

电石渣处理冶炼分离中硫酸镁废水的探讨

陆海欧 李梦夏 苗柳 黄颖

云南电网有限责任公司电力科学研究院 云南 昆明 650000

【摘要】 在有色冶炼分离行业，硫酸镁废水具有盐度高、镁含量大、酸性强、成分复杂等特点，直接排放会引发土壤盐渍化、水体污染及生态破坏等问题，而传统处理工艺存在成本高、资源回收率低、二次污染风险大等缺陷。电石渣作为氯碱工业副产碱性废渣，主要成分为氢氧化钙，具备强碱性与良好的絮凝沉淀性能，用于处理硫酸镁废水可实现“以废治废”与资源协同利用。本文围绕电石渣处理冶炼分离硫酸镁废水的技术原理、工艺优化、效果分析、资源回用及应用前景展开系统探讨，重点分析反应 pH 值、反应温度、电石渣投加量等关键参数对处理效果的影响，阐述工艺过程中氢氧化镁、硫酸钙等副产物的回收价值，结合实际应用案例验证该技术的可行性与经济性。研究表明，电石渣处理硫酸镁废水工艺具有原料易得、成本低廉、处理效率高、资源可回收等优势，既能有效解决冶炼废水污染难题，又能实现电石渣资源化利用，为有色冶炼行业废水治理与固废协同处置提供技术参考。

【关键词】 电石渣；冶炼分离；硫酸镁废水；以废治废；资源回用

1 引言

1.1 冶炼分离硫酸镁废水的来源与危害

有色冶炼行业（如镍、钴、锰、镁等金属冶炼）在硫酸化焙烧、水浸、萃取、反萃取及中和除杂等分离工序中，会产生大量硫酸镁废水。该类废水主要含 $MgSO_4$ ，同时伴生少量重金属离子（ Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} ）、硫酸及悬浮物，具有高盐（ Mg^{2+} 浓度 5~20 g/L）、高酸度（pH 1~3）、成分复杂、排放量较大等特征。

若未经有效处理直接排放，将引发多重环境风险：一是水体污染，高浓度镁盐进入水体后会改变水质渗透压，抑制水生生物生长，破坏水生态平衡；二是土壤退化，用于农田灌溉会导致土壤盐渍化、板结，降低土壤肥力，影响农作物生长；三是重金属累积，废水中微量重金属会通过食物链富集，危害人体健康；四是资源浪费，废水中镁、硫元素未被回收，造成有价资源流失。因此，开发高效、经济、环保的硫酸镁废水处理技术，对有色冶炼行业绿色转型与可持续发展至关重要。

1.2 电石渣的来源与特性

电石渣是电石（ CaC_2 ）水解生产乙炔气过程中产生的工业废渣，反应方程式为 $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 \uparrow + Ca(OH)_2$ 。我国氯碱工业规模庞大，每年电石渣排放量超千万吨，长期堆存不仅占用土地，还会因碱性渗滤液污染土壤与地下水，亟需大规模资源化利用途径。

电石渣主要成分为氢氧化钙（ $Ca(OH)_2$ ，含量 60%~80%），含少量碳酸钙、二氧化硅、氧化铁及水分，呈强碱性（pH 12~13），颗粒细腻、比表面积大，具备良好的中和、絮凝与沉淀性能。其碱性特质可中和酸性废水，钙离子能与硫酸根生成硫酸钙沉淀，氢氧根可沉淀镁离子生成氢氧化镁，同时废渣中惰性成分

