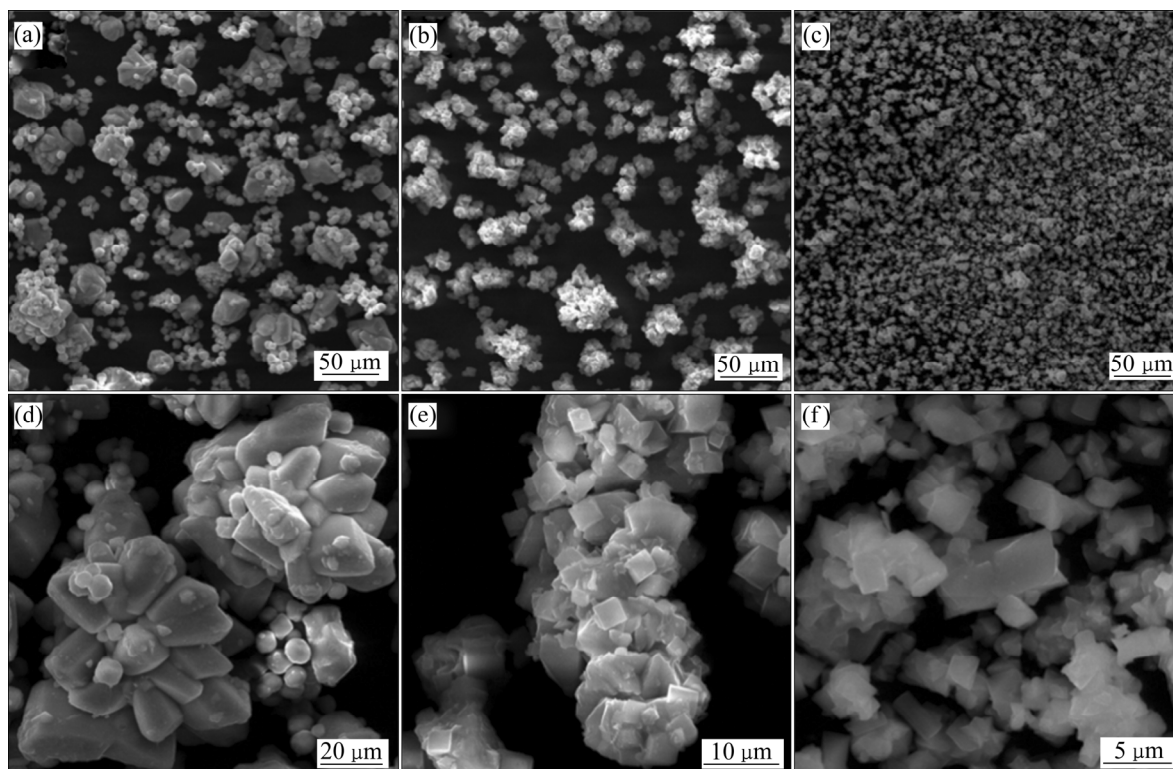


图 7 不同初始 Na^+ 浓度下沉砷渣的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of arsenic-precipitates at different initial sodium ion concentrations: (a), (d) 0.5 g/L; (b), (e) 5 g/L; (c), (f) 10 g/L

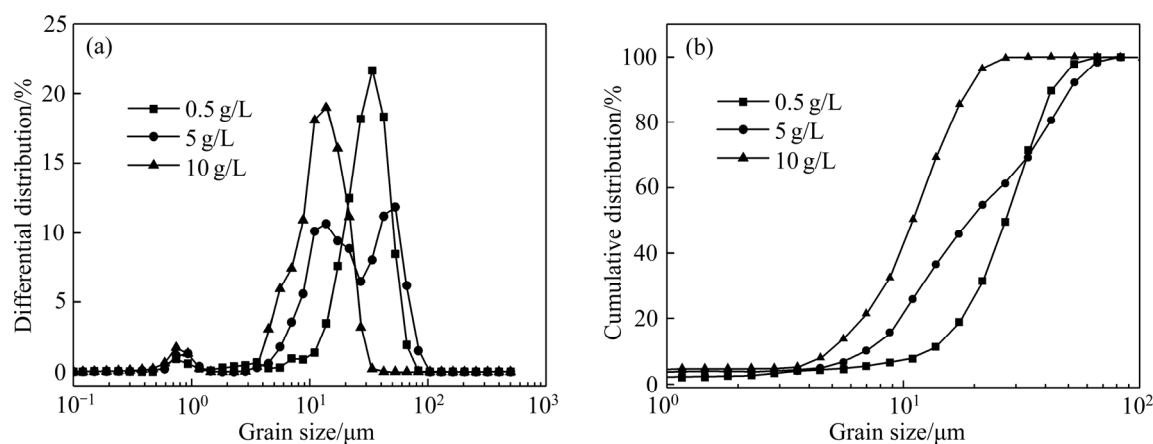


图 8 不同初始 Na^+ 浓度下沉砷渣粒径变化

Fig. 8 Change of particle size of arsenic-precipitates with different initial sodium ion concentration

