

# 高碳海绵铁电化学絮凝处理铅锌冶炼厂制酸废水<sup>\*1</sup>

徐晓军, 聂蕊, 李新征, 朱丽云, 李鑫, 陈晓宏, 朱承彬, 王盼  
(昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南昆明 650093)

**摘要:**采用高碳海绵铁(含 13.00% C, 55.40% Fe)电化学-絮凝处理铅锌冶炼制酸废水,研究了 pH 和时间、海绵铁用量和粒径等反应条件对废水中铅和锌离子的去除效果及影响。结果表明:在废水初始 pH = 3.0, 海绵铁用量为 30 g/L 和粒径 < 0.301 mm, 反应时间为 40 min 的条件下, 废水中的铅锌离子去除效果最佳, 电化学处理去除率分别为 98.87% 和 77.89%, 废水中的铜、总镉和总砷等离子去除率分别为 93.50%、91.50% 和 47.26%; 采用电化学-絮凝耦合处理, 在最佳条件下, 铅锌的去除率分别达到 99.90% 和 99.67%, 同时总砷、总镉和铜离子等得到进一步去除, 去除率分别为 97.77%、99.56% 和 97.77%, 废水可达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中一级标准要求。

**关键词:**高碳海绵铁; 电化学; 絮凝; 铅锌冶炼废水

**中图分类号:**X 703.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-7971(2012)03-0333-06

矿冶工业, 特别是有色金属冶炼厂是铅锌等重金属污染的主要来源之一。铅锌冶炼厂在我国分布十分广泛, 在带来巨大的经济效益的同时, 其“三废”的排放也对环境污染造成了很大的压力。

铅锌冶炼厂含重金属酸性废水主要来自制酸(硫化矿)洗涤产生的高酸废水、湿法收尘的洗涤水、地面及设备冲洗水、设备冷却水(主要是硫化矿焙烧炉)、浸出及电解工艺的跑冒滴漏等生产的生产性废水, 其中, 高酸废水最难处理, 主要表现为低 pH 值、含高浓度锌、铅、铜、砷、氟等杂质。目前, 对于含重金属酸性废水应用和研究较多的处理方法有: 中和沉淀法、吸附法、离子交换法、生物法、絮凝法等<sup>[1-7]</sup>。但对于铅锌冶炼厂高酸废水, 主要处理方法为石灰中和沉淀法和硫化沉淀法<sup>[1,7]</sup>, 石灰中和沉淀法存在渣量大、沉淀渣难处理易造成二次污染等问题; 硫化沉淀法存在过程难控制、易形成硫化氢气体造成二次污染、成本高等问题。因此, 仍需研究和探讨其他经济有效的处理方法或技术, 解决铅锌冶炼厂含重金属酸性废水的处理问题。

微电解法属电化学处理中的内电解法, 是利用金属腐蚀原理形成原电池来处理废水的一种工艺技术, 并由铁屑直接应用微电解法演变为铁-碳床微电解法。在废水预处理方面, 微电解法比电解法、化学氧化等方法具有工艺简单、预处理效果好、成本更低, 目前已广泛研究应用于印染、制药、油田、垃圾渗滤液、农药、电镀等废水、含重金属的有机废水处理中<sup>[8-10]</sup>, 但在含重金属冶炼废水处理方面研究还较少, 本文作者首先提出将微电解-絮凝耦合技术应用于冶炼废水处理, 并取得了很好的实验效果<sup>[11-14]</sup>。高碳海绵铁用于处理有机废水的原理类似铁碳微电解原理, 不同的是与铁形成腐蚀电池的是与海绵铁相结合的碳而不是单独的活性炭, 因此高碳海绵铁将会比铁-碳床具有更好的微电解处理效果。本研究在此基础上, 根据冶炼高酸废水的水质特点, 提出了采用粉末高碳海绵微电解与絮凝相耦合的方法处理含铅锌冶炼高酸废水, 本试验证明高碳海绵微电解-絮凝耦合工艺简单、操作方便、处理效果好、产渣量较少, 废水处理出水可

\* 收稿日期: 2011-09-21

基金项目: 国家大学生创新性实验计划项目(091067424)、昆明理工大学分析测试基金(2009-079)、昆明理工大学学生课外学术科技创新基金(2012BA108)联合资助。

作者简介: 徐晓军(1960-), 男, 浙江人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事矿冶废水处理与利用、恶臭气体净化等方面的研究与工程应用。E-mail: xuxiaojun88@sina.com.

