



冶炼烟气洗涤污酸废水气液硫化除锌

蒋国民^{1,2}, 彭 兵^{1,2}, 王海棠^{1,2}, 柴立元^{1,2}, 王庆伟^{1,2}, 王云燕^{1,2}, 史美清^{1,2}

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 国家重金属污染防治工程技术研究中心, 长沙 410083)

摘 要: 采用气液硫化法对模拟含锌污酸废水进行处理, 考察 pH 值、 H_2S 气体分压、反应温度、反应时间、 Zn^{2+} 初始浓度等条件对 Zn^{2+} 去除效果的影响。在单因素实验的基础上进行五因素五水平的正交实验, 并对采用该工艺处理冶炼烟气洗涤污酸废水效果进行验证。研究 Zn^{2+} 硫化分离的热力学, 及其气液反应动力学过程, 并对锌沉渣进行分析与表征。结果表明: 在最佳工艺条件为模拟溶液初始 pH 值 3、反应时间 80 min、温度 35 °C、 H_2S 气体的体积分数为 30%、 Zn^{2+} 初始浓度 100 mg/L 时, Zn^{2+} 去除率为 99.54%, 沉渣主要物相为 ZnS, 锌的质量分数达 63.84%; 实际污酸废水锌浓度为 569 和 216.7 mg/L 时, 去除率分别达到 99.79% 和 99.49%。

关键词: 污酸废水; 除锌; 气液硫化; 热动态

中图分类号: X703

文献标志码: A

有色金属冶炼过程中产生的 SO_2 烟气中常夹杂铅、锌、砷等重金属粉尘。烟气制硫酸前需采用湿法除尘, 因此, 在空塔、填料塔、动力波以及电除雾过程中会产生大量的烟气洗涤污酸废水^[1]。铅锌冶炼产生的污酸废水中含有高浓度的铅和锌^[2]。铜、镍、黄金冶炼产生的污酸废水中, 也含有少量锌。锌是维持机体正常生长发育、新陈代谢的重要物质, 被誉为“生命之花”。但是, 锌离子也是一种累积性毒物, 具有持久性、毒性大、污染严重等特点, 一旦进入环境后不能被生物降解, 并最终在生物体内积累, 破坏生物体正常生理代谢活动, 危害人体健康^[7-9]。

含锌污酸废水的处理方法有化学沉淀法^[10]、吸附法^[11-12]、电絮凝法^[13-14]、离子交换法、膜分离法^[15]和萃取法^[16-17]等。目前, 国内外污酸废水处理技术以化学沉淀法和硫化法^[18]为主。化学沉淀法处理后的渣量大, 且这些废渣含有砷、铜、铅等元素, 属于危险废物, 会引发二次污染, 后续处理成本很高, 且污酸中原有的有价资源没有得到回收利用^[19]。硫化法由于渣量较小、沉淀稳定、难于返溶、不易造成二次污染, 得到了国内外学者的高度重视。在硫化法沉淀分离原理和机理研究方面, FUKUTA 等^[20-23]利用不同金属硫化物溶度积的差异, 通过改变溶液 pH 值实现了 Cu-Zn-Ni 以及 Sn-Zn 废水体系的选择性沉淀;

LUTHER 等^[24]通过分析体系中 $Zn(H_2O)_6^{2+}$ 、 $Zn_4S_6^{4-}$ 以及 Zn_3S_3 之间的转化规律, 研究了硫化锌的沉淀机理; 在硫化法工艺条件的研究中, GROOTSCHOLTEN 等^[25]通过实验及模拟评估得到了硫化锌沉淀影响因素及反应参数; ESPOSITO 等^[26]采用硫化法处理废水可将水中的锌浓度从 3 g/L 降低到 0.07 mg/L, 并研究了硫化锌沉淀粒径对去除效率的影响。但现有研究通常采用 Na_2S 、 $NaHS$ 、 FeS 、 CaS 直接作为硫化剂, 硫化剂利用率低, 且引入钠、钙等离子, 增加了系统盐分, 造成后续废水处理回用的困难。本研究中的工艺采用气液硫化技术, 硫化物的利用率高, 可接近理论值, 相比传统的硫化技术硫化物的用量节省 20% 以上, 且硫化渣的减少量可达 30% 以上, 大大降低危废处理成本, 节约运行费用。气液硫化在密闭系统内进行, 无硫化氢的二次污染。同时, 由于采用硫化氢硫化, 避免大量的钠离子进入污酸, 降低了污酸的盐分, 便于后续废水的处理与回用。

本文作者采用 H_2S 气液硫化处理模拟含锌污酸废水及实际污酸废水, 探究了其最佳工艺操作条件, 分析了锌离子硫化分离的热力学, 研究了其气液反应动力学过程, 实现了污酸废水中锌离子的高效去除。同时, 使锌在沉渣中得到富集, 有利于锌的回收与资源化, 为污酸废水中锌的去除与回收研究提供了重要参考。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51304251, 51504299); 国家公益性行业科研专项(201509050)

收稿日期: 2016-01-04; **修订日期:** 2016-06-28

通信作者: 柴立元, 教授, 博士; 电话: 0731-88836921; 传真: 0731-88710171; E-mail: liyuan.chai@yahoo.com