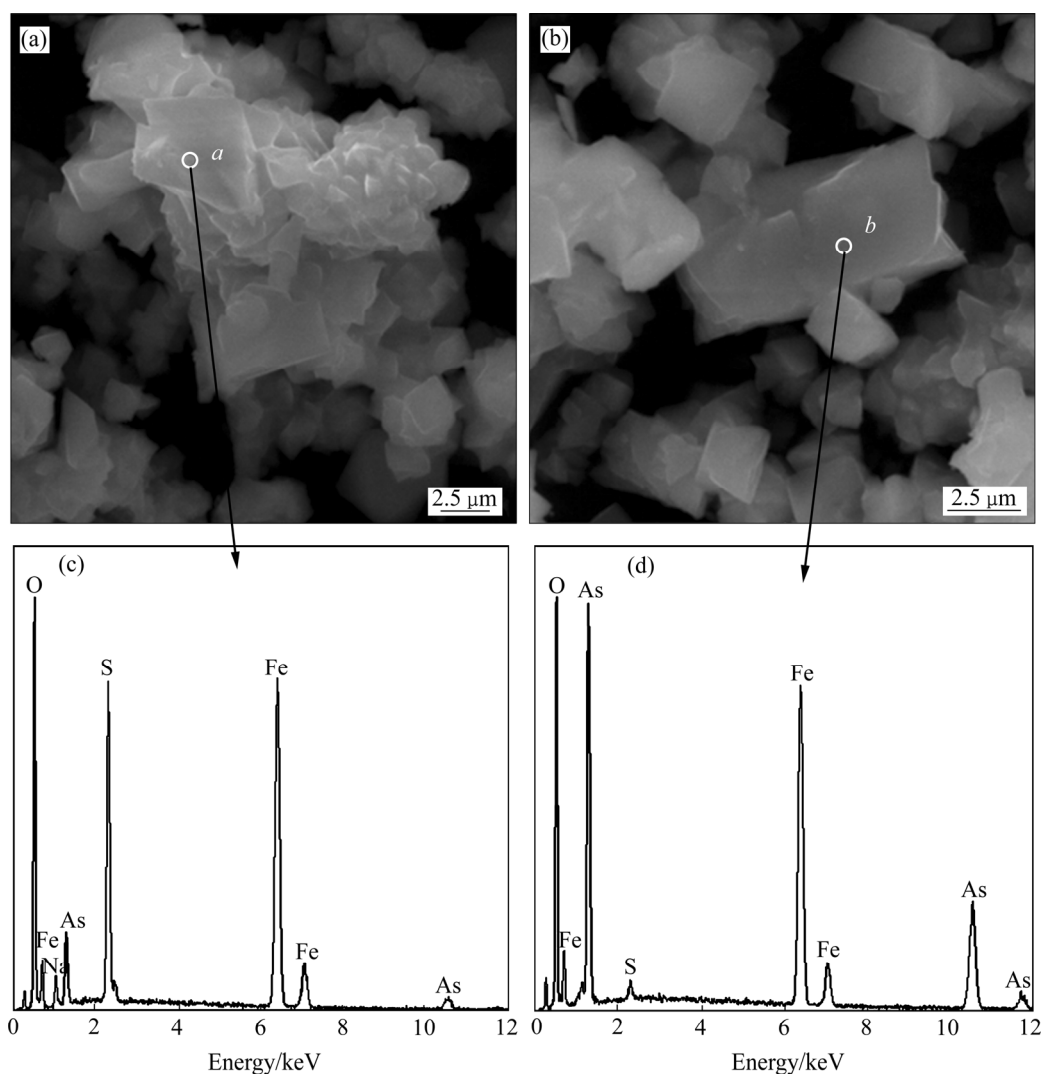


图9 初始 Na^+ 浓度为 10 g/L 时沉砷渣 SEM-EDS 谱

Fig. 9 SEM-EDS images of precipitates produces at initial sodium ion concentrations of 10 g/L: (a), (b) SEM image of arsenic precipitate; (c) Energy spectrum of point a; (d) Energy spectrum of point b

表2 SEM-EDS 点扫元素质量分数

Table 2 Element mass fraction of SEM-EDS points-scan

Point	Mass fraction/%				
	O	S	Fe	Na	As
a	47.64	11.47	29.73	4.13	3.59
b	42.54	0.74	23.78	0	27.65

