

铁泥海绵铁的制备及其在 DSD 酸氧化
废水处理中的应用

孙春宝¹⁾ 周北海¹⁾ 段旭琴¹⁾ 邢 奕¹⁾ 窦源东²⁾

1) 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083 2) 山东省科学院能源所山东天力干燥设备有限公司, 济南 250014

摘 要 利用 DSD 酸生产过程产生的铁泥, 研制出既能用作常规冶金原料, 又能用于处理 DSD 酸氧化废水的水处理用海绵铁. 研究表明: 在配碳量 27 %、反应温度 1 160 °C、反应时间 16 min 的情况下, 以铁泥为原料制备的常规海绵铁的金属化率可达 90 % 以上; 用于处理 DSD 酸氧化废水的海绵铁适宜配碳量为 29 %, 用制备出的海绵铁处理 DSD 酸氧化废水, 在 pH 值 3~5、反应时间 40 min 时, 出水的 COD_{Cr} 去除率可达 68 %、色度的去除率达 90 %、可生化性指标 BOD/ COD 提高到 0. 425. 海绵铁中所含 C、Fe₃C 和其他一些杂质元素, 这些元素能与铁在水中形成无数微小原电池产生大量 [H], [OH] 和 [Fe²⁺], 从而氧化还原废水中的有机物, 达到污染物降解和提高废水可生化性的目的. 海绵铁的微孔结构非常发达, 使其具有比表面积大、活性高的特点, 是一种替代常规铁屑的理想材料.

关键词 铁泥; 海绵铁; 铁碳床; DSD 酸; DSD 酸氧化废水

分类号 X 703; TF 591

化工生产中常用铁-水还原体系将硝基苯类化合物经还原生成苯胺类化合物, 铁屑作为还原剂被氧化成为 Fe₃O₄ 或 Fe₂O₃, 这些铁氧化物与有机残渣一起沉积下来最终形成化工废渣——铁泥. DSD 酸是一种重要的化工原料. 目前, 绝大多数 DSD 酸生产企业均采用铁粉还原 4, 4'-二氨基二苯乙烯-2, 2'-二磺酸的工艺生产 DSD 酸. 该工艺的最大缺点是“三废”排放量大又极难治理, 在 DSD 酸生产过程中大约有 90 % 的无机原料和 10 % 的有机原料转移到废水中, 每生产 1 t DSD 酸要产生 DSD 酸氧化废水 40 t、铁泥 0. 2 t. 因此, 美国、西欧发达国家纷纷停产, 把生产工厂转移到中国、印度等发展中国家, DSD 酸废渣、废水的排放给当地的生态环境造成了严重污染^[1-5].

铁碳床微电解法处理高浓有机废水是利用铁屑中的铁为阳极, 碳或其他导电惰性物质为阴极, 以污水为电解质溶液, 通过无数原电池微电解产生的原生态活性氧和羟基自由基将有机大分子分解. 铁碳床微电解常用的铁屑为机械加工行业的副产品, 受加工零件材质的限制, 不能满足废水处理过程对铁屑成分的要求^[6-8].

海绵铁又称直接还原铁 (DRI), 是由铁氧化物 (铁精矿、铁泥、氧化铁鳞等) 在高温条件下还原焙烧, 不经熔融而直接以固态还原出的金属铁^[9-10]. 与常规的铁屑相比, 海绵铁具有比表面积大、活性高的特点, 有较强的电化学氧化还原性, 是一种备受关注的新型水处理材料^[11-14].

用 DSD 酸生产企业产生的铁泥为原料制备海绵铁, 并将其用于 DSD 酸氧化废水的处理, 既可解决铁泥废料的资源化问题, 又能治理企业自身排放的 DSD 酸氧化废水, 达到以废治废、清洁生产的目的.

1 实验

铁泥和 DSD 酸氧化废水均由河北衡水东港化工集团有限公司提供. 铁泥的化学成分如表 1 所示, 其粒度分布特性如图 1 所示.

表 1 铁泥的化学组成(质量分数)

Table 1 Chemical composition of iron sludge %

TFe	FeO	MFe *	碳	其他
65. 58	16. 36	1. 16	13. 56	2. 19

注: TFe 为全铁含量, MFe 为金属铁含量.

