

# 硫化砷渣稳定化处理研究

杜士帽<sup>1</sup>, 任浩<sup>2</sup>, 张德洲<sup>1</sup>, 王若轩<sup>1</sup>

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038; 2. 金川集团铜业有限公司, 甘肃 金昌 737100)

**[摘要]** 本文通过对硫化砷渣稳定化处理研究, 采用 ENFI-R8 和 ENFI-Z8 稳定剂通过不同添加量的对比考察其对硫化砷的稳定效果, 确定了硫化砷渣稳定化的最佳稳定剂及添加量。结果表明: 采用 ENFI-R8 和 ENFI-Z8 稳定化药剂对硫化砷渣进行处理, 处理效果良好, 重金属浓度可达到安全填埋《危险废物填埋污染控制标准》(GB18598—2019) 中的处置标准。在反应时间为 4 h、养护时间为 24 h 的条件下, 硫化砷渣处理采用的稳定剂优选 ENFI-Z8 稳定剂, 稳定剂添加量为 40wt. %。

**[关键词]** 硫化砷渣; 稳定化处理

**[中图分类号]** X705

**[文献标志码]** B

**[文章编号]** 1003-8884(2021)03-0023-04

**DOI:** 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2021.03.006

## 0 前言

在有色冶金过程中, 开采、选矿、冶炼加工等产业会产生大量含砷废水及含砷烟尘, 其中含砷废水经过处理会产生大量的硫化砷渣, 在自然条件下堆放, 废渣中的砷化合物对人体、土壤以及水体有很大危害<sup>[1-3]</sup>。硫化砷渣在《国家危险废物名录(2021年版)》属于 HW24 含砷废物, 需经过特定处理后, 实现废渣的安全达标填埋。

目前针对硫化砷渣的处理方式主要有两种: 一种是通过相关工艺使废渣稳定、固化填埋, 以减少废渣的污染风险; 另一种是对硫化砷渣中的砷元素进行资源化利用。其中, 对砷进行资源化利用的处置难度较高, 工艺复杂, 同时我国目前对砷单质及其化合物需求应用较少。因此, 有色金属行业、垃圾焚烧行业和固体废弃物处理行业所产生的含砷废料废渣多采用固定无害化处理<sup>[4-6]</sup>。肖愉等<sup>[7]</sup>将渣质量 9 倍的飞灰、4 倍的水泥以及其他添加物加入硫化砷

渣, 进行混合并固化, 达到危险废物填埋污染控制标准。工艺简单、成本低廉; 但添加量过高, 极大提升了填埋处置量, 缩短了填埋场的使用年限。张静等<sup>[8]</sup>通过引入矿化剂氯化亚锡来调整硫化砷渣的晶体结构和形貌特征, 从而降低硫化砷的浸出毒性, 浸出浓度可降至 5 mg/L 以下, 满足危险废弃物堆存要求; 工艺流程简单, 固砷率高, 但处置环境要求较高, 水热处理时间较长 6~12 h, 同时水热法反应无法大规模处理废渣, 难以大规模工业化应用。刘文莉等人<sup>[9]</sup>利用浮选尾矿、废玻璃粉、碳酸钠为原料, 加入含砷废渣, 充分混合得到混合物, 将该混合物进行高温熔融处理, 冷却后得到玻璃化固化体, 处理材料来源广泛, 技术路线简单, 便于产业化实施, 但待处理砷渣需先进行脱硫脱铁处理, 同时处置环境要求 800~1 700 °C 温度下熔融, 大大增加能源消耗, 成本增加。

为了达到更好的固化效果, 降低固化体积, 且适用于大规模工业化使用, 降低处置成本, 本文采用稳定化药剂与硫化砷渣发生稳定化反应, 反应达标后进行安全填埋。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验材料

