

文章编号:2095-7386(2016)02-0050-05

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2016.02.009

机制木炭和碳酸钙对锑矿废水的处理

余 兰¹, 刘 春²

(1. 武汉轻工大学 生物与制药工程学院, 湖北 武汉 430023; 2. 贵州省思南民族中学, 贵州 思南 565100)

摘 要: 通过机制木炭与碳酸钙对锑矿废水的处理效果, 找出对锑矿井废水处理最经济有效的方法。对典型锑矿污染地区矿井水进行了采样, 利用氢化物原子荧光光谱仪测定其锑、砷、汞含量, 并与国家排放标准进行了对比。利用机制木炭、碳酸钙两种方法分别对锑矿井废水进行处理, 并测定其锑、砷、汞含量。结果显示: 机制木炭的吸附过滤作用可将锑矿井废水中含锑量从 5 557.44—5 714.01 $\mu\text{g/L}$ 降低至 40.11 $\mu\text{g/L}$; 粉状碳酸钙的吸附作用可将废水含锑量降至最低 83.97 $\mu\text{g/L}$ ($P < 0.05$), 且碳酸钙对酸度较高 ($\text{pH} = 3$) 的矿井废水有良好的调节效果 (pH 达 7.8 左右)。实验证实利用机制木炭和碳酸钙的吸附技术可以实现对锑矿井废水中锑、砷、汞等重金属的有效处理, 使其达到国家排放标准。

关键词: 锑矿井水; 机制木炭; 碳酸钙; 废水处理; 过滤吸附

中图分类号: X 703

文献标识码: A

The processing and application of Mechanism charcoal and calcium carbonate on antimony wastewater

YU Lan¹, LIU Chun²

(1. School of Biological and Pharmaceutical Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;

2. Sinan National Middle School, Sinan 565100, China)

Abstract: Through the treatment effect of mechanism charcoal and calcium carbonate to antimony wastewater, find out the most economic and effective method that treats of antimony wastewater. **Methods:** Took samples of the typical antimony mine water pollution area, and the content of antimony, arsenic and mercury were tested by hydride—atomic fluorescence spectrometer, which compared with the national discharge standard. To treat the antimony wastewater by the two methods of mechanism charcoal and calcium carbonate, and determine the content of antimony, arsenic and mercury. **Results:** the adsorption filtration functions of mechanism charcoal made the antimony content in the waste of antimony wastewater from 557.44-714.01 $\mu\text{g/L}$ reduced to 40.11 $\mu\text{g/L}$; the adsorption filtration functions of calcium carbonate made the antimony content in the waste of antimony wastewater reduced to 83.97 $\mu\text{g/L}$ ($P < 0.05$), and calcium carbonate of high acidity ($\text{pH} = 3$) mine wastewater has the very good adjustment effect (pH 7.8). **Conclusion:** These experiments confirmed that the adsorption filtration functions of mechanism charcoal and calcium carbonate could treat the content of antimony, arsenic and mercury in antimony

收稿日期:2016-04-20.

作者简介:余兰(1990-),女,硕士研究生,E-mail:470378827@qq.com.

mine wastewater, making it meet the national discharge standard.

Key words: antimony mine wastewater; mechanism charcoal; calcium carbonate; wastewater disposing; filter adsorption

1 引言

锑已被证实对人体及其它生物具有毒性、致癌性,并可导致肝、皮肤、呼吸系统和心血管系统方面的疾病,且锑中毒具有潜伏期长的特点^[1-3]。锑污染主要来自于锑及含锑金属的冶炼或煤矿开采,工业生产中有一定量的锑排入大气、水体、土壤,引起局部地区锑含量增加,因而造成环境污染。

锑矿开采产生的酸性废水也是造成环境(特别是流域环境)污染的重要原因,锑在水中以溶解状态存在时,易被植物吸收利用,并在植物体中进行迁移和积累^[4]。我国是世界上锑储量最丰富的国家,其主要集中在湖南、贵州、广西等南方省区,湖南冷水锡矿山以及贵州独山东峰锑矿都是我国著名的锑矿^[5]。

目前对锑矿废水的处理方法较多,主要有吸附法(如使用活性炭(AC)吸附)、电化学法(如微电解技术)、化学沉淀法(如调节 pH 值或投加絮凝剂)^[6]。如张伟宁等用分部沉积法去除金属合金溶液中的锑,先调节 pH = 5—6,将溶液通过膜滤、洗净、烘干,再调节 pH = 9—10,膜滤、洗净、烘干。通过此法,可将锑浓度由 300×10^{-6} 降到 25×10^{-6} ^[7]。张志等用微电解——中和沉淀法处理矿山废水,让酸性废水通过充满焦炭和铁屑的柱状反应器,然后出水加碱中和,经过处理,可使水中锑含量由 28 mg/L 降至 0.14 mg/L^[8]。

