

# 氧化-混凝工艺处理碱性含砷废水的试验研究

张志<sup>1</sup>, 刘如意<sup>2</sup>, 孙水裕<sup>2</sup>, 翟平<sup>2</sup>

(1. 广东建设职业技术学院机电工程系, 广东 广州 510450;

2. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510090)

[摘要] 研究了用氧化与混凝组合工艺处理某锑冶炼厂排放的碱性含砷废水。研究表明, 聚合硫酸铁较三氯化铁、硫酸亚铁对原水中砷的去除效果好; 用氧化与混凝组合工艺较单纯用混凝工艺对砷的去除率高; 双氧水、次氯酸钠这两种氧化剂中采用次氯酸钠氧化对原水中砷的去除效果及处理成本最佳。

[关键词] 砷; 混凝; 氧化

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2004)11-0036-03

## Experimental study on using oxidation-coagulation process to treat the alkaline arsenic-containing wastewater

Zhang Zhi<sup>1</sup>, Liu Ruyi<sup>2</sup>, Sun Shuiyu<sup>2</sup>, Zhai Ping<sup>2</sup>

(1. Dept. of Machinery and Electricity Engineering, Guangdong Construction Vocational Technology Institute, Guangzhou 510450, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

**Abstract:** In this study, oxidation-coagulation process is used for treating alkaline arsenic-containing wastewater in an antimony smelter. The result shows that the PFS has the highest arsenic removal efficiency than  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{FeSO}_4$ , oxidation-coagulation process have higher arsenic removal rate than coagulation process. As an oxidizer, the removal efficiency and treatment cost of  $\text{NaClO}$  are better than  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Key words:** arsenic; coagulation; oxidation

广西某锑冶炼厂在锑精炼工艺过程中为控制锑产品中杂质砷的含量, 采用纯碱造渣的方法将砷转入碱渣中。碱渣中主要含有砷酸盐、锑酸盐及碳酸钠等物质<sup>[1]</sup>。该厂现采用水浸的方法使碱渣中的砷进入浸出液, 再向浸出液中投加石灰进行净化处理, 使砷以砷酸钙的形式沉淀下来, 以达到降低浸出液砷浓度的目的。由于石灰法除砷率低, 且形成的砷酸钙污泥在水中溶解度大, 在实际应用中存在出水碱性强、砷含量仍很高及易造成二次污染等问题。如何有效地处理这种浸出液废水已成为该厂亟待解决的难题。我们受该厂的委托, 对该浸出液废水的处理方法进行了试验研究, 以使处理后的废水能达标排放。试验结果表明, 采用氧化-混凝工艺不仅使处理后的出水砷浓度达到排放标准, 而且整套工艺具有操作简单、运行费用较低等优点。

### 1 试验原水、试剂、仪器及检测方法

#### 1.1 试验原水

试验原水为该厂所排放的浸出液废水, 原水

pH 约为 12.5, 砷质量浓度为 198.4 mg/L。

#### 1.2 试验仪器

pHS-3 型 pH 计, 恒温水浴转子搅拌器, 日立 Z-800 偏光塞曼原子吸收分光光度计。

#### 1.3 试验试剂

三氯化铁、硫酸亚铁、聚合硫酸铁(PFS)、双氧水(30%)、次氯酸钠(13%活性氯)、氢氧化钠(10%)、硫酸(1:5)。

#### 1.4 检测方法

在试验中, pH 用 pH 计测定, 砷浓度用原子吸收分光光度计测定。

### 2 混凝试验

#### 2.1 试验方法

选用硫酸亚铁、三氯化铁、聚合硫酸铁作为混凝剂, 分别对原水进行混凝试验。硫酸亚铁、三氯化铁、聚合硫酸铁三种混凝剂的投加量控制在  $n(\text{Fe}):n(\text{As})=3:1$ , 用硫酸调节 pH, 加入混凝剂后快速搅拌 1 min, 慢速搅拌 5 min, 静置 20 min 后取上清液测定砷浓度。

2.2 试验结果与讨论

硫酸亚铁、三氯化铁、聚合硫酸铁在不同反应 pH 下对原水砷的去除率见表 1。

表 1 三种混凝剂在不同反应 pH 下对砷的去除率

FeSO <sub>4</sub>		FeCl <sub>3</sub>		PFS	
pH	砷去除率/%	pH	砷去除率/%	pH	砷去除率/%
2.5	32.1	2.4	46.3	2.1	42.1
3.4	43.3	3.6	62.4	3.7	49.6
4.4	45.0	4.7	70.4	4.2	53.6
5.6	49.6	5.9	69.9	5.1	64.7
6.2	48.4	6.7	60.1	6.4	75.4
7.1	45.4	7.7	36.2	7.5	76.3
8.3	30.1	8.3	30.4	8.6	76.7
9.6	17.3	10.0	30.1	9.7	65.1
11.7	11.4	11.7	20.4	11.3	33.4

