

湿法制磷酸废水中的有毒砷的消减

黄笛¹, 罗文明³, 黄应平^{2*}

(1. 厦门大学 化学化工学院 福建 厦门 361005;

2. 三峡大学 水利与环境学院 湖北 宜昌 443002;

3. 三峡地区地质灾害与生态环境湖北省协同创新中心(三峡大学) 湖北 宜昌 443002)

摘要:采用物理吸附、光催化及化学絮凝三种方法对宜昌一化工有限公司湿法制磷酸中含 As 废水(砷含量为 13.56 mg/L)进行了消减研究,三种方法中:物理吸附法活性炭的饱和吸附含量是 1.0 g/50mL,此时废水 84.4% 的 As 被吸附除去,黏土的吸附试验中未发现吸附饱和现象;化学氧化法中,Fenton 试剂最佳浓度比为 $[H_2O_2]: [Fe^{3+}] = 200: 1$,此时可以将 82.2% 的 As^{3+} 氧化为低毒的 As^{5+} ;化学絮凝法中,絮凝剂-96、絮凝剂-98 及硅藻土三种絮凝剂作用的最佳 pH 分别为 12.6、12.6、11.8,絮凝剂的最佳用量分别为 10、9、13.0 mg/mL 对废水中 As^{3+} 转化率分别为 65.7%、73.2%、76.3%。设计了含 As 废水处理装置,经处理后废水中 As 的含量达到国家工业废水排放标准。

关键词:含砷废水;消减;吸附;光 Fenton;化学絮凝

中图分类号:O65;X53

文献标志码:A

文章编号:1008-8423(2014)03-0289-05

Degradation of Arsenic in Wastewater of Wet-process Phosphoric Acid

HUANG Di¹, LUO Wenming³, HUANG Yinping^{2,*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. College of Hydranlic & Environmental Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China;

3. Collaborative Innovation Center for Geo-hazards and Eco-environment in Three

Gorges Area (Three Gorges University), Yichang 443002, China)

Abstract: Physical absorption, photocatalysis and chemical flocculation methods were used to investigate the degradation of arsenic (about 13.56 mg/L) in wastewater of wet-process phosphoric acid from a Chemical Co., Ltd in Yichang, China. The results showed that the absorption capacity of activated carbon was 1g/50mL and 84.4% arsenic could be absorbed efficiently, while the clay could not reach the saturated adsorption in the physical absorption. As^{3+} was oxidized to lower poisonous As^{5+} by Fenton reagent and the removal rate reached 82.2% at the optimum parameter $[H_2O_2]: [Fe^{3+}] = 200: 1$ using the photocatalysis method. As to the method of chemical flocculation, the optimum conditions of flocculant-96, flocculant-98, flocculant-diatomite were as follows: the optimum pH was 12.6, 12.6, 11.8, the optimum quantity of flocculant was 10, 9, 13 mg/mL and the removal rate of As^{3+} was 65.7%, 73.2%, 76.3%, respectively. At last, an experimental device was designed to degradate arsenic in wastewater from Wet-process phosphoric acid and the concentration of As^{3+} in the treated wastewater could meet the state standard for discharging of industry wastewater.

Key words: As-containing wastewater; degradation; adsorption; photo-fenton; chemical flocculation

砷是一种对人体及其他生物体有毒害作用的物质,主要是指单质砷及砷离子,对人的中毒剂量为 0.01~0.052 g,致死量为 0.06~0.2 g^[1].同时,有机砷化物毒性比无机砷化物的毒性强,低价的砷化物又比高价砷化物毒性强.三价砷化合物的毒性约是五价砷的 60 倍,因此处理三价砷化合物或使其转化为五价砷具有一定的应用价值^[2].目前国内外对含砷废水的处理主要有物理和化学方法,但基本处于研究的起步阶段.物理吸附法用来处理含砷废水,可将废水中的砷浓度降到最低水平而不增加盐浓度^[3-4].化学絮凝沉淀法是

收稿日期:2014-08-11.

基金项目:国家自然科学基金项目(21177072,21207079).

作者简介:黄笛(1994-),男,主要从事水污染控制的研究;*通信作者:黄应平(1963-),男,博士,教授,主要从事水污染控制研究.

