



钢渣改性对污酸除砷的影响

郝峰焱^{1,2}, 祝 星^{1,2}, 祁先进^{1,2}, 王 华^{1,2}, 蔡贵远^{1,2}, 李永奎^{1,2}

(1. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093;
2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 钢渣是一种冶金工业固体废弃物, 具有强碱性并富含铁氧化物, 对酸性重金属废水处置有着巨大潜力, 改性钢渣有望进一步提高除砷效率并应用于污酸除砷。实验研究了酸、碱、盐和热改性对钢渣理化性质和除砷效率的影响, 考察了强化氧化对改性钢渣除砷性能的影响规律, 分析了除砷后钢渣浸出毒性特性。结果表明: 与未改性钢渣相比, 改性钢渣除砷性能有所提高, 其中酸改性和盐改性钢渣的除砷性能显著提高。针对含砷浓度为 4200 mg/L 的污酸, 按照固液比 0.04 kg/L 加入酸改性钢渣, 在氧化剂作用下并在室温振荡反应 120 min, 处置后污酸残余砷浓度降至 88.44 mg/L, 砷去除效率达到 97.89%, 除砷后钢渣浸出毒性低于危险废弃物鉴别标准《GB 5085.3—2007》限值 5 mg/L, 属于一般固体废弃物, 可安全堆存。研究表明: 酸改性钢渣能释放大量的 Ca、Fe 离子, 通过共沉淀和吸附的作用可将砷去除。钢渣预处理及除砷机制为钢渣两步法处置含砷污酸提供了一种思路。

关键词: 污酸; 砷; 改性钢渣; 共沉淀; 吸附

文章编号: 1004-0609(2020)-07-1703-11

中图分类号: X758

文献标志码: A

重有色含砷矿物的开采与冶炼, 使得大量的砷暴露于自然环境中, 给生态环境带来了巨大的潜在危害。在重有色金属火法冶炼过程中, 一部分砷元素以烟尘形式进入至二氧化硫烟气中并通过重力收尘或静电除尘形式脱除; 另外仍有一部分含砷烟尘存在于二氧化硫烟气中^[1], 必须在烟气制酸前需对其进行洗涤和净化, 使得烟气中的砷、镉、锌、铅、铜、氟等有害污染物进入洗涤废液中, 最终形成了大量含砷污酸^[2]。污酸具有酸性强、砷含量高、杂质元素多等特点, 后续无害化易产生大量危险固体废弃物或二次污染物, 是重有色冶炼中主要砷污染源, 污酸无害化处置也是重有色冶炼工业可持续发展关键所在。

以污酸为代表的酸性含砷废水处置或者除砷方法包括: 石灰中和法^[3-4]、硫化法^[5-6]、石灰+铁盐法^[7-8]、电化学法^[9]、膜分离法^[10-11]、吸附法^[12-13]等, 其中中和法和硫化法是工业上常用方法。现有工业上污酸处置方法, 在除砷效率、除砷后产生的固废稳定性、处置成本等方面仍存在巨大发展潜力, 其中新型复合除砷方法表现出较强的优势^[14]。化学沉淀仍是主要除砷途径之一, 在较高的 pH 值条件下, 通过形成钙或铁的砷酸盐或亚砷酸盐可实现低成本除砷^[15]。特别是铁

离子在砷吸附、氧化、促凝和沉淀方面扮演着重要的作用, 在含砷溶液的砷深度净化方面作用显著。其关键之处在于, 中和沉淀和铁化合物(铁盐、针铁矿)等深度净化除砷的共同作用。而钢渣作为一种强碱性且富含铁氧化物的一般固废, 兼具中和以及吸附特性作用, 有望成为一种低成本高效污酸除砷材料, 也是一种“以废治废”新思路。

钢渣是炼钢过程中产生的工业副产品和固体废弃物, 为粗钢产量的 15%~20%, 在美国、日本、德国和法国, 钢渣利用率接近 100%, 而我国的钢渣综合利用率仅为 25%左右^[16], 特别是较高的游离氧化钙和铁氧化物含量极大地限制了钢渣在建材领域大规模应用, 造成了严重的资源浪费和环境污染。而这些限制性因素恰恰是酸性含砷废水处置的必备条件, 钢渣中钙氧化物的强碱性和砷离子沉淀特性, 以及铁氧化物的吸附性和絮凝性, 都具有重要的除砷作用。在钢渣用于处理重金属废水的研究中, 研究人员发现钢渣中的铁氧化物起到提供阴离子吸附位点的作用, 如 As、Cr、Pb^[17-18]; 而钙氧化物可以增加周围系统的 pH 并加速重金属离子沉淀^[19-20]。OH⁻ 等^[21]对钢渣用于水溶液中除砷开展了相关研究, 探究了 As 去除机理以及

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51764036); 昆明理工大学校企基金项目(KKZ4201552002)

收稿日期: 2019-05-12; **修订日期:** 2019-11-08

通信作者: 祝 星, 副教授, 博士; 电话: 0871-65153405; E-mail: zhuxing2010@hotmail.com

二次污染风险,结果发现由于钢渣的高 pH 值,使 Ca^{2+} 在碱性条件下形成无定形 CaCO_3 , As 通过与无定形 CaCO_3 共沉淀或吸附在其上,从而达到除砷目的。GONG 等^[22]利用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对钢渣进行改性处理,研究了对水溶液中重金属离子的去除性能,结果发现氢氧化钙的改性使钢渣表面产生孔隙结构,可以利用钢渣内部的化学物质,通过该机制提高钢渣的重金属去除能力。YU 等^[23]研究了碱、盐、水和热改性处理的钢渣去除水体中的磷离子,结果发现在 800 °C 下热活化 1 h 可提高钢渣吸附容量。上述研究集中于水体中低浓度重金属离子去除,为钢渣在水处理应用提供了参考借鉴,有望为改性钢渣无害化处置含砷污酸提供部分理论支撑。此外,钢渣在废水处理时存在 Ca 和 Fe 离子难以释放、除砷效率有待提高、Ca-Fe 协同除砷等关键问题亟待解决,开展改性钢渣处置含砷污酸有望突破上述关键问题。

基于此,本研究提出通过钢渣改性提高污酸除砷效果,为含砷污酸无害化提供一种高效的低成本处置方法。本研究旨在探究改性对钢渣基本特性和除砷性能的影响规律,获得改性钢渣处置含砷污酸新方法。系统研究酸改性、碱改性、盐改性、热改性以及未改性钢渣的物理化学性能和除砷性能,并优化钢渣除砷工艺条件,获得最佳改性方法,解析改性钢渣除砷机理。本研究中提出的方法有望成为一种含砷污酸低成本高效处置新方法。

1 实验

1.1 实验材料

1) 钢渣

钢渣取自云南某钢铁厂,是经过破碎、筛分和除铁之后得到的热焖钢渣尾渣,通常称为钢渣。将钢渣进行破碎、研磨、筛分后,选用粒径为 75~150 μm 的钢渣作为实验原料。钢渣的主要成分及含量如表 1 所示。此外,按照《固体废物腐蚀性测定,GB/T 15555.12—1995》对钢渣腐蚀性进行了测试,其浸出液 pH 值达到 12.08,碱性较强,具有一定的腐蚀性,已十分接近《GB 5085.1—2007》中对腐蚀性危险废弃物的鉴别值 12.5。将钢渣作为原料进行砷处置,提高作为危险废弃物钢渣的利用率,减缓了企业钢渣的堆存压力,达到了以废治废的目的。同时钢渣所具有的强碱性起到了调节体系反应 pH 的作用,中和了污酸,为下一步铁盐深度除砷提供必要条件。

