

含砷高铁废水处理研究现状*

左豪恩, 温建康, 崔兴兰, 武彪, 李旭, 任传裕

(北京有色金属研究总院 生物冶金国家工程实验室, 北京 100088)

摘要:含砷高铁废水为冶炼工业中硫酸化焙烧-水浸后产生的废水,其主要特点是酸性强,含有大量的 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} ,同时含有少量的 As^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} ,系统介绍了处理含砷高铁废水的技术方法、工艺流程及最新研究进展。目前含砷重金属废水的处理方法有中和沉淀法、硫化物沉淀法、离子交换法、铁粉还原法及生物絮凝法等。论文详细比较了这些方法的工艺路线及存在的优缺点,并展望了利用高铁废水制备无机高分子絮凝剂、磁性纳米材料、铁系颜料等产品具有良好的工业应用前景。

关键词:高铁废水;处理方法;无机高分子絮凝剂;纳米材料;铁系颜料

中图分类号:X751.03 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2018)01-0129-04

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.01.023

Research Progress of the Treatment of High Iron Arsenic Wastewater

ZUO Haoen, WEN Jiankang, CUI Xinglan, WU Biao, LI Xu, REN Chuanyu

(National Engineering Laboratory of Biohydrometallurgy, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 10088, China)

Abstract: High iron arsenic wastewater is produced by sulfated roasting - water leaching in the smelting industry. The wastewater is highly acidic and contains massive Fe^{2+} and SO_4^{2-} as well as a spot of As^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} ions. This article systematically introduces the technical methods, process flow and the latest research progress of the treatment for the high iron arsenic wastewater. At present, the treatment methods mainly include neutralization precipitation, sulfide precipitation, ion exchange, iron powder reduction and biological flocculation. The process route as well as the advantages and disadvantages of these methods are compared in detail. Moreover, the industrial applications of the wastewater in the preparation of inorganic polymer flocculants, magnetic nano-materials, iron oxide pigments and other products are introduced.

Key words: high iron wastewater; treatment method; inorganic polymer flocculant; nano-material; iron oxide pigment

含砷高铁废水为冶炼工业中硫酸化焙烧-水浸后产生的废水,废水暴露在空气中, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ,呈红色^[1]。该类废水的主要特点是铁含量较高,一般达30~60 g/L;酸性较强,pH值在1~4之间; SO_4^{2-} 质量浓度每升可达数千毫克;同时含有微

量的 As^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 等,质量浓度每升可达数十毫克^[2]。砷为类金属,毒性极强,在生产过程中大量的砷化物被引入环境,污染水源,同时长期的高浓度砷水暴露(大于10 $\mu\text{g}/\text{L}$)会引起人体各种疾病,如皮肤癌、皮肤角质化、肾癌和肺癌等^[3]。砷在水中

* 收稿日期:2017-12-20

基金项目:国家科技支撑计划课题(2015BAB12B03)

作者简介:左豪恩(1993-),汉,山西平遥人,硕士研究生,研究方向:硫酸烧渣生物脱硫及含砷高铁废水综合回收利用。

通信作者:温建康(1966-),汉,广西陆川人,教授级高工,研究方向:生物湿法冶金理论、技术与工艺。

存在有机态和无机态两种形态,有机态砷包括 MMA(一甲基砷)和 DMA(二甲基砷),无机态砷包括 As^{3+} 和 As^{5+} ,其中无机砷的毒性高于有机砷, As^{3+} 毒性远高于 As^{5+} ,约 50~100 倍。砷的形态主要与水中的 pH 值、Eh、温度、共存离子、有机质的种类、浓度及悬浮颗粒的组成成分和数量等有关^[4]。砷的各种离子随 pH 值变化如图 1 所示^[5]。

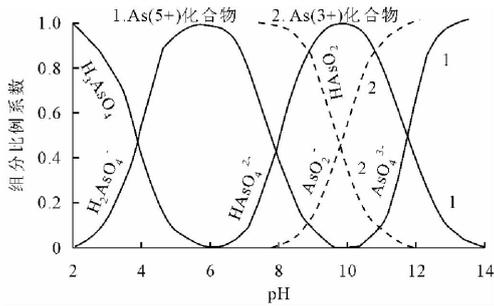


图 1 砷的各种离子随 pH 值的组分变化

Fig. 1 Component Variations of arsenic ions with pH value

含砷高铁废水若不加处理直接排放,会导致水体酸化,对水中的水生动植物的生长造成不良影响,同时 As^{3+} 和重金属离子进入土壤被植物吸收通过食物链影响人体健康^[6]。因此,含砷高铁废水对水、土壤、人体健康都有极大的影响,会严重破坏生态环境,对于处理含砷高铁废水刻不容缓。本文重点对含砷高铁废水的各种处理技术进行详细介绍、对比与评价,从而对今后高铁废水的发展方向提出了展望,为从事利用含砷高铁废水的科研工作者提供参考。

