

含砷废水治理方法的研究进展

Review on Arsenic Wastewater Treatment Technique

吴烈善, 邓 玮

WU Lie-shan, Deng Wei

(广西大学环境学院, 广西南宁 530004)

(College of Environment, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要: 分别从化学、物理、生物技术和人工湿地 4 个方面介绍含砷废水治理方法的工作原理、优缺点及其研究进展。各种含砷废水治理方法都有自身的优缺点, 应该针对不同性质的含砷废水研发各种除砷技术的联合技术, 提高除砷效率, 降低除砷成本。

关键词: 废水 砷 处理方法

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2011)02-0172-03

Abstract: The principles, advantages, disadvantages and research progress of arsenic wastewater treatment techniques from chemical, physical, biological technology and constructed wetland are introduced. Arsenic wastewater treatment techniques has its own advantages and disadvantages, we should develop a variety of composite technologies aiming at different properties of arsenic wastewater to improve the removal efficiency and to reduce the cost. According to the advantages and disadvantages of arsenic wastewater treatment techniques, a combined arsenic removal technology that can remove arsenic from different type of wastewater should be studied for enhancing arsenic removal rate and decreasing the cost of arsenic removal.

Key words: waste water, arsenic, treatment technology

砷在自然界中存在的形式有 $As(III)$ 、 $As(V)$, 砷化合物主要有有机甲基砷酸 (MMA)、二甲基砷酸 (DMA)、三甲基砷酸 (TMA) 等。有机砷中除了砷化氢衍生物外一般毒性都较弱。无机砷有剧毒, 其中三价砷 $As(III)$ 比五价砷 $As(V)$ 毒性约高 100 倍^[1]。近来由于我国工业化的迅速发展, 大量的砷被开采出来后进入环境水体, 在某些局部地区造成了砷的大量积累。砷化合物可以从呼吸道、食道和皮肤进入人体。进入人体的三价砷化合物能和巯基作用, 抑制蛋白酶的活性并导致癌症^[2,3]。根据国家污水综合排放标准中关于第一类总污染物的最高允许浓度排放的规定, 砷的允许排放浓度在 0.5mg/L ^[4] 以内。因此, 如何降低含砷废水处理成本, 发展经济、有效、环保的除砷技术, 是经济可持续发展的要求。

我国含砷废水主要来自有色金属的采选冶及砷

化工加工行业。砷的主要加工方法有火法加工和湿法回收, 湖南、湖北、贵州、云南等地曾采用火法加工提砷, 此方法采用土窑焚烧毒砂矿 ($FeAsS$), 生成砷霜 (As_2O_3) 蒸气, 再冷凝结晶即可制得砷霜, 虽然成本低, 但是造成污染极大^[5]。湿法提砷采用硫化物和铁盐或硫酸铜等化合物与砷沉淀产生砷的化合物, 比火法提砷更加有效, 且不产生含砷粉尘, 但是造成废水中含砷较高, pH 值极低。此外, 硫铁矿的冶炼以及硫酸厂制备硫酸时常附带产生大量高浓度酸性含砷废水。含砷废水一般具有以下 3 个特点: (1) 废水常呈酸性, 一般 pH 值 < 2 。(2) 废水含砷浓度跨度大, 从 10mg/L 到 20000mg/L 不等。(3) 废水成分复杂, 常伴有铁、铜、铅、锌等多金属复合污染, 治理难度大。本文分别从化学、物理、生物技术和人工湿地 4 个方面介绍含砷废水治理方法的工作原理、优缺点及其研究进展。