表 1 钢渣主要成分及含量

Table 1 Main components and content of steel slag (mass fraction, %)

CaO	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	MnO	P_2O_5	Others
33.52	24.77	15.80	9.47	4.62	3.32	2.45	—

2) 污酸

本研究选用的污酸来源于西南地区某铜火法冶炼厂,用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)对污酸进行元素检测,污酸中各金属含量如表 1 所示。其中,砷离子的浓度为 4200 mg/L,还含有少量的杂质元素 Zn、Sb、Fe、Cu、Mg、Pb、Cr 等。利用酸碱中和滴定实验对污酸的酸度进行测定,选取 NaOH 为滴定中和剂,得到此污酸的酸度为 80 g/L。

表 2 污酸元素含量

Table 2 Composition of waste acid (mg/L)

As	Cu	Zn	Fe	Sb	Mg	Pb	Cr
4200	33.64	29.24	20.51	15.38	15.36	6.55	0.42

3) 化学试剂

实验所用的氢氧化钠(NaOH)、硫酸(H_2SO_4)、氯化钙(CaCl_2)、高锰酸钾(KMnO_4)均为阿拉丁试剂有限公司生产的分析纯试剂。

1.2 实验仪器

主要实验仪器如下: WHY-2 型水浴恒温振荡器(金坛市大地自动化仪器厂)、DHG-9240A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)、SK3300HP 型超声波清洗仪(上海科导超声仪器有限公司)、SHZ-D(W)型循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司)、AWL-0501-UT 型艾科浦微量无机型超纯水机(外商独资重庆颐洋企业发展有限公司)。

1.3 改性钢渣的制备

酸改性钢渣、碱改性钢渣、盐改性钢渣的制备: 配置 H_2SO_4 溶液(模拟污酸成分,硫酸 80 g/L)、3 mol/L 的 NaOH 溶液、2 mol/L CaCl_2 溶液,分别将一定量的钢渣投入其中,送至水浴恒温振荡箱以 210 r/min 的转速振荡 12 h,过滤并洗涤至中性,烘干备用。

热改性钢渣的制备: 将钢渣放入管式马弗炉中,在 700 °C 的条件下加热 2 h,冷却后取出,备用。

1.4 改性钢渣的污酸除砷性能测试

1) 钢渣用量对污酸除砷效果的影响: 分别称取 2、

3、4、5 和 6 g 的酸、碱、盐、热改性和未改性钢渣与 1 g 高锰酸钾混合并加入 100 mL 污酸,并用超声清洗器在 99 Hz 功率下超声 0.5 h 得到充分分散的混合溶液,然后将溶液送至水浴恒温振荡箱在 25℃ 的条件下以 180 r/min 的转速振荡 120 min,反应完毕后将溶液进行过滤,滤液稀释后用 ICP 进行剩余砷浓度测量,滤渣送至电热恒温鼓风干燥箱在 60℃ 下干燥 12 h。

2) 高锰酸钾氧化作用的影响:分别称取五组相同的 4 g 的酸、碱、盐、热改性和未改性钢渣,每组钢渣中分别加入 0、0.5、1、1.5 和 2 g 高锰酸钾,再加入 100 mL 污酸,并用超声清洗器在 99 Hz 功率下超声 0.5 h 得到充分分散的混合溶液,然后将溶液送至水浴恒温振荡箱在 25℃ 的条件下以 180 r/min 的转速振荡 120 min,反应完毕后将溶液进行过滤,滤液稀释后用 ICP 进行剩余砷浓度测量,滤渣送至电热恒温鼓风干燥箱在 60℃ 下干燥 12 h。

1.5 浸出毒性实验方法

根据中国环境保护标准《HJ/T 299—2007》,按照硫酸和硝酸法进行浸出毒性试验。将硫酸和硝酸以 2:1 的质量比溶解到去离子水中来制备 pH 值为 3.20±0.05 的提取液。然后将粒径小于 9.5 mm 的样品粉末与提取液以液固比为 10:1 进行混合,在恒温水浴振荡箱中以 180 r/min 的转速振荡 18 h。对浸出液进行过滤,收集滤液。根据危险废物鉴别标准《浸出毒性鉴别 GB 5085.3—2007》,通过电感耦合等离子体原子发射光谱法在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上进行 As 浓度的测定。

1.6 分析方法

使用 X 射线衍射(XRD, Minifle×600)来分析其物相组成。测试条件为铜靶辐射,功率 1.5 kW,管电压 40 kV,管电流 15 MA,扫描速率 2 (°)/min,扫描速率 10 (°)/min,扫描范围 2θ 为 10°~90°。使用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-PQ-9000 型,德国耶拿分析仪器股份公司)分析溶液中重金属元素浓度。使用扫描电子显微镜(SEM-Quanta 200 型,荷兰 FEI 公司)分析反应前后钢渣的微观形貌,检测条件为:高真空为 6×10⁻⁴ Pa,低真空为 13~133 Pa,环境真空为 133~2600 Pa 的条件下,加速电压为 200 V~30 kV,放大倍数范围为 25~200000,分辨率为 3.5 nm,利用 ETD 探头和 BSED 探头进行检测,X 射线能谱仪(EDS, EDAX Genesis 2000 型),仪谱的分辨率<131 eV,Peltier 冷台:-5~50℃ 的参数下对样品进行检测。使用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS 10 型,美国赛默飞世尔科技公

司)分析反应前后钢渣的基团,测试条件为:扫描范围为 4000~400 cm⁻¹,扫描次数 16 次,分辨率 4 cm⁻¹。

钢渣对砷的去除率 a 的计算如下:

$$a = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ρ_0 和 ρ_e 分别为砷的初始浓度和平衡浓度, mg/L; a 为去除率, %。

2 结果与讨论

2.1 改性钢渣物相组成

为探究改性钢渣的物相转变,分别对原始钢渣和四种改性钢渣进行 XRD 检测。酸、碱、盐、热改性和原始钢渣的 XRD 谱如图 1 所示,原始钢渣中含有钙铁氧化物(Ca₂Fe₂O₅, 2θ 为 11.97°、22.88°、24.13°、32.18°、33.46°、33.54°、46.74°、49.31°、58.19°、59.19°)、硅酸钙(Ca₂SiO₄, 2θ 为 28.40°、31.33°、32.64°、33.42°、40.59°、46.94°)、氧化钙(CaO, 2θ 为 32.43°、37.62°、54.26°、64.65°)和铁的固溶体(RO 相, 2θ 为 36.07°、41.90°、60.74°)。原始钢渣主要由含钙和铁的氧化物组成,有一定中和作用,有望与污酸中的砷结合生成砷酸钙和砷酸铁,并且可能发生铁离子水解生成氢氧化铁胶体,也会提供大量的吸附位点,可有效地吸附溶液中的砷离子,达到除去污酸中砷的目的^[24],为本实验采用钢渣用于污酸除砷研究提供了立足点。

