

成应向,宋伟龙,许友泽,等.  $\text{Na}_2\text{S}$  与高聚复配絮凝剂处理酸性高 As 废水[J]. 环境科学研究, 2013, 26(9): 1007-1013.

CHENG Yingxiang, SONG Weilong, XU Youze, *et al.* Study on treatment of acidic high-arsenic wastewater with  $\text{Na}_2\text{S}$  and polymer composite flocculants[J]. Research of Environmental Sciences, 2013, 26(9): 1007-1013.

## $\text{Na}_2\text{S}$ 与高聚复配絮凝剂处理酸性高 As 废水

成应向<sup>1,3</sup>, 宋伟龙<sup>1,2,3</sup>, 许友泽<sup>1,3</sup>, 戴友芝<sup>2</sup>, 邱亚群<sup>1,3</sup>, 王强强<sup>1,3</sup>

1. 湖南省环境保护科学研究院, 湖南 长沙 410004
2. 湘潭大学化工学院, 湖南 湘潭 411105
3. 水污染控制技术湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410004

**摘要:** 以酸性高 As 废水为处理对象, 利用硫化法去除并回收 As, 研究了  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  投加量、反应初始 pH、反应时间、 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  投加方式对 As 去除效果的影响, 并通过 XRD(X 射线衍射)、XRF(X 射线荧光光谱分析)对回收的 As 渣进行分析; 对处理后的含 As 废水, 利用高聚复配絮凝剂深度脱 As, 研究了絮凝剂优化条件、絮凝剂投加量、反应 pH 对深度脱 As 的影响并与常见絮凝剂进行对比. 结果表明,  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  投加量为 55 g/L、两段投加、反应时间为 5 min、初始 pH 为 2.0 的条件下可达最佳除 As 效果, 处理后 As 回收率达 98% 以上, 出水  $\rho(\text{As})$  为 0.61 g/L, As 渣中  $w(\text{As})$ 、 $w(\text{S})$  分别达 49.15%、40.98%, 其他重金属元素几乎未检出. 在絮凝剂  $n(\text{Fe}):n(\text{Si})=5:1$ 、投加量为 7 mL/L、pH 为 8 的条件下可得最优深度脱 As 效果, 出水  $\rho(\text{As})$  低于 0.3 mg/L, 同等条件下优于常规絮凝剂处理效果. 多批次扩大试验结果表明, 组合技术处理废水水质稳定, As 回收率平均可达 98% 以上, 出水  $\rho(\text{As})$  低于 0.3 mg/L.

**关键词:**  $\text{Na}_2\text{S}$ ; 高聚复配絮凝剂; 高 As 废水

中图分类号: X783 文献标志码: A 文章编号: 1001-6929(2013)09-1007-07

## Study on Treatment of Acidic High-Arsenic Wastewater with $\text{Na}_2\text{S}$ and Polymer Composite Flocculants

CHENG Ying-xiang<sup>1,3</sup>, SONG Wei-long<sup>1,2,3</sup>, XU You-ze<sup>1,3</sup>, DAI You-zhi<sup>2</sup>, QIU Ya-qun<sup>1,3</sup>, WANG Qiang-qiang<sup>1,3</sup>

1. Hunan Research Academy of Environmental Science, Changsha 410004, China
2. College of Chemical Industry Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China
3. Hunan Key Laboratory of Water Pollution Control Technology, Changsha 410004, China

**Abstract:** An efficient and low-cost technology was developed for high concentration arsenic wastewater recycling by combining the advantages of sulfuration and polymer composite flocculants. In the experiment, the high-arsenic wastewater from a smelter was chosen as the treatment object. The arsenic was recycled using  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  for sedimentation. The  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dosage, dosing manner, initial pH, reaction time were optimized before the experiments. The arsenic dregs were characterized by X-ray diffraction (XRD) and X-Ray Fluorescence (XRF). The results showed more than 98% of arsenic was recovered under the optimal condition with  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dosage of 55 g/L, a charging style of twice dosing, an initial pH of 2.0 and a reaction time of 5 minutes. The arsenic content in the treated wastewater was 0.61 g/L, and contents of arsenic and sulfur in arsenic dregs reached as the percentages of 49.15% and 40.98% with other heavy metallic ions. The wastewater from sulfuration process was consequently treated with a polymer composite flocculants. The parameters such as optimal proportioning, dosage, pH and flocculants were investigated first. The results showed that: under the condition of Fe: Si = 5: 1, flocculant dosage of 7 mL/L and pH of 8, arsenic can be deeply removed, and the remaining arsenic concentration was lower than 0.3 mg/L. These results demonstrated that this method is superior to the common flocculants under the same conditions. Based on above findings, expanded multi-batch experiments using combination technique (sulfuration with a polymer composite flocculants) were conducted as well. And the results showed that: the average recovery rate of arsenic was higher than 98%, and average residual arsenic content was less than 0.3 mg/L. The experimental results proved that the combined technique can achieve the reclamation of high-arsenic wastewater, with promising application on the engineering and

收稿日期: 2013-02-22 修订日期: 2013-06-23

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2010ZX07212-008); 湖南省科技计划项目(2012FJ4275)

作者简介: 成应向(1965-), 男, 湖南怀化人, 副研究员, 主要从事水污染治理控制技术研究, chengrui524@163.com.

commercial uses.

