

DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.2022.06.005

## 化学氧化-沉淀法对某酸性矿山废水中铁的资源化回收处理工艺

胡鄂明, 郭昊童, 吴童盼, 胡文杰, 王红强, 雷治武, 胡芳, 郝焯章

(南华大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001)

**摘要:**采用化学氧化-沉淀法处理某  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为 800 mg/L 的高酸度矿山废水, 通过研究不同碱性试剂的添加对调节 pH 和对铁去除效果的影响以及曝气氧化时间、絮凝剂添加量等方面对废水中铁氧化沉淀效率的探究。结果表明: 当使用质量分数为 20% 的石灰乳调节废水 pH 至 8.0, 曝气氧化 2 h 时, 废水中铁的去除率达到 99.99%, 其废水上清液中 TFe 的残余质量浓度为 0.8 mg/L。再向处理后的废水中加入 0.5 mL/L 质量浓度为 0.1% 聚丙烯酰胺使含铁沉淀絮凝沉降, 过滤沉淀并烘干后得到铁品位约为 40% 的沉淀渣, 可以作为制备聚合硫酸亚铁的原料。再将沉淀渣在管式炉中 700 °C 条件下焙烧 30 min 得到铁品位约为 60% 产品, 可以作为炼铁的原材料。

**关键词:**铁; 化学氧化; 中和沉淀; 聚丙烯酰胺; 酸性矿山废水

**中图分类号:**X75 **文献标志码:**A

**文章编号:**1673-0062(2022)06-0029-05

## Process of Chemical Oxidation-Precipitation Method to Recycle Iron from Acid Mine Wastewater

HU Eming, GUO Haotong, WU Tongpan, HU Wenjie, WANG Hongqiang, LEI Zhiwu, HU Fang, HAO Xuanzhang

(School of Resources Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

**Abstract:** The chemical oxidation-precipitation method was used to treat a high acidity mine wastewater with  $\text{Fe}^{2+}$  concentration of 800 mg/L. The effect of the addition of different alkaline reagents on the adjustment of pH and the removal effect of Fe, as well as the aeration and oxidation time and the addition of flocculant on the oxidation and precipitation efficiency of Fe in the wastewater were investigated. The results showed that when

收稿日期:2022-09-01

基金项目:科技部重点研发计划项目(2019YFC1907700)

作者简介:胡鄂明(1972—),男,副教授,主要从事溶浸采钼、湿法冶金和放射性废水废渣处理等方面的研究。

E-mail:1037628767@qq.com

the pH of the wastewater was adjusted to 8.0 with 20% mass fraction of lime milk and aeration oxidation for 2 h, the removal rate of Fe in the wastewater reached 99.99% and the residual mass concentration of Fe in the supernatant was 0.8 mg/L. Then 0.5 mL/L of 0.1% polyacrylamide was added to the treated wastewater to flocculate and settle the iron-containing precipitation. After filtering, precipitating and drying, the precipitated residue with an iron grade of about 40% can be used as a raw material for the preparation of polymeric ferrous sulfate. The precipitated slag is then roasted in a tube furnace at 700 °C for 30 min to obtain a product with an iron grade of about 60%, which can be used as a raw material for iron making.

**key words:** Fe; chemical oxidation; neutralization precipitation; polyacrylamide; acid mine wastewater

## 0 引言

在矿山开采、矿石运输、选矿废石排放及尾矿储存等过程中,含硫矿物在水和细菌等的共同作用下氧化后,会产生大量酸性矿山废水。酸性矿山废水具有体量大、pH低、含有多种重金属离子的特点。如不经处理直接排放,会对周围水体造成严重污染、破坏生态环境、对人体产生严重危害<sup>[1]</sup>。

目前国内外处理这类废水的方法主要有,化学中和沉淀法<sup>[2]</sup>、吸附法<sup>[3-4]</sup>、微生物法<sup>[5]</sup>、湿地法<sup>[6]</sup>等。彭映林等<sup>[7]</sup>研究了粉煤灰在不同条件下对酸性矿山废水中铁锰和铜的去除效果,结果表明在25 °C的条件下加入NaOH调节pH至7后投入50 kg/m<sup>3</sup>粉煤灰,反应1 h后,废水中铁的去除率达到99.99%。朱鑫昌等<sup>[8]</sup>利用膨润土与钢渣以1:1的方式混合,在450 °C的条件下焙烧1 h得到吸附剂。虽然吸附法对矿山废水中的金属离子具有一定的去除效果,但其需要处理吸附废渣的特点也使对渣中可回收金属的利用受到限制。