较好的、表面光滑颗粒为次水合磷酸铁，且其表面被少量碱式硫酸铁附着。

2.2 初始 pH 对亚稳态铁物相的转变影响

为更直观研究各单因素条件对亚稳态物相转变的影响，选择体系初始砷浓度 10 g/L、初始铁砷摩尔比 1.5、反应温度 160 °C、搅拌转速 500 r/min、反应时间

3 h、氧分压 0.6 MPa、初始 Na^+ 浓度 5 g/L，研究了初始 pH 对臭葱石沉砷渣物相组成、沉砷渣中各元素含量变化及砷铁沉淀率的影响规律。其结果分别如图 10 和 11 所示。

由图 10 和 11 可知，初始 pH 分别为 0.5、1.5 时，沉砷渣物相主要以臭葱石为主，且均无次水合磷酸铁 ($\text{FeAsO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$) 生成，这是由于次水合磷酸铁的热力学稳定区域相对较小，酸度过高或过低都会导致次水合磷酸铁向臭葱石转化，印证了臭葱石物相 ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 比次水合磷酸铁物相 ($\text{FeAsO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$) 稳定的结论。初始 pH 由 0.5 升高至 1.5 时，酸度的降低，扩大了黄钠铁矾的热力学稳定区域，导致沉砷渣中亚稳态物相—黄钠铁矾含量从 5% 升高至 17%，且渣中 Fe、As 含量分别升高与降低，沉铁率持续升高^[26]。

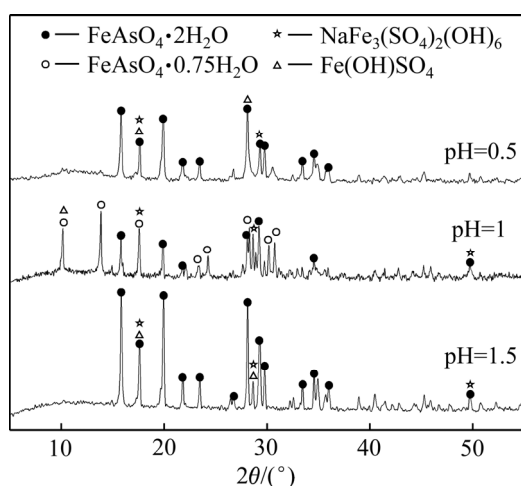


图10 不同初始 pH 下沉砷渣的 XRD 谱

Fig. 10 XRD patterns of precipitates at different initial pH

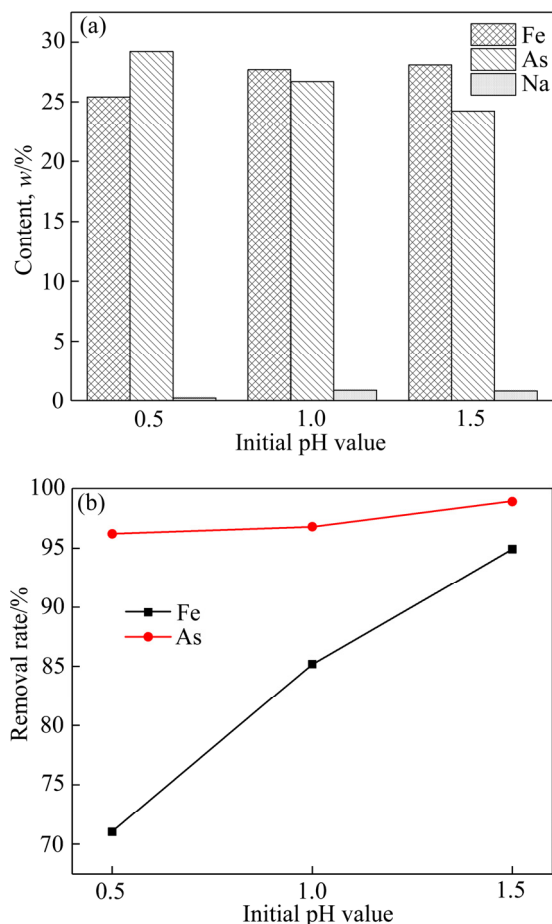


图11 初始 pH 值对沉砷渣中金属含量以及沉淀率的影响

Fig. 11 Effect of initial pH value on metal content(a) and removal rate(b) in precipitates

沉砷率随着 pH 值的增加略有升高, 这与铁砷水系的 ϕ_h -pH 值图中砷酸铁的热力学稳定区域吻合^[20], 升高 pH 能提供更多的 AsO_4^{3-} 与 Fe^{3+} 反应生成砷酸铁沉淀,