达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中一级标准要求,同时试图为解决含重金属酸性废水的处理提供新的技术和方法。

## 1 试验材料及方法

**1.1 试验材料** 试验采用的铅锌冶炼厂含重金属高酸废水取自云南某铅锌冶炼厂生产过程制酸(硫化矿)洗涤产生的废水,废水特征见表1。试验采用的NaOH和HNO<sub>3</sub>为分析纯;3#絮凝剂(PAM)取自昆明西山骏宏絮凝剂厂。

表1 云南某铅锌冶炼废水特征

Tab. 1 The characteristics of the Pd - Zn smelting wastewater in Yunan Pro in China

成分	$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5%
Pb	94.61
Zn	147.00
总 Fe	400
As	39.59
Cu	3.86
Cd	0.46

高碳海绵铁为试验室自制,具体方法为借鉴钢铁冶金工业中隧道窑煤基海绵铁与含碳球团的生产经验与方法,将铁矿石、煤粉与辅料按一定比例配合制成球块,于德国产LHT04/17台式高温炉中在弱还原气氛中将氧化铁还原为单质铁,制得一种高金属化率、含一定单质碳、具有高微电解活性高碳海绵铁新型材料<sup>[11]</sup>,其特性为外观显灰黑色,抗压强度为0.22 kN/cm<sup>2</sup>,密度1.82 g/cm<sup>3</sup>;电镜扫描(SEM)分析得到的表面结构见图1所示,能谱分析(EDS)和化学分析表明制备得到的高碳海绵铁中金属化率为92.35%,含铁质量分数为60%,含碳质量分数为13.10%,铁和碳的分布较为均匀、结合比较紧密。

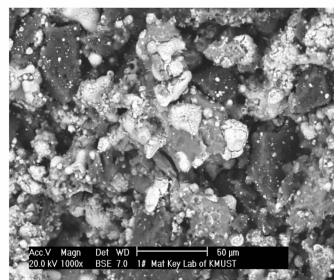


图1 高碳海绵铁电镜扫描(1000倍)

Fig. 1 The scanning picture of the high - carbon sponge iron by electron microscope(1 000 times)

**1.2 试验方法及试验流程** 试验采用单因素试验法,试验取100 mL水样置于500 mL烧杯中,调节pH值,加入不同量、不同粒径的海绵铁,搅拌曝气一定时间,静置1 h固液分离后测定上清液铅锌离子质量浓度,确定不同条件下的铅锌等的去除率;通过考察各因素对废水中主要污染物铅锌去除率的影响,确定最佳工艺条件。试验流程图见图2。

**1.3 分析设备及方法** 试验采用JJ4 - A六联同步自动升降搅拌机(国华电器有限公司);pH采用pHS - 3C型酸度计(上海雷磁仪器厂)测定;铅、锌、铜、总砷含量用AA - 240FS火焰原子吸收光谱仪(美国Varian公司)测定;总铁及亚铁离子采用邻菲罗啉分光光度法<sup>[8]</sup>,设备为TU - 1901双光束紫外 - 可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);电镜扫描和能谱分析(SEM与EDS)采用XL30ESEM - TMP扫描电子显微镜(Philips)分析测定。