目前处理含砷废水用得最多的方法,它可以用来降低原水的浊度、色度等感观指标,去除多种高分子有机物,某些重金属和放射性物质,经过絮凝剂无害处理后的水可以回收利用; $\text{Fe}^{2+/3+}$ 活化过氧化氢产生高活性氧化物种羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的 Fenton 试剂氧化法^[5]可以氧化污水中的有毒砷,尤其可使有剧毒低价砷(III)氧化为低毒的高价砷(V)^[6]. 本文采用物理吸附、光催化及化学絮凝三种方法对湿法制磷酸中含砷废水进行消减研究,设计了含砷废水处理装置,使处理后的废水达到了国家工业废水排放标准.

1 材料与方 法

1.1 实验试剂及仪器

活性炭粉末(天津市科维试剂公司,球径 0.45 mm,比表面积 $1000\text{ m}^2/\text{g}$);干燥黏土(自制);絮凝剂聚合氯化铝-96(1996 年云南玉溪生产);絮凝剂聚合氯化铝-98(1998 年四川彭山磷盐化工公司生产);硅藻土(云南庆中科技公司);砷标准溶液:称取 0.3301 g 预先在 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干的基准三氧化二砷溶于 20 mL 20% NaOH 中,加 1 滴 0.1% 酚酞,用 HCl (1+1) 调至溶液红色褪去,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,再稀释成 $20\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准工作溶液备用;钼酸铵(3.0%)水溶液;柠檬酸三钠(1.5%)水溶液;抗坏血酸(1.0%)水溶液;盐酸羟胺(4.0%)水溶液;其他实验所用试剂为分析纯,水均为二次蒸馏水.

Lambda25 紫外可见分光光度计(美国 PE 公司);pHS-2F 数字 pH 计(上海精密仪器有限公司);LG16-W 型高速微量离心机(北京医用离心机厂).

光反应器装置:可见光源为 500W 碘钨灯(佛山电器照明股份有限公司),碘钨灯被安置在一个圆柱形双层硬质玻璃冷凝套中,冷凝套通过注入流动自来水冷却.冷凝套外用滤光片(直径 3 cm)滤去波长 $< 450\text{ nm}$ 的光,以保证反应只是在可见光区激发条件下进行,反应器为 70 mL 圆柱形硬质玻璃瓶,反应器距离光源为 10 cm. 整个反应装置被安置于暗箱中(见图 1).

1.2 废水来源及水质状况

废水来源于宜昌某化工有限责任公司,该厂以磷矿为原料生产复合肥过磷酸钙等产品,其矿石富含大量的砷,生产工艺得到的废水有大量的砷离子.废水性质: pH 值 1.2, $[\text{F}^-] = 3.34\text{ mg}/\text{mL}$, $[\text{P}^{5+}] = 1.35\text{ mg}/\text{mL}$, $[\text{As}]_{\text{总量}} = 13.56\ \mu\text{g}/\text{mL}$.

1.3 实验方法

1.3.1 As(III)/As(V)的消减 活性炭及黏土吸附试验:分别准确称取不同量活性炭及黏土于 100 mL 反应瓶中,加入 50 mL 的含砷废水($[\text{As}]_{\text{总量}} = 13.56\ \mu\text{g}/\text{mL}$) 搅拌 3.5 h,抽滤,取适量滤液测总砷含量,计算吸附剂对砷的吸附量.

化学氧化法试验:于 100 mL 反应瓶中,加入 50 mL 的含砷废水($[\text{As}]_{\text{总量}} = 13.56\ \mu\text{g}/\text{mL}$),加入 H_2O_2 或高锰酸钾或重铬酸钾,加入相同物质量的 Fe^{3+} 光照($\lambda > 450\text{ nm}$) 20 min 后,取适量处理液,测定不同条件或不同体系光催化氧化后 As^{3+} 的含量.

化学絮凝法试验:在 25 mL 的比色管中加入 15 mL 的含砷废水($[\text{As}]_{\text{总量}} = 13.56\ \mu\text{g}/\text{mL}$),用饱和的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液分别调节 pH 为 8.0、9.0、10.0、11.0、12.0、13.0,向每只比色管中加入絮凝剂(-96 或 -98) 150 mg,絮凝沉淀 1 h,离心,取适量上清液测定砷浓度.

