

微电解-絮凝耦合技术处理含重金属铅锌冶炼废水

杨津津, 徐晓军, 王 刚, 王 盼, 韩振宇, 管堂珍, 田 蕊

(昆明理工大学 环境科学与工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 采用“石灰中和-曝气微电解-絮凝沉淀法”技术处理含重金属铅锌冶炼废水, 考察微电解进水 pH 值、水力停留时间、铁炭质量比、絮凝 pH 值和助凝剂用量等反应条件对废水中铅、锌、镉、铜和砷离子去除率的影响。采用扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)等测试手段, 研究微电解反应前后铁屑和活性炭的表面形貌及物质组成的变化, 分析铁炭微电解原理及铁炭床失效原因。结果表明: 在微电解铁炭质量比为 1:1.5、进水初始 pH 值为 2.5、水力停留时间为 40 min、絮凝 pH 值为 11、助凝剂 PAM 用量为 4×10^{-6} (质量分数)的条件下, 微电解-絮凝耦合技术对废水中各离子的去除效果最佳, Cd^{2+} 出水浓度达到了《污水综合排放标准》(GB8978—1996)中的一级标准, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和总砷的出水浓度满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中Ⅲ类水标准。

关键词: 重金属; 铅; 锌; 砷; 微电解; 絮凝; 冶炼废水

中图分类号: X522

文献标志码: A

Treatment of zinc and lead smelting wastewater containing heavy metals by combined process of micro-electrolysis with flocculation

YANG Jin-jin, XU Xiao-jun, WANG Gang, WANG Pan, HAN Zhen-yu, GUAN Tang-zhen, TIAN Rui

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

Abstract: The combined process of “lime neutralization-micro-electrolysis-flocculation” was used to treat lead and zinc smelting wastewater containing heavy metal ions. The influence of the experimental conditions on the removal rate of Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} and As ions in the wastewater was also investigated. The experimental conditions included the mass ratio of Fe to C, initial pH of the infall wastewater, and hydraulic retention time for the micro-electrolysis reactions, and pH and dosage of PAM flocculant for following flocculation reactions. The morphology and compositions of the carbon and iron surface were also characterized by SEM and EDS before and after the treatment of the micro-electrolysis reaction, the reaction mechanism of Fe/C micro-electrolysis and the invalidation cause of Fe/C wadding were analyzed. The results show that the optimal conditions of the micro-electrolysis-flocculation are the mass ratio of Fe to C of 1:1.5, initial pH 2.5 and reaction time 40 min for the micro-electrolysis reactions, and pH 11 and dosage of PAM of 4×10^{-6} (mass fraction) for flocculation reaction, under which the combined technique has the highest removal efficiency for the heavy metal ions in this wastewater. Cd^{2+} concentration in the outlet wastewater satisfies the primary standard in 《Integrated Wastewater Discharge Standard》(GB8978—1996) in China, and the concentrations of Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} and As ions satisfy the III surface water standard of 《Environmental Quality Standard for Surface Water》(GB 3838—2002) in China.

Key words: heavy metal; lead; zinc; arsenic; micro-electrolysis; flocculation; smelting wastewater

基金项目: 国家大学生创新性试验计划资助项目(091067424)

收稿日期: 2011-06-22; 修订日期: 2012-03-19

通信作者: 徐晓军, 教授, 博士; 电话: 13577132038; E-mail: xuxiaojun88@sina.com

近年来,重金属污染事件频频发生,国家对含重金属废水整治给予了高度重视。有色金属冶炼工业是我国重金属污染物排放的主要源头之一,其中铅锌冶炼工业过程中产生的废水水质复杂,对环境污染严重,其主要污染物包括重金属离子(铅、锌、镉、铬、钴、镍、铜等)、砷、酸、氟化物和氯化物等。目前,国内外对该类废水的处理技术主要有中和法、硫化法和铁氧体法等,其中石灰中和法因其处理成本低、流程简单而被广泛使用,但该处理方法产渣量大、处理过程中 pH 值调节控制要求高、处理效率较低,废水常达不到综合排放标准,需与其他方法联用;硫化法和铁氧体法目前仅少数企业采用,硫化法的处理成本高、过程中产生有害气体、副产物不易沉淀;铁氧体法的工艺条件要求高、能耗高、处理成本高^[1-2]。因此,迫切需要研究其他高效、实用的铅锌冶炼废水处理技术。

