

DOI: 10.3724/SP.J.1224.2015.00392

“绿色化工过程的基础理论与关键技术研究”专栏

含砷废物的无害化处理

张广积¹, 刘小娟², 李媛媛¹, 杨超¹

(1. 中国科学院过程工程研究所, 中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190
2. 中国矿业大学(北京), 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 自然和人为原因导致的砷污染对人类健康造成巨大威胁。将含砷废物中的不稳定、易溶的砷转化为化学性质稳定、不易溶的固体物质进行安全堆存, 是目前最可行的处理方式。本文介绍了对砷的无害化处理过程中涉及的三价砷氧化、溶解砷固定化的各种技术, 并对相关技术的未来发展趋势进行了评述和展望。

关键词: 砷污染; 氧化; 沉淀; 固定化; 稳定化

中图分类号: X13 文献标识码: A 文章编号: 1674-4969(2015)04-0392-06

引言

砷是一种剧毒元素, 少量摄入即可导致死亡, 慢性砷中毒可以引起癌症等多种疾病。另一方面, 砷是一种在自然界中储量比较丰富的元素, 是在地壳中丰度最高的二十种元素之一, 含砷矿物多达二百多种。自然和人为原因造成的大面积的砷污染, 使全球数亿人的健康受到影响。砷污染问题已经成为世界性的环境难题^[1]。随着人们对砷的危害性认识的加深, 环保部门对砷排放的限制越来越严格, 美国环保局在 2001 年制定了新的饮用水含砷标准, 将饮用水中含砷的上限从 50 μg/L 改为 10 μg/L, 并要求在 2006 年开始实行^[2]。

砷主要有四种价态, 分别为负三价、零价、正三价、正五价 (-III, 0, +III, +V)。在自然条件下零价砷极少产生, 负三价砷只在极端还原条件下才会生成, 如图 1。大多数情况下砷为正三价和正五价, 在厌氧条件下多为正三价, 有氧条件下多为正五价, 造成污染的砷也主要为这两种

价态^[3]。无机态的砷可以被水体中的生物吸收, 并转化为有机态的砷, 并在生物死亡后沉积在水底。一般认为有机砷的毒性要小于无机砷, 因此生物对水中的砷有一定的净化作用。不过也有研究证明某些种类的有机砷有很强的毒性, 而且一旦环境发生变化, 水底污泥中的有机砷有可能被

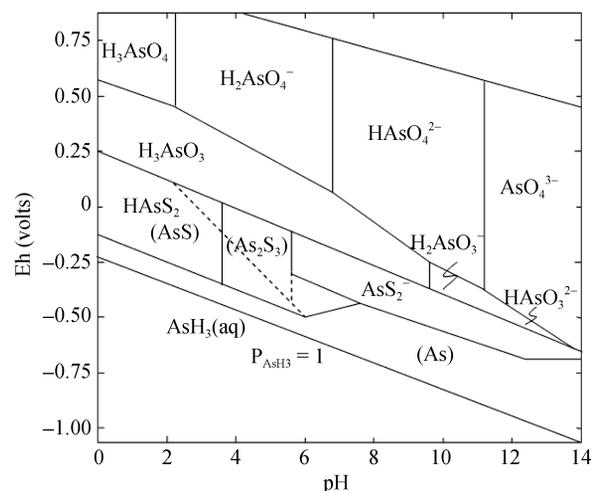


图 1 砷化合物在 25°C、1 大气压下的 Eh-pH 图
图片来源, 文献^[3]

收稿日期: 2015-08-10; 修回日期: 2015-09-02

基金项目: 国家自然科学基金(生物氧化浸出硫化砷废渣的机理和强化原理研究 51174185, 新型生物冶金测试反应器及气液固三相流测量仪器研制 21427814) 和 863 资助项目(亚熔盐化工冶金清洁生产共性关键技术平台 2011AA060704)

作者简介: 张广积(1973-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为湿法冶金和生物冶金。E-mail: gjzhang@ipe.ac.cn

杨超(1971-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为化学工程和环境工程。E-mail: chaoyang@ipe.ac.cn

