

# 高砷污酸处理技术的改进

许小燕<sup>1</sup>, 曾玲<sup>2</sup>, 肖圣雄<sup>1</sup>, 谢正祥<sup>1</sup>, 舒健<sup>1</sup>, 郑小芳<sup>1</sup>

(1. 湘南学院 化学与生命科学系, 湖南 郴州 423000; 2. 金贵银业股份有限公司, 湖南 郴州 423000)

**摘要:** 为了解决一步铅炼生产过程中排放的具有色度大, 酸度高, 含砷等有害物质的污酸废水问题, 在原工艺的基础上加以改进, 设计了一套新的处理工艺, 即硫化沉淀-强化吸附协同处理方法. 分别在硫化反应阶段、一段生物反应和二段生物反应阶段加入定量的絮凝剂 PMA 和聚合硫酸铁, 发现改进后的工艺大大的减少了硫化钠的用量, 提高了除砷的效率, 使排放水中的含砷量小于 0.5 mg/L, 同时重金属离子和 pH 值都达到国家排放标准, 并降低了生产成本, 为强酸废水、砷污染的控制和治理、提供一条经济可行的新途径.

**关键词:** 一步炼铅; 污酸; 除砷; 硫化沉淀-强化吸附; 絮凝剂 PMA

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1672-8173.2013.02.029

## 引言

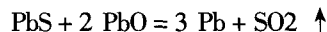
硫酸工业是我国国民经济的基础产业之一, 但冶炼烟气制酸过程中产生的污酸, 含有大量对环境污染的重金属汞, 镉, 铅特别含砷多等. 污酸中的砷处理不当就会进入大气, 水体和土壤中, 再通过呼吸道, 消化道和皮肤等各种途径被人和动物吸收, 当这些重金属在人和动物体内积累到一定程度时, 即会直接影响人和动物的生长发育, 生化机能, 甚至引起动物的死亡<sup>[1]</sup>.

我国砷资源储藏量占全球总量的 70%, 也是遭受砷污染最严重的国家之一. 大多数砷的化合物都具有毒性, 由于大家对砷的认知不足, 导致滥用而流入到环境中造成很大潜在危险. 因此, 除砷成了冶金化工工业重要的目标之一. 随着国家对污染控制力度的加强, 控制指标的要求更加严格, 相关技术工作很多科学家已经在治理含砷以及重金属污酸方面总结出很多方法, 目前针对铅冶炼系统污酸处理方法主要包括共沉淀法, 铁屑法, 硫化法等<sup>[2-10]</sup>.

本工作以郴州市金贵铅冶炼工厂为研究对象, 经过采样分析得出此工艺产生污酸的特点是高砷、高酸、重金属种类多浓度大. 在原设备基础上, 我们改进污酸处理工艺, 大大提高了除砷效果.

## 1 原工艺原理以及存在的问题分析

金贵银业采用的原工艺是氧气底吹熔炼-鼓风炉还原炼铅(SKS法), SKS法炼铅的基本原理是铅精矿的氧化熔炼在密闭的氧气熔炼底吹炉中进行. 其中主要的化学反应是:



底吹炉熔炼产生的 SO<sub>2</sub> 烟气经过余热锅炉降温 and 电收尘器净化后送硫酸车间进行制酸.

### 1.1 原工艺原理

**硫化反应:** 底吹炉烟气制酸净洗涤时产生的污酸, 由净化岗位输送至污酸收集池存储. 生产处理时经污酸输送泵提升至硫化反应槽. 然后根据污酸含砷量把配置好的硫化钠溶液从硫化钠储液槽通过投加泵进入硫化反应槽, 与污酸废水中的 As、Hg、Pb、Zn、Cd、Fe 等离子进行硫化反应, 生成难溶于水的金属硫化物沉淀, 硫化反应完全后液体经过耐酸泵输送至澄清池, 硫化物沉淀于池底与液体分离. 沉积在沉淀池下部的 As、Hg、Pb、

收稿日期: 2012-12-15; 修回日期: 2013-03-15

基金项目: 湖南省湘南稀贵金属配合物及其应用重点实验室开放课题重点项目(NO. 2012XGJSZD03), 湘南学院大学生研究性学习和创新性实验计划项目(湘南学院院发 2011-122)

作者简介: 许小燕(1990-), 女, 湖南衡阳人, 研究方向: 工业三废处理和综合利用; 通信作者: 肖圣雄(1975-), 男, 湖南郴州人, 副教授.