微电解法是一种利用金属腐蚀原理形成原电池来处理废水的工艺,又称内电解法。该处理技术于 20 世纪 70 年代由前苏联科学工作者提出并用于印染废水的处理。CHENG 等^[3]的研究表明,微电解法比电解法和化学絮凝法在废水处理方面的成本低,更具应用前景。目前,该处理技术由于工艺简单、预处理效果好、能有效地提高废水的可生化性^[4-14],已开始广泛研究和应用于印染^[4-8]、制药^[9-10]、油田^[11]、垃圾渗滤液^[12]及农药^[13]等工业废水的处理。但是,微电解法作为废水的预处理方法,一般与紫外光法、膜处理法、生物法及石灰法等其他工艺组合使用,以达到高效去除污染物的目的。微电解法对废水中重金属的去除也有明显的作用。冯俊丽^[15]采用微电解法与硫酸盐生物还原法相耦合的方法处理含铬废水,Cr⁶⁺的去除效率高;邓小红和张晓霞^[16]采用微电解处理电镀废水中的重金属离子,处理后 Cr⁶⁺的浓度为 0.38 mg/L、Ni²⁺的浓度为 0.79 mg/L;张志和赵永斌^[17]及张子间等^[18]分别采用微电解-中和沉淀法和微电解-生物法处理酸性重金属矿山地下水,结果表明,微电解对重金属离子有较好的去除效果;LI 等^[19]将微电解和生物法组合处理含重金属的有机废水,处理后, Cu²⁺和 Cr³⁺的浓度低于 1 mg/L。

罗发生等^[20]采用单一微电解法对铜冶炼废水进行处理,结果表明,微电解去除 Cu²⁺和 Pb²⁺效果较好,其去除率分别为 95.6%和 91.8%,但是, Zn²⁺的去除效果一般,去除率仅为 70.9%,需要增加后续处理,进一步提高处理效果。为此,本文作者根据铅锌冶炼废水的水质特点提出微电解-絮凝耦合法,处理含重金属铅锌冶炼废水,通过后续絮凝处理过程来强化前端微电解处理效果,进一步提高对总 As 和 Zn²⁺等污染物的处理效果,目前该处理技术已形成两项相关专

利^[21-22],与生物法和膜处理法相耦合等相比,具有处理成本低、工艺简单等优点。

本研究证明,微电解-絮凝耦合法工艺简单、处理效果好、运行成本适中、产渣量较少,铅、铜、镉、锌和总砷的出水浓度达到了《污水综合排放标准》(GB8978—1996)中的一级排放标准,其中,铅、铜、锌和总砷的浓度达到了《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中地表水Ⅲ类标准,处理过程中生成的渣量是单一石灰法的 2/3,其中,化学絮凝生成的渣量极少且重金属含量高。微电解与絮凝耦合与微电解和生物法、膜处理法耦合等相比,具有处理成本低、工艺简单等优点,这为有色金属冶炼工业废水处理提供了一种具有更广阔应用前景的新技术。

1 实验

1.1 内电解原理

微电解的电解材料一般选用两种及以上电位相差较大的颗粒物,在无外加电场情况下,阴、阳极之间因电位差形成微电池效应而对污染物产生物理化学作用。微电解处理重金属废水是电化学絮凝吸附、电极反应、置换反应、中和及共沉淀等综合作用的结果。

1) 电极反应

阳极(Fe): $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

阴极(C): $\text{O}_2 + 4[\text{H}] + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (酸性充氧条件下)

2) 置换反应

主要利用金属的电极电位,用高电位的金属置换低电位金属。铁炭微电解就是利用铁屑去除废水中电位低于铁离子的污染物的过程。

3) 配位络合反应

在微电解反应过程中酸性废水的 pH 值不断上升,达到 5 左右,这时溶解的 Fe³⁺发生一系列反应而形成络离子,从而除去部分污染物。

4) 物理-化学吸附

铁炭微电解在处理含重金属酸性废水时,铁炭颗粒物表面具有活性,能吸附污染物,过程中产生的沉淀物也有吸附水中游离污染物的作用。

5) 共沉淀

在微电解反应过程中 Fe³⁺除了形成络离子外,还会生成 Fe(OH)₃ 沉淀,因此,水中砷离子等与 Fe³⁺通过共沉淀去除。

1.2 实验材料及装置

1.2.1 实验水样

本研究中实验水样均为实际废水, 取自云南蒙自某铅锌冶炼厂的含重金属酸性冶炼废水, 水质情况见表 1。

表 1 冶炼废水水质情况

Table 1 Water quality of smelting wastewater					
pH	$\rho(\text{Pb})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Zn})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{As})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Cu})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Cd})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
0.78	1.767	35.190	32.590	1.943	1.275

1.2.2 试剂及设备

试剂包括活性炭(0.5~0.6 mm)、铁屑、石灰、石灰石和 PAM 等。

仪器设备包括蠕动泵、自制曝气微电解槽、AA240FS 原子吸收光谱仪及 XL30ESEM-TMP 扫描电子显微镜等。

1.3 实验步骤

1.3.1 材料预处理

铁屑先后用 10% NaOH(质量分数)和 10% H₂SO₄ (体积分数)浸泡, 去除表面氧化物; 活性炭用试验水样(石灰中和处理后的上清液)浸泡 1 d 以上, 消除其吸附作用。

1.3.2 工艺流程

采用“石灰中和-微电解催化氧化-絮凝沉淀”工艺处理含重金属酸性铅锌冶炼废水, 处理工艺流程见图 1, 微电解槽装置见图 2。

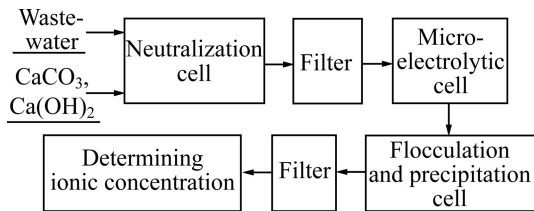


图 1 微电解-絮凝耦合法处理废水工艺流程
Fig. 1 Wastewater processing flowchart of micro-electrolysis combined with flocculation

