第 34 卷	第 12 期	环境化学	Vo
2015 年	12 月	ENVIRONMENTAL CHEMISTRY	De

Vol. 34, No. 12 December 2015

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2015.12.2015091502

王德峰,彭先佳,张卫民,等.硫化氢净化强酸性高砷废液[J].环境化学,2015,34(12):2233-2238 WANG Defeng, PENG Xianjia, ZHANG Weimin, et al. Purification of highly acidic wastewater with high arsenic concentration using hydrogen sulfide[J].Environmental Chemistry,2015,34(12):2233-2238

硫化氢净化强酸性高砷废液*

王德峰^{1,2} 彭先佳^{2**} 张卫民¹ 李亦然¹ 姜力文³ 刘 杰⁴

(1. 东华理工大学水资源与环境工程学院,南昌,330013; 2. 中国科学院生态环境研究中心,工业污水处理与资源化北京市重点实验室,北京,100085; 3. 山东大学(威海)海洋学院,威海,264209;
4. 中国航天建设集团有限公司济南设计研究院,济南,250000)

摘 要 本研究采用硫化氢为除砷药剂,向强酸性废液中通入硫化氢气体,实现砷在强酸性条件下直接去除.实验优化了反应压力、反应温度、硫酸浓度等反应条件,对沉淀絮体以及反应沉渣进行了表征,研究结果表明,在反应压力为 0.22 MPa、反应温度低于 55 ℃条件下,硫酸浓度在 2%—20%范围内的含砷废液均可达良好除砷效果,废液中砷浓度可由 500 mg·L⁻¹降到 0.5 mg·L⁻¹;废液酸度升高有利于形成密实絮体颗粒;反应产物 主要为硫化砷.

关键词 酸,硫化氢,回用,砷,废液.

Purification of highly acidic wastewater with high arsenic concentration using hydrogen sulfide

WANG Defeng^{1,2} PENG Xianjia^{2**} ZHANG Weimin¹ LI Yiran¹ JIANG Liwen³ LIU Jie⁴
(1. School of Water Resources & Environmental Engineering, East China Institute of Technology, Nanchang, 330013, China;
2. Beijing Key Lab of Industrial Wastewater Treatment and Reuse, Research Center for Eco-Environmental Sciences,

2. Beijing Key Eab of Industrial Wastewater Treatment and Reuse, Research Center for Eco-Environmental Sciences,
Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 3. Marine College, Shandong University (Weihai), Weihai, 264209, China;
4. Jinan Design Academy, China Aerospace Construction Group Co., Ltd, Jinan, 250000, China)

Abstract: In this work, H_2S was employed for arsenic removal from highly acidic wastewater with arsenic. In this process, arsenic can be removed directly under highly acidic condition. Influencing factors of the reaction such as pressure, temperature and H_2SO_4 concentration in the wastewater were optimized and the floc and sludge were characterized. Results showed that, for acidic wastewater with H_2SO_4 concentration of 2%—20%, the highest arsenic removal efficiency was achieved under pressure of 0.22 MPa and temperature of below 55 °C. In that case, arsenic concentration in the wastewater decreased from 500 mg·L⁻¹ to 0.5 mg·L⁻¹. Besides, increase in H_2SO_4 concentration of the wastewater benefited the formation of dense floc particles. The main reaction product was indentified to be As_2S_5 .

Keywords: acid, hydrogen sulfide, recycling, arsenic, wastewater.

酸性含砷废液是冶金行业常见高浓度、强酸性、难处理废液,来源于含砷硫铁矿制酸、有色金属冶炼等,特别是在有色金属冶炼厂回收利用二氧化硫制硫酸过程中.目前,国内外对酸性含砷废液的处理主要采用中和沉淀法^[14]和硫化物沉淀法^[5-7].中和沉淀法是向酸性废液中加入石灰等中和药剂对废酸进

²⁰¹⁵年9月15日收稿.

^{*}国家自然科学基金(41273123)资助.