Zn、Cd、Fe 等硫化物经污泥底流泵泵至隔膜压榨自动型箱式压滤机脱水,压滤渣金属硫化物作为产品回收利用,滤液自流至稀酸池。

一段中和反应:稀酸池的稀酸经泵至一段中和槽,粉末状石灰在石灰配置槽配置成石灰乳液,经自流至中和槽与稀酸进行中和反应,严格控制 pH 值在 8-11 之间。中和槽出水经污泥泵泵至石膏压滤机脱水,石膏渣运至渣场堆放处理,滤液自流至中间池。

二阶段中和反应:中间池液体泵至二段中和槽,投入硫配置好的硫酸亚铁溶液和 PAM(聚丙烯酰胺)溶液,同时在冲入压缩空气的情况下曝气 1h 以上,再加入石灰乳回调 PH 值至排放标准。然后压滤机压滤,滤液排放,滤渣运送至渣场堆放处理。

## 1.2 原工艺处理污酸法存在的问题分析

该系统在净化工段每天产生大约 100 立方污酸,按  $H_2SO_4$  含量为 45 g/L 计算得到含酸总量大约为 4500 kg,即产生的废酸较多。

从污酸处理池里采取一定量的污酸样品,用离子鉴定,滴定分析,沉淀分离等方法进行检测,发现污酸中主要污染物为 As、Hg、Pb、Zn、Cd、F、Fe 等离子,其中酸性浓度太高,远远超过国家排放标准。在上述污染物中砷离子含量最高,跟踪检测其中砷含量波动很大,范围在 2000 mg/L-6500 mg/L,第一类污染物浓度含量高,属高难度处理的强酸性废水。

对于含砷高且砷含量波动较大的污酸用此方法处理后,由于硫化砷本身的沉降速度不是很快,使得硫化砷沉淀不完全,除砷处理效果不理想。而且,在硫化反应阶段使用的硫化钠的量太大,成本较高,且产生的硫化氢较多容易泄漏,危险性较大。

由于酸性很强,采用硫化中和亚铁盐法,所用的石灰和亚铁盐的量非常大,PH 值不容易控制。以致产生的渣量很大,增加了操作工的任务,不利于运输,容易产生二次污染严重影响环境。

## 2 实验部分

### 2.1 实验仪器设备

Optima 8x00 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),美国 PerkinElmer 公司;真空抽滤机;可控调节搅拌机。

### 2.2 实验试剂

聚合硫酸铁(分析纯),硫化钠(工业级,60%以上),聚丙烯酰胺(PAM),精石灰,硫酸,硫化亚铁(工业级,60%以上)。

### 2.3 改进工艺实验流程的设计及其原理

结合原有工艺的设备流程,最大化利用原有设备节约资金,做如下工艺整改设计:

污酸→加入硫化钠——硫化反应→沉淀压滤→滤液→加入聚合铁、石灰浆→沉淀压滤→滤液→加入聚合铁、石灰浆、PAM→压滤→清液可外排。

硫化反应:是根据重金属硫化物难溶于水的性质,通过加入的硫化钠在酸性溶液中分解出硫离子与重金属结合而产生沉淀除去的。由于聚丙烯酰胺分子中具有阳性基因,絮凝能力强,溶解性好,活性高,在水中凝聚形成的矾花大,沉降快,比其他水溶性高分子聚合物净化能力大 2-3 倍,用量少,处理效果明显的特点<sup>[11]</sup>,在此反应阶段就加入定量的 PAM,提高除砷效率。