1.3.3 正交试验

选取影响微电解处理效果的 3 个因素进行 5 水平正交试验(表 2)。

选取影响絮凝沉淀效果的两个因素(絮凝 pH 值、PAM 添加量)进行单因素试验。

通过 SEM 和 EDS 分析反应前和经过 30 h 连续实验后钝化失活的铁屑和活性炭的表面特征, 从而探讨反应机理和铁炭床失效的原因。

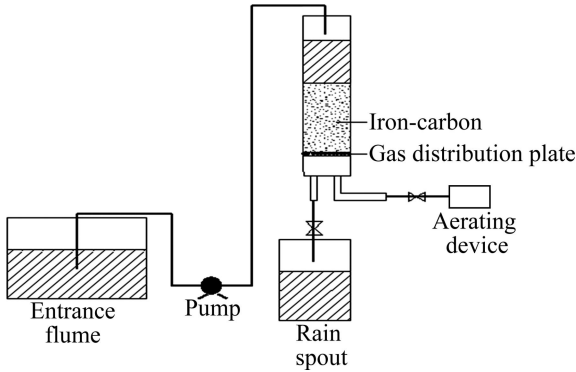


图 2 自制微电解装置示意图
Fig. 2 Schematic diagram of self-made micro-electrolysis reactor system

表 2 微电解正交实验设计表

Level	Factor		
	Initial pH	Reaction time/min	Mass ratio of Fe to C
1	2.00	10	2.0:1.5
2	2.50	20	2.0:1.0
3	3.00	30	1.0:1.0
4	3.50	40	1.0:1.5
5	4.25	50	1.0:2.0

2 结果与讨论

2.1 微电解条件实验

2.1.1 反应 pH 值对各离子去除率的影响

图 3 所示为微电解反应 pH 值对各离子去除率的影响。由图 3 可以看出, 当 pH 值在 2.00~2.50 范围内时, 各离子去除率上升; 当 pH>2.50 时, Cu²⁺ 的去除率显著提高, Pb²⁺ 的去除率基本保持不变; Cd²⁺、Zn²⁺ 和总砷的去除率在 pH>2.50 后波动, 但呈上升趋势。虽然 pH>3 后各离子的去除率有上升趋势, 但综合考虑处理效果和处理成本, 确定最佳微电解进水 pH 值为 2.50。

该结果验证了微电解过程是絮凝吸附、电极反应、置换反应、络合反应和中和及共沉淀等综合作用的结果。微电解 pH 值对离子去除率的影响反映出微电解过程中铁离子对离子去除起着重要作用。当 pH 值为 2.00~2.50 时, 铁离子的溶解速度较快, 形成的铁离子较多, 能较好地以吸附形式去除各离子; 当 pH 值为

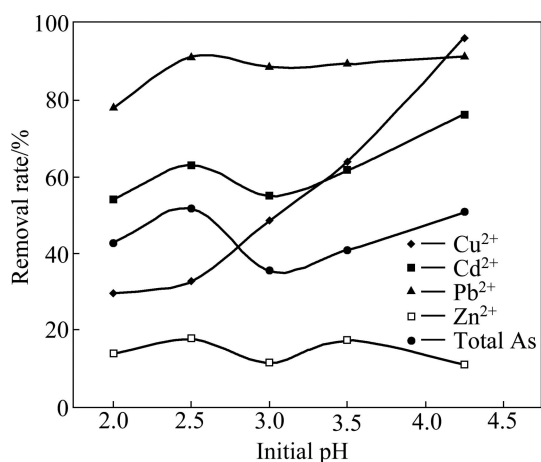


图3 微电解中废水初始 pH 值对各离子去除率的影响

Fig. 3 Effect of initial wastewater pH on removal rate of ions in micro-electrolysis reactor

2.50~3.00 时,铁离子溶解速度较慢,不利于铁离子的络合形成,该阶段基本上只依靠中和及置换反应去除离子;当 $\text{pH} > 3$ 时,体系 pH 值在微电解过程中会趋向中性,水中铁离子会逐渐生成铁的多核络合物,体系中配位络合作用开始起作用。

2.1.2 水力停留时间对各离子去除率影响

图4所示为微电解水力停留时间对各离子去除率的影响。从图4可知,水力停留时间对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除率影响不大;在 10~20 min 内 Zn^{2+} 的去除率增加了 4.6%,之后无变化; Cd^{2+} 的去除率随着水力停留时间的延长呈上升趋势;总砷的去除率略呈波浪状变化,在 10 min 和 40 min 时为最高。因此,确定微电解最佳水力停留时间为 40 min。