采用宁夏灵州集团公司生产的不粘结烟煤作为还原剂. 灵州煤具有挥发份高、发热量高、活性高及低硫、低磷、低灰分的特点. 实验用煤的元素分析如表 2 所示.

收稿日期: 2006-11-01 修回日期: 2006-12-12
基金项目: 北京市教育委员会共建项目建设计划资助项目 (No. XK100080432)
作者简介: 孙春宝 (1963 -), 男, 副教授, 博士

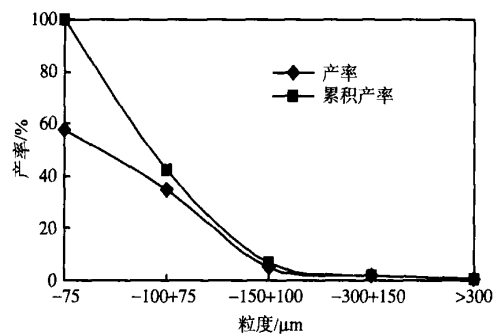


图 1 铁泥的粒度组成

Fig. 1 Particular distribution of iron sludge

表 2 实验用煤的元素分析(质量分数)

Table 2 Element analysis of experimental coal %				
C	H	O	N	S
79.78	3.68	15.46	1.06	0.02

DSD 酸氧化废水的水质分析如表 3 所示. 废水中的污染物主要是带硝基、氨基和磺酸基的苯类有机物,废水的可生化性很差,属于生物极难降解的废水.

表 3 DSD 酸氧化废水水质分析表

Table 3 Water quality of DSD acid oxidation wastewater				
颜色	pH	COD _{Cr} / (mg L ⁻¹)	色度	BOD ₅ / COD _{Cr}
深棕色	3	18 550	14 500	0.03

实验方法:先将铁泥与煤粉按一定比例混合均匀,再加入适量的粘结剂,制成含碳球团,放在 80℃烘箱中烘干待用.把含碳球团放入电阻炉之前要在炉内均匀地铺适量煤粒,保证坩锅内的气氛为弱还原气氛;同时,为了防止海绵铁在出炉冷却时被氧化,出炉时需迅速在其表面撒少许煤粉进行保护.

采用金属化率来评判含碳球团的还原效果:

金属化率 = $\frac{\text{环团中金属铁含量}}{\text{球团中全铁含量}} \times 100\%$ (1)

采用 COD_{Cr}去除率、色度去除率和可生化性指标 BOD/ COD 来评判废水处理效果.

2 铁泥海绵铁的制备

2.1 配碳量对海绵铁金属化率的影响

根据碳还原铁氧化物的反应方程式,铁氧化物中铁元素完全被碳元素还原所需的理论碳量为 26.49%.但实际还原过程中,还原效果与还原剂的活性、铁氧化物的成分有关.在还原温度 1 140℃、还原时间 10 min 的实验条件下,球团配碳量对海绵

铁金属化率的影响规律如图 2 所示.可以看出,含碳球团的适宜配碳量为 27%,含碳球团的配碳量过高、过低,均不能得到较高的金属化率.