一段生物反应:加定量的石灰乳调 pH 值为 10 除去氟离子。利用聚合硫酸铁新型、优质、无毒、混凝性能优良,矾花密实,沉降速度快的特点<sup>[12]</sup>,在此阶段加入聚合硫酸铁利用其强絮凝作用除去部分硫化后溶液的重金属离子。

二段生物反应:加入硫化亚铁和聚合硫酸铁溶解后用石灰调 pH 值在一定的范围,最后加入 PAM 絮凝剂同时搅拌,进一步深化除去污水中重金属离子的效果。

### 2.4 净化污酸硫化物沉淀-强化吸附协同处理的方法实验步骤

#### 2.4.1 硫化反应

取污酸水 2000 mL 于 3000 mL 烧杯中,测含砷为 3915 mg/L、酸浓度为 6.33%。称取硫化钠 30.5 g,于 500 mL 烧杯中,加入 200 mL 水溶解完全。把溶解完全的硫化钠溶液,慢慢加入到 2000 mL 污酸中,并开启搅拌机搅拌 30min。取 1g PAM 于 200 mL 烧杯中,加水 100 mL 溶解完全后,直接加入硫化反应液里。搅拌后静置 10min,用抽滤机抽滤,保留清液。

### 2.4.2 一段生物反应

用烧杯 1000 mL 烧杯配置石灰浆溶液不断搅拌,用 500 mL 烧杯配置 PAM 溶液少量.取 1000 mL 硫化后滤液于 2000 mL 烧杯中,加入 0.85 g 聚合硫酸铁,再用配置好的石灰浆调 pH 值至 pH = 10,搅拌机搅拌 30min.加入少量 PAM 溶液再搅拌机搅拌 10min,静置.用抽滤机过滤,保留清液.取清液送质检中心化验.结果如表 1

### 2.4.3 二段生物反应

取一段生物反应滤液 800 mL 于 1000 mL 烧杯中.加入 0.5 g 量聚合硫酸铁,加石灰浆调 pH 值至 pH = 7 - 8 左右,搅拌机搅拌 30min.加入少量 PAM 溶液再搅拌机搅拌 10min,静置.用抽滤机过滤,清液送质检中心化验,结果如表 2.

## 3 讨论

### 3.1 实验结果及分析

一段生物反应和二段生物反应后的清液送质检中心用 ICP 做精确的检测,结果见下表:

表 1 一段生物滤液中金属元素含量(单位均为 mg/L)

元素	Zn	Pb	Cd	As	Cu
硫化后清液	3.8	1.5	0.7	105	12
处理后	微	微	微	0.52	微

表 2 二段生物滤液中金属元素含量(单位均为 mg/L)

元素	Zn	Pb	Cd	As	Cu
处理前	微	微	微	0.52	微
处理后	微	微	微	微	微

注:‘微’代表质检中心用 ICP 不能检测出来,含量在 0.1 以下.

由表可以看出经过一段生物反应处理后的滤液,除了砷离子检测为 0.52 mg/L 外,其它重金属离子几乎检测不出.经二段生物反应后滤液砷的含量质检中心 ICP 也不能检测出来.

根据此次实验:一段生物反应后的滤液已经接近国家排放标准,二段生物反应后滤液各项重金属离子不能检测出来,几乎完全除去.

## 4 结论

由实验设计工艺流程和实验结果,只要对现有污酸处理系统相关设备做一定改进,同时按新工艺指标进行操作.处理后的污酸可以确保达到国家排放标准.同时新工艺具有劳动强度小、药剂消耗和产出废渣少及节约能耗的特点.