(1) 试验所用硫化砷渣为国内某冶炼企业酸性废水处理产生的废渣, 硫化砷渣各项指标如表 1 所示。(2) 本实验所用稳定化药剂为 ENFI-Z8、ENFI-

**[收稿日期]** 2021-02-26

**[作者简介]** 杜士帽(1987-), 男, 河北无极人, 高级工程师, 硕士, 主要从事有色冶炼脱硫、废水处理、废渣处理研究工作, 现任中国恩菲工程技术有限公司矿研技术公司绿色环保药剂室副主任。

**[基金项目]** 国家重点研发计划资助项目(2018YFC0213400)。

**[引用格式]** 杜士帽, 任浩, 张德洲, 等. 硫化砷渣稳定化处理研究[J]. 有色设备, 2021, 35(3): 23-26.

R8, 该系列药剂为中国恩菲工程技术有限公司自主生产药剂。(3)去离子水, 自制。

## 1.2 试验仪器

GGC-1000 型翻转振荡器: 北京国环高科自动化技术研究院; AFS-930 原子荧光光度计: 北京吉天仪器有限公司; ICE3000 原子吸收分光光度计: 赛默飞世尔科技(中国)有限公司; B20002 型电子天平: 上海良平仪器仪表有限公司。

## 1.3 试验设计

硫化砷渣破碎后烘干, 测定含水率, 每份取样 200 g, 分别于不同配比的稳定化药剂混合, 并在全自动翻转振荡器中进行充分混合, 以致均匀, 每 3 个

样品为一组平行样。其中稳定化药剂添加量为 10% ~ 160%, 具体添加配比如表 2 所示。将稳定化药剂和硫化砷渣混合均匀后的处理后渣稳定化 24 h, 取少量处理后渣烘干测定含水率, 取 150 g 处理后渣, 根据其含水率添加干基渣 10 倍量的浸取剂进行浸出毒性试验, 采用《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007) 制备出硫化砷渣浸出液, 浸出液采用原子吸收分光光度法测定铜、镍、铅、锌和镉的质量浓度, 采用原子荧光光度法测定砷的质量浓度。最终判断是否满足《危险废物填埋污染控制标准》(GB18598—2019) 各元素浓度限值要求。

表 1 硫化砷渣成分分析

Cu/%	Ni/%	Pb/%	Zn/%	Cd/%	As/%
8.68	0.095	0.52	0.13	1.33	35.53

备注: 表格中浓度值为硫化砷渣干基质量百分比浓度。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 试验方案

试验方案根据表 2 中的添加量开展。

### 2.2 采用 ENFI-R8 稳定剂试验结果

根据实验方案中药剂的添加量开展混合反应试验, 反应时间为 4 h, 养护时间为 24 h, 待反应完成后进行浸出震荡试验, 采用《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007) 制备出硫化砷渣浸出液, 参数设置为转速 30 r/min, 振荡 18 h。振荡结束后, 静置 24 h 后采用微孔滤膜进行过滤制得浸出液。采用 AFS-930 原子荧光光度计和 ICE3000 原子吸收分光光度计对浸出液中的污染因子进行检

测, 检测结果如表 3 所示。

表 2 稳定化药剂添加量数据表

试验 编号	ENFI-Z8 添加量/ wt. %	试验 编号	ENFI-R8 添加量/ wt. %
1	20	9	20
2	40	10	40
3	60	11	60
4	80	12	80
5	100	13	100
6	120	14	120
7	140	15	140
8	160	16	160

表 3 稳定剂 ENFI-R8 试验数据

ENFI-R8 添加量/ wt. %	Cu/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Ni/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Pb/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Zn/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Cd/ (mg·L <sup>-1</sup> )	As/ (mg·L <sup>-1</sup> )
10	4.53	4.33	0.74	0.1	0.66	154.67
20	1.53	3.24	0.45	0	0.53	54.81
40	1.38	1.97	0.39	0	0.41	10.98
60	1.08	1.53	0.17	0	0.14	11.56
80	1.06	1.38	0.15	0	0.09	9.65
100	1.1	1.41	0.16	0	0	8.44
120	0.98	1.28	0.13	0	0	5.43
140	1.02	1.09	0.12	0	0	2.15
160	0.97	0.98	0.13	0	0	1.07

