

试验研究

硫铁矿废水处理污泥资源化利用的研究

桂政 项小清

(龙游县环境监测站)

摘要:硫铁矿废水系硫铁矿开采过程中或开采后产生的含铁量高、酸性强的废水,处理过程中会产生大量含铁的污泥。类比工业制备聚合硫酸铁的原料,本文开展以硫铁矿废水处理污泥为原料来制备聚合硫酸铁,从而实现资源化的利用。

本实验探讨了以硫铁矿废水处理污泥为原料制备聚合硫酸铁的可行性,确定了酸溶—离心分离去钙—氧化聚合的工艺流程,并通过实验研究了氧化聚合工艺条件的影响。实验结果表明,在反应溶液初始 pH 为 0.8,反应温度为 40℃,反应时间为 2 h,氧化剂投加量为理论投加量 200% 的条件下,可制备出品质较高的聚合硫酸铁。

关键词:硫铁矿废水处理污泥;聚合硫酸铁;资源化

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2012)06-0027-05

RESEARCH ON THE UTILIZATION OF SLUDGE FROM PYRITE WASTEWATER TREATMENT

GUI-Zheng, XIANG-Xiao qing

Abstract: Pyrite wastewater with high iron content and strength acid is produced during or after mining, and during its treatment process a lot of iron-containing sludge. In this article the pyrite wastewater treatment sludge is used to prepare Polyferric Sulfate(PFS).

The feasibility which use wastewater treatment sludge as material to prepare PFS is investigated, and the process: acid dissolving—centrifugation to remove calcium—oxidative polymerization is determined. The effects of the conditions on oxidative polymerization were studied through experiment. The results show that PFS with good quality can be obtained under the following conditions: the pH of the original reaction solution is 0.8, reaction temperature is 40℃, reaction time is 2h, the oxidant dosage is 2 times of theoretical amount.

Finally, the coagulation experiments of printing and dyeing wastewater using the PFS produced above, the color removal rate can reach 88.3%.

Keywords: Pyrite wastewater treatment sludge; PFS; Resources

硫铁矿矿坑废水是由于矿坑开采时或开采后在空气和细菌的作用下形成的酸性废水。该废水对环境和人类的身体健康带来严重的危害:强酸性导致强腐蚀性,使排入水体的 pH 发生变化,对水生生物特别是鱼类、藻类构成极大威胁;含有多种重金属离子,如汞、铬等等,危害生物体;含盐量

高,造成周围土壤板结;氧化后形成大量的 Fe^{3+} ,产生红褐色的 $Fe(OH)_3$ 沉淀,使色度和悬浮物都大大超标。

硫铁矿废水处理污泥中主要的金属元素是铁和钙,其中二价铁和三价铁的含量不尽相同,污泥所呈现的颜色也会不同。由于污泥是废水沉降而来,所以通常含水率较高。现在有些实验室已经将其作为生产絮凝剂、铁系颜料的原料,而且取得了

一定的成果。

1 实验

本实验用硫铁矿废水处理污泥为原料,应用酸溶原理,提取污泥中的铁;酸浸出液中添加一定量的七水合硫酸亚铁;以过氧化氢为氧化剂,采用直接氧化法制得红棕色粘稠状液体,即为产品——聚合硫酸铁。

1.1 实验原料、设备及药品

1.1.1 实验原料

硫铁矿废水处理污泥:取自为浙江省龙游硫铁矿牛角湾矿区。

硫铁矿废水:取自为浙江省龙游硫铁矿牛角湾矿区。

1.1.2 仪器设备

强力电动搅拌机,精密电子控制仪,pH计,电热恒温鼓风干燥箱,循环水式多用真空泵,恒温水浴,电子天平,三口烧瓶,自动平衡离心机,紫外、可见分光光度计。

1.1.3 试剂

硫酸、磷酸、盐酸(均为分析纯);氢氧化钠(工业纯);混酸; $K_2Cr_2O_7$ (0.01mol/L); $TiCl_3$ (1+19);钨酸钠溶液(20%); $SnCl_2$ (6%);二苯胺磺酸钠(0.5%);甲基硅油;锡粒;酚酞乙醇溶液(10g/L);七水硫酸亚铁;氯化钾(500g/L);过氧化氢(30%); HCl (0.1mol/L)。

