



采用复合盐沉淀法从含砷废水中回收三氧化二砷及复合盐的循环利用

徐 蕾¹, 郑雅杰¹, 龙 华¹, 彭映林², 何汉兵¹

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

2. 湖南城市学院 材料与化学工程学院, 益阳 413000)

摘 要: 采用复合盐沉淀法处理含砷废水, 研究了钙砷比、铜砷比、铁砷比、锌砷比对砷脱除率的影响, 并以硫酸浓度、液固比、浸出时间、浸出温度为考察因素, 对含砷沉淀渣进行浸出, 从浸出液中回收三氧化二砷, 同时回用脱砷后母液。结果表明: 在 $n(\text{Ca})/n(\text{As})=1.05$ 、 $n(\text{Cu})/n(\text{As})=0.45$ 、 $n(\text{Fe})/n(\text{As})=1.20$ 、 $n(\text{Zn})/n(\text{As})=1.20$ 的复合盐配比下, 处理初始 $\text{As}(\text{III})$ 浓度为 $0.05\sim 9.76\text{ g/L}$ 含砷废水时, 砷残留浓度均低于 14 mg/L , 通过增加复合盐用量进行二次脱砷沉淀, 滤液中铜、锌、砷浓度在《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 范围内。在液固比(mL:g) 为 3:1、浸出时间为 0.5 h、浸出温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、硫酸浓度 0.87 mol/L 条件下对含砷渣进行浸出, 并回收三氧化二砷, 可使砷回收率达到 72.38%。将回收后母液回用处理初始 $\text{As}(\text{III})$ 浓度为 50 mg/L 的含砷废水, 可使砷脱除率达 83.65%, 复合盐利用率可达 80% 以上, 具有生态与经济双重效益。

关键词: 复合盐; 二次脱砷; 浸出; 含砷废水; 循环利用

文章编号: 1004-0609(2020)-07-1667-10

中图分类号: X756; X703

文献标志码: A

砷是一种对人体及其他生物体有毒害作用的致癌物质。其毒性与它们的化学性质和价态有关, 通常, 无机砷化合物比有机砷化合物的毒性大; 三价砷的毒性比五价砷的高出约 60 倍^[1]。砷化物的冶炼及其他有色金属的开发冶炼, 造成砷对环境的持续污染, 又因砷化物作为玻璃、制革、纺织、化肥等工业的原材料, 增加了环境中砷的污染量^[2-3]。据中国环境保护总局统计, 2014 年工业废水中砷排放量为 109.2 t, 大量砷污染物排入水环境中, 而水又是人类所必需的资源, 所以对含砷废水的有效处理刻不容缓。

目前对于含砷废水的治理主要采用化学沉淀法, 主要包括硫化物沉淀法、铁盐法、石灰中和法等。但 these 方法也存在一些缺点, 如: 硫化物沉淀法中硫化剂本身有毒、价格昂贵; 铁盐法处理后渣量大、需固化后才可堆放处置; 石灰中和法中沉淀物沉降慢, 且沉淀物稳定性差, 易造成二次污染等^[1-5]。因此, 也有学者研究将砷回收制得三氧化二砷, 使三氧化二砷不仅能得到有效回收, 而且沉淀剂硫酸铜可循环利用, 但是该法中硫酸铜成本较高, 且所得砷酸铜沉淀不易过滤^[6]。为了解决上述问题, 本文研究采用复合盐沉

淀法, 以氯化钙、氯化锌、硫酸亚铁和五水硫酸铜混合后作为沉淀剂处理含砷废水, 处理后废水中砷浓度小于 0.4 mg/L , 所得含砷沉淀物, 经硫酸浸出、还原后回收三氧化二砷, 回收砷后母液可循环利用, 且过滤速度快, 实现了含砷废水中有价金属的高效回收, 有效的减少了渣量, 实现了含砷废水的污染治理及资源回收, 有推广应用的價值。

1 实验

1.1 试验步骤

1.1.1 复合盐沉淀砷实验

采用氯化钙、氯化锌、硫酸亚铁和五水硫酸铜(均为分析纯)混合作为沉淀剂, 加入 2.34 g/L 含砷废水中(将三氧化二砷溶于氢氧化钠溶液中, 稀释并采用硫酸调节 $\text{pH}=1.8\sim 1.9$ 配制而成), 在室温条件下, 控制搅拌速度 250 r/min , 搅拌 10 min , 用氢氧化钠溶液调节 $\text{pH}=8.5\sim 9.0$, 搅拌反应 0.5 h , 静置 0.5 h 后过滤。

以正交试验得出最佳复合盐配比为条件, 按相同

试验步骤, 研究复合盐对不同 As(III)浓度含砷废水的脱砷效果。并将复合盐用量分别增加 5 倍、10 倍、20 倍和 40 倍, 以相同实验步骤, 对低浓度含砷滤液进行二次脱砷实验。

1.1.2 复合盐脱砷沉淀物中砷的回收

浸出: 取 50 g 复合盐脱砷沉淀物, 加入一定浓度的硫酸溶液中, 控制转速 250 r/min, 对脱砷沉淀物进行砷浸出优化试验, 以砷浸出率及浸出液体积确定最适宜浸出条件。

还原: 将浸出过滤后滤液放于三颈烧瓶中, 控制还原温度为 25 ℃, 转速 250 r/min, SO₂ 气流量 0.4 L/min, 通气 1 h。

蒸发浓缩: 将还原后溶液蒸发浓缩至约原体积 1/10, 冷却至室温后, 过滤, 回收三氧化二砷。

1.1.3 结晶母液的循环利用

测定结晶母液中各组分含量, 根据 1.1.1 节试验步骤及所得复合盐最佳配比, 取适量母液及复合盐加入 4 L As(III)浓度为 50 mg/L 的含砷废水中进行沉淀。