1 含砷高铁废水的处理研究现状

目前,含砷高铁废水的处理方法主要包括中和沉淀法、硫化物沉淀法、离子交换法、吸附法、生物絮凝法等^[7]。各种方法均有各自的特点,中和沉淀法和硫化物沉淀法工业上应用较为广泛,但处理后产生的废渣较多,易产生二次污染;离子交换法不适合处理含多种离子及其浓度过高的废水;生物絮凝法中微生物对周边环境要求较为严格^[8]。

1.1 中和沉淀法

中和沉淀法在工业上应用较为广泛,原理是在废水中添加碱提高 pH 值,使得废水中的砷和重金属离子生成沉淀。由于石灰和石灰石原料来源广、成本低、操作简便、管理方便、工作环境好及处理费

用低等优点,在工业上应用最为广泛。砷与石灰反应生成砷酸钙、亚砷酸钙等沉淀,重金属离子与碱作用生成氢氧化物沉淀,再通过过滤等手段进行固液分离,达到净化废水的目的^[9]。边德军等^[5]利用三段石灰中和—铁盐混凝法处理含砷酸性废水,一段中和调节 pH 到 2.5,主要脱除 SO_4^{2-} ,二段中和调节 pH 值为 10.5,主要去除大部分砷和铁离子,三段中和用石灰乳调节 pH 值到 9.5,加入 $FeSO_4$ 控制铁砷比为 15,此阶段砷去除率 85%~90%。经过三段中和后,废水中砷的脱除率达 98% 以上,水中 SO_4^{2-} 与石灰反应生成 $CaSO_4$,经过脱水可生产性能很好的石膏。

由于废水中 SO_4^{2-} 与石灰会反应生成硫酸钙沉淀,因此在实际操作中加入的石灰量远高于理论计算值。石灰中和沉淀法处理过程简单,价格低廉,中和剂来源广泛,但产生的渣量很大,渣中含水量高,易造成二次污染,所生成的沉淀颗粒较细,一般需要加入铁盐絮凝剂或高分子助凝剂提高处理效果^[10,11]。

1.2 硫化物沉淀法

硫化物沉淀法主要在废水中投加硫化剂,重金属离子、砷与硫化物生成溶解度小的硫化物沉淀,常用的硫化物有 Na_2S 、 H_2S 、 $NaHS$ 等^[12]。硫化物沉淀法简单,高效,产生的沉渣少,含水率较低,沉渣金属品位高,不易反溶产生二次沉淀^[13,14]。杨中超等^[15]研究了硫化物沉淀法对于不同含砷浓度废水的处理效果,研究表明酸度是决定何种硫源的重要因素,酸度较低时可采用 Na_2S 作为硫源,酸度较高时可采用 FeS 作为硫源,且硫化物产生的含砷废渣组成比较单一(主要为 As_2S_3),含砷比例高。

1.3 离子交换法

离子交换法主要集中在重金属废水的去除方面,由于高浓度的 SO_4^{2-} (大于 120 mg/L) 会与 As^{5+} 形成竞争效应导致离子交换失效,因此对于 As^{5+} 的去除效果并不理想,离子交换除砷适合较为洁净、背景离子强度较小的水体^[16]。John^[17]利用纳米水合氧化铁的离子交换纤维处理含 As^{3+} 的废水及再生过程,当 10% 穿透时,柱体积可达 30 000 mL,吸附饱和后可用 20% 的 $NaOH$ 溶液和 2% 的 $NaCl$ 再生,柱体积小于 40 可解吸 98% 的 As^{3+} 。吸附机理为:在 pH 值为 6.5 时,表面基团为 $FeOH$,可有效键合

HAsO_2^{2-} ,当加碱后, $\text{pH} > 9.0$ 时,表面基团是 FeO^- ,从而排斥 AsO_2^- ,使 AsO_2^- 解吸下来。最后再使用溶解了的二氧化碳的水中和这种有机/无机复合纤维,使得 FeO^- 回复到 FeOH 。