## 2 试验结果与讨论

**2.1 高碳海绵铁的电化学去除试验研究** 试验基本条件为:搅拌(搅拌器转速为60 r/min)曝气条件下,高碳海绵铁量为3 g,粒径<0.301 mm,水样初始pH为3.0,反应时间为30 min。

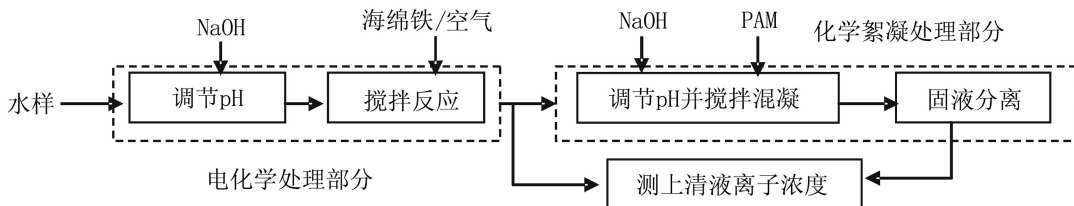


图2 冶炼废水电化学絮凝试验流程图

Fig. 2 Processing chart of combining electrochemistry with flocculation for smelting wastewater

2.1.1 废水反应初始 pH 值对去除效率的影响  
 废水初始 pH 对实际废水中铅锌离子去除率的影响见图 3。由图 3 可知,铅离子的去除率随着反应初始 pH 值的上升而上升,在 pH = 3.0 时,去除率已达 97.76%,随后随 pH 值的增加,去除率变化不大;对锌离子,pH = 3.0 ~ 4.0 时,锌离子去除率最高,为 60% 左右,pH 继续上升,去除率略有下降。整体上,高碳海绵铁对铅的去除率明显好于对锌的去除率;对实际废水铅锌离子去除的最佳反应初始 pH 值为 3.0 ~ 4.0,这与高碳海绵铁主要是以铁微电解的反应机理是相一致的。

2.1.2 高碳海绵铁粒径对去除效率的影响  
 不同粒径高碳海绵铁对实际废水中铅锌离子去除率的影响见图 4。由图 4 可见,在所试验的海绵铁粒径范围内(0.11 ~ 0.995 mm),铅离子去除率较高,海绵铁粒径为 0.894 mm 时去除率就已达 96.58%,随着海绵铁粒径的不断减小,其去除率有所提高,但变化不大。锌去除率随着粒径减小而上升,在粒径 < 0.301 mm 后,去除率变化不大,在粒径为 0.301 mm 时,去除率为 59.86%。一般来说,高碳海绵铁粒径越小,反应速度越快,所需时间越短,但海绵铁粒径过小,高碳海绵铁不易保存,因此选择高碳海绵铁粒径为 0.301 mm 较为合适。

2.1.3 高碳海绵铁用量对去除效率的影响  
 高碳海绵铁用量对实际废水中铅锌离子去除率的影响见图 5。由图 5 可见,在试验条件下,高碳海绵铁用量达到 1.5 g 后对铅离子去除率影响并不显著,这是由于微电解反应的发生,使得水样中的铅离子浓度得到有效降低,驱动电化学反应的  $\Delta E$  趋于零,导致电化学反应难以进一步进行,因此进一步提高

高碳海绵铁用量也难以提高对铅的去除效果,需要用其他方法才能提高对铅离子的去除效果。高碳海绵铁用量对锌去除率影响显著,随着海绵铁用量的增加,锌的去除率逐渐增加,原因是增加海绵铁用量使得对锌离子( $Zn^{2+}$ )吸附量有所增加,考虑到总体去除效果与经济性,用量 0.03 g/mL 时较为合适,铅锌去除率分别为 97.76% 和 59.86%。

2.1.4 反应时间对去除效率的影响  
 高碳海绵铁微电解反应时间对实际废水中铅锌离子去除率的影响见图 6。从图 6 可见,随着反应时间的增加,铅离子去除率在反应 20 min 以前迅速提高,15 min 即达 95.91%,25 min 时达到 96.81%,此后变化较小;锌的去除率在反应 40 min 以前随反应时间增长迅速上升,在反应 40 min 以后去除率随反应时间的增加提高缓慢,反应 40 min 时锌的去除率为 77.89%。由于反应曝气使得微电解生成的二价铁离子氧化成三价铁离子,三价铁离子生成的胶体与其它污染物形成的化合物有更强的吸附及共沉淀效应,因此反应时间增加对实际废水中的锌的去除有促进作用。综合考虑,适宜反应时间为 40 min,此时铅锌的去除率分别为 98.17%、77.89%。

