

铁-碳微电解法处理铜冶炼含砷废水的实验研究^①

李学鹏¹, 王娟², 常军¹, 王子阳¹

(1. 铜仁学院材料与化学工程学院, 贵州铜仁 554300; 2. 铜仁学院大数据学院, 贵州铜仁 554300)

摘要: 采用铁-碳微电解法处理铜冶炼含砷废水, 考察了进水 pH 值、空气鼓入量、接触时间、振动频率、固液比(铁-碳微电解材料质量: 每分钟进水质量)等工艺参数对除砷效率的影响。结果表明, 铁-碳微电解材料处理铜冶炼含砷废水时, 生成的 FeAsO_4 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等氧化物沉积在铁-碳微电解材料表面, 使铁-碳微电解材料钝化失效, 导致除砷效率差, 采用振动的方法可有效解决铁-碳微电解材料钝化失效问题; 在进水 pH 值 2.0、空气鼓入量 5 L/min、接触时间 2 min、固液比 2.5:1、振动频率每 4 h 振动 2 min 条件下, 铁-碳微电解材料连续稳定处理废水 90 d, 除砷率达 99.99%, 水中砷含量降至 0.033~0.036 mg/L, 除砷效果理想且稳定。采用铁-碳微电解法除砷, 为处理铜冶炼含砷废水提供了新思路。

关键词: 废水处理; 除砷; 含砷废水; 铁-碳微电解; 钝化

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.03.025

文章编号: 0253-6099(2024)03-0116-04

Experimental Study on Treatment of Arsenic Containing Wastewater from Copper Smelting by Iron-Carbon Micro-electrolysis

LI Xuepeng¹, WANG Juan², CHANG Jun¹, WANG Ziyang¹

(1. College of Materials and Chemical, Tongren University, Tongren 554300, Guizhou, China; 2. School of Data Science, Tongren University, Tongren 554300, Guizhou, China)

Abstract: The iron-carbon (Fe-C) micro-electrolysis was adopted to treat arsenic-containing wastewater from copper smelting, and the effects of processing parameters, including pH of inlet water, air blowing rate, contacting time, vibration frequency, solid-liquid ratio (mass ratio of Fe-C micro-electrolysis material to inlet water per minute), on the arsenic removal efficiency were explored. Results show that during the treatment by Fe-C micro-electrolysis, the generated oxides such as FeAsO_4 , Fe_2O_3 , and Fe_3O_4 are deposited on the surface of the Fe-C micro-electrolysis material, making passivation of the Fe-C micro-electrolysis material ineffective, thus resulting in poor arsenic removal efficiency. The use of vibration can effectively solve such problem. It is shown that after 90 d continuous treatment under the conditions, including pH of inlet water at 2.0, air blowing rate at 5 L/min, contacting time of 2 min, solid-liquid ratio of 2.5:1, vibration frequency rate at 2 min every 4 h, the arsenic removal rate can be up to 99.99% and the arsenic content in water falls down to 0.033–0.036 mg/L, presenting a good and stable removal effect. It is concluded that this arsenic removal approach by adopting Fe-C micro-electrolysis can provide a new idea for treatment of arsenic-containing wastewater from copper smelting.

Key words: wastewater treatment; arsenic removal; arsenic-containing wastewater; iron-carbon (Fe-C) micro-electrolysis; passivation

铜冶炼过程中部分砷进入冶炼废水, 形成铜冶炼含砷废水, 该废水必须经处理达标后才能循环使用^[1-2]。目前含砷废水除砷的方法主要有吸附法、电絮凝法、化学沉淀法、生物法、电化学高级氧化法^[3-4]。吸

附法是采用吸附剂将砷吸附在表面, 将砷去除^[5]; 吸附法的优点是操作简单、吸附量大, 缺点是吸附剂循环再生困难、吸附过程受其他离子干扰较大。电絮凝法是利用外加电场溶解金属电极, 金属阳离子水解生成

① 收稿日期: 2023-12-06

基金项目: 贵州省科技厅基础研究计划项目(黔科合基础[2020]1Y223); 铜仁市科技局科技支撑计划项目(铜市科研[2023]15号); 贵州省高等学校重点实验室(黔教技[2023]026号)