有利于沉砷反应的进行。故当体系中存在 Na^+ 时, 为控制沉砷渣中亚稳态黄钠铁矾以及次水合砷酸铁的含量应当降低初始 pH 值。

2.3 反应时间对亚稳态铁物相的转变影响

在体系初始砷浓度 10 g/L、初始铁砷摩尔比为 1.5:1、初始 pH 为 1、反应温度 160 °C、搅拌转速 500 r/min、氧分压 0.6 MPa、初始 Na^+ 浓度 5 g/L, 研究了反应时间对臭葱石沉砷渣物相组成、沉砷渣中各元素含量变化及砷铁沉淀率的影响规律。其结果分别如图 12 和 13 所示。

由图 12 和 13 可知, 反应时间为 1 h 时, 沉砷渣物相为结晶良好的臭葱石晶体。当反应时间延长至 3 h 后, 沉砷渣物相是以臭葱石、次水合砷酸铁为主、黄钠铁矾为次的混合物。随着反应时间的继续延长, 沉砷渣中次水合砷酸铁物相逐渐向臭葱石转化, GOMEZ 等^[23]的研究也表明, 在水热条件下, 臭葱石可以向次水合砷酸铁物相转化, 而次水合砷酸铁仅作为中间产物, 其具有向砷酸铁系化合物转化的趋势。渣中 Na 含量上升明显, 表明亚稳态黄钠铁矾物相逐渐增加, 从而导致渣中 Fe 含量上升, As 含量降低, 沉铁率由 69.64% 升高至 91.33%。当体系中存在 Na^+ 时, 为控制沉砷渣中亚稳态黄钠铁矾以及次水合砷酸铁的含量应当缩短反应时间, 此时沉砷率也无显著变化, 臭葱石结晶较良好。

2.4 反应温度对亚稳态铁物相的转变影响

在体系初始砷浓度 10 g/L、初始铁砷摩尔比 1.5、初始 pH 为 1、搅拌转速 500 r/min、反应时间 3 h、氧

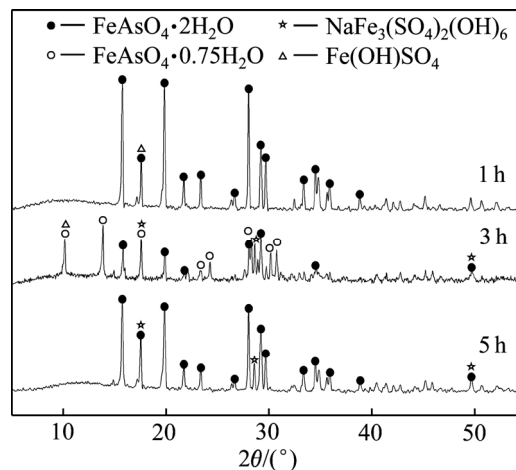


图12 不同反应时间下沉砷渣的 XRD 谱

Fig. 12 XRD patterns of precipitates at different reaction time

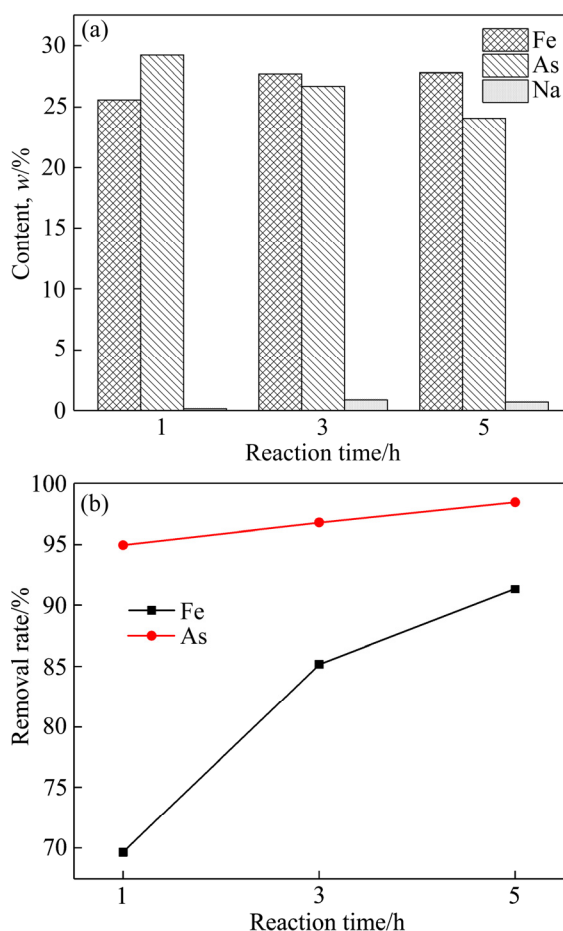


图 13 反应时间对沉砷渣中金属含量以及沉淀率的影响

Fig. 13 Effect of reaction time on metal content(a) and removal rate(b) in precipitates