笔者经过对独山县东峰锑矿井水的现场采样,对东峰锑矿矿井水中锑等重金属污染状况进行了分析,利用机制木炭和碳酸钙对锑矿井废水的处理效果进行了研究,利用氢化物原子荧光光谱仪测定处理前和处理后的锑、砷、汞重金属元素的含量,为锑矿污染治理技术的开发提供了技术参考^[9]。

2 实验方法

2.1 样品采集与处理

样品采集于 2011 年 11 月,以贵州省独山县东峰锑矿矿区矿井出水作为样品采集对象,采集矿井出水及经其石灰中和处理池处理后的出水。使用聚乙烯塑料桶盛装,样品采集后立即运回实验室,避光保存,使用时摇匀。

2.2 试剂和仪器

2.2.1 仪器

AF640-氢化物发生原子荧光光谱仪(瑞迈分析仪器公司);万分之一电子分析天平;锑、砷、汞空心阴极灯;超纯水系统;电子搅拌器;便携式 pH 计。

2.2.2 试剂

锑、砷、汞标准溶液;硫脲;硼氢化钠;超纯水;机制木炭、碳酸钙(贵州省独山县碳酸钙厂)。

2.3 实验方法

2.3.1 机制木炭对矿井水的处理

取 300 mm × 10 mm 层析柱三根,将一小团棉花填入至层析柱底部以防机制木炭被废水样品洗出。将机制木炭用研钵粉碎,填入至层析柱中,填充高度 100 mm 左右^[10]。

将废水样品徐徐注入层析柱中,控制流速至 2—3 滴/s 下落,用 100 mL 干净烧杯盛接出水。

2.3.2 碳酸钙对矿井水的处理

称取 1.0 g 400 目碳酸钙粉末于 100 mL 离心管中,加入 30 mL 水样,置于 25 ℃、125 r/min 的振荡器振荡 30 min。取出后 100 r/min 离心 10 min,将上清液转移至 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸、10% 硫脲 10 mL,定容,同时配制锑、砷、汞标准溶液,用 AF460 原子荧光光谱仪测定^[11]。

为排除离心过程中对废水锑、砷、汞重金属元素的含量造成的干扰,本课题组以未加碳酸钙的废水样品同时作振荡离心处理,并与其同时分析。

2.3.3 pH 调节实验

碳酸钙对矿井水 pH 值的调节:称取 2.0 g 碳酸钙于 250 mL 烧杯中,加入 150 mL 矿井废水,放入磁子后置于磁力搅拌机上机械搅拌,每隔 3 min 测定其 pH 值。

木炭对矿井水 pH 值的调节:取一根 300 mm × 10 mm 玻璃层析柱,填充机制木炭至 100 mm 高度左右,用 50 mL 烧杯缓慢注入锑矿井废水,另外用 500 mL 烧杯盛接滤出液,每隔 2 min 用取样测定其 pH 值。

2.4 分析方法

将水样摇匀后,移取 5 mL 于 100 mL 洗净的容量瓶中,加入 5 mL 盐酸,10% 硫脲溶液 10 mL,用去离子水定容至刻度线,混匀。放置 30 min 后,用

AF—640 原子荧光光谱仪测定。仪器测定条件如表 1 所示。

表 1 AF-460 原子荧光光谱仪测锑工作条件

负高压	灯电流	原子化 方式	NaBH ₄ 浓度	载流	Ar 气 流量
280 V	80 mA	火焰法	1.40%	10% (V/V) HCl	700 mL/min

同法配制 0 μg/L, 2.0 μg/L, 4.0 μg/L, 8.0 μg/L, 10.0 μg/L 的锑、砷标准溶液及 0 μg/L, 0.2 μg/L, 0.4 μg/L, 0.8 μg/L, 1.0 μg/L 的汞标液。按样品测定步骤进行操作。

3 结果与分析

3.1 标准曲线

实验经 AF640-氢化物发生原子荧光光谱仪分析锑标准溶液的荧光强度分别为: 0.0, 1243.0, 2490.8, 4754.1, 6253.5; 分析砷标准溶液得其荧光强度分别为: 0.0, 319.3, 895.9, 1901.4, 2548.0; 分析汞标准溶液得其荧光强度分别为: 0.0, 3995.9, 7797.1, 14767.1, 19128.0。锑、砷、汞的标准曲线分别见图 1、图 2、图 3。