作者简介: 李学鹏(1985—), 男, 江西丰城人, 博士, 高级工程师, 主要从事含砷物料处理工作。E-mail: 794392138@qq.com

具有絮凝性的物质,将砷去除;电絮凝法的优点是操作简单、除砷效果好,缺点是成本较高^[6-7]。化学沉淀法是加入化学药剂与砷形成沉淀,将砷去除;优点是投资少、操作简单,缺点是渣量大、深度脱砷困难^[8-9]。生物法是利用微生物降解水中的砷;优点是无需添加化学药剂、成本低廉,是一种环保的除砷方法,缺点是应用环境严格、除砷效率较低^[9]。电化学高级氧化法是采用强氧化剂在电场作用下快速去除砷,常用的强氧化剂为 H_2O_2 、羟基自由基、活性氯等;优点是除砷效率高,缺点是成本较高^[10]。

微电解法是基于氧化还原、沉淀、吸附-絮凝等反应除砷。本文采用铁-碳微电解法处理铜冶炼含砷废水,系统研究了进水 pH 值、固液比等对除砷效果的影响,为处理铜冶炼含砷废水提供新的思路。

1 实 验

1.1 实验原料

含砷废水取自某铜冶炼厂,铁-碳微电解材料(市售)外观为灰褐色椭圆形,由铁、碳及催化剂压制而成,含铁量 70%~80%、含碳量 10%~15%、催化剂含量 3%~7%、活化剂含量约 3%。含砷废水化学成分分析结果如表 1 所示。由表 1 可知,含砷废水中除砷外,其他组分均符合国家标准。

表 1 含砷废水化学成分及相关指标

名称	化学成分/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)							
	总砷	总汞	烷基汞	六价铬	总铅	总镍	总铍	总银
含砷废水	350	未检出	未检出	<0.1	<0.1	<0.1	未检出	未检出
国家标准	≤ 0.5	≤ 0.05	不得检出	≤ 0.5	≤ 1.0	≤ 1.0	≤ 0.005	≤ 0.5
名称	苯并(α)芘/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总 α 放射性	总 β 放射性	pH 值				
含砷废水	未检出	未检出	未检出	6.8				
国家标准	$\leq 0.000\ 03$	$\leq 1\ \text{Bq/L}$	$\leq 10\ \text{Bq/L}$	6.0~9.0				

1.2 实验设备及方法

实验主体设备为装有铁-碳微电解材料的圆柱体容器,体积 200 L,容器上部开口,底部为多孔隔板,水流由上部进入,经铁-碳微电解材料后,由底部排出。调节含砷废水的 pH 值,将含砷废水通入装有铁-碳微电解材料的圆柱体容器中,向水中鼓入空气,于一定时间下反应。

1.3 实验原理

在含砷废水体系中,铁和碳之间存在明显的氧化还原电位差,铁和碳之间形成了无数个微原电池,释放大量的 Fe^{2+} 。向废水中鼓入空气,水中的 Fe^{2+} 和

As^{3+} 分别被氧化为 Fe^{3+} 和 As^{5+} , Fe^{3+} 与 As^{5+} 发生反应,形成 FeAsO_4 沉淀;高活性的 Fe^{3+} 水解产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 具有极强的吸附性能,可以捕捉溶液中的砷;该过程可能发生的化学反应如表 2 所示。

表 2 铁-碳微电解法除砷化学反应

序号	化学反应	化学反应类型
1	$\text{Fe} - 2\text{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	阳极反应
2	$\text{Fe} - 3\text{e} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$	阳极反应
3	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow 2\text{H}_2 \uparrow$	阴极反应
4	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	阴极反应
5	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \longrightarrow 4\text{OH}^-$	阴极反应
6	$\text{Fe}^{3+} + \text{AsO}_4^{3-} \longrightarrow \text{FeAsO}_4 \downarrow$	除砷反应
7	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$	絮凝反应

2 实验结果及讨论

2.1 进水 pH 值对除砷率的影响

固液比(铁-碳微电解材料质量:每分钟进水质量)为 2:1、空气鼓入量 5 L/min、接触时间(含砷废水从进入到排出的时间)2 min,考察了进水 pH 值对除砷率的影响,结果如图 1 所示。

