

硫铁矿制酸工业固体废物砷的浸出特性

李 亮¹, 苏青青^{2*}

(1. 武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074;

2. 三峡大学水利与环境学院, 湖北 宜昌 443000)

摘 要: 为了对硫酸制备过程中产生的焙烧炉渣和污泥等固体废物进行类别鉴定, 用硫酸硝酸-浸出毒性试验方法对某 4 个公司样品中的砷元素做了浸出特性研究. 结果表明: 以硫精砂为原料或部分含硫精砂为原料制酸工艺所造成的砷污染远大于以硫铁矿为原料的制酸工艺; 污泥浸出液中, 炉渣残渣粒径小于 0.075 mm 时砷含量最高可达 36 mg/L; 粒径在 0.075~0.2 mm 时砷含量最高达 30 mg/L; 粒径越小, 砷浸出量相对越多. 污泥浸出液中砷含量均远高于砷的浸出毒性限值浓度 (5 mg/L) 和污水综合排放标准中砷的限值浓度 (0.5 mg/L), 表明厂家未能严格执行“第一类污染物必须车间处理达标后外排措施”的要求, 建议监管部门加强第一类污染物监控力度, 切实落实相关法律法规.

关键词: 硫酸; 砷; 浸出; 危险废物

中图分类号: TQ440.9

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2013.11.005

0 引 言

我国硫酸制备多是以硫铁矿为主要原料, 来源一般分两类: 一类来自于硫铁矿矿石; 一类来自于有色金属矿山的选矿副产物 (即硫精砂).

硫铁矿制酸工艺中, “三废” 污染物主要来源于碎矿和气体净化工序. 破碎工段的气体污染经管道收集集中处理, 基本杜绝, 对外界影响可以忽略, 本文不将此列为研究重点. 主要工业废物产污节点来自于焙烧炉残渣和净化污水所产生的剩余污泥.

我国对硫酸制备所产生的焙烧炉渣和污泥没有相关的研究, 企业和行政主管部门将其列为一般废物处理处置. 本实验挑选 4 个硫铁矿制酸厂家, 以第一类污染物砷为对象, 研究其浸出特性, 为未来的工业固体废物无害化处置提供相应的数据、技术参考.

1 试验方法与样品

1.1 砷的测定方法

本试验采用二乙氨基二硫代甲酸银光度法进行砷测定^[1].

1.2 工业固体废物分类

根据危害性大小对工业固体废物进行划分,

可分为两类: **a.** 一般工业固体废物; **b.** 危险废物. 其中一般工业固体废物, 又可分为第 I 类一般工业固体废物与第 II 类一般工业固体废物两类^[2-4]. 按照 GB 5086 规定方法进行浸出试验而获得的浸出液中, 任何一种污染物的浓度均未超过 GB 8978 最高允许排放浓度, 且 pH 值在 6~9 范围之内的一般工业固体废物, 为第 I 类一般工业固体废物. 按照 GB 5086 规定方法进行浸出试验而获得的浸出液中, 有一种或一种以上的污染物浓度超过 GB 8978 最高允许排放浓度, 或者是 pH 值在 6~9 范围之外的一般工业固体废物, 为第 II 类一般工业固体废物.

本实验以砷元素为研究对象, 进行相关浸出毒性实验^[5-6], 判断硫铁矿制酸工业中产生的固体废物类型.

1.3 样品来源及制备

1.3.1 样品来源 试验样品来自 4 个磷肥生产企业下属硫酸制备厂家, 见表 1.

1.3.2 样品制备 制备: 按照标准 HJ/T298-2007^[7] 中有关要求, 进行分点采样, 混合均匀后制样.

浸出^[6]: 取预处理完毕干燥样品 25.00 g, 按照浸出毒性实验^[6] 相关步骤振荡、浸出, 取过滤后的浸出液, 用于实验分析.

收稿日期: 2013-08-26

作者简介: 李 亮 (1981-), 男, 湖北武汉人, 工程师. 研究方向: 环境工程.

* 通信联系人: 苏青青 (1981-), 女, 湖北宜昌人, 讲师. 研究方向: 环境工程.

表 1 样品来源一览表
Table 1 Sample source list

企业名称	工艺	炉渣采样点	试样编号	废水污泥采样点	试样编号
HY	硫铁矿制酸	渣场表土	HY-1	废水治理后脱水污泥	HY-2
FYX	硫精砂制酸	渣场表土	FYX-1	污水处理末端的酸化污泥	FYX-2
YX	硫铁矿与硫精砂混合制酸	渣场表土	YX-1	废水治理后脱水污泥	YX-2
LMH	硫铁矿制酸	渣场表土	LMH-1	废水治理后脱水污泥	LMH-2

2 试验结果与分析

2.1 焙烧炉渣砷含量分析

对焙烧炉渣烘干、研磨、分样、浸出及测定. 试验结果见图 1.