根据上述试验可知,最佳工艺条件为:在搅拌(搅拌器转速为 60 r/min)曝气条件下,进水 pH 值为 3.0,高碳海绵铁量为 3 g,粒径 0.301 mm,反应时间为 40 min。在此条件下,进行废水重复试验,经高碳海绵铁电化学处理后的水质分析结果见表 2。

由表 2 可以看出,高碳海绵铁在去除铅锌离子最佳条件下,对其它污染物也达到了好的处理效果,其中  $Cu^{2+}$  质量浓度降至 0.25 mg/L (去除率

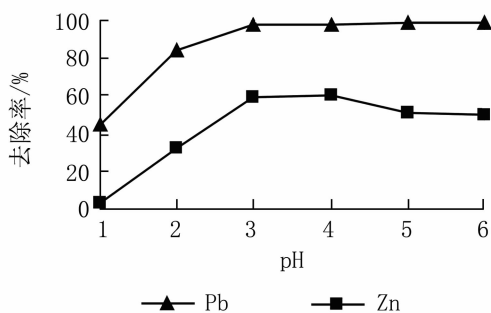


图 3 反应初始 pH 值对废水中铅锌去除率的影响

Fig. 3 The effect of initial reaction pH on Pd - Zn removal rate in wastewater

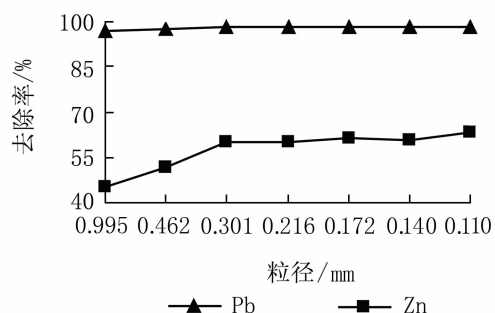


图 4 高碳海绵铁粒径对废水中铅锌去除率的影响

Fig. 4 The effect of particle size of high - carbon sponge iron on Pd - Zn removal rate in wastewater

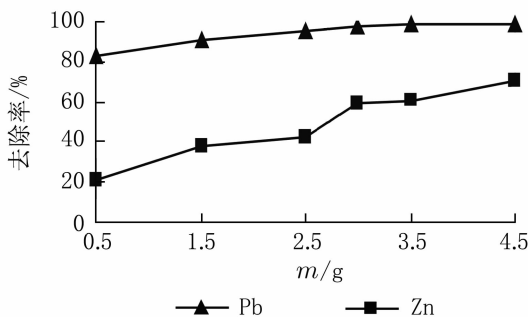


图5 海绵铁用量对实际废水铅锌去除率的影响

Fig. 5 The effect of amount of high - carbon sponge iron on Pd - Zn removal rate in wastewater

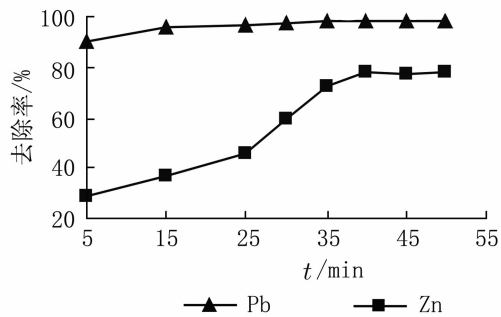


图6 反应时间对实际废水铅锌去除率的影响

Fig. 6 The effect of reaction time on Pd - Zn removal rate for wastewater

表2 高碳海绵铁电化学和絮凝处理后的水质分析结果及处理效果

Tab. 2 The results after electrochemistry - flocculation treatment with high - carbon sponge iron mg/L