1 实验

1.1 实验流程

本实验中所采用的废水为配置的模拟废水和来自内蒙古与福建两家冶炼企业的实际废水。采用 H_2S 气体处理含锌废水实验装置示意图如图 1 所示。试验时采用 FeS 与 HCl 反应制取 H_2S 气体, 再由排水法收集。先关闭二通阀, 将储气罐用饱和 H_2S 溶液充满, 并用石蜡密封。再将三口瓶中生成的 H_2S 气体充入储气罐中, 打开二通阀, 储气罐中的液体就会被压入储液罐内; 打开氮气钢瓶, 将钢瓶压力表调节至指定压力, 通入到储气罐中, 即得到一定体积分数的 H_2S 气体。试验时控制一定的温度和溶液 pH 值, 打开阀门 12、14、15, 关闭阀门 13、16, 将 H_2S 气体通入到反应器进行循环, 配制好的模拟硫酸锌废水则通过蠕动泵 (600 r/min) 输送到反应器中进行循环。反应一定时间后, 关闭阀门 12、14、15, 打开阀门 13、16, 通入氮气吹扫反应器 10 min, 排除未反应的 H_2S 后, 停止通氮气, 通过蠕动泵将水样取出。加入 2 mL 絮凝剂 PAM 使沉淀絮凝, 从而加速渣水分离, 再通过 $0.2\ \mu\text{m}$ 的膜过滤, 滤液经过 $0.1\ \text{mol/L}\ \text{HNO}_3$ 酸化后, 保存在 $4\ ^\circ\text{C}$ 以下, 滤渣保存待分析。本实验中采用的硫化剂 H_2S 有毒, 实验过程中需严格保证反应器的气密性, 反应前后氮气(N_2)吹扫, 将未反应的 H_2S 气体排出, 并用碱液吸收, 防止引发二次污染。同时, 本实验在通风橱中进行, 防止 H_2S 泄露造成实验人员伤害。

1.2 分析与检测

溶液化学成分采用电感耦合等离子体发射光谱仪

(ICP) (iCAP7000) 分析; 采用扫描电镜分析沉渣的表面形貌(仪器型号为 JSM-6360LV) 进行分析; 沉渣组分 X 射线能谱分析仪器型号为 EDX-Genesis 进行分析; 沉渣的物相采用日本理学 TTR III 型 X 射线衍射仪分析。

2 结果与分析

2.1 各因素对 Zn^{2+} 去除效果的影响

2.1.1 pH 值对 Zn^{2+} 去除效果的影响

实验中 Zn^{2+} 初始浓度为 $500\ \text{mg/L}$, 储气罐中配制 H_2S 气体的体积分数为 20%, 反应温度为 $25\ ^\circ\text{C}$, 采用 HCl 溶液调节体系 pH 值分别为 1、2、3、4 和 5, 反应时间 1 h, 其结果见图 2。对于含锌废水, 当 pH 值低于 3 时, 溶液中 Zn^{2+} 并没有得到较大程度的净化; pH=1 和 pH=2 时, 锌的去除率分别为 5.73% 和 41.76%; 当 pH 值超过 3 时, 锌的去除率明显增加, 达到 98% 以上; 之后, 随着 pH 值的增加, 溶液中残留的 Zn^{2+} 浓度基本保持不变。可见, 在酸性条件下采用 H_2S 气体处理含锌废水的最佳 pH 值取 4。

2.1.2 硫化氢分压对 Zn^{2+} 去除效果的影响

H_2S 气体作为重金属离子硫化重要反应物, 其体积分数的大小在很大程度上影响了溶液中 Zn^{2+} 的去除效果。实验时 Zn^{2+} 的初始浓度控制在 $500\ \text{mg/L}$, 温度为 $25\ ^\circ\text{C}$, pH 值控制在 4.0, 控制 H_2S 气体的体积分数分别为 10%、20%、30%、40% 和 50%, 反应时间 1 h, 溶液中 Zn^{2+} 的去除率见图 3。由图 3 中可以看出, H_2S 气体的体积分数对 Zn^{2+} 的去除率影响不是特别大。当 H_2S 气体的体积分数逐渐增加时, 溶液中 Zn^{2+} 的去除率也逐渐升高, 当 H_2S 的体积分数达到 20% 以

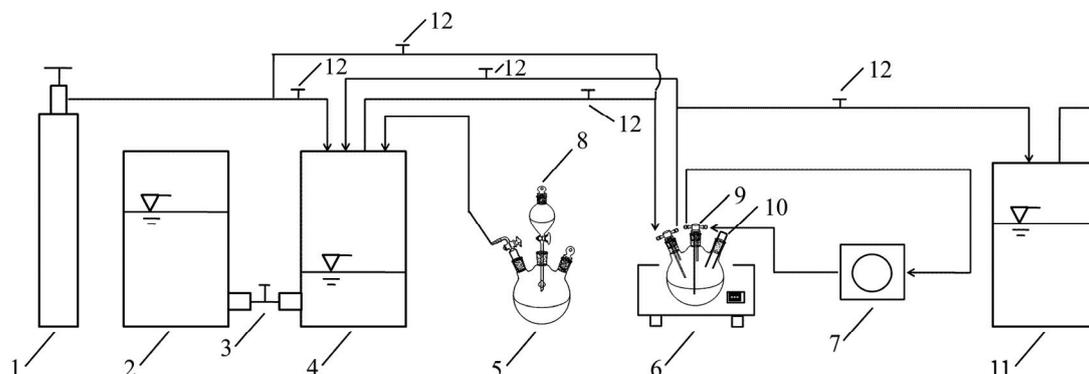


图 1 含锌废水处理工艺实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for zinc-containing wastewater treatment: 1—Nitrogen cylinder; 2—Fluid reservoir; 3—Two-way valve; 4—Gas holder; 5—Gas generating bottle; 6—Temperature controller; 7—Peristaltic pump; 8—Separating funnel; 9—Reactor; 10—pH meter; 11—Gas purification device; 12—Valve

