

有色冶炼污酸除砷的相关研究进展

于波^{1,2,3}, 张德超⁴, 曹瀚文⁴, 向成喜⁴, 王冬斌^{1,2,3}, 董庆峰^{1,2,3}, 张萌萌^{1,2,3}, 李鑫培^{1,2,3*}, 潘力^{4*}

¹昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明

²昆明理工大学昆明特种冶金重点实验室, 云南 昆明

³非常规冶金教育部重点实验室, 云南 昆明

⁴云南铜业股份有限公司西南铜业分公司, 云南 昆明

收稿日期: 2022年7月6日; 录用日期: 2022年8月2日; 发布日期: 2022年8月10日

摘要

有色冶炼污酸通常为高砷污酸, 在污酸除砷的过程中会产生大量含砷危废渣, 给企业以及环境造成巨大压力。在有效去除污酸中的砷的同时, 减少危废渣的产生及其固化/稳定化、资源化是目前研究的重点, 这对企业运行以及环境保护具有重要意义。本文讨论了在有色冶炼污酸中除砷的主要方法, 同时对含砷渣的处置进行了相关的分析, 旨在为从事该行业的相关工作者以及企业可以更好地处理含砷污酸和含砷危废渣。

关键词

有色冶炼, 污酸, 砷, 除砷

Progress in Treatment of Arsenic-Containing Wastewater from Nonferrous Smelting

Bo Yu^{1,2,3}, Dechao Zhang⁴, Hanwen Cao⁴, Chengxi Xiang⁴, Dongbin Wang^{1,2,3}, Qingfeng Dong^{1,2,3}, Mengmeng Zhang^{1,2,3}, Xinpei Li^{1,2,3*}, Li Pan^{4*}

¹Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan

²Kunming Key Laboratory of Special Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan

³Key Laboratory of Unconventional Metallurgy, Ministry of Education, Kunming Yunnan

⁴Southwest Copper Branch of Yunnan Copper Co., Ltd., Kunming Yunnan

Received: Jul. 6th, 2022; accepted: Aug. 2nd, 2022; published: Aug. 10th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 于波, 张德超, 曹瀚文, 向成喜, 王冬斌, 董庆峰, 张萌萌, 李鑫培, 潘力. 有色冶炼污酸除砷的相关研究进展[J]. 冶金工程, 2022, 9(3): 162-169. DOI: 10.12677/meng.2022.93021

Abstract

Nonferrous smelting acid wastewater is usually high arsenic acid wastewater. In the process of removing arsenic from acid wastewater, a large amount of arsenic-containing hazardous waste residue will be produced, which will cause great pressure on enterprises and the environment. While effectively removing arsenic from acid wastewater, reducing the generation of hazardous waste residue and its solidification/stabilization and recycling are the focus of current research, which is of great significance to enterprise operation and environmental protection. This paper discusses the main methods of removing arsenic from nonferrous smelting waste acid, and analyzes the disposal of arsenic-containing slag, in order to better deal with arsenic-containing acid wastewater and arsenic-containing hazardous waste slag for relevant workers and enterprises engaged in this industry.

Keywords

Nonferrous Smelting, Acid Wastewater, Arsenic, Arsenic Removal

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

砷是一种非金属元素,砒霜的主要成分是砷的氧化物 As_2O_3 [1]。砷及其化合物被 WHO (世界卫生组织)列为第一类致癌物,同时砷及其化合物也在第一批有毒有害污染物名录中[2] [3]。

随着我国工业化程度愈来愈成熟,国家对有色行业的需求也越来越多,有色行业在为国家提供便利的同时,也带来不了不少的问题,砷污染就是其中之一。在有色冶炼过程中会产生大量烟气,烟气中的烟尘、 SO_3 、 SO_2 、As 等有害元素在经净化工序时进入到稀硫酸中,并且随着烟气净化工序的不断进行,有害元素成分逐渐富集浓度逐渐上升,为了保证稀硫酸对烟气洗涤净化的效果,需要根据实际生产要求排放出部分有害元素含量较高的稀硫酸,排出的这部分有害元素含量较高的稀硫酸与烟气制酸各个工序排出的废酸则为有色冶炼含砷废水[4] [5],俗称污酸,该废水不能直接排放,需要对其进行有害元素降低处理,砷由于在污酸中的含量高、危害大,是其中的主要污染物,GB 8978-1996《污水综合排放标准》规定废水中总砷的最高排放标准为 0.5 mg/L [6]。

