

硫酸(55%)的 H₂S 硫化降砷研究

刘海弟¹, 蔡兵^{2,3}, 马小乐⁴, 李伟曼¹, 陈运法^{1*}, 罗永春²

(1. 中国科学院过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190;

2. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500;

3. 云南锡业股份有限公司 铜业分公司, 云南 蒙自 661000;

4. 浙江华友钴业股份有限公司, 浙江 嘉兴 314500)

[摘要] 本文研究了以 H₂S 为硫化剂, 对溶解于 55% 的硫酸中的亚砷酸进行硫化降砷的过程, 研究发现 H₂S 可以成功对该浓度硫酸中的亚砷酸实现沉淀, 并生成无定型硫砷化合物。经硫化后的硫酸中砷含量从 2481.43 ppm 降低至 0.81 ppm, 该检测结果比 H₂S 硫化降砷理论计算的硫化后砷浓度低两个数量级, 其原因很可能在于过量 H₂S 存在时部分 As(III) 被还原为 As(II), 从而极大促进 As 的硫化沉淀, 该研究结果证明: 即使在 55% 的高酸度下, H₂S 仍然可以作为高效硫化剂对硫酸进行纯化除杂, 这使含砷硫酸的净化和资源化回用成为可能。

[关键词] 硫酸; 砷沉淀; 硫化; 硫化氢

[中图分类号] TF811

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2023)02-0006-07

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.02.002

随着我国有色冶炼产能的不断扩大和有色矿产资源的日益紧张, 有色冶炼行业不得不面对砷含量越来越高的矿石原料。因此, 能否应对高砷原料成为决定有色冶炼企业长久发展和未来竞争力的重要因素, 其中以铜冶炼行业最为典型。

铜熔炼过程中大量砷元素以气态白砷的形式进入高温烟气中。常见的工业操作先使用余热锅炉将烟气降温至 350~400℃, 然后通过电除尘去除大部分颗粒物, 再进行湿式洗涤降温和电除雾处理, 最终将烟气中的 As、F 和 Cl 的浓度降低至工艺许可的范围, 然后烟气送往后续工段进行制酸, 而烟气中的 As₂O₃、HF 和 HCl 大都通过洗涤进入污酸当中。对

于污酸的处理已经有大量有色冶炼行业的技术人员进行了深入研究和充分优化, 目前最常见的方法是通过硫化、石膏中和、石灰铁盐的三个步骤来完成治理, 然而该过程大量产生的硫化渣、石膏渣和中和渣使有色冶炼企业面临巨大的环保压力和固(危)废治理成本。因此, 如果能在确保烟气中白砷去除的前提下避免污酸的产生, 将极大降低烟气治理工艺的固废产生量。云锡铜业和中国恩菲就该技术方案进行了深入思考和长期探索, 提出了浓酸沉砷的烟气处理新工艺: 该工艺中首先使用高温深度除尘技术捕集高温烟气(350~400℃)中的颗粒物, 去除其中绝大部分碱(土)金属元素和过渡金属元素, 再使用 55% 的硫酸对烟气进行降温、洗涤和脱砷, 该浓度的硫酸中白砷的溶解度仅有 5 g/L 左右, 烟气中的白砷被捕集后将自发沉淀出来, 可以过滤去除, 避免了原来硫化沉砷过程中大量的硫化剂消耗, 硫酸从烟气中吸收的 HF 和 HCl 通过加热吹脱去除, 最终通过少量 H₂S 对硫酸中残余的白砷(以亚砷酸形态存在)进行沉淀脱砷, 使净化后的硫酸可用于后序制酸系统的配酸而实现资源化, 这样从根本上避免了石膏中和工艺产生大量石膏渣的问题, 同时也避免了污酸的产生。

然而, 55% 的硫酸中残余的亚砷酸能否使用 H₂S 来沉淀降砷是决定上述工艺能否成功的关键, 众

[收稿日期] 2022-12-26

[第一作者] 刘海弟(1976—), 男, 陕西杨凌人, 研究员, 硕士生导师, 博士, 主要从事环境净化技术研究工作。

[通信作者] 陈运法(1965—), 男, 河北人, 研究员, 博士, 主要从事科学研究工作, 现任中国科学院过程工程研究所学位评定委员会主任。

[基金项目] 国家重点研发计划(2018YFC0213400); 中国科学院重点部署项目(ZDRW-ZS-2017-6-2); 国家重点研发计划(2017YFC0211801); 中国科学院先导专项 A(XDA21040401)

[引用格式] 刘海弟, 蔡兵, 马小乐, 等. 硫酸(55%)的 H₂S 硫化降砷研究[J]. 有色设备, 2023, 37(2): 6-12.

