

硫铁矿烧渣制备聚合氯化硫酸铁铝及其表征

詹咏¹, 疏醒¹, 杨蓉¹, 沈丹妮², 张焕焕¹, 董滨³

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 上海纺织建筑设计研究院, 上海 200060;

3. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 硫铁矿烧渣是生产硫酸的固体废弃物, 利用硫铁矿烧渣制备高效絮凝剂是其综合利用的重要途径, 既能消除烧渣的危害, 又能实现资源化. 利用硫铁矿烧渣制备高分子无机复合絮凝剂聚合氯化硫酸铁铝(PAFSC), 先采用混酸(盐酸和硫酸)酸浸硫铁矿烧渣, 再将所得酸浸液经水解聚合作用合成 PAFSC. 通过使用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、傅里叶红外光谱仪探究 PAFSC 的形态和结构, 以化学需氧量(COD)和浊度去除率来评价其絮凝性能. PAFSC 在投加量为 45 mg/L 时, COD 和浊度去除率分别能达到 82.4% 和 99%. 与聚合硫酸铁(PFS)对比, 合成的 PAFSC 有更好的絮凝性能.

关键词: 硫铁矿烧渣; 聚合氯化硫酸铁铝; 絮凝性能

中图分类号: X 751

文献标志码: A

Preparation of Polymeric Aluminum Ferric Sulfate Chloride from Pyrite Cinders and Its Characterization

ZHAN Yong¹, SHU Xing¹, YANG Rong¹, SHEN Danni², ZHANG Huanhuan¹, DONG Bing³

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Institute of Shanghai for Textile and Architectural Design, Shanghai 200060, China;

3. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Pyrite cinders are the solid waste in the production of sulfuric acid. Using pyrite cinders to prepare high efficient flocculants is an important way because of its comprehensive utilization, which can eliminate the hazards of cinders and realize the resource generation. Polymeric aluminum ferric sulfate chloride (PAFSC) as a novel inorganic composite coagulant, was prepared by using pyrite cinders. A mixed acid (hydrochloric acid and sulfuric acid) was used to acidulate leach pyrite cinders, and then the pickle liquor was manufactured to synthesize PAFSC via hydrolization and polymerization. The results of an experimental study, using PAFSC as a composite coagulation reagent to treat wastewater, were presented. The structure and morphology of PAFSC were investigated by using some conventional methods, and were characterized by means of scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR). The evaluation of treatment efficiency of the coagulation-flocculation performance was brought about by measuring the reduction of turbidity and chemical oxygen demand

收稿日期: 2016-06-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51279108); 上海市科委基础研究重大项目(13DJ1400105); 上海市大学生创新创业训练计划(SH2016103)

第一作者: 詹咏(1971-), 女, 副教授. 研究方向: 水污染控制工程. E-mail: jannet6@163.com

(COD). In addition, the parameters affecting coagulation-flocculation performance, such as the coagulant dosage and wastewater initial pH, were also examined. PAFSC shows a superior coagulation-flocculation performance with the maximum COD removal efficiency of 82.4% and the residual turbidity efficiency of 99% at the coagulant dosage of 45 mg/L. Compared with polymeric ferric sulfate (PFS), the synthesized PAFSC has better coagulation-flocculation performance.

Keywords: *pyrite cinder; polymeric aluminum ferric sulfate chloride; coagulation-flocculation performance*

硫铁矿烧渣是一种对环境危害较大的固体废弃物,但其中含有大量的铁系资源可以加以利用,以减轻污染,同时实现资源化.硫铁矿烧渣又称烧渣,是利用硫铁矿焙烧生产硫酸所产生的废渣,通常为红棕色,其主要成分为铁氧化物、金属的硫酸盐、硅酸盐和其他氧化物^[1-2].我国主要利用硫铁矿制硫酸,占生产硫酸的80%左右,产生了数以千万吨硫铁矿烧渣.而硫铁矿烧渣常常采用堆填的方式进行处置,不仅占用土地,造成资源的浪费,同时不断污染周边的土壤、水体及大气,威胁人类的机体健康和生态环境^[3].因此,硫铁矿烧渣的资源化对生态环境、社会经济以及资源的二次利用产生明显的效益.传统的硫铁矿烧渣资源回收利用通常用于制砖的原料、回收贵金属、铁系颜料产品的制备、磁选铁精矿等^[4-9].但是,对于硫铁矿巨大的产量而言,上述处置途径难以满足要求.