1 化学沉淀法

化学沉淀法是通过加入化学药品, 生成不溶性沉淀的方法去除废水中的砷。目前常用化学沉淀法主要有石灰-铁盐-氧化法和硫化砷法。

收稿日期: 2011-03-14

作者简介: 吴烈善(1966-), 男, 教授, 主要从事环境科学的教学与研究。

1.1 石灰-铁盐-氧化法

石灰-铁盐-氧化法是一种比较常见的处理含砷废水的方法,先向废水中通入氧化剂,将三价砷氧化为五价砷,氧化剂有双氧水,曝气,高锰酸钾,次氯酸钠等等,然后通过加入生石灰,调节 pH 值并与砷生成砷酸钙沉淀,最后加入铁盐,通过混凝、共沉淀等反应除去废水中的砷。曹广峰等^[6]用石灰铁盐法处理硫酸含砷废水,通过曝气氧化和投加石灰乳调整 pH 值,最后加入铁盐沉淀砷,得出水中砷浓度达到 0.39 mg/L。蒋国明等^[7]通过高铁酸钾的氧化和絮凝的效果,在铁砷质量比为 3 : 1, pH 值为 6, 温度为 30 °C, 处理时间为 30 min 的条件下处理含砷废水,处理后砷浓度小于 10⁻⁶ g/L。孙来九等^[8]通过两段法处理含砷废水,首先采用石灰-铁盐沉淀一部分废水中的砷,然后通过加入重金属捕集沉淀剂 DT-CR 处理。结果表明,两段法处理后含砷废水达到国家标准,且污泥量大大减少,易于后续处理。

石灰-铁盐-氧化法除砷操作简便,工艺灵活,且成本较低,是目前比较成熟广泛的除砷技术,但是生成的含砷沉淀极为不稳定,容易重新被释放出来造成二次污染,而且渣量较大,目前没有很好的处理废渣的方法。

1.2 硫化砷法

硫化砷法是用硫化钠, 硫氢化钠等硫化剂与废水中砷离子反应生成硫化砷沉淀,达到去除砷的目的。白猛等^[9]用 26% 的硫化钠处理含砷废水,在硫化钠与砷的物质的量之比为 2.25 : 1, 反应时间为 20 min, 反应温度为 26 °C, pH 值为 0.8 的条件下,去砷率达到 93.59%。此方法具有反应快,处理量大,工艺简单的特点,但硫化砷法对 pH 值有着较严格的要求, pH 值的变化会引起砷再次进入水体,并生成 H₂S, 污染大气。

目前发明的一种新的含砷废水的化学沉淀方法是采用硫酸铜和石灰-PFS 絮凝法直接处理沉淀砷用于制备三氧化二砷。王勇等^[10]采用这一方法处理洗涤冶炼烟气含砷酸性废水,原水含砷为 4.67 g/L。他们首先通过氧化钙和氢氧化钠分段中和,调节 pH 值到 6,按照铜砷物质的量之比为 2 : 1 加入硫酸铜,再采用氢氧化钠溶液调节 pH 值到 8,得到亚砷酸铜,这样砷转化率达到 98%,余砷再通过石灰-PFS 絮凝法去除,废水能够达到国家排放标准。

2 物理处理方法

物理法一般采用吸附,膜过滤,沉淀等方式去除废水中的砷。

2.1 吸附法

吸附法是处理重金属废水中的常见方法,通过

加入比表面积大,不溶的固体吸附剂,通过物理吸附、离子交换等作用机制将废水中的重金属去除。目前常用的吸附剂有膨润土、沸石、活性炭、硫铁矿等。姚乐^[11]采用硫酸和高分子絮凝剂聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMDAAC)对膨润土进行改性,通过正交试验研究改性膨润土吸附处理含砷废水。结果表明,在 pH 值为 9, 改性膨润土用量为 25 g/L, 吸附平衡时间 60 min, 反应温度为 25 °C 的条件下, 废水中砷的去除率可达 97% 以上。张萃等^[12]通过活性炭的静态吸附实验,研究溶液中砷的去除率与溶液初始 pH 值、溶液浓度、反应温度和时间以及溶液中其他共存离子的关系,以确定活性炭吸附去除砷的最佳工艺条件。研究表明,质量浓度为 10 mg/L 的含砷溶液,在 25 °C, 溶液初始 pH 值为 4.5, 反应 300 min 时,砷的去除率达最大值 98.6%;若溶液中同时含有 Cr(VI) 离子,可提高活性炭对砷的吸附去除率至 99% 以上,处理后的废水可达标排放。邓书平^[13]采用高分子絮凝剂聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMDAAC)对粉煤灰进行改性,采用正交实验法研究改性粉煤灰处理含砷废水。实验结果表明,改性粉煤灰用量为 2.4g, 吸附平衡时间 60 min, 反应温度为 25 °C, 砷去除率可达 90.3%。

