

## 综合利用与环保

# 含砷废渣固化处理技术研究进展

张明亮<sup>1,2</sup>, 李轶成<sup>1,2,3</sup>, 权泓<sup>1,2</sup>

(1. 大理大学 农学与生物科学学院, 云南 大理 671003;

2. 云南省高校微生物生态修复技术重点实验室, 云南 大理 671003;

3. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘要] 目前冶炼厂产生的大量含砷烟尘及废水90%以上被转化为固体废物,形成含砷废渣。由于缺乏合适的处理方法或处理和处置成本高等原因,砷渣的无害化处理与综合利用受到限制。含砷废渣的固化是目前较好的一种处理方式,主要技术有水泥固化、地聚物固化和矿渣固化等。水泥固化是一种比较成熟且使用最广泛的技术,但固化体长期稳定性不好,砷离子易浸出;地聚物材料来源广,固砷效果较好,但常需要高温条件,能量消耗大;矿渣胶凝固砷基本可以实现水泥“零添加”,减少水泥的使用,降低能耗,是目前单一固化技术最好的选择。通过对文献进行比较分析可知,一种固化技术很难对含砷废渣进行大容量、持久的固封,三种技术联合使用效果较好。目前水泥固化和地聚物固化的机理都尚未形成标准,矿渣固化机理已有较为明确的研究成果,后期还需要加强联合技术固化机理及工艺探究,同时进一步评估固化材料的环境风险。

[关键词] 含砷废渣; 水泥固化; 地聚物固化; 矿渣固化; 固砷机理; 无害化处理; 固化材料

[中图分类号] TF803; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)02-0088-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.02.012

砷是地壳元素中重要的一种类金属元素,分布广泛,具有极强的“三致性”,已被国际癌症研究机构列为I类致癌物<sup>[1]</sup>。目前,全球的地下水资源普遍受到砷污染,砷浓度超过了WHO的饮用水标准( $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )<sup>[2]</sup>。砷对环境、资源和生物体都有危害,直接或间接威胁人类的身体健康和生命安全<sup>[3]</sup>。当含砷污泥中的大量砷通过大气、水源或土壤被植物吸收时,会阻碍植物体内水分的正常运输,

限制植物根系的氮素和水分供应,进一步破坏植物的光合作用,导致叶片枯黄,生物量减少<sup>[4]</sup>。砷对人类危害也极大,一旦进入人体,就会通过血液循环迅速散布全身,破坏细胞的氧化还原能力,影响细胞正常代谢,造成组织损伤和身体障碍,引发神经衰弱综合症、肺癌等急性或慢性中毒症状<sup>[5]</sup>。

据估算统计<sup>[6]</sup>,冶炼厂每年都会冶炼大量的含砷精矿,但由于砷回收技术不成熟等原因,砷的回收率不到10%。冶炼企业对于含砷废渣的处理主要是将废渣与冶炼原料混合配料,进入生产流程中循环,砷元素在这个过程中逐渐积累,形成高含量的含砷废渣后再进行贮存,未实现最终的无害化处理<sup>[7]</sup>。当前WHO已将砷污染列于环境污染的首位,所以从各方面看来,寻求对含砷废物进行有效、经济、环保、稳定的处理措施迫在眉睫。

## 1 含砷废渣处理现状及潜在问题

目前,全国已累计发现的砷矿资源储备量为

[收稿日期] 2022-10-22

[第一作者] 张明亮(1997—),男,云南弥勒人,硕士研究生,研究方向为固体废弃物无害化、资源化研究。

[通信作者] 李轶成(1988—),男,辽宁本溪人,博士,教授,研究方向为固体废弃物无害化、资源化研究。

[基金项目] 国家自然科学基金(52204416);云南省基础研究专项—面上项目(202001AT070019);云南省博士后定向资助项目(ynbh19029);云南省教育厅科学研究基金项目(2023Y1047)。

[引用格式] 张明亮,李轶成,权泓.含砷废渣固化处理技术研究进展[J].中国有色冶金,2023,52(2):88-95.

$3.977 \times 10^6$  t,其中保有储量  $2.796 \times 10^6$  t,约87.1%以共生、伴生砷矿形态出现<sup>[8]</sup>。随着国家对环境污染的重视,生态环境部在2020年初出台了一系列规范相关行业污染防治工程建设和运行管理的环境保护标准,包括《砷渣稳定化处置工程技术规范》(HJ 1090—2020)<sup>[9]</sup>,进一步完善了砷渣处理处置方式。

砷污染主要与含砷矿石的开采、加工和冶炼以及其在工农业生产和应用中的使用有关<sup>[10]</sup>。冶炼厂烟尘和工业废水中所含的砷仅有一小部分被回收,而90%以上的砷被转化为固体废物,由于缺乏合适的处理方法或处理和处置成本高等原因,砷渣的无害化处理与综合利用受到限制。如果处置不当,这些危险的固体废物会造成大规模的环境污染,并导致重大的砷污染事件,对公众健康产生重大影响<sup>[11]</sup>。

