

处理高砷浓度工业废水的化学沉淀法

许根福

(核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

摘要: 简要介绍了国内近年来以化学沉淀法处理高浓度砷工业废水的试验研究及工业应用状况, 讨论了化学沉淀法除砷工艺中的关键性工序, 指出所得含砷沉淀物组成复杂 (含砷、铁和钙离子等) 及稳定性不够理想。为了适应目前环境保护的严格要求以及尽可能对废物进行资源化处理, 认为对于砷和重金属浓度高、规模大的废水, 应重视综合治理回收工艺研究。

关键词: 砷; 工业废水; 化学沉淀法; 处理

中图分类号: X756 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2009)01-0012-06

砷化物一般都有毒性, 其毒性与它们的化学性质和价态有关。三价砷的毒性比五价砷的高出约 60 倍^[1], 五价砷在人体内会被还原转化成三价砷。另外, 砷在人体内有明显的积蓄性, 人体摄入较低量砷化物, 经过 1~2 a、甚至十几年或几十年后, 有可能出现砷中毒病症^[2]。因此, 含砷工业废水必须严格处理。

采矿、有色金属冶炼、硫酸制备、化工、染料及农药生产等工业领域排出的废水中往往含有砷, 其质量浓度高的达每升数百毫克, 甚至数千毫克^[3-5], 个别的含砷难浸金矿浸出液中砷质量浓度高达 20~56.5 g/L^[6]。很多废水中, 砷主要以三价形式存在, 也有的主要以五价形式存在。

含砷废水的处理, 自 20 世纪 60 年代起就已广受关注。目前, 处理含砷废水的方法主要有^[7] 化学沉淀法、物化法和微生物法。物化法通常为离子交换、吸附、萃取及反渗透等方法。微生物法有活性污泥法、菌藻共生体法和投菌活性污泥法等。一般而言, 微生物法具有高效、经济且无二次污染等优点, 因此, 已成为公认的最具发展前景的处理方法。

化学沉淀法可细分为两类: 一类是将砷沉淀为一种中间产物, 然后再转化成砷产品出售^[3], 这种方法可以避免砷沉淀物长期存放过程中可能产生的二次污染; 另一类是将砷沉淀为稳定的化合物后存放, 这种方法是目前处理砷浓度较高的工

业废水使用的最普遍的方法。上世纪 90 年代以前, 大多采用简单的石灰乳中和沉淀法处理含砷废水, 但所得的含砷沉淀物 (包括砷酸钙等) 在尾矿池中反溶, 使每升尾矿池废水中砷质量浓度高达几克^[8], 因此目前已较少采用。较理想的除砷方法, 从技术上讲, 不仅必须确保处理后外排水达到环保要求, 而且所得砷沉淀物具有高稳定性, 适宜长期存放。

根据近期的文献, 介绍了目前广泛研究并采用的以三价铁离子与五价砷反应为基础的处理高浓度砷工业废水的有关工艺。特别提及了化学沉淀法所得的含砷、铁、钙的沉淀物其稳定性仍不够高, 为此, 对该沉淀法提出了一些看法, 以期引起关注。

1 化学沉淀法除砷工艺

很多常规化学药剂 (石灰、氯化铁、聚合硫酸铁、硫酸亚铁、明矾、硫化钠等), 在适当 pH 下, 可与五价砷反应生成砷沉淀物, 其中有些药剂也可与三价砷反应形成沉淀物^[9]。但是, 由于三价砷的毒性远高于五价砷; 铁盐, 尤其是三价铁与五价砷形成的砷酸铁 (FeAsO_4) 的溶度积非常小 ($K_{sp} = 5.8 \times 10^{-21}$), 其除砷效率也较高^[6], 因此, 目前世界上应用最广泛的从废水中沉淀砷的方法主要是基于三价铁与五价砷的反应。首先, 将废水中的三价砷氧化成五价砷, 控制适宜 pH 使三价铁

收稿日期: 2008-07-16

作者简介: 许根福 (1937-), 男, 江苏苏州人, 大学本科, 研究员级高级工程师, 注册环保工程师, 主要研究方向为离子交换与水处理。

与五价砷反应生成沉淀物。在工程应用中,还需确保具有良好的絮凝条件,这不仅有利于沉淀物的快速絮凝沉降,减小沉降池的容积,同时也大大有利于捕集水中细小的含砷沉淀物颗粒,有利于外排水中砷等有害物的去除。可见,工业中应用的化学沉淀法实际上包括氧化、砷的沉淀反应及絮凝沉降 3 个方面。

