

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.01.2016051005

姜智超, 邓景衡, 张浩. 钽铌冶炼铁泥制备聚硅酸硫酸铁絮凝剂及其应用[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 159-166.

JIANG Zhichao, DENG Jingheng, ZHANG Hao. Preparation of poly-ferric silicate sulfate by using iron sludge from Tantalum and Niobium smelting process and its application[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 159-166.

钽铌冶炼铁泥制备聚硅酸硫酸铁絮凝剂及其应用*

姜智超¹ 邓景衡^{1**} 张浩²

(1. 长沙矿冶研究院有限责任公司, 长沙, 410012; 2. 九江有色金属冶炼厂, 九江, 332014)

摘 要 本文以 Fenton 试剂法处理钽铌冶炼废水产生铁泥作为聚硅酸硫酸铁制备铁源, 在不同的 $\omega(\text{SiO}_2)$ 、pH 值、 $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$ 条件下优化制备了聚硅酸硫酸铁絮凝剂, 并进行钨铋多金属矿选矿废水及高浊度模拟废水处理. 研究表明: 在 $\omega(\text{SiO}_2) = 1.00\%$ 、 $\text{pH} = 3.00$ 、 $n(\text{Fe}) : n(\text{Si}) = 1:1$ 的适宜条件下制得的聚硅酸硫酸铁絮凝剂效果最佳. 在 0.10% (体积分数) 投加量下搅拌 2 min, 钨铋选矿废水浊度去除率达 99.9%, COD 去除率达 76.8%, 废水中 Pb 和 As 去除率分别达 98.8% 和 97.2%, Be 去除率几乎达 100%, 处理后废水浊度由 319 NTU 降至 0.32 NTU、COD 含量由 $322 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $74.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 废水中 Pb 和 As 质量浓度分别由 7.89 、 $1.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 0.09 、 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 未检出 Be; 高浊度模拟废水浊度去除率达 98.5%, 浊度由 716 NTU 降至 10.7 NTU. 处理后废水达到《污水综合排放标准》(GB 8979—1996) 一级标准.

关键词 钽铌冶炼废水, 聚硅酸硫酸铁, 絮凝剂, 钨铋矿, 浊度.

Preparation of poly-ferric silicate sulfate by using iron sludge from Tantalum and Niobium smelting process and its application

JIANG Zhichao¹ DENG Jingheng^{1**} ZHANG Hao²

(1. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co Ltd, Changsha, 410012, China;

2. Jiujiang TANBRES Smeltery, Jiujiang, 332014, China)

Abstract: Poly-ferric silicate sulfate was prepared with Fenton reagents using iron sludge from Ta and Nb smelting wastewater, and the preparation condition was optimized by using different $\omega(\text{SiO}_2)$, pH values and $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$. The treatment of wastewater from W and Bi containing multi-metal ore dressing process and that from high turbidity containing bentonite was then carried out using the poly-ferric silicate sulfate. The results showed that the optimized condition of poly-ferric silicate sulfate preparation were $\omega(\text{SiO}_2) = 1.00\%$, $\text{pH} = 3.00$, $n(\text{Fe}) : n(\text{Al}) = 1:1$. When 0.10% (volume ratio) of poly-ferric silicate sulfate was added to the wastewater from W and Bi containing multi-metal ore dressing process, the removal ratio was 99.9% for the turbidity after 2 min, 76.8% for COD, 98.8% and 97.2% for Pb and As, and almost 100% for Be. The concentrations of turbidity and COD in wastewater decreased from 319 NTU and $322 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to 0.32 NTU and $74.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, while those of Pb and As decreased from $7.89 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $1.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $0.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and Be was below the detection limit, respectively. When 0.10% (volume ratio) of

2016 年 5 月 10 日收稿 (Received: May 10, 2016).

* 湖南省科技计划项目 (2015SK20822) 和中国五矿集团科技专项计划重点项目 (2014ZX00X009) 资助.

Supported by Hunan Province Science and Technology plan project (2015SK20822) and China Minmetals Corporation Science and Technology special plan (2014ZX00X009).

** 通讯联系人, Tel: +86-13677317607, E-mail: dengjingheng6@163.com

Corresponding author, Tel: +86-13677317607, E-mail: dengjingheng6@163.com

poly-ferric silicate sulfate was added to the high turbidity simulated wastewater containing bentonite, the removal rate of turbidity exceeded 98.5% after 2 min, and the concentration decreased from 716 NTU to 10.7 NTU. After coagulation, the quality of wastewater from W and Bi containing multi-metal ore dressing process and that of high turbidity containing bentonite both meet the first grade of the National Integrated Wastewater Discharge Standard (GB 8978—1996).

Keywords: Tantalum and niobium smelting wastewater, poly-ferric silicate sulfate, coagulant, W and Bi ore, turbidity.