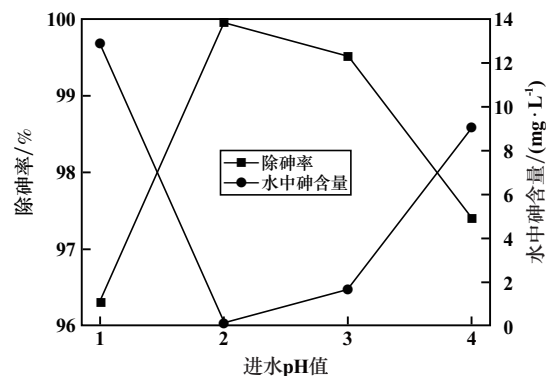


图 1 进水 pH 值对除砷率的影响

由图 1 可知,进水 pH 值 1.0 时,除砷率为 96.32%,水中砷含量为 12.88 mg/L,处理效果不达标;进水 pH 值 2.0 时,除砷率为 99.96%,水中砷含量降至 0.14 mg/L,效果达标;pH 值 3.0 和 4.0 时,除砷率分别为 99.52% 和 97.41%,水中砷含量分别为 1.68 mg/L 和 9.06 mg/L,效果均不达标。原因是:① pH 值过低时,一方面铁-碳微电解材料会溶解,破坏铁和碳的微电解反应,使高活性 Fe^{3+} 减少;另一方面部分 FeAsO_4 沉淀会溶解,将 As^{5+} 反溶入水中,导致除砷率低。② pH 值过高时,电解出的 Fe^{3+} 加速生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,参与生成 FeAsO_4 沉淀的 Fe^{3+} 减少,导致除砷率低。适宜的进水 pH 值为 2.0。

2.2 固液比对除砷率的影响

进水 pH 值 2.0、空气鼓入量 5 L/min、接触时间 2 min,考察了固液比对除砷率的影响,结果如图 2 所示。

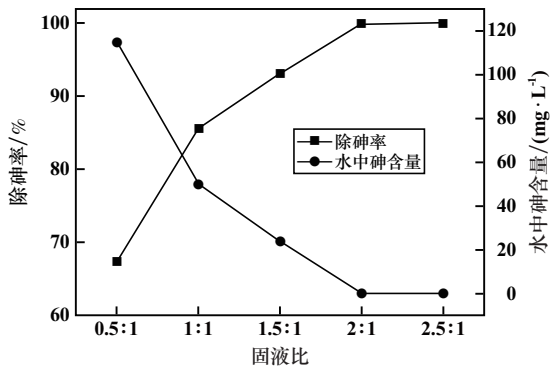


图 2 固液比对除砷率的影响

由图 2 可知,固液比对除砷效果的影响很大,固液比 0.5:1 时,除砷率仅 67.33%,水中砷含量为 114.35 mg/L,除砷效果差。增大固液比,除砷率逐渐升高,固液比 1.5:1、2:1、2.5:1 时,除砷率分别为 93.21%、99.96%、99.99%。通过实验确定适宜的固液比为 2.5:1,此时除砷率为 99.99%,水中砷含量仅 0.035 mg/L。

2.3 铁-碳微电解材料持续使用时间对除砷率的影响

进水 pH 值 2.0、固液比 2.5:1、空气鼓入量 5 L/min、接触时间 2 min,进行连续稳定实验,验证该方法的稳定性,结果如图 3 所示。

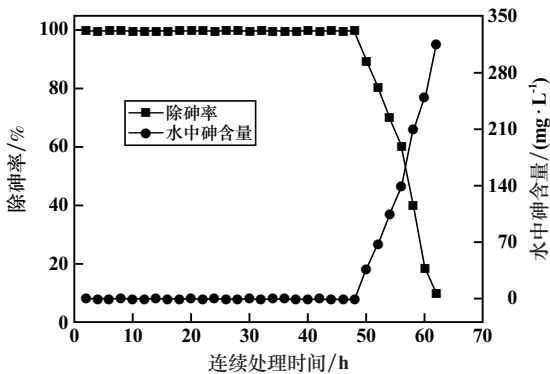
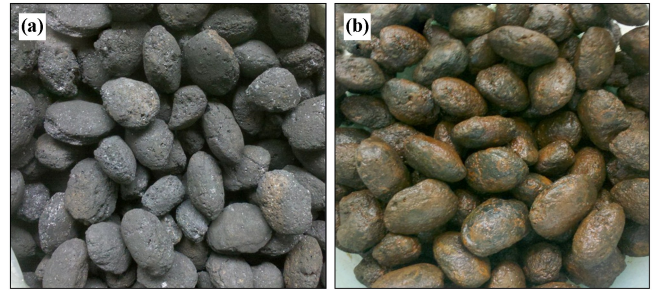


