

酸、碱废水的中和絮凝作用*

栾兆坤 汤鸿霄 曲久辉 R. Klute H. H. Hahn
(中国科学院生态环境研究中心) (环境水化学国家重点实验室) (德国卡斯鲁厄大学水处理工程研究所)

文 摘 通过模拟实验研究了酸、碱废水的中和絮凝作用,并对酸、碱废水中和絮凝过程中的最佳混合比、重金属污染物的去除,尾矿砂颗粒的作用,以及凝聚颗粒的沉降规律等进行较详细的论述。研究结果表明,利用碱性废水中和酸废水及去除金属污染物,对于恢复矿区污染河流的水质具有重要的实际意义。
关键词 絮凝,尾矿砂,矿水。

在德兴铜矿主要有两种矿山废水。一种来源于采石场及废矿石因风化和淋溶作用产生的大量的酸性矿水, pH 一般为2.2~2.4,而且含高浓度的铁、铝、铜、硫等元素。另一种则来自选矿厂排放的碱性矿水, pH 为11~13,且富含尾矿砂颗粒。这些废水的排放已造成矿区河流及其水生生态环境的严重污染⁽¹⁾。根据酸、碱废水的水质特征进行中和处理,对于减少环境污染,保护水生生态环境,具有十分重要的意义。
本文主要根据酸、碱废水的特征模拟实验研究了酸、碱废水的中和絮凝作用,论述了中和处理效果及其对环境的影响。

1 实验方法与材料

模拟酸、碱废水的化学组成: 根据对现场采集的酸、碱废水化学组成的分析结果,模拟实验中所用酸、碱废水均采用化学试剂配制而成。现场与合成的酸、碱废水的化学组成对比列于表1。
尾矿砂悬浮物的制备: 现场采集的尾矿砂颗粒经反复地水力分级沉淀,去除其中一些较大粒径的粗颗粒而得到具有较窄粒径分布的细微尾矿砂悬浊液,其浓度为39.2g/L。由激光粒度分析仪测定悬浊液中的尾矿颗粒径为0.97~3.40μm,其中0.97~1.46μm的细颗粒约为80%。平均粒径和体积颗粒分别为1.26μm和2.13μm。X-衍射分析仪(XRD)分析尾矿砂颗粒

物组成的结果表明,这些细尾矿砂颗粒主要是由石英砂、绿泥石、云母、蒙脱石、高岭石等矿物,以及一些次结晶的铁、铝氧化物组成。

表1 现场与合成的酸、碱废水的化学组成

碱性矿水(AWW)		
组份	实测浓度(mg/L)	合成浓度(mg/L)
Ca ²⁺	5.13 × 10 ⁻³	5.00 × 10 ⁻³
Mg ²⁺	5.13 × 10 ⁻³	5.00 × 10 ⁻³
Na ⁺	7.61 × 10 ⁻³	1.20 × 10 ⁻²
Fe ³⁺	1.00 × 10 ⁻³	5.00 × 10 ⁻³
Al ³⁺	1.12 × 10 ⁻⁴	
Cu ²⁺	4.88 × 10 ⁻⁶	
SO ₄ ²⁻	1.00 × 10 ⁻³	1.00 × 10 ⁻³
Cl ⁻	1.47 × 10 ⁻⁴	1.50 × 10 ⁻⁴
NO ₃ ⁻	7.74 × 10 ⁻⁵	
CO ₃ ²⁻	5.00 × 10 ⁻³	5.00 × 10 ⁻³
pH	12.0	11.86~12.14
酸性矿水(AMD)		
组份	实测浓度(mg/L)	合成浓度(mg/L)
Ca ²⁺	6.47 × 10 ⁻³	6.50 × 10 ⁻³
Mg ²⁺	3.38 × 10 ⁻²	3.40 × 10 ⁻²
Na ⁺	2.20 × 10 ⁻⁴	2.20 × 10 ⁻⁴
K ⁺	8.28 × 10 ⁻⁴	8.00 × 10 ⁻³
Fe ²⁺	1.00 × 10 ⁻³	1.00 × 10 ⁻³
Fe ³⁺	3.95 × 10 ⁻²	4.00 × 10 ⁻²
Mn ²⁺	7.30 × 10 ⁻⁴	7.30 × 10 ⁻⁴
Al ³⁺	2.00 × 10 ⁻²	2.00 × 10 ⁻²
Cu ²⁺	1.57 × 10 ⁻³	1.60 × 10 ⁻³
Cd ²⁺	1.80 × 10 ⁻⁶	
Pb ²⁺	9.70 × 10 ⁻⁷	
Zn ²⁺	3.80 × 10 ⁻⁵	
SO ₄ ²⁻	1.28 × 10 ⁻¹	1.30 × 10 ⁻¹
Cl ⁻	1.83 × 10 ⁻⁴	1.20 × 10 ⁻³
NO ₃ ⁻	8.10 × 10 ⁻⁴	1.00 × 10 ⁻³
PO ₄ ³⁻	3.77 × 10 ⁻³	
pH	2.30	2.13~2.34

