

文章编号: 2095-0411 (2011) 02-0060-03

# 化学沉淀—电解联用处理高盐冶金废水<sup>\*</sup>

冯俊生<sup>1</sup>, 翁平<sup>2</sup>, 陆全<sup>1</sup>

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州市环境保护产业协会)

**摘要:** 以  $\text{CaCl}_2$  作为沉淀剂, 处理冶金萃取废水脱除  $\text{SO}_4^{2-}$  离子, 当原水  $\rho(\text{SO}_4^{2-})$  为 103.0g/L, 投加  $\rho(\text{CaCl}_2)$  为 82.18g/L, 出水  $\rho(\text{SO}_4^{2-})$  最低 880mg/L, 去除率在 99.15%; 回收  $\text{CaSO}_4$  纯度 95%—98%, 经沉淀处理后的上清液在  $\text{pH}=11.2$ , 极板间距为 7mm, 电解时间 60min, 获得氯离子质量浓度为 3 200mg/L, 氢氧根为 40g/L 的回用水, 完全满足了回用要求。

**关键词:** 沉淀; 电解; 冶金废水

中图分类号: X 703 文献标识码: A

## Treatment of Metallurgical Waste Water with High—Salt by Chemical Precipitation—Electrolysis

FENG Jun—sheng<sup>1</sup>, WEN Ping<sup>2</sup>, LU Quan<sup>1</sup>

(1. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;  
2. Industrial Association of Environmental Protection, Changzhou)

**Abstract:** Using calcium chloride as the precipitating agent, sulfate radical can be removed from waste water of metallurgical extraction. When the concentration of sulfate radical in the raw water was 103.0g/L and calcium chloride added was 82.18g/L, the minimum concentration of sulfate radical in effluent reached 88mg/L, 99.15% removal rate and 95%—98% purity of calcium sulfate recovered was also completed. At the same time, supernatant pH after precipitation treatment was 11.2, the distance of polar board 7mm, and electrolytic time 60min. Finally, the concentration of chloridion and hydroxy radical respectively were 3 200mg/L, 40g/L, which satisfied the demand of reuse.

**Key words:** precipitation; electrolysis; metallurgical waste water

江苏某新材料有限公司, 主要产品为高端锂离子电池, 在萃取/反萃生产过程中产生含有萃取剂和铜、镍和铬等重金属的大量硫酸盐废水, 根据一类污染物排放要求和标准, 经石灰和烧碱沉淀处理后, 金属镍和铬在生产车间排放口已达排放标准, 但出水中硫酸盐为 103.0g/L, 对后续生化处理影响较大, 无法达标排放。本研究以  $\text{CaCl}_2$  为沉淀

剂, 在 pH 较宽的范围内获得纯度 95%—98% 的  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  是重要的化工、建筑原料, 有广阔的市场前景<sup>[1]</sup>; 沉淀尾水通过电解法处理, 制取低浓度碱液, 回用产品生产中的萃取/反萃取工艺中, 实现废水的零排放和资源化利用。

## 1 实验部分

\* 收稿日期: 2010-03-01

作者简介: 冯俊生 (1963—), 男, 内蒙古呼和浩特人, 副教授。

## 1.1 废水水质

试验用水来源于江苏某新材料有限公司, 为萃取/反萃取制镍生产废水, 经石灰和烧碱沉淀处理后, 该水质颜色微黄、无味, 有少量悬浮物, 具体水质最大值见表 1。

表 1 废水水质

Table 1 Waste water indicators

指标	pH	$\rho / (\text{g/L})$	$\rho / (\text{mg/L})$		
		$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{+}$	$\text{Cr}^{+}$
测定值	12	103.0	2	1	1

## 1.2 试验设计

根据废水中的硫酸根离子浓度, 确定  $\text{CaCl}_2$  的投加量和电解工艺中最佳温度、pH、极板间距和电解时间, 获得最佳硫酸根去除效果和最佳制碱工艺条件。

## 2 结果与讨论

$\text{CaSO}_4$  微溶于水, 溶解后的硫酸钙一部分以未电离硫酸钙存在, 一部分电离成硫酸根离子和钙离子,  $\text{CaSO}_4$  沉淀的生成必须考虑盐效应和同离子效应的影响。



### 2.1 试验影响因素分析

#### 2.1.1 pH 对沉淀效果的影响

取废水 50mL 分别置于 5 个锥形瓶中, 调节 pH 分别 6、7、8、10 和 12。各加入 10mL  $\text{CaCl}_2$  溶液, 搅拌 5min, 静置 2h, 取上清液过滤测定硫酸根浓度, 各 pH 硫酸根去除率如图 1 所示。