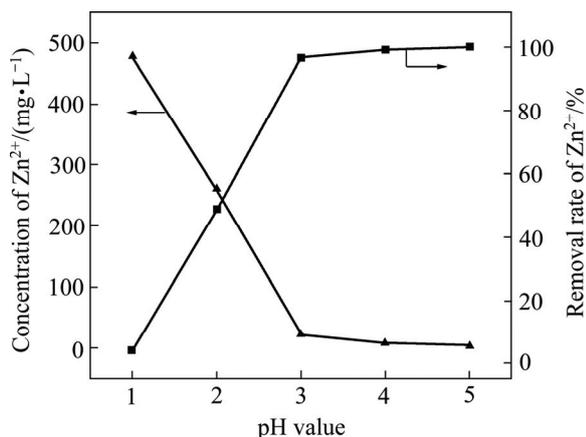


图2 pH值对锌去除率的影响

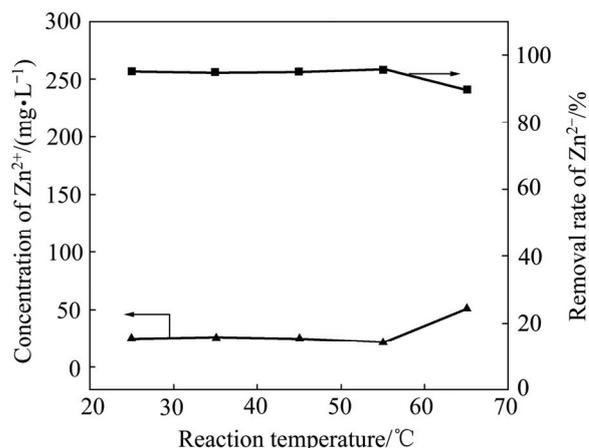
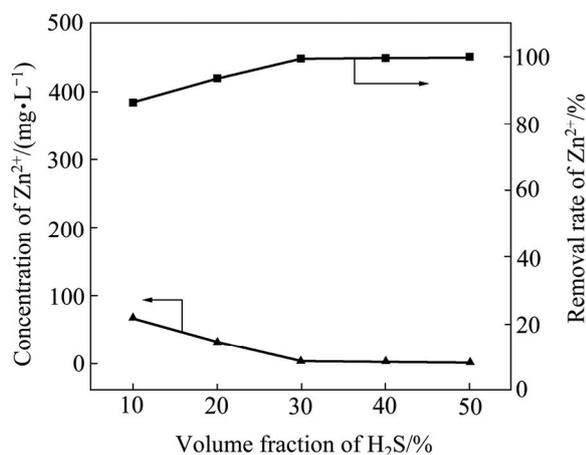
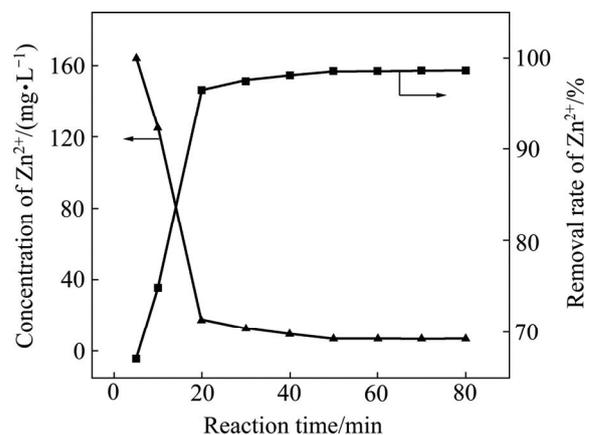
Fig.2 Effect of pH value on removal rate of Zn²⁺图4 反应温度对Zn²⁺去除率的影响Fig.4 Effect of reaction temperature on removal rate of Zn²⁺图3 H₂S分压对锌去除率的影响Fig.3 Effect of volume fraction of H₂S partial pressure on removal rate of Zn²⁺

图5 反应时间对锌去除率的影响

Fig.5 Effect of reaction time on removal rate of Zn²⁺

上时, Zn²⁺去除率基本保持平衡。因此, 综合经济成本可控制 H₂S 的最佳体积分数为 20%。

2.1.3 反应温度对 Zn²⁺去除效果的影响

控制 pH 值为 4、H₂S 分压为 20%, 在 25~65 °C 的温度范围内进行实验, 探究反应温度对 Zn²⁺去除率的影响, 其结果见图 4。由图 4 可看出, 随着温度的升高, Zn²⁺的去除率出现了小幅度的增长, 当温度达到 65 °C 时, 部分沉淀出现了反溶现象, 去除率开始下降。总体来讲, 反应温度对锌去除效果影响不大, 废水在室温下即能达到很好的处理效果。

2.1.4 反应时间对 Zn²⁺去除效果的影响

反应时间对锌去除效果的影响如图 5 所示。由图 5 可看出, 开始反应至 20 min, Zn²⁺的去除率迅速升高, 达到 97%; 随着时间的延长, 溶液中 Zn²⁺的去除率呈缓慢上升趋势, 50 min 时, 效果最佳, 其去除率

为 98.62%, 之后, 溶液中的 Zn²⁺浓度基本保持平衡, 约为 6.92 mg/L。

2.1.5 初始浓度对 Zn²⁺去除效果的影响

当 Zn²⁺的初始浓度改变时, 会对其去除效果带来明显影响。如图 6 所示, 可见 H₂S 气体对低浓度(浓度低于 1 g/L)的 Zn²⁺溶液去除效果较好, 去除率保持在 99% 左右。当初始浓度增加到 1 g/L 以上时, 其去除率降至 70% 左右。Zn²⁺浓度升高, 离子间距减小, 随着反应进行, 生成的沉淀明显会有所增加, 这些沉淀分散到溶液中, 使 H₂S 气体与 ZnSO₄ 溶液的接触面积大幅减小, 严重阻碍了气液硫化反应的进行, 从而降低了溶液中锌的沉淀能力。另一方面, Zn²⁺浓度的升高加速了 H₂S 气体由气相进入液相的扩散速度, 气相中 H₂S 气体的分压降低, 根据式(1)可判断出溶液中 Zn²⁺的平衡浓度增加, 脱除效果变差。