1.3.2 总砷测定方法 向 25.0 mL 比色管中移取一定量的含砷溶液,依次加入 1.0 mL 浓盐酸,1 滴高锰酸钾,摇匀;加入 2.5 mL 1.5% 柠檬酸三钠溶液,摇匀;加 1.5 mL 3.0% 钼酸铵,摇匀;加 2 mL 1.0% 抗坏血酸、2 mL 4.0% 盐酸羟胺,用蒸馏水稀释至刻度,混匀.在沸水浴中加热 10 min,取出,用流水冷却至室温,用 1 cm 的石英比色皿,以水作参比,在 840 nm 波长处测定其吸光度^[7-8].按照砷测定标准曲线,计算测定砷的含量.

1.3.3 五价砷的测定 不加氧化剂即可,其余部分同 1.3.2 部分.

2 结果与讨论

2.1 砷的物理吸附

用不同质量的活性炭和黏土对废水总砷进行吸附,见图 2.从图可知,50 mL 废水中加入活性炭的质量大于 1 g 时其吸附已达平衡,表明活性炭的饱和吸附含量是 1 g/50 mL,此时 84.4% 的砷被吸附除去(图 2A).但

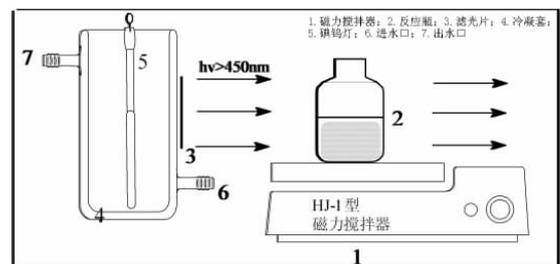


图 1 光催化反应装置图

Fig. 1 The setup of photocatalytic reaction

对黏土而言, 50 mL 废水中加入黏土随着加入量的增加, 其吸附效果增强 (图 2B). 结果表明黏土对砷的吸附不及活性炭.

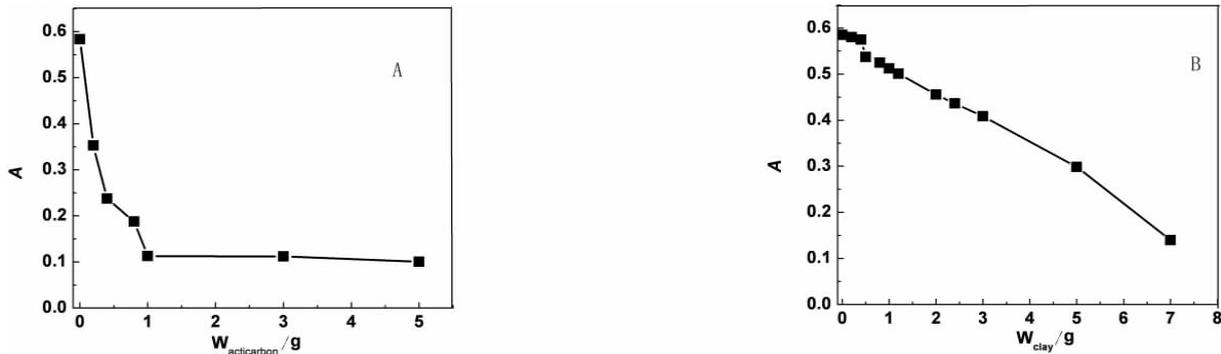


图 2 活性炭(A)和粘土(B)吸附曲线
Fig.2 The adsorption curve of activated carbon and clay

2.2 化学氧化处理法

2.2.1 不同氧化剂对 As³⁺ 的消减情况 在 3 价砷和 5 价砷二种价态, 5 价砷的毒性是 3 价砷的 1/5, 3 价砷毒性最大. 高锰酸钾、重铬酸钾、双氧水三种氧化剂对三价砷离子氧化作用, 根据化学反应方程式计算出处理等量待测液所需氧化剂的用量. 用高锰酸钾、重铬酸钾和 H₂O₂ 对 As³⁺ 进行氧化, 其结果见表 1.

从表中可以看出双氧水将 68.66% 的 As³⁺ 氧化为低毒的 As⁵⁺. 氧化能力: KMnO₄ > K₂Cr₂O₇ > H₂O₂.