含砷废渣的污染不只是国内的环境问题,据报道,目前有100多个国家超2亿人受到慢性砷暴露的影响<sup>[12]</sup>。经过几十年的广泛研究,国外已探索出混凝、沉淀、吸附、离子交换、膜过滤、生物修复、电化学处理等多种技术,由于吸附技术简单且成本低,仍被认为是现场规模最有效的处理方式<sup>[13]</sup>。溶液中的砷会积累到吸附剂的固相中,废吸附剂被丢弃在垃圾填埋场进行填埋,但废吸附剂中的高浓度砷要求进行有效管理,防止进一步环境污染。

现有文献估计,美国每年约有  $1.0 \times 10^4$  t 含砷废吸附剂被运送到城市固体废物填埋场<sup>[14]</sup>。在孟加拉国,利用一种铁涂层滤料处理装置,使用活性氧化铝作为吸附剂修复水中砷,每个装置每年产生约20 kg 含砷的废介质,据估计,每个除砷装置在运行5年后产生约100 kg 废气<sup>[15]</sup>,如此以来不仅没有达到砷治理,反而造成更大的二次污染。在发达国家,含砷废渣的传统处置方式是焚烧、填埋,现常用处置方式包括以受控比例与混凝土混合、与黏土混合用于制砖<sup>[13]</sup>。

我国的含砷废渣大多采用囤积贮存法进行处置,该处置方法不仅造成废渣中有价金属回收利用困难,而且存在砷泄露的危险<sup>[16]</sup>。含砷废渣大量堆积的原因是目前已研究的含砷废水和废渣的化学沉淀、物理吸附及生物净化等处理技术成本较高,难以大规模推广应用<sup>[17]</sup>,以及对砷产品的需求量小<sup>[4]</sup>,导致制备砷产品的市场积极性不高。

目前国内常见的处置方式是将含砷废渣制成建筑材料进行资源化利用,如制成水泥砖或水泥地基。

由于传统的砷渣固化方法效率低、工艺产能提升空间大,许多冶金和环境工作者致力于研究砷渣固化的新技术和新工艺,并提出了砷渣固化的新工艺技术,以适应不同的需求。在推广新工艺技术的同时,需要制定技术要求与应用范围等相关的法律法规。

## 2 含砷废渣处置相关法规

刘广龙<sup>[16]</sup>提出含砷废渣资源化利用和无害化处置要从根本上建立健全相应的法律法规、标准体系,建立相应管理网络,培育市场运行体系,强化相应的技术支撑体系,大力推广减量化、资源化、无害化的高新实用技术,从源头上重视砷及其化合物的预防与治理。含砷废渣问题在我国近5年内受到广泛关注。2016年我国发布了推荐性标准《含砷废渣的处理处置技术规范》(GB/T 33072—2016)<sup>[18]</sup>,2019年修订了《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》,同时修订了《危险废物鉴别标准 通则》(GB 5085.7—2019)<sup>[19]</sup>、《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598—2019)<sup>[20]</sup>等国家标准以及《砷渣稳定化处置工程技术规范》(HJ 1090—2020)<sup>[9]</sup>、《危险废物鉴别技术规范》(HJ 298—2019)<sup>[21]</sup>等行业标准,上述一系列相关标准的发布及实施,使得以含砷废渣为例的危险废弃物在处理和填埋时有了更加规范的技术和更加严格的要求,为减少砷的二次污染提供了有力保障。

## 3 含砷废渣固化/稳定化技术

国内外对含砷废渣的处理方法主要有2种:一种是采用固化/稳定法,即将大量的砷转化为化学性质稳定的硝酸盐形式进行储存或包裹在惰性材料中,可以作为废物最终处置前的预处理;二是充分利用含砷矿渣资源,回收矿渣中含有的砷和其他有价金属,实现无害化和含砷矿渣资源的利用双重目的<sup>[22-23]</sup>,但对于技术和设备均提出了较高要求。工业上最常用的砷固化/稳定化的方法是水泥固化技术、地聚合物固化技术、矿渣协同固化技术等。

### 3.1 水泥固化技术

水泥作为一种无机胶结材料,原料易得,操作方便,设备要求低,同时具有较好的兼容性,可以固封多种有色金属废弃物,包括含砷废渣。目前,水泥固砷是含砷矿渣处理与处置的首选技术方案,不同角度的测试表明,水泥在固化含砷矿渣方面具有良好

的效果。

水泥可以有效固化砷渣中的重金属,但水泥的添加量是一个不容忽视的变量。添加 30% 的水泥可以很好地固化含砷土壤,其中砷主要以钙-砷化合物的形式被固化,明显降低砷浸出率,但水泥添加量较大,增容比较高<sup>[23]</sup>。为减少水泥添加量,杨远强等<sup>[24]</sup>选择 20% 的矿渣硅酸盐水泥添加量来研究砷的浸出毒性,发现砷浸出浓度远低于 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,为进一步降低矿渣硅酸盐水泥的添加量,采用 1.5 配比的水泥固砷,固化处理后的硫化砷渣浸出浓度为 $1.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,符合《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598—2019)中规定的低于 $1.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的砷控制限值<sup>[3]</sup>;还有试验证明加入药剂可以减少水泥的添加,在水泥中添加硫酸铁对砷污染土壤进行固化稳定化研究,在加入硫酸铁+水泥的量为 1%、配比 3:7 的条件下,砷浸出浓度为 $1.51 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,固砷率高达 90.2%<sup>[25]</sup>。这表明硫酸铁和水泥在固砷作