1.2 分析与检测

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, S4PIONEER)分析原料中元素成分; 采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku

D/max-TTR III)分析样品物相 (发光源为 Cu K_α 靶, 管压为 40 kV, 管流为 250 mA, λ=0.154056×10⁻¹⁰ m, 2θ 为 10.0°~80.0°); 采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES, IRIS Intrepid II, Thermo Electron Corporation)分析溶液中的元素含量; 在扫描电镜(SEM, FEIQuanta 200)下观察固体样品的表面形貌。采用红外光谱仪(FT-IR, WQF-510A)对沉淀渣进行傅里叶变换红外光谱分析。

2 结果与讨论

2.1 复合盐沉淀砷实验

2.1.1 复合盐比对砷脱除率的影响

含砷废水的处理通常在室温下进行, 且沉淀速度较快, 故废水中砷脱除率主要受复合盐配比的影响。经过探索实验, 在废水初始 As(III)浓度为 2.34 g/L、室温条件下, 控制最终反应 pH=8.5~9.0, 采用 L₉(3⁴) 正交表, 研究了复合盐比对脱砷效果的影响, 正交试验结果如表 1 所示。

由表 1 可知, 各因素对砷脱除率影响的顺序为 Ca>Zn>Cu>Fe, 其最优条件为 A₃B₃C₂D₃, 即

表 1 复合盐配比正交试验结果 L₉(3⁴)

Table 1 Orthogonal test results of compound salt ratio

Test No.	A, <i>n</i> (Ca)/ <i>n</i> (As)	B, <i>n</i> (Cu)/ <i>n</i> (As)	C, <i>n</i> (Fe)/ <i>n</i> (As)	D, <i>n</i> (Zn)/ <i>n</i> (As)	Residual concentration of As/(mg·L ⁻¹)
1	0.35	0.15	0.60	0.40	131.4
2	0.35	0.30	1.20	0.80	37.7
3	0.35	0.45	1.80	1.20	35.4
4	0.70	0.15	1.20	1.20	32.6
5	0.70	0.30	1.80	0.40	41.8
6	0.70	0.45	0.60	0.80	25.7
7	1.05	0.15	1.80	0.80	23.4
8	1.05	0.30	0.60	1.20	15.1
9	1.05	0.45	1.20	0.40	28.0
I	204.56	187.44	172.25	201.28	
II	100.12	94.61	98.31	86.72	
III	66.49	89.12	100.61	83.18	
K ₁	68.19	62.48	57.42	67.09	
K ₂	33.37	31.54	32.77	28.91	
K ₃	22.16	29.71	33.54	27.73	
R	46.02	32.77	24.65	39.37	

$n(\text{Ca})/n(\text{As})=1.05$ 、 $n(\text{Cu})/n(\text{As})=0.45$ 、 $n(\text{Fe})/n(\text{As})=1.20$ 、 $n(\text{Zn})/n(\text{As})=1.20$ 。在该条件下对 2.34 g/L 含 As(III) 废水进行脱砷实验, 处理后滤液中砷残留浓度为 12.14 mg/L, 所得复合盐配比为最佳沉砷配比。

2.1.2 初始 As(III) 浓度对复合盐脱砷效果的影响

在上述复合盐沉淀最佳配比 $\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_2\text{D}_3$ 不变条件下, 处理 4 L 不同初始 As(III) 浓度废水, 考察复合盐对不同 As(III) 浓度含砷废水的处理效果。复合盐对砷脱除率的影响如图 1 所示。

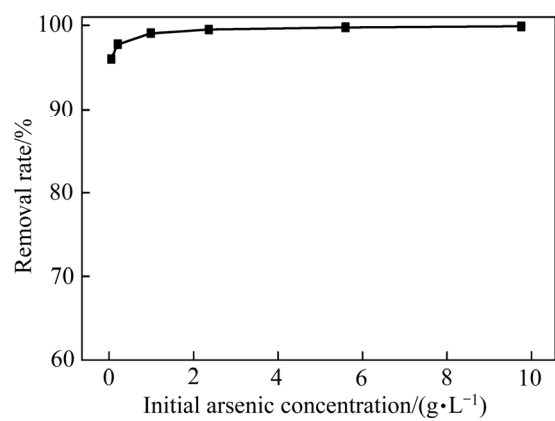


图 1 初始 As(III) 浓度对复合盐脱砷的影响

Fig. 1 Effect of initial As(III) concentration on arsenic removal rate by compound salt

由图 1 可知, 当初始 As(III) 浓度由 0.05 g/L 增加到 9.76 g/L 时, 砷脱除率由 95.98% 上升到 99.87%。在初始 As(III) 浓度为 0.05 g/L 时, 脱除率与其他组相比偏低, 可见复合盐脱砷在低 As(III) 浓度下脱砷效果相对较差, 溶液中 As(III) 初始浓度为 0.99~9.76 g/L 时, 复合盐脱砷效果均比较好, 砷脱除率都大于 99%, 砷残留浓度均低于 14 mg/L。对处理后滤液中复合盐残留浓度进行测定, 结果如表 2 所示。

表 2 脱砷后液中复合盐残留浓度

Table 2 Compound salt residual concentration in arsenic removal solution

Initial As(III) concentration/ (g·L ⁻¹)	Residual component concentration/(mg·L ⁻¹)			
	Ca	Cu	Fe	Zn
0.05	9.36	0.42	1.08	2.16
0.21	98.60	0.66	1.28	2.03
0.99	375.47	0.51	1.32	2.27
2.39	387.25	0.74	1.53	2.26
5.60	403.25	0.89	1.84	2.61
9.76	520.13	0.96	1.74	2.83