由表 1 可知,硫酸亚铁和三氯化铁最佳反应 pH 约为 5~6,聚合硫酸铁最佳反应 pH 约为 6.5~9。在最佳反应 pH 条件下,聚合硫酸铁对砷的去除率可达到 75% 以上,而硫酸亚铁及三氯化铁分别为 50%、70% 左右。硫酸亚铁对水中砷去除率低,主要是由于亚铁对水中的亚砷酸根(AsO<sub>2</sub><sup>-</sup>)的去除效率低的原因<sup>[2]</sup>。而聚合硫酸铁较三氯化铁对砷去除率高,主要是因为聚合硫酸铁的铁离子在使用之前已发生水解、聚合,本身已含有多种羟基络合物,这样就使得聚合硫酸铁较三氯化铁对水中砷离子具有更好的吸附去除效果<sup>[3]</sup>。

由上述混凝试验结果还可以看出,尽管所选用的各种混凝剂对原水有一定的处理效果,但处理后水中砷浓度还远远没有达到国家污水综合排放标准(GB 8978—1996)的要求(砷质量浓度≤0.5 mg/L)。为此,我们拟在混凝反应前增加化学氧化处理技术。

3 氧化-混凝试验

据报导,虽然砷酸根离子和亚砷酸根离子都能被水合氢氧化铁吸附共沉淀,但由于亚砷酸盐离子表面所带的负电荷较砷酸盐离子表面所带的负电荷少,所以亚砷酸离子较砷酸离子难于被水合氢氧化铁所吸附,这也说明了铁盐对三价砷的处理效果较差<sup>[4]</sup>。为了提高铁盐对砷的处理效果,在混凝之前用适宜的氧化方式将水中的三价砷氧化为五价砷是十分必要的。

3.1 试验方法

采用双氧水、次氯酸钠这两种氧化剂氧化水中

的三价砷,然后用聚合硫酸铁作为混凝剂,控制 pH 在 6.5~9 范围内进行混凝试验,混凝试验操作不变,通过改变氧化反应的 pH 及氧化剂用量确定出这两种氧化剂各自最佳的工艺条件。

3.2 试验结果与讨论

3.2.1 氧化反应 pH 对砷去除效果的影响

双氧水氧化试验条件:双氧水投加质量浓度为 800 mg/L,反应 15 min。次氯酸钠氧化试验条件:次氯酸钠投加质量浓度为 1 200 mg/L,反应 25 min。试验结果见表 2。

表 2 氧化反应 pH 对砷处理效果的影响

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		NaClO	
pH	出水砷质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	pH	出水砷质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )
9.7	15.1	11.0	14.1
8.6	3.5	10.4	1.7
7.3	0.5	9.7	0.7
5.4	0.6	8.7	0.6
4.4	0.4	8.0	0.6
3.7	0.4	7.1	0.8
2.6	0.4	6.2	1.2

由表 2 看出,双氧水在 pH 小于 7 时,对原水中砷的去除率高,次氯酸钠在 pH 7~10 时,对砷去除效果好。

3.2.2 氧化剂投加量对砷去除效果的影响

双氧水氧化试验条件:pH 控制在 7 左右,反应 15 min。次氯酸钠氧化试验条件:pH 控制在 9 左右,反应 25 min。试验结果见表 3。

表 3 氧化剂投加量对砷处理效果的影响 mg/L

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		NaClO	
投加质量浓度	出水砷质量浓度	投加质量浓度	出水砷质量浓度
600	3.4	800	13.6
700	0.7	1 000	1.1
800	0.5	1 200	0.8
900	0.5	1 400	0.5
1 000	0.3	1 800	0.4

3.2.3 最佳氧化方式的确定

由双氧水、次氯酸钠氧化试验结果可知,在固定混凝工艺条件不变的情况下,双氧水氧化最佳工艺条件为:氧化反应 pH<7,双氧水投加质量浓度为 800 mg/L。次氯酸钠氧化最佳工艺条件:氧化反应 pH 为 7~10,次氯酸钠投加质量浓度为 1 400 mg/L。双氧水与次氯酸钠在最佳条件下都能使出水中的砷