聚硅酸硫酸铁(PFSS)作为一种新型无机高分子絮凝剂,在废水处理方面具有重要作用^[1].PFSS用来处理废水,对废水中的重金属离子及化学需氧量(COD)、浊度等具有良好的去处效果^[2].与其它絮凝剂相比,PFSS兼具聚硅酸的吸附架桥作用和铁盐的电中和作用,且安全无毒,因而得到了国内外研究人员的广泛关注^[3].现有文献报道了以硅酸钠、硫酸铁为原料,通过外源酸化硅酸钠得到聚硅酸(PSA),再将其与硫酸铁聚合得到PFSS^[4-5].上述方法在酸化硅酸钠时需要加入大量外源酸以得到聚硅酸,制备成本较高.

钨钼铁矿含铁量一般在20%—40%之间,通过氢氟酸和硫酸混合酸提取钨钼以后,废渣中含有铁和锡,通过浮选锡,排放废水含有大量硫酸亚铁和高浓度COD,且呈强酸性^[6],不仅造成环境污染,而且浪费大量可利用资源^[7-9].通过Fenton法氧化降解废水中的有机物^[10],处理过程中会产生一定量的含铁污泥,如果不妥善处理会对环境产生一系列危害^[11].

本文以Fenton法处理废水所产生的铁泥作为制备PFSS的铁源,将其直接加入硅酸钠溶液,聚合后即可生成PFSS絮凝剂.该方法不仅对废渣进行了资源化利用,减少其对环境影响,而且无需加入外源酸,降低了絮凝剂生产成本.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验材料

试剂药品:30%双氧水(国药集团化学试剂有限公司,分析纯),硫酸(株洲市星空化玻有限责任公司,分析纯),氢氧化钠(西陇化工股份有限公司,分析纯),九水合硅酸钠(天津市风船化学试剂科技有限公司,分析纯).

钨钼冶炼废渣浮选锡废水:冶炼废水取自江西某钨钼冶炼厂浮选锡工段,废水呈墨绿色,经分析,其主要化学组成为: Fe^{2+} 质量浓度 $23.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=1.20$, $\text{COD}=3000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.采用Fenton法处理后,生成的铁泥中 Fe^{2+} 完全氧化为 Fe^{3+} , $\text{pH}=2.70$,COD去除率大于91.3%.

模拟废水:高浊度模拟废水为皂土质量浓度 $1.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的悬浊液, pH 值为8.08,浊度为716 NTU.

实际废水:钨钼选矿废水取自湖南某钨多金属矿选矿厂, pH 值为9.16,废水浊度319 NTU,COD质量浓度 $322 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,Pb、As和Be质量浓度分别为 7.89 、 $1.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.2 实验设计

1.2.1 PFSS制备单因素实验

将钨钼矿废渣进行浮选锡,其废水澄清后,滗析上清液,加入 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 或NaOH溶液调节 pH 值至2.50—2.70,以体积比 $V(\text{废水}):V(\text{H}_2\text{O}_2)=25:1$ 加入 $\text{H}_2\text{O}_2(30\%)$,使其发生Fenton反应,搅拌氧化2 h后去除COD,同时形成A溶液.

取一定量 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水,配制一定 $\omega(\text{SiO}_2)$ 的 Na_2SiO_3 溶液,即B溶液.将A溶液加入至B溶液,边加入边剧烈搅拌,达到一定 pH 值时停止加入, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 中速搅拌2 h,即得PFSS的聚合物溶液.

将上述聚合物溶液静置24 h,随后取一定量样品置于烘箱中于 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干,得到PFSS固体样品,取部分固体样品放入干燥器经自然干燥后研磨成粉状进行表面形貌表征^[12].

设计不同 $\omega(\text{SiO}_2)$ (二氧化硅质量分数)、 pH 、 $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$ 进行PFSS制备单因素实验:A、B混合

液 pH 值为 3.00, $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$ 为 1:1, $\omega(\text{SiO}_2)$ 依次为 1.00%、2.00%、3.00%、4.00%、5.00%; $\omega(\text{SiO}_2)$ 为 1.00%, $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$ 为 1:1, A、B 混合液 pH 值依次为 1.00、2.00、3.00、4.00、5.00; $\omega(\text{SiO}_2)$ 为 1.00%, A、B 混合液 pH 值为 3.00, $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$ 依次为 1:2、1:1、2:1、3:1、4:1。

1.2.2 PFSS 处理高浊度模拟废水批实验

取一定量上述 PFSS 固体样品配制质量浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,设计不同 PFSS 溶液投加量、废水 pH、废水搅拌时间进行 PFSS 处理模拟废水批实验:废水 pH 值为 7.00, 废水搅拌时间 2 min, PFSS 溶液投加量分别为 0.05%、0.10%、0.20%、0.25%、0.30% (体积分数); PFSS 溶液投加量为 0.05% (体积分数), 废水搅拌时间 2 min, 废水 pH 值依次为 3.00、5.00、7.00、9.00、11.00; PFSS 溶液投加量为 0.05% (体积分数), 废水 pH 值为 7.00, 废水搅拌时间依次为 1、2、3、4、5 min。

