

硫铁矿废水处理污泥制备聚合硫酸铁铝

何卓 李雁 于干 林春绵*

(浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310014)

摘要 探讨了以硫铁矿废水处理污泥为原料制备聚合硫酸铁铝的可行性, 确定酸溶提取-离心分离-氧化聚合制备聚合硫酸铁铝的工艺流程。用硫铁矿废水与浓硫酸的混合液(体积比9:1)提取污泥中铁铝元素, 在混合液与干污泥的体积质量比3.4:1, 酸溶时间15 min的条件下, 污泥中铁的提取效果较好。离心分离后的污泥提取液, 经过氧化聚合制备聚合硫酸铁铝。结果表明, 在反应溶液初始pH 0.9, 反应温度40℃, 反应时间2 h, 氧化剂投加量为理论投加量2倍的条件下, 制备得到的聚合硫酸铁铝质量最好; 对印染废水的混凝沉淀实验发现其混凝沉淀效果已达到市售聚合硫酸铁铝水平。

关键词 硫铁矿废水处理污泥 制备 聚合硫酸铁铝 混凝

中图分类号 X751 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)07-2437-05

Preparation of PFAS by the sludge from pyrite wastewater treatment

He Zhuo Li Yan Yu Gan Lin Chunmian

(College of Biological & Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract The feasibility of using pyrite wastewater treatment sludge as raw material to prepare PFAS was investigated, and the technological process was determined as acid dissolving-centrifugation-oxidative polymerization. The mixed solution (the volume ratio of pyrite wastewater and sulfate was 9:1) was used to extract iron and aluminum from sludge. The high extraction rate can be obtained under the following conditions: the volume/mass ratio of acid solution and dried sludge of 3.4:1 and the acid dissolving time of 15 min. The extracting solution pre-treated by centrifugation was used in oxidative polymerization process to prepare PFAS. The high quality PFAS can be obtained under the following conditions: the pH of the original reaction solution of 0.9, the reaction temperature of 40℃, the reaction time of 2 h, the oxidant dosage being 2 times to the theoretical amount. The coagulation and sedimentation effect of self-made PFAS on the printing and dyeing wastewater can totally reach the saled PFAS grade.

Key words pyrite wastewater treatment sludge; prepare; PFAS; coagulation

硫铁矿废水是采矿过程中及闭矿后产生的酸性废水, 具有酸度大、含铁量高、潜在色度大等显著特点, 易对周围环境产生严重的污染^[1]。国内外学者对硫铁矿废水治理已做了大量研究工作^[2-4], 但实际应用中行之有效的还是传统的中和法, 即向酸性废水中投入石灰水等碱性药剂, 中和生成难溶的金属氢氧化物沉淀而净化废水。中和法具有操作简单, 管理方便, 处理费用低等优点, 但处理后生成的污泥较多, 且不易脱水, 容易造成二次污染^[5]。

聚合硫酸铁铝(PFAS)是近几年发展起来的一种无机高分子絮凝剂, 被广泛用于工业废水、城市污水、工业用水等的净化过程^[6]。与传统的絮凝剂如三氯化铁、硫酸铝、氯化硫酸铁等相比, 聚合硫酸铁铝具有生产成本低、净化过程投加量少、适用pH范围广、杂质(浊度、COD和悬浮物等)去除率高、残留

物浓度低、矾花沉降速度快、脱色效果好等优点, 在给排水工业和废水处理行业发挥着愈来愈重要的作用。

对硫铁矿废水处理污泥成分分析表明, 污泥中含有大量 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} , 可望作为制备聚合硫酸铁铝的原料。若以硫铁矿废水处理污泥为原料制备聚合硫酸铁铝, 不仅可解决其二次污染问题, 同时也实现对其资源化利用。本文探索了以硫铁矿废水处理污泥为原料, 采用直接氧化法制备聚合硫酸铁铝, 考察了不同制备工艺条件对聚合硫酸铁铝质量的影响, 并对其混凝沉淀效果进行了实验。

基金项目: 浙江省科技计划项目(2009C33068)

收稿日期: 2011-01-10; 修订日期: 2011-02-16

作者简介: 何卓(1985~), 男, 硕士研究生, 主要从事污水资源化处理研究工作。E-mail: hzymbrand@126.com

* 通讯联系人, E-mail: lcm@zjut.edu.cn

1 实验部分

1.1 主要原料

主要实验原料——硫铁矿废水处理污泥来自浙江省龙游硫铁矿牛角湾矿区,电石渣中和法废水处理生产线,硫铁矿废水来自同一矿区; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2O_2 (30%)、 H_2SO_4 (98%) 为分析纯试剂。