目前,在城市污水与工业废水处理方面,混凝沉淀始终是水处理工艺流程中重要的技术环节,国内外的冶炼、造纸、制药、服装、油田和市政等多种行业的废水处理中,采用混凝沉淀法的约占55%~75%^[10].絮凝剂的性能是混凝沉淀法的技术支撑,因此研制和开发具有较高经济性且性能高效稳定的水处理絮凝剂一直是水处理领域的热门研究方向之一.因此,利用硫铁矿含有大量的铁氧化物制备高效絮凝剂在硫铁矿烧渣综合利用中具有广阔的发展前景.近几十年来,絮凝剂的应用与发展极其迅速,种类多种多样.絮凝剂按化学成分可以分为无机絮凝剂、有机絮凝剂、微生物絮凝剂和复合絮凝剂4大类^[11].目前,复合絮凝剂相较于传统无机絮凝剂具有卓越的性能和较低的成本,因此得到了广泛的研究,并大量应用于污水处理系统中.复合絮凝剂主要通过向无机絮凝剂中添加新的成分来获得更好的混凝絮凝效果.在复合高分子絮凝剂中,聚合氯化硫酸铁铝(PAFSC)是一种新型的无机复合絮凝剂,兼具聚铝和聚铁的特点,克服了铝盐沉降速度慢、残留铝

浓度高和铁盐出水色度较高的缺点;同时,PAFSC具有性能稳定、形成絮体大、沉降速度快、应用范围广、投药量少以及混凝效果好等优点^[12-13].因而,近年来PAFSC成为国内外水处理领域内无机高分子絮凝剂研究开发的热点.本文探讨以硫铁矿烧渣为原料制备聚合氯化硫酸铁铝的技术,并对制备的絮凝剂产品进行形态结构的表征以及絮凝性能评价,以期对硫铁矿烧渣的资源化制备复合絮凝剂提供技术支撑.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

实验药剂均为分析纯,包括HCl, H₂SO₄, Al₂O₃, NaClO₃等, PFS为市场上售卖的聚合硫酸铁.

主要仪器与设备:三口烧瓶、温度计、搅拌装置、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)、X射线衍射仪(XRD)、离心机、化学需氧量(COD)消解器、pH计、浊度仪、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)等.

1.2 原料成分分析

原料取自于安徽某硫酸厂的硫铁矿烧渣,在105℃的烘箱干燥2 h,经球磨机研磨后过75 μm孔径筛分,放入恒温干燥器中装袋备用.硫铁矿烧渣进行消解,并对酸溶液稀释后,采用ICP-OES测定样品中多种元素含量.

1.3 PAFSC的合成

将一定量硫铁矿烧渣置于三口烧瓶中,三端分别接温度计、搅拌装置和冷凝管.硫铁矿烧渣经高温焙烧后,表面有一层致密的氧化膜,采用盐酸和硫酸混酸酸溶^[14].加入质量分数为20%的HCl和H₂SO₄,硫铁矿烧渣与混酸酸溶的固液比为1:2.5,水浴加热90℃,搅拌速度为180 r/min,反应3 h,烧渣中铁的浸出率达85.3%.完全反应后将反应物转入离心管中以10 000 r/min离心3 min.分离得到聚合反应准备液,

聚合反应准备液进行水解聚合合成 PAFSC. 使水解聚合反应得以顺利进行的关键之处在于控制适宜的 pH 和铁浓度. 适宜的 pH (质量分数为 1% 的水溶液 pH 为 2~3) 可以使铝铁不断进行水解反应而不生成沉淀, 铁浓度的限定 (Fe 质量分数大于等于 12%) 是为了得到合格的絮凝剂产品和较好的絮凝性能. 本实验硫铁矿烧渣经混酸酸溶, 不需调节 pH, 同时保证了较高的铁利用率. 酸溶所得酸浸液 Fe 质量分数为 14.56%, 质量分数为 1% 的水溶液 pH 为 2.16 (GB14591—2006, 聚合硫酸铁, Fe 质量分数大于等于 11%, 质量分数为 1% 的水溶液 pH 为 2~3). 液体加入三口烧瓶中, 加入一定量的 Al_2O_3 (控制 Al 与 Fe 物质的量比为 1:8), 温度为 70 °C, 转速为 180 r/min, 加入一定量氯酸钠作氧化剂 (根据测定的 Fe^{2+} 物质的量的 110% 投加), 水解聚合 6 h. 反应完全后, 冷却至室温, 熟化 10 h, 得红棕色液体. 产品盐基度检测为 11.3, Fe^{2+} 含