1.4 铁粉还原法

铁粉法主要利用铁屑作为废水的还原剂,铁的活性较高可固化废水中的重金属离子,使之以金属形式析出,同时由于 FeAsO_3 及 FeAsO_4 的 K_{sp} 值较小, AsO_3^{3-} 与 AsO_4^{3-} 均可被铁脱除。反应方程式为:



刘志成^[18]利用单质铁粉、单质铁粉与锌粉的混合物处理湘钢酸洗废液,试验结果表明:铁粉还原法对 Cd 、 Cu 、 Ni 的脱除率分别可达 68.33%、88.88%、77.77%,对砷的脱除率可达 100%。铁屑来源十分广泛,可来源于还原铁粉的废渣或机械加工的废铁屑,同时铁屑还原法可以实现以废治废,具有操作方便、效率高、成本低等优点^[18]。

1.5 生物法

生物法是通过生物有机体或其代谢产物与重金属离子之间的相互作用而达到净化废水的目的,其具有处理成本较低、环境友好等特点。生物法主要包括生物絮凝法、生物化学法、生物吸附法、生物沉淀法等。生物体可将砷富集浓缩、氧化及甲基化,由于甲基化后的砷毒性比无机砷低得多,因此水体的微生物对砷富集的过程是砷降解脱毒的过程。目前活性污泥法是应用最广的技术,但其对反应条件要求苛刻,且对于含砷污泥和废渣的处理工艺尚不成熟,具体的技术环节也需进一步完善^[19, 20]。

Busetti, F 等^[21]采用 A/O 工艺处理意大利的 Fusina 的污水处理厂的金属离子及砷,研究表明:As 的质量浓度为 $8.7 \mu\text{g/L}$ 时,As 去除率可达 77%。Jong Tony 等^[22]利用硫酸盐还原菌处理矿山废水,14 d 后 Zn^{2+} 浓度由 50.4 mg/L 下降 1.1 mg/L , Zn^{2+} 脱除率可达 98%。

2 含砷高铁废水处理工艺分析

含砷高铁废水常用的处理方法及技术特点如表 1 所示。

表 1 含砷高铁废水常用的处理方法
Table 1 Treatment technologies of high iron arsenic wastewater

| 工艺技术 | 药剂 | 优点 | 缺点 |
|--------|---|--------------------------|-------------------------|
| 中和沉淀法 | 石灰、石灰石 | 过程简单、价格低廉、中和剂来源广泛、工业应用广泛 | 渣量很大、渣中含水量高、易造成二次污染 |
| 硫化物沉淀法 | 酸度较低 Na_2S 酸度较高 FeS | 简单、高效、产生沉渣少 | 需投加絮凝剂加强沉淀效果 |
| 离子交换法 | — | 对金属废水处理效果较好 | 对砷具有高度选择性和较大吸附容量的单一树脂较少 |
| 铁粉还原法 | 铁粉 | 工艺成熟、流程简单 | 需要添加药剂剂量较大,成本较高,产生污泥较多 |
| 生物絮凝法 | 生物有机体 或代谢产物 | 成本低、环境友好 | 反应条件要求苛刻 |

含砷高铁废水的处理方法工业应用最广泛的为中和沉淀法,其过程简单,价格低廉,且中和剂来源广泛,不足为产生的渣量大,易造成二次污染;硫化物沉淀法可解决中和沉淀法沉渣量大的问题,但其常需投加絮凝剂加强沉淀效果;离子交换法对金属的处理效果较好,对砷的选择性交换研究欠缺;铁粉还原法工艺成熟,流程简单,主要问题是药剂成本高,产生的污泥量大;生物絮凝法成本低,对环境友好,主要问题为其对周围环境要求较为苛刻。

传统中和法渣量大、存在二次污染风险,必须要减量化、无害化,同时环保门槛提高,强化能源消耗、

资源综合利用和节能环保水平要求,废水的资源综合利用成为未来发展的方向和必然选择。部分学者^[23, 24]利用含砷高铁废水净化制备聚合硫酸铁、聚硅酸硫酸铁等无机高分子絮凝剂,也有学者^[1, 25]研究了制备磁性纳米材料、铁系颜料等产品。其中,无机高分子絮凝剂市场需求庞大,利用含砷的酸性废水作为铁源来生产无机高分子絮凝剂,不仅解决了酸性废水对环境、人体的危害问题,同时制备的絮凝剂可用于污水处理及市政废水处理,具有很高的经济意义和环保意义,为含砷高铁废水的综合回收利用提供了一种新的思路。