### 参考文献:

- [1] 曹会兰. 砷对人体的危害与防治[J]. 化学世界, 2003, 44(10): 559 - 560.
- [2] 钟细斌. 硫酸生产中废水治理工艺的改进[J]. 化工环保, 1995, 5(15): 307 - 312.
- [3] 易求实. 三段石灰 - 铁盐法处理高砷污酸[J]. 硫酸工业, 2012, 1: 46 - 48.
- [4] 庄明龙. 硫化沉淀 - 石灰中和工艺处理矿山酸性废水[J]. 化工环保, 2011, 31(1): 53 - 56.
- [5] 管玉江, 陈毓琛. 石灰 - 聚铁法处理硫酸厂废水的研究[J]. 化工环保, 1999, 6(19): 328 - 334.
- [6] 马明兰, 易求实. 硫酸生产中污酸处理实践与思考[J]. 中南论坛, 2007, 1: 126 - 128.
- [7] 易求实, 杜冬云, 鲍霞杰, 等. 高效硫化回收技术处理高砷净化污酸的研究[J]. 硫酸工业, 2009, 6: 6 - 10.
- [8] 闵世俊, 曾英, 韩璐. 含砷工业废水处理现状与进展[J]. 广东微量元素科学, 2008, 15(8): 1 - 6.
- [9] 聂静. 硫酸生产中含砷废水处理[J]. 水处理技术, 2005, 31(12): 5 - 7.
- [10] 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.
- [11] 欧金次仁, 邱江平, 李永明, 等. 絮凝剂对改善 MBR 混合液过滤性能的研究[J]. 污水处理, 2007, 27(5): 671 - 675.
- [12] 林齐平. 聚合硫酸铁的开发与应用[J]. 工业水处理, 1994, 14(2): 9 - 11, 37.

## Improvement of the Technique to the Process of High – arsenic Waste Acide

*Xu Xiaoyan*<sup>1</sup>, *Zeng Lin*<sup>2</sup>, *Xiao Shengxiong*<sup>1</sup>, *Xie Zhengxiang*<sup>1</sup>,  
*Shu Jian*<sup>1</sup>, *Zheng Xiaofang*<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry and Life Science, Xiangnan University, Chenzhou 423000, China; 2. JinGui – silver Co., Ltd, Chenzhou 423000, China)

**Abstract:** In order to solve the problems of the waste acid wastewater generated in one step refining of lead as high chroma, high acidity and too much harmful substances as arsenic, a new treatment was devised from the original process. It was named the Co – processing method of the sulfid precipitation and strengthened adsorption. Fixed amount of flocculant PMA and poly ferric sulfate were added to the vulcanization reaction stage, period bio-reactor and sec bioreactor stage, respectively. It was found that the improved process could reduce the amount of the sodium sulfide greatly, increase the efficiency of arsenic removal, achieve the purpose of the amount of arsenic less than 0.5 mg/L in the discharge water. At the same time, heavy metal ions and the values of the pH were in line with the national emission standards. The costs were cut down. Thus, an economical and feasible way was provided for the control and governance of the strong acid waste water and arsenic pollution.

**Key words:** one step refining of lead; waste acid; arsenic removal; sulfid precipitation – strengthen adsorption; the flocculant PMA

(上接第 111 页)

### 参考文献:

[1] 学生体质健康标准研究课题组.《学生体质健康标准(试行方案)》解读[M],北京,人民教育出版社,2002.

## College Students' Physical Health Status Analysis and Countermeasure Research

*Cheng Manping*

(Department of Physical Education, Hunan First Normal University,  
Changsha 410002, China)

**Abstract:** The Ministry of Education and the State Sport General Administration issued “ Students’ Physical Health Standard (Trial Scheme) and the Implementation Approaches” in July, 2002 to seriously implement the spirit that “ school education should establish the guiding ideology of health first and physical education must be strengthened”. According to the requirement, we began to carry out this document in the year of 2004. After a statistical analysis of 6 targets of the present physical health of 388 freshmen (all are girl students) taken sample from 10 classes of grade 2010, we found out that the results were not too optimistic. So here in this article, some existing problems and solutions are to be presented.

**Key words:** college students; constitution; present situation; measure