量测定质量分数为 0.02% (GB14591—2006, 聚合硫酸铁, 盐基度 8~16, Fe^{2+} 质量分数小于等于 0.1%), 置于烘箱以 105 °C 烘干, 研磨成粉, 备用. PAFSC 的合成技术路线如图 1 所示.

1.4 形态和结构

a. SEM 观察.

使用 SEM 测定的显微镜照片对所制备的 PAFSC 的形态进行表征分析.

b. XRD 分析.

使用 D/max-3c XRD 表征所制备的 PAFSC 中可能的晶体相, Cu 靶辐射, 扫描范围为 10°~80°, 扫描速度为 4(°)/min.

c. FTIR 测定.

使用 Nicolet 5700 智能 FTIR 测定所制备的 PAFSC 官能团, 使用 KBr 作空白样, 扫描次数 32 次, 测定波长范围 4 000~500 cm^{-1} .

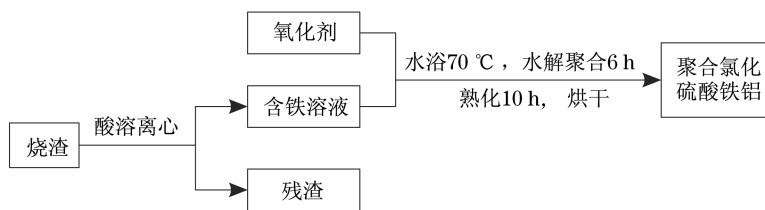


图1 PAFSC的合成路线

Fig.1 Synthetic routes of PAFSC

1.5 絮凝实验

絮凝实验所用污水水样为生活污水. 絮凝实验通过改变絮凝剂投加量 (以 Fe 记) 测定 COD 去除率和浊度去除率, 借此评价絮凝剂性能. COD 的测定方法为重铬酸钾法, 浊度去除率使用哈希 2100Q 浊度仪测定. 生活污水取自曲阳污水厂, 测定 COD 为 270~330 mg/L, 浊度为 90~110 NTU, pH 为 7.4~8.3. 絮凝性能实验使用深圳中润 2R4-6 六联搅拌器, 先快速搅拌 2 min, 转速 150 r/min, 再慢速搅拌 10 min, 转速 50 r/min, 静置 20 min, 取液面 4 cm 以下的上清液, 测定浊度以及 COD.

2 结果与讨论

2.1 原料成分分析

将硫铁矿烧渣和酸溶后的残渣进行消解, 并对酸溶液稀释后, 采用 ICP-OES 测定样品中多种元素含量. 硫铁矿主要成分如表 1 所示, 表中数值为 5 次测定的平均值.

由表 1 可知, 硫铁矿烧渣中含有大量铁以及少

量铝、钙、镁等金属元素. 烧渣中存在的大量铁系氧化物和铝的氧化物可用于制备复合铝铁絮凝剂.

表 1 硫铁矿主要成分

Tab.1 Main compositions of pyrite cinders

元素	Fe	Si	Ca	Al	Mg	Zn	Na
质量分数/%	50.38	6.3	1.58	2.27	0.76	0.66	0.47

2.2 形态和结构

a. FTIR 测定.