收稿日期: 1996-02-25
* 联合国教科文组织资助项目
致谢: 本项研究工作在德国卡斯鲁厄大学环境工程研究所完成,感谢该所各方面人员给予研究的支持

中和絮凝实验:中和絮凝实验在絮凝搅拌机上进行。不同比例的酸、碱废水,或含有一定浓度的尾矿砂颗粒的碱性废水按混凝程序进行混合絮凝处理,混凝程序为:快搅(200r/min),1min后转入慢搅(40r/min)10min,然后静沉10min。在快搅结束后取样测定絮体的 ζ 电位值。静沉后取样分别测定絮体的粒径、浊度和pH值。另外,吸取约20mL上澄水,经0.45 μ m滤膜过滤,滤液用0.1mol/L HNO₃酸化至pH2.0左右,进行铜含量的分析。

ζ 电位值是采用501型激光 ζ 电位仪。生成絮体的体积及粒径分析采用CIS激光粒度分析仪。浊度测定采用2100A型浊度仪,酸化滤液中铜离子含量是采用Perkin-400型原子吸收分光光度仪测定。

沉降实验:一组沉降实验是在500mL量筒中进行,含有或不含有尾矿砂的碱性矿水。在加入不同数量的酸性矿水混合均匀后,立即被注入量筒中,然后逐时测定澄清界面高度。

2 结果与讨论

2.1 中和絮凝过程

典型的酸、碱矿水混合比与pH的关系如图1所示。从图1可见,只有在酸性矿水与碱性矿水

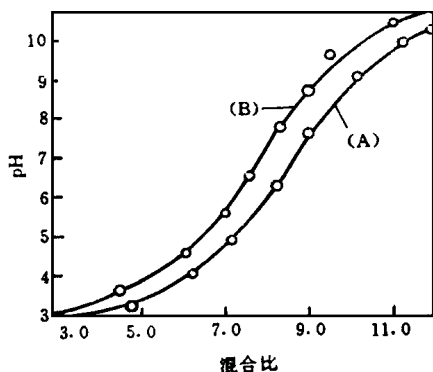


图1 酸、碱矿水混合比与pH的关系

A. 无尾矿砂 B. 加入100mg/L尾矿砂

的混合比为1.8~1.9时,混合水pH才能达到中性,即中和1t酸性矿水约需8~9t碱性矿水。采用M NTEG2化学平衡模式程序计算酸、碱废水

混合比也获得同样的结果⁽¹⁾。这需要较大比例的碱性废水中和酸性矿水,主要是由于酸性矿水中的高浓度铁、铝离子的水解沉淀作用所致。酸性矿水的酸度主要取决于矿水中硫酸铁、铝的含量和溶度积⁽²⁾。图2为Fe(II)和Fe(III)的溶解度曲线。

