

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 103.0 g/L, 投加  $\rho(\text{CaCl}_2)$  为 82.18 g/L, 出水  $\rho(\text{SO}_4^{2-})$  最低 880 mg/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 7 mm, 电解时间 60 min, 获得氯离子质量浓度为 3 200 mg/L, 氢氧根为 40 g/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 103.0 g/L and calcium chloride added was 82.18 g/L, the minimum concentration of sulfate radical in effluent reached 88 mg/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 7 mm, and electrolytic time 60 min. Finally, the concentration of chloridion and hydroxy radical respectively were 3 200 mg/L, 40 g/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 103.0 g/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

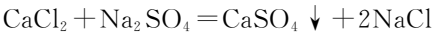
指标	pH	$\rho/(\text{g/L})$	$\rho/(\text{mg/L})$		
		$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{+}$	$\text{Cr}^{+}$
测定值	12	103.0	2	1	1

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。

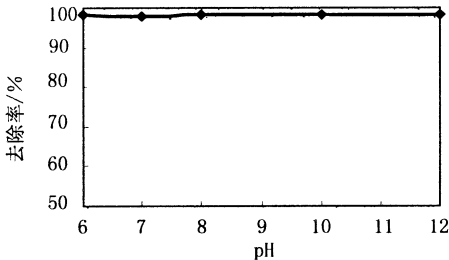


图 1 pH 对沉淀效果的影响

Fig. 1 Impact of pH over precipitationg 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。

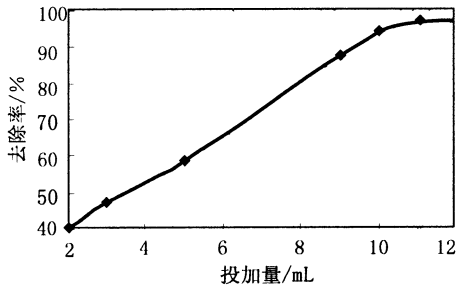


图 2 氯化钙溶液投加量对硫酸根去除效果

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。

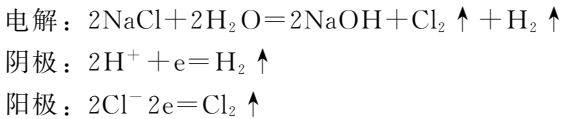
$\text{CaSO}_4$  微溶于水，溶解度与温度有关，10℃ 溶解度为 1.928g/L，40℃ 溶解度为 2.097g/L，100℃ 溶解度为 1.619g/L，而实验值却为 880mg/L，远小于硫酸钙的溶解度，根据本实验测定，硫酸钙的容度积常数在  $1.96 \times 10^{-4} - 5.1 \times 10^{-6}$ ，之所以没有确定值，是由于试验用水非自配纯水，同离子效应和盐效应对本沉淀反应影响比较大<sup>[2]</sup>，实际上硫酸钙溶解后，一部分以未电离硫酸钙存在，一部分电离成硫酸根离子和钙离子存在<sup>[3]</sup>，故  $\text{SO}_4^{2-}$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

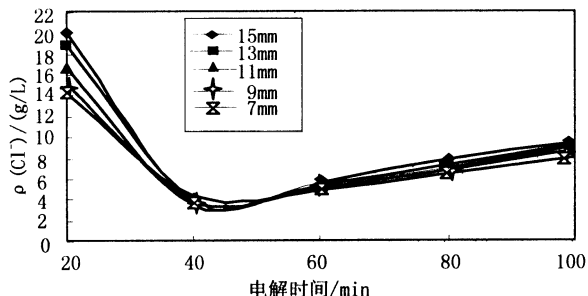


图 3 极板间距对电解效率的影响

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。

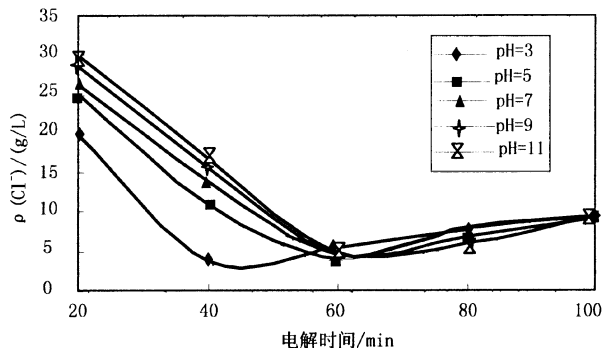


图 4 pH 对电解效果的影响

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。

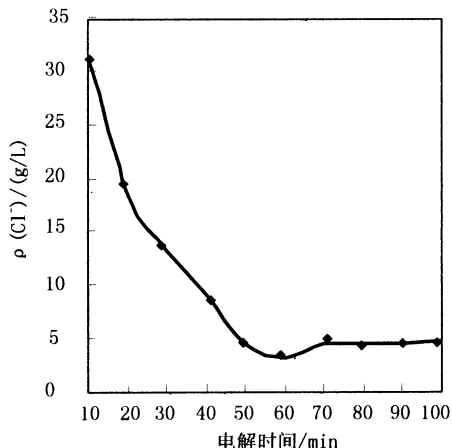


图 5 电解时间对氯离子浓度的影响

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.