钢渣酸改性处理后,钢渣与硫酸反应,将钙铁氧化物转化为硫酸钙的水合物(CaSO₄·H₂O, 2θ 为 14.74°、25.65°、29.74°、31.97°、49.42°),使得大量的 Ca、Fe 离子暴露于表面,更容易与污酸反应,加速 As 吸附沉淀。盐改性钢渣物相在原有的物相基础上也发生了部分转变,出现了氧基氯化铁(FeOCl, 2θ 为 11.56°、26.45°、35.91°、44.88°)和氢氧化钙(Ca(OH)₂, 2θ 为 18.07°、28.68°、34.10°、47.14°、50.80°、62.60°)新物相,这些新物相不仅有利于污酸中和沉淀,也有助于铁离子对砷的吸附沉淀。

碱改性、热改性钢渣的衍射峰出现了宽化现象,并且与未改性钢渣存在一定的重叠,主要物相为钙铁氧化物(Ca₂Fe₂O₅)、硅酸钙(Ca₂SiO₄)、氧化钙(CaO),铁的固溶体(RO 相)。热改性钢渣中没有检测到铁的固溶体的物相,新出现四氧化三铁(Fe₃O₄)物相,原因是高温使铁的固溶体(RO)分解氧化转变成四氧化三铁(Fe₃O₄)。

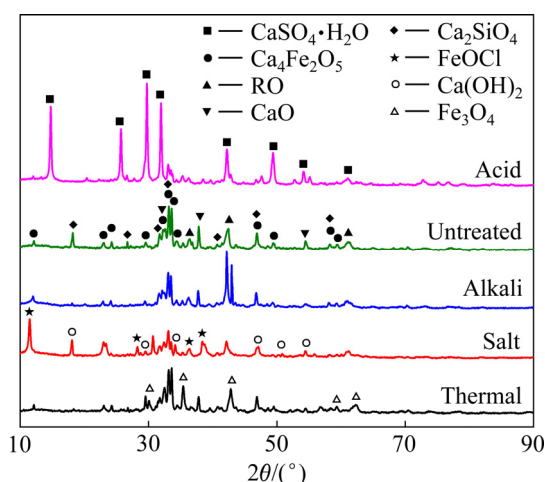


图 1 酸、碱、盐、热改性与未改性钢渣的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of acid, alkali, salt, thermal modified and unmodified steel slag

2.2 改性钢渣除砷效果

2.2.1 钢渣用量的影响

改性钢渣用量影响污酸沉淀 pH 和接触反应面积, 会对除砷效率产生重要影响。不同改性钢渣用量对污酸残余砷浓度和砷去除率的影响如图 2 和 3 所示。从整体趋势来看, 砷的去除率随着改性钢渣用量的增加而增加。四种改性钢渣除砷的效果都优于未改性钢渣的, 其中酸改性钢渣和盐改性钢渣的处理效果显著。理论上, 钢渣用量越大, 除砷效果也越好。但由于成本和技术上的限制, 改性钢渣用量也不宜过大, 应确定一个最佳改性钢渣用量。当酸改性钢渣按照 0.02 kg/L 的液固比添加时, 污酸中剩余砷浓度为 278.37 mg/L, 去除率为 93.37%; 随着改性钢渣用量的增加, As 去除效率明显提高, 酸改性钢渣添加量的液固比为 0.04 kg/L 时, 去除率为 98.11%, 此时污酸中剩余砷浓度为 79.46 mg/L。而碱改性、盐改性、热改性和未改性钢渣的液固比为 0.04 kg/L 时, 污酸中剩余砷浓度分别为 611.28、203.14、597.81 和 595.96 mg/L, 去除效率为 85.45%、95.16%、85.77%、85.81%。当改性钢渣用量继续增大时, 污酸中的砷去除效果变化不大, 因此, 选取改性钢渣的用量按液固比为 0.04 kg/L 时, 除砷效果最好。

研究表明, 钢渣主要通过吸附和化学共沉淀两种途径实现水体除砷。钢渣虽然主要由钙(Ca)、铁(Fe)、硅(Si)氧化物组成, 但在反应中所能释放的钙、铁离子有限, 不能很好地参与反应, 除砷效果有待提高。而钢渣改性处理后, 能显著改善除砷效果。五种钢渣与污酸反应后固体进行 XRD 检测, 其结果如图 4 所示。

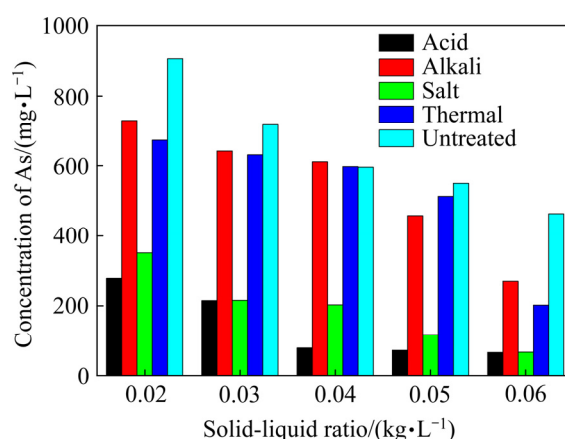


图 2 固液比对改性钢渣用于污酸除砷后残余砷浓度的影响

Fig. 2 Effect of solid-liquid ratio on residual As concentration in waste acid

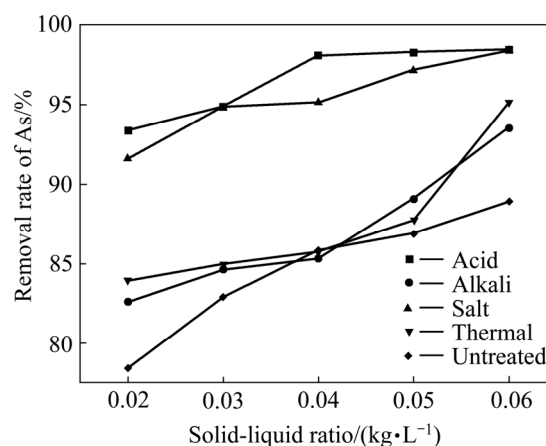


图 3 改性钢渣处置污酸中砷去除率

Fig. 3 Removal rate of As during waste acid treatment with modified steel slag.

由图 4 可知, 除砷后钢渣产物均为石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 可以确定会有大量无定型磷酸钙($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$)。研究发现^[25], 石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)是共沉淀固体中的重要产物, 通过中子衍射, 单晶电子顺磁共振光谱(EPR)和脉冲电子核双共振光谱(ENDOR)^[26-28], 红外光谱^[29]和 X 射线吸收光谱^[30], 证实石膏可以通过同形取代硫酸盐来掺入大量的砷氧阴离子(AsO_4^{3-})。因此, 污酸中部分砷会与石膏以共沉淀的方式去除。此外, 钢渣中铁离子在污酸中溶出后, 在三价铁(Fe(III))存在下, As(V)能够与 Fe(III)形成砷酸铁沉淀^[31-32], 进而有效地将砷从污酸中除去。