1.2 直接氧化法制备聚合硫酸铁的工艺流程

本实验中直接氧化法制备聚合硫酸铁分为五个阶段,先是用20%的硫酸溶液对烘干后的污泥进行酸溶,再通过低速离心去除液体中的不溶物,取上清液加入一定量七水硫酸亚铁,然后在低温加热的条件下用过氧化氢将亚铁氧化成三价铁并聚合。

1.3 聚合硫酸铁产品检测方法

(1) 聚合硫酸铁中总铁百分量的测定

称取产品约1.5g,精确至0.001g,置于250ml锥形瓶中,加水20ml,加盐酸溶液(0.1mol/L)20ml。加热至沸,趁热滴加 $SnCl_2$ 至淡黄色(基本无色),冷却至室温,加水适量,加一滴管(约2ml) Na_2WO_4 (20%)溶液,用 $TiCl_3$ (1+19)滴至呈蓝色,再滴加 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液(0.01mol/L)至无色(不计读数),立即加15ml磷硫混酸(体积比: $H_2SO_4:H_3PO_4:H_2O=1:1:2$),二滴二苯胺磺酸钠(0.5%),用 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴至稳定的紫色即为终点^[32],记下消耗体积V,以质量百分数表示的全铁含量X₁

计算公式如下:

$$X_1 = \frac{V * C * 0.05585 * 6 * 100}{m} \quad (3-5)$$

式中:V—化学计量点时试样所消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积,ml

C—重铬酸钾标准滴定溶液的浓度,mol/L

m—试料的质量,g

0.05585*6—与0.01ml重铬酸钾标准滴定溶液($c(K_2Cr_2O_7)=0.01mol/L$)相当的、以克表示的铁的质量^[14]。

(2) 聚合硫酸铁中亚铁百分量的测定

称取约5g试样,精确至0.001g,置于250ml锥形瓶中,加水50ml,加入硫磷混酸15ml,摇匀。用重铬酸钾标准滴定溶液(0.01mol/L),滴定至稳定的紫色即为终点。以质量百分数表示的亚铁含量X₃计算公式如下:

$$X_3 = \frac{V * C * 0.05585 * 6 * 100}{m} \quad (3-6)$$

式中:V—化学计量点时试样所消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积,ml

C—重铬酸钾标准滴定溶液的浓度,mol/L

m—试料的质量,g

0.05585*6—与0.01ml重铬酸钾标准滴定溶液($c(K_2Cr_2O_7)=0.01mol/L$)相当的、以克表示的铁的质量。

(3) 盐基度的测定

称取约1.5g试样,精确至0.001g,置于250ml锥形瓶中,用移液管准确移入25.00ml盐酸溶液(0.1mol/L),加20ml煮沸后冷却的蒸馏水,摇匀,盖上表面皿。在室温下放置10min,再加入氯化钾溶液(500g/L)10ml,摇匀,加5滴酚酞指示剂,立即用氢氧化钠标准滴定溶液(1mol/L)滴定至淡红色(30s不退色)为终点。同样用煮沸后冷却的蒸馏水代替试样做空白试验。

以质量百分数表示的盐基度X₅按下式表示:

$$X_5 = \frac{(V_0 - V) * C * 0.0170}{17.0} * 100 = \frac{(V_0 - V) * C * 0.01862}{m * X_4} * 100 \quad (3-7)$$

式中: V_0 —化学计量点时空白试验所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,ml

V—化学计量点时试样所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,ml

C--氢氧化钠标准滴定溶液的浓度, mol/L
 m--试料的质量, g
 X_4 --试样中三价铁的质量百分数, $X_4=X_1-X_3$
 0.0170--与 1.00 ml 氢氧化钠标准滴定溶液 ($c(\text{NaOH})=1.000 \text{ mol/L}$) 相当的、以克表示的羟基 (OH^-) 的质量
 18.62--铁的摩尔质量 $M(1/3\text{Fe})$, g/mol。