用中具有协同作用,可大幅降低水泥添加量,但药剂的加入使得成本增高。

水泥固化重金属主要是通过吸附、同构替代、共沉淀和物理包裹,即水化产物起到关键作用。水泥中的硅酸三钙( $\text{C}_3\text{S}$ )和硅酸二钙( $\text{C}_2\text{S}$ )与水反应生成水化硅酸钙( $\text{C-S-H}$ ), $\text{C-S-H}$  具有较高的比表面积和离子交换能力,可通过物理吸附、共生和层间化学置换固化重金属,因此具有良好的固化能力<sup>[26]</sup>。

Gao 等<sup>[27]</sup>提出硅铝酸盐水泥固化砷的 2 种作用:化学沉淀作用,水化产物的吸附和物理包裹作用。沉淀作用即硅酸盐水泥经过水化产生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,与砷发生沉淀反应,形成具有较小溶度积的 $\text{Ca-As}$ 化合物;水化硅酸钙 $\text{C-S-H}$ 对砷起到了化学上的吸附和物理上的包裹。两者协同作用,实现了砷渣的短期有效固化/稳定化,水泥固砷机理如图 1 所示。

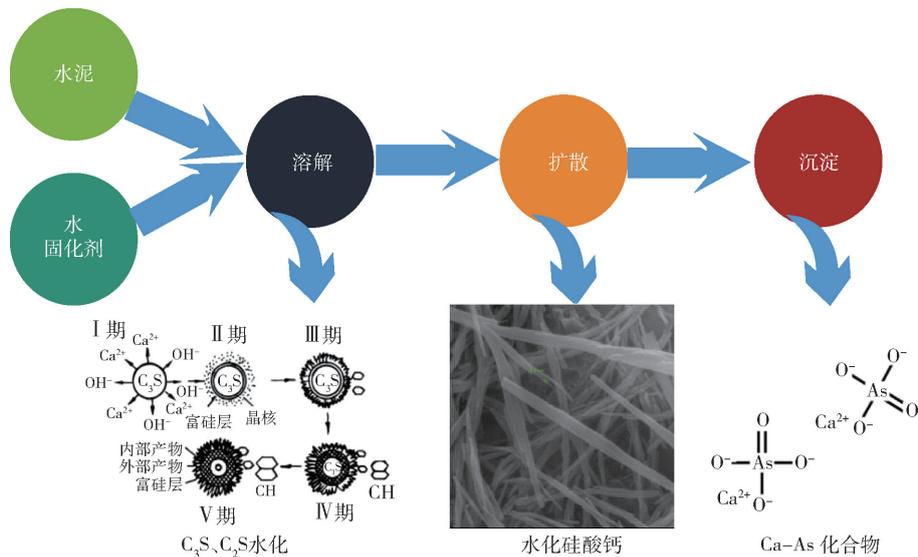


图 1 水泥固砷机理

Fig. 1 Immobilization mechanism of arsenic by cement

### 3.2 地聚物固化技术

将固体铝硅酸盐材料与高碱性硅酸盐溶液反应,得到的无机铝硅酸盐聚合物即为地聚合物(Geopolymer),是一种无定形物质,被认为是一种良好的吸附剂或催化剂,受到了世界各国的广泛关注。Davidovits 在 1978 年提出,地聚合物是一种无机聚合物,其化学式为  $\text{Mn} \{-(\text{SiO}_2)_z \text{AlO}_2\} n \cdot w\text{H}_2\text{O}$ ,是由  $[\text{AlO}_4]$  和  $[\text{SiO}_4]$  四面体结构单元共同组成的三

维立体网状结构,是一种非金属材料<sup>[28]</sup>。地聚合物具备较高的耐久性和良好的力学性能,具有早强快硬、耐高温、抗渗性好等优点,因此被广泛认为是传统普通硅酸盐水泥黏结剂的环保替代品<sup>[29]</sup>。

地聚合物材料的原料来源广、成本低,主要原料来自工业固体废弃物和各种硅铝质矿物,如高岭土、粉煤灰等<sup>[29-30]</sup>。高岭土在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 2 h,形成偏高岭土,在水玻璃模数为 1.3 时进行固化,可得

到较高抗压强度和适宜的凝结时间<sup>[31]</sup>。为了改善偏高岭土的固砷特性,掺入铁尾矿,在原料硅铝比3.0、液固比0.35、碱激发剂模数1.2的条件下,固化体的28 d抗压强度高达59.0 MPa,进一步研究发现固化体具有地聚物的微观结构特征,物相中主要存在无定形的硅铝酸盐、半结晶的水化硅酸钙<sup>[32]</sup>。