进一步对图 4 中 XRD 分析, 生成产物的特征峰发生了迁移现象。五种钢渣与污酸反应后生成产物均

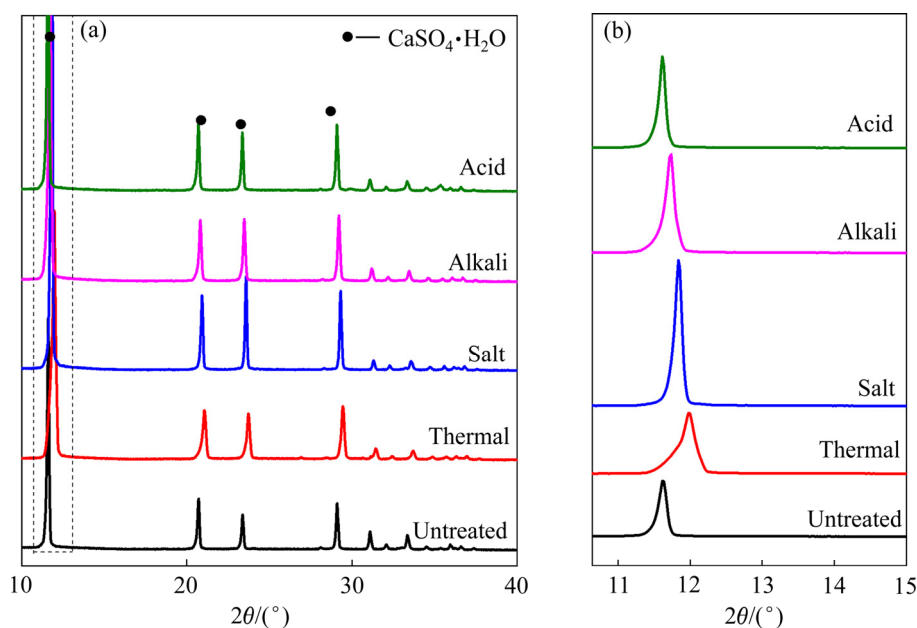


图4 与污酸反应之后的除砷钢渣 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of reacted steel slag from waste acid treatment: (a) Complete spectrogram; (b) Main peak of migration appears

为硫酸钙水合物($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。但从除砷效果和反应机理来看反应体系是不同的,从而导致生成的硫酸钙水合物的特征峰出现了偏移。钢渣酸改性后,部分生成了硫酸钙的水合物,然后与砷进行反应,经过硫酸钙水合物的重结晶与共沉淀,以及部分吸附作用,使砷进入到硫酸钙水合物的晶格之中,提高了砷的去除效率。而碱改性、盐改性、热改性与未改性钢渣的除砷,从生成产物来看,体系中主要进行钙、铁离子溶解与硫酸的反应。硫酸根对砷离子的竞争性影响,导致了砷的去除效果降低。除砷效果具有很大的差别,导致五种钢渣生成的硫酸钙水合物的特征峰出现了偏移。研究表明^[33],砷通过进入到产物的晶格中来达到除砷效果,这种现象会引起产物的晶格畸变。而进入的砷的含量(除砷率)不同,随着加入的砷的含量增大,导致晶格膨胀,从而造成 XRD 中硫酸钙水合物的特征峰的偏移。

虽然五种钢渣与污酸反应后生成物相同,但其对污酸中砷的去除能力有较大差别。酸改性钢渣处理污酸中砷的效果优异,这主要归因于经过酸处理之后,钢渣表面形成了硫酸钙以及无定型的硫酸铁,能释放大量的 Ca、Fe 离子,有利于砷聚合沉淀;另一方面,酸处理有利于体相中钙、铁氧化物暴露,进而达到增强去除效果的目的。从扫描电镜的表征中也可以看出,在酸改性钢渣的表征中部分生成了棒状的硫酸钙产物,这些棒状产物为砷的去除提供了吸附位点以及共沉淀的路径,从而导致了砷的高效去除。LIN 等^[28]的

研究中也证实了这一点,石膏对于砷的稳定性以及生物利用度起到了重要控制作用。通过单晶 EPR 证实了 As(III)和 As(V)结合到了石膏的 S 位点的晶格中,从而导致砷的去除效果显著。而碱改性、热改性钢渣处理效果差的原因是这两种改性方法不能有效的将钢渣中的钙铁氧化物以离子的形式暴露到溶液中,很难与污酸中的砷发生沉聚反应。溶液中主要发生的是钙铁氧化物与硫酸的反应,硫酸根离子对砷的去除有着竞争性吸附的影响,硫酸根离子直接竞争钢渣的可用的表面结合位点并通过改变固体表面的静电电荷间接影响砷的去除效果^[34]。污酸中的砷浓度少量减少仅仅是因为钢渣的轻微吸附作用,从而导致了碱改性、热改性钢渣对砷的处理效果降低。

2.2.2 氧化强化脱砷

污酸中砷以 As(III)和 As(V)形态的砷酸或砷酸盐存在,As(III)和 As(V)分布直接影响着后续含砷沉淀物稳定性和浸出毒性,其中 As(V)砷酸盐稳定性相对于 As(III)的更强,强化氧化污酸中砷有利于提高后续污酸处置产生的含砷固废稳定性。为了研究污酸的强化氧化对改性钢渣除砷的影响,比较了不同高锰酸钾氧化剂用量下,改性钢渣的污酸除砷性能,结果如图 5 和 6 所示。当高锰酸钾添加量为 0.5 g 时,四种改型钢渣的除砷效果与未加氧化剂的相差不大,随着高锰酸钾添加量从 0.5 增加到 1 g,除砷效果急剧提高,残余含砷浓度显著降低。酸改性钢渣处理的污酸残余砷浓度为 88.44 mg/L,砷去除效率最高,达到为 97.89%,

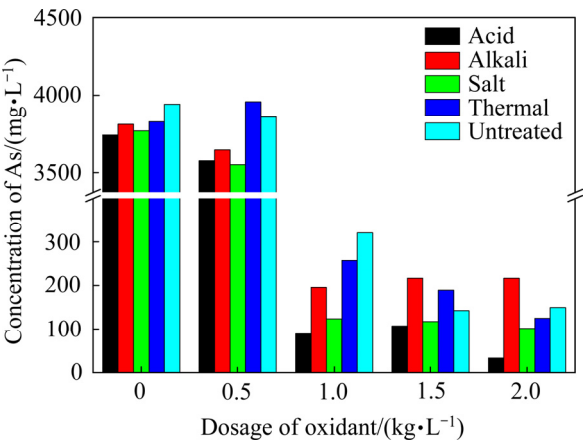


图 5 不同氧化剂用量下钢渣处置污酸后溶液中残余砷浓度

Fig. 5 Residual As concentration in solution after disposing of waste acid by steel slag under different oxidant dosages

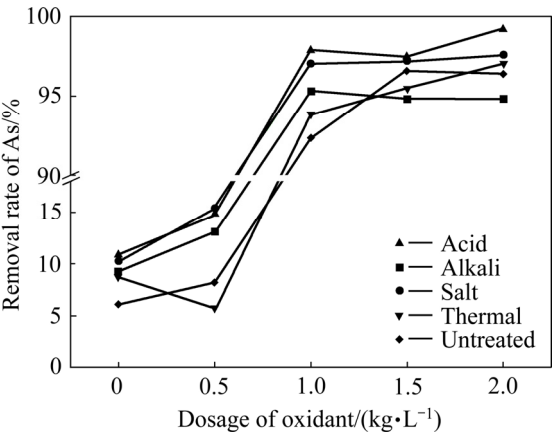


图 6 不同氧化剂用量下钢渣处置污酸后溶液中砷的去除率

Fig. 6 Removal rate of arsenic in solution after disposing of acid by steel slag under different oxidant dosages

其中碱改性钢渣为 196.02 mg/L, 盐改性钢渣为 123.54 mg/L, 热改性钢渣为 257.61 mg/L, 未改性钢渣为 320.68 mg/L。当高锰酸钾用量为 2 g 时, 酸改性钢渣处理的污酸中残余砷浓度甚至达到了 33.26 mg/L, 除砷率达到 99.21%。由此可知, 砷的强化氧化有利于钢渣用于污酸除砷。