所周知,55%的硫酸中硫酸物质的量浓度高达8.12 mol/L, H₂S的解离反应将被大大抑制,因此如此高浓度的硫酸中H₂S和亚砷酸的反应机理需要从理论和实验两个角度加以研究和探讨。本研究从文献数据挖掘的角度分析了55%的硫酸中亚砷酸和H₂S的反应可能性,同时通过实验方法研究了55%的硫酸中亚砷酸和H₂S的反应可行性,研究发现两者可进行沉淀反应,反应产物为无定型的砷硫化物沉淀,经硫化降砷后的硫酸的砷浓度降低至0.81 ppm,这比理论计算得到的结果低近两个数量级,其原因可能在于部分As(III)被大大过量的H₂S还原为As(II),这使砷和硫之间的沉淀反应被显著促进。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料和实验方法

分析纯硫酸(H₂SO₄ 98%)和硫化钠(Na₂S·9H₂O)购自北京化学试剂公司,含白砷(As₂O₃)的硫酸样品来自企业现场,硫酸浓度50 g/L(4.8wt%),含砷量≈2.5 g/L(2 481.43 ppm),命名为现场酸样。通过向现场酸样中缓慢加入98%浓硫酸的方法配

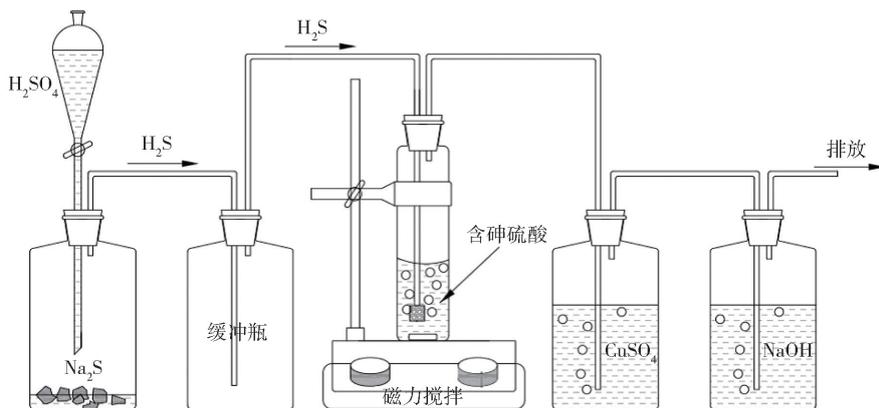


图1 硫化实验装置

1.2 测试方法

采用 Philips PANalytical X'Pert Pro 型 X 射线衍射分析仪(XRD, 荷兰 Philip 公司)分析硫化所产生黄色沉淀的晶型(测试条件:Cu K α , Ni 滤波,管电压为40 kV,电流为30 mA, $\lambda = 0.15418$ nm, 2θ 范围 $5^\circ \sim 90^\circ$, 步长 0.02°),采用电感耦合等离子体方法(ICP, 型号 Vista-MPX, 美国 Varin 公司)分析样品中的过渡金属离子含量。采用 SU8020 型扫描电子显微镜(日本 HITACHI 公司)在15 kV 条件下分析硫化后沉淀的颗粒形貌,并在20 kV 加速电压下