由表 2 可知, 溶液中复合盐各组分浓度随初始 As(III) 浓度的增大而增大, 溶液中钙最大残留浓度为 520.13 mg/L, 铜最大残留浓度为 0.96 mg/L, 铁最大残留浓度为 1.84 mg/L, 锌最大残留浓度为 2.83 mg/L, 铜、锌浓度均在《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 范围内。将处理 As(III) 浓度为 0.05、0.21、2.39 和 9.76 g/L 的含砷废水所得沉淀渣烘干后进行 XRD 检测, 测得 XRD 谱如图 2 所示。

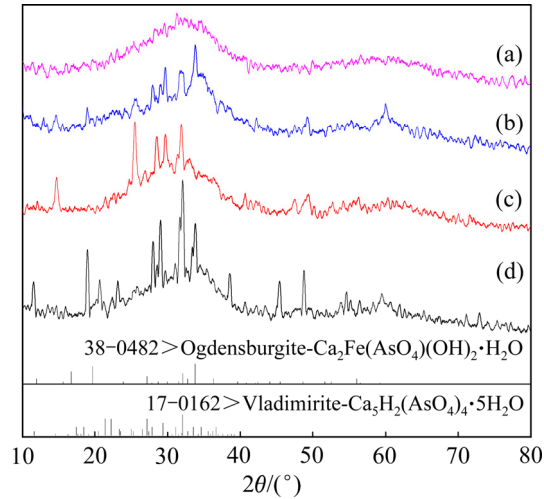
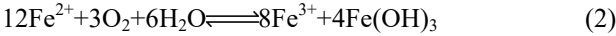
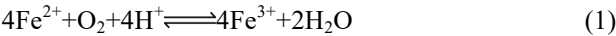


图 2 处理不同初始 As(III) 浓度含砷废水所得沉淀物的 XRD 谱

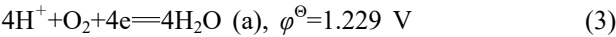
Fig. 2 XRD patterns of precipitates obtained from arsenic-containing wastewater with different initial As(III) concentrations: (a) 0.05 g/L; (b) 0.21 g/L; (c) 2.36 g/L; (d) 9.76 g/L

由图 2 可以看出, 随着 As(III) 浓度的升高, 沉淀物的衍射峰逐渐增强, 当含砷废水 As(III) 浓度为 0.05 g/L 时, 所得衍射峰为无定型, 说明沉淀物为非晶体; 当 As(III) 浓度为 0.21 g/L 时, 所得衍射峰也主要为无定型峰; 当 As(III) 浓度为 2.36 g/L 时, 衍射峰峰强增加, 但未能识别出合适的组分物相; 当 As(III) 浓度为 9.76 g/L 时, 衍射峰明显增强, 结晶性相对较好, 沉淀物中能识别出 $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等物质, 复合盐配比不变, 对不同 As(III) 浓度含砷废水均能进行有效沉淀。

As(V) 的存在是空气及 Fe^{3+} 共同作用的结果^[7-8], 在含砷废水中 Fe^{2+} 易被氧化成 Fe^{3+} :

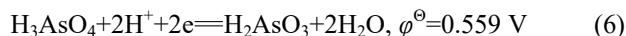
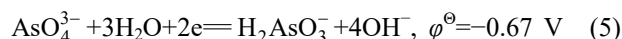


而 Fe^{3+} 有较高的电极电势, 如下所示^[8]:

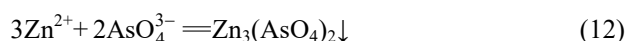
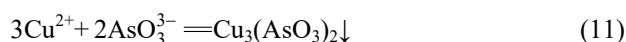
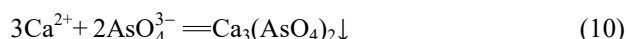
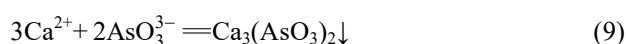




As^{3+} 的电极反应及标准电极电势如下^[8]:



所以空气及 Fe^{3+} 在适宜 pH 值条件下能将少部分 As^{3+} 氧化成 As^{5+} , 从而生成砷酸盐类沉淀, 同时废水中 As^{3+} 也能和复合盐反应生成沉淀。主要反应方程式如下^[8-11]:



反应过程中形成的氢氧化铁胶体也会吸附砷及含砷沉淀物^[12]。由此可得, 复合盐对砷的脱除是沉淀与吸附作用共同的结果, 由于加入铁盐的量较多, 因此, 沉淀物中大部分可能是砷酸铁、砷酸亚铁和吸附态砷

的混合物^[13]。分别处理初始 As(III)浓度为 0.05、0.21、2.36 和 9.76 g/L 的含砷废水所得沉淀渣 SEM 像如图 3 所示。

由图 3 可看出, 沉淀物形状、颗粒大小不一, 颗粒连接紧密, 且大多为小颗粒团聚体, 随着处理废水中砷浓度的增大, 沉淀物由絮状逐渐变为块状, 说明其进行了有效的沉淀, 并具有一定的吸附性^[14]。对处理 As(III)浓度为 9.76 g/L 的含砷废水所得沉淀渣进行红外光谱分析, 其结果如图 4 所示。

从图 4 中可看到, 3426 cm^{-1} 处的峰为水分子中羟基和氢氧化铁中羟基的伸缩振动峰, 在 1617 cm^{-1} 和 1547 cm^{-1} 处出现的峰为水分子中羟基和氢氧化铁中羟基的弯曲振动峰^[8], 在 798、597 和 659 cm^{-1} 处出现三个不同的峰, 这证明存在羟基氧化铁 FeOOH ; 472 cm^{-1} 处的吸收峰为 O—As—O 键的弯曲振动峰^[15-16]; As—O 键的伸缩振动范围为 $750 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$, 所以在 798 cm^{-1} 处出的峰可以认为是来自于 AsO_3^{3-} ^[17-19]。