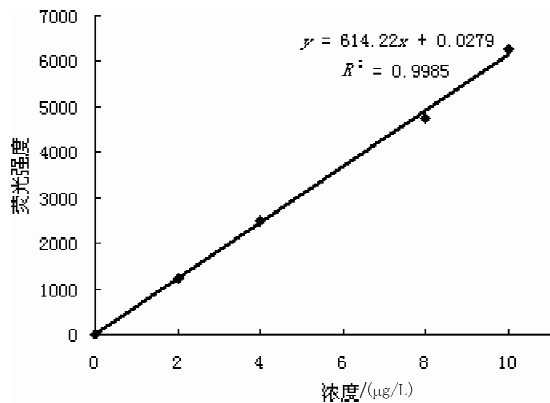


图 1 锑标准曲线图

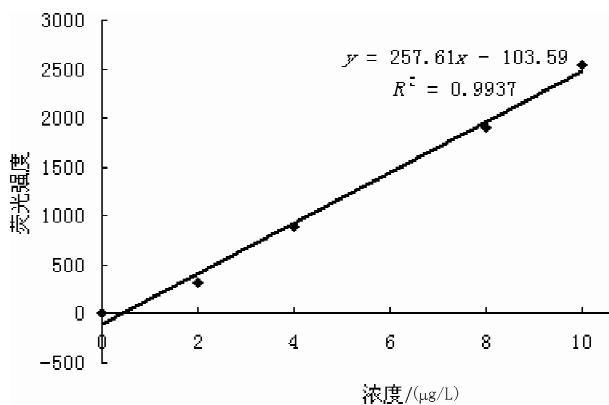


图 2 砷标准曲线图

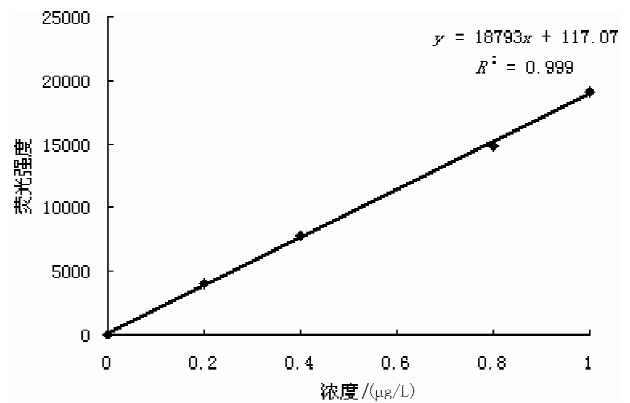


图 3 汞标准曲线图

3.2 矿井水测定结果

利用 AF640-氢化物发生原子荧光光谱仪对锑、砷、汞含量分析结果如表 2 所示。

表 2 矿井水中锑、砷、汞重金属含量测定值/(μg/L)

样品	锑浓度	砷浓度	汞浓度
矿井水 1	5 714.01**	89.34**	8.48*
矿井水 2	5 557.44**	93.28**	8.76*
平均值	5 635.72	91.32	8.62
标准差	78.38	1.97	0.14

* : $P < 0.05$, ** : $P < 0.01$ 。

按《贵州省环境污染物排放标准 DB52/121999》^[11]的规定,第一类水污染物锑最高允许排放浓度为 0.5 mg/L,显然,该矿区矿井水的排放已经超过了该标准,按中华人民共和国《污水综合排放标准 GB 8978-1996》^[12]的规定:第一类污染物总汞的最高允许排放浓度为 0.05 mg/L,总砷 0.5 mg/L,说明该矿区矿井水砷、汞排放并未超过标准。但按照国家《地表水环境质量标准 GB3838-2002》^[13]对砷、汞含量的规定,Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ类水质对砷要求的最高含量为 0.05 mg/L,Ⅳ、Ⅴ类水质对汞要求的最高含量为 0.001 mg/L,说明仍有一定的污染。

3.3 处理后矿井水的分析结果

经机制木炭和碳酸钙处理后矿井水中锑、砷、汞的含量如表 3 所示。

由表 3 结果可知,机制木炭、碳酸钙对该矿矿井水中锑、砷、汞具有很好的去除作用。由于各方面条件的影响,1 号柱、2 号柱、3 号柱的处理效果不甚一致,这可能主要是受了木炭颗粒填充疏密程度不一致及流速控制的影响的原因,待条件成熟、时间充裕之后,再做相关动力学方面的研究。