浓度达到排放要求,但由于双氧水氧化试验需先将pH调至7以下,而原水的pH为12以上,这需要消耗大量的酸来调节原水的pH。而用次氯酸钠只需将原水pH调至10以下,这就大大节省了酸的用量。从氧化剂用量上看,虽然次氯酸钠的用量约为双氧水的2倍,但双氧水的市场价格为次氯酸钠的2倍多,这样用次氯酸钠反而比用双氧水经济。通过以上

分析得出,在保证出水砷浓度达标的前提下,采用次氯酸钠作为氧化剂是较为理想的。

4 氧化后续混凝工艺的确定

4.1 一级混凝试验

用次氯酸钠作为氧化剂,聚合硫酸铁作为混凝剂,在最佳氧化条件下,改变混凝剂用量进行氧化-混凝试验,试验结果如表4所示。

表4 聚合硫酸铁投加量试验结果 mg/L

项 目	数 据						
聚合硫酸铁质量浓度	800	1 000	1 200	1 600	2 000	2 300	2 700
出水砷质量浓度	27.9	13.7	7.8	3.3	1.1	0.6	0.4

由表4可以看出,聚合硫酸铁投加质量浓度为2 300~2 700 mg/L时,出水砷已基本达到国家排放标准,但出水砷质量浓度在聚合硫酸铁投加质量浓度为2 300 mg/L时只比投加1 600 mg/L时减少了2.7 mg/L,这不仅消耗了大量的聚合硫酸铁,同时也增大了产生的污泥量,提高了后续污泥处理成本。因此为降低处理成本,原水在氧化后可采用二级混凝工艺。

4.2 二级混凝试验

在一级混凝时聚合硫酸铁投加质量浓度控制在1 200 mg/L,此时出水砷质量浓度约为7.8 mg/L,pH下降为8.4左右。在二级混凝处理中,不再调节一级混凝出水的pH,聚合硫酸铁投加量与出水砷浓度关系见表5。

表5 二级混凝聚合硫酸铁投加量试验结果 mg/L

项 目	数 据					
聚合硫酸铁质量浓度	100	150	200	250	300	400
出水砷质量浓度	3.2	1.6	1.1	0.7	0.4	0.4

由表5可知,在二级混凝处理中,出水砷质量浓度随着聚合硫酸铁用量的增加而下降,当聚合硫酸铁用量为300 mg/L,出水砷质量浓度已达到排放标准。

5 结论

(1)用聚合硫酸铁作为混凝剂对原水中砷的去除效果较三氯化铁、硫酸亚铁好。

(2)铁盐对原水中三价砷去除率不及五价砷高,应先将原水中三价砷氧化为五价砷以后再进行混凝,这比单纯用混凝工艺处理效果好。

(3)用次氯酸钠作为氧化剂氧化原水较双氧水经济。

(4)氧化-混凝工艺流程见图1。

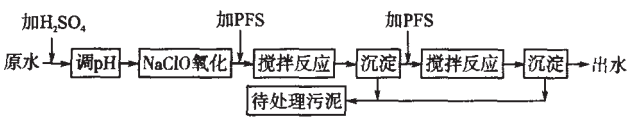


图1 氧化-混凝处理废水工艺流程

处理原水最佳氧化条件:氧化反应的pH 9~10,次氯酸钠投加质量浓度为1 400 mg/L。一级混凝条件:聚合硫酸铁质量浓度为1 200 mg/L。二级混凝条件:聚合硫酸铁质量浓度为300 mg/L。

[参考文献]

[1]赵天从.锑[M].北京:冶金工业出版社,1987. 297-298  
[2]陆柱,等.水处理药剂[M].北京:化学工业出版社,2002. 37-39  
[3]赵荒.铁盐处理含砷废水简述[J].甘肃环境研究与监测,1994, 7(4):23-25  
[4]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,1994,15(4):44-46

[作者简介] 张志(1976—),2003年广东工业大学环境科学与工程学院环境工程专业硕士研究生毕业,助教。电话:020-36409759,E-mail:zhi1976429@tom.com。

[收稿日期] 2004-06-15(修改稿)

水处理动态

江苏环保产业最完备研发中心投运

江苏省境内环保产业最完备的研发中心,在南京大学戈德环保科技有限公司建成并投入运作。该研发中心是依托南京大学、南开大学的人才和科技优势,以南京大学有毒有机物的控制与资源化技术为核心建设的,能向客商提供从环保咨询、工艺开发、设计、施工、调试到运营一条龙的完整的环保问题解决方案,其业务包括有毒有机废水治理与资源化、城镇生活污水处理及回用、工业用水净化、除盐及回用、生活饮用水微污染净化、特种及常用树脂开发与生产、特种水处理设计与制造、环境影响评价、环境咨询与环保工程方案论证以及环保工程总承包等。

(本刊通讯员沈镇平供稿)