

石灰-铁盐法除砷工艺及其在工业含砷酸性废水处理中的应用

马永明, 郭红兵

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘 要] 石灰-铁盐法常用于含砷酸性废水的处理, 具有投加药剂种类少、沉淀效率高、废水排放稳定达标、运行费用低、操作方便等优点, 本文对该方法的反应机理和影响因素进行了阐述, 并对工艺进行了总结。反应液 pH 值设定为 7~8 时, Fe^{2+} 氧化反应效率高, 除砷效果最佳; 反应液 Fe/As 物质的量比一般为 5~10, 有利于砷酸铁的形成, 同时可促进絮凝过程; 采用沉渣部分回流法可以为反应过程起到晶核作用, 不但能提高中和渣的沉降速度, 还能节省药剂、减小中和渣体积。工程实践表明该方法可高效处理铜冶炼厂产生的含砷酸性废水, Cu、Pb、Zn 以及 As 的去除率均可稳定达到 99% 以上, 而且中和渣中 As 以五价砷酸盐存在, 其毒性浸出浓度小于 5 mg/L, 可安全堆存于渣库内。

[关键词] 含砷酸性废水; 石灰-铁盐法; 除砷; 中和渣; pH 值; Fe/As

[中图分类号] X758

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2022)03-0101-04

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.03.016

砷(As)及化合物均为剧毒性原生质毒物, 对人体和环境危害性较大, 国家污水综合排放标准规定其为 I 类污染物, 最高允许排放质量浓度为 0.5 mg/L^[1,2]。有色冶炼企业中常见的铜、铅、锌、锡的硫化精矿中多伴生有砷元素物质, 经冶炼烧结, 矿物中大部分硫、砷被氧化, 且砷大部分以 As_2O_3 形式挥发后进入烟气, 烟气依次经除尘-净化-转化-吸收等作业工序后制备为成品硫酸, 其中净化作业工序 As_2O_3 经水洗进入废水外排, 即常见的含砷酸性废水。废水中砷主要以 As^{3+} 和 As^{5+} 为赋存形态, 且 As^{3+} 的毒性比 As^{5+} 更大^[1], 处理达标排放难度更高, 该类废水具有典型的广泛传播性和高治理成本等污染特点, 且易造成不可逆的危害。

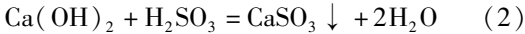
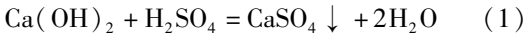
含砷酸性废水的处理方法主要包括化学法、物化法和生物法^[1]。化学沉淀法是目前工程运行中最广泛、效果最佳的应用技术, 分为石灰中和法、硫化沉淀法和石灰-铁盐法。石灰中和法除砷效果差, 难将废水净化到符合排放标准; 硫化沉淀法对废水中 As^{5+} 的去除率高, 但对 AsO_3^{3-} 处理效果一般, 存在药剂处理成本

高、出水残流量大的问题。工程应用研究表明, 石灰-铁盐法工艺简单、便于实施, 而且石灰和硫酸亚铁价格低廉, 成本优势明显, 在处理含砷工业废水方面具有投加药剂种类少、沉淀效率高、废水排放稳定达标、运行费用低、操作方便等优点。

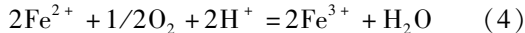
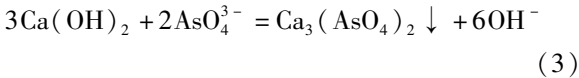
1 石灰-铁盐法机理

石灰-铁盐法是向废水中投加石灰和铁盐使污水中的砷离子生成难溶物质并与水分离的一种污水处理方式。此方法结合了石灰中和沉淀和铁盐氧化共沉淀 2 种沉淀方式。其脱砷机理是先用石灰调整废水 pH 值, 再通过充分曝气发生氧化反应, 将大部分 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 废水中大部分的 As^{3+} 转变成 As^{5+} , 生成具有较小溶解度的砷酸铁、砷酸亚铁渣沉淀^[3-5]。具体反应机理如式(1)~(7)所示。

中和反应



主要脱砷反应



[收稿日期] 2022-03-28 [修订日期] 2022-05-06

[录用日期] 2022-05-11 [出版日期] 2022-06-28

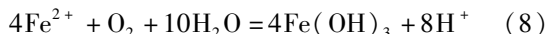
[作者简介] 马永明(1983—), 男, 高级工程师, 硕士, 研究方向为工业给排水设计。

[引用格式] 马永明, 郭红兵. 石灰-铁盐法除砷工艺及其在工业含砷酸性废水处理中的应用[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(3):101-104.