随着材料制备技术的发展,地聚物固化原料已由高岭土等自然矿物原料衍生到粉煤灰、矿渣和磷渣等工业废渣,固化处理的重金属种类也不尽相同<sup>[33]</sup>。将磷渣和粉煤灰按质量比6:4,掺入总质量10%的石灰、4%的1.2模水玻璃制备地聚合物,同时固化含砷废渣,得到的最大固化容量为34%,浸出毒性满足危险废弃物堆存国家标准要求<sup>[34]</sup>。制备地聚合物的同时可以对其他重金属进行固封,但需要考虑固化体的环境风险和抗冻融性能<sup>[35-36]</sup>。含砷固化体经过15次冻融循环后,发现固化体具有较强的抗冻融性能,相对质量变化不大且抗压强度高,浸出率低,实现砷的长期稳定固化<sup>[36]</sup>。

地聚合物作为近年来出现的一种绿色无机凝胶材料,制备材料具有多样性,凝胶固化机理也相当复杂,仍在研究当中。以低钙粉煤灰为基料,水玻璃和NaOH作为碱激发剂探究地聚物的固化机理,发现粉煤灰玻璃体在碱性溶液中溶解后能发生解聚-缩聚反应,生成铝硅酸钠凝胶,且生成量随反应时间的延长逐渐增多<sup>[37]</sup>。随着地聚物中碱含量的增加,Si、Al及Ca元素电子结合能下降,加入石膏会生成更多的水化硅酸钙和钙矾石,从而起到胶结土颗粒以及填充的作用,但氯化钠的加入会使总体效果不好<sup>[38]</sup>。地聚物的固化机理研究较多,但固砷机理相对较少。地聚物的反应机理分为3个步骤<sup>[39]</sup>:①在碱性条件下,硅铝酸盐中的共价键Si—O—Si、Al—O—Si断裂,解离成 $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $\text{AlO}_4^{5-}$ 等离子;②解离得到的离子在碱性条件下凝胶化,形成Si—O—Na、Si—O—Ca—OH、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 等离子;③在一定的条件下, $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $\text{AlO}_4^{5-}$ 重新凝聚并结晶为类沸石状物质。对内部反应过程的分析表明,机械阻断、吸附和化学作用是该胶凝材料固砷等有毒有害物质的主要作用,地聚物的固砷机理见图2。由于 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{As}^{5+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 具有相近的半径,并能与氧形成阴离子四面体结构,这使得 $\text{AsO}_4^{3-}$ 与 $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $\text{AlO}_4^{5-}$ 在一定的条件下能发生类质同象替换,生成难溶性的Al—As—O和Ca—As—O盐,从

而实现砷的固化/稳定化<sup>[40]</sup>。

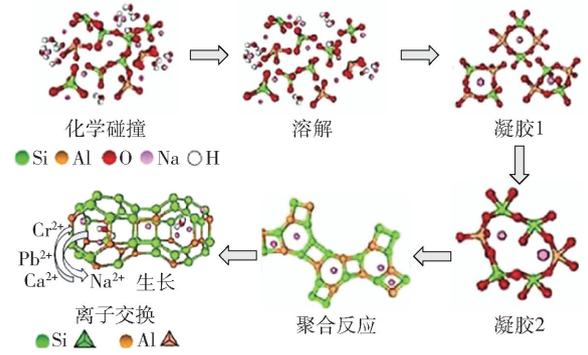


图2 地聚物固砷机理<sup>[38]</sup>

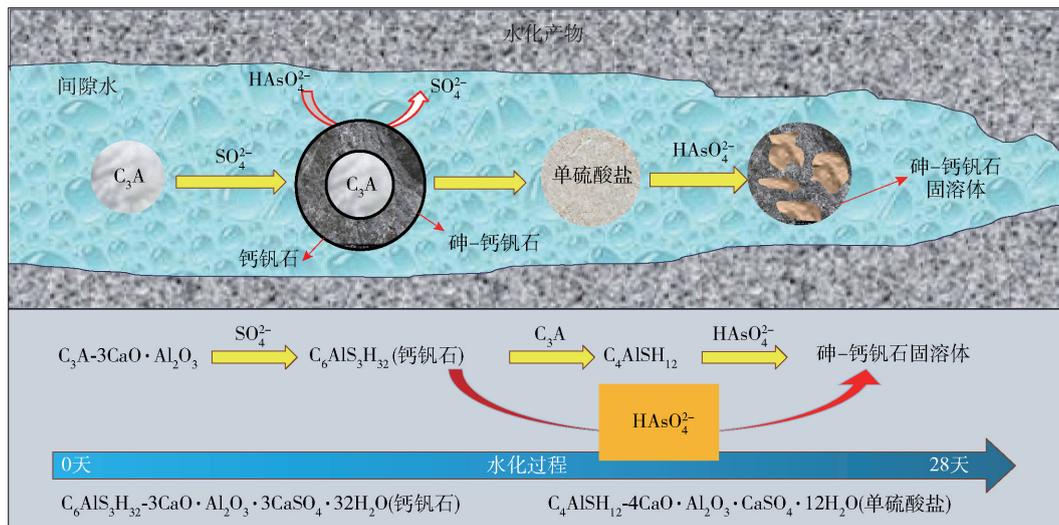
Fig. 2 Immobilization mechanism of arsenic by geopolymer<sup>[38]</sup>