E. A. Akinpelu等<sup>[9]</sup>使用硫酸盐还原菌处理含重金属的酸性矿山废水,对废水中的重金属有良好的去除效果。任芸芸等<sup>[10]</sup>通过对城市湖水的藻菌富集挂膜得到藻菌生物膜,研究生物膜在不同条件下对含Cu<sup>2+</sup>废水的处理效果及其胞外聚合物(extracellular polymeric substances)的变化,验证其连续处理含Cu<sup>2+</sup>废水应用的可行性。结果表明:该生物膜对Cu<sup>2+</sup>的耐受值达15 mg/L,当pH值为5,温度为35 °C时处理效果最佳。虽然使用细菌去除废水中的金属离子具有无二次污染的优点,但也存在一定的局限,例如废水的水体质量可能影响微生物的生长。

湿地法通常由存在湿地上的沙子石头,微生物,植物等通过吸附、沉降、吸收和降解等方式去

除金属离子。龙中等<sup>[11]</sup>通过种植梭鱼草、黄菖蒲、鸢尾草等植物构建多级复氧反应-垂直流人工湿地系统对废水进行综合治理,该系统能有效去除Fe和Mn,其中Fe的去除率在99.10%以上,Mn能够完全去除。人工湿地法具有能耗投入低的优点,但其同时也具有占用大量土地面积和处理周期长等目前尚未解决的问题。

化学中和沉淀法是处理酸性矿山废水的常用方法<sup>[12]</sup>,具有成本低、反应速度快、沉淀效率高、处理方法简单等优点。常见的碱性试剂有生石灰、氢氧化钠、碳酸钠等。

本实验采用化学氧化-中和沉淀法去除酸性矿山废水中的铁,采用生石灰、氢氧化钠和碳酸钠这三种试剂对该酸性矿山废水中铁的去除进行探究。同时为了达到资源的化回收利用,加入少量聚丙烯酰胺絮凝剂加速沉淀的聚集<sup>[13]</sup>,快速有效的回收其中的含铁产品。沉淀物根据含铁量的不同可以作为聚合硫酸铁或炼铁的原材料<sup>[14]</sup>。铁质量百分比大于20%的产品可以作为制备聚合硫酸铁的原料;含铁量约为60%的产品可以作为炼铁原材料。

## 1 实验

### 1.1 材料试剂与实验设备

用于该实验的酸性矿山废水和石灰采集于贵州某矿山,氢氧化钠、碳酸钠均购自衡阳市凯信化工试剂有限公司,均为分析级。实验用到的主要仪器设备包括pHS-3B型pH计(来源于上海仪电科学仪器股份有限公司),101-3AB型电热鼓风干燥箱(来源于上海福絮实验仪器设备厂),KSX-6-14Q型真空气氛管式炉(来源于无锡贝鲁斯热工科技有限公司),ICP-OES-730型等离子发射光谱仪(来源于日本安捷伦),AA-6300型火焰原子吸

收分光光度仪(来源于日本岛津),ACO-001 型电磁空气泵(来自兴成机电有限公司)。

## 1.2 实验方法

取 1 L 废水于烧杯中,向其中加入碱性试剂以调节废水的 pH 至一定值,使用电磁空气泵曝气氧化一定时间后,加入一定量的聚丙烯酰胺絮凝剂进行絮凝沉淀。过滤取上清液用火焰原子吸收分光光度法测定清液中铁的质量浓度,滤渣烘干后取其中一部分焙烧,然后分别用 ICP(inductively plasma atomic emission spectrometry)测定烘干渣和焙烧渣中铁的含量。化学氧化-沉淀法处理矿山废水工艺流程如图 1 所示。