2 石灰-铁盐法除砷工艺的影响因素

2.1 pH 值

工程实际运行过程中,石灰乳的投加不均会造成 pH 值的波动,对除砷效果影响较大。在不同 pH 值条件下,砷沉淀的物质形态不同。实践证明一级中和液出水 pH 值小于 6 时,氧化反应效果较差;当 pH 值设定为 7~8 时,氧化反应效率高。分析氧化反应过程机理, Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 后, Fe^{3+} 可水解产生 H^+ ,反应式见式(8)。



式(8)表明 1 mol Fe^{2+} 可水解产生 2 mol H^+ ,因此一定程度上提高废水 pH 值对氧化反应的进行具有正向促进作用。有研究结果表明,当 $\text{pH} \geq 6$ 时, pH 值每升高 1, Fe^{2+} 氧化反应速度增大 100 倍^[5-6]。根据工程调试阶段相关数据分析可获得废水在不同 pH 值下与砷去除率的关系曲线,如图 1 所示。

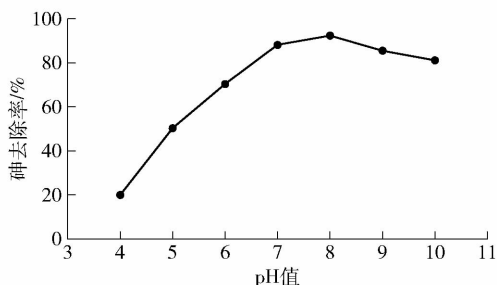


图 1 废水 pH 值与砷去除效果的关系

Fig. 1 Relation of arsenic removal efficiency with the pH value of wastewater

实践表明随着 pH 值的升高,絮体增多且颗粒增大,在 $\text{pH} = 7 \sim 8$ 时,除砷效果最佳。

砷渣 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 具有 2 种化学结构式,当 pH 值较低($\text{pH} = 3 \sim 7$)时,沉淀物以 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 形式存在,当 pH 值较高($\text{pH} > 7$)时,沉淀物以 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ 形式存在。单纯采用石灰法除砷,处理后出水中残留 As 浓度为 0.7~1.4 mg/L,不能达到国家排放标准 0.5 mg/L^[1]。

对石灰-铁盐法处理废水后产生的渣进行分析发现, AsO_4^{3-} 与 Fe^{3+} 反应会生成碱式砷酸铁,该物质十分稳定且在水中溶解度较低,As 的去除率得到进一步提高。

2.2 Fe/As 物质的量比

实际工程中,采用硫酸亚铁除砷时,除砷效率的高低与废水中 Fe/As 比直接相关。在一定范围内, Fe/As 物质的量比升高,砷酸铁沉淀物的稳定性也逐渐增加。铁盐投加量增大,不仅有利于砷酸铁的形成,同时

也可促进絮凝过程中形成更大的颗粒沉淀,使得其对砷的吸附性能不断增强,进而使沉淀物的砷浸出浓度不断降低。但 Fe/As 物质的量比过大时,会引起沉淀污泥膨胀,加重后续澄清、过滤操作的负担,造成污泥脱水困难;同时,由于硫酸亚铁是强酸弱碱盐,水解呈酸性,当 Fe/As 物质的量比过大时,增加了硫酸亚铁的费用,也相应增加了石灰乳的消耗,经济上不合算。表 1 为 Fe/As 物质的量比与出水砷含量的关系。

表 1 Fe/As 物质的量比与出水砷含量的关系

Tab. 1 Relationship between Arsenic content and Fe/As molar ratio in discharge water