1.1 砷的氧化

在砷的氧化工艺试验中,可根据砷的 Eh-pH 关系图(图 1)判断砷的氧化是否充分,即三价砷是否已转变成为五价砷。这是化学沉淀法除砷的第一步,也是确保处理后外排水及含砷沉淀物中的砷均为低毒性的五价砷的关键。

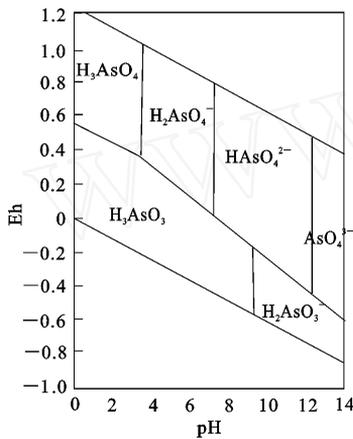
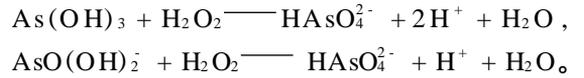


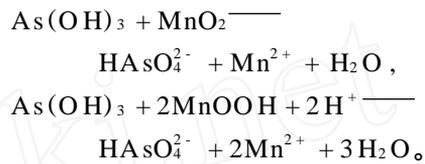
图 1 砷离子形势与 Eh-pH 的关系^[16]

溶液中的三价砷是比较容易氧化的。文献[9]指出,在硫铁矿焙烧烟气(含大量 SO₂)水洗净化所产生的酸性废水中,砷绝大部分以三价形式存在,其质量分数占砷总量的 97.3%。对这种废水鼓入空气 30 min 吹脱 SO₂,三价砷大部分被氧化,其质量分数降为 50.6%。文献[5]指出,对含砷废水进行氧化时,首先氧化的是水中的 SO₂,其次是三价砷,最后氧化的是亚铁离子。通空气氧

化三价砷时,可用活性炭作催化剂^[3]。文献介绍的氧化三价砷的部分化学药剂及其适宜的 pH 如下:双氧水可在 pH 为 1~1.5 条件下氧化三价砷和可能同时存在的亚铁离子^[10],也可在 pH 2.6~7.0 条件下氧化三价砷^[11];即使在碱性条件下(pH 为 7.5~10.3),双氧水也能氧化三价砷,且砷的氧化率随 pH 升高而增大,其氧化反应为^[11]:



MnO₂ 可在 pH = 7 的中性水中氧化三价砷,氧化反应为^[11]:



在碱性条件下(pH 为 7~10),次氯酸钠氧化三价砷的效果很好,且其价格约为双氧水的一半^[11],适宜于大规模采用。另外,漂白粉^[5]和氯气^[9]均可作为三价砷的氧化剂。然而,应该注意,采用含氯的氧化剂时,当废水中三价砷及其他还原性物质含量过高会导致氧化剂用量高,使最终出水中 Cl⁻ 含量过高,这对环境保护不利。

1.2 五价砷的中和沉淀

文献[6]报道,硝酸氧化的难浸金矿石浸出液中,总 As、总 Fe 质量浓度分别为 56.48 g/L 和 47.62 g/L,相应的 m(Fe)/m(As) 为 1.13 (其中 As、Fe 几乎均为高价状态),用氢氧化钠溶液中和至 pH = 3 左右即可获得微晶结构、组成符合 FeAsO₄ 的砷酸铁沉淀。试验表明,用石灰乳中和该溶液至 pH 6~8,沉淀后母液中残余砷质量浓度仅为 0.34 mg/L,其除砷效果优于氢氧化钠溶液。对另一种氧化所得的酸性含砷、铁的废水,也直接用石灰乳一段中和至 pH 为 3.5~6.18,沉淀后母液中残余砷浓度均极低(表 1)。

表 1 用石灰乳中和沉淀含 Fe³⁺、As() 废水试验结果^[12]

废水	废水 pH	溶液中 _B /(g·L ⁻¹)			溶液中 m(Fe)/m(As)
		As()	总 Fe	SO ₄ ²⁻	
原始废水	1.28	5.31	15.49 [*]	34.38	3.91
	3.53	9.0 × 10 ⁻⁵	23 × 10 ⁻³	3.63	340
	4.89	6.0 × 10 ⁻⁵	13 × 10 ⁻³	3.01	291
中和后 废水	6.18	1.9 × 10 ⁻⁴	1.3 × 10 ⁻⁴	2.31	0.92