现如今,在含砷废水除砷领域的除砷方法众多,例如:石灰中和法、硫化沉淀法、离子交换法、膜分离法、吸附法等,然而由于有色冶炼污酸中的酸浓度高、砷含量大、杂质离子众多,因此在有色冶炼废水中进行工业化应用的除砷方法主要为石灰中和法以及硫化沉淀法。本文介绍了有色冶炼含砷废水除砷的相关研究进展,旨在为从事该行业的相关工作者以及企业提供一定的参考。

2. 废水中砷的危害

通常来说,废水中三价砷毒性较五价砷毒性大,约为 60 倍,其原因一为 As^{3+} 与人体内的巯基(-SH)亲和力较高,通过与巯基(-SH)结合形成稳定的螯合物。某些含巯基(-SH)的蛋白质及酶与 As^{3+} 结合之后,其生物作用会受到抑制,从而失去活性,使人体出现中毒的症状[7] [8] [9]。二为 As^{3+} 在水中易于溶解,被人体吸收进入血液之后在人体组织中积累,由于砷在组织中的排泄很慢,故而可引起蓄积性中毒。

砷中毒可分为两种：急性砷中毒和慢性砷中毒，急性砷中毒一般作用于消化道，主要症状为立即出现呕吐，腹部、食道疼痛出血及血便等，不及时抢救将会造成死亡[10]。慢性砷中毒在不同个体和地区的人身上的症状也不同。此外，砷在人体内可以蓄积 1~2 年甚至十几年或几十年，之后才会出现与砷中毒有关的症状[11]。

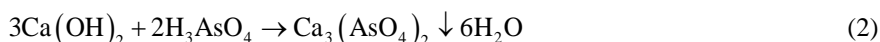
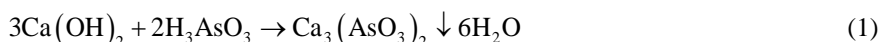
有色冶炼会产生大量砷含量高的废水，含砷废水需进行处理后才能对外排放，否则将对环境带来极其严重的危害，同时废水中砷含量过高也会对后续的循环利用造成不利影响。

3. 有色冶炼污酸除砷的主要方法

污酸由于酸度高、成分复杂以及砷含量高[12]，对其处理的难度较大，针对其目前的生产现状，通常使用石灰中和法和硫化沉淀法对有色冶炼污酸进行除砷处理。该方法通过添加一定量的化学试剂，使其与废水中的砷发生反应，形成含砷的沉淀，从而除去废水中的砷。

3.1. 石灰中和法

石灰中和法通过添加石灰提高酸性废水的 pH 至碱性，与砷反应形成砷酸盐、亚砷酸盐等沉淀将砷去除，可根据除砷效果添加一定量的铁盐进一步除砷，其反应方程式如(1)、(2)、(3)、(4)所示。该方法可有效去除有色冶炼污酸中的砷，且成本较低、操作较为方便，被广泛应用于有色冶炼污酸除砷，但也存在着产生的渣量大、渣中砷分布不均匀、废渣无法二次利用、所形成的砷酸钙或亚砷酸钙溶解度较高、处理后的酸液无法二次回收等问题[13] [14] [15]。



Mendes [16]等人使用现成的富铁材料以及石灰去除氰化废水中的砷使其成本更低，最终结果为砷浓度从 1583.4 mg/L 下降至 5.31 mg/L，中试处理的砷浓度比工业处理的砷浓度降低了 298 倍，且预计污水处理成本降低 60%。聂光旭[17]等在去除废水中重金属的同时降低废水总硬度，除砷后的污酸中含砷小于 200 mg/L，总硬度降低到 5 mol/L 以下，废水满足《铜镍钴工业污染物排放标准》的要求。Cui [18]等人提出了一种新型连续三级处理工艺去除冶金厂含砷酸性废水中的砷，分别处理小试砷浓度 7.4 g/L、中试砷浓度 14.7 g/L，最终处理完的废水中砷含量均小于 0.3 mg/L，并对其使用的化学试剂成本进行了评估，约为每 1 m³ 废水花费 15 元。