Fe/As 物质的量比	>4	>10	>20	>50
出水 As 含量/(mg·L ⁻¹)	<1.0	<0.5	<0.1	<0.01

当溶液中 $c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{AsO}_4^{3-}) > K_{\text{sp}}(\text{FeAsO}_4)$ 时, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体与砷酸钙沉淀物反应,部分转化为稳定性更强、溶解度更小、浸出率更低的 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 物质。实际工程中, Fe/As 物质的量比一般以 5~10 为宜^[7-9]。

2.3 沉渣部分回流法

工程运行中,为了进一步减少渣量的产生,常采用沉渣部分回流法,返回的中和渣可起到晶核作用,为反应过程中新产生的物质提供生长附着点,随着晶种逐渐长大,能提高中和渣的沉降速度。

该工程实践中,回流比常取 2~3,可节省药剂用量 10%~20%,还能减小中和渣体积,改善渣的脱水性能。

3 工程实践应用案例分析

实际工程应用中,铜冶炼厂废水中砷主要来源于烟气净化过程中产生的污酸,存在酸度大、含砷量高的特点,污酸预除砷能够有效降低后续危废产生量,工程中常采用预除砷+石灰-铁盐法组合工艺。

3.1 污酸预除砷

铜冶炼是我国重要的基础原材料产业,2020 年中国精炼铜产量 1 002.5 万 t, 占比全球产量的 42%。与此同时,铜冶炼企业也是典型的重金属污染企业,铜精矿成分复杂,伴生有害杂质砷,冶炼过程中砷随着烟气进入硫酸系统,硫酸净化过程中高温烟气采用稀酸洗涤,控制 As_2O_3 不析出,避免影响设备换热系数和管道堵塞,因此净化系统需外排 1%~10% 的含砷稀酸。

基于污酸中砷浓度的高低,对已投产运行的 3 个铜冶炼厂的污酸污水进行综合对比分析。在含砷污酸处理方法的选择上,砷含量的高低起到决定性作

用。3 个冶炼厂污酸中砷浓度分别为 8 560 mg/L、3 786 mg/L 和 800 mg/L, A 铜冶炼厂和 B 铜冶炼厂的污酸含砷浓度高于 1 000 mg/L, 优选硫化除砷工艺除砷; C 铜冶炼厂污酸量少且含砷浓度小于 1 000 mg/L, 采用低成本石灰中和法除砷。3 个铜冶炼厂的污酸污水经预除砷处理后, 出水含砷浓度均

大幅降低, 因为砷硫化物的溶度积小于氢氧化物的溶度积, 所以硫化法的处理效果优于石灰法, 砷的脱除率可达 99% 以上, 可有效减轻后续工段的除砷压力, 且相同砷浓度下硫化法渣量相对较低, 更有利于砷的回收用作砷矿资源。3 个铜冶炼企业污酸预除砷效果对比情况如表 2 所示。

表 2 污酸量及砷处理效果对比

Tab. 2 Comparison of sewage acid amount and arsenic treatment effect

铜冶炼企业	污酸量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	硫酸浓度/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	处理前砷含量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	处理后砷含量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	去除率/%	除砷工艺
A 铜冶炼厂	1 150	42	8 560	85.3	99	硫化法 + 石灰中和
B 铜冶炼厂	240	16	3 786	37.1	99	硫化法
C 铜冶炼厂	300	32	800	262.5	67	石灰中和法

污酸经硫化中和沉淀后去除大部分砷, 但中和液仍含有超标的砷, 需进一步除砷才能达到国标标准。经过预处理除砷后的污酸后液输送至酸性废水处理工序。

3.2 含砷酸性废水处理工序

铜冶炼厂酸性废水主要来源于污酸后液, 也包括部分电除雾排水和硫酸区地面初期雨水, 因含有重金属等物质, 需经调节池混匀后统一送至酸性废水处理站处理。3 个铜冶炼厂均采用石灰-铁盐法处理含砷酸性废水, 不同之处在于根据进水中砷浓度高低选用一级还是二级石灰铁盐法(即一级石灰-铁盐法的两次加强除砷操作运行)。