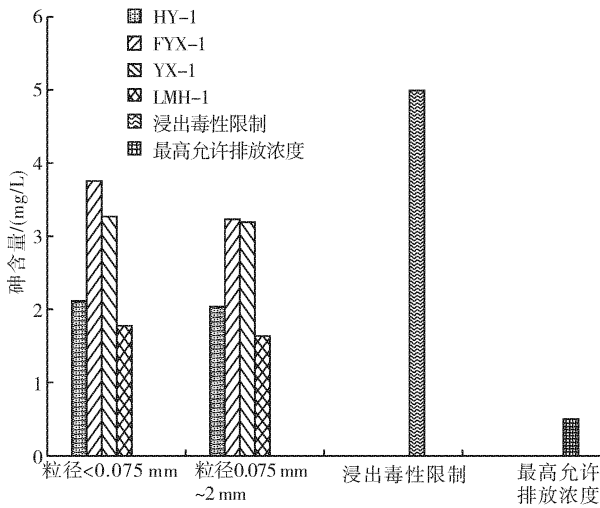


图 1 焙烧炉渣砷含量图

Fig. 1 Arsenic content of roasting slag

由图 1 可知, FYX-1、YX-1 两种粒径砷浸出值均高于 HY-1、LMH-1 两种粒径砷浸出值. 四者砷浸出值均高于污水综合排放标准中砷的最高允许排放限值 0.5 mg/L, 低于砷的浸出毒性限值 5 mg/L.

FYX-1 是以硫精砂为制酸原料, YX-1 是以掺有硫精砂为制酸原料; HY-1、LMH-1 均是以硫铁矿为制酸原料. 硫精砂主要来源于各类金属选矿的尾砂. 其主要成分随着产地的不同而变化, 大致组成如下: 原料组分 $w(S)$ 29% ~ 40%、 $w(As)$ 0.8% ~ 8.0%、 $w(Fe)$ 35% ~ 50%. 砷主要存在形态是臭葱石、毒砂, 少数以斜方砷铁矿、雄黄、雌黄等形式存在^[8]. 虽然采用磁化焙烧工艺或两段焙烧工艺^[9], 导致砷元素形态的改变^[10], 但炉渣残留砷浸出量依然较高; 原料选择对后续工艺固体废物产生巨大影响.

我国现有焙烧炉多采用沸腾炉, 其工作原理是在炉膛底部鼓风, 让矿石和煤末的混合料在炉膛内形成沸腾状燃烧. 粒径较小的, 跟随气流进入

到下一工段——净化环节; 粒径较大的以炉渣的形式外排. 由图 1 可知, 粒径小于 0.075 mm 时, 砷浸出液含量大于粒径在 0.075 ~ 0.2 mm 时砷浸出液含量; 可知: 焙烧炉渣粒径越小, 砷浸出量相对越多. 故炉渣小粒径所占比重越大, 砷浸出浓度超标机率越大, 越容易超过浸出毒性上限值.

2.2 废水污泥砷含量分析

对污泥浸出液进行分析, 试验数据见图 2.

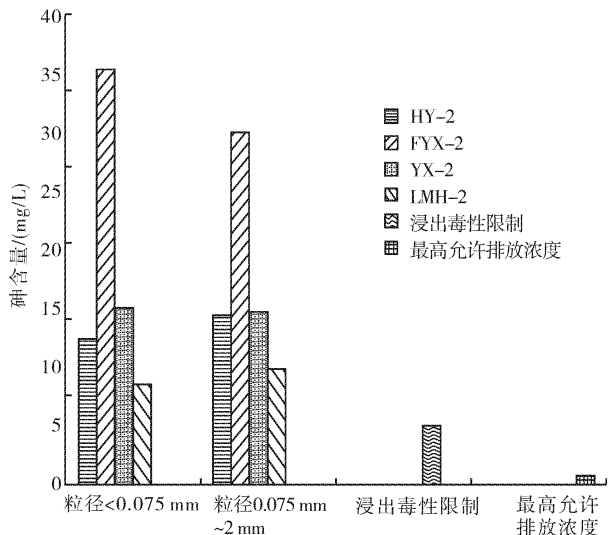


图 2 废水污泥砷含量图

Fig. 2 Arsenic content of wastewater sludge

由图 2 可知, 浸出液中砷含量浓度变化趋势与图 1 相一致, 即 $FYX > YX > HY > LMH$, 证明原料的选择对后续工艺产污影响较大.

由图 2 分析, 粒径大小对浸出液中砷含量影响无趋势可言. 分析认为, 含砷颗粒由空气带入净化工段, 经水洗/酸洗除尘工艺, 转入液相. 绝大多数不溶性砷物质通过絮凝-沉淀的方式分离、去除、以危险废物的方式进行处置; 残余的少数可溶性砷物质分布在水体中, 通过物理、化学吸附的方式与生物处理工艺中的活性污泥均匀结合, 以剩余污泥的形态再次进入环境. 笔者所做的粒径分级, 是对剩余污泥进行烘干、磨细、筛分所得, 对应砷物质粒径分级意义不大.