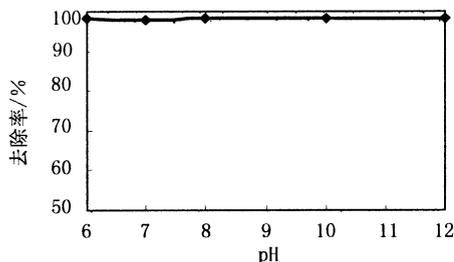


图 1 pH 对沉淀效果的影响

Fig. 1 Impact of pH over precipitation effect

由图 1 可知, 随 pH 的增加,  $\text{SO}_4^{2-}$  去除率均在 98%—99% 之间, 说明 pH 在 6—12 范围内, 对  $\text{CaSO}_4$  的沉淀去除效果影响不显著, 原水无需调整 pH。

#### 2.1.2 氯化钙投加量

室温 25℃ 下, 称取 41.09g  $\text{CaCl}_2$  ( $\text{CaCl}_2$  在 25℃ 的溶解度为 70g) 溶解于水中, 定容至 100mL。取 2、3、5、9、10mL 和 11mL 分别加入 50mL 废水中, 搅拌 5min 后测定硫酸根去除率, 去除效果见图 2。

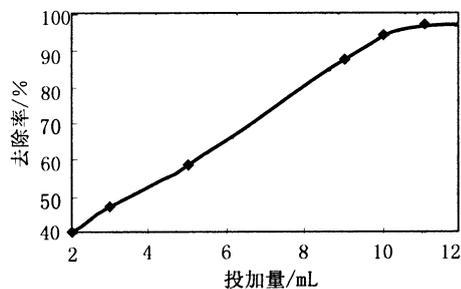


图 2 氯化钙溶液投加量对硫酸根去除效果

Fig. 2 The solution throws calcium chloride adding amounts dislodge effect to sulfuric acid

由图 2 可知, 当  $\text{CaCl}_2$  的投加量为 10mL, 即 4109mg 时, 硫酸根的去除率在 99.15%, 尾水中硫酸根降至 880mg/L,  $\text{CaCl}_2$  溶液对硫酸根的去除效果比较好, 产生的  $\text{CaSO}_4$  纯度在 95%—98%, 达到工业级应用标准。

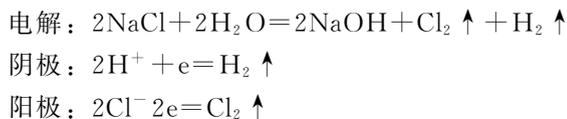
$\text{CaSO}_4$  微溶于水, 溶解度与温度有关, 10℃ 溶解度为 1.928g/L, 40℃ 溶解度为 2.097g/L, 100℃ 溶解度为 1.619g/L, 而实验值却为 880mg/L, 远小于硫酸钙的溶解度, 根据本实验测定, 硫酸钙的容度积常数在  $1.96 \times 10^{-4} - 5.1 \times 10^{-6}$ , 之所以没有确定值, 是由于试验用水非自配纯水, 同离子效应和盐效应对本沉淀反应影响比较大<sup>[2]</sup>, 实际上硫酸钙溶解后, 一部分以未电离硫酸钙存在, 一部分电离成硫酸根离子和钙离子存在<sup>[3]</sup>, 故  $\text{SO}_4^{2-}$  离子实际去除率高于理论计算值。

### 2.2 电解制碱试验

原水经  $\text{CaCl}_2$  处理后,  $\text{SO}_4^{2-}$  离子质量浓度从原来的 103 000mg/L 降为 880mg/L, 原水 pH 下降为 pH = 11.2,  $\text{Cl}^-$  离子质量浓度为 50 672.5mg/L, 为实现处理水的回用,  $\text{Cl}^-$  离子质量浓度必须低于 3 500mg/L, 通过电解实现。

#### 2.2.1 电解试验机理

沉淀试验后尾水中氯化钠质量浓度为 50 672.5 mg/L, 依据电解法制碱工艺机理<sup>[4]</sup>。



### 2.2.2 电极选择

通过前期实验研究,与电解法制碱工艺比较, Ti/PbO<sub>2</sub> 电极具有电解效率高,电极使用寿命长等优点,已广泛应用于电解行业中,试验电极选用 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极,探索极板间距、pH 等对去除 Cl<sup>-</sup> 离子的效果影响,确定最佳电解条件。

### 2.2.3 电极板间距选择

实验选择 Ti/PbO<sub>2</sub> 为阴极,石墨为阳极,以 Cl<sup>-</sup> 离子去除率为指标,确定最优板电极间距。如图 3 知,最佳电极间距为 7mm。