石灰中和法是在企业生产中所使用的主要方法之一，其操作简单且成本较低，处理效果可使废水的水质达到要求的排放标准，但其存在的问题也是目前研究的重点，例如：反应后形成的含砷化合物无法二次利用，形成砷酸盐的稳定性问题，生成的渣量较大等。

所形成的砷酸盐由于物理化学性质、结构种类、溶解度的不同，具有较差的稳定性，在堆存的过程中会造成砷不同程度的溶解。表 1 [19] [20]列举了不同物相的砷酸钙盐的溶解度。由表可知，当砷酸钙盐以 Ca₄(OH)₂(AsO₄)₂·4H₂O 形式存在时，更利于砷酸钙渣的保存，为获得稳定性较好的砷酸盐，可改变其 n(Ca/As)或在一定温度下将其脱水，有研究表明[21]，当 Ca/As = 2.0~2.5，pH 在 12 以上时更利于 Ca₄(OH)₂(AsO₄)₂·4H₂O 的形成。

同时，含 As⁵⁺的沉淀物的稳定性较含 As³⁺的沉淀物稳定性更强，因此，有必要将溶液中的 As³⁺氧化为 As⁵⁺ [22]。而砷酸钙与亚砷酸钙暴露于空气中时，会与空气中的 CO₂ 和水分发生反应，形成碳酸钙以及相应的砷酸或亚砷酸，因此在密闭系统中更利于砷酸钙或亚砷酸钙的保存[23]。

Table 1. Solubility of calcium arsenate in different phases [19] [20]
表 1. 不同物相磷酸钙盐的溶解度[19] [20]

磷酸钙盐类型	浸出液 pH	砷浸出浓度/(mg·L)
CaHAsO ₄	中性	1703~2191
CaHAsO ₄ ·H ₂ O	中性	2025~2408
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	中性	95.4
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·H ₂ O	7.53	606.9~790.4
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·2.25H ₂ O	7.41	2144
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·3H ₂ O	5.15	3464
Ca ₅ (AsO ₄) ₃ (OH)	9.78	27.72
Ca ₄ (OH) ₂ (AsO ₄) ₂ ·4H ₂ O	13.4	0.44

而加入铁盐之后所形成的磷酸铁沉淀含有无定型和晶体两个形式，晶体形式通常以臭葱石(FeAsO₄·2H₂O)形式存在，据报道，臭葱石的溶解度较无定型的磷酸铁低两个数量级[24] [25]。无定型磷酸铁化合物 As 的溶解度可达 20 mg/L，极不稳定，而臭葱石或结晶磷酸铁在酸性至中性条件下溶解度较低，其稳定性较无定型磷酸铁化合物高[26]。有文献表明，随着 Fe³⁺/As⁵⁺摩尔比的增加，As 的溶解度降低，当 Fe³⁺/As⁵⁺摩尔比为 2℃、25℃、pH 在 3~5 的范围内时，As 溶解度小于 0.5 mg/L，Fe³⁺/As⁵⁺摩尔比上升至 5，pH 范围在 3~8 时，As 的溶解度小于 0.3 mg/L [27]。

在臭葱石形成的过程中，pH、Fe/As 摩尔比以及温度等都会对其造成影响。pH 的快速变化会导致无定型沉淀和不良晶相的形成[28]。Fe/As 摩尔比会影响砷的去除率和沉淀的稳定性，据报道，当 Fe³⁺/As⁵⁺的初始摩尔比为 3:1 时，可获得结晶良好的沉淀物，砷的浸出率为 0.5mg/L [29]。而在温度 100℃或更高温度下更容易形成臭葱石沉淀，低于 100℃时很难获得颗粒大、结晶度高的臭葱石沉淀[30] [31]。