^{**} 通讯联系人,Tel:010-62849198;E-mail:xjpeng@rcees.ac.cn

34 卷

行中和处理,至弱碱性后投入大量铝盐或铁盐絮凝剂,利用絮凝络合作用沉淀除砷,中和沉淀法不但造成酸液无法回收,还会产生大量低含砷废渣,不仅砷难以回收,而且废渣存在极大二次污染隐患.硫化物沉淀法处理强酸性含砷废液是向酸性含砷废液中加入硫化钠、硫化亚铁等药剂,利用砷的硫化物溶解度低的特点沉淀除砷,但硫化钠与硫化亚铁的加入会向溶液中引入大量的钠离子与亚铁离子,影响回收酸液和砷渣的品质.

本研究采用硫化氢为除砷药剂,在强酸性条件下向废液中通入硫化氢气体,实现砷在强酸性条件下 直接去除,从而解决石灰中和法废液无法回用废酸,以及硫化钠、硫化亚铁沉淀法导致的回收废液中硫 酸钠、硫酸亚铁等杂质含量高而砷渣品位低的问题.

1 材料与方法

1.1 实验仪器与试剂

实验仪器:原子荧光分光光度计(北京瑞利分析仪器公司,AF-610B);集热式恒温加热磁力搅拌器 (河南省予华仪器有限公司,DF-101S);激光粒度仪(英国马尔文仪器有限公司,Mastersizer 2000);X射 线粉末衍射仪(荷兰 PANalytical(帕纳科)分析仪器有限公司,X'Pert PRO);场发射扫描电子显微镜(日 本日立公司,SU-8020);冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司,FD-1A-50).

试剂:氢氧化钠(AR)、硫酸(AR)、硫脲(H₂NCSNH₂,AR)、盐酸(GR)、七水合砷酸氢二钠(AR)均 由国药集团化学试剂有限公司提供,其他试剂包括:抗坏血酸(C₆H₈O₆,AR,北京化工厂)、硼氢化钾 (KBH₄,GR,天津市津科精细化工研究所)、H₂S 气体(北京市华元气体化工有限公司,纯度 99.99%). 1.2 实验方法

(1) 气液反应实验

实验所用废液为自配高浓度含砷废液,称取 2.0800 g 七水合砷酸氢二钠溶于去离子水中,向溶液中加入所需体积浓硫酸,移入 1000 mL 容量瓶中稀释至刻度即得砷浓度为 500 mg·L⁻¹酸性含砷废液.实验反应装置如图 1 所示,取 200 mL 上述废液于 250 mL 密闭高压反应釜(聚四氟材质)中密封,检查其气密性,将反应釜置于集热式恒温加热磁力搅拌器中调节至所需温度,调节搅拌速度至 150 r·min⁻¹,通入H₂S气体至所需压力,达到设定反应时间后停止通气,打开排气阀回收 H₂S 气体,然后通入氮气置换.沉 淀 24 h 后取上清液,用原子荧光法测定净化后溶液中砷浓度,用除砷率表征除砷效果.由于硫化氢气体在潮湿环境中具有强烈的腐蚀性,所以实验中管路主要是不锈钢管材,且整个实验在通风橱中进行.



图1 硫化氢除砷反应装置图

(1: 恒温加热磁力搅拌器, 2: 高压反应釜, 3: 压力表, 4: 硫化氢气体回收装置, 5: 氢氧化钠吸收瓶, 6:调节阀)
Fig.1 Schematic of the device for the removal of arsenic by H₂S

(2) 絮体粒径及分形维数实验

絮体沉渣粒径用 Mastersizer 2000 激光粒度仪进行测定.打开激光粒度仪,设置测量参数,在进样品 前将样品池清洗至少3遍.实验使用六联搅拌器搅拌,蠕动泵循环进样.将进样口软管插入烧杯中,出样 口软管与蠕动泵连接,使样品先经过样品池后再被蠕动泵泵入烧杯中.连接好蠕动泵后,根据预先设定 的参数进行测定.

Chen 等^[8]采用絮体粒径分布计算分形维数,即絮体粒径与分形维数存在如下关系:

$$v(x) = \frac{V(x)}{V_0} = \left(\frac{x}{x_{\text{max}}}\right)^{3-D}$$
$$\ln v(x) = (3-D)\ln(x/x_{\text{max}})$$

式中,*x* 为粒径大小; v(x) 为体积累积分布函数; V_0 为初始颗粒体积; V(x) 为体积分布函数; *D* 为分形 维数.以 $\ln(x/x_{max})$ 为横坐标, $\ln(V(x)/V_0)$ 为纵坐标做 XY 散点图,得到回归直线方程 Y = B + AX, (3 – A) 即为絮体的分形维数.