取 200 mL 高浊度模拟废水若干置于 250 mL 烧杯中,加入上述 PFSS 溶液,磁力搅拌器中速搅拌一定时间,静置 30 min 后于液面下 2—3 cm 处取上清液测定浊度。

1.2.3 优化 PFSS 处理钨钼选矿废水及高浊度模拟废水对比实验

分别取 200 mL 钨钼选矿废水和模拟高浊度废水若干份置于 250 mL 烧杯中,在 PFSS 处理高浊度模拟废水最佳实验条件下,分别加入一定体积的质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的聚合氯化铝(PAC)溶液、聚丙烯酰胺(PAM)溶液和优化 PFSS 溶液,中速搅拌一定时间,静置 30 min 后于液面下 2—3 cm 处取上清液进行去除效果对比实验。

所有实验每个处理均设 2 个重复,每批样品设置 1 个空白。

1.3 测试方法与数据分析

PFSS 絮凝剂采用 XRD、SEM 进行表征;废水 pH 值采用 pH 计(PHS-3C,上海仪电科学仪器有限公司生产)测定;废水浊度采用光电浊度仪(WZT-3A,上海劲佳科学仪器有限公司生产)测定;COD 含量按照《水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法》(HJ/T 399—2007)测定;处理后废水中 Pb、As、Be 质量浓度采用 ICP-AES(PS-6 真空型电感耦合等离子体原子发射光谱仪,美国 Baird 公司生产)测定。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 固体 PFSS 形貌分析

2.1.1 表面形貌

图 1 所示为聚硅酸硫酸铁的 SEM 照片。从图 1 可以看出,适宜配比的聚硅酸硫酸铁絮凝剂绝大部分成细薄的片状结构,比表面积显著增大,致密片晶状的聚硅酸硫酸铁更易与水中的胶体微粒、重金属离子相结合,有利于废水中重金属和悬浮物的吸附去除^[13]。

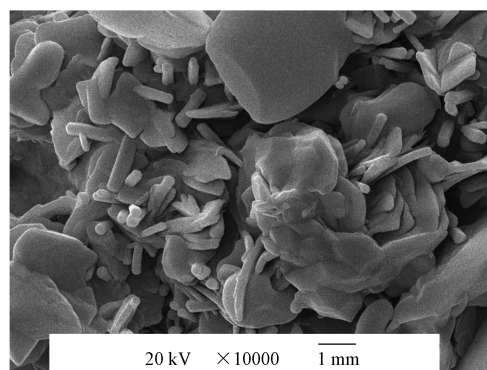


图 1 聚硅酸硫酸铝铁的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of polymeric ferric silicate sulfate

2.1.2 XRD 分析

由 X-射线衍射分析图(图 2)可以看出,该产品并未检出晶形物质,不存在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 Fe_3O_4 及 SiO_2 等物质的衍射峰,说明 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 等物质均已参加反应,与活化硅酸共同形成

了聚合物.硅在酸性溶液中发生硅酸分子与正一价硅酸离子六配位的羟联作用,同时 Fe^{3+} 与这些新形成的链状、环状羟基发生络合,阻断聚硅酸的凝胶化^[14].这与前期报道的 PFSS 的 X-射线衍射分析结果相一致^[15].

2.2 PFSS 制备条件对其絮凝性能的影响

2.2.1 $\omega(\text{SiO}_2)$ 对 PFSS 絮凝性能影响

图3为A、B混合液 pH 3、 $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$ 比为 1:1,活化时间 1 h 时, $\omega(\text{SiO}_2)$ 对絮凝性能影响.如图3可知,絮凝剂中 $\omega(\text{SiO}_2)$ 对浊度去除有一定贡献.当 PFSS 中 $\omega(\text{SiO}_2)$ 在 1.00%—5.00% 范围内变化时,浊度去除率呈先升后降趋势,3.00% 时高达 97.1%.PFSS 呈酸性,随着投加量不断增大,废水 pH 值有所降低, Si 与溶液中羟基的配位和互补效果减弱,絮凝效果降低.实验过程也表明, $\omega(\text{SiO}_2)$ 为 1.00%—3.00% 时,形成的絮体及其沉降速度均较好;当 $\omega(\text{SiO}_2)$ 为 1.00% 时,处理后模拟废水中残余浊度为 48.7 NTU,可满足废水的静化要求. $\omega(\text{SiO}_2)$ 过大则有效聚合度不易控制,形成的絮体相对较小,沉降速度和效果均有所下降.同时,由于 PFSS 自身聚合生成 Si 的簇状物, Si 化合态中 Si—O—Si 键增多,相应的羟基化、Si—O—Fe 键的生成受阻,影响去除率^[14].这与前期报道的 PFSS 对废水浊度去除率在 $\omega(\text{SiO}_2)$ 小于 3.00% 时较高的研究结果相一致^[16].