图 3 稳定性实验结果

由图 3 可知,48 h 后除砷率骤然下降,58 h、60 h、62 h 时,除砷率仅 40.23%、18.65%、10.21%,水中砷含量分别为 209.20 mg/L、249.73 mg/L、314.27 mg/L,铁-碳微电解材料几乎钝化失效,除砷效果差。

图 4 为铁-碳微电解材料在不同状态下的形貌。由图 4 可以看出,长时间反应让铁-碳微电解材料表面形成了一层膜,对该膜进行 X 射线衍射分析,结果如图 5 所示。由图 5 可知,覆膜渣的主要成分为 FeAsO_4 、 Fe_2O_3 、C、和 Fe_3O_4 。X 射线衍射结果表明:① 生成的

FeAsO_4 沉积在铁-碳微电解材料表面,阻碍了铁-碳微电解反应,使铁-碳微电解材料钝化失效,导致除砷效率差;② 由于鼓入了氧气,在铁-碳微电解材料形成了 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等氧化物,使铁-碳微电解材料钝化失效,导致除砷效率差。



(a) 原料; (b) 使用 62 h 后

图 4 不同状态下铁-碳微电解材料的形貌

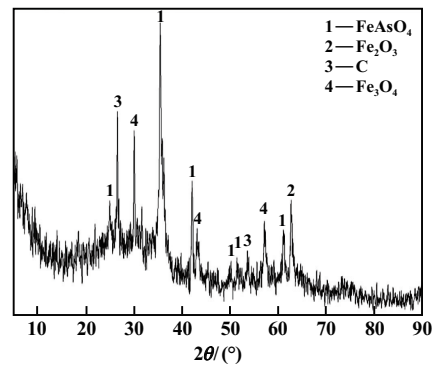


图 5 覆膜渣 X 射线衍射分析结果

2.4 振动对实验结果的影响

采用振动的方法解决铁-碳微电解材料钝化失效的问题。进水 pH 值 2.0、固液比 2.5:1、空气鼓入量 5 L/min、接触时间 2 min,采取手提式水泥振动棒对铁-碳填料进行定期振动处理,振动频率每 4 h 振动 2 min,连续处理 90 d,振动条件下连续除砷效果如图 6 所示,振动前后铁-碳微电解材料的形貌如图 7 所示。

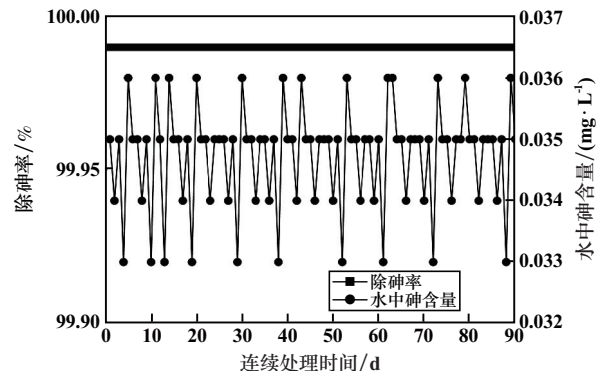


图 6 振动对实验结果的影响



(a) 振动前; (b) 振动后

图7 振动前后铁-碳微电解材料的形貌

由图6可知,采用振动后,连续稳定运行90 d,除砷效果理想且稳定,除砷率达到99.99%,水中砷含量0.033~0.036 mg/L。由图7可以看出,振动后,铁-碳微电解材料表面的膜全部被去除,脱膜效果理想。实验结果证明,采用振动的方法可有效解决铁-碳微电解材料钝化失效的问题。

3 结 论

1) 铁-碳微电解材料处理铜冶炼含砷废水时,生成的 FeAsO_4 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等氧化物沉积在铁-碳微电解材料表面,使铁-碳微电解材料钝化失效,导致除砷效率差。采用振动的方法可有效解决铁-碳微电解材料钝化失效问题。