所用污泥含水率约 84%,含铁率约 2.7%,含铝率约 1%;所用废水总铁浓度 1 038 mg/L,铝浓度 230 mg/L,pH 2.7。

1.2 污泥中铁的提取

为节省硫酸用量和充分利用硫铁矿废水的酸性,将浓硫酸(98%)与硫铁矿废水按一定体积比配成酸溶液。为改变污泥中铁的存在形态以提高酸溶液的提取效果并考虑到后续氧化聚合工艺的可行性,需将污泥恒温(80℃)烘干 48 h。

取上述烘干污泥(含水率约 17%,含铁率约 14%)50 g 碾碎,置于一定量上述酸溶液中,以 300 r/min 的速率搅拌一段时间。经离心分离,弃沉淀物(主要为硫酸钙),提取液备用。

1.3 聚合硫酸铁铝的制备

添加 80 g 七水合硫酸亚铁于上述提取液中以提高溶液总铁浓度,并滴加适量浓硫酸(98%)调节溶液 pH 值。将提取液转移至三口烧瓶,在一定的温度、搅拌速度(150 r/min)下,以 1 mL/min 的速率滴入一定量的过氧化氢(30%),滴加完毕后,聚合反应一段时间,得到聚合硫酸铁铝。由于 PFAS 生产体系中同时存在氧化、水解和聚合 3 类反应,影响因素较多,因此拟设计 3 水平 4 因素正交实验确定其最佳制备工艺条件。

1.4 印染废水混凝沉淀实验

取 6 个 500 mL 烧杯,分别加入 500 mL 印染废水(杭州华泰丝绸有限公司),调节废水 pH 为 6。在 1、2 和 3 号烧杯中分别加入 10% (体积分数)的自制聚合硫酸铁铝 3 mL,在 4、5 和 6 号烧杯中分别加入 10% 的市售聚合硫酸铁铝 3 mL,以 120 r/min 的转速搅拌 3 min,静置沉降 30 min 后取上清液测定 COD 和色度^[7]。

2 结果与讨论

污泥中铁的提取效果受到酸溶液与干污泥的体积质量比、酸溶液中硫铁矿废水与浓硫酸的体积比、酸溶时间等因素的影响^[8];聚合硫酸铁铝产品的亚

铁含量、盐基度和稳定性等指标受到反应温度、初始溶液 pH、氧化剂投加量和反应时间等因素的影响^[9];因此,本实验分别对以上几种影响因素进行了研究。

2.1 污泥中铁的提取效果影响因素与分析

在酸溶液中硫铁矿废水与浓硫酸的体积比 8:1,酸溶时间 20 min,酸溶液与干污泥的体积质量比 2.4~4.4:1 的条件下,随着体积质量比增大,提取液中总铁浓度先升高后降低,铁溶出率逐渐升高。体积质量比过低,污泥不能与液相充分接触分散,铁溶出率不高;体积质量比过高,则提取液中总铁浓度偏低,增加后续硫酸亚铁与过氧化氢用量。在体积质量比 3.4:1 时,提取液中总铁浓度最高,为 44 881 mg/L;铁溶出率达到 99.6%。因此,确定酸溶液与干污泥的体积质量比为 3.4:1。

在酸溶液与干污泥的体积质量比 3.4:1,酸溶时间 20 min,酸溶液中硫铁矿废水与浓硫酸的体积比 7~11:1 的条件下,随着体积比增大即酸溶液浓度降低,提取液中总铁浓度与铁溶出率减小。在体积比 9:1 即浓硫酸用量相对较少的情况下,提取液中总铁浓度 44 688 mg/L,铁溶出率 99.2%,达到理想的溶出效果。因此,确定酸溶液中硫铁矿废水与浓硫酸的体积比为 9:1。

在酸溶液与干污泥的体积质量比 3.4:1,酸溶液中硫铁矿废水与浓硫酸的体积比 9:1,酸溶时间 5~30 min 的条件下,酸溶时间 ≥ 15 min 时铁溶出率已基本无变化。因此,确定酸溶时间为 15 min。

实验结果表明,在酸溶液与污泥的体积质量比 3.4:1,酸溶液中硫铁矿废水与浓硫酸的体积比 9:1,酸溶时间 15 min 的条件下,污泥中铁的提取效果较好。通过电感耦合等离子光谱仪(ICP)分析,提取液中的元素及含量如图 1 所示。