可作为絮凝载体，强化固液分离效果，是处理酸性高盐废水的理想碱性原料。

1.3 传统处理工艺现状与不足

目前冶炼硫酸镁废水传统处理工艺主要包括石灰乳中和法、蒸发结晶法、化学沉淀-膜分离法等，但均存在明显短板：

石灰乳中和法：虽能中和酸度、沉淀镁离子，但石灰成本较高，生成的石膏纯度低、难利用，且镁资源无法回收，仅适用于低浓度废水，高浓度废水处理仍难达标；

蒸发结晶法：可回收硫酸镁晶体，但能耗极高（蒸发 1 t 水能耗约 80 kWh），设备易结垢腐蚀，运行成本昂贵，仅适用于高价值、小水量场景；

化学沉淀-膜分离法：处理效果好、出水水质优，但药剂与膜组件成本高，膜易污染、寿命短，维护难度大，难以大规模推广。

综上，传统工艺难以兼顾处理效果、成本控制与资源回收，而电石渣作为廉价碱性固废，用于处理硫酸镁废水可实现“以废治废、固废协同、资源回用”，兼具环境效益、经济效益与社会效益，具备重要研究价值与应用潜力。

2 电石渣处理硫酸镁废水的技术原理

电石渣处理冶炼硫酸镁废水的核心是酸碱中和、离子沉淀、絮凝吸附协同作用，通过电石渣中 $Ca(OH)_2$ 与废水中 $MgSO_4$ 、 H_2SO_4 发生化学反应，实现镁、硫元素分离与回收，同时去除重金属及悬浮物，反应过程如下：

2.1 酸碱中和反应

冶炼硫酸镁废水呈强酸性（含游离硫酸），电石渣中 $Ca(OH)_2$ 先与硫酸发生中和反应，消除废水酸性，为镁离子沉淀创

造碱性条件： $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$

2.2 镁离子沉淀反应

中和后废水呈碱性，电石渣中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 解离的 OH^- 与废水中 Mg^{2+} 反应，生成氢氧化镁沉淀 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)，实现镁资源富集回收： $\text{MgSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{CaSO}_4 \downarrow$

2.3 重金属与悬浮物去除

废水中微量重金属离子 (Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+}) 在碱性条件下生成氢氧化物沉淀；电石渣中细小颗粒与生成的 CaSO_4 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀形成絮凝体，通过吸附、卷扫作用去除悬浮物与胶体杂质，进一步净化水质。

2.4 副产物特性

反应生成的硫酸钙（石膏）与氢氧化镁为主要副产物：石膏纯度较高（可达 85% 以上），可用于建材、水泥缓凝剂等；氢氧化镁经提纯、煅烧可制备高纯氧化镁，用于耐火材料、阻燃剂等，实现资源高值化利用。

3 试验材料与方法

3.1 试验废水

取自某镍钴冶炼企业萃取分离工序排放的硫酸镁废水，水质指标： Mg^{2+} 12.6 g/L、 SO_4^{2-} 48.5 g/L、pH 2.3、 Ni^{2+} 0.8 mg/L、 Co^{2+} 0.5 mg/L、悬浮物 (SS) 180 mg/L，呈深黄色、酸性、浑浊状态。

3.2 试验材料

电石渣：取自本地氯碱企业，含水率 35%，主要成分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 72%、 CaCO_3 15%、 SiO_2 8%，pH 12.5，使用前过 100 目筛，去除粗大杂质；

试剂：盐酸、氢氧化钠（分析纯）；

仪器：pH 计、电子天平、电动搅拌器、恒温水浴锅、离心机、X 射线衍射仪 (XRD)、原子吸收分光光度计 (AAS)。

3.3 试验方法

取 500 mL 硫酸镁废水置于 1 L 反应器中，加入定量电石渣，设定搅拌速度 300 r/min、反应温度 25~60℃、反应时间 30~120 min，反应过程中监测 pH 值，反应结束后静置沉降 30 min，固液分离后测定上清液中 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、重金属浓度及 SS，分析电石渣投加量、pH 值、反应温度、反应时间对处理效果的影响；对沉淀产物进行 XRD 表征，分析物相组成。

4 结果与分析

4.1 电石渣投加量对处理效果的影响

控制反应温度 25℃、反应时间 60 min，考察电石渣投加

量（按 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 MgSO_4 摩尔比计，0.8:1~1.5:1）对 Mg^{2+} 去除率、出水 pH 值的影响，结果见图 1。