表 3 机制木炭与碳酸钙处理后矿井水中锑、砷、汞的含量情况表 / ($\mu\text{g/L}$)

去除项目	木炭处理水					碳酸钙处理水		
	1 号柱	2 号柱	3 号柱	平均值	标准差	重钙	轻钙	对照组
锑	451.35**	226.28**	40.10*	239.24	168.14	83.97*	84.39*	5153.39**
砷	14.66*	7.00*	12.44*	11.37	3.21	1.36	1.36*	90.18*
汞	2.20*	2.39*	1.36*	1.98	0.44	0.06	0.18*	9.38*

* : $P < 0.05$, * * : $P < 0.01$ 。

由结果可知,矿井水经机制木炭吸附过滤之后,锑、砷含量皆已经降至了相关标准以下,最高含量 1 号柱已降至了 $451.35\text{ }\mu\text{g/L}$,最低含量可降至 $40.11\text{ }\mu\text{g/L}$,达到了《贵州省环境污染物排放标准 DB52/121999》锑最高允许排放浓度 $500\text{ }\mu\text{g/L}$ 的要求。对汞虽也有一定的处理效果,最高含量达到了 $2.39\text{ }\mu\text{g/L}$,最低含量降至了 $1.36\text{ }\mu\text{g/L}$ 。但离《地表水环境质量标准 GB3838-2002》Ⅳ、Ⅴ类水质的要求仍有一定差距,离Ⅰ、Ⅱ类水质的要求 $0.05\text{ }\mu\text{g/L}$,Ⅲ类水质 $0.1\text{ }\mu\text{g/L}$ 的要求仍然较远。

重质碳酸钙与轻质碳酸钙对矿井水的处理均具有很好的效果。 400 目碳酸钙粉末具有较大的表面积和表面能,因而对重金属具有较好的吸附和沉降能力,其中锑金属的含量重质碳酸钙可将其降至 $83.97\text{ }\mu\text{g/L}$ ($P < 0.05$),轻质碳酸钙可将其降至 $84.39\text{ }\mu\text{g/L}$ ($P < 0.05$),由对照实验分析结果可知,振荡和离心对碳酸钙处理结果的影响并不是很大。对矿井水中砷、汞的去除也具有很好的效果,达到了贵州省和国家规定的相应标准。

通过考察机制木炭与碳酸钙对锑矿废水 pH 值调节的效果可知,机制木炭和碳酸钙对锑矿井废水 pH 值的调节具有很好的效果,碳酸钙最高可将锑矿井水 pH 值调节至 7.8 左右,其在对锑矿井水的中和过程中, 9 min 后使 pH 值达到最大且基本持平。机制木炭对锑矿井废水最高可达 5.6 左右,但在 3 min 时到达最高点后,机制木炭的中和作用开始失效,最后其 pH 值开始逐渐向 3.0 靠近。由图 4 可知,锑矿井废水在未加机制木炭和碳酸钙时,其 pH 值为 3.0 左右。

4 讨论

机制木炭是利用稻壳、花生壳、棉壳、玉米芯、玉米秆、高粱秆、豆秆、锯末、木屑、刨花、松粒壳、椰子壳等原料,经过粉碎、挤压加工生成的炭质棒状物,又称机制炭、人造炭、无烟清洁炭。由于机制木炭是由稻壳等木质原料经粉碎压轧而成,因此应具有如

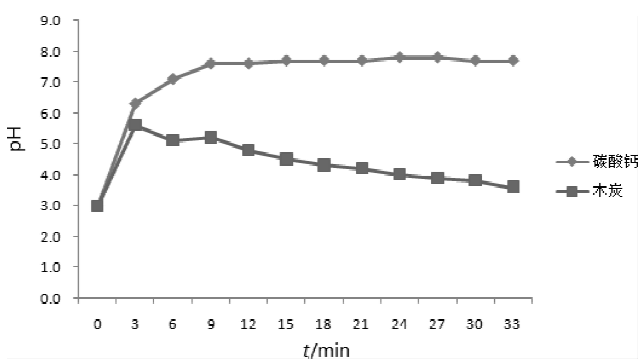


图 4 木炭与碳酸钙对矿井水 pH 的调节效果

活性炭一样的疏松多微孔的结构。活性炭主要也分木质活性炭和煤质活性炭,其中木质类活性炭的原料也为果壳、农作物桔杆、纸浆废液等^[14]。但在活性炭的加工制备过程中,需要经过氯化锌、磷酸、氢氧化钾等化学药剂对其进行活化,因而产生大量的废液,污染环境^[15]。机制木炭的生产不存在这样的过程,且生产和销售的价格都相对较为便宜,使用经济,绿色环保,将机制木炭推广到酸性矿山废水的治理之中,可对我国的污水处理提供一定的帮助。