采用 FTIR 对所制备的 PAFSC 与传统的 PFS 进行对比, 在波长范围为 4 000~500 cm^{-1} 内对 PFS 和 PAFSC 进行 FTIR 测定, 结果如图 2 所示. PAFSC 和 PFS 在波长 3 200~3 650 cm^{-1} 之间有较多的吸收峰 (PFS 为 3 613.53, 3 525.29, 3 613.53 cm^{-1} 和 PAFSC 为 3 327.87, 3 522.69, 3 604.38 cm^{-1}), 这是由羟基的伸缩振动引起的. 1 600~1 700 cm^{-1} (PFS 为 1 655.68 cm^{-1} 和 PAFSC 为 1 653.61 cm^{-1}) 的吸收峰由水分子中羟基的弯曲振动产生. PAFSC 在 974.77 cm^{-1} 处存在吸收峰, 可能由 Al—O—Al 或 Fe—O—Fe 的伸缩振动引起, 说明 PAFSC 中有 Al—

O—Al 或 Fe—O—Fe 化学键. 此外,在 $2\,362.14\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可能是 Al—O—Al 的振动,这只存在于 PAFSC 中. PAFSC 和 PFS 在 550 cm^{-1} (PFS 为 559.54 cm^{-1} 和 PAFSC 为 552.42 cm^{-1}) 处,是 Al—OH 和 Fe—OH 的弯曲振动. 从 FTIR 特征来看,与传统的 PFS 相比,采用硫铁矿烧渣所制备的 PAFSC 具有更多的 Al—O—Al 或 Fe—O—Fe 化学键,使其可能具备更好的絮凝性能^[15-16].

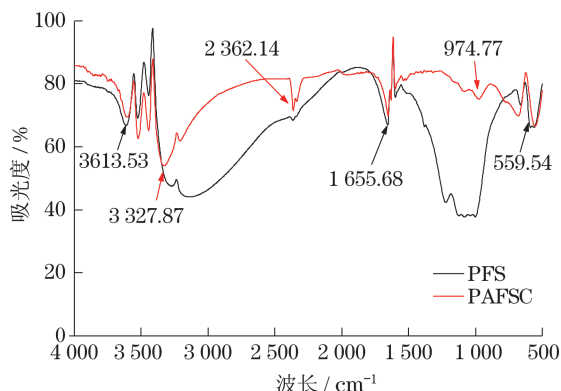
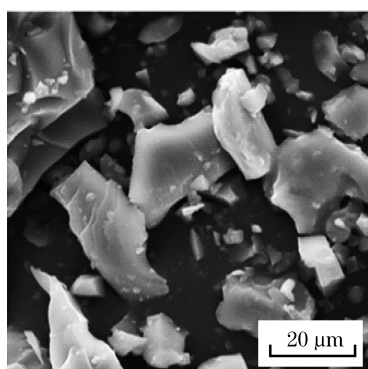
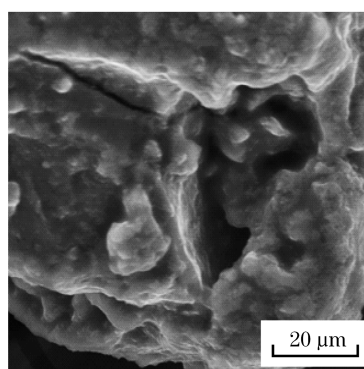


图2 PAFSC和PFS的FTIR图

Fig.2 FTIR spectra of PAFSC and PFS



(a) PAFSC



(b) PFS

图3 PAFSC和PFS的SEM图

Fig.3 SEM photographs of PAFSC and PFS

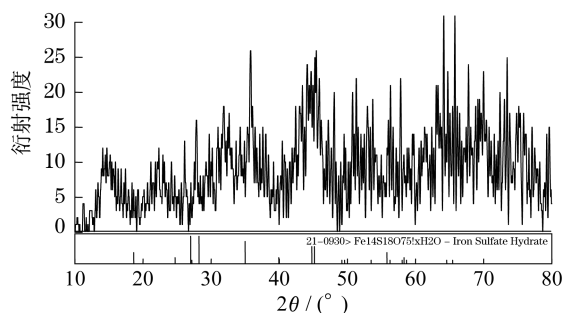


图4 PFS的XRD图谱

Fig.4 XRD pattern of PFS

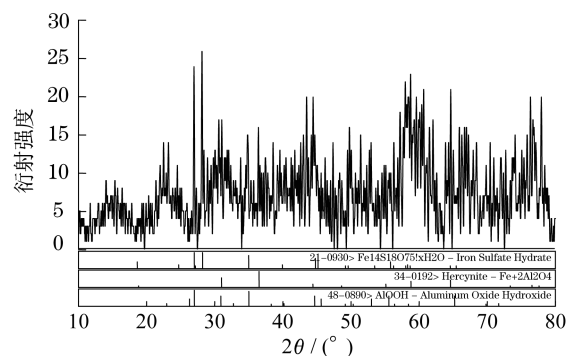


图5 PAFSC的XRD图谱

Fig.5 XRD pattern of PAFSC

b. SEM和XRD.

