

纳米零价铁处理含砷和重金属高盐冶炼废水

席智新

(上海富大同诺环境科技有限公司, 上海 200082)

摘要: 某冶炼厂贵金属车间湿法冶炼过程中产生的冶炼废水,含有砷、重金属、有机物及盐类等污染物,属于高砷、高重金属、高含盐量、高 COD 废水。针对此类废水的特点,在实验室小试、现场中试的基础上,确定采用纳米零价铁/化学氧化絮凝技术/过滤处理工艺。实际工程运行结果表明,对于铜为 19.55 ~ 245.36 mg/L、砷为 42.12 ~ 280.39 mg/L 的原水,处理后出水水质达到或优于《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)中表 2 标准,污泥中的有价金属得到回收利用。

关键词: 冶炼废水; 纳米零价铁; 高含盐量; 化学氧化絮凝; 资源化利用

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)04-0090-03

Removal of Arsenic and Heavy Metals from High Salt Smelting Wastewater Using Nanoscale Zero-valent Iron

XI Zhi-xin

(Shanghai Fuda Tongnuo Environmental Technology Co. Ltd., Shanghai 200082, China)

Abstract: The smelting wastewater produced in the process of wet smelting of precious metal workshop in a smelter contains arsenic, heavy metals, organic compounds, salts and so on, which is a kind of wastewater with high arsenic, high heavy metals, high salinity and high COD. According to the characteristics of the wastewater, based on lab and field pilot studies, the combined process of nanoscale zero-valent iron, chemical oxidation flocculation technology and filtration was determined to use. The actual project results showed that the raw wastewater with copper of 19.55 to 245.36 mg/L and arsenic of 42.12 to 280.39 mg/L could be treated to meet or superior to the requirements in the table 2 of the *Emission Standard of Pollutants for Copper, Nickel, Cobalt Industry* (GB 25467 - 2010). The valuable metals in sludge were recycled.

Key words: smelting wastewater; nanoscale zero-valent iron; high salinity; chemical oxidation flocculation; resource utilization

1 纳米零价铁工艺原理及特点

纳米零价铁最初作为一种有效的脱卤还原剂受到人们的关注,具有还原性强和反应速度快的特点。近年来研究发现^[1],纳米零价铁对水中的铜、镉、铅、锌、镍、汞、铬等多种重金属离子有良好稳定的去除效果,被广泛用于去除污染水体中的重金属。

纳米零价铁粒径小,比表面积大,反应活性高,具有很强的还原性。纳米零价铁去除重金属和砷由

还原、吸附、共沉淀共同作用^[2,3]:Cu(II)标准氧化还原电势远大于 Fe^{2+}/Fe ,其去除机理主要是纳米零价铁将Cu(II)还原为Cu(0)。Zn(II)、Cd(II)标准氧化还原电势负于或接近 Fe^{2+}/Fe ,故不存在还原作用,而是通过吸附于零价铁的表面,并且去除程度随着溶液pH值的增大而增大。纳米零价铁对Pb(II)、Ni(II)的去除同时存在还原作用和吸附作用。其除砷机理包括纳米零价铁对As(III)、As

(V) 的还原和 FeOOH 对 As(III)、As(V) 的吸附等多层反应,从而达到去除效果,反应后纳米零价铁表面存在 As(0)、As(III)、As(V) 三种价态。

纳米零价铁用于处理含砷和重金属高盐冶炼废水,具有以下特点:

① 出水水质稳定,能够达到或优于《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)中表 2 标准。

② 当废水中存在 CN^- 、 NH_3 、 Cl^- 、 S^{2-} 等配位体时,能与 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 等重金属离子形成可溶的稳定的络合物,不利于 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 等重金属离子的去除,而采用纳米零价铁则可有效去除。

③ 污泥沉淀性能好,污泥产生量是传统工艺的 20%~30%。污泥中的有价金属可实现回收利用。

④ 纳米零价铁处理系统为一体化设备,占地小,工艺简单,运行管理方便,抗冲击负荷能力强。

2 工程概况

某贵金属车间湿法冶炼过程中产生的废水,具有以下特点:①废水来源复杂,废水量及废水水质波动大;②废水成分复杂,含有多种复杂重金属(铜、镉、铅、镍、锌、金、银等)和砷,氯离子含量高(浓度为 60~150 g/L)、含盐量高(浓度为 15%~25%),硫酸根离子、COD 等含量也较高。