2.1.3 含砷废水的二次沉淀

为了使废水中砷达标排放, 根据所得最佳复合盐配比 $\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_2\text{D}_3$, 增大复合盐的用量, 将所得一次沉淀后废水混合后, 取 2 L 一次沉淀后含砷废水进行二次沉淀砷实验, 一次沉淀后废水中主要元素含量如表 3 所示, 含砷废水二次沉淀砷效果如表 4 所示。

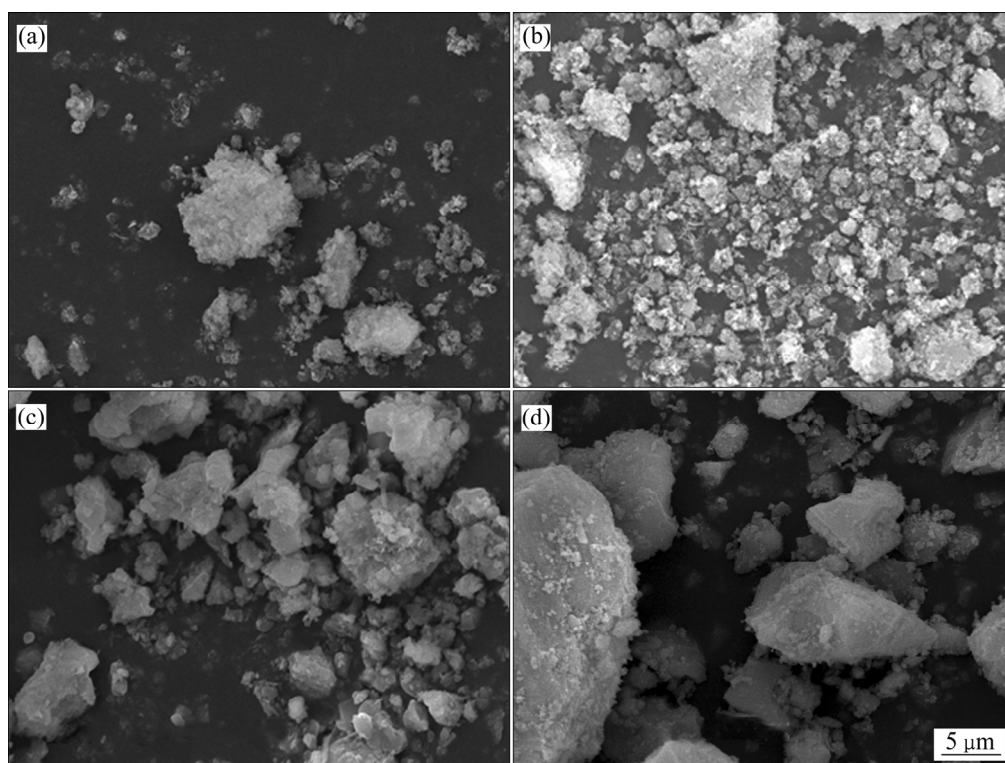


图 3 处理不同初始 As(III)浓度的含砷废水所得沉淀物的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of precipitates obtained by treating arsenic-containing wastewater with different initial As(III) concentrations: (a) 0.05 g/L; (b) 0.21 g/L; (c) 2.36 g/L; (d) 9.76 g/L

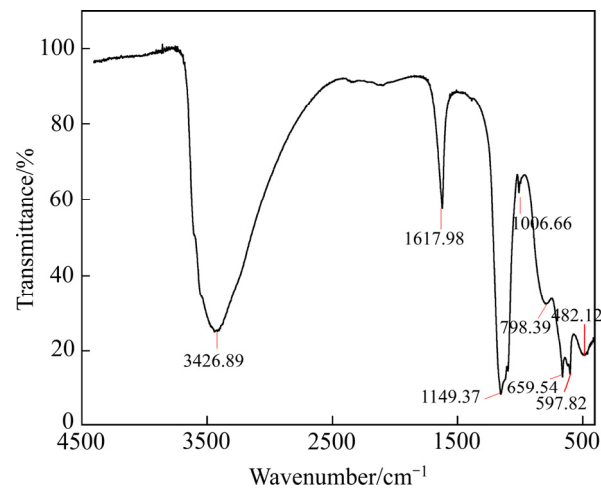


图 4 处理初始 As(III)浓度为 9.76 g/L 的含砷废水所得沉淀物的红外光谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of precipitate obtained by treating arsenic-containing wastewater with initial As(III) concentration of 9.67 g/L

表 3 一次沉淀后废水中主要元素含量

Table 3 Main element content in wastewater after primary precipitation (mg/L)				
As	Ca	Cu	Fe	Zn
16.8	354.5	4.1	0.3	5.1

由表 4 可知,通过增大复合盐用量,对一次沉淀后废水进行二次脱砷,可使滤液中砷浓度达到<0.5 mg/L 的排放标准,增大用量后可使一次沉淀后废水中砷与复合盐发生反应,形成沉淀或吸附共沉淀。二次沉淀后,废水钙、铁、铜、锌浓度均可达标排放。对复合盐用量增大 20 倍反应后所得沉淀渣进行 SEM 及 XRD 检测。沉淀渣的 SEM 像如图 5 所示,沉淀渣的 XRD 谱如图 6 所示。

表 4 含砷废水二次沉淀砷效果

Table 4 Secondary arsenic precipitation effect of arsenic-containing wastewater

Initial As(III) concentration in filtrate/(mg·L ⁻¹)	Increasing compound salt content multiple	Residual component concentration/(mg·L ⁻¹)					Arsenic removal rate/%
		Ca	Cu	Fe	Zn	As	
16.84	5	394.37	0.29	0.11	2.32	0.37	97.78
16.84	10	374.19	0.70	0.10	1.41	0.40	97.62
16.84	20	360.13	1.24	0.05	1.19	0.34	98.39
16.84	40	363.95	2.79	0.001	0.86	0.27	97.98