吸附法工艺简单,设备要求低,但去除浓度有限,适合去除含量较低,水量较大的含砷废水。

2.2 膜分离法

膜分离法通过选取选择性分离功能的材料,利用膜的选择性分离实现料液的不同组分的分离、纯化、浓缩。膜分离法与一般的过滤技术不同,可以在分子层面上进行分离,因此,采用膜分离法,可以去除水中的砷。根据膜的孔径大小分类,可以分为微滤膜、超滤膜、纳滤膜、反渗透膜^[14]。李菁等^[15]采用石灰乳中和,投加铁盐、曝气、膜分离进一步除砷,经检测,处理后砷去除率达 99.8%。膜分离法对于技术和设备要求高,适合小水量,水质要求高的废水处理,并不适合大规模的工业废水中去除砷。

2.3 沉淀法

沉淀法通常与化学混凝技术一起使用,首先通过向废水中加入电解质,增加水中正反离子的浓度,压缩微粒双电子层,降低水中微粒之间的排斥力,通过一系列的吸附架桥凝聚作用,使微粒凝聚成较大的颗粒物并通过物理达到去除水中颗粒物的目的。常用的絮凝剂有明矾,氯化亚铁, PAC 和 PAM 等等。此方法可以通过加入铁,铝等离子与砷生成砷酸铁,砷酸铝等沉淀,且水中颗粒物和所生成的铁、铝等胶体均可以对砷进行吸附,最后通过自然沉淀去除水中的含砷颗粒物。

3 生物处理方法

砷对于绝大多数的微生物来说都具有毒性,但是某些生物也能将其吸收和转化。生物处理含砷废水的技术有活性污泥法,生物膜法等。活性污泥法是一种常用的处理废水的工艺。对于含砷废水处理,活性污泥法的重点在于研发采用何种对砷有特殊处理能力的微生物菌种,达到对含砷废水去除的目的。活性污泥法处理含砷废水的优点在于处理量大,工艺简单。缺点在于高浓度含砷废水对于微生物具有不可避免的毒性,因此,活性污泥法一般用于处理低浓度的含砷废水。

目前有学者研究了微生物作为吸附剂处理含砷废水。金显春^[16]研究灭活烟曲霉菌种对砷的吸附效果,通过121℃的温度下对菌球进行杀菌后得到吸附剂1,然后加入氯化亚铁处理90min得到吸附剂2,最后研究这两种吸附剂对于三价砷和五价砷的吸附效果。结果表明两种吸附剂对于三价砷和五价砷均有良好的吸附效果。

4 人工湿地处理方法

人工湿地技术处理重金属的要点是通过选取对于特定重金属有超富集作用的植物对废水中的重金属进行吸收,达到去除重金属的目的。目前发现的对砷有超富集作用的植物主要是蜈蚣草。孙桂琴等^[17]利用蜈蚣草超富集砷特性,根据基质和植物的不同组合成陶粒-蜈蚣草湿地系统、鹅卵石-蜈蚣草湿地系统、鹅卵石-美人蕉和鹅卵石4个湿地系统,研究不同湿地系统处理含砷废水的净化效果。结果表明,当配制的含砷废水浓度为0.25mg/L时,4个系统对于砷的去除率为76.13%、79.01%、69.45%、66.20%;当配制的含砷废水浓度为0.5mg/L时,4个系统对砷的去除率分别为78.23%、80.32%、67.66%、65.79%。