转化释放, 再次造成污染。因此天然水体的自净对砷污染的消除作用十分有限。图 2 为自然界中砷的循环转移路线。

几乎所有的砷化合物都有毒, 因此消除砷污

染原则上要尽可能避免砷在土壤和水体中的扩散, 同时将进入环境的砷尽可能清除、回收, 并对回收得到的含砷废渣、废水进行合理处置, 使之不再造成二次污染。

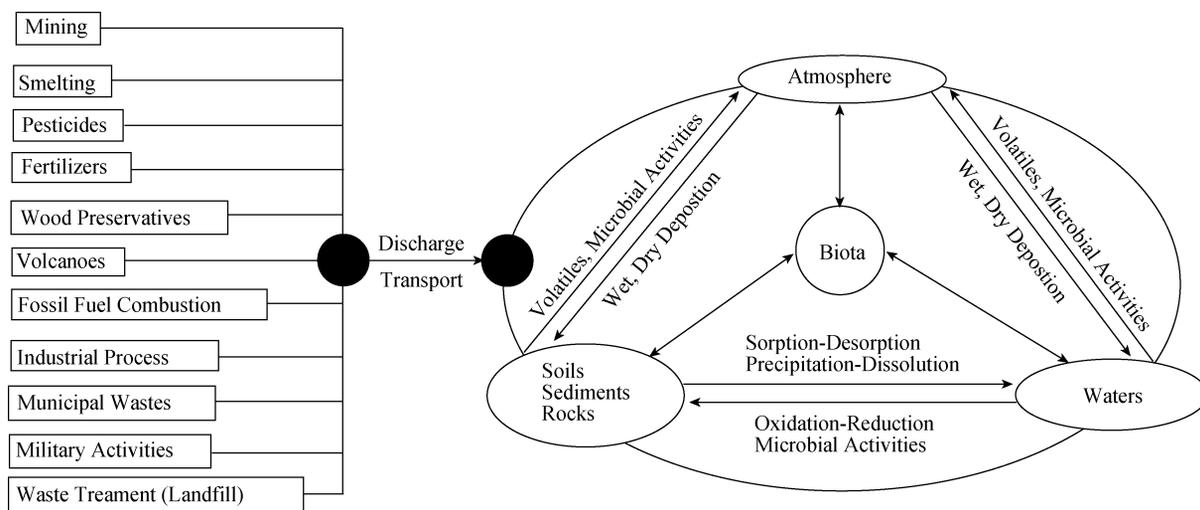


图 2 砷的循环

图片来源, 文献[3]

1 砷污染的来源

砷污染的来源可以分为两大类, 一种是由于自然原因造成的, 主要是含砷矿物风化溶解造成的地下水污染。由于含砷矿物分布广泛, 这种污染在世界各地都有发生, 尤其在南亚、南美等地区, 地下水砷超标问题极为严重^[4,5]。我国的新疆、内蒙、山西、辽宁、吉林、青海、宁夏、河南等省区也存在着不同程度的地下水砷污染问题。估计有两百万以上的人口因为长期饮用砷超标井水而使健康受到威胁^[1]。

砷污染的另一个主要来源是工业生产, 尤其是有色冶金和矿业生产是最主要的含砷污染物的来源。含砷矿物如砷黄铁矿、雌黄、雄黄、硫砷铜矿等普遍与其他有色金属矿物伴生, 因此在有色金属开采和冶炼过程中, 往往产生大量含砷废弃物和副产物^[6], 包括火法冶炼产生的含砷烟尘、湿法冶炼产生的净化渣等等^[7]。近年, 我国有色金属的生产量不断增加, 其中铜、锌和黄金的年产量已经达到世界首位, 每年产生大量含砷废渣、

废水, 由于工业废弃物处置不当导致的砷污染事故也呈多发态势。

自然原因导致的砷污染水体一般含砷量较低, 但分布面积广、总量很大, 很难彻底治理。现有的处置方式主要是将部分水源进行脱砷处理, 使之能够满足生活和生产需求, 但是无法消除和控制污染源。目前有大量的研究涉及水中溶解砷的脱除。除了传统的沉淀、吸附等方法外, 膜过滤^[8]、萃取^[9]、离子交换^[10]等新技术也开始被用于含砷污水的处理。不过这些方法在应用过程中不可避免地会产生高浓度含砷废物, 如沉砷废渣、含砷浓水等, 如果不做进一步固定化处理, 任意排放也会造成污染^[11]。

我国是世界上最大的砷化合物生产国^[1,6]。有色金属生产过程中得到的含砷化合物曾经被大量用于木材防腐剂和杀虫剂的生产。但近年来由于担心使用含砷产品造成砷污染问题, 含砷化合物的销售市场已经被大大压缩了。但与此同时, 我国的有色金属产量却在逐年增加, 相应产生的含