表 3 砷酸(亚砷酸)钙、铁相关盐的溶解度和稳定性

Table 3 Solubility and stability of calcium/ferric arsenate (arsenite) related salts

Item	Molecular formula	Valence state	Solubility/(mg·L ⁻¹)	Stability
Calcium arsenate	Ca ₃ (AsO ₄) ₂	+5	130	Unstable
Calcium arsenite	Ca ₃ (AsO ₃) ₂	+3	900	Easy to decomposition
Ferric arsenite	FeAsO ₃	+3	Trace	Slightly stable
Ferric arsenate	FeAsO ₄	+5	0.15	Stable

这是因为高锰酸钾能使溶液中的 As(III)氧化为 As(V), 增加高锰酸钾的用量可以使污酸中的 As(III)充分氧化为 As(V), 使污酸中的砷更容易被改性钢渣去除。其他研究也证实了这一点, 认为 As(V)在各种吸附剂上比 As(III)能更好地被除去^[35-37]。ZHANG 等^[20]认为 As(III)主要通过吸附从溶液中除去, 而 As(V)通过吸附和化学反应共同作用而从体系中除去。由于中性电荷, 亚砷酸盐在处理过程中很难与其他带正电荷的颗粒表面结合, 从而阻碍了砷去除过程的效率。相反, 带负电荷的砷酸盐更优选, 因为它倾向于被正电荷颗粒吸引。同时, 廖天鹏等^[38]认为, 砷的去除难度程度还与砷在溶液中的形态以及溶解度有关, 通过改进的 BCR 连续提取法, 证实了以弱酸态形式存在的砷的稳定性远低于以残渣态形式存在的砷的稳定性。砷酸(亚砷酸)钙、铁相关盐的溶解度和稳定性如表 3 所示。砷酸盐沉淀的溶解度小于亚砷酸盐沉淀的溶解度, 根据溶度积理论, As(V)所形成的砷酸盐能与金属阳离子生成溶度积更小的盐, 从而提高砷的稳定性。因此, 如果水中的砷主要以砷酸盐形式存在, 则去除污酸中的砷变得更容易。这是加入高锰酸钾后污酸中砷的去除效果产生质变的主要原因。此外, 研究发现高锰酸钾加入到污酸中后, MnO₄⁻被还原为 Mn²⁺, 而锰离子对污酸中砷的去除也有一定的作用^[39]。CHAKRAVARTY 等^[18]认为 Mn 离子不是直接将砷吸附在其表面, 而是通过吸附其他二价阳离子而改变为表面正电荷, 再与砷酸根进行结合, 从而达到去除砷的目的。

2.2.3 除砷后钢渣浸出毒性

浸出毒性测试是衡量固体废弃物中污染物的移动性和危害性重要手段。表 4 所示为除砷后钢渣的砷浸出浓度结果。由表 4 可以看出, 除砷后的酸和盐改性钢渣的砷浸出毒性试验中砷浓度值均低于《危险废物鉴别标准 GB 5085.3—2007》规定的 5 mg/L, 属于一般固体废弃物, 可以安全堆存。总体来说, 改性钢渣处理后的浸出毒性水平较低, 与传统石灰铁盐法处理过后的含砷渣相比, 更具有安全性。这是因为传统石灰铁盐法处理的砷渣中砷的存在形式主要以弱酸态以

及可还原态的形式存在, 砷均匀分散在无定型颗粒的相中, 这是石灰铁盐法处理的渣具有高砷浸出毒性和高环境风险的主要原因^[40]。而改性钢渣以吸附和共沉淀的形式将砷进行去除, 毒性浸出受限, 同时污酸中砷的氧化强化有利于提高除砷钢渣中砷的稳定性, 降低砷的浸出浓度。使用 BCR 连续提取法对负载砷的酸改性钢渣进行形态分析测试。结果表明, 样品中 66.54% 的砷主要以残余态的形式存在, 弱酸态的占比为 14.44%, 即可浸出的部分是小于被硫酸钙水合物所固定的部分。砷结合到了产物的晶格之中, 被稳定地固定在了硫酸钙水合物的内部。这对砷的稳定性以及生物利用度起到了重要的控制作用, 从而导致了脱砷后钢渣的浸出毒性较低。

表 4 除砷后钢渣的砷浸出浓度
Table 4 Arsenic leaching concentration of steel slag after arsenic removal

Type of steel slag	Arsenic concentration/(mg·L ⁻¹)				
	Acid	Alkali	Salt	Thermal	Untreated
Without oxidation	4.41	7.62	4.81	7.46	11.61
After oxidation	2.53	6.87	3.68	6.62	9.85

2.3 钢渣除砷机理分析

为了探究改性钢渣除砷的机理, 阐明除砷过程中物质的微观形貌以及结构组成的变化, 通过扫描电镜和红外光谱对反应物相进行分析。图 7 所示为原始钢渣、酸改性钢渣及除砷后酸改性钢渣的 SEM 像。对