**Key words:**  $\text{Na}_2\text{S}$ ; polymer composite flocculants; high-arsenic wastewater

As 在自然界中分布广泛,常伴随有色金属矿的开采和冶炼进入环境<sup>[1]</sup>. 据估计,有色冶金系统每年从精矿排入环境中的 As 达  $1 \times 10^4$  t 以上<sup>[2]</sup>. As 是水体中严格控制的污染因子,同时也是一种在电子、医药、冶金、化工、饲料等领域具有特殊用途的物质<sup>[3]</sup>. 目前国内外废水除 As 的方法很多,常用的主要有石灰沉淀法、絮凝沉淀法、硫化法、离子交换法、膜分离法、吸附法、电絮凝法、生物法等. 石灰沉淀法成本低,工艺简单,但沉淀效果差,废渣量大,易造成二次污染<sup>[4-5]</sup>;絮凝沉淀法简单易操作,沉降速度快,处理能力强,但渣量大且不易回收 As,易产生二次污染<sup>[6-7]</sup>;硫化法除 As 能力高、反应快、处理量大、沉渣 As 含量高且易于回收,但难以实现深度脱 As<sup>[8-12]</sup>;离子交换法有回收利用、化害为利、重复用水的优点,但再生成本高,一次性投资较大,操作费用高,不适宜工业规模运用<sup>[13-16]</sup>;膜分离法分离物质过程中不涉及相变,工艺简单,无二次污染,但其对设备要求高,不适宜工业规模运用<sup>[17-19]</sup>;吸附法处理量大,能有效回收 As 且不增加水体盐度,但吸附剂再生较难<sup>[20-25]</sup>;电絮凝法处理能力强,无需添加药剂,但操作较复杂,处理成本较高,不适宜工业规模运用<sup>[26-27]</sup>;生物法处理效果好,费用低,易操作,但处理周期长,对废水水质要求较高,不适宜处理浓度过高的酸性含 As 废水<sup>[28-31]</sup>. 综上,当前各种废水除 As 方法都有其优缺点,因此研究多种脱 As 技术有效结合的处理方法,开发简便、高效的含 As 废水综合资源化技术有着重要的应用意义. 该研究在前人研究的基础上,对硫化法与高聚复配絮凝剂法综合处理高 As 废水新技术进行了试验研究,以期为实现高 As 废水综合资源化提供技术支持.

## 1 材料与方 法

### 1.1 废水水质

试验用水来自某冶炼厂火法脱 As 烟气淋洗循环水,其主要污染物为 As、Fe、Pb、Zn 等重金属离子. 废水 pH 为 2.0,  $\rho(\text{As})$  为 42.46 g/L,  $\rho(\text{Fe})$  为 53.6 mg/L,  $\rho(\text{Pb})$  为 5.69 mg/L,  $\rho(\text{Zn})$  为 2.08 mg/L,  $\rho(\text{SS})$  为 9.5 mg/L. 由于水中存在  $\text{SO}_2$  或  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , 可将  $\text{As}^{5+}$  还原为  $\text{As}^{3+}$ , 因此溶液中的 As 主要以  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  形式存在<sup>[8]</sup>.

### 1.2 仪器与试剂

仪器包括 AFS-930 型双道原子荧光光度计(北京天仪器有限公司)、AA240 原子吸收仪(安捷伦)、MY300026 六联搅拌机(潜江梅宇仪器有限公司).

试剂有  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、98% 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (分析纯)、NaOH(分析纯)、DMDAAC(二甲基二烯丙基氯化铵)(分析纯)、SPFS(聚合硫酸铁)(工业纯).

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 硫化法除 As 试验

以  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  作为硫化剂,基于  $\text{S}^{2-}$  能与废水中的 As 反应生成极难溶的  $\text{As}_2\text{S}_3$  沉淀<sup>[9]</sup>(溶度积为  $2.1 \times 10^{-22}$ ),从而除去废水中的 As 并回收 As 渣. 取废水 100 mL 置于锥形瓶中,投加  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,调节 pH,控制搅拌速率为 25 r/min,搅拌时间为 10 min,反应温度为 20 °C,反应完成后测定滤液中  $\rho(\text{As})$  及 pH. 每组试验设置空白样 1 个,平行试验 3 组.