综上，为更好的保存含砷石膏渣，应将废水中的 As³⁺氧化为 As⁵⁺，从而形成稳定性更强的磷酸钙沉淀，在加入石灰进行反应的过程中，应使 Ca/As 保持在 2.0~2.5，pH 调至 12 以上，同时将所得渣进行干渣之后在密闭条件下保存。使用石灰中和和沉砷之后加入铁盐沉砷的过程中，以臭葱石的形式沉砷可以更好地保存含砷渣。而为了获得颗粒大、结晶度较好的臭葱石沉淀，需要在 Fe³⁺/As⁵⁺摩尔比大于 2:1，温度在 100℃以上，同时 pH 的变化平缓且在酸性至中性的条件下。然而，可更好的保存含砷渣的同时，不可避免的会给企业成本增加一定程度的负担。

3.2. 硫化沉淀法

硫化法除砷通过向含砷废液中加入可溶性硫化物，硫化物在废液中溶解所形成的 S²⁻与溶液中的砷形成稳定、难溶的沉淀，而溶液中的某些金属阳离子也与 S²⁻反应形成难溶的金属硫化物沉淀，采用过滤等方式将溶液中的砷和重金属离子去除[32] [33] [34]，反应方程式如(5)、(6)所示。



Hu [35]等研究了用硫化法脱除污酸中的砷。采用 Na₂S 溶液作硫化剂处理含大量三价砷的污酸，在 S²⁻/As 的摩尔比为 3:1、反应时间 1 h 下，去除了 99.65%的 As。Ostermeyer [36]等人考察了砷的形态对除砷效果的影响，结果表明使用硫化沉淀法 As(III)更容易去除；在处理含 As(III) 1 g/L 的溶液中，As(III)

的浓度降至 0.75 ± 0.75 mg/L, 处理含 As(V) 1 g/L 的溶液中, As(V) 的浓度降至 75 ± 7.5 mg/L。Guo [37] 等人为解决硫化物在酸性废水中的均匀分布, 设计了一种新型的浸入式多启动分配器进行硫化物进料, 该反应器主要通过改善硫化物与溶液的混合以及消除注入口的局部过饱和来增加砷的去除率, 使用该反应器处理含砷 6080 mg/L 的酸性废水, 在 S:As 的摩尔比为 1.65 时, 反应 1 h 后砷的去除率就能达到将近 100%。

该方法反应速度快、脱水性能好, 而且可以与污酸中的多种重金属发生反应产生沉淀, 更有利于有价金属的回收, 但该方法容易产生 H_2S 等有毒气体, 对人员有生命威胁, 处理成本高[38] [39] [40]。同时, 所形成的 As-S 渣在环境条件下稳定性较弱, 尤其在碱性条件下会发生溶解, 会对环境造成二次污染[41] [42], 因此需要对其进行回收或固化处理。

Hu [43] 等使用真空对 As-S 渣进行单质硫、三氧化二砷以及硫化砷进行回收, 没有二次废气或废水的产生, 有效利用了 As-S 渣。Ke [44] 等使用了 As-S 渣在含 Cu^{2+} 的溶液中, 回收铜, 同时, As-S 渣当中的砷进入溶液中形成亚砷酸, 可用于制取 As_2O_3 。陈维平[45] 等使用硫化法除砷之后所得的 As-S 渣进行 As_2O_3 的回收, 回收率达 95% 以上。黄卫东[46] 等对某公司处理污酸所产生的 As-S 渣进行了回收处理, 使用硫酸高铁从中回收砷、铋、铜、铅、锌、硫等有价金属。

在对 As-S 渣的回收上虽然取得了一定的成就, 但由于砷的市场在萎缩, 这些技术的应用收到了一定的限制[47]。因此, 对 As-S 渣进行稳定化和固化处理引起了相关研究者的关注。实践证明, 使用石灰、水泥或冶炼炉渣对含砷废物进行稳定/固化处理可有效降低砷和其他重金属的浸出浓度[48] [49] [50]。Lu [51] 等使用 CaO 对 As-S 渣进行固化处理, 通过煅烧将砷包裹从而降低砷的浸出浓度。朱宏伟[52] 等使用矿渣基低温陶瓷凝胶材料对砷渣进行固化处理, 固化处理之后砷的浸出率低于 1%, 达到国家标准。