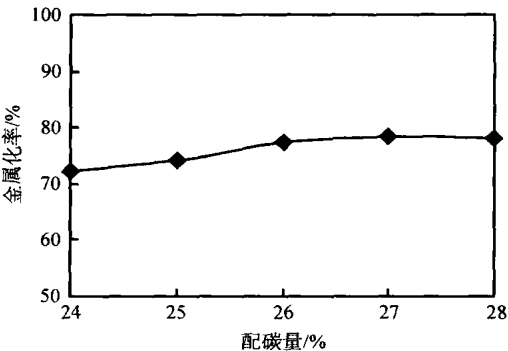


图 2 配碳量对海绵铁金属化率的影响

Fig. 2 Effect of carbon content on the metal transformation rate of sponge iron

2.2 还原温度对含碳球团金属化率的影响

在反应时间 10 min、配碳量 27%的实验条件下,得到的还原温度对海绵铁金属化率的影响规律如图 3 所示.从图 3 可以看出,在 1 000~1 120℃温度范围内,随着温度升高还原速度增大,含碳球团的金属化率随温度的升高而增加,而且增加幅度很大,这是因为温度升高有利于碳的气化反应;在 1 120~1 160℃温度范围内,含碳球团的金属化率已没有太大的变化,这是由于海绵铁内部出现烧结,减缓了内部配碳产生的 CO 的扩散,减缓了金属铁的进一步还原;在还原温度为 1 160℃时,含碳球团的还原速度很快,在 10 min 内,含碳球团的金属化率就可达 79%以上;温度再高,含碳球团的金属化率有缓慢下降的趋势,故最佳还原温度定为 1 160℃.

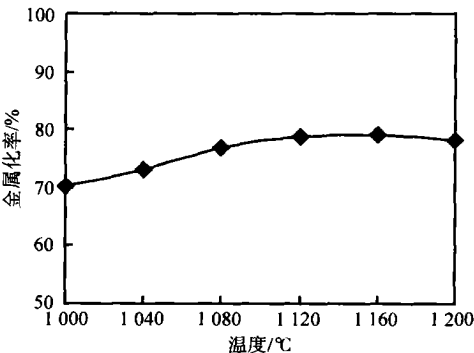


图 3 温度对海绵铁金属化率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the metal transformation rate of sponge iron

含碳球团的还原过程大致分为快速还原期和缓慢还原期两个阶段,温度对含碳球团金属化率的影响主要表现在对快速还原期的促进.随着还原温度

的不断提高,球团还原速度明显加快,表明温度对球团金属化率的影响比其他因素大.

2.3 还原时间对含碳球团金属化率的影响

在还原温度 1 160 °C、配碳量 27 % 的实验条件下,还原时间对海绵铁金属化率的影响规律如图 4 所示.

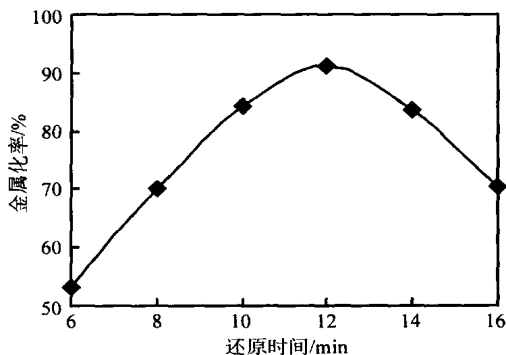


图 4 还原时间对海绵铁金属化率的影响

Fig. 4 Effect of reduction time on the metal transformation rate of sponge iron

由图 4 可以看出,在 6~10 min 时间范围内,海绵铁的金属化率随还原时间的增长而增大,还原到 12 min 时海绵铁的金属化率最高可达 91.2 %,这种海绵铁可以用于电炉炼钢或作为其他冶金原料. 再延长时,海绵铁的金属化率反而呈下降趋势,反应进行到 14 min 时,海绵铁的金属化率降为 81.3 %. 这是由于随着含碳球团中内配碳的消耗减少,球团还原速度下降,当球团内残碳不足以还原铁氧化物或不能保护金属铁被氧化时,还原后的金属铁又被氧化的缘故.

3 海绵铁在 DSD 酸氧化废水处理中的应用

3.1 海绵铁配碳量对水处理效果的影响

上述海绵铁配碳量条件是单纯从冶金或材料用海绵铁(电炉炼钢或粉末冶金)的角度来优化的最佳配碳量,考察的主要技术指标是海绵铁的金属化率. 但用于水处理过程的海绵铁,主要是利用海绵铁在水中形成的原电池产生的氧化还原作用来降解废水中的有机物,所以用于水处理的海绵铁的最佳配碳量和用于传统冶金领域海绵铁的最佳配碳量不同. 图 5 是不同含碳球团配碳量对水处理效果的影响结果.

从图 5 可以看出,用于水处理领域的海绵铁,其最佳配碳量(29 %)比用于传统冶金用海绵铁的最佳配碳量要高,这主要是由于配碳量较高时,可在海绵

铁的内部形成更多的原电池,且利用海绵铁内部产生的原电池对废水的处理效果远优于外配碳产生的宏观电池对废水的处理效果.