#### 1.3.2 高聚复配絮凝剂深度除 As 试验

利用活性  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  和 SPFS 制备 PFSS(聚合硅酸硫酸铁),再用 DMDAAC 对其复配改性,制成高聚复配絮凝剂. 试验水样为原废水在  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  投加量 55 g/L、初始 pH 为 2.0、搅拌 30 min 条件下反应后所得滤液. 取试验水样 1 L 于烧杯中,以 NaOH 调节 pH,投加定量絮凝剂,先快速(200 r/min)搅拌 30 s,再中速(80 r/min)搅拌 5 min,最后慢速(20 r/min)搅拌 5 min,静置 1.5 h 后,测定滤液  $\rho(\text{As})$ . 每组试验设置空白样 1 个,平行试验 3 组.

### 1.4 测定和计算方法

$\rho(\text{As})$  采用 AFS-930 型双道原子荧光法对溶液进行测定. 预处理:取一定量水样置于 50 mL 比色管中,加入 2.5 mL 浓盐酸、10 mL 5% 硫脲和 5% 抗坏血酸的混合液,还原反应 40 min 后用去离子水定容至刻度. 利用标准曲线法,通过荧光光度计测定水样  $\rho(\text{As})$ . As 的回收率计算:

$$\eta = (1 - C_n/C_0) \times 100\%$$

式中: $\eta$  为 As 的回收率,%;  $C_0$ 、 $C_n$  分别为反应前后溶液中的  $\rho(\text{As})$ , mg/L.

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化法除 As

#### 2.1.1 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 投加量对 As 去除效果及出水 pH 的影响

水样初始 pH 为 2.0, 改变 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O 投加量, 按照 1.3.1 节描述的方法进行试验, 试验结果见图 1. 由图 1 可见, 在 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O 投加量 5 ~ 55 g/L 范围内, 随着投加量的增加, 出水中  $\rho(\text{As})$  迅速降低, 在投加量为 55 g/L 左右时, 出水中  $\rho(\text{As})$  趋于稳定 (约为 1.02 g/L); 当 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O 投加量超过 60 g/L 以后, 出

水中  $\rho(\text{As})$  反而迅速上升.

试验同步测定反应液的 pH, 由图 1 可见, 随着 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O 投加量的增大, 反应液 pH 迅速升高, 投加量超过 60 g/L 时, pH 呈弱碱性; 投加量为 120 g/L 时, pH 已达 12 以上.

试验水样中的 As 主要以 H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> 的形式存在,

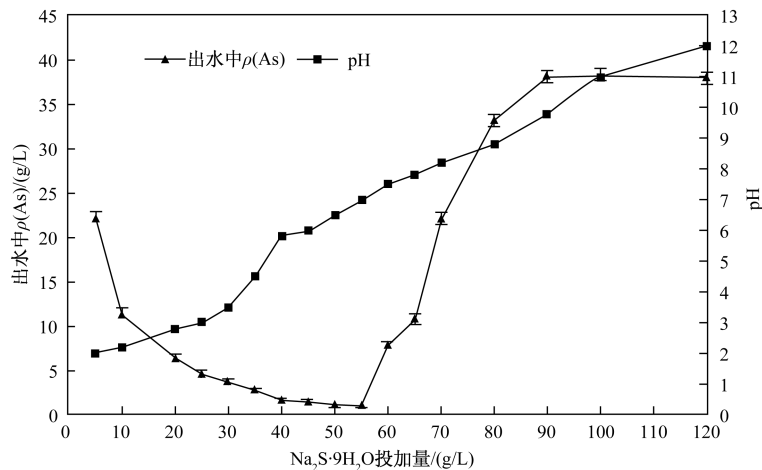
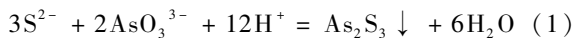


图 1 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O 投加量对 As 去除效果及出水 pH 的影响

Fig. 1 Influence of Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O dosage on arsenic removal effect and solution pH

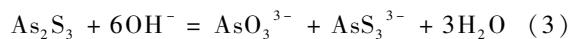
酸性废水中 As 与 S<sup>2-</sup> 发生如下反应<sup>[9]</sup>:



沉淀物 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 为两性化合物, 并且酸性更为显著, 当溶液呈中性或弱碱性时, 会出现 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的溶解反应<sup>[9]</sup>:



随着 pH 继续升高, 还将发生如下反应<sup>[9]</sup>:



当 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O 投加量大于 60 g/L 时, 由于硫化沉淀反应大量消耗 H<sup>+</sup>, 加之过量的 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O 水解, 亦使溶液呈强碱性, 溶液 pH 迅速升高, 沉渣发生如式(2)(3)的溶解反应, 造成出水  $\rho(\text{As})$  急剧上升; 试验中亦观察到沉淀物反溶现象, 溶液中出现胶态物质, 沉淀物不易过滤分离, 这与文献[9]的报道一致; 当 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O 投加量大于 90 g/L 后, 沉淀物基本溶解, 溶液呈黑褐色澄清.