砷废渣量也逐年增加, 在无法进行回收利用的情况下, 大量废渣只能堆存处理。

2 处理现状

砷作为一种化学元素是不能被分解并完全除掉的, 只能将其转化为性质稳定的固体废渣进行储存, 即进行固定化/稳定化处理 (solidification/stabilization)^[6], 这是目前能够比较彻底解决砷污染问题的最佳方式。虽然关于水中脱砷技术的研究报道很多, 对如何固砷并使其无害化的研究报道却相对较少。现有的砷无害化技术处理的对象主要包括含砷废水和含砷废渣, 处理方式基本都是利用沉淀法将砷从水溶液中沉淀分离, 形成性质稳定的材料。因此无论处理对象是废水还是废渣, 在技术上并无本质区别。

2.1 三价砷的氧化

三价砷的毒性远远高于五价砷, 而且三价砷的流动性 (mobility) 也高于五价砷, 不易被吸附沉淀, 因此在沉砷前一般都需要将溶液中的三价砷氧化为五价。三价砷的氧化可选用多种氧化剂, 常用的有空气、双氧水、臭氧、氯酸盐、高锰酸钾、锰氧化物等。

空气氧化。空气氧化具有操作简便、清洁、价廉的特点, 是最经济的三价砷氧化方法; 但反应过程受动力学控制, 反应速率较为缓慢^[12]。三价砷的氧化反应动力学与 pH 密切相关, 低 pH 下氧化速度很慢。因此采用空气氧化前需要调整 pH 到接近中性或碱性, 无法在较强的酸性条件下使用, 影响工艺应用范围。

双氧水氧化。双氧水氧化法具有工艺简单、流程短、操作简便、氧化效率高等特点。双氧水反应后将分解为水和氧气, 反应过程无“三废”污染环境。但实际使用中往往需要比较大的双氧水过量系数, 并且由于双氧水价格较为昂贵, 工业上实际应用时往往容易受到经济因素的制约^[13]。

臭氧氧化法。臭氧为已知最强的氧化剂之一, 对砷的氧化能力远远强于纯氧和空气^[14]。臭氧氧化三价砷不需要其他化学物质的辅助作用, 反应迅速, 反应后无副产物生成, 而且臭氧可以直接使用臭氧发生器以空气为原料制得, 不需要专门的储运设备, 使用起来非常方便。但是臭氧发生器产生的臭氧浓度较低, 而且通气过程中臭氧溢出会导致其利用率较低, 增加生产成本。改进臭氧的通气方式, 例如采用微气泡充气可以明显提高臭氧的利用效率^[15]。

次氯酸钠氧化。次氯酸钠氧化成本低廉、操作简便。但在砷的氧化过程中, 也需要一定的过量系数。次氯酸钠适用于水中有机物含量不高的情况, 否则可和其反应生成卤代甲烷等物质, 这就限制了它在饮用水处理等领域的应用。次氯酸钠在氧化还原反应中会有氯离子的生成, 可能导致设备腐蚀, 因此使用时对设备材质有一定的要求^[16]。

高锰酸钾氧化。高锰酸钾在广泛的 pH 范围内对三价砷的氧化效果都十分显著, 反应过程没有有害的副产物产生, 并且易于操作。很多学者研究证实, 某些情况下, 高锰酸钾在低于化学计量比的情况下也能将体系中的三价砷完全氧化^[17], 这一点有很大的实用价值。不过高锰酸钾氧化的成本偏高, 而且氧化过程中会带入锰离子和钾离子, 影响后续的水处理工艺。

锰氧化物氧化。锰氧化物主要是指二氧化锰, 其中人工合成的新鲜的二氧化锰为无定形态且具备大的比表面积, 成分复杂, 结构式可以用 $\text{Me}_x\text{MnyO}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 描述, Me 多为碱金属或碱土金属^[18]。新生态二氧化锰的氧化性能很强, 并且有很好的吸附能力, 可以与砷形成沉淀。在湿法冶金过程中被普遍使用, 如在锌冶炼过程中用来氧化除铁和除砷。但是新鲜的二氧化锰制备比较麻烦, 其氧化性能与其他氧化剂相比偏弱, 而且使用过程中也会带入锰离子。

三价砷的氧化是砷无害化处理技术中非常重要的步骤, 一般要根据除砷的方式和要求确定采用何种氧化方式和氧化药剂。但是采用添加固体化学药剂的方式时, 氧化三价砷总会带入新的杂质离子, 甚至会导致新的污染, 限制了其使用范围。双氧水、臭氧等氧化剂氧化能力强、反应过程中不会产生新的有害离子, 近年来得到了越来越广泛的使用。