在 As-S 渣的稳定化方面, Yao [47] 采用水热法处理 As-S 渣, 重建了 As-S 渣的结构, 砷的浸出性显著降低, 提高了 As-S 渣的稳定性, 渣中的 As^{3+} -S 在还原条件下生成 As^{2+} -S 以及疏水性硫。Xu [53] 等使用水热对 As-S 渣进行稳定化处理, 经处理后的 As-S 渣中砷的浸出浓度低于 5 mg/L, 且产物的形态、体积、密度等均发生了较明显的变化, 归因于 As-S 渣的微观结构发生了改变。As-S 的结构是影响 As-S 渣稳定性的一个重要因素[54], Liu [41] 等的研究表明, 当 As-S 渣主要以 As_2S_3 形式组成时, 可掺入过量的 S 与 As-S 渣相互作用产生 S 多聚体覆盖 $(As_2S_3)_n$ 结构, 增加稳定性反应后的渣砷浸出浓度仅为 0.8 mg/L。

由上可知, 硫化砷渣毒性较大, 且性质不稳定, 不能将其直接排放至环境中。对于硫化砷渣的处置有两种: 一方面由于渣中砷含量较高, 且砷在冶金、电子、医药等领域均有特殊用途, 可对其进行资源化回收利用; 另一方面可通过固化/稳定化等手段提高其稳定性, 降低砷的浸出毒性, 使其能更好的保存。

4. 结语

含砷废水不仅会对环境造成严重的威胁, 甚至会危害人类的身体健康, 砷在有色冶炼中的存在也会严重影响锡、铜、锌、锑等金属的回收率。本文讨论了目前有色冶炼污酸常用的除砷方法, 同时总结了部分含砷渣的保存及资源化利用方法。随着我国有色冶炼的发展, 对于污酸的处置技术也需进一步提升: 在有效去除污酸中的砷的同时, 综合回收污酸当中的有价金属元素, 减少含砷废渣的产生, 提升含砷废渣的稳定性, 降低含砷废渣对环境的危害, 即从达标排放向有价金属的综合回收、废渣无害化/减量化方向逐步过渡, 这对于实现有色冶炼的可持续发展以及环境保护具有重要意义。

致 谢

感谢云南省“万人计划”青年拔尖人才专项; 国家重点研发计划, 污酸/酸泥的外场定向除杂与回用关键技术及示范, 项目编号: 2019YFC1904204 等项目的支持。