Mg^{2+} 去除率：随电石渣投加量增加， Mg^{2+} 去除率持续上升。摩尔比 1.0:1 时， Mg^{2+} 去除率达 92.3%；投加量增至 1.2:1 时，去除率升至 98.7%，出水 Mg^{2+} 浓度降至 0.16 g/L；继续增加投加量 (>1.2:1)，去除率增幅趋缓 (<1%)，过量电石渣会导致污泥量增加、成本上升。

出水 pH 值：摩尔比 1.0:1 时，出水 pH 8.5（弱碱性，满足排放标准）；摩尔比 1.2:1 时，pH 10.2；摩尔比 >1.3:1 时，pH>11，超出排放标准，需回调 pH。

结论：电石渣最佳投加摩尔比为 1.2:1，此时 Mg^{2+} 去除率高、出水 pH 可控、污泥量适中。

4.2 反应 pH 值对处理效果的影响

控制电石渣投加摩尔比 1.2:1、反应温度 25℃、反应时间 60 min，通过盐酸 / 氢氧化钠调节反应 pH 值 (7~12)，考察 pH 对 Mg^{2+} 去除率、沉淀沉降性能的影响。

pH 7~8： Mg^{2+} 去除率仅 65%~78%，因 OH^- 不足， Mg^{2+} 沉淀不完全，沉淀颗粒细小、沉降慢（沉降时间 > 60 min）；

pH 9~10： Mg^{2+} 去除率升至 95%~98%， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀颗粒粗大、结构致密，沉降速度快（沉降时间 20~30 min），固液分离效果好；

pH>11： Mg^{2+} 去除率达 99%，但沉淀呈胶体状、难沉降，且出水 pH 超标，需大量酸回调，增加成本。

结论：最佳反应 pH 值为 9~10，兼顾镁去除率、沉降性能与出水 pH 合规性。

4.3 反应温度对处理效果的影响

控制电石渣投加摩尔比 1.2:1、反应 pH 9.5、反应时间 60 min，考察反应温度 (25~60℃) 对 Mg^{2+} 去除率、沉淀含水率的影响。

25℃（常温）： Mg^{2+} 去除率 97.5%，沉淀含水率 48%，反应速率较慢；

35~45℃：分子运动加快，反应速率提升， Mg^{2+} 去除率升至 98.6%~99.1%，沉淀含水率降至 38%~42%，沉淀更易脱水；

>50℃：水分蒸发加快，能耗增加，且 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀易团聚，去除率无明显提升 (<1%)。

结论：最佳反应温度为 35~45℃，可利用冶炼废水余热，无需额外加热，降低能耗。

4.4 反应时间对处理效果的影响

控制电石渣投加摩尔比 1.2:1、反应 pH 9.5、反应温度 40℃，考察反应时间 (30~120 min) 对 Mg^{2+} 去除率的影响。

30 min: 反应不完全, Mg^{2+} 去除率仅 82.6%;
60 min: 反应基本完成, Mg^{2+} 去除率达 98.8%;
>90 min: 去除率稳定在 99% 左右, 延长时间无显著提升,
反而增加能耗与处理周期。

结论: 最佳反应时间为 60 min, 反应充分、效率高、能耗低。

4.5 重金属与悬浮物去除效果

在最佳工艺条件(投加摩尔比 1.2:1、pH 9.5、40℃、60 min)下, 处理后水质指标: Mg^{2+} 0.15 g/L(去除率 98.8%)、 SO_4^{2-} 12.3 g/L(去除率 74.6%)、 Ni^{2+} <0.05 mg/L、 Co^{2+} <0.03 mg/L、SS <20 mg/L、pH 9.2, 各项指标均满足《污水综合排放标准》(GB 8978-1996), 重金属去除率达 95% 以上, 悬浮物去除率达 89%, 净化效果显著。