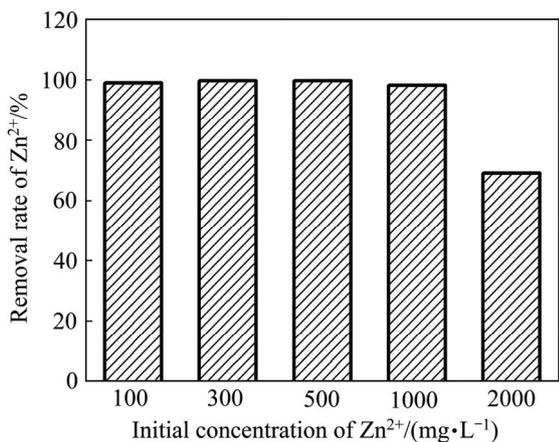


图6 初始 Zn²⁺浓度对 Zn²⁺去除率的影响

Fig. 6 Effect of initial concentrations of Zn²⁺ on removal rate of Zn²⁺



$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (2)$$

2.1.6 五因素五水平正交试验

1) 正交试验设计

根据单因素试验的结果, 选择 pH 值、反应时间、反应温度、体积分数及 Zn²⁺浓度作为主要影响因素, 每个因素取 5 个水平, 设计五因素五水平正交试验, 不考虑因素间的交互作用, 应选用 L₂₅(5⁵)安排试验, 共进行 25 次试验, 对正交试验结果进行极差分析, 以分析同一因素不同水平对试验结果的影响情况, 并确定最佳方案。正交试验除锌结果如表 1 所示。

1) 由表 1 中的极差计算结果可知: 比较各因素的极差值 R, 在影响锌去除效果的 5 个因素中, pH 值是最主要的影响因素。其他因素对脱锌的影响程度由大到小依次为 H₂S 气体的体积分数、锌溶液的初始浓度、温度和反应时间。

2) 比较 25 次的试验结果得出, 11 号、15 号、19 号及 22 号试验条件处理效果都较好, Zn²⁺去除率高达 99% 以上, 从运行成本及操作条件方面考虑, 确定最佳试验条件为 A3B5C2D4E1。

2.1.7 冶炼烟气洗涤污酸实际废水除锌效果

根据单因素实验及正交实验所获得的最优除锌条件, 对来自内蒙古(原水样 A)和福建(原水样 B)的两个冶炼企业实际废水水样进行气液强化硫化除锌研究, 先通过硫化预处理去除水样中铜砷等其他重金属, 保留高浓度的含锌废水作为实验水样, 其原水水质、预

处理后水质及硫化除锌后出水水质结果如表 2 所列。

由表 2 可以看出, 经预处理后含高浓度锌元素的实际废水, 气液硫化除锌分别可达到 99.79% 和 99.49% 的去除率, 证明该工艺对冶炼烟气洗涤污酸实际废水的除锌效果显著。

2.2 机理分析

2.2.1 废水中 Zn²⁺分离的热力学分析

从正交试验极差分析结果可以看出, 最佳脱锌工艺参数为: Zn²⁺的初始浓度为 100 mg/L, 溶液 pH 值为 3, 反应时间为 80 min, 温度为 35 °C, H₂S 气体的体积分数为 30%, 此条件下 Zn²⁺的脱除率高达 99.54%。此时溶液中 Zn²⁺的残余浓度为 0.46 mg/L, 即 7.08 μmol/L。

由式(3)可求得 S²⁻的平衡浓度, 即

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{2.5 \times 10^{-22}}{7.08 \times 10^{-6}} = 3.53 \times 10^{-17} \text{ mol/L} \quad (3)$$

对于 H₂S,

$$K_{\alpha 1} K_{\alpha 2} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (4)$$

式中: K_{α1}、K_{α2} 分别为 H₂S 的一级、二级电离常数。

结合式(3)及式(4), 得到式(5):

$$K_{\alpha 1} K_{\alpha 2} = \frac{[\text{H}^+]^2 K_{\text{sp}}}{[\text{H}_2\text{S}] [\text{Zn}^{2+}]} \quad (5)$$

当反应达到平衡时, 体系中的 Zn²⁺离子不能再与 S²⁻结合生成 ZnS 沉淀, 溶液中的 H₂S 气体基本趋于饱和, 其浓度为 0.1 mol/L。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\alpha 1} K_{\alpha 2} [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1.3 \times 10^{-7} \times 7.1 \times 10^{-15} \times 0.1}{3.53 \times 10^{-17}}} = 1.62 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (6)$$

由此, 可得溶液中的 pH 值:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 2.79 \quad (7)$$

式(7)表明, 只要溶液 pH 值达到 2.79 时, 溶液中的 Zn²⁺就可以几乎全部转化为 ZnS 沉淀。理论计算结果与试验最佳 pH 值(pH=3)基本一致。