2 结果与讨论

查阅文献可知, 聚合硫酸铁产品的亚铁、盐基度等指标受到反应温度、初始溶液 pH、氧化剂投加量、反应时间等因素的影响, 因此, 本实验分别对以上几种影响因素进行了研究。

2.1 酸溶过程中硫酸与硫铁矿废水用量的影响

参考文献并综合后, 本实验采用 20% 的硫酸溶液对干污泥进行酸溶, 取 10 g 干污泥, 加入一定量的 20% 硫酸溶液和矿坑废水, 电动搅拌 20 min, 然后离心 20 min, 测定上清液总铁含量, 并计算铁溶出量, 探索 20% 硫酸溶液和矿坑废水的最佳用量, 结果如表 4-1 所示。

表 4-1 20% 硫酸溶液与废水最佳用量的探索

20% 硫酸量 (ml)	12	14	16	18	20	16	16
废水 (ml)	20	20	20	20	20	18	16
总铁浓度 (mg/L)	39816	41832	44554	42504	41832	44184	45226
铁溶出量 (mg)	1274	1422	1604	1615	1673	1502	1447
铁溶出率 %	12.74	14.22	16.04	16.15	16.73	15.02	14.47

以酸溶出液的总铁浓度、铁溶出量为判断指标, 由表 4-1 可见, 在 16 ml 20% 硫酸溶液和 20 ml 废水的条件下, 酸溶出液铁溶出率及总铁浓度都达到较高水平, 且随着硫酸溶液用量增多, 铁溶出量变化不大。硫酸用量过大, 造成溶出液体积大, 总铁浓度下降。硫酸用量过少, 污泥溶解不够充分, 总铁浓度低, 铁溶出量低。废水用量不足, 会导致干污泥无法充分分散到液相中与酸接触反应, 造成铁溶出量低。

因此, 在后续实验中, 采用 10 g 污泥+16 ml 20% 硫酸溶液+20 ml 废水的配比进行酸溶。

2.2 过氧化氢投加量对聚合硫酸铁制备的影响

50 g 干污泥经酸溶离心后溶出液的总铁浓度较低, 无法达到聚合硫酸铁产品的总铁指标要求。因此反应前, 在酸溶出液中加入 80 g 七水硫酸亚铁以提高溶液的总铁浓度。该反应溶液中, 亚铁含量约 90 g/ml, 通过计算, 要将这些亚铁氧化成三价铁大概需要 15 ml 30% 的过氧化氢, 即过氧化氢的理论投加量为 15 ml。

在反应温度为 40℃, 反应时间为 2 h, 反应溶液 pH 为 0.6, 搅拌器转速为 150 r/min, 氧化剂滴加速度为 1 ml/min 的条件下, 过氧化氢投加量分别为 23 ml (理论投加量的 1.5 倍)、26.5 ml (理论投加量的 1.75 倍)、30 ml (理论投加量的 2 倍), 探索过氧化氢投加量对聚合硫酸铁制备的影响, 结果如表 4-2 所示。

表 4-2 过氧化氢投加量对聚合硫酸铁制备的影响

过氧化氢用量 (ml)	23	26.5	30
产品亚铁百分量 (%)	1.52	0.5	0.00042

注: 反应温度 40℃, 反应时间 2 小时, 反应溶液初始 pH 0.6, 搅拌器转速 150r/min, 氧化剂滴加速度 1ml/min

由表 4-2 可知, 当过氧化氢的投加量为理论投加量的 2 倍时, 产品的亚铁百分量达到一等品的标准。可以看出, 过氧化氢的实际消耗量比理论投加量大很多, 这是由于在反应过程中, 部分过氧化氢发生分解反应。

因此, 根据实验确定过氧化氢投加量为理论投加量的 2 倍。

2.3 反应溶液初始 pH 对聚合硫酸铁制备的影响

在反应温度为 40℃, 反应时间为 2 h, 过氧化氢投加量为 26.5 ml (理论投加量的 1.75 倍), 搅拌器转速为 150 r/min, 氧化剂滴加速度为 1 ml/min 的条件下, 调节 pH 分别为 0.4、0.6、0.8、1.0, 考察反应溶液初始 pH 对聚合硫酸铁制备的影响, 实验结果如表 4-3 所示。