### 3.3 矿渣固化技术

矿渣固砷是在近几年才被提出来的,主要是利用矿渣中的成分通过化学反应生成水泥的主要成分,而且矿渣固化体的早期抗压强度、长期稳定性和包裹重金属能力均优于水泥固化体,在建筑材料使用中具有非常大潜在价值<sup>[41]</sup>。

利用矿渣基低温陶瓷胶凝材料对硫砷渣进行固化,石灰和砷渣质量比为0.8,固化体于0.7 MPa压力下养护28 d,砷渣掺量不大于20%时,固化体砷浸出浓度能达到国家标准<sup>[41]</sup>。除此之外,鄢琪慧等<sup>[42]</sup>以含砷的铅锌矿尾渣为研究对象,以矿渣(51%)、钢渣(25.5%)为基材,掺入脱硫石膏(8.50%)和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (15%),在水灰比1:4、减水剂1%、料浆浓度86%、温度40℃的条件下养护28 d,抗压强度高达20.19 MPa,浸出浓度仅为 $0.004 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,取得良好的固砷效果。上述研究均表明矿渣是一种可利用的工业废弃物材料,矿渣固砷可以很好地实现砷以及多种重金属的协同固化。

在矿渣固砷过程中掺入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可以生成Ca—As—O盐,使得砷被胶凝材料水化产物C—S(A)—H凝胶包裹、吸附,加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 使材料中 $\text{Ca}^{2+}$ 和pH值均升高,形成更多的Ca—As沉淀;另外As进入C—S(A)—H凝胶或类沸石相中代替硅原子的位置从而被稳定固化,从而降低砷离子浸出浓度<sup>[42]</sup>。有研究发现,在矿渣胶结过程的初始阶段,砷浓度较低,并随着时间的推移而增加,固化体的抗压强度下降,最后砷浸出浓度降低且趋势稳定<sup>[40,43]</sup>,其机理如图3所示。这主要是因为矿渣胶

图3 矿渣胶凝固砷机理<sup>[43]</sup>Fig. 3 Immobilization mechanism of arsenic by slag cementation<sup>[43]</sup>

凝固砷初期(3 d内),加入的物料发生水化反应或溶解转化为离子态, $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{AsO}_4^{3-}$ 将发生钙砷化合物,生产钙砷沉淀物,快速固砷;在水化中期(3~7 d), $\text{AsO}_4^{3-}$ 与 $\text{Ca}^{2+}$ 继续反应,进而争夺水化硅酸钙和钙矾石中的钙,导致部分钙矾石和水化硅酸钙溶解,孔隙率增加;在水化后期(7 d后),由于 $\text{SO}_4^{2-}$ 消耗,生成的钙矾石将逐渐转变为单硫酸型硫铝酸盐化合物,孔隙液中 $\text{AsO}_4^{3-}$ 或 $\text{HAsO}_4^{2-}$ 也会替代部分 $\text{SO}_4^{2-}$ 生成砷-钙矾石化合物,从而实现长久稳定固砷目的<sup>[39]</sup>。

### 3.4 多种技术协同固化

含砷废渣作为一种持久性污染物,单独利用一种固化技术难以实现大容量、持久性的安全稳定固封。因此,一些学者将水泥、地聚物和矿渣联合起来固化砷渣,取得了一定的效果,但其机理尚难研究清楚。

刘守庆等<sup>[44]</sup>以高炉矿渣、粉煤灰为胶凝材料固化砷钙渣,按质量比4:2:4,加入NaOH和工业水玻璃作固化剂,在强碱环境下(pH值>13),砷钙渣中的含砷矿物 $\text{CaHAsO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 向更加稳定的 $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ 及类质同象物 $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$ 转变,水化凝胶将废渣中的组分胶结在一起,实现了含砷废渣的固化稳定化。ZHAN等<sup>[45]</sup>研究粉煤灰对矿渣-粉煤灰体系的作用机理,发现粉煤灰与矿渣具有良好的协同工作性能,发生反应多为原位反应,可有效固化重金属<sup>[45]</sup>。杨达等<sup>[46]</sup>将水泥、矿渣

和粉煤灰三者联合应用,在石膏激发条件下固化,保鲜膜覆盖静置24 h后养护至28 d,发现基材发生了反应,固化体中主要含有水化铝酸钙(C—A—H)、水化硅酸钙(C—S—H)和钙矾石(Aft)3种矿物成分,粉煤灰的活性成分能被石膏有效激发,使Si—O键和Al—O键断裂,聚合生成水化硅铝酸盐(C—A—S—H),使固化体的力学强度继续提高<sup>[46]</sup>。

综上所述,对于含砷废渣的固化处理已不局限于单一技术的处理方式,多种技术的联用是目前的最大趋势,不但需要提升固砷效果和效率,更应加强固砷机理的研究,进而扩大到同时固化多种重金属。目前,本团队用飞灰联合水碎渣进行加碱固化砷试验,结果显示固化体抗压强度高,砷浸出浓度远小于国家标准<sup>[35]</sup>,可进一步优化后进行推广。