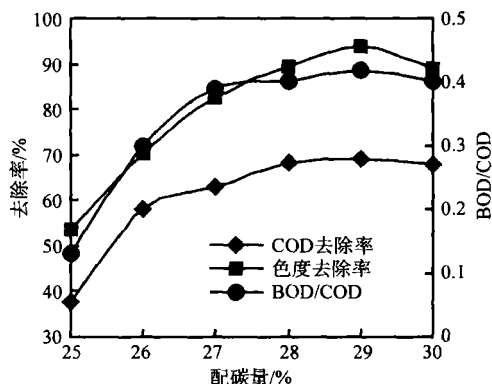


图 5 海绵铁配碳量对废水处理效果的影响

Fig. 5 Effects of the carbon content of sponge iron on the wastewater treating results

3.2 废水 pH 值对处理结果的影响

分别取 200 mL DSD 酸氧化废水置于六个 400 mL 的烧杯中,各加入 20 g 海绵铁同时进行搅拌,分别调其 pH 值为 2,3,4,5,6,7,反应 50 min 后加入适量石灰水,调节 pH 值到 10,静置 10 min,取其上清液,测定处理后废水的色度、COD_{Cr} 值,得出的实验结果如图 6 所示.

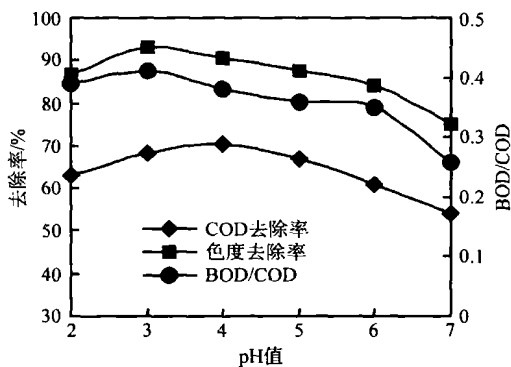


图 6 pH 值对污染物去除率的影响

Fig. 6 Effects of pH value on the removal ratios of pollutants

可以看出,当 pH 值在 2~4 范围内,污染物的去除率较高. 这是因为降低 pH 值可使废水中新生态的 $[H]$ 和 Fe^{2+} 浓度增加,废水中的一些污染组分被氧化还原,从而提高了污染物的去除效果. 另外,在酸性条件下,海绵铁表面的钝化物质容易去除,有效反应面积增加,反应速度提高. 但 pH 值过低,酸耗及海绵铁耗量增加,水中存在的大量 Fe^{2+} 使出水颜色加深,会引起后续处理困难等问题. 因此,适宜的 pH 值在 4~5 之间.

3.3 反应时间对处理效果的影响

分别取 200 mL DSD 酸氧化废水倒入五个 400 mL 的烧杯中,各加入 20 g 海绵铁,调 pH 至 4 进行搅拌,研究不同反应时间对废水处理效果的影响.实验结果如图 7 所示.

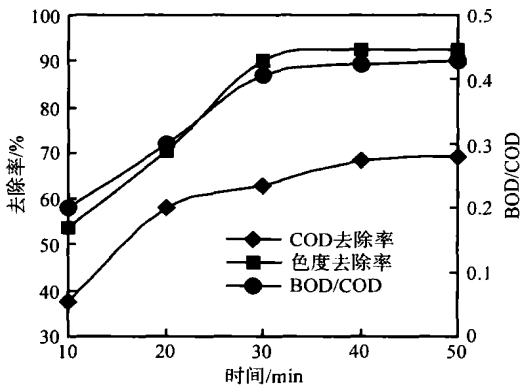


图 7 反应时间对污染物去除率的影响

Fig. 7 Effects of reaction time on the removal ratios of pollutants

从图 7 可以看出,随着处理时间的增长,废水处理效果越来越好,但当反应时间增加到 40 min

后,废水中污染物去除率却趋于平缓.这是因为海绵铁和废水接触时间增长,使得废水中的各种反应进行得更充分,海绵铁能更好地发挥自身的作用,污染物去除率提高.但延长海绵铁和废水的接触时间,并不能使其中的各种反应延续,而只能使色度、COD_{Cr}的去除率和可生化性指标 BOD/ COD 趋于平缓,故反应的最佳时间应控制在 40 min 为宜,此时可得到废水 COD_{Cr}去除率 68 %、色度去除率 90 %以上、可生化性指标 BOD/ COD 从 0.03 提高到 0.425 的良好指标.