表 4-3 反应溶液初始 pH 对聚合硫酸铁制备的影响

反应溶液初始 pH	0.4	0.6	0.8	1.0
产品盐基度 /%	9.93	10.91	11.84	14.01

注: 反应温度 40℃, 反应时间 2 小时, 过氧化氢投加量为 26.5ml (理论投加量的 1.75 倍), 搅拌器转速 150r/min, 氧化剂滴加速度 1ml/min

由表 4-3 可知聚合硫酸铁制备过程中反应溶液 pH 越高 (即 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 的摩尔比越低) 产品的盐基度越高, 即产品的聚合度越好。但是 pH 为 0.8 时产品为红棕色, 稳定度最好, pH 为 0.4 和 0.6 时, 产品带有一点黄色, pH 为 1.0 时, 产品会有黄色沉淀析出。

随着溶液 pH 值的增大, 聚合硫酸铁产品盐基度也相应增大, 但盐基度过大时, 产品稳定性较差, 容易分解析出黄色沉淀物; pH 值降低, 产品较为稳定, 但产品盐基度又较小, 混凝效果不理想。

因此, 根据实验, 确定反应溶液初始 pH 为 0.8。

2.4 反应温度和反应时间对聚合硫酸铁制备的影响

以 50 g 干污泥为原料,在 pH 为 0.7,过氧化氢投加量为理论投加量的 2 倍,搅拌器转速为 150 r/min,氧化剂滴加速度为 1 ml/min,反应时间为 2.5 h 的条件下,调节反应温度分别为 30、40、50、60 °C,每隔半小时测定产品的盐基度,考察温度和时间对聚合硫酸铁制备的影响,实验结果如表 4-4 所示。

表 4-4 反应温度和时间对聚合硫酸铁制备的影响

温度 (°C)	30	40	50	60
产品亚铁百分量 (%)	0.016	0.011	0.81	2.1
盐基度 (%) 30 min	7.71	8.18	8.38	8.57
盐基度 (%) 1 h	7.84	8.90	9.11	9.57
盐基度 (%) 1.5 h	8.82	9.58	9.82	9.51
盐基度 (%) 2 h	9.23	10.24	9.91	9.59
盐基度 (%) 2.5 h	9.55	10.30	9.94	9.56

注:反应时间 2.5 h,反应溶液初始 pH 0.7,过氧化氢投加量为 30ml(理论投加量的 2 倍),搅拌器转速 150 r/min,氧化剂滴加速度 1ml/min

由表 4-4 可知,温度超过 50 °C 后,过氧化氢投加量为理论投加量的 2 倍时亚铁百分量达不到要求。这是由于温度升高,过氧化氢分解量增加,从而真正参与氧化反应的过氧化氢量不足。温度对盐基度也有影响,在 40 °C 时产品盐基度最高。这是由于反应温度高时反应速度过快,从而使絮体过大而沉降,使盐基度下降。当反应温度 ≥ 40 °C 的条件下,反应 2 h 后,体系的盐基度已基本无变化。

因此,根据实验探索得,反应温度以 40 °C 为宜,反应时间以 2 h 为宜。

2.5 工艺条件的确定

通过一系列的实验发现,以过氧化氢为氧化剂采用直接氧化法制备聚合硫酸铁的工艺条件为:以每 10 g 干污泥用 16 ml 20 % 硫酸和 20 ml 废水的配比酸溶,离心后取上清液,加入 16 g 七水硫酸亚铁,调节反应溶液初始 pH 为 0.8,反应温度为 40 °C 左右,过氧化氢投加量为理论投加量的 2 倍,搅拌器转速为 150 r/min,氧化剂滴加速度为 1 ml/min,反应时间为 2 h。

2.6 聚合硫酸铁技术指标检测分析

先将湿污泥在烘干箱中干燥 2 天,取 50 g 干污泥,碾碎后用 80 ml 20 % 硫酸和 100 ml 硫铁矿废水进行酸溶,搅拌 20 min,然后离心 20 min,取上清液加入 80 g 七水硫酸亚铁,用硫酸调 pH,使反应溶液初始 pH 为 0.8,搅拌器转速为 150 r/min,氧化剂滴加速度为 1 ml/min,反应温度为 40 °C,反应时间为 2 h,过氧化氢投加量为理论投加