2.2.2 气液反应动力学分析

Zn²⁺在溶液中与 H₂S 气体发生连续接触气液反

表1 正交设计试验结果

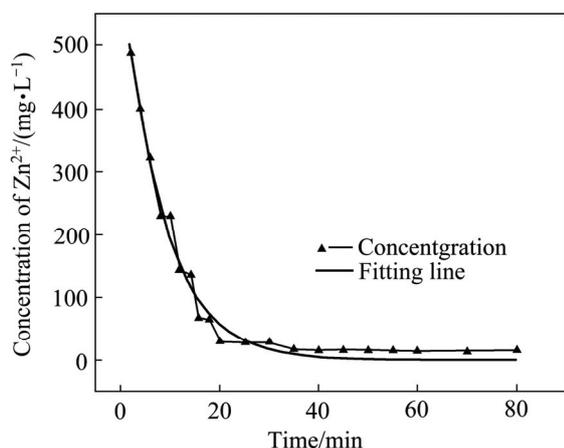
Table 1 Orthogonal experiment results

Experiment No.	A (pH)	B (time/min)	C (temperature/°C)	D (volume fraction/%)	E (concentration/ (mg·L ⁻¹))	Removal rate/%
1	1(1)	1(20)	1(25)	1(5)	1(100)	0
2	1	2(30)	2(35)	2(10)	2(300)	0
3	1	3(40)	3(45)	3(20)	3(500)	7.2
4	1	4(60)	4(55)	4(30)	4(1000)	69
5	1	5(80)	5(65)	5(40)	5(2000)	51.3
6	2(2)	1	2	3	4	77.3
7	2	2	3	4	5	82.1
8	2	3	4	5	1	77.8
9	2	4	5	1	2	89.6
10	2	5	1	2	3	0
11	3(3)	1	3	5	2	99.085
12	3	2	4	1	3	61.96
13	3	3	5	2	4	97.162
14	3	4	1	3	5	64.94
15	3	5	2	4	1	99.54
16	4(4)	1	4	2	5	63.82
17	4	2	5	3	1	97.315
18	4	3	1	4	2	93.79
19	4	4	2	5	3	99.21
20	4	5	3	1	4	97.57
21	5(5)	1	5	4	3	98.56
22	5	2	1	5	4	99.04
23	5	3	2	1	5	33.8
24	5	4	3	2	1	86.8
25	5	5	4	3	2	92.1
k_{1j}	122.65	338.765	257.77	282.93	361.455	
k_{2j}	326.8	340.415	309.85	247.782	363.23	
k_{3j}	422.687	309.752	372.755	338.855	367.23	
k_{4j}	451.705	409.55	364.68	442.99	439.772	
k_{5j}	410.3	335.66	429.087	421.585	291.11	
\bar{k}_{1j}	24.53	67.753	70.672	56.586	72.291	
\bar{k}_{2j}	65.36	68.083	61.97	49.5564	72.646	
\bar{k}_{3j}	84.5374	61.9504	74.551	67.771	73.446	
\bar{k}_{4j}	90.341	81.91	72.936	88.598	87.9544	
\bar{k}_{5j}	82.06	67.132	85.8174	84.317	58.222	
R	65.811	19.9596	23.8474	39.0416	29.7324	
Factor primary→secondary			A>D>E>C>B			
Level	A ₄	B ₄	C ₅	D ₄	E ₄	

表2 冶炼污酸废水除锌效果

Table 2 Removal rate of zinc of smelting acidic wastewater

Sample	Concentration/(mg·L ⁻¹)					
	Zn	Cu	As	Re	Pb	Cd
Original sample A	569	1.1	2769.8	1.2	1.1	—
Preprocessed sample A	569	—	0.38	—	—	—
Zinc-removed sample A	1.2	—	0.38	—	—	—
Zinc removal rate/%	99.79					
Original sample B	216.7	99.5	73.54	—	0.398	0.452
Preprocessed sample B	216.7	—	0.33	—	0.381	0.23
Zinc-removed sample B	1.1	—	0.33	—	0.381	0.23
Zinc removal rate/%	99.49					

图7 Zn²⁺残余浓度随反应时间的变化规律Fig. 7 Varying pattern of Zn²⁺ remaining concentration with reaction time

应, 采用稳态近似法分析其动力学过程。

脱锌反应为准一级动力学反应。于是有

$$c_{\text{Zn}^{2+}} = c_{10} \cdot \exp(-kt) \quad (8)$$

在 25 °C 条件下, 调节溶液 pH 为 4.0, 锌初始浓度为 500 mg/L, 向溶液中通入体积分数为 20% 的 H₂S 气体, 溶液中残余 Zn²⁺ 浓度随时间变化规律如图 7 所示。

对所得曲线进行指数模拟, 模拟方程与式(8)基本一致:

$$y = a \cdot \exp(bx) \quad (9)$$

结果如下: $a=633.55402$, $b=-0.11931$ 。相关系数 $R^2=0.98619$ 。可见, 该反应为准一级动力学, 反应速率常数 $k=0.11931 \text{ s}^{-1}$ 。根据准一级动力学反应的特性

可知, 为了获得较快的反应速率, 可以提高初始浓度。根据式(8)和(9), 可计算除锌反应的半衰期和反应达到 90% 时所需要的时间, 对实际废水除锌工艺的反应时间判定具有指导意义。

2.2.3 锌沉渣分析与表征

1) 锌沉渣的表面形貌分析(SEM)

将反应得到的沉渣进行电镜扫描, 其表面形貌如图 8 所示。沉渣为白色晶体物质, 结合能谱分析可判断出其成分为 ZnS。另外, 该晶体颗粒粒径极小, 为亚微米数量级。放大 3000 倍及 10000 倍后的照片表明, 大量 ZnS 颗粒团聚絮凝成致密、较规则的圆球状。从电镜图分析可知, 硫化法生成的硫化锌沉淀粒径极小, 沉降与过滤性能较差, 不利于该工艺的推广应用, 需要通过调节搅拌速率、加入絮凝剂或加入硫化锌晶种诱导其细小颗粒的晶核成长等方法, 获得大颗粒的硫化锌渣以便于后续的沉降过滤操作。

2) 锌沉渣的能谱分析(EDX)

为定性分析锌渣中各种元素组成, 对残渣进行能谱分析。其结果见图 9。从图 9 中可以看出, 沉渣中仅含有 S 和 Zn 两种元素, 由两种元素的质量分数可以计算出其 Zn 和 S 摩尔比为 0.869, 近似为 1, 可见残渣主要成分为 ZnS。同时, 沉渣中锌的质量分数达 63.84%。该品位的硫化锌渣可直接作为锌精矿返回火法冶炼系统, 回收锌元素, 实现资源的再生。