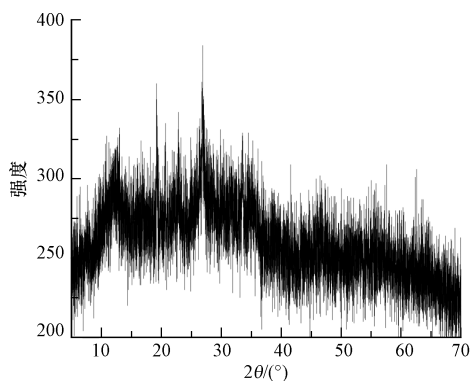


图2 聚硅酸硫酸铁的 XRD 谱

Fig.2 XRD pattern of polymeric ferric silicate sulfate

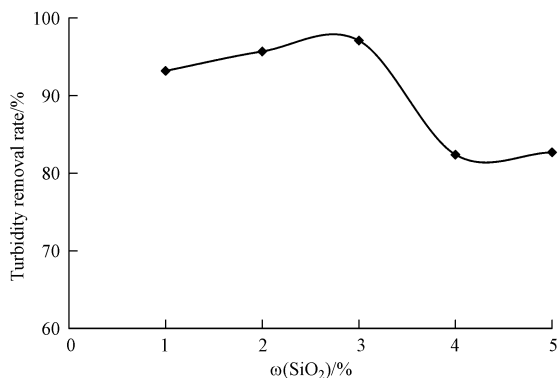


图3 PFSS 中 $\omega(\text{SiO}_2)$ 对絮凝性能的影响

Fig.3 Effect of $\omega(\text{SiO}_2)$ in PFSS on flocculation performance

由图3还可看出,在A、B混合液 pH 值为 3.00, $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$ 比为 1:1,活化时间 2 h 条件下,絮凝剂中活性 $\omega(\text{SiO}_2)$ 为 1.00% 时,处理后模拟废水中残余浊度为 48.7 NTU,即可满足絮凝剂对废水的净化要求.

2.2.2 制备 pH 值对 PFSS 絮凝性能影响

室温条件下,考察了硅酸在不同 pH 值制备条件下的高浊度模拟废水处理效果(见图4).结果表明,废水浊度去除率随制备 pH 值增大呈先升后降趋势.当 pH 值范围为 1.00—5.00 时,PFSS 对废水浊度去除率有一定影响,且当 pH=3.00 时废水浊度去除率达 94.3%.硅酸活化时,当 pH 值小于 4.00,其溶液胶凝时间较长,一般不呈固体状态,此时形成絮体直径较大;当 pH=4.00—5.00 时,凝胶时间较短,硅酸钠溶液很快呈固体状,絮体直径也随之减小;聚硅酸正电荷数随 pH 值增加而相应减少,絮凝性能随之降低^[17].

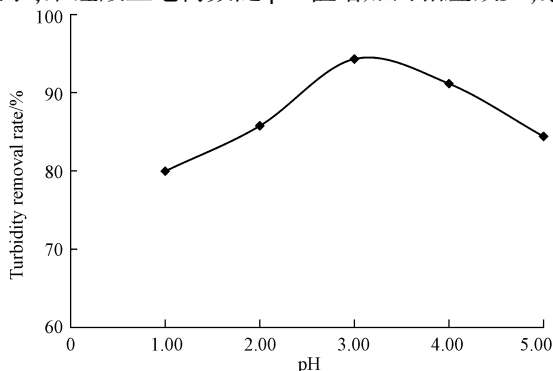


图4 PFSS 中 pH 对絮凝性能的影响

Fig.4 Effect of pH in PFSS on flocculation performance

2.2.3 $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$ 对 PFSS 絮凝性能影响

絮凝剂中 $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$ 对絮凝性能影响如图 5 所示.当絮凝剂中 $n(\text{Fe})/n(\text{Si}) < 1$ 时,废水浊度去除率较低,絮凝剂中 Fe^{3+} 浓度较低导致聚硅酸所带负电荷难以最大程度转变成正电荷,电中和作用小,不易沉淀,处理后废水浊度含量高,脱稳效果不佳^[18];当 $n(\text{Fe})/n(\text{Si}) = 1$ 时,絮凝剂对废水浊度去除率达到 94.7%,此时 Fe^{3+} 使聚硅酸保持活性并充分发挥电中和作用,形成较大絮体,处理效果达较佳水平^[14]; $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$ 过高 (> 4),浊度去除率反而下降.聚硅酸是带负电的高分子结构, Fe^{3+} 作为中心离子与聚硅酸中的氧形成配位键,使得聚硅酸所带电荷由负变正,对胶粒产生电中和作用,吸附微粒以压缩双电层使微粒脱稳.然而,絮凝剂中 Fe^{3+} 进入废水后迅速水解成为配合离子 ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 等),且在水解聚合过程中羟桥键 ($[\text{Fe}(\text{OH})_y]^{n+}$) 易向氧桥键 ($[\text{Fe}_x(\text{OH})_{y+1}]^{(n-1)+}$) 转化而导致絮凝剂的电荷降低^[19].同时,絮凝剂制备过程中溶液本身含有的大量 SO_4^{2-} 与 Fe^{3+} 有较强的亲和力,能置换絮凝剂中部分羟基与 Fe^{3+} 络合,中和部分胶体带电离子的正电荷,导致聚硅酸硫酸铁絮凝剂的电中和能力下降^[20].因此,絮凝剂中 Fe^{3+} 所占比例过高时,絮凝剂絮凝效果下降.