量的 2 倍(即 30 ml)的条件下,制备聚合硫酸铁,并按照《中华人民共和国化工行业标准—水处理剂 聚合硫酸铁》(HG/T 2153-91) 分析结果如表 4-5。

表 4-5 硫铁矿废水处理污泥制备得到的聚合硫酸铁分析结果

项 目	行业标准		产品分析结果
	一等品	合格品	
全铁含量, % \geq	11.0	9.0	9.68
还原性物质(以 Fe^{2+} 计)含量, % \leq	0.10	0.20	0.015
盐基度, % \geq	12	8.0	10
密度, g/cm^3 (20°C)	1.45	1.33	1.40
pH(1%水溶液)	2.0-3.0	2.0-3.0	2.92

从表 4-5 可以看出:此条件下利用硫铁矿废水处理污泥制备得到的聚合硫酸铁,各项指标均能达到合格品,有些指标甚至达到一等品的要求。

3 结论

硫铁矿废水处理污泥是由硫铁矿矿坑废水经电石渣沉降而来,带有较强的酸性,并含有大量的金属元素,如不妥善处理会对环境造成较大影响。硫铁矿废水处理污泥的资源化利用变废为宝,在保护环境的前提下得到了铁系产品,对环境保护和工业生产都具有重大意义。

聚合硫酸铁是现在市场上应用比较广泛的一种净水剂,由于其处理效果好、价格低廉,市场的需求量越来越大。本文研究以硫铁矿废水处理污泥为原料,以过氧化氢为氧化剂,采用直接氧化法制备聚合硫酸铁的可行性,并确定了酸溶—离心分离去钙—氧化聚合的工艺流程,研究了氧化聚合过程中的主要影响因素对最终产品的影响。最后,用制得产品对印染废水进行混凝实验。通过实验,得到的主要结论如下:

(1) 硫铁矿废水处理污泥可以当作制备聚合硫酸铁的原料,制备得到聚合硫酸铁。

(2) 原材料污泥含有较多水分,影响铁的百分含量,需要在实验前在 65 °C 的恒温烘干箱烘干 48 h,去除水分,使铁含量达到 16.18 %。

(3) 离心过后的提取液中铁含量达不到要求,需要在提取液中加入 80 g 七水硫酸亚铁(以 50 g 干污泥计),使总铁百分量达到要求。

(4) 采用直接氧化法利用硫铁矿废水处理污泥为原料制备聚合硫酸铁在经济和技术上具有可行性,制备得到的聚合硫酸铁各项指标均能达到聚合硫酸铁行业标准中合格品的要求。

(5)通过实验发现,利用硫铁矿废水处理污泥直接氧化法制备聚合硫酸铁较好的工艺条件为:pH 为 0.8,反应温度为 40 ℃,反应时间为 2 h,氧化剂投加量为理论投加量的 2 倍。

参考文献

- [1] 阮复昌,公国庆,莫炳禄,卢燕玲.各种聚合硫酸铁生产方法的评比[J].化学工业与工程.1997,14(1):55-62.
- [2] 武道吉,陈冬辰.国外制造聚合硫酸铁的新方法[J].化工环保,1996,17(5):277-280.
- [3] GB 14591-93,净水剂 聚合硫酸铁[S].
- [4] 洪金德.聚合硫酸铁的研制及应用 [J].华侨大学学报.1995, 16(4):434-438.
- [5] 诸爱土,张良佳,俞新峰,黄校华.聚合硫酸铁盐基度影响因素研究[J].浙江科技学院学报. 2002,14(1):17-25.
- [6] 连城电厂,张德善.影响混凝效果的因素及提高澄清池处理水质的措施[J].甘肃电力技术.1999,9:33-36.
- [7] 卢璟莉,鞠泽青.硫铁矿矿坑废水的处理现状与进展[J].矿业工程.2005,3(5):51-53.
- [8] 杜巧云,张桂英.由硫铁矿烧渣新法制备聚合硫酸铁[J].中国化工,1998,(9):23-25.
- [9] 杨志宽,祁守涛.用硫铁矿烧渣制取聚合硫酸铁[J].湖北化工,1994,12(4):38-39.