3.4 海绵铁处理有机废水的机理分析

就成分而论,海绵铁与传统水处理用的铁屑滤料很相似;但从结构形态上来看,海绵铁具有独特的“海绵状”结构,使其具有比表面积大、比表面能高的特点.图 8 为常规铁床用铁屑和制备出的海绵铁的微观放大照片.可以明显看出,海绵铁的微孔结构非常发达,而常规铁屑基本没有微孔,仅靠表面形成的微电池和与外加碳形成的宏观电池来分解废水中的有机物,这是海绵铁的水处理效果优于普通铁屑的主要原因.

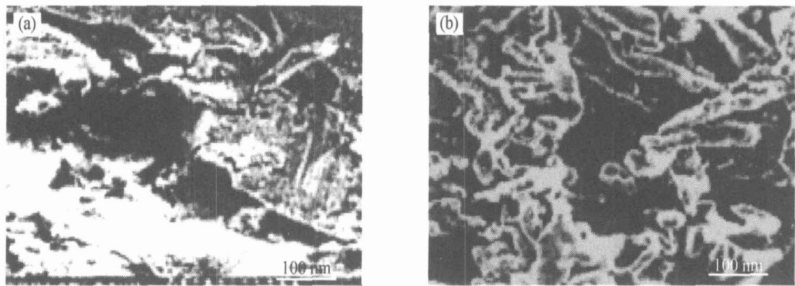
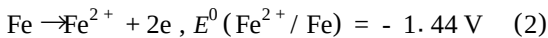


图 8 铁屑(a)和海绵铁(b)的微观照片

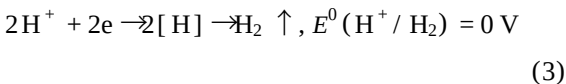
Fig. 8 Microstructures of iron particles (a) and sponge iron with microscope (b)

通过对海绵铁进行化学分析和显微镜物相分析可以看出,分散在海绵铁中的碳、Fe₃C 和其他一些杂质以极小的颗粒形式存在,由于它们的电位比铁的低,当处在含电解质的废水中时就形成了无数个原电池.原电池内基本电极反应如下:

阳极过程



阴极过程



阴极新生态的[H]具有很强的还原能力,阳极新生态的[Fe²⁺]及由其转化而来的[Fe³⁺]均具有氧化能力,可使有机物的分子结构发生变化.如可使 C—C, N—N, C—N 以及其他基团间的化学建

发生断裂,从而使大分子、难降解的污染物质分解成小分子的易生物降解的物质,甚至被完全氧化还原为无机物,这在宏观上表现为废水的 COD_{Cr}降低、可生化性提高.

降低 pH 值可使电极反应 $2\text{Fe} + 4\text{H}^{+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4[\text{H}]$ 的平衡向右移,新生态的[H]和 Fe²⁺ 浓度增加,有利于有机物的降解;同时,在酸性条件下,海绵铁表面的钝化物质也有利于去除,这与前面得出的废水 pH 较低时(pH = 4~5)污染物去除率较高的结论是一致的.

4 结论

(1) 在配碳量 27 %、反应温度 160 °C、反应时间 12 min 的最佳条件下,可以得到金属化率 90 %以

上用作冶金原料的海绵铁.

(2) 用于处理 DSD 酸氧化废水的海绵铁的最佳配碳量为 29 %. 在废水 $\text{pH} = 3 \sim 5$ 、反应时间 40 min 时,用制备出的海绵铁处理 DSD 酸氧化废水,可得到 COD_{Cr} 去除率 68 %、色度去除率 90 % 以上、可生化性指标 BOD/COD 从 0.03 提高到 0.425 的良好指标.