3) 锌沉渣的 XRD 物相

对不同 H₂S 气体体积分数、反应温度、锌初始浓度试验后得到的沉渣进行 X 射线衍射分析, 结果如图 10 所示。由分析结果可知, 反应条件虽然改变, 但净化得到的沉渣中的主要成分均为 ZnS 晶体^[27], 其结果

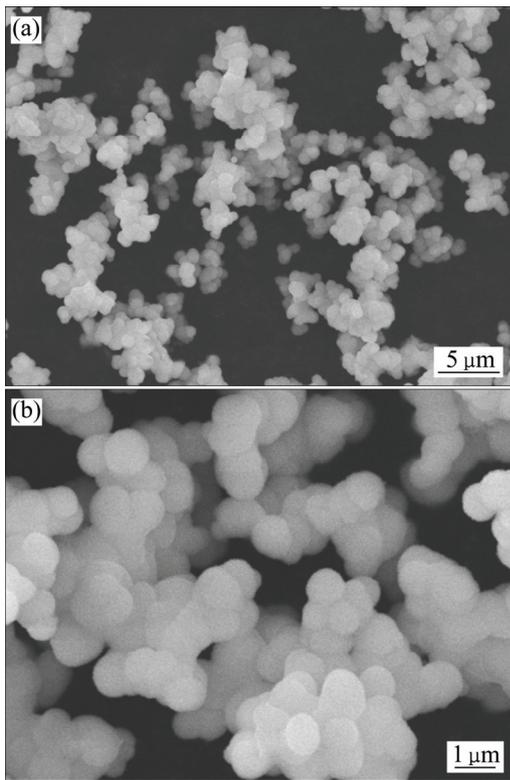


图 8 锌沉渣的 SEM 像
Fig. 8 SEM images of zinc precipitate

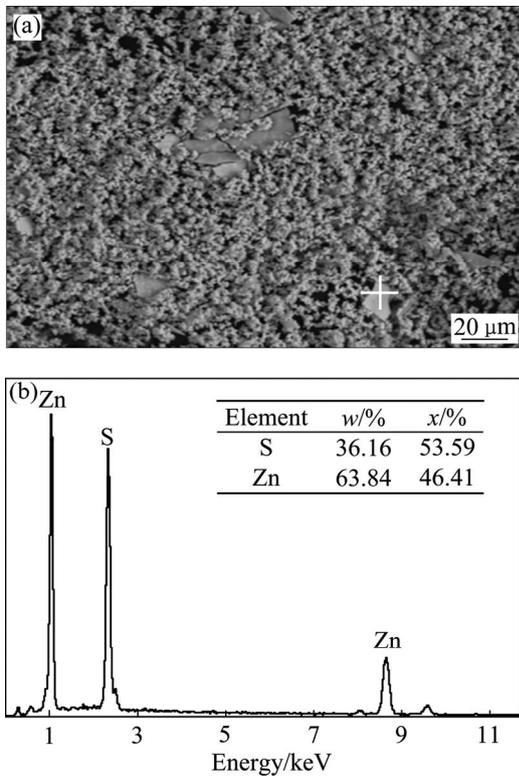


图 9 锌沉渣的 SEM 像及 EDX 能谱分析图
Fig. 9 SEM image(a) and EDX spectrum(b) of zinc precipitate

与 EDX 得到的结论相吻合,且净化率高的条件下(H_2S 气体体积分数为 40%, 温度 $45\text{ }^\circ\text{C}$, 锌初始浓度为 100 mg/L)得到的沉渣 XRD 峰值相对较高,可见其结晶度相对较高。

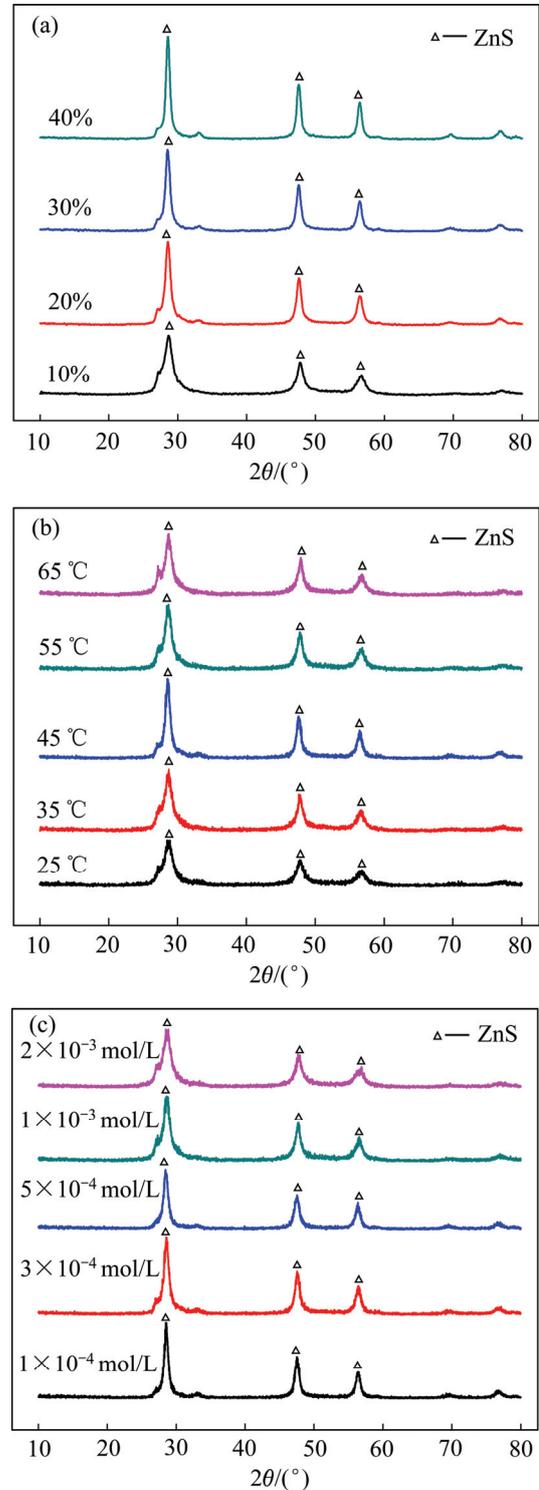


图 10 不同条件下得到锌沉渣的 XRD 谱
Fig. 10 XRD patterns of zinc precipitations at different conditions: (a) Volume fraction of H_2S ; (b) Reaction temperature; (c) Initial concentration Zn^{2+}

