

含砷碱废水的无害化治理

李华伦, 朱昌洛

(中国地质科学院成都矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 针对含砷碱废水, 采用石灰苛化、硫酸溶解、亚硫酸还原、中温煅烧酸不溶渣的工艺, 取得了碱再生、砷产品化及含砷石膏无害化处理的结果, 为含砷碱废水无害化治理提供了一条新的途径。

关键词: 砷; 废水; 治理; 无害化

中图分类号: X751 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2002)04-0012-04

1 前言

砷以毒砂、砷华、雌黄、雄黄等矿物形式共生生于有色金属矿、贵金属矿中。尽管各冶炼厂对精矿含砷量有严格限量要求, 但上世纪 80 年代初我国每年随精矿进入冶炼厂的砷量就已高达 1 万 t 以上^[1]。

黄渣的脱砷^[2], 含砷金精矿的焙烧, 含砷铋矿的冶炼, 都会产出含砷碱废水。随着西部大开发战略的深入实施, 以及人们对生态系统保护意识的日益增强, 含砷碱废水的无害化治理已成为广泛关注的课题。

2 原料及辅料

试验所用含砷碱废水, 来自某厂黄渣常压脱砷工序, 废水中含重金属铜微量、含镍钴痕量, 主要成分为砷酸钠, 其化学成分见表 1。辅料熟石灰产自四川峨眉, 其化学成分见表 2。硫酸为工业级产品, 亚硫酸为试剂级。

表 1 废水化学成分 / g · L⁻¹

Na ₂ O	As ⁵⁺	Ca ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺	Pb ²⁺	S
30.07	23.50	0.017	痕	痕	0.001	0.00	0.00

表 2 熟石灰化学成分 / %

CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
92.69	0.58	4.80	0.07	0.03

3 工艺流程

资料^[3]指出, 含砷碱废水的治理一般采用以下四个方案: (1) 石灰法; (2) 石灰—铁盐法; (3) 硫化法; (4) 软锰矿法。上述方案虽然药剂不同, 但目的只有一个, 使砷以不溶性盐沉淀下来, 通过固液分离, 达到净化废水的目的。显然, 这些方法并未解决砷的最终走向问题, 加上治理费用高昂, 这只能是企业减少砷污染的治标方法。本文推荐使用石灰苛化, 使碱液再生, 循环使用; 砷制成砷霜成品; 砷石膏中温煅烧、砷固化、残渣无害化的工艺技

absorption may be produced when more than 30% inorganic binder was mixed with expanded perlite and calcined at about 740 °C.

Key words: Expanded perlite; Inorganic binder; Flux; Compressive strength; Water absorption; Heat transfer coefficient

术,其工艺流程如图 1 所示。

4 工艺原理

4.1 苛化原理

采用石灰乳加温苛化,使砷以难溶钙盐($K_{SP}=6.8\times10^{-19}$)的形式沉淀下来,从而使碱液再生,供系统循环使用,尽管砷酸镁溶度积也很小($K_{SP}=2.1\times10^{-20}$),但硫酸镁溶于酸性溶液中,将在后序系统中累积,影响砒霜产品质量,所以要求辅料熟石灰中含镁要低于 1%。其反应如下:

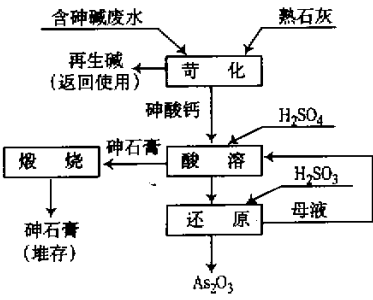
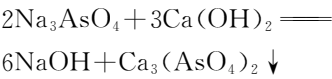
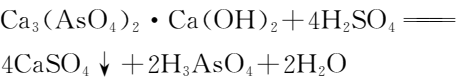


图 1 含砷碱废水无害化治理流程

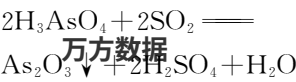
4.2 酸溶原理

苛化沉淀的砷酸钙,因沉淀过程 pH 的不同,其结构式也不一致,通常是碱式盐,在 pH=12 时为 $Ca_3(AsO_4)_2\cdot Ca(OH)_2$ [4]。砷酸是弱酸,其盐与强酸反应,可生成强酸盐和砷酸。



4.3 还原原理

砷酸具氧化性,易被还原为亚砷酸。常温下,亚砷酸酐的溶解度 d^{20} 为 2.0,很低,故可从高浓度还原液中析出 As_2O_3 。显然,砷酸的浓度越高,蒸发浓缩的工作量将越少。