2) 在进水pH值2.0、空气鼓入量5 L/min、接触时间2 min、固液比2.5:1、振动频率每4 h振动2 min条件下,连续稳定处理90 d,除砷率达到99.99%,

水中砷含量0.033~0.036 mg/L,除砷效果理想且稳定。

3) 采用铁-碳微电解法可有效去除铜冶炼含砷废水中的砷,为处理铜冶炼含砷废水提供了新的思路。

参考文献:

- [1] 胡 亮. 复杂成分铜冶炼废水处理工艺的优化改进与实践[J]. 硫酸工业, 2021(4):32-34.
- [2] 李新征,徐晓军,张 谨,等. 曝气微电解—絮凝法处理铜冶炼废水中的砷[J]. 工业水处理, 2011,31(5):31-34.
- [3] 何智颖,袁君帆,花 超,等. 从含砷废水中除砷工艺研究进展[J]. 湿法冶金, 2023,42(4):330-334.
- [4] 王 勇,赵攀峰,郑雅杰,等. 洗选冶炼烟气产生的含砷酸性废水的利用及处理[J]. 矿冶工程, 2008(3):60-63.
- [5] 范荣桂,邵秋平,高海娟. 吸附法处理废水中砷的研究现状及进展[J]. 工业水处理, 2013,33(4):10-12.
- [6] 司艳晓,徐孝轩,胡家硕. 电化学氧化—絮凝系统协同去除水中砷的研究[J]. 中国给水排水, 2021,37(17):50-56.
- [7] 杨冬荣,陈 迁,段铭诚. 电絮凝法处理含砷污水技术研究进展[J]. 电镀与饰, 2023,45(1):62-70.
- [8] 刘恒嵩,彭玉玲,林 森,等. 砷在碱性废水中的存在形式及处理工艺[J]. 科技与企业, 2014(18):173-174.
- [9] 陈小凤,周新涛,罗中秋,等. 化学沉淀法固化/稳定化除砷研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015,34(12):3510-3516.
- [10] 邹亚辰,贾小宁,冉 浪,等. 零价铁类芬顿法处理含低浓度重金属离子有机废水[J]. 化学反应工程与工艺, 2021,37(2):167-174.

引用本文: 李学鹏,王 娟,常 军,等. 铁-碳微电解法处理铜冶炼含砷废水的实验研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(3):116-119.

(上接第115页)

参考文献:

- [1] 李家林,陈 雯,刘小银,等. 某赤泥预富集-闪速磁化焙烧扩大连续试验研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(6):82-85.
- [2] 李海兰,张 杰,吴 林,等. 赤泥中的稀土资源:分布、赋存和提取[J]. 矿物学报, 2021,41(增刊1):578-592.
- [3] 宁凌峰,何德文,陈 伟,等. 赤泥中硫酸选择性浸出铁、钨及动力学研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(3):81-84.
- [4] 李 望,朱晓波. 酸浸提取赤泥中钨的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(5):36-38.
- [5] 胡广艳. 赤泥酸浸过程中硅胶形成的研究[J]. 世界有色金属, 2020(22):231-232.
- [6] DENG B, LI G, LUO J, et al. Enrichment of Sc_2O_3 and TiO_2 from bauxite ore residues[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017,331:71-80.
- [7] 卢远桓,黄 魁,单馨可,等. 用草酸从赤泥中浸出钨、钼试验研究[J]. 湿法冶金, 2022,41(6):513-517.
- [8] 谢武明,张 宁,李 俊,等. 盐酸浸出提取赤泥中铝和铁的工艺条件优化[J]. 环境工程学报, 2017,11(10):5677-5682.
- [9] 高昭伟,曹成超,李耀山,等. 高钙型低品位铜矿酸性浸出动力学研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(6):170-173.
- [10] CHEN X, GUO F, CHEN Q, et al. Leaching tungsten and rare earth elements from scheelite through H_2SO_4 - H_3PO_4 mixed acid decomposition[J]. Minerals Engineering, 2020,156:106526.
- [11] 朱晓波,李 望,管学茂. 赤泥循环酸浸提钨实验及动力学研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2015,43(3):9-12.
- [12] 韩其勇. 冶金过程动力学[M]. 北京:冶金工业出版社, 1983.

引用本文: 黄 魁,丁 艳,唐启彬,等. 拜耳法赤泥中钨、钼浸出行为及动力学研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(3):111-115.