原始废水中,Fe³⁺ 质量浓度为 15.48 g/L,Fe²⁺ 质量浓度为 0.01 g/L,砷以五价形式存在。

可见,对 Fe^{3+} 和 As() 质量浓度均很高的溶液,用石灰乳调节 pH 至适当值,经一次沉淀后母液中残余的砷和铁质量浓度均很低,砷浓度已符合我国废水外排一级标准(0.5 mg/L)。

然而,一些研究者强调采用两段沉淀法除砷,即对一次中和沉淀所得上清液再加药剂进一步除砷,使最终出水砷质量浓度达标。或在第二段中加铁盐^[5,11,13-14]或含铁的钙铁复合絮凝剂^[10]沉

淀砷;或在第二段中仅加特殊的有机捕集剂^[4,15]捕集砷。第一段的 pH 一般都较高,约为 8~9,有的甚至在 10.5 以上;第二段 pH 值稍低,为 8.0 左右。这可能反映了各种废水组成对于沉淀砷的影响。对此,在实际工作中应注意。

两段沉淀法除砷不仅有利于控制最终出水的 pH(pH 为 6~9),更有利于节省铁盐(表 2)。

表 2 两段法与一段法沉淀除砷效果比较^[16]

沉淀方法	$m(Fe)/m(As)$	出水		备注
		pH	$(As)/(mg \cdot L^{-1})$	
两段法,第二段	0.6	8~9	0.33	两段总 $m(Fe)/m(As) = 3.0$
一段法	3.0	10~11	5.06	
	25	10~15	0.21	

原始废水为强碱性, $(As) = 414.9 \text{ mg/L}$ 。

1.3 铁盐沉淀法除砷中的絮凝(混凝)作用

在 pH 适当的溶液中, Fe^{3+} 实际上以 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe_2(OH)_3]^{3+}$, $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$ 等一系列离子形式存在,并易水解形成多核络合物。它们强烈吸附废水中的胶体微粒,通过吸附、架桥、交联等作用促使胶粒相互碰撞,形成絮状混凝物沉淀。铁与砷反应生成的沉淀物被铁的水解产物卷扫一起沉降,有利于除砷;若再加入微量的高分子絮凝剂,如通常采用的聚丙烯酰胺(PAM)——具有水溶性高分子长链线结构,可在相距较远的各微小沉淀物颗粒间形成聚合物桥,并逐渐增大,最终形成大絮凝体而快速沉降,这样不仅可减小沉降池容积,更重要的是可强化除砷效果^[17]。文献[9]即采用在 Fe^{2+} 及三价砷经氯气氧化后用石灰乳中和除砷过程中加 PAM,以确保

一次中和沉淀即可使出水砷质量浓度在 0.3~0.5 mg/L 范围内达标排放。

还有些文献报道了采用自制的特殊结构的有机捕集剂(DTCR)^[4,15]或钙铁复合絮凝剂^[10]除砷,前者对砷有一定的螯合作用,后者可补充沉淀砷的铁、钙离子。

2 沉淀法除砷工程应用实例

文献[14]介绍了某生产硫酸及磷肥的化工厂,其废水量为 2 000 m^3/d ,其中 (As)及 (F) 分别为 100~200 和 35 mg/L, pH=1.0。原先采用加石灰处理的简单方法,出水中砷质量浓度严重超标。后采用曝气氧化条件下加石灰和硫酸亚铁以两段法处理(图 2),效果较好。主要装置及运行条件见表 3。

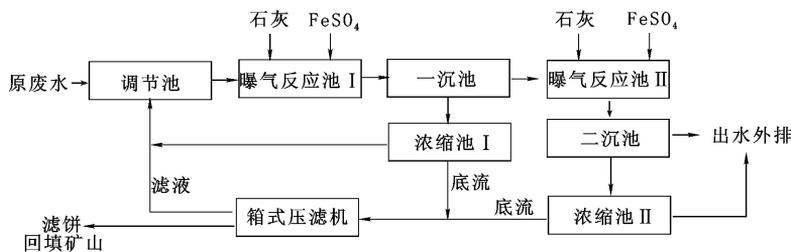


图 2 某厂采用的两段法除砷工艺流程图

表 3 某厂废水除砷主要装置及运行条件

主要装置	运行条件				备注
	pH	水力停留时间/min	气水体积比	$m(\text{Fe})/m(\text{As})$	
一级曝气反应池	10~12	30	10:1	1:1	配机械搅拌
二级曝气反应池	8.0~10.5	30	10:1	10:1	