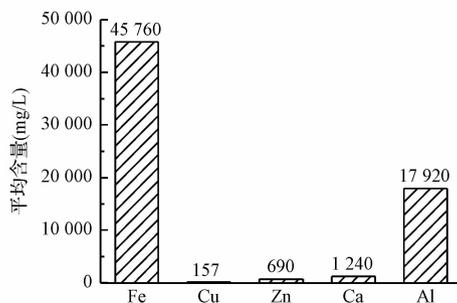


图 1 污泥提取液成分组成

Fig. 1 Composition of the extracting solution

2.2 过氧化氢投加量对聚合硫酸铁铝质量的影响

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,氧化剂过氧化氢溶液滴加速度为 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铝质量(以亚铁含量表征)的影响。实验结果表明,氧化聚合过程中部分过氧化氢发生分解,导致过氧化氢实际投加量比理论投加大。当过氧化氢实际投加量为理论投加量的 2 倍时,产品亚铁含量 0.00042%,达到聚合硫酸铁国家化工行业标准中亚铁含量 ≤ 0.20% 的要求(目前暂无聚合硫酸铁铝的国家化工行业标准)。因此,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 对聚合硫酸铁铝质量的影响

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,调节反应溶液初始 pH 分别为 0.4、0.6、0.8 和 1.0,考察反应溶液初始 pH 对聚合硫酸铁铝质量(以盐基度表征)的影响,实验结果如图 2 所示。

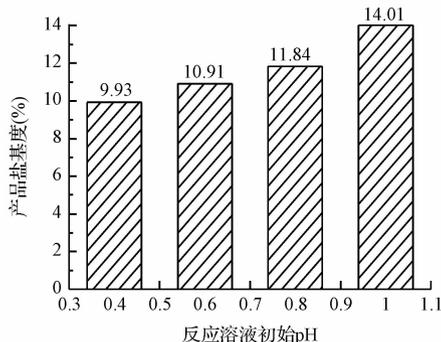


图 2 反应溶液初始 pH 对聚合硫酸铁铝质量的影响

Fig. 2 Influence of original pH in reaction solution on preparation of PFAS

由图 2 可知,聚合硫酸铁铝制备过程中反应溶液初始 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 值过低,产品虽较稳定,但产品盐基度较小,混凝效果不理想^[9]。因此,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铝质量的影响

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 和 60℃,每隔 0.5 h 测定产品盐基度,考察温度和时间对聚合硫酸铁铝质量的影响,实验结果如表 1 所示。

表 1 反应温度和反应时间对聚合硫酸铁铝制备的影响

Table 1 Influence of reaction temperature and reaction time on preparation of PFAS

反应时间(h)	反应温度(℃)		
	30	40	50
0.5	7.71	8.18	8.38
1.0	7.84	8.90	9.11
1.5	8.82	9.58	9.82
2.0	9.23	10.24	9.91
2.5	9.55	10.30	9.94
产品亚铁百分量(%)	0.016	0.011	0.81

由表 1 可知,温度超过 50℃ 后,过氧化氢投加量为理论投加量的 2 倍时亚铁百分含量达不到聚合硫酸铁国家化工行业标准。这是由于温度升高,过氧化氢分解加剧,导致真正参与氧化反应的过氧化氢量不足。此外温度对盐基度也存在影响,在 40℃ 时产品盐基度最高。反应温度升高时反应速度也随之增加,从而使絮体过大而沉降,盐基度下降^[10]。当反应温度超过 40℃,反应时间 2 h 与 2.5 h,产品盐基度基本保持不变。综上确定反应温度以 40℃ 为宜,反应时间为 2 h。

2.5 制备聚合硫酸铁铝正交实验及结果分析

根据上述单因素实验确定较优工艺条件后,以盐基度为考察指标,选取反应温度、反应时间、反应溶液初始 pH、氧化剂投加量为影响因素,进行 $L_9(3^4)$ 正交实验以确定最佳工艺条件。实验结果及极差分析见表 2,方差分析见表 3。

根据表 2 可知,最优组合为温度 40℃、pH 0.9、氧化剂投加量为理论投加量的 2 倍、反应时间为 2 h。各因子对盐基度的影响顺序为:反应温度 > 初始 pH > 反应时间 > 氧化剂投加量。