人工湿地技术特点是费用低,操作简单,易于维护,技术含量较低,且能够很好的缓冲对水力和负荷的冲击。缺点在于人工湿地的植物对于天气条件依赖较大,冬季寒冷时节由于植物的活性降低而造成处理效率低下,植物易受病虫害,底部铺设的基质物料易被堵塞,造成进出水水质不稳。

5 结束语

含砷废水对人体伤害极大,且极难控制。目前的含砷处理技术发展缓慢,大多的含砷废水处理技术由于成本和处理量的问题,不能在工业生产中得到应用,对于高浓度的含砷废水,单项技术很难有效

去除。目前含砷废水主要依靠化学沉淀法去除,但渣量较大且不容易处理,堆放时容易造成二次污染。我们认为未来含砷废水处理技术发展应有以下几点:(1)开发稳定的化学沉淀技术,减少二次污染。研究对于含砷废渣的回收技术,回收其中的砷,相对降低除砷成本。(2)开发廉价,吸附能力高的新型吸附材料。(3)研发新型的生物除砷技术,使砷经过生物吸收,无毒无害化。(4)针对不同性质的含砷废水研发各种除砷技术的联合技术,提高除砷效率,降低除砷成本。(5)开发清洁无害的含砷矿物的脱砷分离技术,在源头上消除砷对环境的污染隐患。

参考文献:

- [1] Bothe J, Brown PW. Arsenic immobilization by calcium arsenate formation[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(21): 3806-3811.
- [2] Sun G. Rsenic contamination and arsenicosis in China [J]. Toxicol Appl Pharmacol, 2004, 198(3): 268-271.
- [3] Xia Y, Liu J. An overview on chronic arsenism via drinking water in P R China[J]. Thxicology, 2004, 198(1-3): 25-29.
- [4] 奚旦立. 环境检测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [5] 付登科. 环境污染及其治理技术发展趋势[J]. 广东化工, 2007, 34(11): 92-94.
- [6] 曹广峰, 冷庆刚, 翟素军, 等. 石灰铁盐法处理硫酸含砷废水的研究[J]. 磷肥与复肥, 1997(2): 49-50.
- [7] 蒋国民, 王云燕, 柴立元, 等. 高铁酸钾处理含砷废水[J]. 过程工程学报, 2009, 9(7): 1109-1114.
- [8] 韩旻, 孙来九, 杨建武, 等. 两段法处理高浓度含砷废水的工艺研究[J]. 无机盐工业, 2003, 35(4): 30-31.
- [9] 白猛, 刘万宇, 郑雅杰, 等. 冶炼厂含砷废水的硫化沉淀与碱浸[J]. 铜业工程, 2007(2): 19-22.
- [10] 王勇, 赵攀峰, 郑雅杰, 等. 洗涤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, 28(3): 60-67.
- [11] 姚乐. 改性膨润土吸附处理含砷废水实验研究[J]. 科学技术与工程, 2010, 10(16): 4093-4095.
- [12] 张萃, 李亚峰, 田西满. 活性炭吸附处理含砷废水的研究[J]. 工业安全与环保, 2009, 35(12): 6-10.
- [13] 邓书平. 改性粉煤灰吸附处理含砷废水研究[J]. 矿冶, 2008, 17(3): 107-109.
- [14] 付登科. 浅谈含砷废水的治理技术[J]. 江西能源, 2006, 75(4): 75-76.
- [15] 李菁, 李俊, 路春娥. 膜分离技术在治理含砷废水中的应用研究[J]. 科技进展, 1999(4): 17-19.
- [16] 金显春. 烟曲霉菌球对砷的吸附[J]. 化学工程, 2009, 12(37): 59-62.
- [17] 孙桂琴, 王见华, 梁小敏. 蜈蚣草湿地系统处理含砷废水的研究[J]. 江西化工, 2008(3): 102-105.

(责任编辑: 尹 闯)