制硫酸浓度为55%的含砷硫酸,命名为硫化前酸样,取100 mL 硫化前酸样进行H₂S 硫化,实验装置如图1所示。H₂S 气体来自Na₂S 和硫酸(30%)的反应,所生成的H₂S 气体通过砂芯鼓泡的方式与硫化前酸样相接触,同时使用磁力搅拌器对体系进行剧烈搅拌,反应温度为室温25 ℃,实验尾气经过CuSO₄ 溶液和NaOH 吸收净化后排放,硫化反应持续30 min 至体系颜色不再变化后通过10 000 r/min 高速离心将生成的亮黄色沉淀和硫酸分离,所分离出的硫酸命名为硫化后酸样,通过电感耦合等离子体(ICP)的方法检测现场酸样和硫化后酸样中的Na、Ca、Cu、Pb、Zn、As 离子含量(数据见下文),而亮黄色沉淀经洗涤后通过X 射线衍射的方法(XRD)研究其晶型,扫描电子显微(SEM)来分析其颗粒形貌,通过能谱扫描(EDX)确定其元素组成,通过透射电子显微镜(TEM)分析颗粒形貌的同时采用电子衍射的方法分析颗粒的结晶形态,采用X 射线光电子能谱(XPS)研究As 和S 元素的价态和结合方式。实验中使用的去离子水为电阻18 M Ω 的二次去离子水。

进行EDX 能谱扫描,使用JEM-2100F 型高分辨场发射透射电子显微镜(日本电子JOEL 公司)对样品的颗粒形貌和高分辨晶格条纹进行分析,采用X 射线光电子能谱方法(XPS, 型号 Thermo Fisher ESCALAB XI+, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)对样品的元素价态和结合方式进行分析。

2 实验结果与讨论

2.1 采用H₂S 硫化硫酸(55wt%)可行性的理论分析

经研究相关文献可知,溶解于硫酸当中的砷元

素主要以砷酸和亚砷酸的形式存在,硫酸中白砷沉淀析出的过程其实是在硫酸的脱水作用下亚砷酸分子脱水聚合而生成白砷的过程,而 H_2S 与该体系发生反应的过程其实就是 H_2S 与其中亚砷酸分子的反应过程。

H_2S 作为难电离物质,在强酸中当中很难解离出 S^{2-} 离子,然而亚砷酸和 H_2S 的反应并非只涉及 S^{2-} 离子,而是各种形态硫物种和砷物种相互作用的复杂化学平衡体系,在不考虑多聚物种的情况下,该反应可能涉及的物种包括: As_2S_3 、 As_4S_4 、 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} 、 H_3AsO_3 、 H_3AsSO_2 、 H_3AsS_2O 、 H_3AsS_3 、 $H_2AsO_3^-$ 、 $H_2AsSO_2^-$ 、 $H_2AsS_2O^-$ 、 $HAsO_3^{2-}$ 、 $HAsSO_2^-$ 、 $HAsS_2O^{2-}$ 、 $HAsS_3^{2-}$ 等等^[1-2]。Battaglia-Brunet^[1] 的研究认为,在高酸度情况下,提高 H_2S 的逸度可以使亚砷酸转化为无定型 As_2S_3 ; Helz^[2] 的研究发现,在高酸度下,溶液中的砷物种主要以亚砷酸形态存在,而且总砷浓度随硫化氢浓度达到饱和而取得最低值;然而这些研究中体系最高酸度仅达到 $pH \approx 2$,这和本研究体系中 $pH < 0$ 的情况仍有一定差距。

蒋国民^[3] 通过研究 H_2S 对污酸梯级硫化的过程提出了污酸中总硫浓度 $[S]_T$ 、 pH 和总砷浓度 $[As]_T$ 的理论计算关系式,该计算公式在推导过程中巧妙的纳入了 H_2S 和亚砷酸的两级解离常数、回避了两者产生的多种离子形态难以逐一计算的困难,所获得的计算公式如下^[3]:

$$[As]_T = (1 + 10^{pH-9.17} + 10^{2pH-23.27}) \cdot \sqrt{\frac{10^{-11.9}}{[S]_T^3} (9.23 \times 10^{2pH-22} + 1.3 \times 10^{pH-7} + 1)^3}$$