2.2 砷的固定化

石灰沉淀法。石灰沉淀法曾经是使用最为广泛的除砷方法。向含砷废水中添加石灰可以提高废水的 pH 值, 在较高的 pH 条件下, 废水中的三价砷可以迅速被空气氧化为五价砷, 并与钙离子形成砷酸钙沉淀, 达到除砷的效果。由于处理成本低、操作简单方便, 石灰沉淀法曾被普遍使用, 不过此方法存在一些明显的缺陷, 目前已经逐渐被淘汰。首先, 由于砷酸钙本身溶解度比较高, 导致除砷后的废水含砷量仍然较高, 无法满足现有的排放标准; 其次, 沉淀物中的砷酸钙会与空气中的二氧化碳缓慢反应, 生成碳酸钙, 同时再次释放出砷, 导致二次污染^[19]。鉴于石灰沉淀法的这些缺点, 大多数企业已经不再单独使用石灰沉淀除砷, 不过在南美的一些地区, 由于气候干燥, 在空气中砷酸钙与二氧化碳反应速度非常缓慢, 因此石灰沉淀法产生的含砷废渣能够长时间保持稳定, 一些企业仍然用这种方法处理含砷废水。不过长期来看, 这种废渣仍然会对当地环境造成很大威胁, 这些企业在当地环保部门的要求下已经逐步开始采用新的除砷工艺, 使砷形成更稳定的废渣^[20]。

硫化物沉淀法。三价砷可以与二价硫形成雌黄型或无定形硫化物沉淀, 这种沉淀的溶解度很低, 可以有效地除去废水中的砷。但是反应过程中不可避免地会产生剧毒硫化氢气体, 生产条件较差。而且二价硫会被五价砷氧化, 造成除砷不完全, 反应生成的元素硫进入沉砷渣后也会对废

渣的过滤分离和储存造成不利影响。因此在进行除砷作业前要进行预处理, 确保溶液中的砷为三价。此外硫化砷废渣性质也不够稳定, 在 pH 较高的条件下会逐渐被空气中的氧气氧化, 再次释放出砷。最近一些研究表明, 在某些微生物和一些金属离子的共同作用下, 即使在较低的 pH 条件下, 硫化砷废渣也很容易被氧化分解。因此这类废渣不适合长期户外堆存, 需要再进一步处理。

因为上述缺点, 硫化物沉砷法一般只用于一些中间过程除砷。如在我国经常采用添加硫化钠的方式为铜的火法冶炼过程中产生的含砷硫酸除砷, 产生的砷滤饼废渣还要再次浸出, 提取回收其中的砷和铜^[21,22]。

吸附共沉淀法。溶液中的砷可以被氢氧化铁或氢氧化铝吸附沉淀, 不过研究表明氢氧化铁的吸附效果要好于氢氧化铝, 加之在很多企业中铁盐的来源广泛, 价格便宜, 因此常用的方法是添加铁盐。五价砷比三价砷更容易被吸附, 在进行吸附沉淀时需要提前将溶液中的三价砷氧化为五价。由于三价砷在低 pH 条件下氧化速度很慢, 在进行吸附共沉淀时通常需要先加石灰提高 pH, 并进行通气搅拌使三价砷氧化, 添加三价铁并适当加热使三价铁水解生成沉淀。大量研究表明, 采用三价铁吸附共沉淀法沉砷时, 只要铁砷比足够高, 就能使沉砷渣保持稳定, 保证在长期储存中不至于造成砷的再次释放。因此, 此方法得到了大多数国家环保部门的认可, 也成为现在最普遍使用的沉砷方法^[23]。

不过为了保证沉淀的砷不再次释放, 采用三价铁吸附沉淀沉砷时通常要保持较高的铁砷比, 三价铁消耗量较大, 而沉砷渣中砷含量比较低, 沉砷效率不高。同时沉砷过程中三价铁形成胶体, 过滤困难; 渣中含水量高, 储存难度也比较大^[20]。

臭葱石沉淀法。臭葱石是有两个结晶水的砷酸铁, 研究表明其溶解度很低, 并且化学性质稳定, 是一种比较理想的固砷化合物。五价砷和三价铁可以反应生成砷酸铁沉淀, 不过通常沉淀产