FTIR图表明了PAFSC中可能存在的化学键, PAFSC的形态和结构的探究由SEM和XRD进行进一步的表征. 用SEM对PAFSC和PFS进行表面形态分析, 结果如图3所示. 由图可知, PAFSC和PFS均呈现为不均匀的颗粒结构. PAFSC同PFS相比而言, 可能是 Al^{3+} 和 Cl^- 的加入, PAFSC呈现出较为独特的相互交联的空间结构, 有较多的分支, 这有利于提高吸附架桥的能力. 在处理废水时, 可以通过网捕和吸附作用将废水中胶体和悬浮物颗粒卷扫下来, 形成絮状沉淀^[17-18].

用XRD测定PFS和PAFSC的晶体结构, 分别如图4和图5所示. 由图4和图5可知, 存在晶体峰叠加在较多非晶态的漫射峰上, 这表明PAFSC与PFS均轻微的结晶化. 同时, PAFSC的峰与标准峰相比均有一定的偏移, 这是由于晶格的收缩或膨胀引起的. XRD图谱表明PFS和PAFSC中均含有硫酸铁盐, 同时, 由于 Al^{3+} 的引入, 合成的PAFSC并未显著改变结构, 但生成了像铁铝尖晶石和羟基氧化铝(图5)等新的物相.

2.3 絮凝性能

经 SEM, XRD 和 FTIR 等方法表征, 探究了 PAFSC 的结构和形态, PAFSC 主要是羟基与铝铁桥连的聚合铁铝混合物. 进一步探究 PAFSC 的絮凝性能, 采用 PAFSC 和 PFS 处理生活废水, 在不同投加剂量以及不同 pH 条件下, 测定其 COD 及浊度的去除率, 对 PAFSC 的絮凝性能进行评价. 不同的 PAFSC 投加量对 COD 以及浊度的去除率如图 6 所示. 其中, 随着 PAFSC 和 PFS 投加量不断变大, 剩余浊度先由大变小再变大. PAFSC 的投加量由 15 mg/L 至 45 mg/L, COD 的去除率和剩余浊度分别不断增大和减小. 投加量达到 45 mg/L 时, 继续投加絮凝剂, 絮凝性能有所下降, 这有可能是由絮凝剂电中和作用和吸附架桥两种机制引起的^[18]. 由于水体中带有大量负电荷, 胶体颗粒由于电荷的同性相斥而趋向形成一个分散稳定的体系, 加入带有大量阳离子的 PAFSC 絮凝剂后, 胶体表面的负电荷逐渐被中和而导致胶体颗粒脱稳, 从而不断凝聚絮凝和沉淀^[19]. 但随着加入的絮凝剂过量后, 由于絮凝剂本身的特性, 形成的絮体表面重新带电而出现了再稳定现象. 而絮凝过程中的吸附架桥作用, 投加量较低时, 絮凝剂难以形成足够多的架桥连接各个胶体颗粒. 但投加过量时, 缺少足够多未被吸附的颗粒不断连接在长链状的桥上, 同时颗粒变得更不稳定. 综上所述, 最佳絮凝反应存在一个最适宜的絮凝剂投加量. 絮凝实验结果表明, PAFSC 相比 PFS 有着更优异的絮凝性能, 在投加量为 45 mg/L 时, COD 去除率为 82.4%, 剩余浊度为 1 NTU (浊度去除率达 99%). 这可能是 PAFSC 相比于 PFS, 由于铝的添加使得铁盐和铝盐不断水解互相交联、共聚, 从而形成具有多核、更长、更稳定的高分子聚合长链提升吸附架桥能力^[20]; 同时, 由于氯离子的引入, 使铝铁共聚物的分子量和稳定性得到一定的提升, 也使多核共聚物的电荷量有所提高而促进了电中和作用.