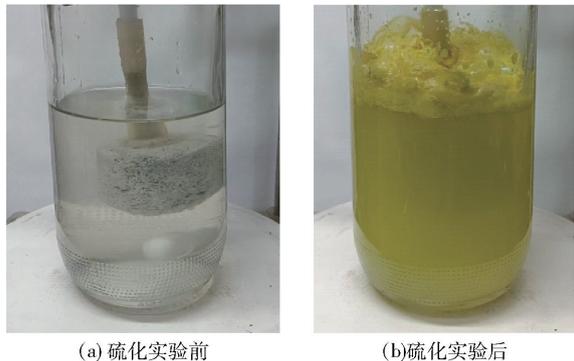
将酸溶液中 As 物种和 S 物种均看为来自 As_2S_3 的解离,因此总砷物种 $[As]_T$ 和总硫物种 $[S]_T$ 存在 2:3 的定量关系,即 $3[As]_T = 2[S]_T$,故上式可以求解,对于 55wt% 的硫酸,查询硫酸基础物性^[4] 可知其物质的量浓度为 8.11 mol/L,密度为 1.445 g/mL,其氢离子浓度为 8.12 mol/L,其 pH 为 -0.91,代入上式可得其中 $[As]_T$ 为 0.003 27 mol/L,换算为质量含量为 $75 \times 0.003 27 / 1.445 = 169.7 \times 10^{-6} = 169.7 \text{ ppm}$ 。

2.2 采用 H_2S 硫化含砷硫酸的实验结果

2.2.1 H_2S 硫化前后硫酸的外观比较

未经硫化的 55% 含砷硫酸为澄清透明的酸液,当 H_2S 气体通入时,酸液立刻变浑浊,并逐渐产生

黄色沉淀,当实验结束时,有大量黄色固体因为气体鼓泡的作用而飘浮在酸液上部,如图 2 所示,虽然较纯的 As_2S_3 为柠檬黄色,但由于实验中使用的酸样由现场炼铜烟气经稀酸洗涤而得,其中溶有一定量的 SO_2 ,所以在 H_2S 硫化过程中很可能发生 S^{4+} 和 S^{2-} 的归中反应而产生黄色的单质硫,因此体系中产生大量黄色沉淀的实验现象并不能简单推断为 As_2S_3 的形成。



(a) 硫化实验前

(b) 硫化实验后

图 2 硫化实验前后含砷硫酸的照片

2.2.2 H_2S 硫化前后含砷硫酸的离子浓度对比

H_2S 硫化前后的硫酸中 Na、Ca、As、Cu、Pb、Zn 的离子浓度分别如表 1 所示。

由表 1 可知现场酸样中 As 离子浓度为 2 481.43 ppm,同时 Na、Ca 离子浓度也较高,这很可能来自烟气中含有 Na^+ 、 Ca^{2+} 的粉尘和工艺水引入的盐分。就三种过渡金属 Cu、Pb、Zn 而言,现场酸样中 Zn^{2+} 浓度最高 (39.72 ppm),这可能与现场操作工况有关,另一个原因是 Zn^{2+} 挥发性较强,易于随烟气排出。经过 H_2S 硫化之后的酸样中 As、Cu、Pb 几种离子浓度发生了明显降低,As 离子浓度从 1 145.63 ppm 降低至 0.81 ppm,下降了 99.93%, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度分别从 1.12 ppm 和 1.40 ppm 降低至 0.018 ppm 和 0.20 ppm,可见即使在 55% 的硫酸浓度下, H_2S 硫化依然可以有效降低 As、Cu 的离子浓度,而 Pb 离子浓度的下降则很可能因为发生了硫酸铅的沉淀反应,同时可知,硫化后样品中 Na、Ca、Zn 的离子浓度反而有所上升,其原因可能是 Na^+ 和 Ca^{2+} 无法通过形成不溶性硫化物的方法而被硫化脱除;此外实验中使用多孔砂芯对 H_2S 气体进行鼓泡分散,浸泡在 55% 硫酸样品中的砂芯很可能会释放 Na、Ca 和 Zn 离子,这使硫化后酸样中 Na、Ca、Zn 离子浓度反而上升。根据文献可知: Zn^{2+} 和 H_2S 的反