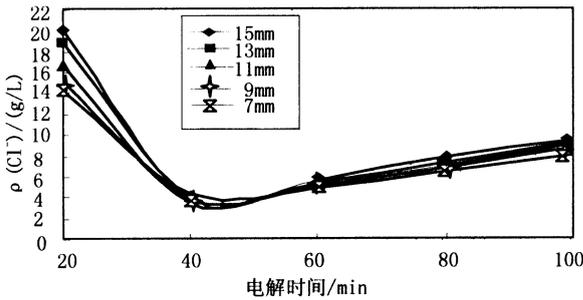


图 3 极板间距对电解效率的影响

Fig. 3 Impact of counter electrode spacing over electrolysis efficiency

### 2.2.4 pH 对电解效果的影响

由图 4 知,在酸性条件下,电解效率优越于碱性条件,当 pH=3,电解时间为 40min 时,Cl<sup>-</sup> 离子去除率为 90.8%,Cl<sup>-</sup> 离子质量浓度为 4 625.3mg/L。

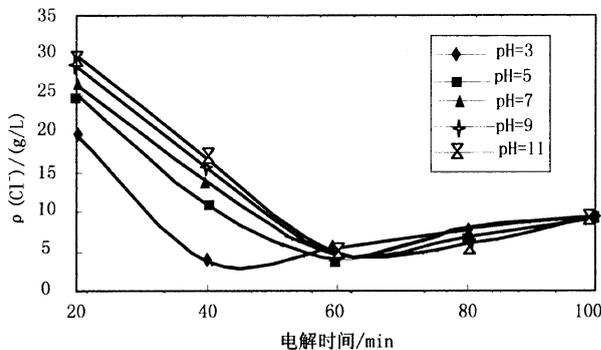


图 4 pH 对电解效果的影响

Fig. 4 Impact of pH over electrolysis effect

### 2.2.5 最佳条件电解试验

原水经沉淀剂 CaCl<sub>2</sub> 处理后,上清液 pH=11.2,如果在酸性条件下进行电解去除 Cl<sup>-</sup> 离子,势必重调 pH,增加电解负担,故实验确定最佳电解实验条件为:pH=11.2,极板间距为 7mm,常温。电解实验结果见图 5 所示。

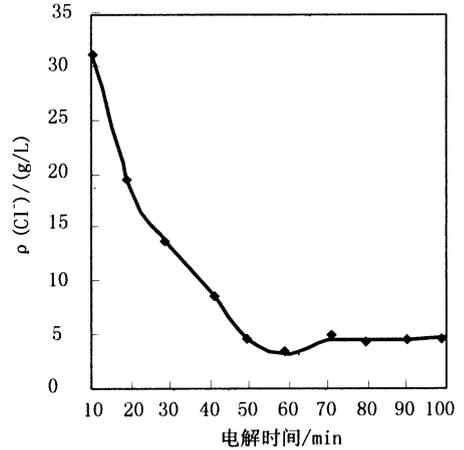


图 5 电解时间对氯离子浓度的影响

Fig. 5 Impact of electrolysis time over chlorine ion concentration

由图 5 可知起始时氯离子质量浓度下降很快,电解时间为 60min 时,氯离子质量浓度最低,为 3 200mg/L,氢氧根为 40g/L,满足回用要求。

## 3 结 论

(1) 用 CaCl<sub>2</sub> 作为沉淀剂,处理冶金萃取废水脱除 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子,当原水 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子质量浓度为 103.0g/L,投加 CaCl<sub>2</sub> 82.18g/L,出水 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 最低 880mg/L,去除率在 99.15%;回收 CaSO<sub>4</sub> 纯度 95%—98%,由于同离子效应和盐效应的影响及实际 CaSO<sub>4</sub> 溶解特性,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子实际去除率高于理论计算值。

(2) 原水经沉淀剂 CaCl<sub>2</sub> 处理后,上清液最佳电解实验条件为:pH=11.2,极板间距为 7mm,电解时间 60min,常温下,氯离子质量浓度最低为 3 200mg/L,氢氧根浓度为 40g/L,完全满足回用要求。

(3) 在实验研究中发现,当水中氯离子浓度较高时,电解反应以 Cl<sup>-</sup> 为主反应,电解 H<sup>+</sup> 为副反应;当水中氯离子浓度低于 3.2g/L 时,电解 H<sup>+</sup> 逐渐成为主反应,电解 Cl<sup>-</sup> 则成为副反应;说明电解效率与氯离子质量浓度有着较大关系。

### 参考文献:

[1] 曹志强. 利用脱硫石膏生产纸面石膏板的工艺技术 [J]. 粉煤灰, 2009 (4): 41—42.

[2] 张向前, 丘自力. 沉淀的溶解度及其影响因素 [J]. 商丘职业技术学院学报, 2008, 38 (5): 100—103.

[3] 陈魁, 向兰. 硫酸钙溶解行为初探 [J]. 盐业与化工, 2007, 36 (2): 1—3.

[4] 孙宝静. 浅谈精盐水预热温度对电解直流电耗的影响 [J]. 中国氯碱, 1999 (6): 39—40.