工程中采用膜片式可变微孔曝气器,这是确保获得良好处理结果的关键。另外,强化了石灰乳制备过程,以减少进入系统的石灰渣的量,而且在加石灰量大的一级曝气反应池中配有机机械搅拌,有助于避免因可能进入的较大颗粒石灰渣的沉淀而淹没曝气头。该装置已运行多年,效果良好,出水达一级外排标准:pH 为 7~9,有害物质质量浓度分别为:(As) < 0.5 mg/L, (F⁻) < 5 mg/L, (SS) < 33 mg/L。运行结果统计表明,当废水中砷质量浓度为 200 mg/L 时,处理 1 m³

废水的药剂费为 0.7 元。

文献[13]介绍了以硫铁矿为原料的某硫酸厂所产生的一种酸性含砷废水的处理试验及工业应用结果。其处理工艺为充气条件下的石灰-硫酸亚铁两段净化,主要处理条件如下:第一段 pH = 10.5, $m(\text{Fe})/m(\text{As}) = 1/1$;第二段 pH = 8.5, $m(\text{Fe})/m(\text{As}) = 10/1$,充气 20 min,沉淀 1 h。工业应用中运行 6 d 的进、出水指标见表 4,相应的药剂消耗及费用见表 5。结果表明,废水的处理效果很好,处理费用不高,砷渣可堆置存放。

表 4 某硫酸厂废水的两段除砷净化工艺工业应用结果

废水	pH	$B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$					
		As	Fe	Pb	Cd	SS	
原废水	范围	1.0~2.0	198.7~264.5	53~65	1.1~2.9	0.53~1.34	1 021~2 000
	平均		239.86	57	1.91	0.97	1 705
处理后水	范围	7.0~8.6	0.05~0.3	0.3~2.0	0.11~0.19	0.001~0.003	1~3
	平均		0.19	1.1	0.08	0.002	1.5

小型试验测得第一段出水砷质量浓度约为 20 mg/L。

表 5 运行 6 d 的消耗及费用统计

药剂	加入量/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 废水)	单价/ ($\text{元} \cdot \text{t}^{-1}$)	费用/ ($\text{元} \cdot \text{m}^{-3}$ 废水)
工业石灰	2.3	100	0.23
硫酸亚铁	2.31	280	0.647
充气	12.5 m ³	0.009 元/m ³	0.113
合计			0.99

文献[18]介绍了某化工厂处理含砷(冷却废水)和不含砷(炉渣废水)两股废水的工程,冷却废水量 198 m³/d* (*原文为 m³/h,系误,笔者注),炉渣废水量 490 m³/d,设计的总处理能力为 25 万 m³/a,其工艺流程如图 3 所示。系统中的主体装置反应池均采用 3.0 m 机械搅拌,间歇式操作。废水处理系统于 2002 年 2 月投入运行,其原始废水及处理过程中和最终混合废水的组成见表 6。

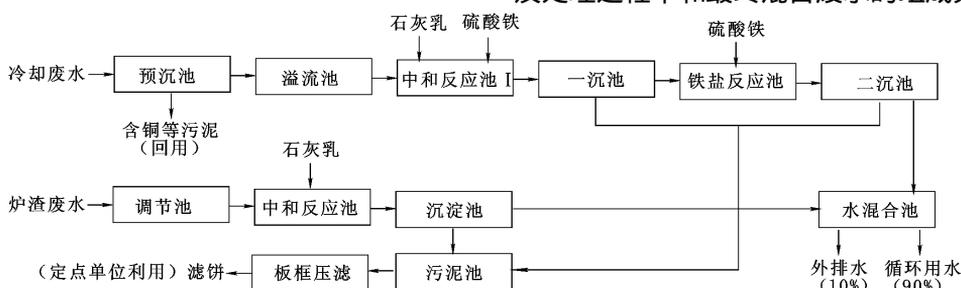


图 3 某化工厂含砷及不含砷废水的处理工艺流程

对含砷的冷却废水,两段除砷的主要工艺参数为:第 1 段中和及加铁盐去除重金属与部分砷, $m(\text{Fe})/m(\text{As}) = 40/1$,反应时间约 45 min,控制 pH 为 8.5 ~ 11.0;第二段为强化除砷, $m(\text{Fe})/m(\text{As}) = 200/1$,反应时间 30 min, pH 为 6 ~ 9;反应后的废水在一沉淀池及二沉淀池内的停留时间均为 14 h。所用的硫酸铁是本厂自产的由硫酸与铁丝反应制取的含铁约 20% 的硫酸铁结晶体。