分压 0.6 MPa、初始 Na^+ 浓度 5 g/L，研究了反应温度对臭葱石沉砷渣物相组成、沉砷渣中各元素含量变化及砷铁沉淀率的影响规律。其结果分别如图 14 和 15 所示。

结合图 14 和 15 可知，当反应温度达到 140 °C 时，沉砷渣中黄钠铁矾的含量很少，砷主要以结晶良好的臭葱石形式存在于渣中；随着反应温度的不断升高，黄钠铁矾含量增加明显，180 °C 时黄钠铁矾的含量高达 19.2%，导致沉砷渣中 Fe 含量上升明显，沉铁率由 72.96% 上升至 95.22%；且温度在 160 °C 时，沉砷渣中开始出现次水合砷酸铁，继续升高温度后并没有向臭葱石转化，而臭葱石的衍射峰在逐渐减弱，故温度的升高是亚稳态铁物相生成的主要原因。温度升高，体系中的 Fe(III) 过饱和度升高，增大了黄钠铁矾的热力学稳定区域，导致沉砷渣中的 Na 含量持续上升^[27]。当体系中存在 Na^+ 时，为控制沉砷渣中亚稳态黄钠铁

矾以及次水合砷酸铁的含量应适当降低反应温度，沉砷率也明显提高，同时，渣中亚稳态铁物相较少，臭葱石结晶较良好。

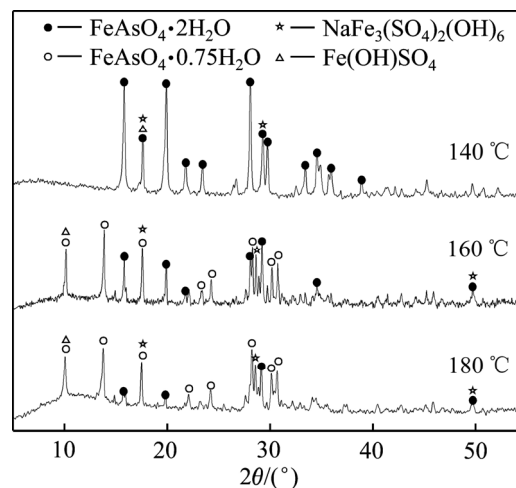


图 14 不同反应温度下沉砷渣的 XRD 谱

Fig. 14 XRD patterns of precipitates at different temperatures

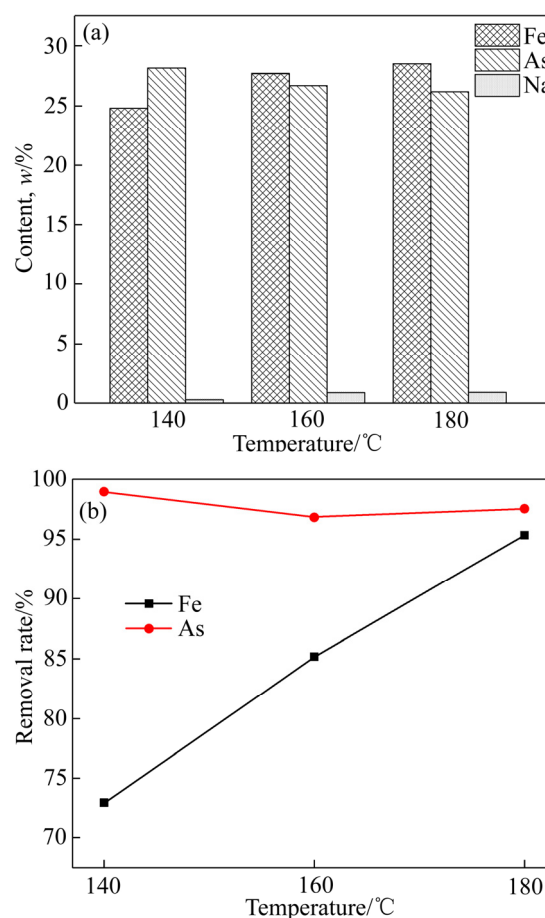


图 15 反应温度对沉砷渣中金属含量以及沉淀率的影响

Fig. 15 Effect of temperatures on metal content(a) and removal rate(b) in precipitates