ENFI-R8 稳定剂添加量 (wt. %) 从 10% ~ 160% 的试验数据中,笔者发现 Cu、Pb、Zn 三种元素的浸出浓度均可达到《危险废物填埋污染控制标准》(GB18598—2019)限值要求,因为原硫化砷渣中 Pb 质量百分比浓度为 0.52%、Zn 质量百分比浓度为 0.13%,浓度均较低,硫化砷渣经添加 ENFI-R8 稳定剂后很容易将 Pb 和 Zn 进行稳定化整合,Cu 质量百分比浓度为 8.68%、虽然浓度较高,铜离子带正电荷,ENFI-R8 稳定剂易于与铜离子产生稳定化反应。试验浸出液中 Ni 元素当 ENFI-R8 稳定剂添加量为 40% 以上时,才达到《危险废物填埋污染控制标准》(GB18598—2019)限值要求,虽然原渣中 Ni 质量百分比浓度为 0.095%,虽然很低,但可能 Ni 处于络合态,而造成添加量为 10% 和 20% 的试验浸出液浓度不达标,当稳定化添加量增大后,络合态的 Ni 可被 ENFI-R8 稳定剂捕捉包袱,从而达到稳定化的目的。Cd 的浓度除添加量为 10% 的试验外,其他试验浓度的试验结果均可达标,而 As 元素,原硫化砷渣中 As 质量百分比浓度为 35.53%,含量很高,且硫化砷渣中含有副反应产生的硫磺,虽然 ENFI-R8 稳定剂对于 As 的稳定能力很强,但是硫磺的吸附性强,造成稳定化药剂的能效降低,另外由于硫化砷易溶于碱性介质,而造成试验浸出液中 As 的浓度难以达标,只有当稳定剂添加量增加至 160% 后,试验浸出液中 As 的浓度才达到 1.07 mg/L。

将 ENFI-R8 稳定剂添加量与试验浸出液中重金属浸出浓度作图,如图 1 所示。

由图 1 可知,采用 ENFI-R8 稳定剂试验得出的数据图,我们发现,随着稳定剂添加量的增大,试验浸出液中 Cu、Pb、Cd、Ni 的浓度逐渐降低,最终趋于

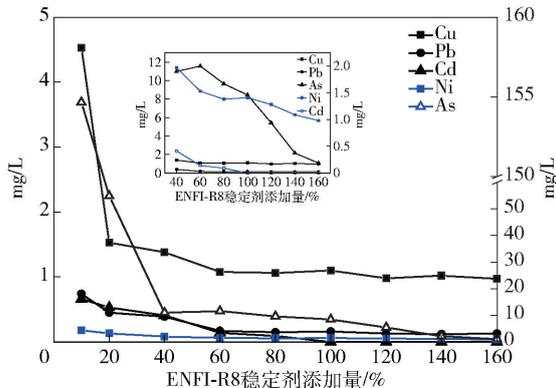


图 1 ENFI-R8 稳定剂添加量与试验浸出液中重金属浸出浓度图

稳定,变化速率快慢依次为 Cu、Pb、Cd、Ni;虽然 As 的浓度也随之降低,但添加量  $\leq 40\%$  时,随着稳定剂添加量的增大 As 浓度变化曲线斜率较大,添加量  $> 40\%$  时,曲线变化斜率明显降缓,原因可能是溶解出的 As 与被稳定化反应的 As 数量相当,而造成试验浸出液中 As 浓度缓慢降低,直至稳定化药剂添加量为 160% 时,浸出液中 As 浓度才达到 1.07 mg/L。

### 2.3 采用 ENFI-Z8 稳定剂试验结果

根据实验方案中药剂的添加量开展混合反应试验,反应时间为 4 h,养护时间为 24 h,待反应完成后进行浸出震荡试验,采用《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)制备出硫化砷渣浸出液,参数设置为转速 30 r/min,振荡 18 h。振荡结束后,静置 24 h 后采用微孔滤膜进行过滤制得浸出液。采用 AFS-930 原子荧光光度计和 ICE3000 原子吸收分光光度计对浸出液中的污染因子进行检测,检测结果如表 4 所示。

表 4 稳定剂 ENFI-Z8 试验数据

ENFI-R8 添加量/ wt. %	Cu/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Ni/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Pb/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Zn/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Cd/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	As/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
10	19.36	3.65	0.56	0.1	0.35	105.6
20	10.34	1.41	0.22	0	0.17	9.8
40	3.42	0.89	0.14	0	0.09	1.09
60	3.15	0.79	0.13	0	0	1.02
80	2.98	0.75	0.12	0	0	0.99
100	2.35	0.78	0.12	0	0	1.03
120	2.37	0.73	0.11	0	0	0.98
140	1.97	0.69	0.1	0	0	0.89
160	2.06	0.65	0.1	0	0	0.85