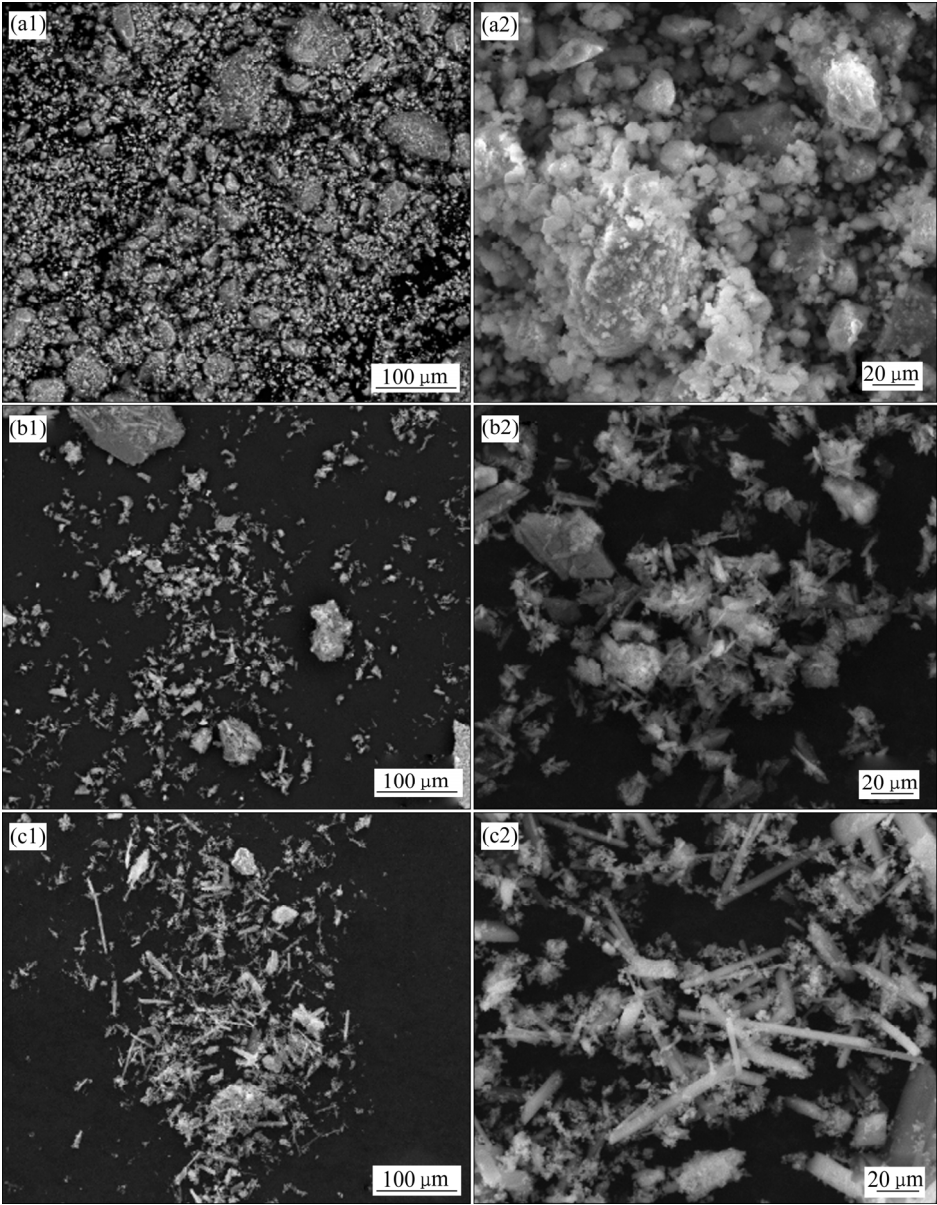


图 7 钢渣、酸改性钢渣和污酸除砷的含砷钢渣 SEM 像
Fig. 7 SEM image of steel slag, acid-modified steel slag and arsenic-laden steel slag after arsenic removal from waste acid: (a1), (a2) Raw steel slag; (b1), (b2) Acid-modified steel slag; (c1), (c2) Arsenic-laden steel slag

原始钢渣进行放大后可以看见, 钢渣呈不规则的碎石块状颗粒(见图 7(a1)、(a2))。钢渣酸改性后, 其形貌发生了明显的改变, 原碎石块状颗粒逐渐减少, 转变为聚积的长条棒状物质和针状物质(见图 7(b1)、(b2)), 结合相关文献以及 XRD 分析可知, 生成的棒状物质为硫酸钙的水合物($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。与污酸进行反应后, 除砷后钢渣进一步转变为新的棒状、针状物质, 为新生成的硫酸钙水合物。与酸改性钢渣的形貌不同的是, 棒状物周围附着着一些白色圆点状细微颗粒, 这些白色颗粒吸附在棒状物表面(见图 7(c1)、(c2))。为了进一步分析这一现象, 对除砷后钢渣进行 EDS 分析, 如图 8 所示。结果表明, 这些白色细微颗粒是含砷物质, 其组成(质量分数)为 O(36.25%)、S(7.00%)、Ca(8.93%)、Fe(3.91%)、As(11.61%), 初步推测可能生成了砷酸钙或砷酸铁等非晶态物质。砷附着在这些棒状物表面, 说明其具有一定的吸附性, 结合上面所述块状颗粒消失, 生成新的棒状物质, 且新生成的棒状物质的 EDS 中也检测出来 As 的存在, 即证明改性钢渣对砷的去除是通过吸附和共沉淀的共同作用。

图 9 所示为原始钢渣、酸改性钢渣以及与污酸反应后除砷钢渣的 FTIR 谱。在区域 *a* (3405.40~3607.73 cm^{-1}) 和 1634.86 cm^{-1} 处的强带分别来自于原始钢渣、

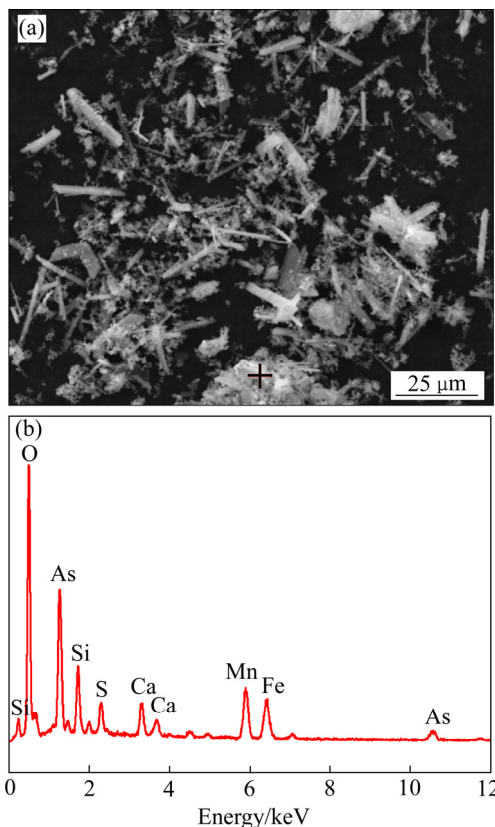


图 8 与污酸反应后的酸改性钢渣的 EDS 分析

Fig. 8 EDS analysis of acid-modified steel slag after reaction with waste acid

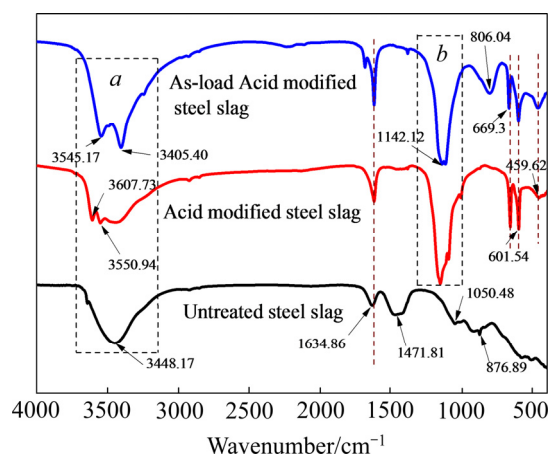


图 9 原始钢渣、酸改性钢渣和除砷后钢渣的 FTIR 谱

Fig. 9 FTIR patterns of steel slag, acid-modified steel slag, and arsenic-laden steel slag after arsenic removal from waste acid

反应产物的水分子的 O—H 键和 H—OH 弯曲振动的拉伸振动。在原始钢渣的 FTIR 谱图中, 在 1471.81 cm^{-1} 和 876.89 cm^{-1} 处出现的是 Ca—O 键的峰, 在 1050.48 cm^{-1} 左右出现的是 Fe—O 键的峰, 与 XRD 结果一致, 证明钢渣中主要存在 Ca、Fe 化合物的物相。钢渣酸改性后, Ca—O、Fe—O 键消失。在区域 *b* (1142.12 cm^{-1}) 和 669.30 cm^{-1} 、601.54 cm^{-1} 、459.62 cm^{-1} 处出现了硫酸盐的反对称伸缩振动、不对称变角振动和对称变角振动。与污酸进行反应后的除砷钢渣中, 在 806.04 cm^{-1} 附近出现了 As—O—Ca 或 As—O—Fe 的伸缩振动吸收带, 证实了砷被很好的负载在了改性钢渣上。通过这些振动带的变化以及新键的生成, 表明整个过程与上述所说完全一致。经过酸改性处理, 原本钢渣中的铁氧化物暴露, 使得大量的钙铁离子进入溶液, 与砷进行反应, 通过吸附和共沉淀的方式将砷进行去除。