针对该冶炼废水采用化学沉淀法、电絮凝法等传统法处理难以达标排放的情况,为确保采用纳米零价铁处理的出水能够稳定达标排放,先在实验室对该冶炼废水进行了烧杯实验,确定出最佳的处理方案及相关参数,然后再到现场开展中试,最后将中试结果放大到实际工程,取得了良好的处理效果。

根据实际废水的产生情况,确定废水量为 720 m^3/d 。废水水质及排放标准见表 1。

表 1 废水水质及排放标准

Tab. 1 Wastewater quality and discharge standards

项 目	废水	排放标准
总铜/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	80	≤ 0.5
总砷/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	150	≤ 0.5
总铅/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	5	≤ 0.5
总锌/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	5	≤ 1.5
总镍/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	5	≤ 0.5
总镉/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1	≤ 0.1
pH 值	8~11	6~9

工艺流程见图 1。

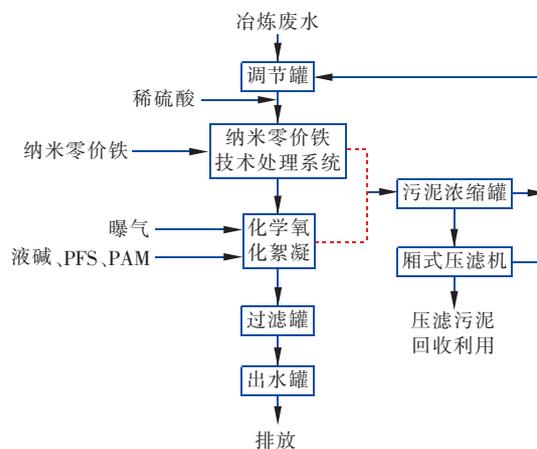


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

3 主要设备及设计参数

① 调节罐。调节罐用于调节水量、均化水质。因场地受限,设调节罐 3 台,底部连通,外形尺寸为 $\varnothing 3.5 \text{ m} \times 8.7 \text{ m}$,材质为 PPH,地上式。

② 纳米零价铁技术处理系统。调节罐内的废水经离心泵输送后,在管道混合器内加稀硫酸自动调节 pH 值至 6~7,再进入纳米零价铁技术处理系统,纳米零价铁的投加根据反应区的在线氧化还原电位计设定的值自动投加,零价铁与废水中的重金属和砷发生还原、吸附、共沉淀协同作用,从而达到去除效果,并在沉淀区进行固液分离。设纳米零价铁技术处理系统 4 套,分 2 组,每组 2 套串联,每套处理能力为 $15 \text{ m}^3/\text{h}$,单套外形尺寸为 $4.8 \text{ m} \times 3.0 \text{ m} \times 4.8 \text{ m}$,材质为钢板,内、外侧均做防腐处理。

③ 化学氧化絮凝。纳米零价铁技术处理系统的处理出水进入化学氧化絮凝处理设备,通过曝气氧化耦合絮凝作用进一步去除重金属和砷(絮凝反应 pH 值为 7~8),并在沉淀区进行固液分离。设化学氧化絮凝设备 1 套,气水比为 8:1,外形尺寸为 $10.0 \text{ m} \times 3.0 \text{ m} \times 3.8 \text{ m}$,材质为钢板,内、外侧均做防腐处理。

④ 过滤罐。化学氧化絮凝处理设备出水经泵提升至过滤罐,去除水中少量的悬浮物。设过滤罐 2 台,每台处理能力为 $15 \text{ m}^3/\text{h}$,外形尺寸为 $\varnothing 1.5 \text{ m} \times 2.4 \text{ m}$,滤速为 8.5 m/h ,反冲洗强度为 $15 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$,冲洗 5 min,滤料为陶粒,过滤罐材质为 FRP。