表 1 不同氧化剂对 As³⁺ 的转化率

Tab.1 The conversion rate of As³⁺ by different catalysts

项目	氧化剂	As ⁵⁺ 砷的浓度 / (μg · mL ⁻¹)	As ³⁺ 的转化率 / %
1	-	3.04	-
2	2.53 × 10 ⁻⁴ mol/L KMnO ₄	10.67	72.53
3	1.52 × 10 ⁻⁴ mol/L K ₂ Cr ₂ O ₇	10.60	71.86
4	5.06 × 10 ⁻⁵ mmol/L H ₂ O ₂	10.26	68.66

2.2.2 光 Fenton 氧化处理法 实验以 H₂O₂ 作氧化剂做了进一步的研究. 其结果见表 2. 由表 2 知 Fenton/vis 的氧化能力最强, vis/H₂O₂ 次之, dark/H₂O₂ 最差. 表明光存在下 Fe³⁺ 可以有效的催化氧化 As³⁺ 转化成低毒的 As⁵⁺. 实验探究了 H₂O₂、Fe³⁺ 浓度对 As³⁺ 转化率的影响. 在 Fe³⁺ 浓度为 2.5 × 10⁻⁵ mol/L 不同 H₂O₂ 浓度的条件下 As³⁺ 的转化情况见图 3.

表 2 不同条件下光 Fenton 氧化 As³⁺ 的转化率

Tab.2 The conversion rate of As³⁺ in different Photo - Fenton conditions

分组	As ⁵⁺ 砷的浓度 / (μg · mL ⁻¹)	As ³⁺ 的转化率 / %
dark/ H ₂ O ₂ (20 min)	10.25	68.57
Vis/H ₂ O ₂ (20 min)	11.21	77.63
Vis/Fenton (20 min)	11.69	82.22

从图可知, 在保持 Fe³⁺ 浓度不变的条件下, 当双氧水的浓度为 5.063 × 10⁻³ mol/L 时, 其 As³⁺ 的转化效果最好^[9]. 双氧水的浓度为 5.063 × 10⁻³ mol/L 时, 不同 Fe³⁺ 浓度对 As³⁺ 转化率的影响情况见图 4. 可知 H₂O₂ 与 Fe³⁺ 最佳浓度配比是 200: 1.

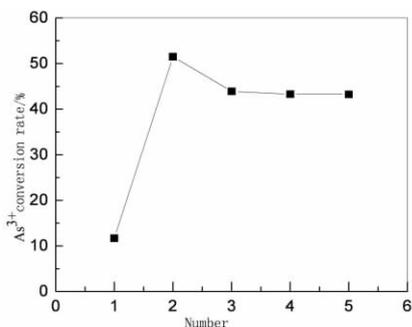


图 3 双氧水浓度对 As³⁺ 转化率的影响

Fig.3 Effects of hydrogen peroxide concentration on the conversion rate of As³⁺

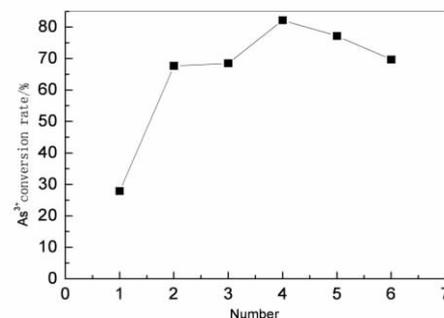


图 4 Fe³⁺ 浓度对 As³⁺ 转化率的影响

Fig.4 Effects of Fe³⁺ concentration on the conversion rate of As³⁺

2.3 化学絮凝

2.3.1 絮凝剂 -96 对砷的消减

2.3.1.1 pH 的影响 不同 pH 条件下, 絮凝剂 -96 对砷的消减情况见图 5. 从图 5 可知, pH 在 12 ~ 13 之间, 砷的消减达到比较好的效果, 故在这一 pH 范围内做 pH 的细化 (实验方法同上), 其消减情况见图 6. 可见,

在 $\text{pH} = 12.6$ 时 砷的消减率达到 69.8% 此时效果是最好的。

2.3.1.2 絮凝剂-96 用量的影响 图 7 实验了在最佳 pH 条件下化学絮凝剂-96 最佳用量的探究. 从图 7 可见, 在 $\text{pH} = 12.6$ 的条件下 废水的体积为 10 mL 其絮凝剂的用量为 90 ~ 100 mg 时 其消减效果较好 达到 65.7%.