参考文献

- [1] 杨刚, 马云龙, 白银萍, 周磊, 刘坤. 人工湿地砷污染去除研究进展[J]. 农业现代化研究, 2021, 42(2): 349-356.
- [2] 首批有毒有害大气污染物名录发布[J]. 低温与特气, 2019, 37(1): 33.
- [3] Hei, T.K. and Filipic, M. (2004) Role of Oxidative Damage in the Genotoxicity of Arsenic. *Free Radical Biology and Medicine*, **37**, 574-581. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2004.02.003>
- [4] 郑松林. 冶炼烟气制酸项目污染治理及环境影响[J]. 新疆有色金属, 2011, 34(1): 60-61+63.
- [5] 张宝辉. 铜冶炼污酸处理工艺及污酸减量化探讨与实践[J]. 中国金属通报, 2016(12): 83-85.
- [6] 崔剑. 预氧化-铁盐法处理含砷废水试验研究[J]. 绿色科技, 2020(18): 107-109.
- [7] 李友. 砷中毒机制研究进展[J]. 国外医学(卫生学分册), 2001, 28(5): 261-264+314.
- [8] 罗永光, 邹景田, 李静, 张利波, 余霞, 郭栋清. 从污酸中去除砷、氯的技术研究及进展[J]. 矿冶, 2018, 27(2): 91-95.
- [9] Sharma, V.K. and Sohn, M. (2009) Aquatic Arsenic: Toxicity, Speciation, Transformations, and Remediation. *Environment International*, **35**, 743-759. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.005>
- [10] 王宇泽, 谭超, 罗勇军, 刘鑫源. 我国砷中毒的医学地理分布特点及防治措施研究进展[J]. 解放军预防医学杂志, 2020, 38(1): 103-105.
- [11] 白爱梅, 李跃, 范中学. 砷对人体健康的危害[J]. 微量元素与健康研究, 2007, 24(1): 61-62.
- [12] Wang, C., Liu, H., Zhang, Y., Zou, C. and Anthony, E.J. (2018) Review of Arsenic Behavior during Coal Combustion: Volatilization, Transformation, Emission and Removal Technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, **68**, 1-28. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2018.04.001>
- [13] 刘辉利, 朱义年. CO₂ 对砷酸钙稳定性影响的热力学分析[J]. 环境保护科学, 2006, 32(3): 7-9+18
- [14] Robins, R.G. (1981) The Solubility of Metal Arsenates. *Metallurgical Transactions B*, **12**, 103-109. <https://doi.org/10.1007/BF02674763>
- [15] 杜颖. 双钙铁盐除砷工艺及石灰砷渣稳定化研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 中南民族大学, 2016.
- [16] Mendes, H.L., Caldeira, C.L. and Ciminelli, V.S.T. (2021) Arsenic Removal from Industrial Effluent: *In-Situ* Ferric Sulfate Production and Arsenic Partitioning in the Residues. *Minerals Engineering*, **169**, Article ID: 106945. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106945>
- [17] 聂光旭, 徐万立, 蔡辉, 袁海滨. 铜冶炼污酸污水联合除砷降硬度研究[J]. 云南冶金, 2021, 50(1): 31-35.
- [18] Cui, J., Du, Y., Xiao, H., Yi, Q. and Du, D. (2014) A New Process of Continuous Three-Stage Co-Precipitation of Arsenic with Ferrous Iron and Lime. *Hydrometallurgy*, **146**, 169-174. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.03.012>
- [19] 陈小凤, 周新涛, 罗中秋, 陶志超, 郝旭涛, 陈卓. 化学沉淀法固化/稳定化除砷研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(12): 3510-3516.
- [20] 张文娟, 马保中, 王成彦. 砷酸钙渣形成类型的热力学分析[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(9): 61-66.
- [21] Bothe, J.V. and Brown, P.W. (1999) Arsenic Immobilization by Calcium Arsenate Formation. *Environmental Science & Technology*, **33**, 3806-3811. <https://doi.org/10.1021/es980998m>
- [22] Swash, P.M. and Monhemius, A.J. (1998) The Scorodite Process: A Technology for the Disposal of Arsenic in the 21st Century. In Castro, S.H., Vergara, F. and Sanchez, M.A., *Effluent Treatment in the Mining Industry*, University of Concepción, Concepción, 119-161.
- [23] Nazari, A.M., Radzinski, R. and Ghahreman, A. (2017) Review of Arsenic Metallurgy: Treatment of Arsenical Minerals and the Immobilization of Arsenic. *Hydrometallurgy*, **174**, 258-281. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.011>
- [24] Taboada, M.E., Hernández, P.C., Flores, E.K., Galleguillos, H.R. and Graber, T.A. (2009) Equilibria of Aqueous System Phases Containing Arsenic + Iron and Arsenic + Calcium at (323.15 and 343.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **54**, 3059-3068. <https://doi.org/10.1021/jc900151s>
- [25] Min, X., Liao, Y., Chai, L., Yang, Z., Xiong, S., Liu, L., et al. (2015) Removal and Stabilization of Arsenic from Anode Slime by Forming Crystal Scorodite. *Trans Nonferrous Met Soc China*, **25**, 1298-1306. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63728-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63728-1)
- [26] Fujita, T., Taguchi, R., Abumiya, M., Matsumoto, M., Shibata, E. and Nakamura, T. (2008) Novel Atmospheric Scorodite Synthesis by Oxidation of Ferrous Sulfate Solution. Part I. *Hydrometallurgy*, **90**, 92-102. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.09.012>
- [27] Krause, E. and Ettel, V.A. (1989) Solubilities and Stabilities of Ferric Arsenate Compounds. *Hydrometallurgy*, **22**,