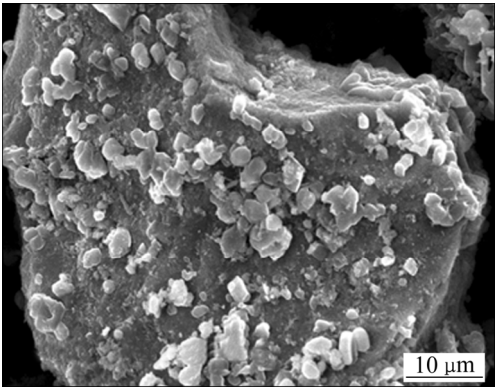


图 5 二次沉淀渣的 SEM 像

Fig. 5 SEM image of secondary precipitate slag

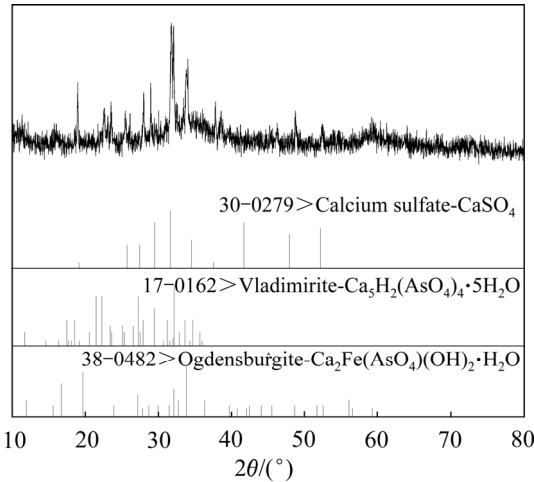


图 6 二次沉淀渣的 XRD 谱

Fig. 6 XRD pattern of secondary precipitate slag

由图 5 可以看出,二次沉淀物以大、小两种无定形的晶体颗粒组成,部分呈现球状、片状,该物质形貌与对砷有较强吸附作用的水铁矿类物质相似^[14],结合图 6 分析,沉淀物中含有 CaSO₄、Ca₃H₂(AsO₄)₄·5H₂O、Ca₂FeAsO₄(OH)₂·H₂O 等物质。

2.2 复合盐沉淀物中砷的回收

2.2.1 脱砷沉淀物硫酸浸出优化实验

探索实验表明，复合盐脱砷沉淀物易溶于硫酸，根据探索实验的条件，按照 $L_9(3^4)$ 正交表进行实验，将所得复合盐脱砷沉淀物混合，沉淀物中主要元素含量如表 5 所示，硫酸浸出实验结果如表 6 所示。

由表 6 可知，各因素对砷浸出率影响顺序为：液固比>硫酸浓度>浸出温度>浸出时间。最优条件为 $A_3B_3C_1D_3$ 。当液固比(mL:g)为 10:1 时、砷浸出率均大于 99.5%。为了减少液固比、提高浸出液中砷浓度，在此基础上进行优化实验。控制温度为 25 ℃、浸出时间为 0.5 h、硫酸浓度为 0.87 mol/L 条件不变，研究了不同液固比对砷浸出率的影响，其结果如表 7 所示。

表 5 混合沉淀物中主要元素含量

Table 5 Main element content in mixed precipitate (mass fraction,%)

As	Ca	Cu	Fe	Zn
7.04	2.76	2.86	9.96	9.48

表 6 硫酸浸出正交试验结果 $L_9(3^4)$

Table 6 Orthogonal test results of sulfuric acid leaching

Test No.	A, Sulfuric acid concentration/(mol·L ⁻¹)	B, Liquid-solid ratio/(mL:g)	C, Leaching time/h	D, Temperature/℃	Arsenic leaching rate/%
1	0.70	2:1	0.5	25	6.43
2	0.70	6:1	1.0	50	45.76
3	0.70	10:1	1.5	75	99.53
4	0.87	2:1	1.0	75	17.55
5	0.87	6:1	1.5	25	60.52
6	0.87	10:1	0.5	50	99.8
7	1.05	2:1	1.5	50	30.95
8	1.05	6:1	0.5	75	98.39
9	1.05	10:1	1.0	25	99.87
I	151.72	54.93	204.62	166.82	
II	177.87	204.67	163.18	176.51	
III	229.21	299.20	191.00	215.47	
K_1	50.57	18.31	68.21	55.61	
K_2	59.29	68.22	54.39	58.84	
K_3	76.40	99.73	63.67	71.82	
R	25.83	81.42	4.54	16.22	

由表 7 可以看出，在液固比为 10:1、6:1、5:1、3:1 时，砷浸出率均达到 98%以上，为使砷浸出率达到最优且浸出液中各元素得到高度富集，以便再利用，所以选择液固比 3:1、硫酸浓度 0.87 mol/L、浸出时间 0.5 h、浸出温度 25 ℃为适宜的浸出条件。浸出渣烘干后采用硫酸溶解进行 ICP 测定，其主要元素含量如表 8 所示，浸出渣 SEM 像和 XRD 谱如图 7 及 8 所示。

由图 7 可知，浸出渣形状为不规则片状，粒度从几微米到几百纳米不等，且颗粒团聚严重。由图 8 可以看出，浸出渣物相组成较单一，经 PDF 卡片分析，浸出渣主要物相组成为硫酸钙^[20]。