从图2可见,在中和过程中Fe(III)离子首先水解沉淀为Fe(OH)₃。对德兴铜矿酸性矿水来说中和沉淀作用开始于pH2.2左右,在pH4时可沉淀完全,此时Fe(III)离子浓度低于1mg/L,其次在pH>5时铝水解沉淀为Al(OH)₃。其它金属离子随pH升高依次沉淀出来。因此,酸性矿水的中和沉淀产物是一种复杂的羟基络合沉淀体系。

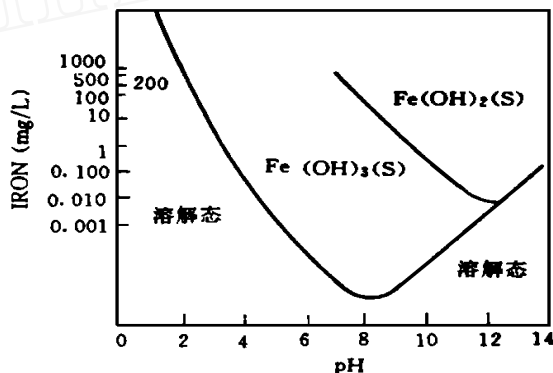
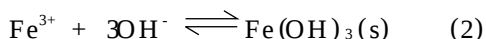
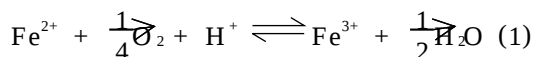


图2 Fe(II)和Fe(III)的溶解度曲线

在中性pH范围内,酸性矿水中的Fe(II)离子并不能被去除,如图2所示,需要在碱性pH范围内去除。如果在中和过程中,欲使Fe(II)离子低于1mg/L,则需要在pH9~10之间才能达到。这就需要更多的碱性废水去中和酸性矿水。

实际上,酸、碱矿水的中和处理,主要涉及酸性矿水的两个主要化学反应:



根据反应式(1)和(2),酸性矿水处理采用氧化中和法比仅采用中和法去除Fe(II)离子,节省碱性矿水的用量,同时易于达到排放标准。然而,许多研究已表明^(3,4),在pH>3.5时酸性矿水

中的 $\text{Fe}(\text{II})$ 离子氧化速度极其缓慢。在 $\text{pH} > 3.5$, $\text{Fe}(\text{II})$ 离子的氧化速度取决于水中溶解氧。如酸性矿水中含有 100mg/L , 则需要大约 25mg/L 的溶解氧, 而天然水体中饱和溶解氧一般只为 8mg/L 。因此, 在酸性矿水氧化处理过程中, 需要不断地补充氧。

在酸、碱矿水混合过程中, 当铁、铝氢氧化物沉淀颗粒形成后, 这些颗粒可通过颗粒间的碰撞粘结作用结合成较大的片状絮团。一例典型的铁、铝氢氧化物颗粒粒径分析结果如图3所示。新生成的铁、铝氢氧化物絮团颗粒粒径平均为 $3\sim 4\mu\text{m}$, 而体积粒径可达 $10\sim 20\mu\text{m}$ 。铁、铝氢氧化物的絮状颗粒只有在缓慢的剪切速度或静止条件下形成, 并且极易破碎。

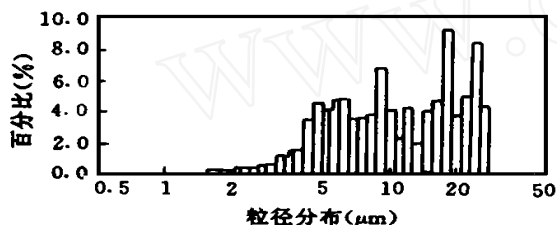


图3 新生成的氢氧化物絮状物的粒径分布
(体积密度分布)

铁、铝氢氧化物絮状颗粒形成时间与 pH 值的关系如图4所示。在低 pH 时, 絮状颗粒形成时间较长, 约 $2\sim 5\text{min}$ 。在 $\text{pH} > 7$ 时, 只要几十秒, 而且体积密度增长十分迅速。