- 311-337. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(89\)90028-5](https://doi.org/10.1016/0304-386X(89)90028-5)
- [28] Dirksen, J.A. and Ring, T.A. (1991) Fundamentals of Crystallization: Kinetic Effects on Particle Size Distributions and Morphology. *Chemical Engineering Science*, **46**, 2389-2427. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(91\)80035-W](https://doi.org/10.1016/0009-2509(91)80035-W)
- [29] Singhania, S., Wang, Q., Filippou, D. and Demopoulos, G.P. (2006) Acidity, Valency and Third-Ion Effects on the Precipitation of Scorodite from Mixed Sulfate Solutions under Atmospheric-Pressure Conditions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **37**, 189-197. <https://doi.org/10.1007/BF02693148>
- [30] Monhemius, A.J. and Swash, P.M. (1999) Removing and Stabilizing As from Copper Refining Circuits by Hydrothermal Processing. *JOM*, **51**, 30-33. <https://doi.org/10.1007/s11837-999-0155-y>
- [31] Fujita, T., Taguchi, R., Abumiya, M., Matsumoto, M., Shibata, E. and Nakamura, T. (2008) Novel Atmospheric Scorodite Synthesis by Oxidation of Ferrous Sulfate Solution. Part II. Effect of Temperature and Air. *Hydrometallurgy*, **90**, 85-91. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.09.011>
- [32] Smieja, J.A. and Wilkin, R.T. (2003) Preservation of Sulfidic Waters Containing Dissolved As (III). *Journal of Environmental Monitoring*, **5**, 913-916. <https://doi.org/10.1039/b306567g>
- [33] Lewis, A.E. (2010) Review of Metal Sulphide Precipitation. *Hydrometallurgy*, **104**, 222-234. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.06.010>
- [34] 李亚林, 黄羽, 杜冬云. 利用硫化亚铁从污酸废水中回收砷[J]. 化工学报, 2008, 59(5): 1294-1298.
- [35] Hu, B., Yang, T., Liu, W., Zhang, D. and Chen, L. (2019) Removal of Arsenic from Acid Wastewater via Sulfide Precipitation and Its Hydrothermal Mineralization Stabilization. *Trans Nonferrous Met Soc China*, **29**, 2411-2421. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)65147-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65147-2)
- [36] Ostermeyer, P., Bonin, L., Folens, K., Verbruggen, F., García-Timmermans, C., Verbeken, K., *et al.* (2021) Effect of Speciation and Composition on the Kinetics and Precipitation of Arsenic Sulfide from Industrial Metallurgical Wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, **409**, Article ID: 124418. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124418>
- [37] Guo, L., Du, Y., Yi, Q., Li, D., Cao, L. and Du, D. (2015) Efficient Removal of Arsenic from "Dirty Acid" Wastewater by Using a Novel Immersed Multi-Start Distributor for Sulphide Feeding. *Separation and Purification Technology*, **142**, 209-214. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.12.029>
- [38] 易求实, 杜冬云, 鲍霞杰, 曹龙文, 李敦顺. 高效硫化回收技术处理高砷净化污酸的研究[J]. 硫酸工业, 2009(6): 6-10.
- [39] Kong, L., Hu, X., Peng, X. and Wang, X. (2020) Specific H₂S Release from Thiosulfate Promoted by UV Irradiation for Removal of Arsenic and Heavy Metals from Strongly Acidic Wastewater. *Environmental Science & Technology*, **54**, 14076-14084. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05166>
- [40] Peng, X., Chen, J., Kong, L. and Hu, X. (2018) Removal of Arsenic from Strongly Acidic Wastewater Using Phosphorus Pentasulfide as Precipitant: UV-Light Promoted Sulfuration Reaction and Particle Aggregation. *Environmental Science & Technology*, **52**, 4794-4801. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00206>
- [41] Liu, F., Xu, Q., Liang, H., Wang, H., Zhong, C., Min, X., *et al.* (2021) Stabilization Mechanism of Arsenic-Sulfide Slag by Density Functional Theory Calculation of Arsenic-Sulfide Clusters. *Journal of Hazardous Materials*, **410**, Article ID: 124567. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124567>
- [42] 肖愉, 吴竞宇. 硫化砷渣的固化/稳定化处理[J]. 环境科技, 2014, 27(6): 42-44
- [43] Hu, H. and Qiu, K. (2015) Three-Step Vacuum Separation for Treating Arsenic Sulphide Residue. *Vacuum*, **111**, 170-175. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.09.018>
- [44] Ke, Y., Shen, C., Min, X.B., Shi, M.-Q. and Chai, L. (2017) Separation of Cu and As in Cu-As-Containing filter Cakes by Cu²⁺-Assisted Acid Leaching. *Hydrometallurgy*, **172**, 45-50. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.06.022>
- [45] 陈维平, 李仲英, 边可君, 杨霞, 陈范才. 湿式提砷法在处理工业废水及废渣中的应用[J]. 中国环境科学, 1999, 19(4): 310-312.
- [46] 黄卫东. 含砷硫化渣的综合利用研究[J]. 有色矿冶[J]. 2009, 25(4): 53-56.
- [47] Yao, L., Min, X., Xu, H., Ke, Y., Liang, Y. and Yang, K. (2018) Hydrothermal Treatment of Arsenic Sulfide Residues from Arsenic-Bearing Acid Wastewater. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **15**, Article No. 1863. <https://doi.org/10.3390/ijerph15091863>
- [48] Li, Y.C., Min, X.B., Chai, L.Y., Shi, M.-Q., Tang, C.-J., Wang, Q.-W., *et al.* (2016) Co-Treatment of Gypsum Sludge and Pb/Zn Smelting Slag for the Solidification of Sludge Containing Arsenic and Heavy Metals. *Journal of Environmental Management*, **181**, 756-761. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.031>
- [49] Liu, D.G., Min, X.B., Ke, Y., Chai, L.-Y., Liang, Y.-J., Li, Y.-C., *et al.* (2018) Co-Treatment of Flotation Waste, Neutralization Sludge, and Arsenic-Containing Gypsum Sludge from Copper Smelting: Solidification/Stabilization of Arsenic and Heavy Metals with Minimal Cement Clinker. *Environmental Science and Pollution Research*, **25**, 7600-7607.