应存在非常复杂的机理^[5],高酸度下 Zn²⁺ 是无法通过 H₂S 硫化的方法加以沉降的^[6]。

表 1 硫化前后含砷硫酸中的(类)金属离子浓度表

定量分析 样品名称	(类)金属离子种类及含量(ppm)					
	Na	Ca	Cu	Pb	Zn	As
现场酸样(硫酸浓度 50 g/L)	101.69	22.17	2.42	3.04	39.72	2 481.43
硫化前酸样*(硫酸浓度 55%)	46.95	10.24	1.12	1.40	18.34	1 145.63
硫化后酸样(硫酸浓度 55%)	185.61	19.31	0.018	0.20	34.52	0.81

* 硫化前酸样中各种离子浓度依据现场酸样离子浓度计算而得,每 100 g 现场酸样中加入 116.6 g 98% 浓硫酸配制酸浓度为 55% 的硫化前酸样,98% 分析纯硫酸中的各种金属离子浓度均假定为 0 ppm。

从上述结果可知,即使对于硫酸浓度高达 55% 的体系,H₂S 硫化依然是高效的降砷手段,在本实验中 H₂S 常压硫化的情况下,砷离子浓度可被降低至 0.81 ppm,远远低于文献[3]提出的理论公式所预测的最低砷浓度,其原因可能在于体系中 As 和 S 之间不仅发生了沉淀反应,同时发生了氧化还原反应,导致 As(II)的生成(见后文),这很可能突破了 H₂S 单纯沉淀 As(III)而固有的反应极限。但是同时应该看到,H₂S 硫化无法消除体系中的 Na⁺、Ca²⁺ 等碱(土)金属离子和 Zn²⁺,为了使 55% 的硫酸能够在制酸工艺后系统作为配酸加以回用,体系中 Na、Ca、Zn 等离子浓度必须严格控制,所以炼铜烟气必须进行以陶瓷管为介质的高温(300~400℃)深度除尘,以防止烟气洗涤过程中粉尘进入 55% 的硫酸导致其中 Na、Ca、Zn 等离子浓度过高。

2.2.3 硫化实验所产生黄色沉淀的 SEM/EDX 分析

对硫化过程产生的黄色沉淀进行 SEM 分析所得的照片如图 3 所示,可知该沉淀物为粒径 50 nm 左右的微细颗粒,形状为类球状,其粒径微细,离心和过滤都具有一定难度。为了分析该固体颗粒的成分,对其进行了 EDX 能谱扫描,扫描区域照片如图 4a 所示,而针对 As、S、O 三个元素的扫描照片分别如图 4b、图 4c、图 4d 所示。

由上述结果可知,As 和 S 元素完全均匀分布于所有颗粒各个部分,而氧元素分布则非常稀疏,因此可以断定样品中 As₂O₃ 的含量很低,从能谱扫描所得的 As、S 元素质量比为 1.85:1,略高于纯 As₂S₃ 的 1.56:1 的元素质量比,这有两个可能:(1)黄色沉淀中含有少量 As₄S₄; (2)样品中含有少量 As₂O₃。由于样品被贴在导电胶上进行测试,因此导电胶中的

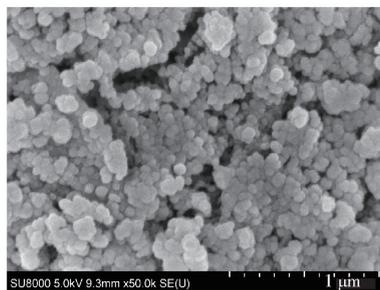


图 3 硫化反应产生黄色沉淀的 SEM 照片

氧元素对能谱分析结果有巨大干扰,同时由于 EDX 分析得到的元素比例随机性很大,因此尚不能定论样品中 As 和 S 两种元素的化学结合方式和存在状态,只能断定样品为以 As 和 S 为主要成分的某种化合物。

2.2.4 硫化实验所产生黄色沉淀的 TEM 分析

采用 TEM 方法分析了硫化产生的黄色沉淀的形貌(如图 5 所示),与 SEM 分析结果类似,沉淀为类球形颗粒无规粘结堆积而成的网状结构,粒度仅 20~50 nm 左右,颗粒经高倍数放大后观察不到任何晶格条纹,视野下颗粒均为无定型的晶体结构,由于 TEM 分析的颗粒数量有限,因此有必要对样品进行 XRD 分析以进一步研究其结晶形态。