反应时间的变化符合各金属离子去除难易程度和

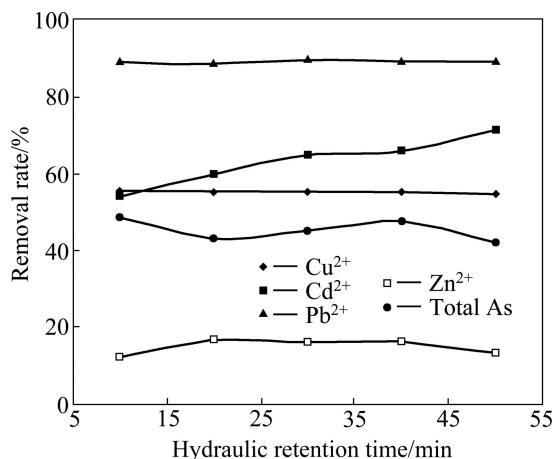


图4 微电解水力停留时间对各离子去除率的影响

Fig. 4 Effect of hydraulic retention time on removal rate of ions in micro-electrolysis reactor

去除顺序。因为体系中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 比其他离子优先以置换和中和反应去除,能在短时间内达到的反应平衡; Cd^{2+} 的置换在 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 之后,且部分依靠沉淀和络合反应, Zn^{2+} 和总砷的去除主要依靠中和、沉淀和络合反应,沉淀和络合反应需要一定的反应时间。

2.1.3 铁炭质量比对各离子去除率影响

图5所示为铁炭质量比对各离子去除率影响。由图5可知,铁炭质量比对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除率影响不大;总砷和 Zn^{2+} 的去除率呈波浪形变化,铁炭比在 1.0:1.5 时最佳。 Cd^{2+} 的去除率也呈波浪形变化,铁炭比在 1.0:2.0 和 1.0:1.0 处最佳,1.0:1.5 与这两处的相差不大。因此,确定最佳铁炭质量比为 1.0:1.5。这是因为 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 电位相对较低,其去除主要依靠置换反应和电极反应,所以,铁炭质量比对其影响不大;总砷和 Zn^{2+} 的去除主要是依靠配位络合、共沉淀和吸附,这样铁离子浓度对其影响较大,铁离子浓度过高或过低都不利于总砷和 Zn^{2+} 的去除。

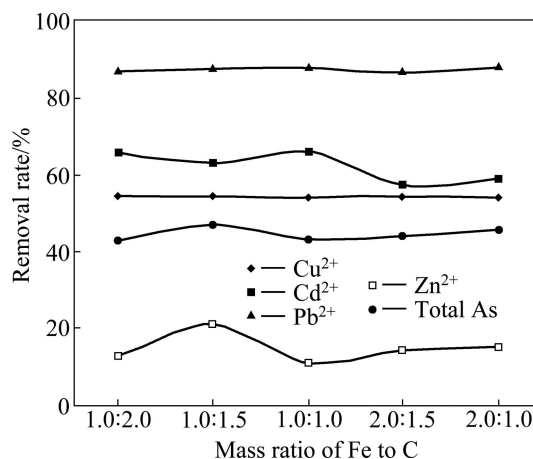


图5 铁炭质量比对各离子去除率的影响

Fig. 5 Effect of mass ratio of Fe to C on removal rate of ions

2.2 絮凝沉淀条件实验

2.2.1 絮凝 pH 值对各离子出水浓度的影响

图6所示为絮凝 pH 值对各离子去除率的影响。由图6可知,各离子的出水浓度随着絮凝 pH 值的升高而降低。 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的出水浓度在 pH 值为 6 时开始降低, pH 值为 11 时达到最小值,之后基本不变; Pb^{2+} 的出水浓度在 pH 值为 6~9 时下降到最小值,然后呈波浪形变化,在 pH 值为 11 时又降到最低。因此,确定最佳絮凝 pH 值为 11。这与铁离子絮凝沉淀和各离子共沉淀最佳 pH 值有关。