4.6 沉淀产物分析

对最佳条件下的沉淀产物进行 XRD 表征, 结果显示: 产物主要为 $Mg(OH)_2$ (特征峰 $2\theta=18.5^\circ$ 、 38.0°) 与 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (石膏, 特征峰 $2\theta=11.6^\circ$ 、 20.7°), 含少量未反应 $Ca(OH)_2$, 无杂质峰, 表明反应选择性好、产物纯度高。沉淀经脱水、干燥后, 石膏纯度 88%、 $Mg(OH)_2$ 纯度 85%, 可直接资源化利用。

5 工艺流程与实际应用

5.1 工艺流程

基于试验结果, 确定电石渣处理冶炼硫酸镁废水的工业化工艺流程: 废水预处理→中和沉淀→絮凝沉降→固液分离→出水回用 / 排放→沉淀产物资源化, 具体流程如下:

(1) 废水预处理: 硫酸镁废水经格栅去除粗大悬浮物, 进入调节池均质均量, 控制 pH 与水量稳定;

(2) 中和沉淀: 废水进入反应釜, 投加电石渣乳(电石渣加水调制, 浓度 20%~30%), 控制 pH 9~10、温度 35~45℃、搅拌反应 60 min, 完成中和、镁沉淀与重金属去除;

(3) 絮凝沉降: 反应后混合液进入絮凝池, 投加少量聚丙烯酰胺(PAM, 投加量 0.5 mg/L), 强化絮凝效果, 促进沉淀团聚;

(4) 固液分离: 絮凝后混合液进入沉淀池, 静置沉降 30 min, 上清液经砂滤、活性炭吸附后, 回用于冶炼生产或达标排放;

(5) 沉淀产物处理: 沉淀池底泥经压滤机脱水(含水率≤40%), 得到石膏与氢氧化镁混合滤饼, 送至建材厂生产水泥缓凝剂、石膏板, 或提纯制备高纯氧化镁。

5.2 实际应用案例

某镍钴冶炼企业采用上述工艺, 建设处理规模 500 m³/d 的硫酸镁废水处理站, 运行数据如下:

处理效果: 进水 Mg^{2+} 12~15 g/L、pH 2~3, 出水 Mg^{2+} ≤0.2 g/L、pH 8~9, 重金属与 SS 达标, 出水回用于萃取工序, 回用率达 80%;

运行成本: 电石渣为固废, 采购成本低(仅运输费 20 元/t), 药剂、能耗、人工合计 3.5 元/t 废水, 较蒸发结晶法(25 元/t)降低 86%, 较石灰乳中和法(6 元/t)降低 42%;

资源回收: 年产石膏滤饼约 1.2 万吨、氢氧化镁滤饼约 0.8 万吨, 外售收益约 80 万元/年, 抵消部分运行成本;

固废减量: 年消纳电石渣约 1.5 万吨, 减少电石渣堆存占地与环境风险, 实现固废协同处置。

该案例表明, 电石渣处理硫酸镁废水工艺技术成熟、运行稳定、成本低廉、效益显著, 具备工业化推广价值。

6 优势与局限性

6.1 技术优势

(1) 以废治废, 固废协同: 利用电石渣废渣处理冶炼废水, 同步解决电石渣堆存与硫酸镁废水污染两大难题, 减少固废排放与环境风险;

(2) 成本低廉, 经济性好: 电石渣为工业副产, 价格远低于石灰、氢氧化钠等药剂, 工艺能耗低、设备简单, 运行成本显著低于传统工艺;

(3) 处理高效, 水质稳定: 镁离子去除率达 98% 以上, 重金属与悬浮物去除彻底, 出水水质稳定达标, 可直接回用于生产, 实现水资源循环利用;

(4) 资源回收, 高值利用: 副产石膏与氢氧化镁纯度高, 可用于建材、耐火材料等领域, 实现镁、硫、钙资源回收, 提升经济效益;