因此, 试验确定最佳 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O 投加量为 55 g/L, 此时 As 的回收率达 97.6%, 出水  $\rho(\text{As})$  低于 1.02 g/L, pH 约为 6.5.

### 2.1.2 初始 pH 对硫化法除 As 效果的影响

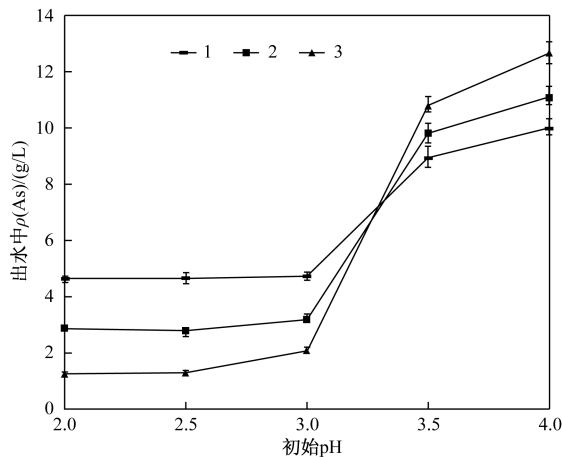
控制 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O 投加量分别为 30、40、50 g/L, 改

变水样初始 pH, 按照 1.3.1 节描述的方法进行试验.

由图 2 见, 初始 pH 超过 3.0 时, 3 组水样出水中  $\rho(\text{As})$  均随 pH 的升高而迅速升高. 这是因为硫化沉淀在 pH 较高时, 发生如式(2)(3)的溶解反应, 从试验现象观察发现, 初始 pH 超过 3 后, 3 组水样都出现显著反溶现象; 硫化沉淀反应也会提高溶液 pH, 促进溶解反应的进行, Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O 投加量越高, 在同等初始 pH 情况下反溶现象越显著. 因此, 硫化沉淀反应需控制在较低初始 pH 的环境下. 一般 pH 过低易产生 H<sub>2</sub>S 气体污染, 但试验过程中未出现大量 H<sub>2</sub>S 气体, 分析其原因可能是试验水样中  $\rho(\text{As})$  极高, 与 H<sup>+</sup> 相比, S<sup>2-</sup> 更倾向于与 As 反应生成沉淀, 因此在反应初期 H<sub>2</sub>S 产生量较少; 随着反应的进行溶液 pH 逐渐升高, 亦不会产生大量 H<sub>2</sub>S. 因此, 试验确定初始 pH 控制在 2.0 为最佳.

### 2.1.3 反应时间对硫化法除 As 效果的影响

Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O 投加量为 55 g/L, 初始 pH 为 2.0, 控制反应时间, 按照 1.3.1 节进行试验, 试验结果如图 3 所示. 由图 3 可见, 反应时间对出水  $\rho(\text{As})$  基本无影响. 当反应时间为 5 min 时, 出水中  $\rho(\text{As})$  低于 1.12 g/L, As 去除率已达到 97.5% 以上. 这是由于硫



$\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  投加量/(g/L): 1—30; 2—40; 3—50.

图 2 初始 pH 对硫化法除 As 效果的影响

Fig. 2 Influence of initial pH on arsenic removal effect

化沉淀反应为化学反应,反应迅速,反应时间对 As 沉淀无影响.

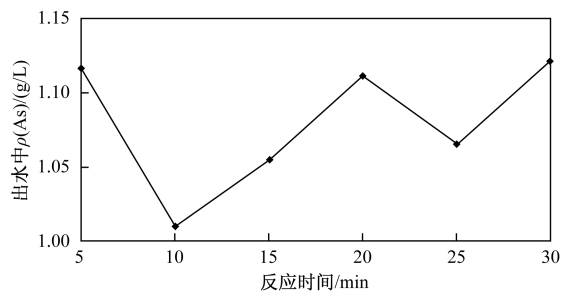


图 3 反应时间对硫化法除 As 效果的影响

Fig. 3 Influence of reaction time on arsenic removal effect

表 1  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  投加方式对除 As 效果的影响

Table 1 Influence of dosing manner on arsenic removal effect

项目	投加量/(g/L)					
	一段投加		两段投加			
	40	50	55	30 + 10	30 + 20	30 + 25
出水中 $\rho(\text{As})$ /(g/L)	1.70	1.12	0.84	1.01	0.82	0.61
As 去除率/%	95.9	97.3	97.5	97.6	98.1	98.6