2.2.2 助凝剂添加量对各离子出水浓度的影响

图7所示为助凝剂添加量对各离子出水浓度的影响。结果显示, PAM 添加量为 2×10^{-6} (质量分数) 时,

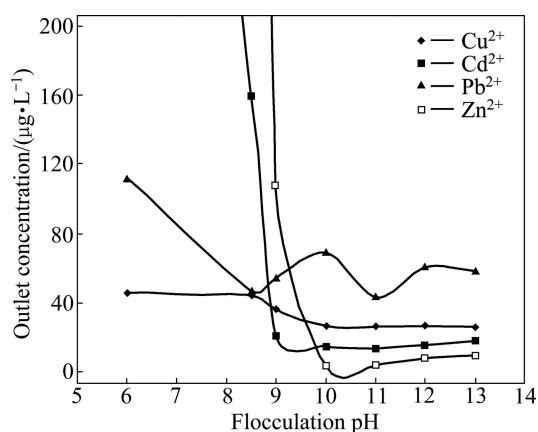


图 6 絮凝 pH 值对各离子出水浓度的影响

Fig. 6 Effect of flocculation pH on ion concentrations in outlet wastewater

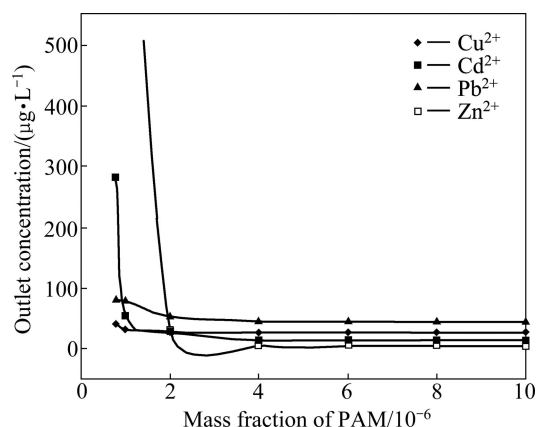


图 7 PAM 添加量对各离子出水浓度的影响

Fig. 7 Effect of PAM dosage on ion concentrations in outlet wastewater

Cu^{2+} 的出水浓度已达到最低值; 添加量为 4×10^{-6} 时, Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的出水浓度达到最低值。因此, 确定助凝剂 PAM 的添加量为 4×10^{-6} 。PAM 的主要作用是增强微电解过程产生的絮体和多核络合物的絮凝和络合作用, 去除微电解和中和过程中产生的微小难沉降物。

2.3 最佳实验结果

微电解-絮凝耦合法在最佳实验条件(微电解初始 pH 值为 2.50, 铁炭质量比为 1.0:1.5, 微电解水力停留时间为 40 min, 絮凝 pH 值为 11, 助凝剂 PAM 添加量为 4×10^{-6})下, 各离子去除情况见表 3。由表 3 可知, 经过微电解-絮凝处理后, Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和总砷的出水浓度达到了《污水综合排放标准》(GB8978—1996)中的一级排放标准, 其中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、

Cu^{2+} 和总砷的出水浓度达到了《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)中地表Ⅲ类水标准。根据各污染物在各处理阶段的处理效果可知, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 大部分在微电解阶段去除, Cd^{2+} 在微电解阶段的去除率为 52%; Zn^{2+} 和总 As 主要在絮凝沉淀阶段去除。本研究结果与罗发生等^[20]的研究结果相符合, 由此也证明单一微电解只能高效去除部分离子, 对 Cu^{2+} 的去除效果很好, 但是对其他污染物的去除率有待通过后续处理来进一步提高; 絮凝法有助于增强微电解的絮凝和络合, 提高 Zn^{2+} 和总 As 等的去除率, 从而提高综合处理效果。

2.4 表面特征分析

为了考察微电解反应机理和铁炭床失效原因, 本研究采用电镜扫描(SEM)和能谱分析(EDS)对反应前及连续反应 30 h 后铁屑和活性炭表面进行分析, 结果见图 8。

由图 8(a)可以看出, 反应前铁屑表面整体比较平整, 只有加工的痕迹。但由图 8(b)看出, 反应后铁屑的表面覆盖了一层附着物, 该物质主要有 3 种类型: 片状絮体、大量微孔的松散块状絮体和片晶状物。由 EDS 分析结果(见表 4)可知, 反应后铁屑表面含量最高的元素为 Fe(63.75%, 质量分数)和 O(18.98%, 质量分数), 其他元素按含量由高到低的顺序为 Pb、C、Cu 和 Zn。由图 8(c)看出, 反应前炭表面有很多均匀分布的微孔。由图 8(d)看出, 反应后活性炭的表面覆盖了一层物质, 大部分微孔被覆盖, 附着物主要为白色块状絮体和片晶状物。由表 5 可知, 反应后活性炭表面含量较高的元素为 C(50.78%, 质量分数)和 O(13.4%, 质量分数), 其他元素按含量由高到低的顺序为 Pb、Fe、Zn、Na、F、Al、Ca、S 和 As。

由反应前后铁屑和活性炭表面形貌及物质组成可知, 微电解过程产生的絮体和片晶状物会覆盖在铁屑和活性炭的表面, 并将其包裹, 使其不能与体系中的离子接触, 从而阻止了微电解反应的顺利进行, 这也是铁炭床失效的原因。由铁炭表面物质成分可知, 铁炭微电解对废水中的重金属离子、砷和氟等物质的去除效率较好。根据各离子与铁氧化还原反应的标准电动势以及金属活动顺序可推算出, 在标准状态下阴极会发生 H^+ 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的还原反应, 而 Zn^{2+} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和类重金属 As 离子的还原反应不会自发进行。根据铁炭表面 EDS 分析发现, Cu^{2+} 主要分布在铁屑表面, 炭表面无 Cu^{2+} , 而金属铜的活动顺序排在 Fe 后, 所以, Cu^{2+} 的去除主要是通过氧化还原和置换反应完成, 由此确定铁屑表面是置换和氧化还原反应的主要场所。

表 3 最佳实验条件下采用微电解-絮凝耦合法时各离子的浓度和去除率

Table 3 Ion concentrations and removal rates under optimum test conditions by combined process of micro-electrolysis with flocculation