## 4 结论及展望

含砷废渣堆存量逐年增加,且成分复杂,物相组成差别较大,很难有单一固定的处理方法。本文从含砷废渣处理与处置的角度阐述了含砷废渣主要固化技术现状、存在的问题及固化机理,为优化含砷废渣固化处理效果提出以下几点建议。

1) 水泥固化是一种比较成熟且使用最广泛的技术,但固化体长期稳定性不好,砷离子易浸出;地聚物材料来源广,固砷效果较好,但需要高温条件,消耗能量大;矿渣胶凝固砷基本可以实现水泥“零添加”,减少水泥的使用,降低能耗,是目前单一固

化技术最好的选择。

2)从机理来看,水泥固化和地聚物固化的机理都尚未形成标准,矿渣固化机理已有较为明确的研究成果。但单一的固化技术仍没有联合技术达到的固砷效果好,其反应以水化机理和固砷机理为基础,具体的反应机理还需进一步深入研究。另外,不同的凝胶材料进行固化,其反应也会有差异,这就需要加强联合技术所需材料的探究,同时进一步评估固化材料的环境风险。

#### [参考文献]

- [1] Hongchao Li, Xiaolin Zhang, Mengfei Wu, et al. Highly efficient and environmentally benign As(III) pre-oxidation in water by using a solid redox polymer[J]. *Chemosphere*, 2017, 175: 300 – 306.
- [2] Podgorsk Joel, Berg Michael. Global threat of arsenic in groundwater[J]. *Science*, 2020, 368: 845 – 850.
- [3] A M Nazari, R Radzinski, Ghahreman A. Review of arsenic metallurgy: treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 174: 258 – 281.
- [4] 丁嘉琪, 王鑫, 王琳玲, 等. 含砷工业污泥特性及处置技术研究进展[J]. *环境工程*, 2019, 37(12): 167 – 172, 182.  
DING Jiaqi, WANG Xin, WANG Linling, et al. A review of industrial arsenic-containing sludge: characteristics and treatment technologies[J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(12): 167 – 172, 182.
- [5] V Masindi, W M Gitar. Removal of arsenic from wastewaters by cryptocrystalline magnesite: complimenting experimental results with modelling[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 113: 318 – 324.
- [6] O L Kachor, A V Bogdanov. Research of the toxicants sorption-diffusion migration from the accumulated industrial arsenic wastes along the soil profile[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental*, 2019, 229(1): 1 – 9.
- [7] Jia Tian, Yufeng Wang, Xingfei Zhang, et al. A novel scheme for safe disposal and resource utilization of arsenic-alkali slag[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 156: 429 – 437.
- [8] Y W Gong, Y J QU, S H Yang, et al. Status of arsenic accumulation in agricultural soils across China(1985—2016)[J]. *Environmental Research*, 2020, 186: 109525.
- [9] 生态环境部. 砷渣稳定化处置工程技术规范: HJ 1090—2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.  
Ministry of Ecology and Environment. Technical specification for arsenic slag stabilization disposal project: HJ 1090—2020 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2020.
- [10] H Long, Y J Zheng, Y L Peng, et al. Recovery of alkali, selenium and arsenic from antimony smelting arsenic-alkali residue [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 251: 119673.
- [11] 曲胜利, 董准勤, 陈涛, 等. 含砷物料资源化利用与无害化处置技术路线探讨[J]. *中国有色冶金*, 2018, 47(4): 44 – 48.  
QU Shengli, DONG zhunqin, CHEN Tao, et al. Recycling and zero-harm treatment technology of the As-bearing materials[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2018, 47(4): 44 – 48.
- [12] S Ghosh, A Debsarkar, A Dutta. Technology alternatives for decontamination of arsenic-rich groundwater-A critical review[J]. *Environ. Technol. Innov.*, 2019, 13: 277 – 303.
- [13] M Yadav, D Saidulu, P Ghosal, et al. A review on the management of arsenic-laden spent adsorbent: Insights of global practices, process criticality, and sustainable solutions[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2022, 27: 102500.
- [14] M Y Stuckman, L N Corrigan, J J Lenhart. Biotic arsenic release from spent adsorbents under anaerobic landfill conditions [J]. *Appl. Geochem.*, 2017, 78: 321 – 333.
- [15] D Ghosh, A Gupta. Economic justification and eco-friendly approach for regeneration of spent activated alumina for arsenic contaminated groundwater treatment [J]. *Resour. Conserv. Recycl.*, 2012, 61: 118 – 124.
- [16] 刘广龙. 含砷工业废弃物资源化再利用技术探讨[J]. *铜业工程*, 2013, 119(1): 83 – 89.  
LIU Guanglong. Discussion on Recycle technology of arsenic industrial waste[J]. *Copper Engineering*, 2013, 119(1): 83 – 89.
- [17] 邓志华, 李嘉艳, 伏鸭生, 等. 含砷工业废水净化技术研究进展[J]. *环境科学导刊*, 2017, 36(S2): 152 – 155.  
DENG Zhihua, LI Jiayan, FU Yasheng, et al. Advances of arsenic removal techniques from industrial wastewater[J]. *Environmental Science Survey*, 2017, 36(S2): 152 – 155.
- [18] 生态环境部. 含砷废渣的处理处置技术规范: GB/T 33072—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.  
Ministry of Ecology and Environment. Technical specifications for the treatment and disposal of arsenic-containing residues: GB/T 33072—2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [19] 生态环境部. 危险废物鉴别标准 通则: GB 5085. 7—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.  
Ministry of Ecology and Environment. Identification standards for hazardous waste General rules: GB 5085. 7—2019 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2019.
- [20] 生态环境部. 危险废物填埋污染控制标准: GB 18598—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.  
Ministry of Ecology and Environment. Standard for pollution control on the hazardous waste landfill: GB 18598—2019 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2019.
- [21] 生态环境部. 危险废物鉴别技术规范: HJ 298—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.  
Ministry of Ecology and Environment. Technical specifications on identification for hazardous waste: HJ 298—2019 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2019.