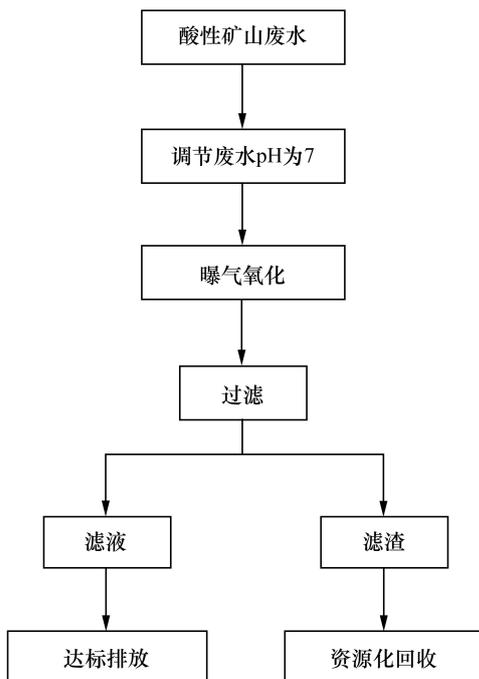


图 1 化学氧化-沉淀法处理矿山废水工艺流程图

Fig. 1 Process of chemical oxidation-precipitation mine wastewater treatment

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 碱性试剂对铁去除效果影响

各取 1 000 mL 废水分别置于 3 个烧杯中,分别向烧杯中缓慢滴加氢氧化钠溶液、碳酸钠溶液和石灰乳溶液,使用磁力搅拌器在转速 1 500 r/min 时进行充分搅拌 5 h,将废水 pH 值调节至稳定在 4.5~9.0 之间,并计量在不同 pH 条件下消耗碱性试剂的体积。不同碱性试剂在不同 pH 下的消耗量及不同 pH 条件下铁的去除效果如图 2,图 3 所示。