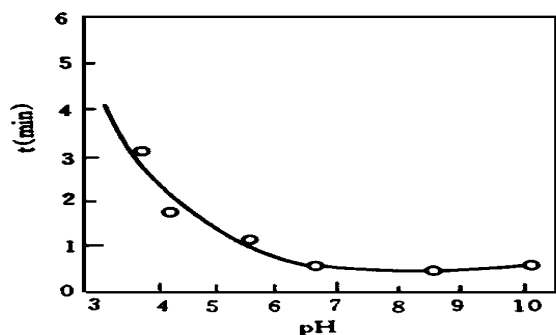


图4 絮状颗粒形成时间与 pH 的关系

铁、铝氢氧化物絮状颗粒在不同 pH 条件下的电泳值如图5所示。絮状颗粒的电泳值一般随

pH 升高而由正电性向负电性转变。在低 pH 呈正电性, 高 pH 呈负电性, 等电点 pH_{iep} 发生在 $\text{pH} 6.5\sim 6.7$ 。酸、碱矿水中和过程中生成的铁、铝氢氧化物絮状颗粒的电泳值及等电点均明显低于文献报道的纯铁、铝氢氧化物的电泳值和等电点, 如铁的等电点 pH_{iep} 为 $7.0\sim 7.5$, 铝的等电点 pH_{iep} 为 $8.5\sim 9.0$ ⁽⁵⁾。这主要是由于这些铁、铝氢氧化物絮状颗粒的化学特征及其溶液的离子化作用所致。因为酸、碱矿水混合过程中生成的铁、铝氢氧化物是一种由多种金属沉淀物组成的混合体系。另外, 酸性矿水中高浓度的硫酸根阴离子对生成沉淀物的表面电荷具有十分显著的影响。根据表面络合作用⁽⁶⁾, 由于硫酸根阴离子在金属颗粒表面形成中性的 ($\equiv\text{M}\text{eSO}_4$) 和负电性的 ($\equiv\text{M}\text{eSO}_4^-$) 表面络合基团而降低生成的氢氧化物表面电荷。因此, 硫酸根阴离子在氢氧化物颗粒表面的专属吸附作用可能是导致其絮状颗粒表面电荷降低, 等电点向低 pH 方向移动的主要原因。

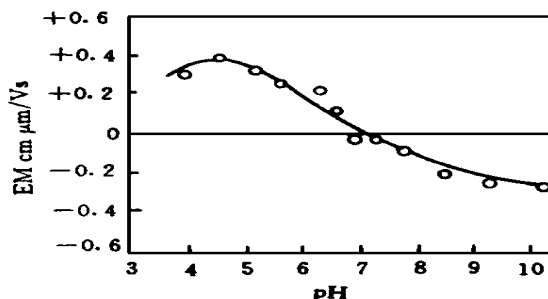


图5 絮状颗粒电泳值与 pH 的关系

在生成的絮状颗粒沉降过程中, 当絮状颗粒物的浓度大于 500mg/L 时, 絮状颗粒沉降过程会呈现明显的澄清界面⁽⁷⁾。图6是在三种不同混合比时, 酸、碱矿水中和后生成的絮状颗粒沉降曲线。实验结果表明, 在酸、碱矿水混合后 $1\sim 2\text{min}$ 生成较小的凝聚颗粒, 并呈现明显的澄清界面。然后借助于颗粒间的碰撞絮凝作用而形成较大的絮状颗粒, 并进入拥挤沉降阶段。在拥挤沉降阶段, 颗粒物具有快速的沉降速度, 约在 $10\sim 20\text{min}$ 内完成。之后, 絮状颗粒转入压实阶段。此时沉降速度明显降低直至完全停止。最终絮体