(3) 砷浓度的测定

溶液中砷的浓度采用原子荧光法检测^[9-10].量取 5 mL 稀释后的试样于 10 mL 比色管中,加人 2 mL 盐酸溶液(GR)、2 mL 硫脲-抗坏血酸溶液(10%,测定当日配制),室温放置 30 min(室温低于 15 ℃时,置于 30 ℃水浴中保温 30 min),用水稀释定容,混匀,测定.

2 结果与讨论

2.1 硫化氢除砷效果

(1) 反应压力对除砷效果的影响

在硫酸浓度 10%、砷浓度 500 mg·L⁻¹、温度 45 ℃、反应时间 40 min 条件下,研究反应压力对除砷效 果的影响,实验结果如图 2 所示.图 2 显示,在反应压力为 0.10 至 0.34 MPa 条件下,砷的去除效果具有 明显的变化.反应压力为 0.10 MPa 时反应后废液中砷浓度为 235.0 mg·L⁻¹,当反应压力为 0.22 MPa 时 反应后砷浓度为 4.0 mg·L⁻¹,砷的去除率达到 99.2%,继续增大反应压力,砷的去除效率无明显提高.由 此可以推断,当反应压力为 0.22 MPa 时可得到最佳去除效果.继续增大反应压力,溶液中砷浓度明显降 低.该实验结果符合 Henry 定律,增加硫化氢气体的气相平衡分压可增大其在溶液中的溶解度^[11-12],即 增加了溶液中硫离子的浓度,从而增强了砷的去除效果.

(2) 反应温度对除砷效果的影响

在硫酸浓度 10%、砷浓度 500 mg·L⁻¹、反应压力 0.22 MPa、反应时间 40 min 条件下,研究反应温度 对除砷效果影响,结果如图 3 所示.由图 3 可知,在 25—55 °C 温度范围内,废液中砷的去除率均在 99% 以上,且砷浓度可降低至 0.02 mg·L⁻¹,随着温度的继续升高去除率逐渐降低,当反应温度达到 75 °C 时 除砷率降为 93.9%.这是由于 H₂S 的电离为吸热反应,升高温度有利于硫离子的产生,但 H₂S 溶解度随 温度的升高而降低,温度过高抑制了 H₂S 的溶解,从而不利于砷的去除.因此,温度小于 55 °C 时均有较 好的去除效果.











(3) 硫酸浓度对除砷效果的影响

2236

在砷浓度 500 mg·L⁻¹、反应压力 0.22 MPa、反应温度 45 ℃、反应时间 40 min 条件下,研究废液硫酸 浓度对除砷效果影响,结果如图 4 所示.如图 4,在 2%—20%硫酸浓度范围内,砷的去除效果均较好,其 净化后砷浓度最高为 9.1 mg·L⁻¹,最低可降至 0.7 mg·L⁻¹,砷的去除率均在 98.1%以上.研究表明,砷酸 与硫化氢在反应过程中产生中间产物 H₃AsO₃S,H₃AsO₃S 在酸性条件下迅速分解生成沉淀.而强酸性废 液中的砷以稳定的砷酸形式存在^[13-14],有利于砷的去除.强酸性不利于硫离子的产生,但硫化氢的溶解 度不受溶液酸性的影响,因此在加压反应条件下仍可保证足够的硫离子存在.这表明,硫酸浓度在 2%—20%范围内对除砷效果无明显影响.

(4) 共存金属离子对除砷效果的影响

在反应压力 0.22 MPa、反应温度 45 ℃、反应时间 40 min,硫酸浓度 10% 条件下,研究含砷 500 mg·L⁻¹的废液在浓度为 10、50、100、200、500 mg·L⁻¹的 Cd,Mn,Cu,Zn 或 Pb 等常见金属离子共存条 件下砷的去除效果,结果如图 5 所示.图 5 显示,随着 Cd、Mn、Cu、Zn、Pb 等金属离子浓度的增大,净化后 废液中砷浓度无明显变化,砷浓度范围在 6—14 mg·L⁻¹之间,去除效果无明显变化.这是因为在加压条 件下,溶液中含有足量的硫离子,可确保废液中的砷沉淀完全.因此,废液中金属离子的存在对除砷效果 无明显影响.