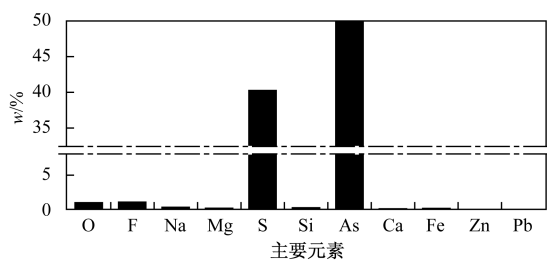


图 4 As 渣 XRF 主要元素分析

Fig. 4 XRF elemental analysis of arsenic dregs

### 2.1.4 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 投加方式对除 As 效果的影响

初始 pH 为 2.0,改变投加方式,一次反应完成后的滤液用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节 pH 为 2.0,继续投加  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,反应完成后测定出水中  $\rho(\text{As})$ . 试验结果如表 1 所示. 由表 1 可见,同等  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  投加量(55 g/L)情况下,两段投加方式下 As 的去除率(98.6%)高于一段投加,出水中  $\rho(\text{As})$  为 0.61 g/L. 两段投加能更好地将反应 pH 控制在较低的水平,有利于硫化沉淀反应的进行,提高 As 去除率. 文献[10]和生产实践也表明,在处理的第一阶段,即使  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  过量很多倍,也不能将 As 脱除到很低的水平,而采用两段法除 As,则可以用较少的  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  将 As 降至较低水平<sup>[11]</sup>. 因此,在实际生产过程中,可以通过同步调节反应 pH 的方式提高除 As 效果. 硫化法虽可大幅度去除 As,但出水仍不能满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中一级控制标准 [ $\rho(\text{As}) \leq 0.5 \text{ mg/L}$ ] 的要求,因此需进一步利用高聚复配絮凝剂进行深度脱 As.

### 2.1.5 As 渣分析

将硫化沉淀回收的 As 渣低温烘干后,利用 XRD (X 射线衍射) 及 XRF (X 射线荧光光谱分析) 对 As 渣进行成分及物相分析,结果见图 4、5. 由图 4 可见,As 渣中主要元素为 As 和 S,质量分数分别为 49.15% 和 40.98%,杂质含量低于 10.00%,其他重金属元素几乎未检出,可作为  $\text{As}_2\text{O}_3$  和单质 S 的优质生产原料<sup>[33]</sup>;XRD 分析(见图 5)则显示,As 渣中存在少量 As 单质及  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,大量硫化砷呈无定型态.

## 2.2 高聚复配絮凝剂深度除 As

马超等<sup>[32]</sup>研制的一种复配改性絮凝剂对重金属离子有较强的吸附共沉淀能力,并且具备絮体密实、吸附架桥能力强、沉降速度快等优点. 该研究针对废水水质对该絮凝剂进行优化,考察高聚复配絮凝剂深度脱 As 效果.

### 2.2.1 絮凝剂优化

以硫化法处理后废水 [ $\rho(\text{As})$  为 620 mg/L] 为处理对象,分别调控配制絮凝剂的  $n(\text{Fe}):n(\text{Si})$ 、改性

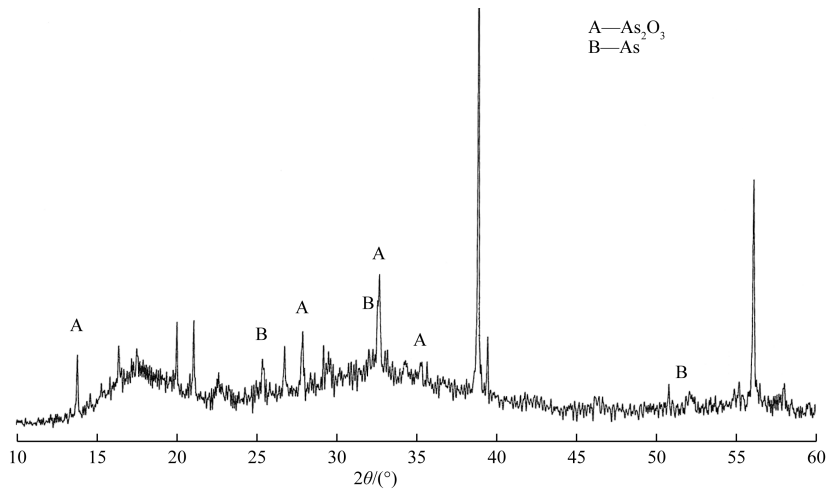


图 5 As 渣 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of arsenic dregs

时间、改性温度、改性剂投加量等条件,进行单因素影响试验,确定最佳絮凝剂制备条件为  $n(\text{Fe}):n(\text{Si}) = 5:1$ ,改性时间 10 min,改性温度为 100 °C,改性剂投加量 200 mL/L. 在该条件下制备高聚复配絮凝剂(质量分数约为 6.9%),考察其深度脱 As 能力.