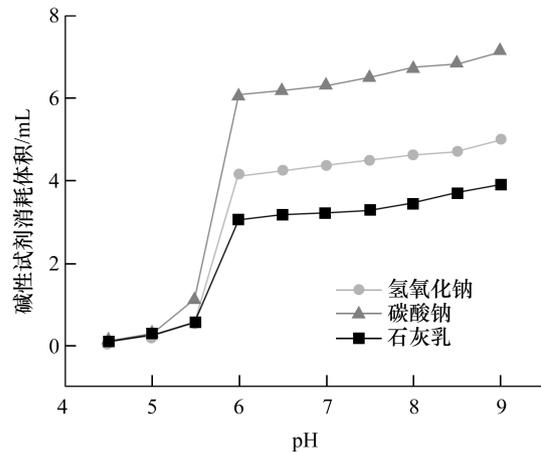


图 2 不同碱性试剂在不同 pH 下的消耗量

Fig. 2 Different alkaline reagent consumption under different pH

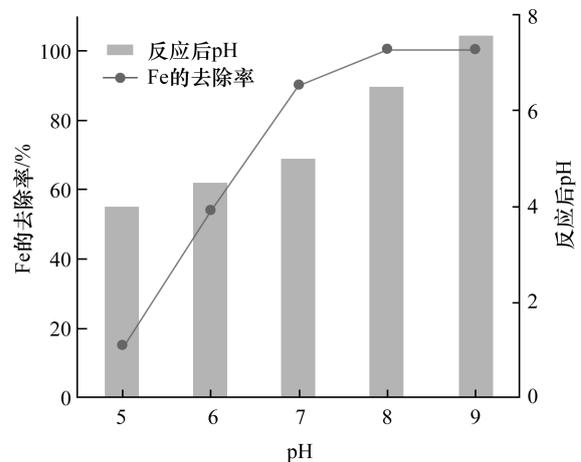


图 3 废水 pH 调节对铁去除效果的影响

Fig. 3 Effect of wastewater pH adjustment on iron removal effect

由图 2 可知,在分别使用质量分数为 20% 碱性试剂使酸性矿山废水达到不同的 pH 时所消耗的体积有明显的区别,在调节至相同的 pH 条件下消耗量的排序为:碳酸钠>氢氧化钠>石灰乳。产生这种现象主要是因为碳酸钠在调节 pH 的过程中由于不能直接提供 OH<sup>-</sup> 而是提供弱酸根 (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) 所以消耗量要明显多于氢氧化钠和石灰乳。同时同质量分数的碱性溶液,石灰乳能产生更多的 OH<sup>-</sup> 离子,所以石灰乳的消耗量也要明显少于氢氧化钠。pH 从 5.5 升至 6.0 时消耗碱量急速上升,有研究表明<sup>[15]</sup>当 pH<5.5 时,Fe<sup>2+</sup> 的氧化速率较慢,当 pH>5.5 时 Fe<sup>2+</sup> 快速被氧化。这表明此阶段大量的亚铁离子与 OH<sup>-</sup> 生成氢氧化亚铁沉淀并且氢氧化亚铁沉淀在此阶段快速被氧为

氢氧化铁沉淀,因此铁的去除率在本阶段也迅速增加。后续添加少量的碱性试剂可以使废水的pH得到较大的提升。

由图3可知,铁的去除率随着pH的升高而增加,当调节废水的pH从5.0增加到9.0时,铁的去除率从15.20%增加到99.99%。根据 $K_{spFe(OH)_3} = 4 \times 10^{-38}$ ,  $K_{spFe(OH)_2} = 8 \times 10^{-16}$ ,由 $K_{sp}$ 溶度积规则当金属离子的浓度小于 $10^{-5}$  mol/L时可以完全沉淀。可以知道三价铁在pH=4时可以完全沉淀而二价铁在pH=8才能够完全沉淀,所以当废水pH被碱性溶液调节到7.0时溶液总91%的铁被沉淀后去除。但此时因为溶液中的OH<sup>-</sup>离子不足以使铁离子全部沉淀,所以需要增加pH以达到更好的去除效果。

### 2.2 曝气时间对铁去除效果的影响

为了研究曝气时间对废水中铁的去除效果的影响,先用石灰乳溶液将废水pH调整到8.0后,分别曝气10 min、30 min、1 h、2 h和3 h后,取上清液过滤并测定溶液中铁的含量。不同曝气时间对废水中铁去除效率的影响如图4所示。

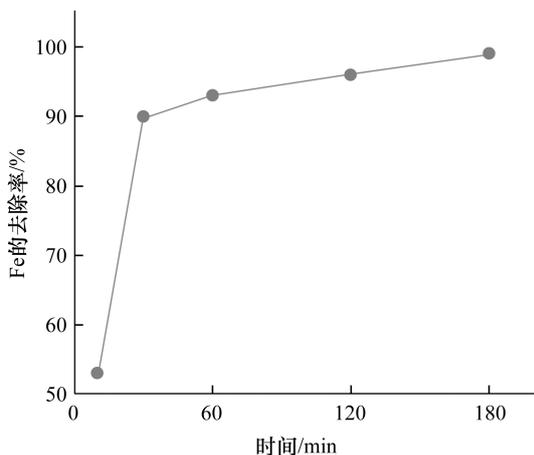
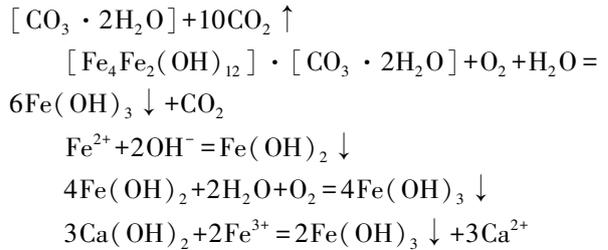
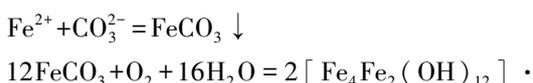


图4 曝气时间对废水中铁去除率的影响  
Fig.4 Effect of aeration time on removal rate of iron from wastewater

由图4可知,铁的去除率随着曝气时间的增加而上升。在反应的过程中,废水的pH有所下降,是因为在初始的状态下,废水中的铁元素以Fe<sup>2+</sup>形式存在,在反应的过程中,Fe<sup>2+</sup>被氧化为Fe<sup>3+</sup>,水解导致pH的下降。在反应过程中发生了如下反应:



曝气时间为1 h后,Fe的去除率为93.5%,曝气时间为2 h时,Fe的去除率为99.90%,当曝气时间延长至3 h时,铁的去除率可达到99.99%。这表明,曝气2 h后,滤液中的铁已完全沉淀。综合考虑其他因素,选择曝气时间为2 h。

### 2.3 絮凝剂用量对Fe(OH)<sub>3</sub>沉淀沉降速度的影响

在1 L酸性矿山废水中,加入石灰乳溶液调节废水pH为8.0后,曝气2 h后pH约为6.5,在200 r/min的条件下边搅拌边加入聚丙烯酰胺溶液,之后再搅拌5 min,随后在50 r/min的条件下继续搅30 min,静置,聚丙烯酰胺的用量对Fe(OH)<sub>3</sub>沉淀沉降速度的影响及絮凝状态如图5、图6所示。

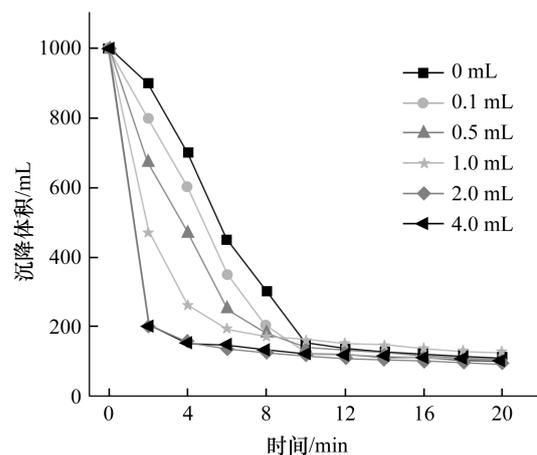


图5 絮凝剂的添加量对沉降速度的影响  
Fig.5 Effect of flocculant addition on settling velocity

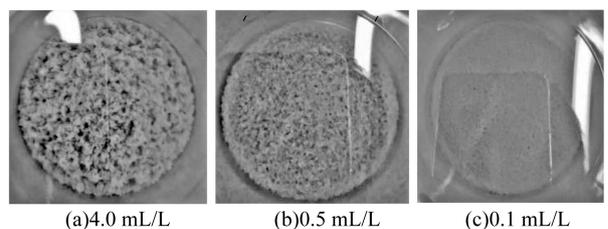


图6 不同絮凝剂添加量下的絮凝沉淀效果  
Fig.6 Flocculation and sedimentation effects with different flocculant additions

由图5和图6可知,废水中未加入絮凝剂时,沉淀体积趋于稳定时所需时间为10 min,且沉淀体积压缩至200 mL时所用时间约为9 min。随着絮凝剂的添加量不断增加,沉淀沉降的速度也越来越快。当絮凝剂的添加量为5 mL时,沉淀量趋于稳定所需时间约为5 min。在整个沉降过程中,前2 min迅速沉降,沉淀体积从1 000 mL沉降至200 mL,随后在4 min时,沉降体积才减少至100 mL。这可能由于初始时是在重力的影响下迅速沉降,而絮凝剂过量的添加,导致絮团凝结过大,絮团之间产生较大的空隙,使得速度变慢。综合考虑成本问题,絮凝剂用量为0.5 mL/L。

#### 2.4 资源化回收

将4 L废水中加入20 mL质量分数为20%的石灰乳调节pH=8.0,曝气氧化2 h后加入2 mL聚丙烯酰胺絮凝剂后搅拌,静置一段时间后过滤沉淀物得到湿渣30.7 g,然后在105 °C下烘干12 h得到6.63 g的Fe(OH)<sub>3</sub>烘干渣,此渣的含水率为78.5%。将烘干渣分成两份,将3.4 g的烘干渣置于管式炉中在700 °C的条件下焙烧30 min使Fe(OH)<sub>3</sub>转化为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,得到焙烧渣2.5 g。三氧化二铁的转化效率为73.5%。使用离子发射光谱仪分别测定烘干渣和焙烧渣中产品中铁品位分别为38%和50%,烘干渣可以作为制备聚合硫酸铁的原料进行再利用;焙烧渣可以作为铁冶炼的原料进行再利用。