不计折旧费,本工艺的平均吨水处理费用(包括药剂消耗、电耗、人员(定岗 6 人)及污泥处置等)为 2.36 元,全年实际处理费约 48.71 万元。若把从预沉池回收的铜等沉淀物及循环利用的水的价值与相应减少的排污水费等考虑进去,则可降低实际处理费用 6.8 万元。

该厂废水处理工艺中的最大特点是处理后的废水 90% 可循环利用,沉淀污泥物送定点单位利用,避免了因存放而引起的一系列问题。

表 6 原始废水及处理后废水组成

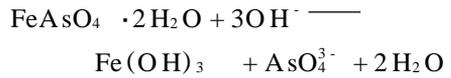
废水	pH	B/(mg · L ⁻¹)			
		As	Cu	Pb	Zn
原始冷却废水	1.6	46.7	23.2	76.2	74.8
一沉池出水	9.8	20.1	0.2	0.65	1.46
二沉池出水	7.31	<0.28	0.02	0.02	0.23
原始炉渣废水	6.3	0.04	0.13	1.56	0.77
炉渣废水沉淀池出水	8.44	0.03	0.01	0.014	0.05
混合池水	7.73	<0.12	0.01	0.01	0.06
国家一级标准	6~9	0.5	0.5	1.0	2.0

3 含砷沉淀物的稳定性及相关问题

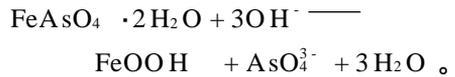
以化学沉淀法处理含砷废水时,为了解决砷渣的长期存放问题,需要使所得含砷沉淀物具有很高的稳定性,国内对此研究较少,仅见文献[4]有简单介绍。美国环保局曾对固体物料进行“毒性特征程序实验”(TCLP 实验)研究,并对含砷沉淀物的稳定性进行研究^[8]。一个重要结果是,采用石灰乳调节溶液 pH 值,使三价铁与五价砷反应生成 Fe-As 沉淀物时, Ca^{2+} 进入沉淀物中,使沉淀物的砷溶解性增大;而且溶液中 $m(\text{Ca})/m(\text{Fe})/m(\text{As})$ 的值对沉淀物的稳定性有明显影响:溶液中钙含量越高,沉淀物中钙含量也越高,

所形成的含砷沉淀物越不稳定,即该沉淀物在存放过程中砷的溶出量越大。

文献[6]根据 pH 对沉淀砷的影响关系,提出 pH = 7 时,溶液中砷含量增加可能与如下的磷酸铁的溶解反应有关:



或



可以认为,用石灰乳调节废水溶液 pH,使五价砷与三价铁反应生成的含砷沉淀物,其稳定性仍不够高,这就要求存放时要采取较严格的措施以防止砷的二次污染,而这会导致存放费用增加。因此,在采用这类沉淀法除砷时,如何从工艺流程上使所得砷渣量少些,以减少其存放费用,是有积极意义的。

4 结束语

1) 利用三价铁与五价砷在适宜条件下的沉淀反应除砷,仍是目前及今后一段时期内处理砷浓度较高的工业废水的一种主要的方法,处理后的水中砷的质量浓度低于国家一级排放标准数值。

2) 化学反应法所得沉淀物中,含砷、铁、钙等元素,组成复杂,仍不很稳定,对此应加以重视。在其长期存放过程中,为避免发生二次砷污染,需采取必要的防范措施。另外,在除砷工艺研究中,寻求减少砷渣产生量的工艺流程及参数有较大经济意义。

3) 从发展角度看,对于产生重金属及砷浓度均较高且量大的废水的工厂,应考虑综合回收(包括重金属、砷的回收利用以及废水的回用)。

参考文献:

[1] 杨洁,顾海红,赵浩,等. 含砷废水处理技术进展[J]. 工业水处理,2003,23(6):14-18.
 [2] 曹会兰. 砷对人体的危害与防治[J]. 化学世界,2003,44(10):559-560.
 [3] 廖祥文. 含砷工业废水处理技术现状及发展[J]. 矿产综合利用,2006(4):27-30.
 [4] 韩旻,孔来九,杨建武,等. 两段法处理高浓度含砷废水的工艺研究[J]. 无机盐工业,2003,35(4):30-31.
 [5] 何少先,孙石,龚光碧. 净化去除酸性废水中不同价态砷的研究[J]. 环境科学,1944,15(4):44-46

- [6] 方兆,石伟,韩宝玲,等. 高砷溶液中和脱砷过程[J]. 化工冶金,2000,21(4):359-362.
- [7] 庄明龙,柴立元,闵小波,等. 含砷废水处理研究进展[J]. 工业水处理,2004,24(7):13-.
- [8] 付一鸣,王德全,姜澜,等. 固体含砷废料的稳定性及处理方法[J]. 有色矿冶,2002,18(4):42-45.
- [9] 李文辉,唐业梅. 酸性高砷废水处理方法的探讨[J]. 湖南有色金属,2001,17(6):40-41,48.
- [10] 邱立萍,莫尧丹. 砷污染处理的工业应用研究[J]. 工业水处理,2002,22(9):29-31.
- [11] 张志,刘如意,孙光裕,等. 氧化-混凝工艺处理碱性含砷废水的试验研究[J]. 工业水处理,2004,24(11):36-38.
- [12] 李育林. 含砷细菌氧化浸出液氢氧化钙中和脱砷试验研究[J]. 湿法冶金,2006,25(2):100-102.
- [13] 吴兆清,陈燎原,许国强,等. 石灰-铁盐法处理硫酸厂高砷废水的研究与应用[J]. 矿冶,2003,12(1):79-81.
- [14] 陈燎原,曾光明. 含砷废水处理工程实践[J]. 环境工程,2005,23(1):31-32.
- [15] 韩旻,孔来九,杨建武,等. 一种处理高浓度含砷废水的新工艺[J]. 化学世界,2003,(5):231-233.
- [16] 刘剑彤,肖邦定,陈珠金,等. 曝气-混凝一体法去除碱性废水中砷的研究[J]. 中国环境科学,1997,17(2):184-187.
- [17] 郭翠梨,张凤仙,杨新宇. 石灰-聚合硫酸铁法处理含砷废水的试验研究[J]. 工业水处理,2000,20(9):27-29.
- [18] 巫端中. 石灰-铁盐法处理含重金属及砷工业废水[J]. 江西理工大学学报,2006,27(3):58-61.

Chemical Precipitation Methods for Treatment of High-arsenic Concentration Industrial Effluents

XU Gen-fu

(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

Abstract: The experimental investigations and industrial applications on treatment of high-arsenic concentration industrial effluents by chemical precipitation methods are brief introduced. The key process for removal arsenic by chemical precipitation are discussed. The sediment is complex and unstable because of containing arsenic, iron and calcium ion. For adapting to stringent requirement of environmental protection and waste treatment and resource recycling, It suggested that the research on comprehensive treatment process should be taken into account for the vast effluents containing high concentration of arsenic and heavy metals.

Key words: arsenic; industrial effluent; chemical precipitation; treatment

用盐酸从锌铁尖晶石中选择性浸出锌

锌铁尖晶石($ZnFe_2O_4$)是炼钢灰渣的主要成分。Šáka Langová, 等研究了从这种物料中湿法提取锌。 $ZnFe_2O_4$ 和炼钢渣的盐酸浸出在常压、加压和微波加热条件下进行。在 250 下,用盐酸可提取 90%以上的锌,铁留在浸出渣中。合成的锌铁尖晶石中含有 91%的赤铁矿和 9%的铁酸锌。取自开放的床式反射炉的干渣被转化成含 0.18%锌和 0.05%铅的赤铁矿。这种物料可直接循环或用作颜料。用 0.3 mol/L 盐酸溶液可从这种渣中提取 99%以上的锌,但溶液中铁的含量比处理纯铁酸盐的要高,因为这种渣中含有一些磁铁矿和方铁体。

[张丽霞 译自《Hydrometallurgy》2009,95(3/4):179-182]