本研究对反应时间影响砷的去除效果也做了一定研究,研究表明,当反应时间小于 20 min 时对砷的去除效果影响较大,当反应时间大于 20 min 时无明显影响.

2.2 强酸性含砷废液沉砷过程分析

在废液中砷浓度 500 mg·L⁻¹、反应压力 0.22 MPa、反应温度 45 ℃、反应时间 40 min 条件下,对不同 硫酸浓度条件下生成的絮体进行表征,测定反应产生絮体的粒度大小,由上述实验方法计算絮体分形维数,实验测定的粒径分布情况及计算的絮体分形维数分别如图 6、图 7 所示.

(1) 砷硫化物絮体粒径分析

由图 6 可知,硫化氢除砷过程中,絮体粒径呈现出分布于两个不连续区域内的特征,即d(0.5)为 50 μm细粒径区域与d(0.5)为1200 μm的粗粒径区域.实验结果表明,溶液硫酸浓度对絮体的粒径分布 具有较大影响,随溶液中硫酸浓度的增大,d(0.5)为50 μm细粒径区域絮体体积比减少,而d(0.5)为 1200 μm的粗粒径区域絮体体积比增加,说明硫酸浓度增加有利于粗粒径颗粒形成,硫酸浓度越高,越 有利于絮体粒径聚集.当硫酸浓度增大到12%,继续增大硫酸浓度粒径分布无明显变化.上述现象产生 可能主要与氢离子对絮体的双电层压缩作用有关,研究表明^[15],溶液中的H⁺在絮体形成过程中起到压 缩双电层的作用从而促进凝聚,H⁺浓度越高,压缩双电层作用越明显越有利于胶体及颗粒聚集,因此在 一定浓度范围内废液硫酸浓度的升高有利于粗粒径颗粒形成;当H⁺浓度达到一定值时,继续增大H⁺浓 度,压缩双电层作用不明显,因此当硫酸浓度高于12%,硫酸浓度继续增加时絮体粒径增加不明显.

(2) 砷硫化物絮体分形维数分析

由图 7 可知,在硫酸浓度为 2%—16% 范围内,随着硫酸浓度的增大,絮体分形维数呈增大趋势,该 结果再次说明,硫酸浓度增加,有利于密实絮体的形成.结果还表明,在硫酸浓度为 2%—20% 时砷硫化 物絮体分形维数较高,介于 2.18—2.47 之间,有学者的实验研究表明^[16-17],密实的絮体分形维数在2.3— 2.5 之间,而疏松的絮体分形维数在 1.7—1.8 之间,而本研究中絮体分形维数在 2.18—2.47 范围内,表明 硫化氢净化强酸性含砷废液过程形成的絮体密实,有利于絮体沉淀及固液分离.



2.3 固体废渣分析表征

(1) 沉渣 EDAX 能谱分析

将硫化氢与模拟废水反应产生的硫化砷渣冷冻干燥后作 EDAX 能谱,结果如图 8 所示.由图 8 可知,硫化砷渣中的主要元素为 As 和 S,根据能谱分析数据 S 与 As 含量之比为 2.34,接近 5:2,因此,可初步判断硫化砷渣的成分主要为 As₂S₅,因此推断硫化氢净化除砷反应方程式如下:

 $2 H_3 AsO_4 + 5 H_2 S = As_2 S_5 \downarrow + 8 H_2 O$

(2) 废渣扫描电镜(SEM)分析

硫化氢与模拟废液反应产生的硫化砷渣冷冻干燥后做扫描电镜,结果如图9所示.该照片显示,沉 渣微观形貌是由粒径约400 nm的极微颗粒组成的聚集体,颗粒聚集较为密实,与上述分形维数的测定 结果具有一致性.