由表 3 可知,温度对盐基度的影响较为显著。方差分析与直观分析结果具有一致性,即反应温度

表2 正交实验结果和极差分析

Table 2 Perpendicular test results and maximum difference analysis

序号	反应温度 (°C)	初始 pH	氧化剂投加量 (%)	反应时间 (h)	盐基度 (%)
1	35	0.7	150	1.5 h	8.97
2	35	0.8	175	2.0 h	9.69
3	35	0.9	200	2.5 h	10.46
4	40	0.7	175	2.5 h	10.06
5	40	0.8	200	1.5 h	10.51
6	40	0.9	150	2.0 h	12.38
7	45	0.7	200	2.0 h	7.87
8	45	0.8	150	2.5 h	6.91
9	45	0.9	175	1.5 h	7.57
K_1	29.121	26.901	28.26	27.051	
K_2	32.949	27.111	27.321	29.94	
K_3	22.35	30.411	28.839	27.429	
k_1	9.707	8.967	9.42	9.017	
k_2	10.983	9.037	9.107	9.98	
k_3	7.45	10.137	9.613	9.143	
极差 D	3.533	1.17	0.506	0.963	

表3 方差分析结果

Table 3 Results of variance analysis

因素	偏差平方和	自由度	F 比	显著性
反应温度	19.207	2	3.224	显著
pH	2.584	2	0.434	
氧化剂投加量	0.392	2	0.066	
反应时间	1.644	2	0.276	
误差	23.83	8		

是决定盐基度的最主要因素,其他3个因素也有一定影响。因此,制备聚合硫酸铁铝的最优工艺条件为温度40℃、反应溶液pH 0.9、氧化剂投加量为理论投加量的2倍、反应时间2 h。这与单因素实验所得结果基本一致。

值得一提的是最佳工艺条件下制备所得产品的盐基度要略低于正交实验6,这是因为产品的盐基度与产品的亚铁百分量有关,产品中亚铁含量越高,产品盐基度在计算时就会越高。正交实验6由于过氧化氢用量少,产品中亚铁含量为1.59%,导致盐基度偏高。

实验结果表明,在反应温度40℃、反应溶液初

始pH 0.9、反应时间2 h、过氧化氢投加量为理论投加量的2倍、搅拌速度150 r/min、过氧化氢滴加速度为1 mL/min的条件下,利用硫铁矿废水处理污泥能制备得到较优质的聚合硫酸铁铝。

3 产品技术指标检测分析及混凝沉淀效果

3.1 产品技术指标检测分析

目前尚无聚合硫酸铁铝的国家化工行业标准,因此在最优工艺条件下利用硫铁矿废水处理污泥制备得到的聚合硫酸铁铝按照《中华人民共和国化工行业标准——水处理剂 聚合硫酸铁》(HG/T 2153-1991)分析结果如表4所示。

表4 硫铁矿废水处理污泥制备得到的聚合硫酸铁铝分析结果

Table 4 Analysis of PFAS prepared by the sludge from pyrite wastewater treatment

项目	行业标准		产品分析 结果
	一等品	合格品	
全铁含量(%) ≥	11.0	9.0	9.07
还原性物质(以Fe ²⁺ 计) 含量(%) ≤	0.10	0.20	0.0033
盐基度(%) ≥	12	8.0	10.67
密度(g/cm ³)(20℃)	1.45	1.33	1.38
pH(1%水溶液)	2.0~3.0	2.0~3.0	2.92

由表4可知,在最优工艺条件下利用硫铁矿废水处理污泥制备得到的聚合硫酸铁铝,各项指标均能达到甚至高于聚合硫酸铁合格品标准。

3.2 印染废水混凝沉淀效果

利用硫铁矿废水处理污泥制备得到的聚合硫酸铁铝与市售聚合硫酸铁铝对印染废水混凝沉淀效果对比如图3所示。

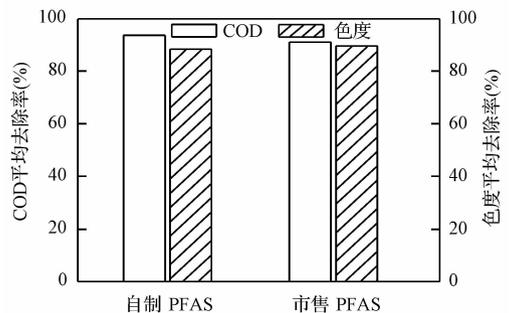


图3 混凝沉淀效果对比

Fig. 3 Comparison of coagulation effect

可以看出,资源化利用硫铁矿废水处理污泥制备得到的聚合硫酸铁铝混凝沉淀效果完全达到市售聚合硫酸铁铝水平。

4 结 论

通过考察酸溶液与干污泥的体积质量比、酸溶液中硫铁矿废水与浓硫酸的体积比、酸溶时间3个因素对污泥中铁提取效果的影响,反应温度、初始溶液pH、氧化剂投加量、反应时间4个因素对聚合硫酸铁铝质量的影响,探索硫铁矿废水处理污泥制备聚合硫酸铁铝的工艺条件,结论如下:

(1)硫铁矿废水处理污泥可以作为制备聚合硫酸铁铝的原料。

(2)通过一系列实验发现,在酸溶液与污泥的体积质量比3.4:1,酸溶液中硫铁矿废水与浓硫酸的体积比9:1,酸溶时间15 min的条件下,硫铁矿废水处理污泥中铁的提取效果较好。

(3)通过一系列实验发现,采用直接氧化法资源化利用硫铁矿废水处理污泥制备聚合硫酸铁铝的最优工艺条件为:反应温度40℃、反应溶液初始pH 0.9、反应时间2 h、过氧化氢投加量为理论投加量的2倍。

(4)在最优工艺条件下制备得到的聚合硫酸铁铝,经技术指标检测分析表明,各项指标均能达到聚合硫酸铁化工行业标准中合格品要求,且混凝沉淀效果与市售聚合硫酸铁铝相近。

参 考 文 献

- [1] 刘文颖,肖利萍,梁冰. 矿山酸性废水治理的研究及SAPS技术展望. 矿业研究与开发, **2008**, 28(1): 71-73
Liu Wenying, Xiao Liping, Liang Bing. Study on the treatment of acid mine drainage by SAPS and the development prospect of SAPS. Mining R&D, **2008**, 28(1): 71-73 (in Chinese)
- [2] Barrie J. D., Hallberg K. B. Acid mine drainage remediation options: A review. Science of the Total Environment, **2005**, 338(1-2): 3-14
- [3] Pepe H. S., Hiroyuki U., Toshifumi I., et al. Acid mine drainage treatment through a two-step neutralization ferrite-

formation process in northern Japan: Physical and chemical characterization of the sludge. Minerals Engineering, **2007**, 20(14): 1309-1314

- [4] 潘科,李正山. 矿山酸性废水治理技术及其发展趋势. 四川环境, **2007**, 26(5): 83-87
Pan Ke, Li Zhengshan. The treatment of acid mine drainage and its developmental trends. Sichuan Environment, **2007**, 26(5): 83-87 (in Chinese)
- [5] 马尧,胡宝群,孙占学. 矿山酸性废水治理的研究综述. 矿业工程, **2006**, 4(3): 55-57
Ma Yao, Hu Baoqun, Sun Zhanxue. The summary of studies on the acid mine drainage treatment. Mining Engineering, **2006**, 4(3): 55-57 (in Chinese)
- [6] 曾凤春,张开仕. 聚合硫酸铁铝混凝剂的制备. 工业水处理, **2007**, 27(11): 49-51
- [7] 席改卿,王建森,刘树明,等. 利用酸洗废液制备复合混凝剂及其应用实验研究. 河北大学学报(自然科学版), **2006**, 26(5): 515-519
Xi Gaiqing, Wang Jiansen, Liu Shuming, et al. Study of making purifying agent from pickling waste liquor and its experimental application. Journal of Hebei University (Natural Science), **2006**, 26(5): 515-519 (in Chinese)
- [8] 解立平,徐向荣. 无机絮凝剂-聚合硫酸铁生产方法综述. 环境与开发, **2000**, 15(4): 9-10
Xie Liping, Xu Xiangrong. Inorganic flocculant- the summary of the producing methods of polymeric ferric sulfate. Environment and Exploitation, **2000**, 15(4): 9-10 (in Chinese)
- [9] 洪金德,朱钰. 影响聚合硫酸铁盐基度的因素分析. 华侨大学学报(自然科学版), **2006**, 27(4): 415-417
Hong Jinde, Zhu Yu. Experimental study on factors effecting alkalization degree of PFS. Journal of Huaqiao University (Natural Science), **2006**, 27(4): 415-417 (in Chinese)
- [10] 诸爱士,张良俊,俞新峰,等. 聚合硫酸铁盐基度影响因素研究. 浙江科技学院学报, **2002**, 14(1): 17-25
Zhu Aishi, Zhang Liangquan, Yu Xinfeng, et al. Study on factors effecting alkalization degree of polymerized ferric sulphate. Zhejiang University of Science and Technology, **2002**, 14(1): 17-25 (in Chinese)