3 结论与展望

含砷高铁废水处理的方法为中和沉淀法、硫化物沉淀法、离子交换法、铁粉还原法、生物絮凝法,其中工业上应用广泛的仍为中和沉淀法,其成本低、过程简单,主要问题是渣量大,易造成二次污染。随着环保门槛的提高,减量化、无害化成为未来的发展方向,利用含砷高铁废水制备磁性纳米材料、铁系颜料、无机高分子絮凝剂具有较好的工业应用前景。

对含砷高铁废水处理及综合回收利用展望如下:

(1) 研究适用于废水中砷脱除的应用离子交换材料及能够较好的脱除废水中重金属及砷的氧化还原药剂。

(2) 加强含砷高铁废水的综合回收利用研究,制备性能较好的无机高分子絮凝剂、磁性纳米材料、铁系颜料等产品。

(3) 对高铁废水脱杂制备铁系产品的反应机理及工业化应用研究具有很大的工业价值。

参考文献:

- [1] 李雁. 硫铁矿废水制备铁黑颜料的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2010.
- [2] 徐红波. 高浓度重金属废水中铅砷的测定、分离与有价组分的利用[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
- [3] 王文凯. 高砷废水吸附材料吸附性能对比及二氧化钛滤柱系统吸附去除研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016.
- [4] 陈俊祥, 周黎明, 周建梅, 等. 环境水中砷的形态分析方法研究进展[Z]. 海口: 2016.
- [5] 边德军, 任庆凯, 田曦, 等. 有色金属冶炼含砷铁酸性废水处理工艺设计方案[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(5): 151 - 153.
- [6] 彭映林. 酸性矿山废水中 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的分离及处理新工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- [7] 森维, 孙红燕, 彭林, 等. 铅锌冶炼企业含砷废水处理技术的研究进展[J]. 红河学院学报, 2015, 44(2): 31 - 34.
- [8] Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters; a review[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407.
- [9] 武金朋. TBP - N1923 协同萃取脱除铜电解液中砷铋

- 的工艺试验研究[D]. 南昌: 江西理工大学, 2012.
- [10] 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.
- [11] özverdi A E M. Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide. [J]. J. Hazard. Mater, 2006(137): 626 - 632.
- [12] 汤镇远. 含重金属及砷废水处理研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2010.
- [13] 贺迎春, 李绪忠, 周前军. 硫化物沉淀法处理含铜酸性废水的实践[J]. 硫酸工业, 2013(6): 51 - 52.
- [14] Huisman J L S G. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. [J]. Hydrometallurgy, 2006(83): 56 - 58.
- [15] 杨中超, 朱利军, 刘锐平, 等. 强酸性高浓度含砷废水处理方法与经济性评价[J]. 环境工程学报, 2014(6): 2205 - 2210.
- [16] 霍金仙, 郭永, 王志. 含砷(III)水处理技术的回顾及展望[J]. 环境科学与技术, 2009(11): 102 - 107.
- [17] Greenleaf J E, Lin J C, Sengupta A K. Two novel applications of ion exchange fibers: Arsenic removal and chemical-free softening of hard water[J]. Environmental Progress, 2006, 25(4): 300 - 311.
- [18] 刘志成. 钢铁企业酸洗废液资源化利用技术研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2016.
- [19] 孟博, 耿存珍. 微生物法处理含砷废水研究进展[J]. 水处理技术, 2013, 39(11): 5 - 9.
- [20] 曹晓磊, 盛宇星. 生物法处理含硫酸盐重金属废水的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2015(s2): 181 - 185.
- [21] Busetti F, Badoer S, Cuomo M, et al. Occurrence and removal of potentially toxic metals and heavy metals in the wastewater treatment plant of fusina (Venice, Italy) [J]. I&EC Research, 2005, 44(24): 9264 - 9272.
- [22] Jong T, Parry D L. Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs [J]. Water Research, 2003, 37(14): 3379 - 3384.
- [23] 宋静. 新型有机无机絮凝剂的制备及性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2016.
- [24] 何卓, 李雁, 于干, 等. 硫铁矿废水处理污泥制备聚合硫酸铁铝[J]. 环境工程学报, 2012, 6(7): 2437 - 2441.
- [25] 李雁, 徐明仙, 林春绵. 硫铁矿废水制备铁黑颜料的工艺[J]. 化工进展, 2010, 29(1): 168 - 172.

引用格式: 左豪恩, 温建康, 崔兴兰, 等. 含砷高铁废水处理研究现状[J]. 矿产保护与利用, 2018(1): 129 - 132.

ZUO Haoen, WEN Jiankang, CUI Xinglan, et al. Research progress of the treatment of high iron arsenic wastewater [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(1): 129 - 132.