2.2.2 脱砷沉淀物硫酸浸出液中三氧化二砷的回收

采用液固比为 3:1 进行硫酸浸出，所得浸出液 3.25 L、 As_T 20.56 g/L ($As(III)$ 17.33 g/L)，所得浸出液成分如表 11 所示。在室温条件下，向浸出液中通入 SO_2 还原 1h^[21-22]，浸出液中 $As(V)$ 由 2.98 g/L 变为 0.76 g/L， $As(V)$ 还原率达到 74.28%，将还原后溶液浓缩至约总体积 1/10，冷却结晶后，过滤、烘干，得结晶产物 90.13 g，结晶产物溶解后进行分析，其主要元素含量如表 9 所示。

表 7 不同液固比下浸出渣中相关组分含量

Table 7 Contents of related components in leaching residue under different liquid-solid ratio

Liquid-solid ratio	Mass/g					Arsenic leaching rate/%
	As	Ca	Cu	Fe	Zn	
10:1	0.002	0.92	0.01	0.04	0.03	99.49
6:1	0.028	0.95	0.01	0.04	0.03	99.18
5:1	0.035	0.84	0.02	0.05	0.04	99.01
3:1	0.062	0.80	0.02	0.06	0.06	98.24

表 8 浸出渣的主要元素含量

Table 8 Main chemical components of leach residue (mass fraction,%)

Ca	S	O	Zn	Fe	As	Na	Cu	Other
35.20	27.94	27.07	2.47	2.33	2.04	1.35	0.95	0.64

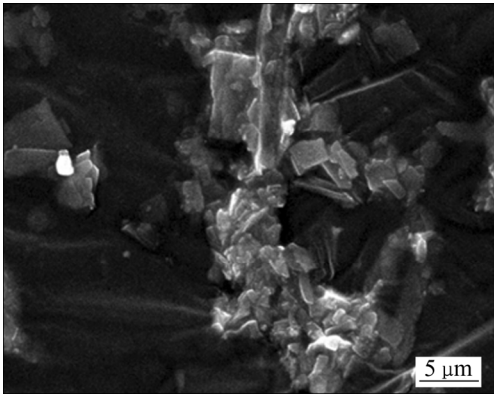


图 7 浸出渣的 SEM 像
Fig. 7 SEM image of leaching residue

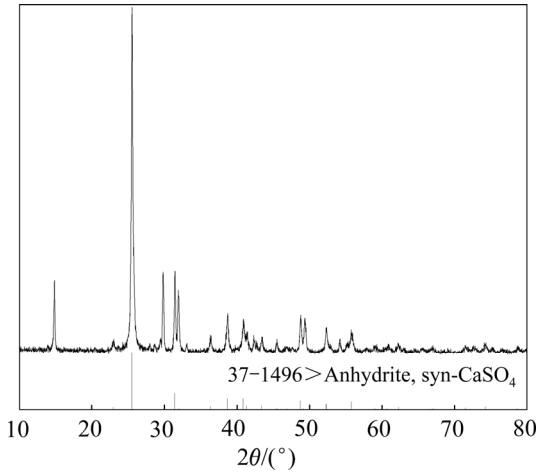


图 8 浸出渣的 XRD 谱
Fig. 8 XRD pattern of leaching residue

表 9 回收产物主要元素含量

Table 9 Main chemical components of recycled product

Test No.	Mass fraction/%				
	As	Ca	Cu	Fe	Zn
1	61.88	2.27	0.004	0.006	0.005
2	59.82	2.52	0.004	0.004	0.003
3	58.07	2.39	0.004	0.003	0.003
Average	59.92	2.39	0.004	0.004	0.004

由表 9 可知, 还原后液经蒸发浓缩至原体积的 1/10, 砷回收率可达 72.38%, 回收产物中存在少量杂质。回收产物的 SEM 像和 XRD 谱如图 9 和 10 所示。由图 9 可以看出, 颗粒较分散, 存在片状、矩形状及正八面体状的产物, 结合图 10 中的 XRD 谱可以分析出, 一次产物主要为三氧化二砷^[23]; 通过计算可得, 蒸发浓缩后结晶产物中三氧化二砷含量为 71 g。

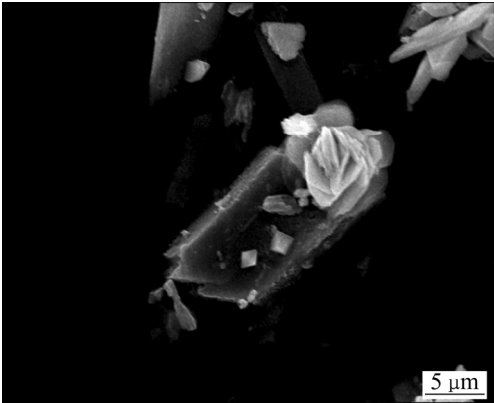


图 9 回收产物的 SEM 像
Fig. 9 SEM images of recycled products

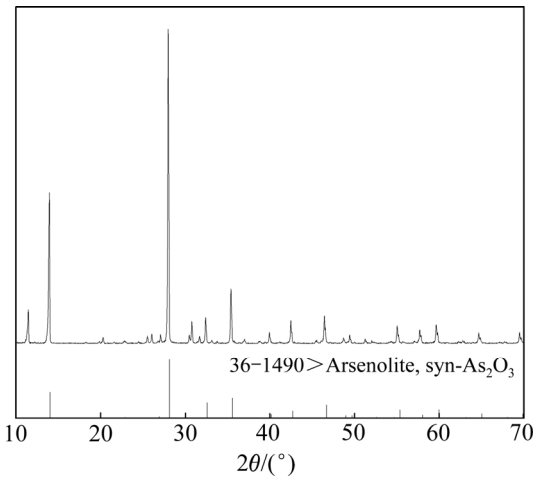


图 10 回收产物的 XRD 谱
Fig. 10 XRD pattern of recycled products

2.3 母液的循环利用

以结晶母液进行循环回用实验, 处理 4 L 初始 As(III)浓度为 50 mg/L 的含砷废水。根据 2.1.1 节中所得最适宜复合盐配比($n(\text{Ca})/n(\text{As})=1.05$, $n(\text{Cu})/n(\text{As})=0.45$, $n(\text{Fe})/n(\text{As})=1.20$, $n(\text{Zn})/n(\text{As})=1.20$)来调整加入母液的体积(将母液中砷浓度也计算在内), 取 5 mL 母液加入废水中, 并补加一定量的复合盐, 在室温条件下反应, 搅拌 0.5 h, 控制最终溶液 pH=8.5~9.0, 静置后取上清液进行测定。滤液中各元素浓度如表 10 所示。