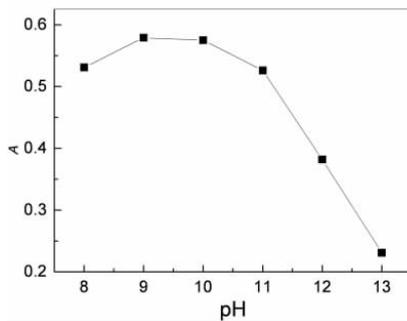


图 5 不同 pH 条件下絮凝剂-96 对砷的消减

Fig. 5 The degradation of arsenic by flocculant-96 in different pH values

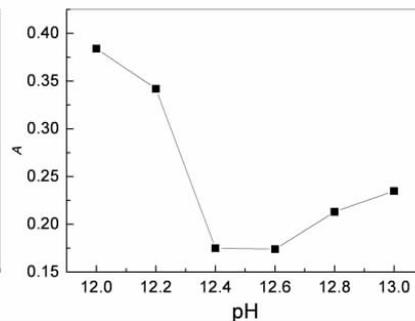


图 6 $\text{pH} = 12 \sim 13$ 时絮凝剂-96 对砷的消减

Fig. 6 The degradation of arsenic by flocculant-96 at $\text{pH} = 12 \sim 13$

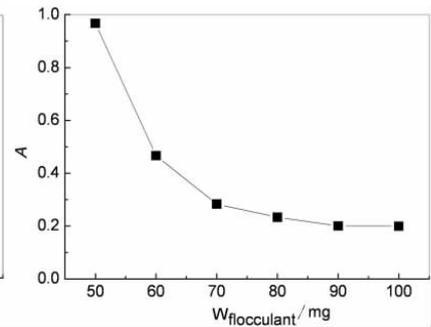


图 7 $\text{pH} = 12.6$ 时化学絮凝剂-96 不同用量的消减

Fig. 7 The degradation of arsenic by different concentration of flocculant-96 at $\text{pH} = 12.6$

2.3.2 絮凝剂-98 对砷的消减

2.3.2.1 pH 的影响 图 8 实验了不同 pH 条件下 絮凝剂-98 对砷的消减情况 结果表明 其与絮凝剂-96 相似. pH 在 12 ~ 13 之间砷的消减达到比较好的效果 故在这一 pH 范围内做 pH 的细化 其消减情况见图 9. 可见 在 $\text{pH} = 12.6$ 时 砷的消减率达到 79.8% 此时效果最好。

2.3.2.2 絮凝剂-98 用量的影响 图 10 研究了在最佳 pH 条件下化学絮凝剂-98 最佳用量的影响. 从图 10 可见 在 $\text{pH} = 12.6$ 的条件下 废水的体积为 10 mL 时 其絮凝剂的用量为 90 mg 时 其消减效果达到 73.2%.

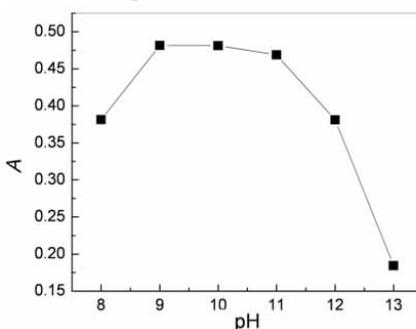


图 8 不同 pH 条件下絮凝剂-98 对砷的消减

Fig. 8 The degradation of arsenic by flocculant-98 in different pH values

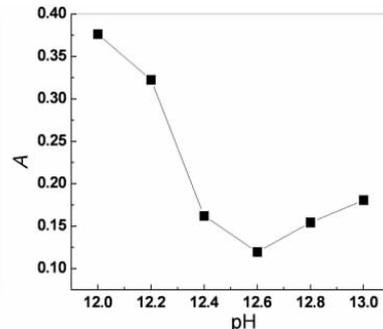


图 9 $\text{pH} = 12 \sim 13$ 时絮凝剂-98 对砷的消减

Fig. 9 The degradation of arsenic by flocculant-98 at $\text{pH} = 12 \sim 13$

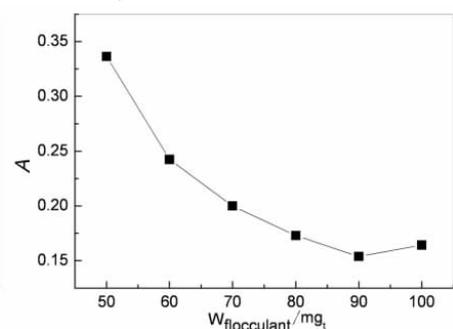


图 10 在 $\text{pH} = 12.6$ 时化学絮凝剂-98 不同用量对砷的消减

Fig. 10 The degradation of arsenic by different concentration of flocculant-98 at $\text{pH} = 12.6$