物为无定型形态, 溶解度比较大。早期的研究因为无法区分结晶型和无定型磷酸铁, 对其溶解度报道差异较大, 以致有研究认为臭葱石不适合作为固砷产物, 但后来研究证实, 结晶态的臭葱石性质稳定^[24, 25]。近年来在一些有色冶炼企业已经开始采用臭葱石法固砷, 取得了良好的效果。与三价铁吸附沉淀相比, 臭葱石沉淀法具有更多优点: 首先是沉淀为结晶态, 容易过滤; 其次是沉淀含砷量高, 沉砷效率高; 同时由于沉淀产物含水量少, 便于后期堆存处理^[20]。

但是在常温常压下, 三价铁和五价砷反应通常会生成无定型磷酸铁, 因此现有的臭葱石沉淀工艺需要在高压釜中进行, 设备投资和生产成本都很高, 只有少数采用加压浸出生产的湿法冶炼厂有条件采用此方法固砷。不过加拿大 McGill 大学的研究者发现向二价铁和五价砷的混合溶液中通入空气, 保持溶液 pH 在 1.0 左右、反应温度在 95 °C 时, 添加晶种可以在常压下生成臭葱石^[26]。最近已经有日本研究者将此方法发展成为工业技术, 并进行了中试试验^[27-29]。

虽然采用三价铁吸附沉淀和臭葱石沉淀产生的沉砷渣可以满足现有环保要求, 但很多研究者对其长期储存的安全性仍存有疑虑。一些研究试图采用水泥等材料与含砷废渣混合后制成砌块, 达到使含砷渣中的砷进一步固定化和稳定化目的, 但这方面的研究还不够系统, 现有的一些结果也不够理想^[6]。

3 结论与展望

总体的来说砷的无害化处理技术仍有很多需要改进和提高的地方, 特别是需要降低处理成本并采用更温和的反应条件。但近年来一些新技术的研究和应用, 给现有的砷无害化处理工艺带来了新的曙光。如三价砷的生物氧化^[30]、光催化氧化^[31]以及使用生物氧化产生的三价铁沉砷技术^[32], 有可能大幅度降低含砷废物的处理成本、简化工艺条件。

就我国目前的情况来看, 随着对有色金属需求的增加和矿冶工业的发展, 在可预见的未来, 砷污染的问题仍会给企业和社会带来很大的环保压力, 发展和推广安全、经济的砷无害化处理技术, 对相关企业的绿色化升级和可持续发展都有着重要意义。在现有的砷固定化技术中以臭葱石沉淀法效果最好, 但技术实现难度较大、成本较高, 需要改进以适应大多数企业的需要。三价铁吸附共沉淀法的成本适中, 可以满足现有环保要求, 应当大力推广, 取代现在仍然普遍使用的石灰沉淀法。同时应当加强相关基础研究工作, 重点研究和开展生物除砷等新技术, 以期从根本上提高我国的砷无害化处理的技术水平。

参考文献

- [1] Mandal B K, Suzuki K T. Arsenic round the world: a review[J]. *Talanta*, 2002 (58): 201-235.
- [2] Sorg T J, Chen A S C, Wang L. Arsenic species in drinking water wells in the USA with high arsenic concentrations[J]. *Water Research*, 2014(48): 156-169.
- [3] Wang S, Mulligan C N. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution[J]. *Science of the Total Environment*, 2006(366): 701-721.
- [4] Ma J, Sengupta M K, Yuan D, Dasgupta P K. Speciation and detection of arsenic in aqueous samples: A review of recent progress in non-atomic spectrometric methods[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014(831): 1-235.
- [5] Litter M I, Morgada M E, Bundschuh J. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption [J]. *Environmental Pollution*, 2010(158): 1105-1118.
- [6] Leist M, Casey R J, Caridi D. The management of arsenic wastes: problems and prospects[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, B76: 125-138.
- [7] 刘树根, 田学达. 含砷固体废物的处理现状与展望. *湿法冶金*, 2005, 24(4): 183-186.
- [8] Ghurey G, Clifford D, Tripp A. Iron coagulation and direct microfiltration to remove arsenic from groundwater[J]. *J. Am. Water Works Assoc*, 2004, 96(4): 143-152.
- [9] 关艳芬, 王涛. 超临界 CO₂ 离子缔合萃取砷的实验. *过程工程学报*, 2002, 2(3): 268-272.
- [10] Suzuki T M, Bomani J O, Matsunaga H et al. Removal of As() and As() by a Porous Spherical Resin Loaded with Monoclinic Hydrated Zirconium Oxide[J]. *Chemistry*