指标	废水原水样	处理后出水	电化学去除率/%	絮凝处理后出水	絮凝去除率/%	综合去除率/%	《污水综合排放标准》一级标准
pH	3.0	5.2	—	8.6	—	—	6~9
Pb <sup>2+</sup>	94.61	1.73	98.17	0.095	94.51	99.90	1.0
Zn <sup>2+</sup>	146.00	32.28	77.89	0.482	98.51	99.67	1.0
Cu <sup>2+</sup>	3.86	0.25	93.50	0.086	65.60	97.77	0.5
Cd <sup>2+</sup>	0.46	0.04	91.50	0.002	95.50	99.56	0.01
总砷	39.59	20.88	47.26	0.450	97.84	98.74	0.5
总铁	400.00	939.20	—	13.50	98.56	98.56	—

93.50%), Cd<sup>2+</sup> 质量浓度降为 0.04 mg/L (去除率 91.50%), 对总砷的去除率为 47.26%, 这是因为砷虽不参与微电解反应, 但是微电解产生的三价铁离子以及曝气时充入水中的氧气可以将三价砷氧化为五价砷, 五价砷可与铁等重金属离子生成砷酸盐而除去. 同时从表 2 高碳海绵铁电化学处理阶段结果可知, 采用高碳海绵铁电化学直接处理铅锌冶炼废水, 其出水水质指标难以达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 一级标准要求, 需要进一步进行处理. 由于废水经过高碳海绵铁电化学处理后, 废水中含有大量铁离子(主要为 Fe<sup>3+</sup>), 其质量浓度从原来的 400 mg/L 上升到 939 mg/L, 因此可以采用调整 pH 方式产生纳米形式的活性聚铁化合物, 通过化学自絮凝和吸附作用进一步去除废水中的污染物.

## 2.2 废水微电解电化学后的化学自絮凝试验研究

对于最佳条件下高碳海绵铁微电解电化学处理实际废水出水(见表 2), 考查不同 pH 值下化学自

絮凝作用对废水中污染物的去除率效果. 试验方法为, 取 100 mL 高碳海绵铁微电解电化学处理后的出水为水样, 用 NaOH 调节 pH 值, 加入 PAM (5 mg/m<sup>3</sup>) 絮凝剂, 搅拌反应 10 min, 静置沉淀 60 min, 取上层清液过滤后测定其铅、锌离子浓度, 试验结果见图 7.

由图 7 可见, 铅的去除率在 pH = 6.0 时已达 99.58%, 以后再调高 pH 值对其影响不大; 锌离子去除率在 pH = 9.0 以前随着 pH 值调高而升高, pH = 9.0 以后有所下降. 锌离子去除率在絮凝共沉淀和两性碱溶共同影响下在 pH = 9.0 时达到最高, 此时铅、锌离子的总去除率(电化学 + 絮凝)分别为 99.90% 和 99.67%. 对于曝气微电解絮凝法处理冶炼废水中的砷, 砷的最佳去除 pH 值在 9.0 左右<sup>[13]</sup>, 另根据文献报道, 重金属离子理论计算最佳沉淀 pH 值在 8~9 之间<sup>[12-13]</sup>. 综合考虑各种因素, 设定 9.0 为最佳絮凝 pH 值, 在此条件下测定水样中各重金属离子的去除率, 测定结果如表 2 所

示.可见由于微电解电化学作用产生的大量铁离子在此时絮凝沉淀,使得各污染物得到进一步去除,处理后废水可达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准要求,可见此方法在铅锌冶炼废水处理中具有普遍意义.

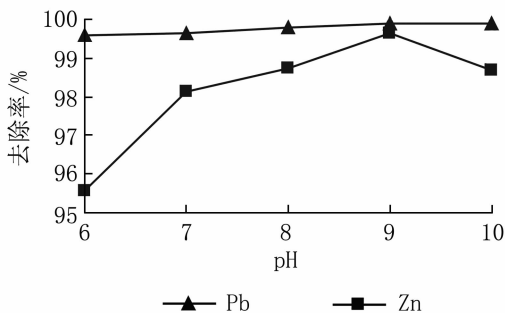


图7 絮凝 pH 值对实际废水铅锌总去除效率(电化学+絮凝)的影响

Fig. 7 The effect of flocculation pH on the total Pd - Zn removal rate of the electrochemistry - flocculation in wastewater

**2.3 电镜扫描 (SEM)、能谱 (EDS) 分析** 为进一步研究本试验的反应机理,探索污染物在海绵铁表面的沉积规律及絮凝产物,对反应后高碳海绵铁及絮凝絮体进行了电镜扫描 (SEM) 和能谱分析 (EDS),反应后高碳海绵铁表面电镜扫描图见图 8.