(5) 工艺简单, 易于操作: 流程短、设备少、操作便捷, 对操作人员技术要求低, 适合冶炼企业现有废水处理系统改造。

6.2 局限性

(1) 石膏纯度受限: 沉淀产物为石膏与氢氧化镁混合物, 需额外提纯才能制备高纯石膏, 增加提纯成本;

(2) 高浓度硫酸盐处理难: 出水 SO_4^{2-} 浓度仍较高(约 12 g/L), 无法直接排放, 需配套深度处理(如膜浓缩、结晶);

(3) 电石渣品质波动影响大: 电石渣含水率、有效成分含量波动会影响处理效果, 需严格控制电石渣品质;

(4) 低温环境效率低: 温度低于 20℃时, 反应速率慢、沉淀沉降性能差, 需采取保温措施。

7 结论与展望

7.1 结论

电石渣作为氯碱工业副产碱性废渣，用于处理冶炼分离硫酸镁废水技术可行、效果显著、经济环保。研究得出以下核心结论：

(1) 技术原理可靠：通过酸碱中和、镁离子沉淀、絮凝吸附协同作用，高效去除废水中镁离子、酸度、重金属及悬浮物，反应生成石膏与氢氧化镁副产物；

(2) 工艺参数最优：电石渣投加摩尔比 1.2:1、反应 pH 9~10、温度 35~45℃、时间 60 min，此时 Mg^{2+} 去除率达 98% 以上，出水水质稳定达标；

(3) 工业化优势明显：工艺流程简单、设备投资少、运行成本低（3.5 元 /t 废水），可消纳电石渣、回收石膏与氢氧化镁，实现“以废治废、资源回用、固废减量”多重效益；

(4) 局限性可控：通过优化电石渣预处理、配套深度处理单元、控制反应温度等措施，可有效解决石膏纯度、硫酸盐残留等问题。

7.2 展望

为进一步提升电石渣处理硫酸镁废水技术的应用价值，未

来可从以下方向深入研究：

(1) 副产物高值化提纯：开发低成本、高效的石膏与氢氧化镁分离提纯技术，制备高纯石膏、纳米氢氧化镁等产品，提升资源回收价值；

(2) 工艺耦合优化：将电石渣中和沉淀与膜浓缩、低温结晶、碳化提纯等技术耦合，实现硫酸镁深度回收与废水“零排放”；

(3) 电石渣改性强化：通过球磨、活化、复合改性等方式，提升电石渣反应活性与絮凝性能，降低投加量、减少污泥产量；

(4) 智能化控制：开发 pH、温度、投加量在线监测与自动控制系统，实时优化工艺参数，应对废水水质波动，保障处理效果稳定；

(5) 多行业拓展应用：将该技术推广至化工、制药、稀土冶炼等行业高镁酸性废水处理，扩大应用场景，推动固废与废水协同治理技术规模化发展。

电石渣处理冶炼硫酸镁废水技术，契合我国“双碳”目标与工业绿色发展要求，为有色冶炼行业废水治理、氯碱工业固废资源化利用提供了新思路，具有广阔的应用前景与推广价值。

参考文献：

- [1] 崔晓涵, 林静雯, 卢奕博, 等. 电石渣与冶金废水生成硫酸钙滤渣含水量研究 [J]. 环境工程, 2022, 40 (5): 189-194.
- [2] 郝亚菲, 赵风清, 李超, 等. 镁法脱硫废液与电石渣协同处理及资源化利用 [J]. 中国给水排水, 2020, 36 (11): 112-116.
- [3] 张召述, 夏举佩, 刘艳娜, 等. 电石渣处理红土镍矿酸解废水的工艺研究 [J]. 有色金属工程, 2014, 4 (2): 56-60.
- [4] 王华, 祁先进, 李雪竹, 等. 电石渣协同黄钾铁矾渣处理有色冶炼污酸的机理 [J]. 中国环境科学, 2020, 40 (8): 3456-3463.
- [5] 金泰氯碱化工有限公司. 电石渣处理无机高盐废水零排放技术应用 [J]. 氯碱工业, 2019, 55 (9): 45-48.