表 10 结晶母液回用脱砷实验结果

Table 10 Results of reuse crystalline mother liquor for arsenic removal rate

Initial As(III) concentration/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Residual component concentration/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)					Arsenic removal rate/%
	Ca	Cu	Fe	Zn	As	
0.05	24.18	0.10	0.10	1.57	8.50	83.65

由表 10 可看出, 将结晶母液回用, 处理低 As(III)浓度含砷废水时, 砷脱除率可达 83.65%。增大复合盐用量进行二次处理后废水中砷浓度可达排放标准。其他复合盐的利用率均可达到 80%以上, 实现了资源回收与循环利用。

3 结论

1) 以 $n(\text{Ca})/n(\text{As})=1.05$ 、 $n(\text{Cu})/n(\text{As})=0.45$ 、 $n(\text{Fe})/n(\text{As})=1.20$ 、 $n(\text{Zn})/n(\text{As})=1.20$ 为最佳复合盐配比, 处理初始 As(III)浓度为 0.05~9.76 g/L 的废水, 使废水中砷残留浓度均低于 14 mg/L。将复合盐用量增大 5、10、20 和 40 倍进行二次脱砷, 反应后滤液中铜、锌、砷浓度均在《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)范围内。

2) 在液固比为 3:1、浸出时间 0.5 h、浸出温度 25 ℃、硫酸浓度为 0.87 mol/L 浸出条件下, 对沉淀渣中砷进行浸出, 浸出液中通入 SO_2 还原、蒸发浓缩后可制得三氧化二砷产品。砷回收率可达 72.38%。

3) 将一次回收砷后母液回用, 处理 4 L 初始 As(III)浓度为 50 mg/L 的含砷废水, 砷脱除率可达 83.65%, 其他金属盐的利用率均在 80%以上, 二次处理后可使废水达标排放。

REFERENCES

- [1] 庄明龙, 柴立元, 闵小波, 于霞. 含砷废水处理研究进展[J]. 工业水处理, 2004, 24(7): 13-17.
ZHUANG Ming-long, CHAI Li-yuan, MIN Xiao-bo, YU Xia. Progress of the research on the treatment of As-containing wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2004, 24(7): 13-17.
- [2] SONG S, LOPEZ-VALDIVIESO A, HERNANDEZ-CAMPOS D J, PENG C, MONROY-FERNANDEZ M G, RAZO-SOTO I. Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite[J]. Water Research, 2006, 40(2): 364-372.
- [3] JIANG Q J. Removing arsenic from groundwater for the developing world — A review[J]. Water Science and Technology, 2001, 44(6): 89-98.
- [4] 王颖, 吕斯丹, 李辛, 吴英杰. 去除水体中砷的研究进展与展望[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(9): 102-107.
WANG Ying, LÜ Si-dan, LI Xin, WU Ying-jie. Research advances and prospects in arsenic removal from water[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(9): 102-107.
- [5] NAZARI A M, RADZINSKI R, GHAREMAN A. Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic[J]. Hydrometallurgy, 2016, 174: 258-281.
- [6] 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.
ZHENG 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.
- [7] BEDNAR A J, GARBARINO J R, RANVILLE J F, WILDEMANA T R. Effects of iron on arsenic speciation and redox chemistry in acid mine water[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2005, 85(2): 0-62.
- [8] 李娜, 孙竹梅, 阮福辉, 杜冬云. 三氯化铁除砷(III)机理[J]. 化工学报, 2012, 63(7): 2224-2228.
LI Na, SUN Zhu-mei, RUAN Fu-hui, DU Dong-yun. Mechanism of removing arsenic (III) with ferric chloride[J]. CIESC Journal, 2012, 63(7): 2224-2228.
- [9] 廖天鹏, 祝星, 祁先进, 王华, 史谊峰, 李轶成, 胡建杭. 铜冶炼污泥形成机理及其特性[J]. 化工进展, 2013, 32(9): 2246-2252.