3 结论

1) 含砷溶液水热臭葱石沉砷过程中, 因钠离子的存在, 导致铁以臭葱石、黄钠铁矾、碱式硫酸铁和次水合砷酸铁等形式存在于沉砷渣中, 当初始 Na^+ 浓度为 0.5 g/L 时, 砷、铁沉淀率分别为 95.5% 、 72.38% , 沉砷渣的主要物相为臭葱石并伴有微量的碱式硫酸铁; 当初始 Na^+ 浓度增加至 5 g/L 及以上时, 砷、铁沉淀率分别高于 96% 、 85% , 沉砷渣为次水合砷酸铁与黄钠铁矾为主并伴有微量臭葱石和碱式硫酸铁的混合物。随着 Na^+ 浓度的不断升高, 沉砷渣中黄钠铁矾与次水合砷酸铁的微观形貌有明显差异, 且颗粒分散程度逐渐增大, 粒径由 $27.09 \mu\text{m}$ 减小至 $10.93 \mu\text{m}$ 。

2) 在本研究实验范围内, 分别控制体系初始 pH 为 0.5 、反应时间为 1 h 、反应温度为 140°C 的条件下, 可有效抑制黄钠铁矾和碱式硫酸铁的形成, 并可通过延长反应时间至 5 h 后可实现次水合砷酸铁向臭葱石的转化。

3) 在体系初始砷浓度 10 g/L 、初始铁砷摩尔比 1.5 、初始 pH 为 1 、反应时间 1 h 、反应温度 160°C 、搅拌转速 500 r/min 、氧分压 0.6 MPa 、初始 Na^+ 浓度 5 g/L 的研究条件下, 水热臭葱石沉砷过程砷铁沉淀率分别为 94.96% 、 69.64% ; 沉砷渣中, 臭葱石含量高于 90% , 黄钠铁矾、碱式硫酸铁的含量低于 10% , 且无次水合砷酸铁生成, 沉砷渣中 As、Fe、Na 含量分别为 29.25% 、 25.6% 和 0.14% 。

REFERENCES

- [1] 王华东, 郝春曦, 王 建. 环境中的砷[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
WANG Hua-dong, HAO Chun-xi, WANG Jian. Arsenic in environment[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1992.
- [2] 李文博, 包燕平, 王 敏, 林 路. 不同钙合金对钢液脱砷作用的实验研究[J]. 工程科学学报, 2016, 38(4): 484–493.
LI Wen-bo, BAO Yan-ping, WANG Ming, LIN Lu. Experimental study on dearsenization of molten steel with different Ca alloys[J]. Chinese Journal of Engineering, 2016, 38(4): 484–493.
- [3] 温建康, 姚国成, 武名麟, 阮仁满, 陈景河, 邹来昌. 含砷低品位硫化铜矿生物堆浸工业试验[J]. 工程科学学报, 2010, 32(4): 420–424.
WEN Jian-kang, YAO Guo-cheng, WU Ming-lin, RAN Ren-man, CHEN Jing-he, ZHOU Lai-chang. Industrial heap bioleaching of arsenic-bearing low-grade copper sulfide ore[J]. Chinese Journal of Engineering, 2010, 32(4): 420–424.
- [4] 石 靖, 易 宇, 郭学益. 湿法冶金处理含砷固废的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(2): 14–20.
SHI Jing, YI Yu, GUO Xue-yi. Research progress of arsenic-bearing solid waste by hydrometallurgy[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2015, 6(2): 14–20.
- [5] 张广积, 刘小娟, 李媛媛, 杨 超. 含砷废物的无害化处理[J]. 工程研究—跨学科视野中的工程, 2015(4): 392–397.
ZHANG Guang-ji, LIU Xiao-juan, LI Yuan-yuan, YANG Chao. The treatment of arsenic bearing waste[J]. Journal of Engineering Studies, 2015(4): 392–397.
- [6] 方兆珩, 石 伟, 韩宝玲. 高砷溶液中和脱砷过程[J]. 化工冶金, 2000(4): 359–362.
FANG Zhao-hang, SHI Wei, HAN Bao-lin. Removal of arsenic from high arsenic solutions by scorodite precipitation[J]. Engineering Chemistry & Metallurgy, 2000(4): 359–362.
- [7] OEHMEN A, VALERIO R, LANOS J, FRADNHO J, SERRA S, MARIA A, REIS M, JOAO, CRESPO G, SVETLOZAR V. Arsenic removal from drinking water through a hybrid ion exchange membrane—Coagulation process[J]. Separation and Purification Technology, 2011, 83: 137–143.
- [8] 孙桂琴, 王见华, 殷 茵, 梁小敏, 胡尚义. 蜈蚣草湿地系统处理含砷废水的研究[J]. 江西化工, 2008(3): 102–105.
SUN Gui-qin, WANG Jian-hua, YIN Yin, LIANG Xiao-min, HU Shang-yi. Study on treatment of wastewater containing arsenic by centipede grassland wetland system[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2008(3): 102–105.
- [9] 郑雅杰, 张胜华, 龚 昶. 含砷污酸资源化回收铜和砷的新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(10): 2985–2992.
ZHEN Ya-jie, ZHANG Sheng-hua, GONG Chang. Novel technique for recovery of copper and arsenic from arsenic-containing waste acid[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(10): 2985–2992.
- [10] 曹俊雅, 叶栩文, 杜 娟. 铁氧化菌对含砷溶液中砷沉淀和臭葱石晶体形成的影响[J]. 过程工程学报, 2015, 15(2): 307–312.
CAO Jun-ya, YE Xu-wen, DU Juan. Effects of iron oxidation