-
- <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1084-x>
- [50] Lei, J., Peng, B., Min, X., Liang, Y., You, Y. and Chai, L. (2017) Modeling and Optimization of Lime-Based Stabilization in High Alkaline Arsenic-Bearing Sludges with a Central Composite Design. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **52**, 449-458. <https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1271668>
- [51] Lu, Q., Xiao, H., Du, Y. and Du, D. (2017) Using CaO to Stabilize Arsenic Sulfide Slag by Moderate Temperature Calcination. *Environmental Earth Sciences*, **76**, Article No. 262. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6566-0>
- [52] 朱宏伟, 夏举佩, 周新涛, 罗中秋, 周元康, 冯淼. 矿渣基胶凝材料固化硫砷渣的研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(4): 874-879.
- [53] Xu, H., Min, X., Wang, Y., Ke, Y., Yao, L., Liu, D., *et al.* (2020) Stabilization of Arsenic Sulfide Sludge by Hydrothermal Treatment. *Hydrometallurgy*, **191**, Article ID: 105229. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105229>
- [54] Liang, G., Wu, Q. and Yang, J. (2011) Probing the Electronic Structure and Property of Neutral and Charged Arsenic Clusters ($As_n^{(+1, 0, -1)}$, $n \leq 8$) Using Gaussian-3 Theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, **115**, 8302-8309. <https://doi.org/10.1021/jp203585p>