2.3.3 硅藻土对砷的消减

2.3.3.1 pH 的影响 图 11 实验了不同 pH 条件下 硅藻土对砷的消减情况. 从图 11 可知 pH 在 11 ~ 12 之间砷的消减达到比较好的效果 故在这一 pH 范围内做 pH 的细化(实验方法同上) 其消减情况见图 12. 可见 在 $\text{pH} = 11.8$ 时 砷的消减率达到 76.8% 此时效果最好的。

2.3.3.2 硅藻土用量的影响 图 13 研究了在最佳 pH 条件下化学絮凝剂-硅藻土最佳用量的影响. 从图 13 可见 在 $\text{pH} = 11.8$ 的条件下 废水的体积为 10 mL 时 其絮凝剂的用量为 130 mg 时 砷的消减率达到 76.3% 其消减效果较好。

2.4 联合消减试验

根据上述的物理吸附, 光 Fenton 催化氧化, 化学絮凝三种方法单独对废水砷消减试验, 设计不同单体方法联合消减方案, 试验对废水砷及毒性消减效果, 两套设计的实验方案如下:

方案 1: ①在色谱柱中填充 2 cm 黏土 2 cm 活性炭, 取 100 mL 处理前的废水(总砷含量 = 13.56 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 经过柱子吸附消解, 并测其吸光度. ②准确移取吸附消解后的废水 70 mL, 调节 $\text{pH} = 11.8$, 加絮凝剂(硅藻土) 606 mg 处理, 并测其吸光度. ③取上述废水 50 mL, 加入 3.38 mL $[\text{H}_2\text{O}_2] = 7.49 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 0.54 mL $[\text{Fe}^{3+}] = 2.46 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 光催化 20 min, 并测其吸光度。

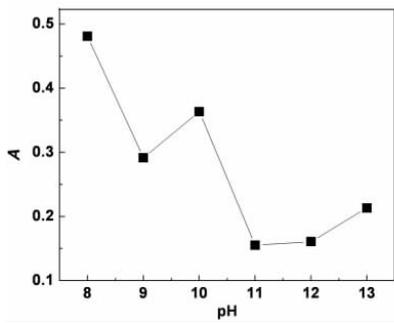


图 11 不同 pH 条件下
硅藻土对砷的消减

Fig. 11 The degradation of arsenic by flocculant - diatomite in different pH values

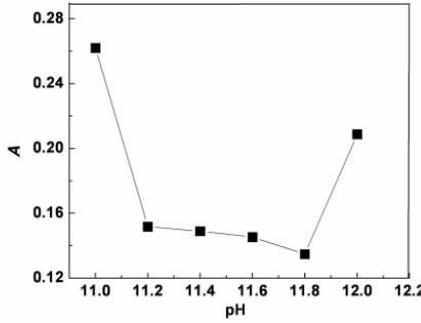


图 12 pH = 11 ~ 12 时
硅藻土对砷的消减

Fig. 12 The degradation of arsenic by flocculant - diatomite at pH = 11 ~ 12

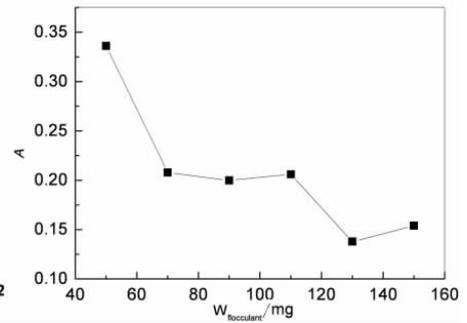


图 13 在 pH = 11.8 时
硅藻土最佳用量的探究

Fig. 13 The study of ptimum concentration of flocculant - diatomite at pH = 11. 8

方案 2: ①在色谱柱中填充 2 cm 黏土 2 cm 活性炭 取 100 mL 处理前的废水(总砷含量 = 13.56 μg / mL) 经过柱子吸附消解,并测其吸光度. ②取上述废水 50 mL,加入 3.38 mL [H₂O₂] = 7.49 × 10⁻² mol/L 0.54 mL [Fe³⁺] = 2.46 × 10⁻³ mol/L 光催化 20 min,并测其吸光度. ③取经光催化的废水 20 mL,调节 pH = 11.8,加絮凝剂(硅藻土)174 mg 处理,并测其吸光度. 其实验结果见表 5 ~ 6.