2.2.2 絮凝脱 As

调节 pH 为 8.0,改变絮凝剂投加量,按 1.3.2 节所述进行试验,结果见图 6. 由图 6 可见,当絮凝剂投加量为 2 mL/L 时,出水中  $\rho(\text{As})$  大幅下降;继续加大絮凝剂投加量,出水中  $\rho(\text{As})$  下降缓慢;当絮凝剂投加量为 7 mL/L 时,出水中  $\rho(\text{As})$  降至 0.3 mg/L 以下.

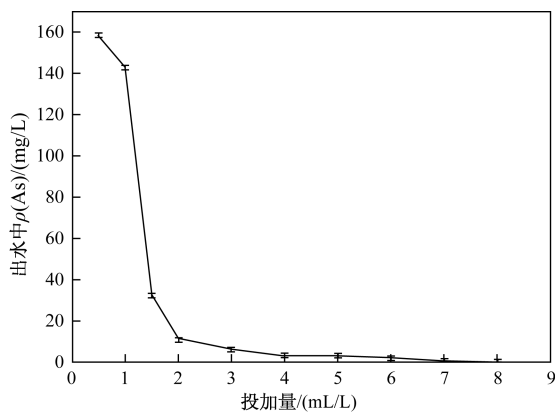
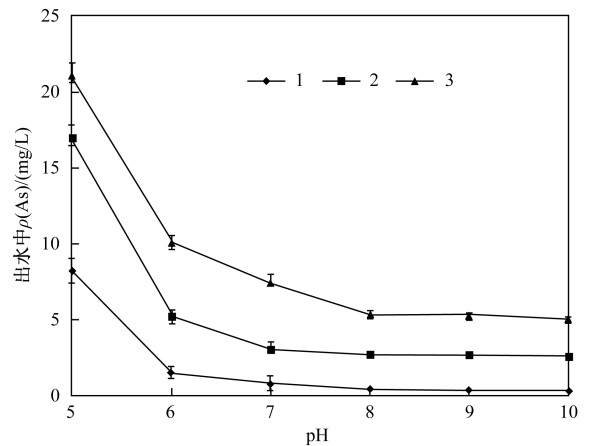


图 6 絮凝剂投加量对 As 去除效果的影响

Fig. 6 Influence of flocculant dosage on arsenic removal effect

絮凝剂投加量分别为 7、5、3 mL/L,以 NaOH 调节 pH,按 1.3.2 节所述试验方法进行试验,试验结果见图 7. pH 对絮凝剂絮凝效果的影响主要表现在 2 个方面:①pH 不同对胶体颗粒表面 Zeta 电位的影响

不同,调节 pH 若能降低颗粒表面的 Zeta 电位,则有利于胶体絮凝沉降,反之絮凝效果恶化;②pH 不同,絮凝剂在水中表现出的结构形态也不同,则絮凝效果也就不同. 由图 7 可见,pH 对絮凝剂除 As 的影响非常显著,出水中  $\rho(\text{As})$  随 pH 的升高迅速降低,在 pH 达到 8 时,在不同的投加量条件下,絮凝剂除 As 的效果都已达到最佳,继续提高 pH 除 As 效果无显著提高. 因此,试验确定最佳 pH 为 8.



絮凝剂投加量/(mL/L): 1—7; 2—5; 3—3.

图 7 pH 对絮凝剂除 As 效果的影响

Fig. 7 Influence of pH on arsenic removal effect of flocculants

2.2.3 常用絮凝剂脱 As 效果比较

配制与高聚复配絮凝剂浓度相同的 PAC(聚合氯化铝)、SPFS(聚合硫酸铁)、PAM(聚丙烯酰胺)溶液,与高聚复配絮凝剂进行对比. 改变絮凝剂投加量,按 1.3.2 节所述进行试验,结果见图 8. 由图 8 可

见,4种絮凝剂都有一定的脱As能力;不同投加量条件下,高聚复配絮凝剂的脱As效果均优于其他3种絮凝剂;随着投加量的增加,4种絮凝剂的脱As效果均有所增强,而高聚复配絮凝剂脱As效果增强最为显著;当投加量为7 mL/L时,高聚复配絮凝剂处理废水出水中 $\rho(\text{As})$ 低于0.5 mg/L,而另3种絮凝剂处理废水出水中 $\rho(\text{As})$ 均在2 mg/L以上,并且随着投加量增大无法进一步增强脱As效果;由此可知,改性所得高聚复配絮凝剂比常用絮凝剂有更为突出的深度脱As能力。