在使用絮凝剂处理废水的絮凝过程中, 污水的 pH 对絮凝效果影响较大. 测定 pH 在 5~10 的范围内, 投加相同剂量的 PAFSC 和 PFS, 测定其 COD 的去除率及剩余浊度, 结果如图 7 所示. 由图 7 可知, pH 在 5~8 时, PAFSC 和 PFS 处理废水时 COD 去除率不断增大. 这主要是因为, 在较低的 pH 条件下, 溶液中阳离子过多抑制絮凝剂的水解. 但随着 pH 的增大, 溶液中的羟基与絮凝剂会进一步反应, 使得絮凝剂中未反应或未完全反应的铝铁进一步聚合, 从而增强其吸附架桥的能力^[20]. 同时, 胶体的表面

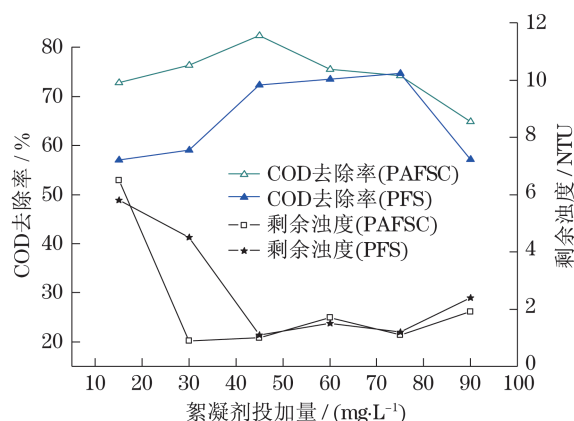


图6 絮凝剂投加量对 COD 去除率和剩余浊度的影响

Fig.6 Effect of coagulant dosage on the COD removal and residual turbidity

电荷因电中和作用电荷量不断降低, 促使悬浮物脱稳不断絮凝^[21]. 然而, 在更高的碱性环境中, 絮凝剂会受到水中过多的 OH^- 与本身所带正电荷的电中和作用的影响, 导致所带电荷量减小, 抑制絮凝过程中的电中和作用^[22]. 此外, PAFSC 在较宽的 pH 范围内处理效果均高于 PFS, 且在 pH 较小时, COD 去除明显优于 PFS. PAFSC 相对于 PFS, 当 pH 在 7~9 时, 能达到较佳的处理效果, 应用范围更广, 絮凝性能也更加稳定, PAFSC 和 PFS 对浊度的去除随着 pH 的增大先急剧减小后逐渐稳定. 但 PAFSC 与 PFS 对比, PAFSC 在 pH 较低的废水中有较好的浊度去除效果.

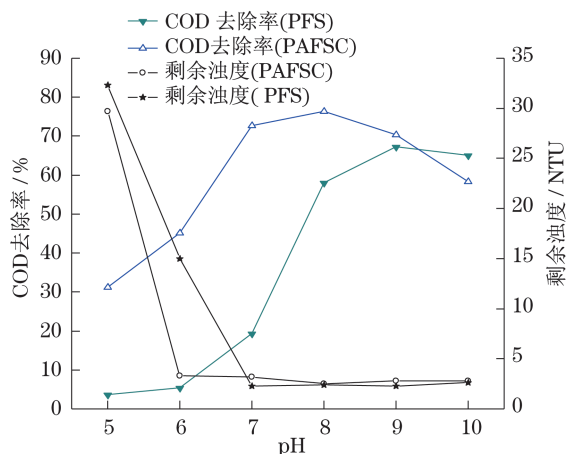


图7 pH 对 COD 去除率和剩余浊度的影响

Fig.7 Effect of pH on the COD removal and residual turbidity

3 结 论

a. 硫铁矿烧渣主要成分为铁铝的氧化物和二

氧化硅,以硫铁矿烧渣为主原料,利用硫酸和盐酸的混酸酸溶可制备出新型高效无机复合絮凝剂——聚合氯化硫酸铁铝。

b. 经 SEM, XRD, FTIR 分析,合成的 PAFSC 中含有较多的 H—OH , Fe—OH , Al—OH , SO_4^{2-} 等化学键,是多核羟基铁铝络合物, Al^{3+} 和 Cl^- 的引入使其电中和及吸附架桥的能力更强。

c. PAFSC 在投加量为 45 mg/L 时, COD 和浊度去除率分别能达到 82.4% 和 99%。相比 PFS, 合成的 PAFSC 具有更加高效稳定的絮凝性能。复合絮凝剂的性能相较传统絮凝剂更好, 利用硫铁矿烧渣的研究可致力于引入较高价态的阴离子来合成新型复合絮凝剂。