- bacteria on arsenic precipitation and the formation of crystalline scorodite from arsenic-containing solution[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2015, 15(2): 307–312.
- [11] 柯平超, 刘志宏, 刘智勇, 李玉虎, 刘付朋. 固砷矿物臭葱石组成与结构及其浸出稳定性研究现状[J]. 化工学报, 2016, 67(11): 4533–4540.
- KE Ping-chao, LIU Zhi-hong, LIU Zhi-yong, LI Yu-hu, LIU Fu-peng. Research status on composition, structure, and leaching stability of an arsenic solidification mineral scorodite[J]. CIESC Journal, 2016, 67(11): 4533–4540.
- [12] WANG S, MULLIFAN C N. Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution[J]. Science of the Total Environment, 2006, 366(2/3): 701–721.
- [13] DEMOPOULOS G P. On the preparation and stability of scorodite[C]// TMS Annual Meeting. Warrendale, PA: Arsenic Metallurgy, TMS, 2005: 25–50.
- [14] FUJITA T, TAGUCHI R, ABUMIYA M, MATSUMOTOV M, SHIBATA E, NAKAMURA T. Novel atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous sulfate solution: Part I [J]. Hydrometallurgy, 2008, 90(2): 92–102.
- [15] FUJITA T, TAGUCHI R, ABUMIYA M. Effect of zinc, copper and sodium ions on ferric arsenate precipitation in a novel atmospheric scorodite process[J]. Hydrometallurgy, 2008, 93(1): 30–38.
- [16] MAMBOTE R C M, KRIJGSMAN P, REUTER M A. Hydrothermal precipitation of arsenic compounds in the ferric-arsenic(III)-sulfate system: Thermodynamic modeling[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(5): 429–440.
- [17] SWASH P M, MONHEMIUS A J. Hydrothermal precipitation from aqueous solutions containing iron (III), arsenate and sulphate[C]// Proceeding Hydrometallurgy. New York: Chapman & Hall Ltd., 1994: 177–190.
- [18] 余自秀, 李存兄, 魏昶, 杨晨年, 邓志敢, 李兴彬, 樊刚. 含砷铁溶液水热臭葱石沉砷研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2017, 42(1): 1–8.
- YU Zi-xiu, LI Cun-xiong, WEI Chang, YANG Chen-nian, DENG Zhi-gan, LI Xing-bin, FAN Gang. Hydrothermal precipitation of arsenic in solution containing arsenic and iron based on scorodite formation[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2017, 42(1): 1–8.
- [19] 余自秀, 李存兄, 魏昶, 樊刚, 李兴彬, 邓志敢, 李旻廷. 砷铁水热共沉淀制备大颗粒臭葱石[J]. 过程工程学报, 2018, 18(1): 126–132.
- YU Zi-xiu, LI Cun-xiong, WEI Chang, FAN Gang, LI Xing-bin, DENG Zhi-gan, LI Min-ting. Preparation of large-sized scorodite based on arsenic and iron hydrothermal co-precipitation[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(1): 126–132.
- [20] 余自秀. 含砷铁溶液水热法臭葱石沉砷研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- YU Zi-xiu. Hydrothermal precipitation of arsenic in solution containing arsenic and iron based on scorodite formation[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [21] 王永良, 肖力, 付国燕, 刘娅, 韩培伟, 钱鹏, 叶树峰, 陈运法. 响应曲面法优化 Na_2S - NaOH 体系浸出硫酸烧渣中的砷[J]. 工程科学报, 2018, 40(9): 1036–1042.
- WANG Yong-liang, XIAO Li, FU Guo-yan, LIU Ya, HAN Pei-wei, QIAN Peng, YE Shu-feng, CHEN Yun-fa. Arsenic removal from pyrite cinders in Na_2S - NaOH solution with parameters optimized using the response surface methodology[J]. Chinese Journal of Engineering, 2018, 40(9): 1036–1042.
- [22] 张俊, 李存兄, 魏昶, 樊刚, 李兴彬, 邓志敢, 李旻廷, 张鹏. 含砷废水水热法臭葱石沉砷[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(6): 1279–1288.
- ZHANG Jun, LI Cun-xiong, WEI Chang, FAN Gang, LI Xing-bin, DENG Zhi-gan, LI Min-ting, ZHANG Peng. Scorodite precipitation from arsenic-containing wastewater by hydrothermal method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(6): 1279–1288.
- [23] GOMEZ M A, ASSAAOUDI H, BECZE L, CUTLER J N, DEMOPOULOS G P. Vibrational spectroscopy study of hydrothermally produced scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ferric arsenate sub-hydrate (FAsH ; $\text{FeAsO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$) and basic ferric arsenate sulfate (BFAS ; $\text{Fe}[(\text{AsO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_x] \cdot w\text{H}_2\text{O}$)[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2010, 41(2): 212–221.
- [24] 李存兄, 魏昶, 邓志敢, 李兴彬, 樊刚, 王益昭, 易烁文, 李旻廷. $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系中水热赤铁矿沉铁及亚稳态铁物相转变行为[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(3): 628–636.
- LI Cun-xiong, WEI Chang, DENG Zhi-gan, LI Xing-bin, FAN Gang, WANG Yi-zhao, YI Le-wen, LI Min-ting. Hydrothermal hematite precipitation and conversion behavior of metastable iron phase in $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(3): 628–636.