3 结论

1) H_2S 气液强化硫化除去污酸废水中的锌工艺简单, 处理效果好, 且实现了锌的回收与资源化。最佳工艺条件如下: 溶液 pH 值为 3、反应时间为 80 min、温度为 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 、 H_2S 气体的体积分数为 30%、模拟废水初始浓度为 100 mg/L 时, Zn^{2+} 脱除率为 99.54%; 实际废水 Zn^{2+} 浓度为 569 mg/L 和 216.7 mg/L 时, 锌去除率分别达到 99.79% 和 99.49%。

2) 废水中 Zn^{2+} 分离的热力学计算表明溶液 pH 值达到 2.79 时, 溶液中的 Zn^{2+} 几乎全部转化为 ZnS 沉淀。理论计算结果与试验最佳 pH 值一致。

3) 溶液反应动力学研究表明 Zn^{2+} 的硫化为准一级动力学反应, 反应速率常数 $k=0.11931\text{ s}^{-1}$ 。

4) 锌沉渣的 SEM、EDS、XRD 分析表明, 锌沉渣为白色晶体物质, 颗粒为亚微米数量级, 团聚絮凝成致密、较规则的圆球状, 成分为 ZnS。沉渣中锌的质量分数达 63.84%, 实现了 Zn^{2+} 的富集, 有利于锌的回收利用。

REFERENCES

- [1] 梅 婷. 污酸废水的处理[J]. 湖南有色金属, 2015, 31(1): 68-70.
MEI Ting. Treatment of waste acid water[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2015, 31(1): 68-70.
- [2] 王庆伟. 铅锌冶炼烟气洗涤含汞污酸生物制剂法处理新工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
WANG Qing-wei. New technology for treatment of mercury-containing acidic wastewater from gas washing process in lead and zinc smelting by biologics[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [3] 刘玉强, 刘世和. 镍冶炼烟气制酸的酸性废水减排及再利用[J]. 硫酸工业, 2008(1): 28-32.
LIU Yu-qiang, LIU Shi-he. Reduction and recycle of acidic waste water from sulphuric acid plant based on nickel smelting off-gas[J]. Sulphuric Acid Industry, 2008(1): 28-32.
- [4] 郭智生, 黄卫华. 有色冶炼烟气制酸技术的现状及发展趋势[J]. 硫酸工业, 2007(2): 13-21.
GUO Zhi-sheng, HUANG Wei-hua. Present situation development prospect of metallurgy acid production technologies[J]. Sulphuric Acid Industry, 2007(2): 13-21.
- [5] 陈南洋. 我国有色冶炼低浓度二氧化硫烟气制酸技术进展[J]. 硫酸工业, 2005, 2(2): 15-18.
CHEN Nan-yang. Technical progress in China's sulphuric acid production with low- SO_2 metallurgy gases[J]. Sulphuric Acid Industry, 2005, 2(2): 15-18.
- [6] 据成新, 宫玉川, 张 斌. 钼精矿焙烧烟气制酸工艺探索[J]. 中国钼业, 2008, 32(2): 5-8.
JU Cheng-xin, GONG Yu-chuan, ZHANG Bin. The exploration of gas producing acid technics in the process of molybdenum concentrate roasting[J]. China Molybdenum Industry, 2008, 32(2): 5-8.
- [7] 李二平, 闵小波, 舒余德, 杨少辉, 柴立元. 内聚营养源 SRB 污泥固定化处理含锌及硫酸根废水[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(6): 1522-1527.
LI Er-ping, MIN Xiao-bo, SHU Yu-de, YANG Shao-hui, CHAI Li-yuan. Treatment of wastewater containing zinc and sulfate ion in immobilized beads of SRB sludge with inner cohesive carbon source[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(6): 1522-1527.
- [8] 张秀兰, 栗印环, 张明歌, 赵华敏. 酸和微波改性沸石对锌离子的吸附及动力学研究[J]. 矿产综合利用, 2015(1): 69-72.
ZHANG Xiu-lan, LI Yin-huan, ZHANG Ming-ge, ZHAO Hua-min. Study on kinetics and adsorption onto zeolite modified by microwave and HCl[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015(1): 69-72.
- [9] 王亚飞, 傅海燕, 黄国和, 柴 天, 高攀峰, 许鹏成, 王进羽. 固定化小球藻与活性污泥的共生系统处理含锌废水[J]. 环境工程学报, 2014, 8(4): 1379-1384.
WANG Ya-fei, FU Hai-yan, HUANG Guo-he, CHAI Tian, GAO Pan-feng, XU Peng-cheng, WANG Jin-yu. Treatment of zinc-containing wastewater by immobilized *Chlorella*-activated sludge symbiotic system[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(4): 1379-1384.
- [10] GHOSH P, SAMANTA A N, RAY S. Reduction of COD and removal of Zn^{2+} from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation[J]. Desalination, 2011, 266(1): 213-217.
- [11] HAFSHEJANI L D, NASAB S B, GHOLAMI R M, MORADZADEHA M, IZADPANAHA Z, HAFSHEJANIC S B, BHATNAGAR A. Removal of zinc and lead from aqueous solution by nanostructured cedar leaf ash as biosorbent[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 211: 448-456.
- [12] JIA Chun-yun, WEI De-zhou, LIU Wen-gang, HAN Cong, GAO Shu-ling, WANG Yu-juan. Selective adsorption of bacteria on sulfide minerals surface[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(5): 1247-1252.
- [13] DERMENTZIS K, CHRISTOFORIDIS A, VALSAMIDOU E. Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic

- and industrial wastewater by electrocoagulation[J]. *International Journal of Environmental Sciences*, 2011, 1(5): 697–710.
- [14] AL AJI B, YAVUZ Y, KOPARAL A S. Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 86: 248–254.
- [15] FU Feng-lian, WANG Qi. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(3): 407–418.
- [16] HU Jiu-gang, CHEN Qi-yuan, HU Hui-ping, YIN Zhou-lan. Synergistic extraction of zinc from ammoniacal solutions using β -diketone mixed with CYANEX923 or LIX84[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(5): 1217–1223.
- [17] QING Wen-qing, LAN Zhuo-yue, LI Wei-zhong, QIU Guan-zhou. Selective extraction of zinc from sulfate leach solution of zinc ore[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2003, 13(6): 1435–1439.
- [18] ZOU Lian-hua, XUE Yu-lan. Sulfide precipitation flotation for treatment of acidic mine waste water[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2000, 10(S1): s106–s109.
- [19] 马小乐, 高飞. 浅谈有色冶炼厂污酸及酸性废水处理的新工艺和新技术[J]. *有色冶金节能*, 2014, 30(2): 42–45.
- MA Xiao-le, GAO Fei. Discussion on new process and technique for waste acid and acid waste water treatment in nonferrous smelter[J]. *Energy Saving of Non-Ferrous*, 2014, 30(2): 42–45.
- [20] TOKUDA H, KUCHAR D, MIHARA N, KUBOTA M, MATSUDA H, FUKUTA T. Study on reaction kinetics and selective precipitation of Cu, Zn, Ni and Sn with H_2S in single-metal and multi-metal systems[J]. *Chemosphere*, 2008, 9(73): 1448–1452.
- [21] KONDO H, FUJITA T, KUCHAR D, FUKUTA T, MATSUDA H, KUBOTA M, YAGISHITA K. Separation of metal sulfides from plating wastewater containing Cu, Zn and Ni by selective sulfuration with hydrogen sulfide[J]. *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, 2006, 57(12): 901–906.
- [22] FUKUTA T, KOJIMA Y, HITOKI M, SETO F, YAGISHITA K. Sulfuration behaviors of Cu, Zn and Ni in electroplating wastewater and filtration characteristics of produced metal sulfides[J]. *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, 2006, 57(1): 77–83.
- [23] FUKUTA T, MATSUDA H, KOJIMA Y, SETO F, YAGISHITA K. Selective separation of Cu, Zn and Ni by sulfuration of electroplating wastewater[J]. *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, 2005, 56(10): 607–611.
- [24] LUTHER III G W, THEBERGE S, RICKARD D T. Evidence for aqueous clusters as intermediates during zinc sulfide formation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(19/20): 3159–3169.
- [25] GROOTSCHOLTEN T, KEESMAN K, LENS P. Modelling and on-line estimation of zinc sulphide precipitation in a continuously stirred tank reactor[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 63: 654–660.
- [26] ESPOSITO G, VEEKEN A, WEIJMA J, LENS P N L. Use of biogenic sulfide for ZnS precipitation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 51: 31–39.
- [27] MU Wang-zhong, ZHANG Ting-an, LIU Yan, GU Yan, DOU Zhi-he, LÜ Guo-zhi, BAO Li, ZHANG Wei-guang. E -pH diagram of ZnS- H_2O system during high pressure leaching of zinc sulfide[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(10): 2012–2019.

Technique, thermodynamics and kinetics of zinc removal from acidic wastewater via gas-liquid sulfidation reaction

JIANG Guo-min^{1,2}, PENG Bin^{1,2}, CHAI Li-yuan^{1,2}, WANG Qing-wei^{1,2}, WANG Yun-yan^{1,2}, SHI Mei-qing^{1,2}

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Chinese National Engineering Research Center for Control and Treatment of Heavy Metal Pollution, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Sulfide precipitation via gas-liquid reaction was used to treat the simulated acidic wastewater containing zinc ion. The effects of pH value, H₂S volume fraction, temperature, reaction time, initial concentration of Zn²⁺ on the removal rate of zinc were investigated. The orthogonal experiments with five factors and five levels were designed based on the results of single factor experiments, which was applied to the treatment of acidic wastewater generated from smelting flue gas washing. The thermodynamic of Zn²⁺ sulfidation and kinetics of gas-liquid reaction were studied. And then, the sediments were analyzed and characterized. The results show that the optimum operation conditions are as follows pH value of 3, the time for reaction of 80 min, the temperature controlled at 25°C, H₂S volume fraction of 30%, and the initial concentration of Zn²⁺ of 100 mg/L. The removal rate of Zn²⁺ can reach 99.54% under the optimum operation condition. The sediments mainly consists of ZnS with zinc content of 63.84%. When concentrations of Zn²⁺ in acidic wastewater are 569 and 216.7 mg/L, the removal rates of Zn²⁺ are 99.79% and 99.49%, respectively.

Key words: acidic wastewater; zinc removal; gas-liquid sulfidation; thermodynamic

Foundation item: Projects(51304251, 51504299) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(201509050) supported by Special Program on Environmental Protection for Public Welfare, China

Received date: 2016-01-04; **Accepted date:** 2016-06-28

Corresponding author: CHAI Li-yuan; Tel: +86-731-88836921; Fax: +86-731-88710171; E-mail: liyuan.chai@yahoo.com

(编辑 李艳红)