参考文献:

- [1] 陈吉春, 李旭, 张仲伟. 利用硫铁矿烧渣制硫酸钾的工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2005(5): 42-46.
- [2] 占寿祥, 郑雅杰. 硫铁矿烧渣酸浸反应动力学研究[J]. 化学工程, 2006, 34(11): 36-39.
- [3] 任海兵. 对我国硫铁矿资源开发及利用的思考[J]. 中国矿业, 2010, 19(3): 36-39.
- [4] 江元汝, 张忠奎, 黄永萱, 等. 硫铁矿烧渣水热-热解法制备纳米 Fe_3O_4 [J]. 化工进展, 2013, 32(5): 1097-1101.
- [5] 李雁, 徐明仙, 林春绵. 硫铁矿废水制备铁黑颜料的工艺[J]. 化工进展, 2010, 29(1): 168-172.
- [6] 马杰, 季婷婷, 贾奎法, 等. 水热-热分解法合成系列 MCo_2O_4 自组装纳米材料[J]. 上海理工大学学报, 2015, 37(6): 520-526.
- [7] ZHENG Y J, LIU Z C. Preparation of monodispersed micaceous iron oxide pigment from pyrite cinders[J]. Powder Technology, 2011, 207(1/2/3): 335-342.
- [8] ALP I, DEVECI H, YAZICI E Y, et al. Potential use of pyrite cinders as raw material in cement production: results of industrial scale trial operations[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1): 144-149.
- [9] HE B B, TIAN X K, SUN Y, et al. Recovery of iron oxide concentrate from high-sulfur and low-grade pyrite cinder using an innovative beneficiating process[J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(2): 241-246.
- [10] 尚慧娟, 王娟, 范迪. 焦化废水处理实验研究[J]. 青岛理工大学学报, 2013, 34(5): 71-75.
- [11] 郑旭华, 郑璐. 钻井废水的无害化处理研究[J]. 当代化工, 2013, 42(10): 1456-1460.
- [12] 甘莉, 甘光奉. 铝铁复合混凝剂的研究新进展[J]. 工业用水与废水, 2003, 34(1): 63-65.
- [13] 李风亭. 我国混凝剂聚合硫酸铁的技术发展现状[J]. 工业水处理, 2002, 22(1): 5-8.
- [14] 左大学, 王仁宗. 硫铁矿烧渣双酸酸解工艺研究[J]. 磷肥与复肥, 2012, 27(2): 10-12.
- [15] ZENG Y B, PARK J. Characterization and coagulation performance of a novel inorganic polymer coagulant-poly-zinc-silicate-sulfate[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 334(1/2/3): 147-154.
- [16] FU Y, YU S L, YU Y Z, et al. Reaction mode between Si and Fe and evaluation of optimal species in poly-silicic-ferric coagulant[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(6): 678-688.
- [17] 孙剑辉, 夏四清, 孙瑞霞. 絮凝剂 PFCS 的制备及其性能研究[J]. 环境科学, 1996, 17(4): 59-61.
- [18] 王雪娇, 衣守志. 聚硅酸氯化铝镁的制备及絮凝性能[J]. 化工环保, 2013, 33(2): 171-174.
- [19] 汤鸿霄. 羟基聚合氯化铝的絮凝形态学[J]. 环境科学学报, 1998, 18(1): 1-10.
- [20] 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(1/2/3): 270-275.
- [21] 姜凌, 董亚妮, 田萍. 用硫铁矿烧渣制取聚合硫酸铁的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(8): 148-151.
- [22] 王万林. 我国复合型无机高分子絮凝剂的研究及应用进展[J]. 工业水处理, 2008, 28(4): 1-5.

(编辑: 丁红艺)