⑤ 出水槽。过滤罐达标的出水经出水槽顶部排出车间,出水槽中储存的水用于过滤器反洗。设出水槽 1 台,外形尺寸为 $\varnothing 2.5 \text{ m} \times 4.8 \text{ m}$,材质为钢

板,内、外侧均做防腐处理。

⑥ 污泥浓缩罐。纳米零价铁技术处理系统和化学氧化絮凝处理设备产生的污泥经泵提升到污泥罐内进行污泥浓缩,上清液自流入地坑后再经泵提升至调节池。设污泥浓缩罐1台,外形尺寸为 $\varnothing 2.5\text{ m} \times 6.5\text{ m}$,材质为钢板,内、外侧均做防腐处理。

⑦ 厢式压滤机。浓缩罐内的污泥经污泥泵提升至厢式压滤机脱水,压滤后的脱水污泥掉入泥斗,定期由叉车运输到原料车间,返回火法冶炼系统以回收污泥中的有价金属(金、银、铜),滤液进入地坑后再经泵提升至调节池。设自动厢式压滤机1台,外形尺寸为 $7.88\text{ m} \times 1.65\text{ m} \times 1.6\text{ m}$,过滤面积: 100 m^2 ,滤板材质:TPE 弹性体+无碱玻纤+增强聚丙烯。

4 实际运行情况

4.1 处理效果

该废水处理工程自2012年12月投运以来,运行稳定可靠,实际处理水量为 $400 \sim 500\text{ m}^3/\text{d}$,2015年实际进、出水水质见表2。

表2 2015年实际运行的进、出水水质

Tab.2 Actual influent and effluent quality in 2015

项 目	进水	出水
总铜/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	19.55 ~ 245.36	0.05 ~ 0.26
总砷/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	42.12 ~ 280.39	0.05 ~ 0.23
总铅/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.22 ~ 0.86	0.05
总锌/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.58 ~ 1.72	0.05
总镍/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.35 ~ 1.23	0.05
总镉/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.05 ~ 0.12	0.05
pH 值	7.2 ~ 10.6	6 ~ 9

4.2 有价金属回收利用

该工程湿污泥产量为 $2 \sim 3\text{ kg}/\text{m}^3$ 废水,湿污泥含水率为 $60\% \sim 65\%$ 。污泥中金含量为 $50 \sim 180\text{ g}/\text{t}$,银含量为 $0.02\% \sim 0.05\%$,铜含量为 $8\% \sim 17\%$,金、银、铜回收价值较高($41 \sim 53\text{ 元}/\text{m}^3$),产生了较大的经济效益。

5 经济分析

废水处理成本包括电费、药剂费、人工费等。其中电费为 $1.1\text{ 元}/\text{m}^3$,药剂费为 $12.5\text{ 元}/\text{m}^3$,人工费为 $0.35\text{ 元}/\text{m}^3$ 。

6 结语

① 三年多的连续运行情况表明,采用纳米零价铁处理含砷和重金属的高盐冶炼废水,出水水质可以达到或优于《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)中表2标准。

② 采用纳米零价铁处理含砷和重金属的高盐冶炼废水,可回收废水中微量的金和银等有价金属。

③ 纳米零价铁处理系统为一体化设备,占地面积小,工艺简单、运行管理方便,抗冲击负荷能力强。

参考文献:

- [1] Li X Q, Elliott D W, Zhang W X. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects [J]. Critic Rev Solid State Mater Sci, 2006, 31(4): 111 - 122.
- [2] Ramos M A V, Yan Weile, Li Xiaoqin, et al. Simultaneous oxidation and reduction of arsenic by zero-valent iron nanoparticles: Understanding the significance of the coreshell structure [J]. J Phys Chem C, 2009, 113(33): 14591 - 14594.
- [3] 李钰婷, 张亚雷, 代朝猛, 等. 纳米零价铁颗粒去除水中重金属的研究进展 [J]. 环境化学, 2012, 31(9): 1349 - 1354.



作者简介:席智新(1985 -),男,江西高安人,硕士,工程师,注册环保工程师,主要从事水污染治理工程设计工作。

E-mail: xzx1210@163.com

收稿日期:2016-10-09