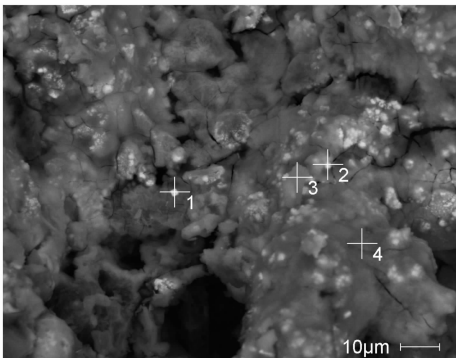


图8 反应后高碳海绵铁表面电镜扫描图

Fig. 8 The surface of high carbon sponge iron after reaction by electron microscope scan

能谱分析 (EDS) 结果表明,图 8 中点位 1 含 Pb 量高达 48.92%,含 O 量为 29.62%,其形貌为规则菱形,其主要物质可能为 PbO 结晶,同时结晶表面还附其它如 Pb 的砷酸化合物等少量物质,但 Pb 并没有大量以砷酸化合物在海绵铁反应后表面生成,其原因可能是铅在微电解过程中首先沉积到海绵铁表面的,而后其它物质才参与反应,而在曝

气作用下,海绵铁表面的新生态 Pb 又被氧化生成 PbO;点位 2 代表区域是没有被完全覆盖住的 Pb 和 Cu 及其氧化物,Cu 也是在微电解过程中优先沉积的;点位 3 区域为以氧化铁为主的沉积物,此区域含 As 较高,试验中在微电解阶段去除的砷大部分进入此区域,这与其与铁离子结合有关,此区域含 S 与 Pb,可见微电解反应使 pH 值上升,局部生成了 PbSO<sub>4</sub>;点位 4 所含元素与点位 3 类似,不同的是该区域有少量盐类.

### 3 结论

(1) 高碳海绵铁净水剂对铅锌冶炼厂制酸废水中铅锌离子的综合最佳去除条件为:水样初始 pH 值为 3.0,微电解海绵铁粒径小于 0.301 mm,微电解海绵铁用量为 30 g/L,反应时间为 40 min 时,铅锌的去除率分别为 98.17%、77.89%,其它杂质也得到了相应的去除,废水中的铜、总镉和总砷等离子去除率分别为 93.50%、91.50% 和 47.26%,高碳海绵铁电化学处理能够较好地去除和回收废水中的铅、铜和镉离子,但废水难以达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中一级排放标准要求.

(2) 电化学反应后水中含有活性碳颗粒、具有高絮凝活性铁离子,采用电化学絮凝耦合处理技术,在絮凝 pH 值为最佳 9.0 条件下,铅锌的总去除率分别 99.90% 和 99.67%,通过絮凝沉淀使得各污染物如总砷、镉和铜等得到进一步去除,总去除率分别为 97.77%、99.56% 和 97.77%,处理后废水可达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级排放标准,同时絮凝沉淀物具有重金属含量高,可进行资源化利用的优点.

(3) 反应后的高碳海绵铁表面结构较复杂,形貌分布不均,经 EDS、XRD 分析,污水中污染元素在海绵铁颗粒表面均有存在,除以金属铅或氧化铅晶体形式存在外,其余大部分以另非结晶态和无定形态存在.

(4) 利用高碳海绵铁电化学絮凝耦合技术处理铅锌冶炼废水,具有处理效果好、工艺简单、可回收重金属等优点,其研究结果为解决冶炼废水中重金属的污染和其资源回收利用问题提供了新技术与方法.