生石灰用于中和并调节 pH 值, 实现沉淀重金属物质; 铁盐中的铁与砷生成比砷酸钙和氢氧化铁更稳定的砷酸铁, 同时利用铁表面的双配位基对砷有较强的吸附能力, 氢氧化铁作为载体与砷酸铁共同沉淀, 进一步降低重金属离子浓度。反应后液进入浓密机, 上清液进一步深度处理或直接回用, 污泥经压滤处理后送至危废渣场处置。石灰-铁盐法简要工艺流程如图 2 所示。在不同工程上可根据不同的水质水量情况进行调整设计。

废水中的砷主要以不稳定态 As^{3+} 为主, 较 As^{5+} 难脱除。工程中为了提高渣中砷的稳定性, 对废水中的 As^{3+} 进行氧化处理, 常用氧化剂有双氧水、漂白粉、次氯酸钠和高锰酸钾等, 因 Cl^- 对金属设备具有腐蚀性, 不宜采用含氯氧化剂。工程中也常用空气中氧作氧化剂, 向废水中鼓入空气氧化的同时还能起到搅拌的作用, 废水中溶氧量与 Fe^{2+} 的氧化速率成正比关系, 实际工程应用中废水中氧的溶解度有限, 因此常参考公式 $[\text{O}_2] = 0.14\alpha[\text{Fe}^{2+}]$ 鼓入空气, α 为过氧系数, 常取 2~5。

A 铜冶炼厂与 C 铜冶炼厂含砷酸性废水中的砷离子浓度大于 40 mg/L, 设计采用二段石灰-铁盐法工艺, 进水浓度分别为 85.3 mg/L 和 262.5 mg/L, 出水分别为 0.32 mg/L 和 0.46 mg/L; B 铜冶炼厂酸性废水中的砷离子浓度为 37.1 mg/L, 设计采用一段石灰-铁盐法工艺, 出水浓度 0.43 mg/L, 均稳定达到国家排放标准要求($<0.5 \text{ mg/L}$)。3 个冶炼厂处理后的出水主要回用于渣缓冷和渣选矿等循环水系统的补充用水。3 个冶炼厂的石灰-铁盐法处理含砷酸性废水效果对比情况见表 3。

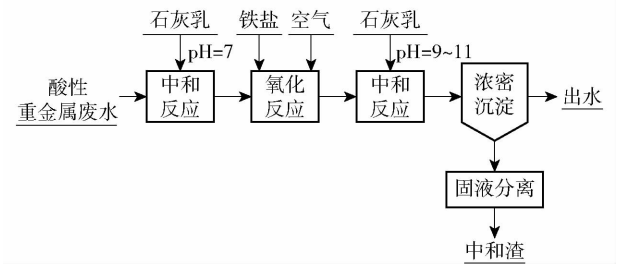


图 2 石灰-铁盐法简要工艺流程
Fig. 2 Block diagram of process flow of lime-iron salt method

表 3 石灰铁盐法处理效果对比情况

Tab. 3 Comparison of treatment effects of lime and iron salt method

铜冶炼厂	进水 As/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	出水 As/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	达标情况	除砷工艺
A 铜冶炼厂	85.3	0.32	$<0.5 \text{ mg/L}$	二段石灰-铁盐法
B 铜冶炼厂	37.1	0.43	满足处理	一段石灰-铁盐
C 铜冶炼厂	262.5	0.46	标准要求	二段石灰-铁盐法

4 结论与展望

工程实践表明石灰-铁盐法工艺可高效处理铜冶炼厂产生的含砷酸性废水, Cu、Pb、Zn 以及 As 的

去除率均可稳定达到 99% 以上,而且系统长期高效稳定运行,中和渣中 As 以五价砷酸盐存在,其毒性浸出浓度小于 5 mg/L,可安全堆存于渣库内。

建议今后的工程实践可针对以下方面进一步开展工作。

1) 精简优化工艺流程,提高废水反应速率,减少处理设备,降低废水处理投资及运行成本,提高污泥脱水效果,实现硫化渣、石膏渣的资源化利用。

2) 践行绿色环保的理念,不局限于废水中污染物的形式变化,用资源化的理念和先进技术工艺,把污染物变废为宝,达到环境治理和污染减排的目的。

3) 已建工程节能降耗措施:提高检测仪表及控制系统的联动效率,精准加药,实时控制;将污酸中和段产生的 CO_2 回用于出水深度处理工序,用来降低废水硬度,提高出水利用率。