4 种废水污泥样品砷浸出液含量均远高于砷的浸出毒性限值浓度 (5 mg/L) 和污水综合排放标

准中砷的限值浓度(0.5 mg/L);符合图 1 的分析结果——绝大部分含砷物质进入净化环节,进而跟随待处理污水进入污水处理及污泥处理环节。

2.3 炉渣、废水污泥废物类型鉴别

通过图 1 和图 2 分析,结合“1.2 工业固体废物分类”可知:HY-1、LMH-1 至少应按照“第Ⅱ类一般工业固体废物”(本试验所做试验只涉及砷元素)堆存、处置;FYX-1、YX-1 炉渣、HY-2、LMH-2、FYX-2、YX-2 废水剩余污泥均应按照“危险废物”管理相关要求处理处置。

3 结 语

a. 以本试验砷的浸出数据来看, HY-1、LMH-1 炉渣为第Ⅱ类一般工业固体废物; FYX-1、YX-1 炉渣及 HY-2、LMH-2、FYX-2、YX-2 废水剩余污泥为危险废物。建议相关企业和行政管理部门, 依照《危险废物贮存污染控制标准》(GB18597-2001)和《危险废物填埋污染控制标准》(GB18598-2001)相关条例要求, 对其规范管理、无害化处置。

b. 以硫精砂或部分含硫精砂为原料制酸工艺所造成的砷污染远大于以硫铁矿为原料的工艺, 建议对原料进行进一步有害物质筛分处理, 降低后续处理成本。

c. 炉渣残渣粒径小于 0.075 mm 时, 浸出液中砷含量浓度均大于粒径在 0.075~0.2 mm 时砷含量浓度, 粒径越小, 砷浸出量相对越多。建议控制原料破碎比例, 降低对后续工序的影响。

d. 研究表明剩余污泥浸出液中砷含量均远高于砷的浸出毒性限值浓度(5 mg/L)和污水综合排放标准中砷的限值浓度(0.5 mg/L), 说明厂家均未能严格执行“第一类污染物处理要求”——车间处理达标后外排措施。建议完善制酸企业净化工段水单独处理系统, 第一类污染物排放不达标不得进入厂区污水处理厂, 以减少有毒有害剩余污泥产生量, 降低后续危险废物处置成本。

致 谢

本文得到武汉工程大学刘大银教授的悉心指导, 在此致以衷心的感谢!

参考文献:

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 304-306.
- [2] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB18599-2001 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [3] 中华人民共和国环境保护部. 中华人民共和国国家发展和改革委员会第 1 号令, 国家危险废物名录[EB/OL]. [2013-10-24]. http://www.gov.cn/flfg/2008-06/17/content_1019136.htm.
- [4] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB5085.1~5085.7 危险废物鉴别标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [5] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB5085.3-2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [6] 国家环境保护总局. HJ/T299-2007 固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [7] 国家环境保护总局. HJ/T298-2007 危险废物鉴别技术规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [8] 吴桂荣, 李伟达. 含砷硫精砂制酸问题的探讨[J]. 硫酸工业, 2009(6): 18-22.
WU Gui-rong, LI Wei-da. Approach to Sulfuric Acid Production with Arsenic-containing Pyrite Concentrate[J]. Sulphuric Acid Industry, 2009(6): 18-22. (in Chinese)
- [9] 周建鲁, 虞钰初. 对利用含砷硫铁矿制酸的一些看法[J]. 硫酸工业, 1981(2): 28-34.
ZHOU Jian-lu, LU Yu-chu. Some Views about Sulfuric Acid Production with Arsenic-containing Pyrite[J]. Sulfuric Acid Industry, 1981(2): 28-34. (in Chinese)

Leaching characters of arsenic of industrial solid waste in sulfuric acid production based on pyrite

LI Liang¹, SU Qing-qing²

(1. School of Environment and Civil Engineer, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. College of Hydraulic & Environmental Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443000, China)

Abstract: Samples from four different companies were characterized by arsenic through leaching to classify solid wastes such as slag and sludge which were generated in the preparation process of sulfuric acid. Sulphuric acid & nitric acid-extraction procedure for leaching toxicity method was used. The result shows that the pollution of arsenic generated in the preparation process of sulfuric acid using pyrite or part of sulfur concentrate as raw material is much more serious than using pyrite as raw material, the concentration of arsenic is up to 36 mg/L when the particle size of slag is smaller than 0.075 mm, while the concentration of arsenic is up to 30 mg/L when the particle size is 0.075 mm-0.2 mm. It shows that the concentration of arsenic is higher when the particle size is smaller. The arsenic concentrations of samples from the four different companies are all higher than limited concentration of leaching toxicity (5 mg/L) and integrated wastewater discharge standard (0.5 mg/L), which indicates the four manufacturers fail to comply strictly the claim that the first class pollutants which are not purified up to standard should not be discharged. The regulatory authorities should strengthen monitoring of the first class pollutants, implement relevant laws and regulations practically.

Key words: sulfuric acid; arsenic; leaching; hazardous waste

本文编辑: 龚晓宁