根据表 5 和表 6 的实验数据可以知道方案二的消减效果比较好,故采用方案二的设计对废水中砷进行消减,可以看出最终的消减情况为 0.48 mg/L,符合国家工业废水排放标准 GB4810 - 94 (砷含量不大于 0.5 mg/L).

表 5 方案 1 的砷消减结果(砷含量 = 13.56 μg / mL)

Tab.5 The degradation results of As by scheme 1

	物理吸附(As)	化学絮凝(As)	光催化(As ³⁺)
砷的含量/(μg · mL ⁻¹)	3.43	0.83	0.83
消减百分比/%	74.69	76.3	79.05

表 6 方案 2 的砷消减结果(砷含量 = 13.56 μg/mL)

Tab.6 The degradation results of As by scheme 2

	物理吸附(As)	化学絮凝(As)	光催化(As ³⁺)
砷的含量/(μg · mL ⁻¹)	3.43	3.43	0.48
消减百分比/%	74.69	81.85	86.01

3 小结

通过物理吸附、光催化及化学絮凝三种方法对原污水中总砷浓度为 13.56 μg/mL, As⁵⁺ 的浓度为 3.04 μg/mL 的湿法制磷酸中含 As 废

水进行了消减研究发现:活性炭对砷的饱和吸附含量是 20 g/L,此时 84.4% 的砷被吸附除去;而黏土的吸附试验中未发现吸附饱和现象,因此黏土由于原料价格极低,可用于含砷污水的工业处理;双氧水可将 68.66% 的 As³⁺ 氧化为低毒的 As⁵⁺,而光 Fenton 技术中 [H₂O₂] / [Fe³⁺] 浓度比为 200/1 时可将 82.2% 的 As³⁺ 氧化为低毒的 As⁵⁺. 化学絮凝法中研究了三种絮凝剂对砷的消减,絮凝剂 - 96 的最佳反应条件为 pH = 12.6,絮凝剂用量 10 mg/mL,絮凝剂 - 98 的最佳反应条件为 pH = 12.6,絮凝剂用量 9 mg/mL,硅藻土的最佳反应条件为 pH = 11.8,絮凝剂用量 13.0 mg/mL,其对砷的消减率分别达到 65.7%、73.2%、76.3%. 通过物理吸附,光催化和絮凝联合方法消减废水砷的研究,发现物理吸附/光催化/絮凝之组合效果最好,对废水砷的处理可以达到废水的砷排放标准.

参考文献:

- [1] 杨洁,顾海红,赵浩,等.含砷废水处理技术研究进展[J].工业水处理,2003,23(6):14-17.
- [2] 木村修一,古川勇次.环境污染物质与毒性[M].成都:四川人民出版社,1981.
- [3] 刘香玲,罗光富,张德莉,等.有毒生物难降解有机污染物的研究进展[J].三峡大学学报:自然科学版,2005,27(5):462-466.
- [4] 陈奕,张新华,李红霞.LDC 法在水污染控制中的应用研究[J].西南民族大学学报:自然科学版,2011,37(5):822-826.
- [5] 王奇,潘家荣,梅朋森,等.电 Fenton 及光电 Fenton 法废水处理技术研究进展[J].三峡大学学报:自然科学版,2008,30(2):89-94.
- [6] 黄应平,刘德富,赵进才,等.可见光/Fenton 光催化降解有机染料[J].高等学校化学学报,2005,26(12):2273-2278.
- [7] 胡郑毛,张先才.分光光度法直接测定硫精矿中砷含量[J].金属矿山,2004,8(1):50-51.
- [8] 徐琦玲,季连芳.分光光度法测定中药板蓝根中砷含量的方法探讨[J].上海环境科学,2006,25(3):136-138.
- [9] 王有乐,常德政,袁金华.双氧水助光催化降解直接大红染料废水的研究[J].兰州理工大学学报,2007,33(2):70-72.

责任编辑:高山