- LIAO Tian-peng, ZHU Xing, QI Xian-jin, WANG Hua, SHI Yi-feng, LI Yuan-cheng, HU Jian-hang. Formation mechanism and characteristics of sludge in copper metallurgy plant[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(9): 2246–2252.
- [10] 王 勇, 赵攀峰, 郑雅杰. 含砷废酸制备亚砷酸铜及其在铜电解液净化中的应用[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2007, 38(6): 1115–1120.
- WANG Yong, ZHAO Pan-feng, ZHENG Ya-jie. Preparation of copper arsenite from waste acid containing arsenic and its application in copper electrolyte purification[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2007, 38(6): 1115–1120.
- [11] 朱义年, 张 华, 梁延鹏, 刘辉利, 张学洪. 砷酸钙化合物的溶解度及其稳定性随pH值的变化[J]. 环境科学学报, 2005, 25(12): 1652–1660.
- ZHU Yi-nian, ZHANG Hua, LIANG Yan-peng, LIU Hui-li, ZHANG Xue-hong. Dependence of solubility and stability of calcium arsenates on pH value[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(12): 1652–1660.
- [12] DAUS B, WEI B H, WENNRICH R. Arsenic speciation in iron hydroxide precipitates[J]. Talanta, 1998, 46(5): 867–873.
- [13] 韩 煦, 安学良, 宋雅琴, 陈 澄, 任海涛. Fe(II)盐氧化絮凝对 As(III)和 As(V)的去除[J]. 天津工业大学学报, 2017, 36(2): 31–36.
- HAN Xu, AN Xue-liang, SONG Ya-qin, CHEN Cheng, REN Hai-ao. Removal of As(III) and As(V) by ferrous salt oxidation flocculation[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2017, 36(2): 31–36.
- [14] 徐 慧, 闵小波, 梁彦杰, 王云燕. 机械力活化 Fe-MnO₂ 稳定含砷废渣[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(10): 2170–2179.
- XU Hui, MIN Xiao-bo, LIANG Yan-jie, WANG Yun-yan. Stabilization of arsenic bearing solid waste with Fe-MnO₂ activated by mechanochemical process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(10): 2170–2179.
- [15] 赵宗昇. 氧化铁砷体系除砷机理探讨[J]. 中国环境科学, 1995, 15(1): 18–21.
- ZHAO Zong-sheng. Mechanism of arsenic removal in oxidized Fe-As system[J]. China Environmental Science, 1995, 15(1): 18–21.
- [16] RUAN H D, FROST R L, KLOPROGGE J T. The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite[J]. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2001, 57(13): 2575–2586.
- [17] CHAI L Y, YUE M Q, YANG J Q, WANG Q G, LI Q Z, LIU H. Formation of tooeleite and the role of direct removal of As(III) from high-arsenic acid wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 320: 620–627.
- [18] 刘辉利, 梁美娜, 朱义年, 蔡芬芬, 邹惠仙. 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.
- LIU Hui-li, LIANG Mei-na, ZHU Yi-nian, CAI Fen-fen, ZOU Hui-xian. The adsorption of arsenic by ferric hydroxide and its precipitation mechanism[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(5): 1011–1020.
- [19] LONG H, ZHENG Y J, PENG Y L, JIN G Z, DENG W H, ZHANG S C. Comparison of arsenic(V) removal with different lead-containing substances and process optimization in aqueous chloride solution[J]. Hydrometallurgy, 2019, 183: 199–206.
- [20] 李小亮, 张丹妮, 王少锋, 王 新, 宋 雨, 贾永锋. 铁砷共沉淀中的硫酸钙对砷固定作用[J]. 生态学杂志, 2014, 33(10): 2803–2809.
- LI Xiao-liang, ZHANG Dan-ni, WANG Shao-feng, WANG Xin, SONG Yu, JIA Yong-feng. Arsenic immobilization by gypsum during iron-arsenic coprecipitation process[J]. Chinese Journal of Ecology, 2014, 33(10): 2803–2809.
- [21] 郑雅杰, 崔 涛, 彭映林. 二段脱铜液还原结晶法脱砷新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 2103–2108.
- ZHENG Ya-jie, CUI Tao, PENG Ying-lin. New process of arsenic removal from second stage decopperizing electrolyte by reduction and crystallization[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7): 2103–2108.
- [22] PENG Y L, ZHENG Y J, CHEN W M. The oxidation of arsenic from As(III) to As(V) during copper electrorefining[J]. Hydrometallurgy, 2012, 129/130: 156–160.
- [23] YU G L, ZHANG Y, ZHENG S L, ZOU X, WANG X H, ZHANG Y. Extraction of arsenic from arsenic-containing cobalt and nickel slag and preparation of arsenic-bearing compounds[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(6): 1918–1927.

Recovery of arsenic trioxide from arsenic-containing wastewater by using compound salt precipitation and recycling of compound salt

XU Lei¹, ZHENG Ya-jie¹, LONG Hua¹, PENG Ying-lin², HE Han-bing¹

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China)

Abstract: Arsenic-containing wastewater was treated by compound salt precipitation method. The effects of calcium-arsenic ratio, copper-arsenic ratio, iron-arsenic ratio and zinc-arsenic ratio on arsenic removal rate were studied. Taking sulfuric acid concentration, liquid-solid ratio, leaching time and leaching temperature as factors to investigate, the arsenic-containing precipitated slag was leached, and arsenic trioxide was recovered from the leaching solution, and the mother liquor after arsenic removal was reused. The results show that, under the optimal compound salt ratio conditions of $n(\text{Ca})/n(\text{As})=1.05$, $n(\text{Cu})/n(\text{As})=0.45$, $n(\text{Fe})/n(\text{As})=1.20$ and $n(\text{Zn})/n(\text{As})=1.20$, the arsenic residual concentration is lower than 14 mg/L when the arsenic-containing wastewater with $\rho(\text{As})=0.05\text{--}9.7\text{ g/L}$ is treated, the concentrations of Ca, Fe, Cu, Zn and As in the filtrate are less than *Integrated Wastewater Discharge Standard* (GB 8978—1996) after the second arsenic removal by increasing the amount of compound salt. Under the conditions of liquid-solid ratio of 3:1, leaching time of 0.5 h, leaching temperature of 25 °C and sulfuric acid concentration of 0.87 mol/L, the arsenic recovery rate reaches 72.38% when arsenic-containing slag is leached and arsenic trioxide is recovered. The mother liquor after arsenic recovery is used to treat the arsenic-containing wastewater with $\rho(\text{As})=50\text{ mg/L}$, and the arsenic removal rate can reach 83.65% and the compound salt utilization rate can reach over 80%, which has both ecological and economic benefits.

Key words: compound salt; secondary arsenic removal; leaching; arsenic-containing wastewater; recycling

Foundation item: Project(2017SK2254) supported by the Key Research and Development Project of Hunan Province, China

Received date: 2019-07-26; **Accepted date:** 2019-11-05

Corresponding author: ZHENG Ya-jie; Tel: +86-731-88836285; E-mail: zyj@csu.edu.cn

(编辑 何学锋)