[参考文献]

- [1] 陶青英. 含砷废水的石灰沉淀法处理及溶液化学研究[D]. 武汉: 武汉科技大学学位论文, 2011.
TAO Qingying. Study on the technic of arsenic removal by lime precipitation and the mechanism of the solution chemistry [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2011.
- [2] 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.
ZHAO Jinyan, WANG Jinsheng, ZHENG Ji. Treatment and disposal technologies of arsenic water and residue[J]. Journal of Beijing Normal University(Natural Science), 2012, 48(3): 287-291.

- [3] RUHLAND A, JEKEL M. Concept for an integrated evaluation of arsenic removal technologies; demonstrated in a case study[J]. Water Science and Technology: Water supply, 2002, 2(2): 267-274.
- [4] 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.
BIAN Dejun, REN Qingkai, TIAN Xi, et al. Process design scheme of treatment of non-ferrous metal smelting acid wastewater containing arsenic and iron[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(5): 151-153.
- [5] CUI Jie, DU Yaguang, XIAO Hongxia, et al. A new process of continuous three-stage co-precipitation of arsenic with ferrous iron and lime[J]. Hydrometallurgy, 2014, 146: 169-174.
- [6] RIVEROS P A, DUTRIZAC J E, SPENCER P. Arsenic disposal practices in the metallurgical industry[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2001, 40(4): 395-420.
- [7] 高小娟, 王瑶, 汪启年, 等. 含砷废水处理研究进展[J]. 工业水处理, 2012, 32(2): 10-15.
GAO Xiaojuan, WANG Fan, WANG Qinian. Advances in the research on arsenic-bearing wastewater treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(2): 10-15.
- [8] 朱义年, 张学洪, 解庆林, 等. 砷酸盐的溶解度及其稳定性随 pH 值的变化[J]. 环境化学, 2003(5): 478-484.
ZHU Yinian, ZHANG Xuehong, XIE Qinglin, et al. Dependence of arsenate solubility and stability on pH value[J]. Environmental Chemistry, 2003(5): 478-484.
- [9] MARCO S, LUCAS J, BEHRAN H J, et al. Treatment of high strength olive mill wastewater by Fenton reagent and aerobic biological process[J]. Journal of Environmental Science and Health, 2013, 48(8): 954-962.

Technology of arsenic removal with lime-iron salt process and its application in treatment of industrial arsenic-bearing acidic wastewater

MA Yong-ming, GUO Hong-bing

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: The lime-iron salt process is usually used in the treatment of arsenic-bearing acidic wastewater, and it has the advantages of fewer kinds of reagent to be added, high precipitation efficiency, stable and qualified discharge of wastewater, low running cost, easy operation, etc. In this paper, the reaction mechanism and influence factors of this process are elaborated and summary is made for this process. When the pH value of the reaction liquid is set as 7-8, the oxidizing reaction of Fe^{2+} is high with the best arsenic removal effect; the molar ratio of Fe/As of the reaction liquid is generally 5-10, which is conducive to iron arsenate formation and accelerates flocculation; the partial sediment returning method adopted can play a role of crystal nucleus for the reaction process; in this way, not only the precipitation velocity of the neutralized residue can be raised, but also the reagents can be saved with the volume of neutralized residue reduced. The engineering practice shows that this process can efficiently treat the arsenic-bearing acidic wastewater from copper smelter, the efficiency for removing Cu, Pb, Zn and As can be stably up to 99% or more. In addition, the As in the neutralized residue is in form of pentavalent arsenate and the concentration of toxic leaching is less than 5 mg/L, which can be safely stored in residue pond.

Key words: arsenic-bearing acidic wastewater; lime-iron salt process; arsenic removal; neutralized residue; pH value; Fe/As