5 试验结果

5.1 苛化反应

经单因素试验(见表 3~6),确定苛化反应最佳条件:石灰用量为理论量的 1.3 倍,反应温度大于 90℃,反应时间 30min,洗涤水量为砷酸钙重量的 20 倍。

表 3 石灰用量对砷沉淀率的影响

石灰用量/g	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
石灰理论量/倍	0.87	1.01	1.16	1.30	1.45
再生碱量/ml	192	162	173	170	143
碱液含 As/g·L ⁻¹	5.48	4.80	0.41	0.08	0.10
As 沉淀率/%	77.50	83.30	98.50	99.70	99.70

表 4 反应温度对砷沉淀率的影响

反应温度/℃	>95	90	80	70	60
碱液量/ml	173	192	186	160	207
碱液含 As/g·L ⁻¹	0.41	0.72	1.53	6.19	10.48
As 沉淀率/%	98.50	97.00	93.90	78.80	53.50

表 5 反应时间对砷沉淀率的影响

反应时间/min	10	20	30	40	50
碱液量/ml	175	165	173	120	190
碱液含 As/g·L ⁻¹	0.78	0.53	0.41	0.36	0.32
As 沉淀率/%	97.00	98.10	98.50	98.60	98.70

表 6 洗涤水量与残碱的关系

洗 涤 水/ml	200	300	400	500	600
砷酸钙/g	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
洗后水含 Na ⁺ /g·L ⁻¹	0.952	0.938	0.866	0.860	0.856
洗后水 pH 值	12.5	12.3	12.1	11.9	11.7
砷酸钙 As/%	19.35	19.66	19.80	20.68	20.34

5.2 酸溶试验

硫酸溶解砷酸钙,除反应生成砷酸外,还生成微溶于水的硫酸钙。新生成的硫酸钙颗粒微细,使溶液呈粘稠乳状,体积膨胀,给操作带来困难。为此,在搅拌浸出前,先经 24h 熟化,使硫酸钙晶体长大。试验结果表明(见表 7~10),液固比对酸溶反应影响小,控制砷浸出率的主要因素是硫酸用量、反应温度

及反应时间。最佳酸溶条件为:反应终点 pH 在 1.0 以内,反应时间 75min,反应温度微沸(>95℃)。

表 7 终点 pH 对砷溶解的影响					
终点 pH	3.0	2.5	1.5	1.0	0.5
As 残留率/%	13.20	7.20	0.50	0.42	0.40
As 溶解率/%	87.42	92.10	95.70	98.30	98.40
As 误差/%	+0.62	-0.70	-3.80	-1.28	-1.2

表 8 反应时间对砷溶解的影响				
反应时间/min	30	45	60	75
溶液量/ml	225	225	240	230
溶液含 As/g·L ⁻¹	50.07	49.68	46.57	53.30
As 溶解率/%	91.40	89.30	93.60	96.90

表 9 反应温度对砷溶解的影响					
反应温度/℃	>95	90	80	70	60
溶液量/ml	185	205	150	225	210
溶液含 As/g·L ⁻¹	26.72	23.84	21.22	15.56	15.93
As 溶解率/%	97.60	91.30	64.20	65.60	63.70

表 10 液固比对砷溶解的影响				
液固比	5	7	9	12
溶液量/ml	550	262	275	270
溶液含 As/g·L ⁻¹	84.42	44.95	48.16	38.16
As 溶解率/%	98.80	94.70	95.90	97.00
石膏含 As/%	0.60	0.59	0.24	0.41

5.3 还原试验

通常,工业用还原剂为气态二氧化硫,工业用还原设备为密闭反应罐或静态混合器。由于试验室内模拟操作不便观察,故用亚硫酸作还原剂。试验结果表明(见表 11),还原剂最佳用量是理论量的 1.3 倍。

5.4 中温煅烧^[5~6]

含砷石膏质细色白,含砷在 0.2%~0.6%之间,经中温煅烧后,获得无害化弃渣。煅烧温度 600~700℃,煅烧时间 1h。烧渣分别用 pH=4、pH=6、pH=8 的蒸馏水溶解,其溶出砷的浓度基本上均在 0.5mg/L 以下,属无害化渣。