ENFI-Z8 稳定剂添加量 (wt. %) 从 10% ~ 160% 的试验数据中,我们发现 Cu、Pb、Zn、Cd 四种元素的浸出浓度均可达到《危险废物填埋污染控制标准》(GB18598—2019)限值要求,因为原硫化砷渣中 Pb 质量百分比浓度为 0.52%、Zn 质量百分比浓度为 0.13%、Cd 质量百分比浓度为 1.33% 浓度均较低,ENFI-Z8 稳定剂适于与 Cu、Pb、Zn、Cd 进行稳定化整合。稳定剂添加量  $\geq 20\%$  时,试验浸出液中 Ni 的浓度低于 2 mg/L。通过对比 ENFI-R8 稳定剂的处理数据,不难发现,在添加量一定的情况下,ENFI-Z8 稳定剂对于 Ni 的稳定效果要优于 ENFI-R8 稳定剂的稳定效果;而 ENFI-Z8 稳定剂对于 Cu 的稳定效果要弱于 ENFI-R8 稳定剂的稳定效果。而 As 元素,原硫化砷渣中 As 质量百分比浓度为 35.53%,含量很高,且硫化砷渣中含有副反应产生的硫磺,虽然 ENFI-Z8 稳定剂对于 As 的稳定能力很强,但是硫磺的吸附性强,造成稳定化药剂的能效降低,另外由于硫化砷易溶于碱性介质,从而造成试验浸出液中 As 的浓度难以达标,当稳定剂添加量增加至 40% 后,试验浸出液中 As 的浓度可达到 1.2 mg/L 以下,与 ENFI-R8 稳定剂相比,其稳定砷的能力远大于 ENFI-R8 稳定剂的能力,可使硫化砷渣在低增容比的条件下实现砷的达标处理。

将 ENFI-Z8 稳定剂添加量与试验浸出液中重金属浸出浓度作图,如图 2 所示。

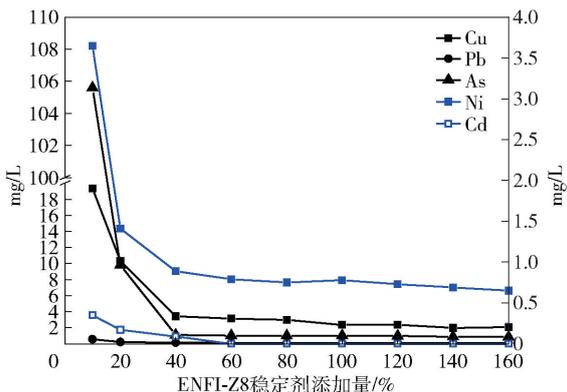


图 2 ENFI-Z8 稳定剂添加量与试验浸出液中重金属浸出浓度图

由图 2 可知,采用 ENFI-Z8 稳定剂试验得出的数据图,随着稳定剂添加量的增大,试验浸出液中 Cu、Pb、Cd、Ni、As 的浓度逐渐降低,最终趋于稳定,变化速率快慢依次为 Ni、As、Cu、Cd、Pb (Ni 和 As 浓度变化速率约相同);虽然 As 的浓度也随之降低,

但添加量  $\leq 40\%$  时,随着稳定剂添加量的增大 As 浓度变化曲线斜率较大,被稳定化反应的 As 远大于溶解出的 As 的数量,造成 As 浓度快速下降;当添加量  $> 40\%$  时,曲线变化斜率明显降缓,原因可能是被稳定化反应的 As 略微大于溶解出的 As,从而造成试验浸出液中 As 浓度缓慢降低,但 As 浓度均低于 1.2 mg/L,与 ENFI-R8 稳定剂稳定 As 的效果相比,其性能优于 ENFI-R8 稳定剂。推荐采用 ENFI-R8 稳定剂,稳定剂添加量不低于 40wt. %。