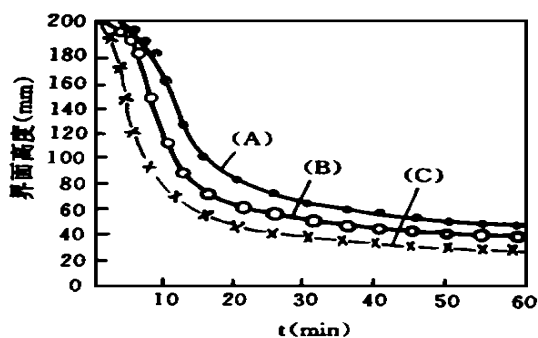


图6 不同混合比时絮状颗粒沉降曲线

污泥的体积大约为10%~30%，取决于混合比，较高混合比，具有相对较快的沉降速度和相对较小的污泥体积。

2.2 铜离子的去除效率

在酸、碱矿水中和过程中，酸性矿水中的重金属离子主要是作为一种混合的金属氢氧化物而被去除。图7(A)表示酸性矿水中和过程中Cu(II)离子的去除百分比。由于其它重金属含量小(0.5~2mg/L)而不予考虑。处理前合成矿水中Cu(II)离子浓度为100mg/L。中和后的分析结果表明，在混合比小于1:7时，即pH<6，Cu(II)离子的去除率为10%~50%。在混合比大于1:9，pH<7时，Cu(II)离子去除率为60%~100%。如在混合比为1:10时，混合水的Cu(II)离子浓度为0.05~0.2mg/L。在高pH时，Cu(II)离子的去除主要是铜的化学沉淀作用所致。而在中性pH以下，尤其在pH3.5~4.5，新生成的无定形铁、铝氢氧化物对铜离子的共沉/吸附作用是十分明显的⁽⁸⁾。

2.3 尾矿砂颗粒的作用

当酸性矿水与含有尾矿砂颗粒的碱性矿水混合时，如图1曲线(B)所示的1500mg/L尾矿砂颗粒存在时，混合水的pH值明显提高。在混合比为1:8时，含有不同浓度的尾矿砂碱性矿水与酸性矿水中和作用如图8所示。从图8可见，混合水的pH值随碱性矿水中的尾矿砂颗粒浓度增加而升高。表明酸性矿水的部分酸度能够被碱性尾矿砂中和，这可能是酸性矿水中的金属污染物在尾矿砂颗粒表面吸附作用所致⁽⁹⁾。

含尾矿砂的碱性矿水在中和过程中对铜离子去除影响，如图5曲线(B)所示。在相同的混合比时，尾矿砂颗粒会导致铜离子去除率增加。在pH5~6时，铜离子去除率可达70%~80%。这主要是尾矿砂颗粒表面的吸附作用所致。

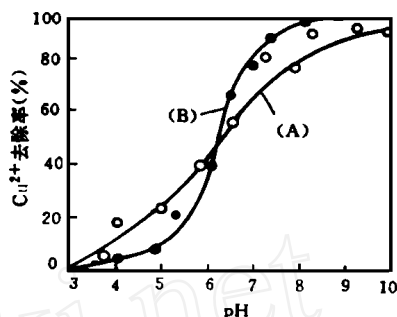
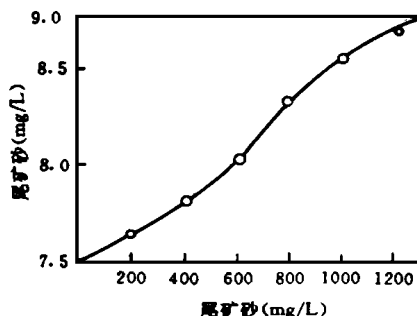
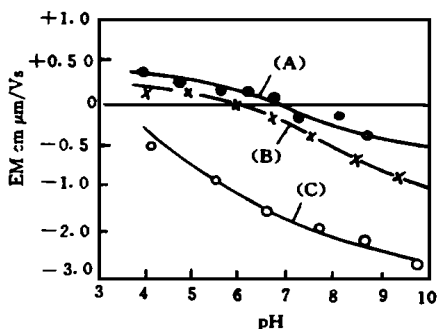
图7 不同混合比时铜离子的去除率
(A)没有加入尾矿砂颗粒 (B)加入尾矿砂颗粒