表 11 还原剂用量对三氧化二砷析出的影响

还原剂理论量/倍	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4
H ₃ AsO ₄ 液/ml	200	200	200	200	200
H ₃ AsO ₄ 液含 As/g·L ⁻¹	84.42	84.42	74.42	78.22	74.42
析后液/ml	160	160	220	222	210
析后液含 As/g·L ⁻¹	16.31	10.19	13.20	12.50	10.21
三氧化二砷量/g	15.64	17.13	16.00	17.00	16.22
As ₂ O ₃ 纯度/%	98.45	98.37	99.50	99.50	99.50
As ₂ O ₃ 产率/%	69.10	75.60	81.00	82.30	82.10

5.5 产品检查

对产品三氧化二砷进行了检查,并与企业标准比较,其结果见表 12。

指标名称	企业产品标准			试验产品
	特级	甲级	乙级	
As ₂ O ₃ /%	≥99.0	≥98.0	≥95.0	99.5
水份/%	≤0.3	≤0.5	≤1.0	0.3
白 度	≥70	≥60	≥50	70
细度/目	60	60	40	未测

由表 12 数据说明,治理含砷废水所获产品 As₂O₃ 含量、水份及白度等都符合企业特级产品标准的技术要求,且优级品产率高。湿法制取的三氧化二砷产品不仅价格比火法三氧化二砷高,而且远销新西兰、日本等国^[7]。

6 结 语

对含砷碱废水采用苛化—酸溶—还原工艺,可获得 As₂O₃ 产品,砷回收率达 94.08%,含砷石膏已无害化处理,碱几乎完全再生,可供循环使用,该工艺达到了无害化治理的目的。

含砷碱废水及含砷中间物料均在水溶液状态下参与反应,是典型的湿法工艺,具火法不可比拟的优越性^[8]。

参考文献:

1 黄孔宣. 关于回收三氧化二砷的建议[J]. 有色金属(冶炼部分),1981(2).
2 朱昌洛,寇建军. 砷冰铜常压脱砷新工艺[J]. 有

超分散剂分子结构设计的研究

张清岑,刘小鹤,黄苏萍

(中南大学无机材料研究所,湖南 长沙 410083)

摘要:在对超分散剂的分子结构、链段种类和分子量等结构参数进行了合理分析的基础上,结合高分子有机化学、固体表面化学、胶体化学等多学科知识,总结出一套进行超分散剂分子结构设计的原则与方法。结果表明,A-B 嵌段型超分散剂是一种最有效的超分散剂,在选择超分散剂的 A 段时应根据纳米微粒的表面特征来进行选择,且 A 段的结构单元长度应与纳米微粒的晶格大小接近,超分散剂的 B 段要有较好的柔性和足够的分子量以在纳米微粒的表面形成足够厚的吸附层。

关键词:超分散剂;分子结构设计;纳米微粒

中图分类号:314.255 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2002)04-0015-05

纳米微粒在生产或应用过程中均不可避免地会遇到分散的问题,而分散效果的好坏

又直接影响产品的最终性能,所以,解决纳米微粒的分散问题已成为提高纳米材料的品质

色金属(冶炼部分),2002(1).

3 《环保工作者实用手册》编写组. 环保工作者实用手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1988.

4 天津化工学院等编. 无机盐工业手册[M]. 北京:化学工业出版社,1979.

5 柏宏明. 砷烟尘脱砷及砷无害化处理试验研究[J]. 云南冶金,1999(6).

6 王文绍. 工业砷酸钙的中温固化研究[J]. 有色金属(冶炼部分),1981(3).

7 欧阳辉. 贵溪冶炼厂亚砷酸工艺综述[J]. 有色金属(冶炼部分),1999(4).

8 寇建军,朱昌洛. As_2O_3 湿法提取工艺进展[J]. 矿产综合利用. 2002(1).

Innocuous Management of Arsenic-containing Alkaline Wastewater

LI Hua-lun, ZHU Chang-luo

(Chengdu Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: A technology which is composed of the cansticization with lime, Solution with sulfuric acid, reduction with sulfurous acid and medial-temperature calcination for acid non-soluble sludge is proposed for treatment of arsenic-containing alkaline wastewater. The results show that the alkaline recycling, producing arsenic products and innocuous management of arsenic-cotaining gypsum could be attained. It provides a new approach for innocuous management of arsenic-containing alkaline wastewater.

Key words: Arsenic; Wastewater; Management; Innocuousness

收稿日期:2002-11-26

作者简介:张清岑(1945—),男,中南大学无机非金属材料研究所所长,教授,主要从事无机非金属材料及矿产深加工方面的教学和研究工作。