贵州省为我国典型的高原喀斯特地区,碳酸钙储量较为丰富^[16]。可以利用该地丰富的碳酸钙资源来实现对锑矿井废水的处理,锑矿山废水大多呈酸性,利用碳酸钙中和此类酸性废水易于控制其出水 pH 值。目前利用碳酸钙对酸性矿山废水的治理大多采用添加石灰石粉末中和和利用碳酸钙滤池中和法,相比之下利用碳酸钙滤池中和法工作量小,残渣较易处理,因而用途较为广泛^[14]。

锑矿酸性废水若不经处理而直接排放会对环境造成一定的污染,对矿区附近及下游地区的居民的身体健康也会造成严重危害。利用机制木炭对锑矿废水的吸附处理具有很好的效果,且机制木炭的制备原料来源广泛、易于生产,因而具有价格便宜,市场供应量大特点,将其用于对锑矿酸性废水的处理具有极好的优势。利用碳酸钙中和锑矿山酸性废水,具有比单纯使用石灰法中和酸性矿山废水较易控制的特点,但使用碳酸钙粉末可能会造成污泥较

难处理的缺陷,因此利用碳酸钙中和滤池来实现对锑矿酸性废水的中和较为实用,目前该技术在其它酸性废水的应用中也已较为成熟^[18]。

参考文献:

- [1] 何孟常,万红艳. 环境中锑的分布、存在形态及毒性和生物有效性[J]. 化学进展,2004,16(1):131-135.
- [2] 客绍英,石洪凌,刘冬莲. 锑的污染及其毒性效应和生物有效性[J]. 化学世界,2005,46(6):382-384.
- [3] 张玲,徐胜,邱国院,等. 巍山某锑矿厂周围水土中锑含量的检测分析[J]. 大理学院学报,2008,7(12):37-42.
- [4] Hargreaves AJ, Vale P, Whelan J, et al. Mercury and antimony in wastewater: fate and treatment[J]. Water Air Soil Pollut. 2016, 22(7): 89-93.
- [5] Chen JJ, Zhang GP, Li HX, et al. Removal of Antimony in Wastewater by Electrochemical Hydride Generation and the Recovery of Antimony[J]. Huan Jing Ke Xue,2015, 6(4):38-44.
- [6] 李小娇. 微生物处理锑矿废水技术研究[D]. 湖南:湖南农业大学,2011.
- [7] 张伟宁,李静,刘军. 用分步沉积法去除 Nb(OH)₅/Ta(OH)₅ 中 Ti、Sb 等金属杂质的工艺研究[J]. 宁夏工程技术,2002,1(3):216-217.
- [8] 张志,赵永斌. 微电解——中和沉淀法处理酸性重金属矿山地下水的试验研究[J]. 有色金属:选矿部分,2002(2):45-47.
- [9] Ungureanu G, Santos S, Boaventura R, et al. Arsenic and antimony in water and wastewater: overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption[J]. Environ Manage, 2015 15(151):326-42.
- [10] Okkenhaug G, Almås ÅR, Morin N et al. The presence and leachability of antimony in different wastes and waste handling facilities in Norway[J]. Environ Sci Process Impacts. 2015,7(11):80-91.
- [11] DB52/121999,贵州省环境污染物排放标准[S].
- [12] GB 8978-1996,污水综合排放标准[S].
- [13] GB3838-2002,地表水环境质量标准[S].
- [14] 赵丽媛,吕剑明,李庆利,等. 活性炭制备及应用研究进展[J]. 科学技术与工程,2008,8(11):2914-2919.
- [15] Ungureanu G, Santos S, Boaventura R. Arsenic and antimony in water and wastewater: overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption[J]. J Environ Manage. 2015, 5(4):326-42.
- [16] 刘子琦,李红春,徐小梅,等. 贵州中西部洞穴水系与碳酸钙的稳定同位素意义[J]. 地质论评,2007,53(2):233-241.
- [17] 范嘉松,吴亚生. 贵州中三叠统上部垄头组的沉积性质——再论其钙结壳的成因[J]. 地质学报,2004,78(2):149-155.
- [18] Okkenhaug G1, Breedveld GD, Kirkeng T, et al. Treatment of air pollution control residues with iron rich waste sulfuric acid: does it work for antimony (Sb) [J]. J Hazard Mater. 2013,15(3):248-249.