图8 混合比1:8时尾矿砂颗粒浓度对混合水pH的影响

图9 尾矿砂颗粒电泳值随pH的变化关系
(A) 100mg/L 凝聚尾矿砂 (B) 800mg/L 凝聚尾矿砂 (C) 尾矿砂

在中和/絮凝过程中，凝聚的尾矿砂颗粒电泳值随pH的变化如图9所示。如图9中线(C)所

示,在所测定的 pH 范围(pH 4.10~ 9.86)内,碱性矿水中的尾矿砂颗粒均呈负电性,并随 pH 升高趋于更负值。相反,在中和/絮凝过程中,不同浓度的尾矿砂凝聚颗粒具有不同的电泳值,浓度升高,电泳值降低。如在低浓度时(曲线 A),凝聚的尾矿砂颗粒的电泳值随 pH 的变化,大致接近于图4所示的铁、铝氢氧化物的电泳值随 pH 的变化。而在高浓度时(曲线 B),尾矿砂凝聚颗粒的电泳值均低于低浓度时,其等电点 pH_{iep} 为 6.0~ 6.2。这主要是由于酸性矿水中的铁、铝水解羟基络离子在颗粒表面专属吸附作用所致。铁、铝的水解产物在颗粒表面的专属吸附作用导致在颗粒表面形成部分或完全包裹的无定形氢氧化物的包裹层⁽⁹⁾。显然,在低浓度时,主要是由于过量的铁、铝水解羟基络离子的专属吸附作用而导致在颗粒表面形成完全包裹层,故而电泳值高,同时产生再稳定作用。在高浓度时,由于最佳量的铁、铝水解产物在颗粒表面形成部分包裹层,因而电泳值低并产生迅速的凝聚絮凝作用。

另外,上述结果也表明,在酸、碱矿水中和/絮凝过程中,由于硫酸根阴离子的专属吸附作用而导致铁、铝水解产物正电荷降低。

凝聚的尾矿砂颗粒的沉降曲线如图10所示。结果表明,在酸、碱矿水过程中,尾矿砂颗粒浓度的增加,能够形成较大的凝聚颗粒。因而增加沉降速度,同时明显地改善了沉降污泥的密度,当然最终产生的污泥量也大。

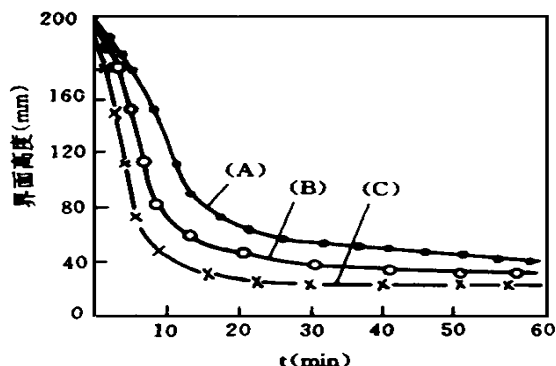


图10 酸、碱中和过程中不同浓度的尾矿砂颗粒沉降曲线

(A) 200mg/L (B) 400mg/L (C) 800mg/L

3 结语

上述实验结果表明,利用碱性矿水与酸性矿水的中和/絮凝作用处理酸性矿水是可行的,但需要较大量的碱性矿水。酸、碱矿水混合过程中,除了酸、碱中和外,还可通过中和作用产生的铁、铝氢氧化物的共沉/吸附作用,有效地去除酸性矿水中的重金属离子,尤其是铜离子,减轻环境的污染。由于尾矿砂颗粒与铁、铝水解产物的凝聚絮凝作用,尾矿砂颗粒的存在,有助于提高中和效率,加快沉降速度,改善污泥密度,减少碱性矿水用量,但同时也会增加污泥量。

另外,值得注意的是在酸、碱矿水中和过程中亚铁离子的去除问题,或是采用氧化-中和工艺,或是利用过量的碱性矿水中和沉淀,才能有效地去除酸性矿水中的亚铁离子。否则,由于亚铁离子的氧化作用会导致中和后的 pH 降低,中和沉淀效率也因此而降低。