2.2.5 硫化实验所产生黄色沉淀的 XRD 分析

采用 XRD 方法分析硫化实验产生黄色沉淀的结果如图 6 所示,可知样品晶型确实为无定型,没有任何显著的衍射峰存在,仅在 15~20°、25~35°、50~60°存在峰包,这分别和 As₂S₃ (Orpiment)、As₄S₄ (Realgar)、S 单质(Brimstone)的特征峰比较接近,可以粗略推断样品很可能含有无定型的 As₂S₃、As₄S₄ 甚至单质 S。但样品中 As 和 S 的化合方式、价

酸,这部分亚砷酸在加入浓硫酸调节酸度为55%的过程中发生了缩合沉淀,以无定型白砷的形态存在于体系中,经H₂S硫化后与新生成的无定型As₂S₃和As₄S₄一起形成了黄色沉淀。As 3d_{5/2}的XPS分析结果说明样品中确实存在As₄S₄物种,说明体系中发生了As(III)到As(II)的还原反应,由于XPS谱图分峰存在一定不确定性,没有通过以上结果推测As(III)和As(II)的化学态定量分析。

硫化实验产生的黄色沉淀经XPS分析后的S 2p_{1/2-3/2}谱图如图8所示,其谱图中S的结合方式可以归属为As₂S₃和As₄S₄两种方式^[8-9],两种方式中2p_{1/2}和2p_{3/2}的结合能间距均为1.18 eV,2p_{1/2}和2p_{3/2}的峰面积为1:2。从分析结果可知,存在以As₄S₄方式结合的S元素,这再次证明很可能有部分As(III)发生了还原而产生As(II)。