2.3 模拟废水处理条件对 PFSS 絮凝性能的影响

在活化时间 2 h, 温度 40 °C 的条件下, 制取 $\omega(\text{SiO}_2) = 1.00\%$, $\text{pH} = 3.00$, $n(\text{Fe})/n(\text{Si}) = 1:1$ 的适宜配比 PFSS 絮凝剂, 考察废水处理条件对 PFSS 絮凝性能的影响.

2.3.1 PFSS 投加量

采用适宜配比 PFSS 对高浊度模拟废水进行净化处理, 研究结果表明 (见图 6), PFSS 对废水浊度去除率随投加量的增大而减少. 当废水中絮凝剂投加量为 0.10% (体积分数) 时, 浊度去除率达到 99.9% 以上, 处理后废水浊度为 0.72 NTU. 当废水中絮凝剂投加量大于 0.10% (体积分数) 时, 实验过程中矾花小且沉降速度较慢, 去除率呈下降趋势. 碱性环境中, PFSS 中 Fe^{3+} 逐渐水解形成氢氧化物聚集体, 同时带负电的聚硅酸不断积聚长大, 通过吸附架桥作用使得废水浊度迅速降低; 随着废水中絮凝剂的不断加入, 水体逐渐转变为酸性, 抑制 PFSS 中 Fe^{3+} 水解积聚, 造成已形成的聚集体逐渐松散, 浊度去除率降低^[20]. 同时, 絮凝过程中 PFSS 分子一端先与胶粒结合, 另一端通过碰撞与其它胶粒结合以形成架桥作用, 投加量过大造成胶粒表面结合的 PFSS 分子过饱和, 造成粒子表面吸附活性点减少, 使得架桥困难, 从而导致浊度去除率降低^[3].

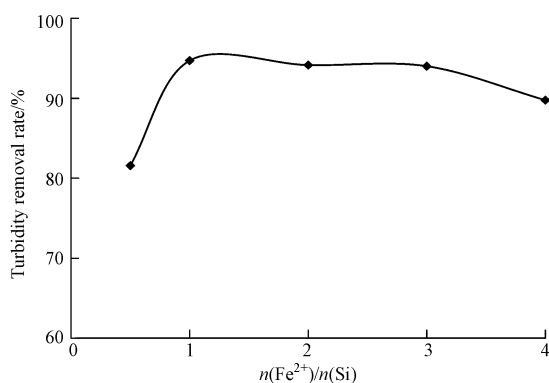


图 5 PFSS 中 $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$ 对絮凝性能的影响

Fig.5 Effect of $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$ in PFSS on flocculation performance

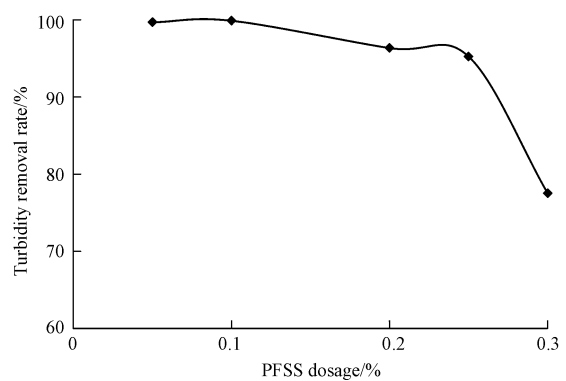


图 6 PFSS 投加量对絮凝性能的影响

Fig.6 Effect of PFSS dosage on flocculation performance

2.3.2 废水 pH 值

由图 7 可知, pH 值较低时 ($\text{pH} = 3.00-5.00$), 浊度去除率较低; 随着 pH 值升高 ($\text{pH} = 5.00-9.00$), 去除率逐渐增加并在 pH 值为 7.00 时达到最大值, 此时浊度去除率高达 99.9% 以上, 废水中残余浊度为 0.69 NTU; 随着 pH 值增大 ($\text{pH} = 9.00-11.00$) 浊度去除率略有降低, 残余浊度范围为 1.35—2.78 NTU. pH 值对絮体尺寸和聚合度均有重要影响^[21]. pH 值较低, 絮凝剂中 Fe^{3+} 水解程度较低, 电中和作用较弱, 絮体难以形成; 同时, 酸性环境下溶液中存在大量 H^+ , 抑制 PFSS 中多核羟基阳离子配合物等以 OH^- 作为架桥形成多核正电配离子的过程, 影响絮凝效果^[22]. 随着废水 pH 值不断上升, 铁离子电中和作用得以

实现并水解形成大量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 分子链伸展, 架桥作用增强, 絮凝效果较好. pH 值过高, 絮凝剂中铁离子以水解作用为主, 多铁核羟基配合物转化为氢氧化铁溶胶, 导致分子链卷曲, 架桥作用减弱, 使絮凝效果下降^[3].