3 结论

1) 钢渣经过改性后, 物相和结构发生了转变。其中, 酸改性将原始钢渣中的钙铁氧化物转化为硫酸钙的水合物($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 使得大量的 Ca、Fe 离子暴露于表面, 更容易与污酸反应, 加速 As 吸附沉淀。盐改性钢渣物相也发生了转变, 出现了羟基氯化铁(FeOCl)等物相, 这些新物相不仅有利于污酸中和和沉淀, 也有助于铁离子对砷的吸附沉淀。而碱改性、热改性钢渣由于不能将钙铁氧化物以离子的形式浸出, 其物相与未改性钢渣相差不大, 仍为钙铁氧化物

($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$)和硅酸钙(C_3S)。

2) 污酸中砷离子浓度为 4200 mg/L, 当改性钢渣投加的液固比达到 0.04 kg/L, 氧化剂添加量为 1 kg/L, 在室温下反应 2 h 时, 除砷效果达到最好。其中酸改性钢渣除砷性能最强, 最佳条件下去除率为 98.11%, 污酸中剩余砷浓度为 79.46 mg/L。对处理过后的含砷钢渣进行毒性浸出, 皆低于国家安全标准规定的 5 mg/L, 可以安全堆存。

3) 改性钢渣通过共沉淀和吸附的共同作用除去污酸中的砷。而酸改性钢渣处理污酸中砷的效果优异, 这主要归因于酸改性能使钢渣表面形成硫酸钙以及无定型的硫酸铁, 释放大量的 Ca、Fe 离子, 有利于砷聚合沉淀。同时, 氧化剂能使 As(III)氧化为 As(V), 生成溶解度更小的砷酸盐沉淀, 使之更容易除去, 并提高其稳定性。

4) 该研究有利于理解在污酸中 As 处理过程中 Ca(II)、Fe(III)-As(V)反应体系中 As 迁移率和转化机制, 为探究含砷污酸无害化处置提供理论基础。

REFERENCES

- [1] 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. New technology for recovery of copper and arsenic from arsenic-contaminated acid[J]. Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 2013, 23(10): 2985-2992.
- [2] 蒋国民, 彭 兵, 王海棠, 柴立元, 王庆伟, 王云燕, 史美清. 冶炼烟气洗涤污酸废水气液硫化除锌 [J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(12): 2676-2685.
JIANG Guo-min, PENG Bing, WANG Hai-tang, CHAI Li-yuan, WANG Qing-wei, WANG Yun-yan, SHI Mei-qing. Zinc removal from washing acid wastewater from smelting flue gas by gas-liquid sulfide[J]. Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 2016, 26(12): 2676-2685.
- [3] De KLERK R J, FELDMANN T, DAENZER R, DEMOPOULOS G P. Continuous circuit coprecipitation of arsenic(V) with ferric iron by lime neutralization: The effect of circuit staging, co-ions and equilibration pH on long-term arsenic retention [J]. Hydrometallurgy, 2015, 151: 42-50.
- [4] 杨津津, 徐晓军, 王 刚, 王 盼, 韩振宇, 管堂珍, 田蕊. 微电解絮凝耦合技术处理含重金属铅锌冶炼废水[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 2125-2132.
YANG Jin-jin, XU Xiao-jun, WANG Gang, WANG Pan, HAN Zhen-yu, GUAN Tang-zhen, TIAN Rui. Treatment of lead-zinc smelting wastewater containing heavy metals by micro-electrolysis flocculation coupling technology[J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 2012, 22(7): 2125-2132.
- [5] ZHANG S L, JIA S Y, YU B, LIU Y, WU S H, HAN X. Sulfidization of As(V)-containing schwertmannite and its impact on arsenic mobilization [J]. Chemical Geology, 2016, 420: 270-279.
- [6] GIERÉ R, SIDENKO N V, LAZAREVA E V. The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia)[J]. Applied Geochemistry, 2003, 18(9): 1347-1359.
- [7] 倪 冲, 赵燕鹏, 阮福辉, 卢 娜, 杜冬云. 氨浸法从含砷石灰盐渣中回收铜的动力学[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(6): 1769-1774.
NI Chong, ZHAO Yan-peng, RUAN Fu-hui, LU Na, DU Dong-yun. Kinetics of recovery of copper from lime and iron salt residue containing as by ammonia leaching[J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 2013, 23(6): 1769-1774.
- [8] CHOONG T S Y, CHUAH T G, ROBIAH Y, GREGORY KOAY F L, Azni I. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: An overview[J]. Desalination, 2007, 217(1): 139-166.
- [9] KEMPAHANUMAKKAGARI S, DEEP A, KIM K H, KUMAR KAILASA S, YOON H O. Nanomaterial-based electrochemical sensors for arsenic—A review[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2017, 95(1): 106-116.
- [10] SANCHEZ J, BUTTER B, CHAVEZ S, RIFFO L, BASAEZ L, RIVAS B L. Quaternized hydroxyethyl cellulose ethoxylate and membrane separation techniques for arsenic removal[J]. Desalination & Water Treatment, 2016, 57(52): 25161-25169.
- [11] ZHANG L, CHEN S N, WANG L N, LIU P, FU B Q, HWANG J Y. Application of membrane separation technology in wastewater treatment of iron and steel enterprise[J]. Characterization of Minerals, Metals and Materials 2017, 2017: 545-551.
- [12] MALEKPOUR A, KHODADADI M. Albumin-functionalized magnetic nanoparticles as an efficient sorbent for removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Cr(VI) ions from aqueous solutions[J]. Rsc Advances, 2016, 6(18): 14705-14711.
- [13] SALDAÑA-ROBLES A, SALDAÑA-ROBLES N, SALDAÑA-ROBLES A L, DAMIAN-ASCENCIO C, RANGEL-HERNÁNDEZ V H, GUERRA-SANCHEZ R. Arsenic removal from aqueous solutions and the impact of humic and fulvic acids [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 159: 425-431.
- [14] 易求实. 三段石灰-铁盐法处理高砷洗气污酸废水[J]. 湖北第二师范学院学报, 2011, 8(1): 24-26.
YI Qiu-shi. Three-stage calcareous-iron salt method for treating wastewater with high-arsenic washing gas and waste