- [22] Z Shen, D Hou, W Xu, et al. Assessing long-term stability of cadmium and lead in a soil washing residue amended with MgO-based binders using quantitative accelerated ageing[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 643: 1571–1578.
- [23] L Wang, D W Cho, D C Tsang, et al. Green remediation of As and Pb contaminated soil using cement-free clay-based stabilization/solidification[J]. *Environment International*, 2019, 126: 336–345.
- [24] 杨远强, 王翔, 郭丽莉, 等. 高浓度含砷污泥的药剂稳定化和水泥固化研究[J]. *环境科学与管理*, 2013, 38(5): 94–99.  
YANG Yuanqiang, WANG Xiang, GUO Lili, et al. Study on solidification and stabilization of high concentration arsenic-containing sludge[J]. *Environmental Science and Management*, 2013, 38(5): 94–99.
- [25] 彭凤成, 林书平, 张风雷, 等. 铁系/石灰-水泥对砷污染土壤稳定化研究[J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(S1): 122–127.  
PENG Fengcheng, LIN Shuping, ZHANG Fenglei, et al. Study on stabilization of arsenic-contaminated soil by iron system/lime-cement[J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 43(S1): 122–127.
- [26] 陈玉洁, 韩凤兰, 罗钊. 镁渣固化/稳定污酸渣中重金属 Pb[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(6): 3229–3235.  
CHEN Yujie, HAN Fenglan, LUO Zhao. Solidification and stabilization of heavy metal Pb in waste acid residue by magnesium slag[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(6): 3229–3235.
- [27] W Gao, W Ni, Y Zhang, et al. Investigation into the semi-dynamic leaching characteristics of arsenic and antimony from solidified/stabilized tailings using metallurgical slag-based binders[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120992.
- [28] J Davidovits. Geopolymers: ceramic-like inorganic polymers[J]. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 2017, 8(3): 335–350.
- [29] J Wang, J Xie, C Wang, et al. Study on the optimum initial curing condition for fly ash and GGBS based geopolymer recycled aggregate concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 247: 118540.
- [30] 张明亮, 权泓, 李梓钰, 等. 飞灰基聚合物的研究现状及发展趋势[J]. *绿色科技*, 2022, 24(8): 178–181, 185.  
ZHANG Mingliang, QUAN Hong, LI Ziyu, et al. Research status and development trend of fly ash-based geopolymers[J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2022, 24(8): 178–181, 185.
- [31] 王爱国, 郑毅, 张祖华, 等. 地聚物胶凝材料改性提高混凝土耐久性的研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(15): 2552–2560.  
WANG Aiguo, ZHENG Yi, ZHANG Zuhua, et al. Research progress of geopolymer cementitious materials modification for improving durability of concrete[J]. *Materials reports*, 2019, 33(15): 2552–2560.
- [32] 陈永亮, 武诗怡, 齐晨曦, 等. 铁尾矿-偏高岭土基聚物配方优化及机理[J]. *金属矿山*, 2019, 48(4): 199–204.  
CHEN Yongliang, WU Shiyi, QI Chenhui, et al. Formula Optimization and mechanism of preparing geopolymers based on iron tailings-metakaolin[J]. *Metal Mine*, 2019, 48(4): 199–204.
- [33] L Wang, L Chen, D C W Tsang, et al. Mechanistic insights into red mud, blast furnace slag, or metakaolin-assisted stabilization/solidification of arsenic-contaminated sediment[J]. *Environment International*, 2019, 133: 105247.
- [34] 王敬冬, 罗中秋, 周新涛, 等. 地聚物材料固化含砷废渣抗冻融性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(2): 602–606.  
WANG Jingdong, LUO Zhongqiu, ZHOU Xintao, et al. Frost resistance of the arsenic containing waste solidified from with geopolymer[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(2): 602–606.
- [35] 张明亮, 李银美, 吴瑛, 等. 飞灰基胶凝固砷体长期稳定性风险评估[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(9): 3009–3016.  
ZHANG Mingliang, LI Yinmei, WU Ying, et al. Risk assessment of long-term stability of fly ash-based cementitious material containing arsenic[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2022, 16(9): 3009–3016.
- [36] 童国庆, 张吾渝, 季港澳, 等. 粉煤灰地聚物强度特性及微观机理研究[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(6): 1835–1841.  
TONG Guoqing, ZHANG Wuyu, JI Gang'ao, et al. Study on Strength characteristics microscopic mechanism of fly ash geopolymer[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 39(6): 1835–1841.
- [37] Q F Lv, J J Yu, F L Ji, et al. Mechanical property and microstructure of fly ash-based geopolymer activated by sodium silicate[J]. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 2021, 25(5): 1765–1777.
- [38] 罗忠涛, 刘垒, 康少杰, 等. 地聚合物固化稳定有毒重金属及作用机理研究进展[J]. *材料导报*, 2018, 32(11): 1834–1841.  
LUO Zhongtao, LIU Lei, KANG Shaojie, et al. Research progress on solidification stability of ground polymers and toxic heavy metals and their mechanism of action[J]. *Materials Reports*, 2018, 32(11): 1834–1841.
- [39] Y C Li, X B Min, Y Ke, et al. Utilization of red mud and Pb/Zn smelter waste for the synthesis of a red mud-based cementitious material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 343–349.
- [40] 李轶成, 张明亮, 张悦, 等. 矿渣胶凝固砷含砷固废技术及其机理研究[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(3): 7–11.  
LI Yuancheng, ZHANG Mingliang, ZHANG Yue, et al. Research progress on immobilization mechanism and technology of arsenic-bearing solid waste by slag cementation[J]. *Conservation and Utilization of Mineral resources*, 2020, 40(3): 7–11.