Wastewater	pH	$\rho(\text{Pb}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Zn}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Total As})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Cu}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Cd}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
Infall wastewater	0.78	1.767 0	35.190	32.590	1.943	1.275 0
Outlet wastewater in neutralization	2.50	1.340 0	34.080	32.420	1.782	1.210 0
Outlet wastewater in micro-electrolysis	5.00	0.146 0	28.020	19.830	0.500	0.580 0
Outlet wastewater in micro-electrolysis and flocculation	11.00	0.042 3	0.004 0	0.021	0.023	0.013 9
Total removal rate in micro-electrolysis and flocculation/%	—	97.61	99.99	99.94	98.82	98.91

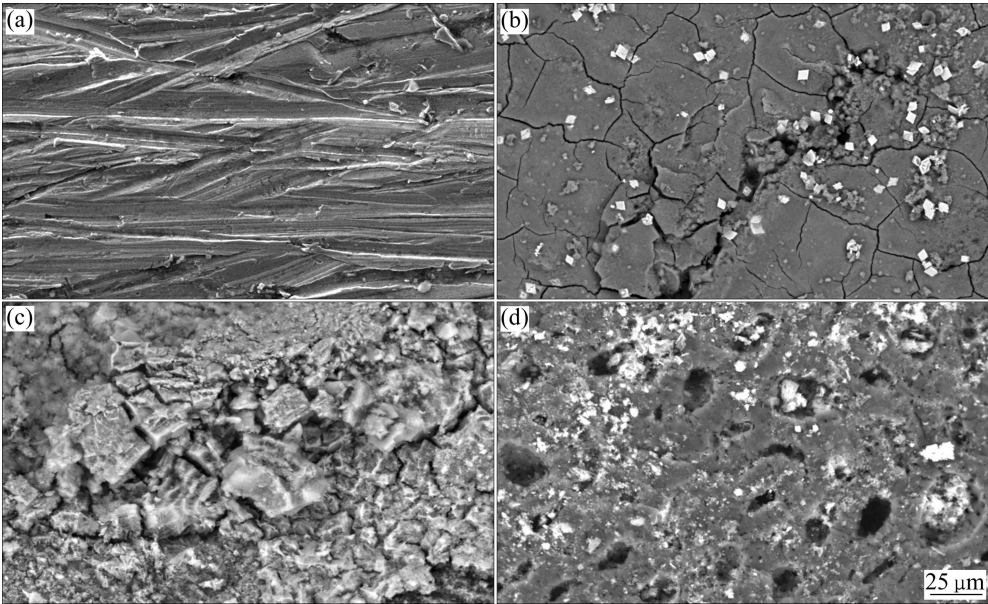


图 8 微电解反应前后铁、炭表面的 SEM 像

Fig. 8 SEM images of carbon and iron surfaces before and after micro-electrolysis reaction: (a) Iron before reaction; (b) Iron after reaction; (c) Carbon before reaction; (d) Carbon after reaction

表 4 微电解反应后铁表面的 EDS 分析结果

Table 4 EDS analysis results of iron surface after micro-electrolysis reaction

Element	w/%	x/%	Element	w/%	x/%
C	3.85	11.67	Zn	1.21	0.67
O	18.98	43.23	As	0	0
Fe	63.75	41.61	Pb	10.54	1.85
Cu	1.67	0.96			

根据铁炭表面 EDS 分析结果还发现, F、Ca 和微量 As 主要分布在活性炭表面。在铁屑表面, Zn^{2+} 、 Na^{+} 、 Ca^{2+} 和类重金属 As 离子的金属活动顺序在 Fe 之前, F 不与 Fe 发生置换反映。所以, 在微电解环境中这些离子不与 Fe 发生置换反应, 而这些离子的去除主要靠铁

表 5 微电解反应后炭表面的 EDS 分析结果

Table 5 EDS analysis results of carbon surface after micro-electrolysis reaction

Element	w/%	x/%	Element	w/%	x/%
C	50.78	72.65	S	0.59	0.32
O	13.40	14.39	Ca	1.09	0.47
F	3.18	2.88	Fe	8.92	2.74
Na	3.60	2.69	Zn	4.55	1.20
Al	2.19	1.39	As	0.71	0.16
Si	0.37	0.23	Pb	10.61	0.88

离子的絮凝和络合作用, 因此, 活性炭表面是絮凝和络合作用的主要场所。另外, Pb 在铁炭表面都有分布, 且是除本位元素以外含量最高的元素, Pb^{2+} 与 Fe 反应

的电动势为 0.314 V, Pb 的金属活动顺序在 Fe 之后 H 之前,理论上以置换反应为主,而发生絮凝络合反应的趋势微弱,其在铁表面含量最高是因为它在铁表面与铁发生置换反应,而在水中浓度高于铜的浓度,所以含量比铜高;在炭表面 Pb 的含量也最高,其次 Fe、Zn、Na、F、Al、Ca 和 As 等元素。在 EDS 分析中 Pb 峰值在 2.3~2.4 keV 之间,而 Pb 和 S 在能谱上发生重叠,炭表面含有 Fe、Zn、Na、Al 和 Ca 等元素,这些元素在实际废水中与 SO_4^{2-} 共存,所以 S 含量较高,据 Pb 和 S 的化学性质,推断 EDS 分析结果将 Pb 和 S 调换了,因此,活性炭表面各元素含量按照由高到低的顺序为 S、Fe、Zn、Na、F、Al、Ca、Pb 和 As。