2.3.3 废水搅拌时间

由图 8 可知, PFSS 对废水浊度去除效果随搅拌时间的延长呈先升后降趋势, 当搅拌时间为 2 min 时去除效果最好, 浊度去除率高达 99.9%, 之后随搅拌时间延长略有下降. 适当的搅拌时间有助于废水中絮凝剂的溶解, 促使其在水中均匀分散, 增加其与粒子间的接触. 搅拌时间过短, 胶体颗粒与絮凝剂不能充分接触, 且絮凝剂分布不均匀, 影响絮凝效果; 搅拌速度过快、时间过长则破坏大颗粒絮团的形成, 使其分解成难于沉淀的小颗粒, 降低絮凝效果. 这与前期报道的过短或过长的搅拌时间均会降低絮凝效果的结果一致^[23].

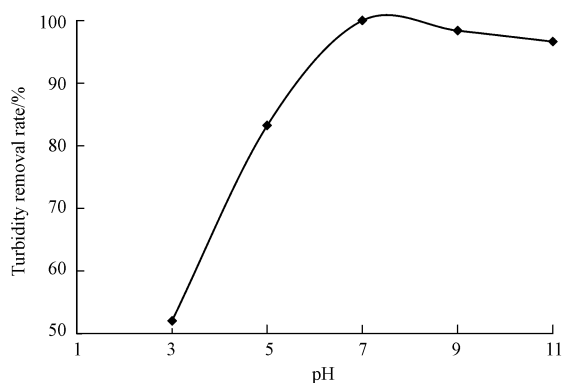


图 7 废水 pH 对絮凝性能的影响

Fig.7 Effect of simulated wastewater pH on flocculation performance

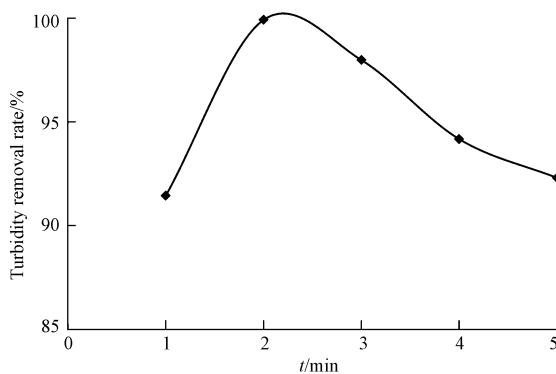


图 8 搅拌时间对絮凝性能的影响

Fig.8 Effect of stirring time on flocculation performance

2.4 优化 PFSS 对钨铋选矿废水及高浊度模拟废水处理效果

分别用质量浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PFSS、PAC 和 PAM 絮凝剂, 在投加量均为 0.10% (体积分数) 时, 在相同条件下处理钨铋选矿废水和高浊度模拟废水, PFSS 对钨铋选矿废水和高浊度模拟废水处理效果均优于 PAC 和 PAM (见表 1). 钨铋选矿废水中, PFSS 对浊度和 COD 去除率分别为 99.9% 和 76.8%, Pb 和 As 的去除率分别高达 98.8% 和 97.2%, Be 未检出; 处理后废水浊度和 COD 分别降至 0.32 NTU 和 $74.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Pb 和 As 质量浓度分别降至 $0.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; PAC 和 PAM 对浊度、COD 及 Pb、As、Be 的去除率均低于 PFSS. 高浊度模拟废水中, PFSS 处理效果明显优于 PAC 和 PAM, 浊度去除率高达 98.5%, 处理后废水浊度降至 10.7 NTU , 而 PAC 和 PAM 投加后沉淀较为缓慢, 泥水界面不清晰, 絮凝效果较差. PFSS 处理上述废水后, 废水水质满足《污水综合排放标准》(GB 8979—1996) 一级标准 ($\text{Pb} \leq 1.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{As} \leq 0.50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Be} \leq 0.005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 浊度 $\leq 157 \text{ NTU}$ ($\text{SS} \leq 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), $\text{COD} \leq 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

表 1 PFSS、PAC、PAM 对钨铋选矿废水和模拟高浊度废水净化效果对比

Table 1 Coagulation efficiency of PFSS, PAC, PAM in wastewater from W and Bi ore dressing process and in high turbidity simulated wastewater

絮凝剂 Flocculants	去除率 Removal rate/%					
	钨铋选矿废水 Wastewater from W and Bi containing multi-metal ore dressing process			模拟高浊度废水 Simulated wastewater of high turbidity containing bentonite		
	Pb	As	Be	浊度 Turbidity	COD	浊度 Turbidity
PFSS	98.8	97.2	—	99.9	76.8	98.5
PAC	83.7	96.6	—	91.3	60.9	83.6
PAM	88.4	93.1	—	93.4	67.6	79.2

—: 未检出. —: not detected.