### 3 结论

1)不同的碱性试剂对废水调节pH的效果为:碳酸钠>氢氧化钠>石灰乳。考虑到原料来源的便捷性和经济性选择石灰乳作为化学中和的碱性试剂。

2)用石灰乳将废水pH调节至8.0时进行曝气氧化2 h后,加入0.5 mL/L的聚丙烯酰胺溶液进行絮凝沉降后,铁的去除率达到99.9%,此时处理后的废水pH为6.5,铁的残余质量浓度仅为0.8 mg/L,达到国家工业污水排放标(GB 8978—1996)。

3)沉淀产物经过烘干后的产品铁品位达到30%,可以作为制备聚合硫酸铁的原料,焙烧后的产品中铁品位达到50%,可以作为铁冶炼的原料,具有一定的工业利用价值。

#### 参考文献:

[1] 张鑫,张焕祯.金属矿山酸性废水处理技术研究进展[J].中国矿业,2012,21(4):45-48.  
[2] JALLATH J E S,ROMERO F M,ARGÜELLES R I,et al. Acid drainage neutralization and trace metals removal

by a two-step system with carbonated rocks, Estado de Mexico, Mexico[J]. Environmental earth sciences,2018,77(3):1-18.  
[3] ZAIMEE M Z A,SARJADI M S,RAHMAN M L. Heavy metals removal from water by efficient adsorbents[J]. Water,2021,13(19):2659.  
[4] ZHANG W,OU J,WANG B,et al. Efficient heavy metal removal from water by alginate-based porous nanocomposite hydrogels: The enhanced removal mechanism and influencing factor insight[J]. Journal of hazardous materials,2021,418:126358.  
[5] PANDEY S,FOSSO-KANKEU E,REDELINGHUYS J,et al. Implication of biofilms in the sustainability of acid mine drainage and metal dispersion near coal tailings[J]. Science of the total environment,2021,788:147851.  
[6] ANASTOPOULOS I,IGHALO J O,IGWEGBE C A,et al. Sunflower-biomass derived adsorbents for toxic/heavy metals removal from (waste) water[J]. Journal of molecular liquids,2021,342(5):117540.  
[7] 彭映林,仪丽清,郑雅杰,等.粉煤灰处理酸性矿山废水的研究[J].环境科学与技术,2016,39(增刊1):280-284.  
[8] 朱鑫昌.膨润土-钢渣混配处理含Mn<sup>2+</sup>酸性矿山废水[J].广州化工,2019,47(21):64-66.  
[9] AKINPELU E A,NTWAMPE S K O,FOSSO-KANKEU E,et al. Performance of microbial community dominated by Bacillus spp. in acid mine drainage remediation systems: A focus on the high removal efficiency of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Sr<sup>2+</sup>[J]. Heliyon,2021,7(6):e07241.  
[10] 任芸芸,胡文杰,张莎.藻菌生物膜对废水Cu<sup>2+</sup>吸附及其胞外聚合物变化研究[J].环境科技,2022,35(3):13-18;24.  
[11] 龙中,吴攀,黄家琰,等.多级复氧反应-垂直流人工湿地深度处理煤矿酸性废水[J].环境工程学报,2019,13(6):1391-1399.  
[12] AZIZ H A,ADLAN M N,ARIFFIN K S. Heavy metals (Cd,Pb,Zn,Ni,Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone[J]. Bioresource technology,2008,99(6):1578-1583.  
[13] 李怀念.治理高浓度煤泥水的絮凝剂的研究与应用[J].山西化工,2022,42(3):113-115.  
[14] MA N,HILL D G,WOOD L A,et al. Fast assessment of total iron contents in steelmaking slags by means of water displacement test for recycling of the iron in the ironmaking and steelmaking process[J]. Journal of sustainable metallurgy,2017,3(3):450-458.  
[15] 徐绍龄,段维恒,刘时杰,等.空气氧化水溶液中亚铁离子的研究:1.溶液pH值对氧化速率的影响及铁的水解产物破坏水合亚铁离子“遮蔽效应”的催化机理[J].云南大学学报(自然科学版),1986,8(2):191-197.