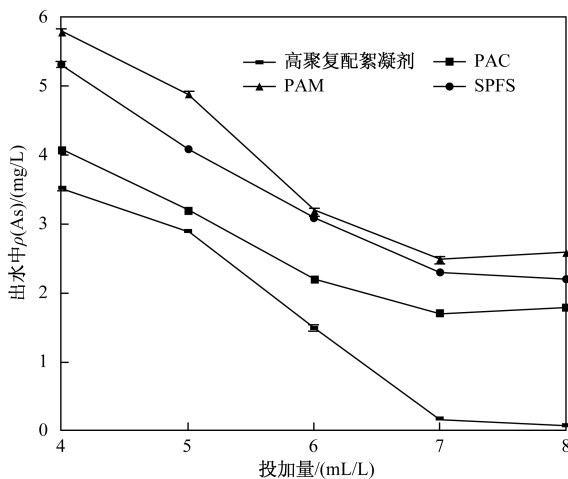


图8 常用絮凝剂脱As效果比较

Fig. 8 Comparison of arsenic removal effect of common flocculants

### 2.3 组合工艺脱As

在 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 投加量为55 g/L[两段投加(30+25)g],初始pH为2.0,絮凝剂投加量7 mL/L,絮凝反应pH为8.0的条件下,对废水进行多批次扩大试验,考察组合工艺处理效果,试验结果见表2。由表2可见,组合工艺处理高As废水效果显著,平均As回收率可达98%以上,出水中 $\rho(\text{As})$ 低于0.3 mg/L。

表2 组合工艺处理效果

Table 2 Treatment effect of combined process

批次	硫化沉淀		絮凝沉淀
	出水中 $\rho(\text{As})$ /(g/L)	As回收率/%	出水中 $\rho(\text{As})$ /(mg/L)
1	0.65	98.46	0.22
2	0.70	98.35	0.24
3	0.66	98.45	0.10
4	0.71	98.33	0.15
5	0.63	98.52	0.08

### 3 结论

a) 在 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 投加量55 g/L(初始pH为

2.0,1段投加35 g/L,调节pH为2.0后2段投加20 g/L),反应5 min条件下可得最佳脱As效果,出水中 $\rho(\text{As})$ 低于1.02 g/L,As回收率达98.6%;As渣中主要元素为As和S,其质量分数分别为49.15%和40.98%,杂质含量低于10%,其他重金属元素几乎未检出,可作为 $\text{As}_2\text{O}_3$ 和单质S的优质生产原料。

b) 在 $n(\text{Fe}):n(\text{Si})$ 为5:1,改性时间为10 min,改性温度为100℃,改性剂投加量为200 mL/L条件下,絮凝剂达最佳优化效果;投加量7 mL/L、pH为8的条件下可得絮凝剂最佳脱As效果,出水中 $\rho(\text{As})$ 低于0.3 mg/L;与常用絮凝剂(PAC、SPFS、PAM)对比,高聚复配絮凝剂在同等条件下具更高的深度脱As能力。

c) 扩大试验在 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 投加量55 g/L(初始pH为2.0,1段投加30 g/L,调pH为2.0,2段投加25 g/L),絮凝剂投加量7 mL/L,絮凝环境pH为8.0的条件下可得最佳运行效果,系统出水水质稳定,As回收率可达98%以上,出水中 $\rho(\text{As})$ 低于0.3 mg/L。

### 参考文献(References):

- [1] 高晓娟,王璠,汪启年.含砷废水处理研究进展[J].工业水处理,2012,32(2):10-15.
- [2] 黄正中.对含砷物料的防治及综合利用之浅见[J].有色金属:冶炼部分,1989(5):32-34.
- [3] 陈维平,李仲英,边可君,等.湿式提砷法在处理工业废水及废渣中的应用[J].中国环境科学,1999,19(4):310-312.
- [4] 陶青英.含砷废水的石灰沉淀法处理及溶液化学研究[D].武汉:武汉科技大学,2011.
- [5] BOTHE J V, BROWN P W. Arsenic immobilization by calcium arsenate formation[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33(21):3806-3811.
- [6] SONG S, LOPEZ-VALDIVIESO A, HERNANDEZ-CAMPOS D J, et al. Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite[J]. Water Res, 2006, 40(2):364-372.
- [7] 范先媛.絮凝和氧化-絮凝耦合去除废水中As(III)的研究[D].武汉:武汉科技大学,2011.
- [8] 梅光贵,钟云波,钟竹前.硫化沉淀法净化铜废电解液的热力学分析[J].中南工业大学学报,1996,27(1):31-35.
- [9] 尹爱军,刘肇华,蒋作宏,等.硫化钠法处理 $\text{SO}_2$ 烟气的吸收液脱砷研究[J].中南工业大学学报,1999,30(4):366-368.
- [10] 霞秀芹.高浓度含砷废水处理回用工程[J].硫磷设计与粉体工程,2005(4):42-45.
- [11] 杨世干,何启贤.含砷酸性废水处理工艺的改进.[J].工业用水与废水,2008,39(5):89-91.
- [12] HARPER, THOMAS R, KINGHAM, et al. Removal of arsenic from wastewater using chemical precipitation methods [J]. Water Environ Res, 1992, 64(3):200-203.