- 628–636.
- [25] 杨 凡, 邓志敢, 魏 昶, 李兴彬, 李存兄, 邱伟佳, 朱如龙. 高铁闪锌矿赤铁矿法除铁中锌离子和镁离子的影响及存在机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(11): 2906–2913.
- YANG Fan, DENG Zhi-gan, WEI Chang, LI Xing-bin, LI Cun-xiong, QIU Wei-jia, ZHU Ru-long. Effect and existence mechanism of zinc ion and magnesium iron sphalerite by hematite process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(11): 2906–2913.
- [26] 王益昭, 李存兄, 魏 昶, 邓志敢, 李兴彬, 樊 刚, 易烁文. 湿法炼锌过程中赤铁矿生成及硫的吸附转化[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(10): 2145–2153.
- WNAG Yi-zhao, LI Cun-xiong, WEI Chang, DNEG Zhi-gan, LI Xing-tin, FAN Gang, YI Le-wen. Production of hematite and conversion of adsorption S in zinc hydrometallurgy process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(10): 2145–2153.
- [27] 王乾坤, 马荣骏, 谭泊曾. 黄铁矾法除铁动力学研究及应用(I): 草黄铁矾沉淀的研究[J]. 矿冶工程, 1985, 5(4): 48–53.
- WANG Qian-kun, MA Rong-jun, TAN Ji-zeng. The kinetic study and its application of the precipitation of iron by jarosite method (I): The study on the precipitation of hydronium jarosite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1985, 5(4): 48–53.

Effects of sodium ions on hydrothermal scorodite precipitation process and conversion behavior of metastable iron phase

ZHANG Peng, LI Cun-xiong, WEI Chang, CHU Ming, ZHANG Jun

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The effects of sodium ion and other macro-technical parameters on the phase composition, target element content, morphology, precipitation rate of arsenic and ferric in precipitation and the phase transition behavior of metastable ferric, such as Na-jarosite, basic ferric sulfate and ferric arsenate sub-hydrate ($\text{FeAsO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$) in arsenic-containing solution during scorodite precipitation, were studied. The results show that the presence of Na^+ in the system has a significant effect on the arsenic fixation process of hydrothermal scorodite precipitation, when the initial concentration of Na^+ is 5 g/L, scorodite and ferric arsenate sub-hydrate as the main components and partial metastable Na-jarosite are formed. With the increase of initial Na^+ concentration, the SO_4^{2-} vibration absorption peak in the precipitation is enhanced, and the formation of scorodite is gradually inhibited. When the concentration of Na^+ reaches 10 g/L, the main phase of the precipitate is ferric arsenate sub-hydrate and Na-jarosite. At this time, the precipitation rates of As and Fe are 98.2% and 93.3%, respectively. The contents of Na and S in precipitate are as high as 1.7% and 4.6%, respectively. The formation of metastable Na-jarosite phase can be inhibited by properly reducing initial pH, reaction time and reaction temperature, which is conducive to obtaining scorodite precipitate with high purity. At the same time, the conversion of ferric arsenate sub-hydrate to scorodite can be realized by prolonging the reaction time.

Key words: hydrothermal method; scorodite; sodium ion; Na-jarosite; ferric arsenate sub-hydrate

Foundation item: Projects(51664038, 51474117, 51364022) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2019-04-17; **Accepted date:** 2019-10-23

Corresponding author: LI Cun-xiong; Tel: +86-13518764748; E-mail: licunxiong@126.com

(编辑 李艳红)