- [10] 洪金德,朱钰.影响聚合硫酸铁盐基度的因素分析[J].华侨大学学报.2006,27(4):415-417.
- [11] 贺仁星,郑雅杰,龚竹青.絮凝剂聚合硫酸铁的制备与应用[J].环境科学与技术.2004,27(增刊):146-149.
- [12] 李继红.聚合硫酸铁的制备与研究[J].化工设计通讯. 2002, 28(4):50-55.
- [13] 谭定桥.高品位硫铁矿烧渣资源化前景及综合利用研究[J].广东科技.2009,2(206):198-200.
- [14] 徐颖慧.二价、三价铁混盐溶液制备聚合硫酸铁的研究[J].无机盐工业.2006, 38(3):24-27.
- [15] 甄学华,余明池,胡恩航,董克新,朱敏贻.净水剂聚合硫酸铁中盐基度测定方法的探讨[J].中国卫生检验杂志.2007,7(3):179-180.
- [16] HG/T 2153-91 聚合硫酸铁[S].
- [17] 陈永亮,陈吉春.以硫铁矿烧渣制备聚合硫酸铁的新工艺[J].资源环境与工程.2006,20(4):467-469.
- [18] Wen Po Cheng*, Ruey Fang Yu. Microwave-Assisted Preparation of Polyferric Sulfate Coagulant [J]. Separation Science and Technology SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY.2003,34(1):39-55.
- [19] Cheng Qing. Oxidation rate in the preparation of polyferric sulfate coagulant [J]. Journal of Environmental Sciences.2001,13(1):104-107.
- [20] Chang Qing.Preparation of PFS coagulant by sectionalized reactor [J]. Journal of Environmental Sciences.2002, 14(3) :345-350.

(上接第 60 页)

表 2 分辨率测量数据比较

CuSO ₄ 浓度	20 mg	40 mg	60 mg	80 mg
吸光度值	0.001	0.002	0.002	0.003
RGB 值	108.8	108.3	107.8	107.3

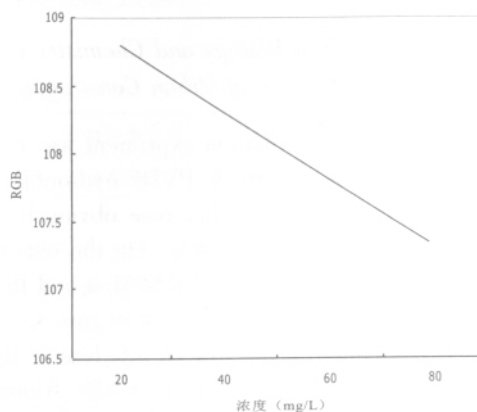
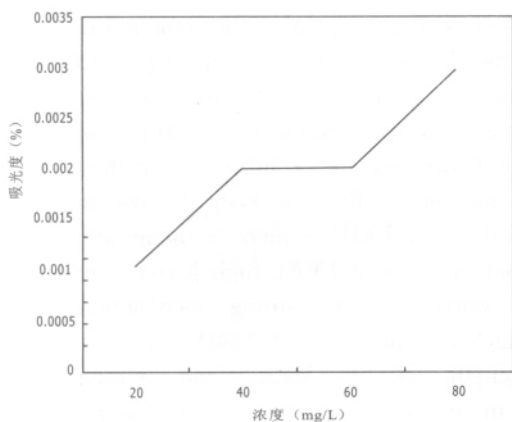


图 6 图像分析与分光光度法测量曲线比较

[3] 陈锡辉等. LabVIEW 8.20 程序设计从入门到精通 [M]. 清华大学出版社, 2007, 7: 232-234.

[4] 杨华荣等. TCP/IP 技术在监测系统中的应用[J].中国测试技术, 2008, 34(5):42-44.

通过实时采集滴定分析的溶液图像颜色变化判断滴定终点,计算待测物质的浓度,具有设备简单、灵敏度高的特点,对有色溶液分析和提高火力发电厂循环水水质监测水平有重要意义。