3 结论

1) 微电解-絮凝耦合法的最佳实验条件如下:进水 pH 值为 2.5、水力停留时间为 40 min、铁炭质量比为 1.0:1.5、絮凝 pH 值为 11、PAM 添加量为 4×10^{-6} 。该技术处理效果好, Cd^{2+} 出水浓度达到《污水综合排放标准》(GB8978—1996)中的一级标准, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和总砷出水浓度均达到《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)中 III 类水质标准。

2) 微电解过程只能高效去除部分污染物,如 Cu^{2+} ,微电解出水需进一步处理;絮凝工艺有助于强化微电解处理能力,提高综合处理效率,更大限度去除污染物,如 Zn^{2+} 和 As 等。

3) 反应前后的铁炭表面差异大,铁炭经过一段时间剧烈的电化学反应后,其表面被絮体和晶体等物质附着包裹,因此,铁炭床失效的原因是反应过程中产生的物质阻碍了微电解反应的进行。

4) 反应后铁炭表面物质含量差异较大,根据铁屑和活性炭表面物质含量的差异,推断铁屑表面是置换反应和氧化还原反应的主要场所,而活性炭表面是絮凝反应、络合反应和共沉淀反应的主要场所。

5) 本方法处理铅锌冶炼废水效果好,工艺简单,生成的石灰渣量是单一石灰法的 2/3,絮凝生成的渣量较少且重金属含量高。因此,本研究为有色冶炼工业废水处理提供了一种具有广阔应用前景的新处理技术。

REFERENCES

[1] 张铭发,明亮. 铅锌冶炼废水深度处理试验研究[J]. 有色冶金设计与研究, 2009, 30(3): 16-18.

ZHANG Ming-fa, MING Liang. Experimental and investigation on advanced treatment of wastewater from lead-zinc smelting [J]. Engineering and Research of Nonferrous Metals, 2009, 30(3): 16-18.

[2] 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.

ZHANG Hong-wei, JIA Xiao-hui. Research on process parameters of lead-zinc smelting sewage treatment with lime method [J]. Engineering and Research of Nonferrous Metals, 2008, 29(1): 30-32.

[3] CHENG He-fa, XU Wei-pu, LIU Jun-liang, WANG Huan-jun, HE Yan-qing, CHEN Gang. Pretreatment of wastewater from triazine manufacturing by coagulation, electrolysis, and internal microelectrolysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1/2): 385-392.

[4] 周荣丰,刘剑平,高廷耀. 酸性大红的 Fe-Cu 内电解法还原脱色及其机理[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2005, 33(8): 1069-1073.

ZHOU Rong-feng, LIU Jian-ping, GAO Ting-yao. Reductive decolorization mechanism of acid red 73 by Fe-Cu internal electrolysis [J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2005, 33(8): 1069-1073.

[5] 潘禄亭,吴锦峰,罗华飞. 微电解-UASB-接触氧化处理羧甲基纤维素废水[J]. 化工学报, 2010, 61(5): 1275-1281.

PAN Lu-ting, WU Jin-feng, LUO Hua-fei. Microelectrolysis-UASB-contact oxidation process for treatment of carboxymethyl cellulose production wastewater [J]. Journal of Chemical and Engineering (China), 2010, 61(5): 1275-1281.

[6] RUAN Xin-chao, LIU Ming-yue, ZENG Qing-fu, DING Yan-hua. Degradation and decolorization of reactive red X-3B aqueous solution by ozone integrated with internal microelectrolysis [J]. Separation and Purification Technology, 2010, 74: 195-201.

[7] 杨健,吴云涛,邢美燕. 微电解-Fenton 氧化处理难降解萘酚染料废水试验[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2005, 33(12): 1635-1640.

YANG Jian, WU Yun-tao, XING Mei-yan. Treatment of refractory anthraquinone dyeing wastewater by microelectrolysis and Fenton oxidation process [J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2005, 33(12): 1635-1640.

[8] 祁佩时,陈战利,李辉,刘云芝. 微电解-Fenton 工艺预处理难降解染料废水研究[J]. 中国矿业大学学报, 2008, 37(5): 685-689.

QI Pei-shi, CHEN Zhan-li, LI Hui, LIU Yun-zhi. Pretreatment of refractory dyeing wastewater with the micro-electrolysis-Fenton process [J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2008, 37(5): 685-689.

[9] 王丽娟,林年丰,齐种,黄继国,吕臻. 曝气微电解-絮凝工艺预处理啉啉废水[J]. 吉林大学学报: 工学版, 2008, 38(6): 1501-1504.