### 3 总结

(1) 采用 ENFI-R8 和 ENFI-Z8 稳定化药剂对硫化砷渣进行处理,处理效果良好,重金属浓度可达到安全填埋《危险废物填埋污染控制标准》(GB18598—2019)中的处置标准。

(2) ENFI-Z8 稳定剂对于 Ni 和 As 的稳定效果要优于 ENFI-R8 稳定剂的稳定效果;而 ENFI-Z8 稳定剂对于 Cu 的稳定效果要弱于 ENFI-R8 稳定剂的稳定效果。

(3) 文章开展的硫化砷渣,在反应时间为 4 h,养护时间为 24 h 的情况下,硫化砷渣稳定化的稳定剂优选 ENFI-Z8 稳定剂,添加量为 40wt. %。

#### [参考文献]

- [1] 刘松林,李江华,孟文杰,等. 硫化砷渣的资源化处理技术现状[J]. 磷肥与复肥,2009,24(4):60-63.
- [2] 赵金艳,王金生,郑骥. 含砷废水、废渣的处理处置技术现状[J]. 北京师范大学学报(自然科学版),2012,48(3):287-291.
- [3] 张微. 硫化砷渣预氧化转型-水泥固化技术处理研究[J]. 中国有色冶金,2020,49(5):67-74.
- [4] 龙冬清,贾军峰,何田妹,等. 硫化砷渣稳定化/固化处理及其效果评价[J]. 环保科技,2014,20(3):7-11.
- [5] 舒波,周尚,张宝辉,等. 有色冶炼含砷硫酸处置及固砷技术进展[J]. 矿产保护与利用,2020,40(3):12-20.
- [6] 李倩,成伟芳. 硫化砷渣的综合利用研究[J]. 广州化工,2013,41(13):17-19.
- [7] 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.
- [8] 张静,李明洋,刘峰. 一种硫化砷渣的还原固化稳定化方法[P]. CN110404227A,2019-11-05.
- [9] 刘文莉,熊辉,刘力奇,等. 一种利用浮选尾矿对含砷废渣进行玻璃化固化的方法[P]. CN109622563A,2019-04-16.

(下转第 42 页)

## An Intelligent Monitoring System of Cabin Cableway Based on the Photovoltaic Solar and Energy Storage Techniques

LIN Yao-yao, WANG Xin-zeng, ZHENG Yi, WU Xuan-rui, LIU Xiao-hui

**Abstract:** Aiming at the existent problems of the difficulties in wire power supply and the low level of intelligent control in cableway pod, the principle of traditional cableway and cableway pod was investigated, and the intelligent control idea is adopted to realize more abundant control functions. This paper studies further solar photovoltaic power generation and lithium battery energy storage technology, and the scheme for the realization of isolated grid mode gondola power supply system based on photovoltaic energy storage is presented; by equipping the ropeway gondola with HVAC equipment to improve the riding environment of the gondola, and use intelligence The collection and monitoring equipment and 4G communication module realize the remote communication and intelligent monitoring between the hoisting box and the central control room. Finally, the hardware scheme and algorithm realization of the ropeway hoisting box intelligent monitoring system are given, which improves the overall performance of the ropeway hoisting box.

**Key words:** Cableway Pod; photovoltaic power system; energy storage; photovoltaic power system ▲

.....  
(上接第 26 页)

## Study on Stabilization of Arsenic Sulfide Slag

DU Shi-mao, REN Hao, ZHANG De-zhou, WANG Ruo-xuan

**Abstract:** In this paper, through the study on the stabilization treatment of arsenic sulfide slag, ENFI-R8 and ENFI-Z8 stabilizing agents were used to investigate the stabilization effect of arsenic sulfide slag through the comparison of different addition amounts, and the best stabilizer and addition amount for the stabilization of arsenic sulfide slag were determined. The results show that: the treatment effect of arsenic sulfide slag with ENFI-R8 and ENFI-Z8 stabilizing agents is good, and the concentration of heavy metals can meet the disposal standard of Standard for pollution control on the security landfill site for hazardous wastes (GB18598—2019). Under the conditions of reaction time of 4 h and curing time of 24 h, ENFI-Z8 stabilizing agent is the best for arsenic sulfide slag treatment, and the amount of stabilizer is 40wt. %.

**Key words:** arsenic sulfide slag; stabilization treatment ▲