### 参考文献:

[1] 钱小青,葛丽英,赵由才.冶金废水处理与利用[M].

- 北京:冶金工业出版社,2008.
- [2] DABROWSKI A, HUBICKI Z, PODKOSEIENY P. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ions exchange method [J]. *Chemosphere*, 2004, 56:91-106.
- [3] 徐晓军, 张良林, 白荣林. 矿业环境工程与土地复垦 [M]. 北京:化学工业出版社, 2010.
- [4] 包红旭. 微生物吸附工业废水中重金属离子的研究 [D]. 吉林:东北大学, 2002.
- [5] DABROWSKI A, HUBICKI Z, PODKOŚCIELNY P, et al. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ions exchange method [J]. *Chemosphere*, 2004, 56(2):91-106.
- [6] JOHNSON P D, GIRINATHANNAIR P, OHLINGER K N, et al. Enhanced removal of heavy metals in primary treatment using coagulation and flocculation [J]. *Water Environ Res*, 2008, 80(5):472-479.
- [7] 张宏伟, 贾小慧. 石灰法处理铅锌冶炼污水的工艺参数研究 [J]. *有色冶金设计与研究*, 2008, 29(1):30-32.
- [8] 张子间. 微电解法在废水处理中的研究及应用 [J]. *工业安全与环保*, 2004, 30:8-10.
- [9] 吴琼, 周启星, 华涛. 微电解及其组合工艺处理难降解废水研究进展 [J]. *水处理技术*, 2009, 35(11):27-32.
- [10] LI Tian-cheng, JIANG Bin, FENG Xia, et al. Purification of organic wastewater containing  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  by a combined process of microelectrolysis and biofilm [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2003, 11(6):146-150.
- [11] 徐晓军, 李新征, 罗发生, 等. 一种基于内电解原理的新型水处理药剂及其制备方法 [P]. 发明专利申请号:200910218398.5, 公开号:CN 101723488A.
- [12] 罗发生, 徐晓军, 李新征, 等. 微电解法处理铜冶炼废水中重金属离子研究 [J]. *水处理技术*, 2011, 37(3):100-104.
- [13] 李新征, 徐晓军, 张瑾, 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.
- [14] 徐晓军, 李新征, 罗发生, 等. 铅锌冶炼废水的微电解处理方法 [P]. 中国专利, 200910218398.5. 2010-12-29.

## Treatment of wastewater from Pd – Zn smelting plant by the micro – electrolysis and flocculation process with high carbon sponge iron

XU Xiao-jun, NIE Rui, LI Xin-zheng, ZHU Li-yun, LI Xin,  
CHENG Xiao-hong, ZHU Cheng-bin, WANG Pan

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** In order to support a new way for the metal – contained wastewater from metallurgical plants, in this paper the new combined flocculation process of the micro – electrolysis with high carbon sponge iron (including 13.00% C, 55.40% Fe) was used to treat the metal – contained wastewater from lead – zinc metallurgical plant, and the influence of pH, reaction time, and consumption as well as particle size of sponge iron on the removal effect of lead and zinc ions in acid wastewater from Pd – Zn smelting plant were also researched systematically and deeply. The results showed that the removal effect of lead ions and zinc ions in wastewater was optimum and the electrochemical removal rates of them were 98.87% and 77.89% respectively, the ion removal rates of copper, total cadmium and arsenic in waste water were 93.50%, 91.50% and 47.26% respectively when the initial pH of wastewater was 3.0, the consumption and particle size of sponge iron were 30 g/L, 0.301 mm respectively, and the reaction time was 40 min. Under optimal conditions by using micro – electrolysis and flocculation process, the removal rates of lead and zinc reached 99.90% and 99.67% respectively, at the same time, the total arsenic ions, cadmium ions and copper ions were further removed, the total removal rates of them were 97.77%, 99.56% and 97.77% respectively. The wastewater after the treatments could reach “Integrated Wastewater Discharge Standard” (GB 8978—1996) in requirements of primary standard in China.

**Key words:** high carbon sponge iron; micro – electrolysis; flocculation; Pd – Zn smelting wastewater