- WANG Li-juan, LIN Nian-fen, QI Zhong, HUANG Ji-guo, LÜ Zhen. Pretreatment of pyrimidine wastewater by aerated micro-electrolysis and flocculation technique [J]. Journal of Jilin University: Engineering and Technology Edition, 2008, 38(6): 1501–1504.
- [10] WANG Yu-ping, WANG Lian-jun, PENG Pan-ying, LU Tian-hong. Treatment of naphthalene derivatives with iron-carbon micro-electrolysis [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(6): 1442–1447.
- [11] LI Gang, GUO Shu-hai, LI Feng-mei. Treatment of oilfield produced water by anaerobic process coupled with micro-electrolysis [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(12): 1875–1882.
- [12] 李 峰. 微电解-Fenton 试剂处理垃圾渗滤液研究[D]. 广州: 中山大学, 2007: 1–76.
- LI Feng. The treatment of landfill leachate by micro-electrolysis and Fenton reagent [D]. Guangzhou: Zhongshan University, 2007: 1–76.
- [13] 于璐璐, 林 海, 陈月芳, 周 立, 杨 河. 曝气微电解法预处理难降解含氰农药废水[J]. 化工学报, 2011, 62(4): 1091–1096.
- YU Lu-lu, LIN Hai, CHEN Yue-fang, ZHOU Li, YANG He. Pretreatment of high salinity pesticide wastewater containing cyanide by aerated zero-valent iron [J]. Journal of Chemical and Engineering (China), 2011, 62(4): 1091–1096.
- [14] 邹东雷, 李 萌, 邹昊辰, 凡冬艳, 孙明正. 新型铁碳微电解填料处理含苯污染地下水的试验[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2010, 40(6): 1441–1445.
- ZOU Dong-lei, LI Meng, ZOU Hao-chen, FAN Dong-yan, SUN Ming-zheng. Treatment of benzene in simulated polluted groundwater by new iron-carbon micro-electrolysis packing [J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2010, 40(6): 1441–1445.
- [15] 冯俊丽. 含铬废水处理新方法探讨—催化铁内电解法与硫酸盐生物还原法[D]. 上海: 同济大学, 2005: 1–73.
- FEN Jun-li. Discussion on new methods to treat wastewater containing hexavalent chromium — Catalyzed iron inner electrolysis method and biological sulfate reduction method [D]. Shanghai: Tongji University, 2005: 1–73.
- [16] 邓小红, 张晓霞. 微电解技术处理电镀综合废水[J]. 中国给水排水, 2009, 25(12): 63–64, 68.
- DENG Xiao-hong, ZHANG Xiao-xia. Micro-electrolysis technology for treatment of electroplating synthetical wastewater [J]. China Water and Wastewater, 2009, 25(12): 63–64, 68.
- [17] 张 志, 赵永斌. 微电解-中和沉淀法处理酸性重金属矿山水下地的试验研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2002(2): 45–47.
- ZHANG Zhi, ZHAO Yong-bin. An experimental study on using micro-electrolysis-neutralization sedimentation process to treat the acidic mine underground water containing heavy metals [J]. Nonferrous Metal: Concentration Part, 2002(2): 45–47.
- [18] 张子间, 刘家弟, 卢 杰. 微电解-生物法处理酸性重金属矿山水下地[J]. 金属矿山, 2006(4): 69–72.
- ZHANG Zi-jian, LIU Jia-di, LU Jie. Treatment of acidic heavy metal-containing mine underground water by microelectrolysis-microbe method [J]. Metal Mine, 2006(4): 69–72.
- [19] LI Tian-cheng, JIANG Bin, FENG Xia, WANG Da-wei, YUAN Shao-jun, LI Xin-gang. Purification of organic wastewater containing Cu^{2+} and Cr^{3+} by a combined process of micro-electrolysis and biofilm [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2003, 11(6): 146–150.
- [20] 罗发生, 徐晓军, 李新征, 邱 珉, 王 盼, 陈 宁. 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.
- LUO Fa-sheng, XU Xiao-jun, LI Xin-zheng, QIU Min, WANG Pan, CHEN Ning. Micro-electrolysis treatment of copper smelting of heavy metals in wastewater [J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(3): 100–104.
- [21] 徐晓军, 李新征, 罗发生, 陈映雪, 张 瑾, 邱 珉. 铅锌冶炼废水的微电解处理方法: 中国, 200910218398.5 [P]. 2010–12–29.
- XU Xiao-jun, LI Xin-zheng, LUO Fa-sheng, CHEN Ying-xue, ZHANG Jin, QIU Min. Treatment of lead and zinc smelting wastewater by micro-electrolysis: China, 200910218398.5 [P]. 2010–12–29.
- [22] 徐晓军, 罗发生, 李新征, 陈映雪, 马 玲, 肖 许. 一种处理矿山含重金属酸性废水的微电解絮凝方法: 中国, 201010278473.X[P]. 2011–01–19.
- XU Xiao-jun, LUO Fa-sheng, LI Xin-zheng, CHEN Ying-xue, MA Ling, XIAO Xu. Treatment of mine acidic mine water containing heavy metals by micro-electrolysis-flocculation: China, 201010278473.X [P]. 2011–01–19.

(编辑 陈卫萍)