- Letters, 1997(11): 1119-1120.
- [11] Jain C K, Singh R D. Technological options for the removal of arsenic with special reference to South East Asia[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012(107): 1-18.
- [12] 张发饶, 柯家骏, 赖雅银. 水溶液中 As() 的空气氧化[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 1996(4): 22-26.
- [13] Pettine M, Campanella L, Millero F J. Arsenite oxidation by H₂O₂ in aqueous solutions[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63 (18): 2727-2735.
- [14] Kim M J, Nriagu J. Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 247(1): 71-79.
- [15] Khuntia S, Majumder S K, Ghosh P. Oxidation of As() to As() using ozone microbubbles[J]. *Chemosphere*, 2014, (97): 120-124.
- [16] 周相武, 汪晓军. 次氯酸钠溶液的氧化性研究[J]. *氯碱工业*, 2006, 8(8), 28-30.
- [17] Lenoble V, Deluchat V, Serpaud B, et al. Aisenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method[J]. *Talanta*, 2003, 61: 267-276.
- [18] Driehaus W. Oxidation of arsenate () with manganese oxides in water treatment[J]. *Water Research*, 1995, 29(1): 297-30.
- [19] 郭莉, 崔洁, 陈东, 杜冬云. 低浓度含砷污酸处理工艺的比较研究[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(3): 1005-1009.
- [20] Harris B. The remove of arsenic from process solutions: theory and industrial practice[C]. Warrendale: Proc. 5th Int. Symposium TMS, Hydrometallurgy, 2003, (2): 1889-1902.
- [21] 董四禄. 湿法处理硫化砷渣研究[J]. *硫酸工业*, 1994, (5): 3-8.
- [22] 杜娟, 李媛媛, 张广积, 杨超. 铜砷滤饼废渣的生物浸出[J]. *过程工程学报*, 2014, 14(3): 86-91.
- [23] 蒋明磊, 郭莉, 杜亚光, 曹龙文, 杜冬云. 三氯化铁和硫酸亚铁除砷的比较研究[J]. *硫酸工业*, 2012, (5): 45-48.
- [24] Krause E. The solubility and stability of ferric arsenate compound[J]. *Hydrometallurgy*, 1989, (22): 311-337.
- [25] Metba S A, Papassiopi N, Stefanakis M. Dearsenifying process from solution by formation of ferric arsenate. *Engineering Design and Research*. 1991, (73): 44-49.
- [26] Demopoulos G P, Lagno F, Wang Q, Singhania S. The atmospheric scorodite process. COPPER 2003-COBRE2003, Santiago, Chile, Vol, 4, *Hydrometallurgy of Copper (Book 2)*, 597-616.
- [27] Fujita T, Taguchi R, Abumiya M, Matsumoto M, Shibata E, Nakamura T. Novel atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous sulfate solution. Part I[J]. *Hydrometallurgy*, 2008, (90): 92-102.
- [28] Fujita T, Taguchi R, Abumiya M, Matsumoto M, Shibata E, Nakamura T. Novel atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous sulfate solution. Part II. Effect of temperature and air[J]. *Hydrometallurgy*, 2008, (90): 85-91.
- [29] Shibata E, Onodera N, Nakamura T, Abumiya M. Crystalline scorodite synthesized in Fe() solution containing As(V)[C]. Victoria, British Columbia, Canada: Proceedings of the 7th international symposium on Hydrometallurgy 2014, June 22-25, 527-534.
- [30] Zouboulis A I, Katsoyiannis I A. Recent advances in the bioremediation of arsenic-contaminated ground waters[J]. *Environment International*, 2005(31): 213-219.
- [31] Bissen M, Vieillard-Baron M. TiO₂-catalyzed photo oxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples[J]. *Chemosphere*, 2001, (44): 751-757.
- [32] 曹俊雅, 叶翎文, 杜娟, 赵欢, 张广积, 杨超. 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.

The treatment of arsenic bearing waste

Zhang Guangji¹, Liu Xiaojuan², Li Yuanyuan¹, Yang Chao¹

(1. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. China University of Mining and Technology in Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The natural and anthropogenic contamination of arsenic poses great threat to health of human. Transforming of the unstable and soluble arsenic contained in the waste into the stable and insoluble compounds and stockpiling safely is thought as the only feasible method for arsenic treatment. This paper provides an overview of the technologies involved in the harmless treatment of arsenic waste, particularly in respect of oxidation of As() and solidification of the dissolved arsenic and outlooks the promising developments in this field.

Keywords: contamination of arsenic; oxidation; precipitation; solidification; stabilization