3 结论 (Conclusion)

(1) 在 $\omega(\text{SiO}_2) = 1.00\%$, $\text{pH} = 3.00$, $n(\text{Fe}) : n(\text{Al}) = 1:1$ 的条件下制得适宜配比聚硅酸硫酸铁絮凝剂。投加 0.10% (体积分数) 的聚硅酸硫酸铁絮凝剂, 钨铋选矿废水浊度和 COD 去除率分别为 99.9% 和 76.8%, Pb、As 去除率分别高达 98.8% 和 97.2%, Be 未检出; 处理后废水浊度和 COD 质量浓度分别为 0.32 NTU 和 $74.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Pb 和 As 质量浓度为分别为 $0.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。高浊度模拟废水浊度去除率达 98.5%, 残余浊度 10.7 NTU, 处理后废水达到《污水综合排放标准》(GB 8979—1996) 一级标准。

(2) 钽铌冶炼废水通过 Fenton 试剂法处理产生铁泥, 将铁泥作为聚硅酸硫酸铁制备铁源, 无需加入外源酸, 能够优化制备得到高絮凝性能的絮凝剂。对废渣进行资源综合利用, 不仅减少固体废物量, 而且降低絮凝剂的生产成本。

参考文献 (References)

- [1] 高宝玉, 宋永会, 岳钦艳. 聚硅酸硫酸铁絮凝剂的性能研究[J]. 环境科学, 1997, 18(2): 48-50.
GAO B Y, SONG Y H, YUE Q Y. Study on the property of coagulant polymeric ferric silicate-sulfate(PFSS)[J]. Environmental Science, 1997, 18(2): 48-50 (in Chinese).
- [2] 王未肖, 高磊红, 李辉, 等. 聚硅硫酸铁的制备及性能研究[J]. 水处理技术, 2003, 29(6): 357-359.
WAGN W Y, GAO L H, LI H, et al. Preparation and properties of poly-silicon ferric sulfate[J]. Technology of Water Treatment, 2003, 29(6): 357-359 (in Chinese).
- [3] 罗道成, 刘俊峰. 用铁矿石制备聚硅酸硫酸铁絮凝剂及其应用研究[J]. 中国矿业, 2010, 19(9): 85-88.
LUO D C, LIU J F. Preparation of coagulative agent-polyferric silicate sulfate using iron stone as material and its application[J]. China Mining Magazine, 2010, 19(9): 85-88 (in Chinese).
- [4] GAO B Y, YUE Q Y, ZHAO H Z, et al. Properties of polyferric-silicate-sulfate(PFSS) coagulant[J]. Journal of Environmental Sciences, 2000, 12(2): 232-235.
- [5] 席美云, 郭楠. 聚硅酸硫酸铁絮凝剂的制备及应用[J]. 环境科学与技术, 2000, 23(3): 12-14.
XI M Y, GUO N. Preparation and application for polyferric silicate sulfate flocculant[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 23(3): 12-14 (in Chinese).
- [6] 韩建设, 赵明智, 王才明, 等. 钽铌湿法冶炼的“三废”综合治理工艺探讨[J]. 稀有金属与硬质合金, 2006, 34(4): 40-44.
HAN J S, ZHAO M Z, WANG C M, et al. Research on the “Three Waste” disposal technology for Ta & Nb hydrometallurgy[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2006, 34(4): 40-44 (in Chinese).
- [7] 黄江波. 钽铌钨锡多金属矿分离加工废水处理工艺研究[J]. 矿产与地质, 2013, 27(4): 347-352.
HUANG J B. Treatment process of wastewater form Ta-Nb-W-Sn polymetallic ore separation processing[J]. Mineral Resources and Geology, 2013, 27(4): 347-352 (in Chinese).
- [8] 朱义年, 许立巍, 张学洪, 等. 钽铌冶炼厂酸性含氟废水处理试验研究[J]. 稀有金属, 2005, 29(3): 325-327.
ZHU Y N, XU L W, ZHAGN X H, et al. Treatment of acidic fluoride-containing wastewater in Tantalum and Niobium refinery[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2005, 29(3): 325-327 (in Chinese).
- [9] 姚卫东, 曹七林, 伍尊中. 钽铌湿法冶炼含氟废水的综合利用及其治理[J]. 材料研究与应用, 2011, 5(1): 71-73.
YAO W D, CAO Q L, WU Z Z. Comprehensive utilization and treatment of fluorine-containing wastewater arising from tantalum and niobium wet smelting[J]. Materials Research and Application, 2011, 5(1): 71-73 (in Chinese).
- [10] 陈忠林, 朱洪平, 邹洪波, 等. Fenton 试剂处理水中有机物的特性及其应用[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2005, 22(2): 204-207, 212.
CHEN Z L, ZHU H P, ZOU H B, et al. Characteristic and application of Fenton's reagent in the removal of organic pollutants in water[J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2005, 22(2): 204-207, 212 (in Chinese).
- [11] 丁绍兰, 汪晶, 杜虎. 铁炭微电解法、Fenton 氧化法处理印染废水的效果比较[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2013, 41(1): 97-102.
DING S L, WANG J, DU H. Comparison of iron-carbon microelectrolysis and Fenton oxidation on treatment of dyeing wastewater[J]. Journal of Northwest A & F University(Nat. Sci. Ed.), 2013, 41(1): 97-102 (in Chinese).
- [12] SUN T, SUN C H, ZHU G L, et al. Preparation and coagulation performance of poly-ferric-aluminum-silicate-sulfate from fly ash[J]. Desalination, 2011, 268(1-3): 270-275.
- [13] ZOU J, ZHU H, WANG F H, et al. Preparation of a new inorganic-organic composite flocculant used in solid-liquid separation for waste