根据酸、碱矿水的最佳混合比和铜矿每年酸、碱矿水的排放量,能够大致估算出酸性矿水的处理能力和河水水质恢复的程度。因此上述的实验结果,对于利用酸、碱矿水去除酸性矿水中的金属污染物的水处理厂设计以及评价酸、碱矿水混合后河水对水系的污染程度,都具有重要的意义。

参考文献

- 1 Chen Ming, Tang Hongxiao and Luan Zhaojun. Journal of Environmental Sciences, 1992, 4(3): 58
- 2 Barnes H L and Rombarger S B. J. WPCF, 1968, 40: 371
- 3 Singer PC and Stumm W. Proceedings of the Second Conference on Water Pollution Research, Pergamon, Elmsford, N. Y. 1964
- 4 汤鸿霄等译 水化学-天然水体化学平衡导论,北京:科学出版社,1987
- 5 Lyklema J. Inter. Sci 1977, 58: 42
- 6 Hohl H, Sigg L and Stumm W. Characterization of Surface Chemical Properties of Oxides in Natural Waters, In "the Symposium on Particulates in Water" 175th ACS Natl Mtg, Anaheim, Calif 1978
- 7 Bhargava D S and Rajagopal K. Water Res, 1990, 24: 675
- 8 Singh S K and Subramian V. CRC, Crit. Rev. Environ. Control 1983, 14: 33

作者简介

栾兆坤 男, 1950年生。博士, 副研究员, 硕士生导师。1978年清华大学化学工程系毕业, 1978年至今在中科院生态环境研究中心从事科研工作, 现担任环境水化学国家重点实验室界面胶体水化学及絮凝工程组组长, 1990~ 1991年西德卡尔斯鲁厄大学

环境工程研究所访问学者。长期从事环境水污染化学、絮凝理论及无机高分子絮凝剂聚合铝、铁及其共聚物合成工艺技术和高效吸附、絮凝反应器工艺技术等方面的研制开发工作。公开发表论文52篇。

Neutralization and flocculation of acidic mine drainage with alkaline wastewater

Luan Zhaojun¹, Tang Hongxiao¹, R. Klute¹ and H. H. Hahn²

1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences

State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry

2. Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe, Germany

Abstract—Neutralization and flocculation of the AMD with the AWW was studied by simulation experiments. The optimal mixing ratio, removal of heavy metal ions, and precipitation of flocs in the neutralization and flocculation of the AMD with the AWW were discussed. The results are of great importance to assess the treatment effect in the wastewater treatment plant by mixing these two wastewaters to remove the heavy metal pollutants in the AMD, and to evaluate the impact of the AMD on the river.

Key words: flocculation, mine tailings, mine drainage

星际云化学有新发现

最近星际云化学研究有两项成果引人注目。在观察星际云时, 天文学家第一次鉴定出有 H_3^+ 的光谱讯号, 早就有人推测该物质在星际云化学中起重要作用。同时, 另一组研究人员发现有中性分子参与的反应要比以前认为的在星际云化学中可能起更为重要的作用。

弥漫于宇宙中的巨大的气态星际云是形成星的物质。因此, 上述两项发现对了解星形成的化学方面有深远的理论和实际意义。从60年代以来, 就有人设想 H_3^+ 离子在形成无数种星际云分子的反应中起重要作用, 这些分子如水、一氧化碳和乙醇。在科学家过去15年的努力后, 英国设有夏威夷 Mauna Kea 山顶的红外望远镜站站长 Thomas R. Geballe 等人最终检测到在两个较致密的云中存在 H_3^+ 的光谱证据。Geballe 等人还要测定 H_3^+ 在星际云中的丰度。

过去对星际云中的化学反应的理论着重离子-分子反应。但是 Lawrence Berkeley 国家研究所 (LBNL) 的一项研究表明 G_3H 基团的异构体可在星际云中通过原子-中性反应生成。LBNL 的研究结果将促使模式人员考虑中性分子反应的重要性。

江 英 摘自《C&EN》, December 25 (1996)