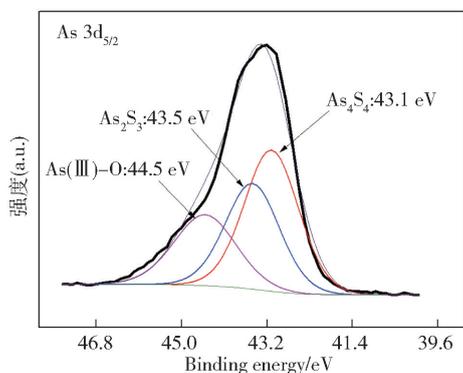


图7 硫化反应产生黄色沉淀的As 3d_{5/2}XPS谱图

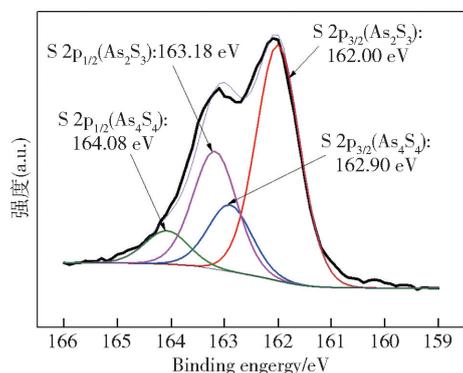


图8 硫化反应产生黄色沉淀的S 2p_{1/2-3/2}XPS谱图

3 结语

从理论分析和实验验证两个角度研究了55%硫酸中亚砷酸与H₂S硫化沉淀的过程,根据文献提出的理论公式计算,两者之间的硫化反应可以将砷

浓度降低至170 ppm左右,然而从实验角度得到的结果表明:55%的硫酸浓度下H₂S硫化降砷后体系的砷浓度可降低至0.81 ppm,两者相差近两个数量级,采用SEM、TEM、XRD和XPS等方法分析了硫化后产生的黄色沉淀的颗粒形貌、晶型和元素价态,发现沉淀为As和S的无定型化合物,其中As的价态有+2价和+3价,推断样品为无定型As₂S₃、As₄S₄的混合物。之所以文献中理论计算所得到的硫化后砷浓度远高于实验中测得的硫化后砷浓度,其原因很可能在于该理论计算没有考虑As(III)与过量H₂S沉淀的同时发生还原生成As(II)的情况,而As₄S₄的稳定性很可能远高于As₂S₃,这显著促进了体系中的As元素的沉淀脱除。研究发现:H₂S硫化降砷可以成功去除55%硫酸中的As、Cu等元素,但对于Na、Ca、Zn等元素则无能为力,因此为了55%硫酸可以配酸回用,必须事先高效去除烟气中含Na、Ca、Zn等元素的粉尘,所以对烟气进行高温深度除尘操作是必不可少的。经过H₂S硫化后的55%硫酸可以在干吸工序中代替工艺补水而进入成品酸中,按照烟气中SO₂与SO₃之间19:1的比例计算(常见工况下SO₂/SO₃比例高于该值),生成1吨55%的含砷硫酸(源自SO₃)后,制酸工序将把6.824吨SO₂合成为硫酸产品,两者将合并为11.89吨92.5%的硫酸,该55%含砷硫酸导致产品硫酸的As浓度提高仅为0.068 ppm。按照净化后烟气SO₂浓度10%、As₂O₃含量2 mg/m³计算,制酸所得92.5%硫酸的As含量为3.2 ppm,因此55%含砷硫酸回用导致的成品酸砷含量增加完全可以忽略不计,浓酸沉砷工艺有望避免污酸的大量产生并显著提高有色金属火法冶炼工艺的环境友好性。

[参考文献]

- [1] Fabienne Battaglia-Brunet, Catherine Crouzet, Andre' Burnol, Ste'phanie Coulon, Dominique Morin, Catherine Joulian, Precipitation of arsenic sulphide from acidic water in a fixed-film bioreactor, water research 46 (2012): 3923 - 3933.
- [2] G. R. Helz, J. A. Tossell, Thermodynamic model for arsenic speciation in sulfidic waters: A novel use of *ab initio* computations, Geochimica et Cosmochimica Acta 72 (2008): 4457 - 4468.
- [3] Guo-min JIANG, Bing PENG, Li-yuan CHAI, Qing-wei WANG, Mei-qing SHI, Yun-yan WANG, Hui LIU, Cascade sulfidation and separation of copper and arsenic from

- acidic wastewater via gas-liquid reaction, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 27(2017):925–931.
- [4] 刘光启,马连湘,刘杰,等. 化学化工物性数据手册(无机卷)[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [5] Geoge W. Luther III, Stephen M. Theberge, David T. Rickard, Evidence for aqueous clusters as intermediates during zinc sulfide formation, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (1999):3159–3169.
- [6] 蒋国民,彭兵,王海棠,等. 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.
- [7] Heather A. Bullen, Michael J. Dorko, Jason K. Oman, Simon J. Garrett, Valence and core-level binding energy shifts in realgar (As_4S_4) and pararealgar (As_4S_4) arsenic sulfides, *Surface Science* 531 (2003):319–328.
- [8] Eun Jung Kim, Bill Batchelor, Macroscopic and X-ray Photoelectron Spectroscopic Investigation of Interactions of Arsenic with Synthesized Pyrite, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009):2899–2904.
- [9] Mitsuyuki Soma, Atsushi Tanaka, Haruhiko Seyama, Kenichi Satake, Characterization of arsenic in lake sediments by X-ray photoelectron spectroscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(1994):2743–2745.

Research on Sulfurizing Sulphuric Acid (55%) with H_2S for Arsenic Removal

LIU Hai-di, CAI Bing, MA Xiao-le, LI Wei-man, CHEN Yun-fa^{*}, LUO Yong-chun

Abstract: The process of sulfurizing the H_3AsO_3 dissolved in sulphuric acid (55%) with H_2S used as sulfidization agent was investigated. It was revealed by the results that H_2S could precipitate the arsenious acid in the sulphuric acid successfully and generate amorphous sulfoarsenide. After the sulfidization process, the As content in the sulphuric acid was decreased from 2481.43 ppm to 0.81 ppm which was lower than the As-concentration obtained from theoretical calculation by 2 orders of magnitude. The reason might be that As(III) is reduced into As(II) under excessive H_2S which greatly improve the sulphurizing-precipitation of As. It could be concluded that even under the present high H^+ concentration, H_2S is still an effective sulfidization agent to treat and purify the sulphuric acid. This made it possible to clean the As-polluted sulphuric acid and recover it as a resource.

Key words: Sulphuric acid; As-precipitation; Sulfidization; H_2S