- drilling fluid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(1): 350-356.
- [14] 郭朝晖, 袁珊珊, 肖细元, 等. 聚硅酸硫酸铝铁复配及在钨铋选矿废水中的应用[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(2): 461-468.
GUO Z H, YUAN S S, XIAO X Y, et al. Combination of polysilicate-aluminum-ferric-sulfate and application to W and Bi dressing wastewater treatment[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2013, 44(2): 461-468 (in Chinese).
- [15] 付英, 于水利. 固体聚硅硫酸铁絮凝剂的表面形貌及混凝效能[J]. *环境化学*, 2006, 25(4): 471-476.
FU Y, YU S L. Exterior shapes and coagulation performance of solid poly-ferric-silicic sulfate[J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(4): 471-476 (in Chinese).
- [16] 刘蕤, 卢文贯, 何秋星. 聚硅硫酸铁的制备及性能研究[J]. *化学工程师*, 2008, 22(8): 7-9,32.
LIU R, LU W G, HE Q X. Study on the synthesis and properties of the polysilicon ferric sulfate[J]. *Chemical Engineer*, 2008, 22(8): 7-9,32 (in Chinese).
- [17] CAO B C, GAO B Y, XU C H, et al. Effects of pH on coagulation behavior and floc properties in Yellow River water treatment using ferric based coagulants[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(14): 1382-1387.
- [18] 王中华, 卞小琴, 郭梅. 聚硅酸铝铁的合成及絮凝性能研究[J]. *工业安全与环保*, 2009, 35(5): 11-12.
WANG Z H, BIAN X Q, GUO M. Study on the synthesis and flocculation performance of polysilicate aluminum ferric[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2009, 35(5): 11-12 (in Chinese).
- [19] 时文中, 李灵芝, 余国忠. 聚合硅酸铝铁的带电特征及 X 衍射分析[J]. *重庆环境科学*, 2003, 25(8): 7-9,59.
SHI W Z, LI L Z, YU G Z. Charge characteristics of polysilicate aluminum ferric and its analysis with X-Ray diffraction[J]. *Chongqing Environmental Sciences*, 2003, 25(8): 7-9,59 (in Chinese).
- [20] 方月梅, 张丽莉, 郭建林, 等. 新型絮凝剂含硼聚硅铝铁的制备和性能研究[J]. *环境工程学报*, 2008, 2(12): 1667-1671.
FANG Y M, ZHANG L L, GUO J L, et al. Study on preparation and properties of flocculant-polysilicate-aluminum-ferric containing boron[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2008, 2(12): 1667-1671 (in Chinese).
- [21] HEMPOONSERT J, TANSEL B, LAHA S. Effect of temperature and pH on droplet aggregation and phase separation characteristics of flocs formed in oil-water emulsions after coagulation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 353(1): 37-42.
- [22] 张开仕, 曾凤春. 聚合硫酸铁铝的制备及混凝效果研究[J]. *无机盐工业*, 2005, 37(10): 44-46,55.
ZHANG K S, ZENG F C. Studies on the preparation and coagulation efficiency of poly-ferric aluminum sulfate[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2005, 37(10): 44-46,55 (in Chinese).
- [23] 李爱阳, 唐有根, 蔡玲. PFSS 絮凝-膜分离法处理炼油废水[J]. *化学研究与应用*, 2008, 20(9): 1224-1227.
LI A Y, TANG Y G, CAI L. Study on oil-refining wastewater treatment by PFSS flocculation-membrane separation[J]. *Chemical Research and Application*, 2008, 20(9): 1224-1227 (in Chinese).