Vert=1000 Window.005-40955=19788cnt

图 8 硫化砷渣 EDAX 图 Fig.8 EDAX image of arsenic sulfide residue



图 9 硫化砷渣 SEM 图 Fig.9 SEM image of arsenic sulfide residue

2.4 硫化氢净化强酸性高砷废液经济成本分析

以废液中砷含量为 500 mg·L⁻¹计算,废液的处理成本大约为 57 元/吨,处理成本高于传统中和沉淀法,但所产生的废渣含砷品位高,具有一定的经济价值,且废酸可以回收利用,将废渣及处理后的酸加以

34 卷

利用可有效降低处理成本.考虑到高压釜属于一次性投资,从长远考虑,硫化氢净化强酸性高砷废液具 有可行性.

3 结论

(1) 硫化氢净化强酸性含砷废液效果受反应压力、反应温度、硫酸浓度等因素影响.当反应压力为 0.22 MPa、反应温度低于 55 ℃条件下,硫酸浓度为 2%—20%范围内的含砷废液的除砷率均可达 98.0% 以上.而废液中金属离子的存在对除砷效果无明显影响.

(2) 废液硫酸浓度对絮体的粒径有较大影响,硫酸浓度越高,越有利于絮体颗粒的凝聚,颗粒聚集 越密实.

(3) 强酸性条件下,溶液中的砷以砷酸(H₃AsO₄)形式存在,与硫化氢反应产物主要为As₂S₅.

参考文献

[1] HARPER T R, KINGHAM N W. Removal of arsenic from wastewater using chemical precipitation methods [J]. Water Environment Research, 1992, 64(3):200-203

[2] 聂静. 硫酸生产中含砷废水处理方法[J].水处理技术,2005,31(12):5-7

- [3] 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
- [4] 林鸿汉.金冶炼酸性含砷废水处理工艺研究[J].湿法冶金,2014,33(6):493-496
- [5] CHENG Y, SONG W, XU Y, et al. Study on treatment of acidic high-arsenic wastewater with Na₂S and polymer composite flocculants [J]. Research of Environmental Sciences, 2013, 26(9):1007-1013
- [6] LI Y H, LIU Z H, LI Q H, et al. Removal of arsenic from Waelz zinc oxide using a mixed NaOH-Na₂S leach [J]. Hydrometallurgy, 2011, 108 (3-4):165-170
- [7] 高峰, 贾永忠, 孙进贺, 等. 锌冶炼废渣浸出液硫化法除砷的研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(4): 812-814
- [8] CHEN R, FENG M X, LI M, et al. Size distribution and particle shape of iron ore powder based on the fractal theory [J]. Materials Research Innovations, 2015, 19:405-409
- [9] 罗天林,李春萍. 原子荧光光谱法测定工业硫酸中砷含量[J].贵州化工,2009,34(1):25-27
- [10] 索有瑞,黄雅丽.氢化物原子荧光光谱法测定水中痕量砷(Ⅲ)和砷(V)[J].环境化学,1990,9(1):54-58
- [11] MAJER V, SEDLBAUER J, BERGIN G. Henry's law constant and related coefficients for aqueous hydrocarbons, CO₂ and H₂S over a wide range of temperature and pressure[J].Fluid Phase Equilibria, 2008, 272(1-2):65-74
- [12] 李茂祥. 硫化氢在水溶液中溶解特性的分子动力学研究[D].重庆:重庆大学动力工程学院,2014
- [13] 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,2003,22(5):478-484
- [14] 黄永炳,王丽丽,李晓娟,等. 砷形态转化及其环境效应研究[J].环境污染与防治,2013,35(1):16-19
- [15] OHSHIMA H. Simple analytic solution of the rate equations for the early-stage aggregation kinetics of colloidal particles [J]. Colloid And Polymer Science, 2013, 291(12): 3013-3016
- [16] CHAKRABORTI R K, ATKINSON J F, VAN BENSCHOTEN J E. Characterization of alum floc by image analysis [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(18): 3969-3976
- [17] MASION A, VILGE-RITTER A, ROSE J, et al. Coagulation-flocculation of natural organic matter with Al salts: Speciation and structure of the aggregates [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(15): 3242-3246