- [41] J S Li, L Chen, B J Zhan, et al. Sustainable stabilization/solidification of arsenic-containing soil by blast slag and cement blends [J]. *Chemosphere*, 2021, 271: 129868.
- [42] 鄢琪慧, 倪文, 高巍, 等. 矿渣-钢渣基胶凝材料固砷机理[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2019, 50(7): 1544 - 1550.  
YAN Qihui, NI Wen, GAO Wei, et al. Mechanism for solidification arsenic with blast furnace slag-steel slag based cementitious materials[J]. *Journal of Central South University (Science and technology)*, 2019, 50(7): 1544 - 1550.
- [43] Y C LI, X B Min, Y Ke, et al. Immobilization potential and immobilization mechanism of arsenic in cemented paste backfill[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 138: 101 - 107.
- [44] 刘守庆, 罗中秋, 和森, 等. 高炉矿渣-粉煤灰地聚合物胶凝材料固化砷钙渣[J]. *化工进展*, 2017, 36(7): 2660 - 2666.  
LIU Shouqing, LUO Zhongqiu, HE Sen, et al. Solidification/stabilization of calcium arsenic waste blast furnace slag and fly ash geopolymer material[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(7): 2660 - 2666.
- [45] X Zhan, G Kirkelund. Electrolytic remediation of municipal solid waste incineration fly ash as pre-treatment before geopolymerisation with coal fly ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125220.
- [46] 杨达, 庞来学, 宋迪, 等. 粉煤灰对碱激发矿渣/粉煤灰体系的作用机理研究[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 6(2): 1 - 9.  
YANG Da, PANG Laixue, SONG Di, et al. Reaction mechanism of fly ash in alkali-activated slag/fly ash system[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 6(2): 1 - 9.

## Research progress on solidification treatment technology of arsenic-containing waste residues

ZHANG Mingliang<sup>1,2</sup>, LI Yuancheng<sup>1,2,3</sup>, QUAN Hong<sup>1,2</sup>

(1. College of Agriculture and Biological Sciences, Dali University, Dali 671003, China;

2. Key Laboratory of Ecological Microbial Remediation Technology of Yunnan Higher Education Institutes, Dali 671003, China;

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

**Abstract:** At present, more than 90% of the arsenic-containing dust and wastewater produced by smelters are converted into solid waste, forming arsenic-containing waste residue. Due to the lack of appropriate treatment methods or high cost of treatment and disposal, the harmless treatment and comprehensive utilization of arsenic slag are limited. The solidification of arsenic-containing waste residue is a good treatment method at present. The main technologies include cement solidification, geopolymer solidification and mineral residue solidification. Cement solidification is a relatively mature and most widely used technology, but the long-term stability of the solidified body is not good, and arsenic ions are easy to leach; geopolymer has a wide source of materials and a good arsenic fixation effect, but it often requires high temperature conditions to consume a lot of energy; the solidification of arsenic by mineral residue adhesive can basically achieve 'zero addition' of cement, reduce the use of cement and reduce energy consumption. It is the best choice for single curing technology at present. Through the comparative analysis of the literature, it can be seen that a solidification technology is difficult to carry out large-capacity and long-lasting sealing of arsenic-containing waste residue, and the combined use of the three technologies is better. At present, the mechanism of cement solidification and geopolymer solidification has not yet formed a standard, and the mechanism of mineral residue solidification has been clearly studied. In the later stage, it is necessary to strengthen the mechanism and process of joint solidification technology, and further evaluate the environmental risk of solidified materials.

**Key words:** arsenic-containing waste residues; cement solidification; geopolymer solidification; mineral residue solidification; mechanism of arsenic solidification; harmless treatment; solidification materials