- [13] ANIRUDHAN T S, UNNITHAN M R. Arsenic ( V ) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery [ J ]. *Chemosphere*, 2007, 66 ( 1 ) : 60-66.
- [14] KORNGOLD E, BELAYEV N, ARONOV L. Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers [ J ]. *Desalination*. 2001, 141 ( 1 ) : 81-84.
- [15] 王鸣涛, 李腾, 朱迟, 等. MIEX-DOC® 离子交换树脂的饮用水除砷研究 [ J ]. *化学与生物工程*, 2012, 29 ( 3 ) : 71-74.
- [16] VAGLIASINDI F G A, CANDIDATE D, BENJAMIN M M. Arsenic removal in fresh and nom preloaded ion exchange packed bed adsorption reactors [ J ]. *Water Sci Technol*, 1998, 38 ( 6 ) : 337-343.
- [17] BRANDHUBER P, AMY G. Arsenic removal by a charged ultrafiltration membrane-influences of membrane operating conditions and water quality on arsenic rejection [ J ]. *Desalination*, 2001, 140 ( 1 ) : 1-14.
- [18] QU Dan, WANG Jun, HOU Deyin, *et al.* Experimental study of arsenic removal by direct contact membrane distillation [ J ]. *J Hazard Mater*, 2009, 163 ( 2/3 ) : 874-879.
- [19] 李晓波. 混凝微滤工艺处理高砷水源水和低放废水的试验研究 [ D ]. 天津: 天津大学, 2007.
- [20] LENOBLE V, LACLAUTRE C, DELUCHAT V. Arsenic removal by adsorption on iron ( III ) phosphate [ J ]. *J Hazard Mater*, 2005, 123 ( 1/2/3 ) : 262-268.
- [21] GHIMIRE K N, INOUE K, YAMAGUCHI H, *et al.* Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste [ J ]. *Water Res*, 2003, 37 ( 20 ) : 4945-4953.
- [22] ALTUNDOGAN H S, ALTUNDOGAN S, TUMEN F, *et al.* Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud [ J ]. *Waste Manage*, 2002, 22 ( 3 ) : 357-363.
- [23] JANG M, MIN S H, KIM T H, *et al.* Removal of arsenite and arsenate using hydrous ferric oxide incorporated into naturally occurring porous diatomite [ J ]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40 ( 5 ) : 1636-1643.
- [24] ZHANG Yu, YANG Min, HUANG Xia. Arsenic ( V ) removal with a Ce ( IV ) doped iron oxide adsorbent [ J ]. *Chemosphere*, 2003, 51 ( 9 ) : 945-952.
- [25] PENA M E, KORFIATIS G P, PATEL M, *et al.* Adsorption of As ( V ) and As ( III ) by nanocrystalline titanium dioxide [ J ]. *Water Res*, 2005, 39 ( 11 ) : 2327-2337.
- [26] HANSEN H K, NUNEZ P, JIL C. Removal of arsenic from wastewaters by airlift electrocoagulation: part 1. batch reactor experiments [ J ]. *Separation Science and Technology*, 2008, 43 : 212-224.
- [27] PARGA J R, COCKE D L, VALENZUELA J L, *et al.* Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated ground water in La Comarca Lagunera Mexico [ J ]. *J Hazard Mater*, 2005, 124 ( 1/2/3 ) : 247-254.
- [28] POKHREL D, VIRARAGHAVAN T. Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass [ J ]. *Water Res*, 2006, 40 ( 3 ) : 549-552.
- [29] MURUGESAN G S, SATHISHKUMAR M, SWAMINATHAN K. Arsenic removal from groundwater by pretreated waste tea fungal biomass [ J ]. *Bioresour Technology*, 2006, 97 ( 3 ) : 483-487.
- [30] TAKEUCHI M, KAWAHATA H, GUPTA L P, *et al.* Arsenic resistance and removal by marine and non-marine bacteria [ J ]. *Journal of Biotechnology*, 2007, 127 ( 3 ) : 434-442.
- [31] PANDEY P K, CHOUBEY S, VERMA Y, *et al.* Biosorptive removal of arsenic from drinking water [ J ]. *Bioresour Technology*, 2009, 100 ( 2 ) : 634-637.
- [32] 马超, 成应向, 王强强, 等. DMDAAC 复配改性 PFSS 处理高砷、镉废水的研究 [ J ]. *水处理技术*, 2012, 28 ( 9 ) : 77-81.
- [33] 郑雅杰, 刘万宇, 白猛, 等. 硫化砷渣制备三氧化二砷工艺 [ J ]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2008, 39 ( 6 ) : 1157-1163.

(责任编辑: 郑朔方)