- acid[J]. *Journal of Hubei Second Normal University*, 2011, 8(1): 24–26.
- [15] OCÍŃSKI D, JACUKOWICZ-SOBALA I, MAZUR P, RACZYK J, KOCIOLEK-BALAJEJDER E. Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water — Characterization of physicochemical properties and adsorption studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 294(1): 210–221.
- [16] PAN S Y, ADHIKARI R, CHEN Y H, LI P, CHIANG P C. Integrated and innovative steel slag utilization for iron reclamation, green material production and CO₂ fixation via accelerated carbonation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 137(1): 617–631.
- [17] BAKER M J, BLOWES D W, PTACEK C J. Laboratory development of permeable reactive mixtures for the removal of phosphorus from onsite wastewater disposal systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(15): 2308–2316.
- [18] CHAKRAVARTY S, DUREJA V, BHATTACHARYYA G, MAITY S, BHATTACHARJEE S. Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore[J]. *Water Research*, 2002, 36(3): 625–632.
- [19] GARCÍA-GÓMEZ C, RIVERA-HUERTA M L, ALMAZÁN-GARCÍA F, MARTÍN-DOMÍNGUEZ A, ROMERO-SOTO I C, BURBOA-CHARIS V A, GORTÁRES-MOROYOQUI P. Electrocoagulated metal hydroxide sludge for fluoride and arsenic removal in aqueous solution: Characterization, kinetic, and equilibrium studies[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2016, 227(3): 1–16.
- [20] ZHANG F S, ITOH H. Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(3): 319–325.
- [21] OH C, RHEE S, OH M, PARK J. Removal characteristics of As(III) and As(V) from acidic aqueous solution by steel making slag[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 213/214(1): 147–155.
- [22] GONG G, YE S, TIAN Y, WANG Q, NI J, CHEN Y. Preparation of a new sorbent with hydrated lime and blast furnace slag for phosphorus removal from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2): 714–719.
- [23] YU J, LIANG W Y, WANG L, LI F Z, ZOU Y L, WANG H D. Phosphate removal from domestic wastewater using thermally modified steel slag[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 27(5): 81–88.
- [24] 杨丽韞, 陈军, 袁鹏, 白皓, 李宏. 钢渣去除废水中重金属离子的研究综述[J]. *钢铁*, 2017, 52(8): 1–9.
YANG Li-wen, CHEN Jun, YUAN Peng, BAI Hao, LI Hong. Review of studies on heavy metal ion removal from steel slag wastewater[J]. *Steel*, 2017, 52(8): 1–9.
- [25] WANG S, ZHANG D, LI X, ZHANG G, WANG Y, WANG X, GOMEZ M A, JIA Y. Arsenic associated with gypsum produced from Fe(III)-As(V) coprecipitation: Implications for the stability of industrial As-bearing waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 360: 311–318.
- [26] FERNANDEZ-MARTINEZ A, ROMAN-ROSS G, CUELLO G J, TURRILLAS X, CHARLET L, JOHNSON M R, BARDELLI F. Arsenic uptake by gypsum and calcite: Modeling and probing by neutron and X-ray scattering[J]. *Physica B Physics of Condensed Matter*, 2006, 385/386(2): 935–937.
- [27] FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ A, CUELLO G J, JOHNSON M R, BARDELLI F, ROMÁN-ROSS G, CHARLET L, TURRILLAS X. Arsenate incorporation in gypsum probed by neutron, X-ray scattering and density functional theory modeling[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(23): 5159–5166.
- [28] LIN J R, CHEN N, NILGES M J, PAN Y M. Arsenic speciation in synthetic gypsum (CaSO₄·2H₂O): A synchrotron XAS, single-crystal EPR, and pulsed ENDOR study[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2013, 106: 524–540.
- [29] ZHANG D, YUAN Z, WANG S, JIA Y, DEMOPOULOS G P. Incorporation of arsenic into gypsum: Relevant to arsenic removal and immobilization process in hydrometallurgical industry[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300(30): 272–280.
- [30] WANG S F, ZHANG D N, MA X, ZHANG G Q, JIA Y F, HATADA K. Spectroscopic and DFT study on the species and local structure of arsenate incorporated in gypsum lattice[J]. *Chemical Geology*, 2017, 460: 46–53.
- [31] CHAI L, YANG J, ZHANG N, WU P J, LI Q, WANG Q, LIU H, YI H. Structure and spectroscopic study of aqueous Fe(III)-As(V) complexes using UV-Vis, XAS and DFT-TDDFT[J]. *Chemosphere*, 2017, 182: 595–604.
- [32] YANG J Q, CHAI L Y, YUE M Q, LI Q Z. Complexation of arsenate with ferric ion in aqueous solutions[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(126): 103936–103942.
- [33] NAKATA K, YAMAUCHI W, AKAMATSU K, USHIO M. Plasma nitriding behavior of low carbon binary alloy steels[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 174(3): 1206–1210.
- [34] GUAN X, MA J, DONG H, JIANG L. Removal of arsenic from water: Effect of calcium ions on As(III) removal in the KMnO₄-Fe(II) process[J]. *Water Research*, 2009, 43(20): 5119–5128.
- [35] HOUNGALOUNE S, KAWAII T, HIROYOSHI N, ITO M. Study on schwertmannite production from copper heap leach solutions and its efficiency in arsenic removal from acidic sulfate solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 147/148(8): 1–9.

- 30–40.
- [36] XU Y, YANG M, YAO T, XIONG H. Isolation, identification and arsenic-resistance of *Acidithiobacillus ferrooxidans* HX3 producing schwertmannite[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(7): 1463–1470.
- [37] LI Y, WANG J, LUAN Z, LIANG Z. Arsenic removal from aqueous solution using ferrous based red mud sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1/3): 131–137.
- [38] 廖天鹏, 祝星, 祁先进, 王华, 史谊峰, 刘春侠. 铜污泥中重金属形态分布及浸出毒性分析[J]. 化工进展, 2014, 33(3): 762–768.
- LIAO Tian-peng, ZHU Xing, QI Xian-jin, WANG Hua, SHI Yi-feng, LIU Chun-xia. Morphological distribution and leaching toxicity analysis of heavy metals in copper sludge[J]. Chemical Industry Progress, 2014, 33(3): 762–768.
- [39] BAI Y, YANG T, LIANG J, QU J. The role of biogenic Fe-Mn oxides formed in situ for arsenic oxidation and adsorption in aquatic ecosystems[J]. Water Research, 2016, 98: 119–127.
- [40] PENG B, LEI J, MIN X B, CHAI L Y, LIANG Y J, YOU Y. 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.

Steel slag modification and its influence on arsenic removal from waste acid

HAO Feng-yan^{1,2}, ZHU Xing^{1,2}, QI Xian-jin^{1,2}, WANG Hua^{1,2}, CAI Gui-yuan^{1,2}, LI Yong-kui^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

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

Abstract: Steel slag, a bulk solid waste in metallurgical industry, characterizes with high alkalinity and iron-laden composition. It shows the great potential for the heavy metal wastewater treatment, expecting to be used for the high-efficiency arsenic removal from waste acid after further modification. The effects of modifications including acid, alkali, salt, and thermal pretreatments on the physicochemical properties and arsenic removal efficiency were studied. The influence of oxidation on the arsenic removal performance of modified steel slag was investigated. The toxic characteristics of arsenic-laden steel slag obtained from arsenic removal were analyzed. The results show that the modified steel slag exhibits better arsenic removal performance compared to untreated one, of which the arsenic removal performances of acid and salt modified steel slag are significantly improved. For the waste acid with arsenic concentration of 4200 mg/L, the acid-modified steel slag is added to remove arsenic according to the solid-liquid ratio of 0.04 kg/L and the reaction is kept at room temperature for 120 min. After the reaction, the residual arsenic concentration in the waste acid decreases to 88.44 mg/L, following with an arsenic removal rate of 97.89%. In addition, the arsenic leaching concentration of arsenic-laden steel slag obtained from arsenic removal is lower than the limit value of the hazardous waste identification standard (GB 5085.3—2007) 5 mg/L, which belongs to general solid waste and can be safely stored. It is found that the acid-modified steel slag can release a large amount of Ca and Fe ions that enable to remove arsenic by coprecipitation and adsorption. The arsenic removal mechanism using modified steel slag provides a feasible solution for the arsenic-containing waste acid treatment using a stepwise process composed of pretreatment of steel slag and arsenic removal.

Key words: waste acid; arsenic; modified steel slag; coprecipitation; adsorption

Foundation item: Project(51764036) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(KKZ4201552002) supported by Kunming University of Science and Technology Fund, China

Received date: 2019-05-12; **Accepted date:** 2019-11-08

Corresponding author: ZHU Xing; Tel: +86-871-65153405; E-mail: zhuxing2010@hotmail.com

(编辑 龙怀中)