(3) 海绵铁中所含 C, Fe_3C 和其他一些杂质元素的电位比铁的电位低,在废水中能与铁形成无数微小原电池能产生大量 $[\text{H}]$, $[\text{OH}]$ 和 $[\text{Fe}^{2+}]$,氧化还原废水中的有机物,使其降解为小分子物质,达到污染物降解和提高废水可生化性的目的. 海绵铁的微孔结构非常发达,具有比表面积大、活性高的特点,是替代常规铁屑的理想水处理材料.

(4) 用 DSD 酸生产过程中产生的铁泥制备海绵铁,并将其用于 DSD 酸氧化废水的处理,可使 DSD 酸生产企业达到以废治废、清洁生产的目的.

参 考 文 献

- [1] 柴丽敏,张凤宝,张国亮. DSD 酸氧化废水处理技术研究进展. 化学工业与工程, 2005, 22(2): 140
- [2] 祁梦兰. DSD 酸生产废水治理技术的研究. 河北科技大学学报, 2002, 23(4): 45
- [3] 孙春宝,郭素红,吕继有,等. 用 DSD 酸氧化废水树脂脱附液制备水煤浆技术的研究. 贵州工业大学学报, 2005, 34(4): 95
- [4] 孙春宝,白映晖,林海. 4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸氧化废水处理工艺: 中国, CN1513956. 2006-12-20
- [5] 龙超,张全兴,许昭怡,等. 树脂吸附法处理高浓度 DSD 酸氧化工序生产废水的研究. 离子交换与吸附, 2002, 18(1): 45
- [6] 童玲,毕学军,唐国斌. 废铁屑在染料生产废水处理中的应用实验研究. 再生资源研究, 2005, 1: 28
- [7] 张天胜,孙又山,陈欣,等. 铁屑内电解法处理含酚废水. 环境保护, 1997, 8: 17
- [8] 孟惠民,李金鸿,俞宏英,等. 贵金属氧化物电极电解处理有机废水. 北京科技大学学报, 2003, 25(5): 405
- [9] 孙春宝. 铁氧化物含碳球团直接还原工艺的研究开发[博士后研究报告]. 沈阳: 东北大学, 1996
- [10] 冯俊小,乐恺,王尚槐. 石人沟矿敞焰煤基直接还原的实验研究. 北京科技大学学报, 2004, 26(1): 30
- [11] 窦源东. 用铁泥制备的海绵铁处理 DSD 酸氧化废水的研究[学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2006: 18
- [12] 丁磊,王萍. 海绵铁在水处理中的研究现状及存在问题. 中国给排水, 2004, 20: 30
- [13] 张勇. 海绵铁腐蚀电池法处理印染废水的研究. 工业用水与废水, 2002, 33(4): 36
- [14] 王延敦. 海绵铁对活性艳红 K22BP 废水的脱色动力学研究. 中国海洋大学学报, 2006, 5: 131

Sponge iron making with iron sludge and its utilization in DSD acid oxidation wastewater treatment

SUN Chunbao¹⁾, ZHOU Beihai¹⁾, DUAN Xuqin¹⁾, XING Yi¹⁾, DOU Yuandong²⁾

1) Civil and Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Shandong Tianli Drying Equipment Co. Ltd., Drying Center of Shandong Academy of Sciences, Jinan 250014, China

ABSTRACT The sponge iron making with iron sludge produced during DSD acid-making can be used for not only general metallurgy but also iron-carbon bed to treat DSD acid oxidation wastewater. It is pointed out that under the condition of the temperature of 1 120 °C, the reaction time of 16 min and the carbon content of 27 %, the metal transformation rate of sponge iron used for general metallurgy is up to 90 %. But the optimal carbon content is 29 % for iron sponge to treat DSD acid oxidation wastewater. Under condition of the wastewater's pH value of 3 to 5 and the reaction time of 40 min, the removal rates of COD_{Cr} and color are 68 % and 90 %, respectively. The BOD/COD ratio is up to 0.425 when DSD oxidation acid water is treated with sponge iron. As Fe_3C and other materials contained in sponge iron formed so innumerable micro-batteries between iron and other elements to oxidate and deoxidize the organics in wastewater, the pollutants became degradable and the biodegradation of wastewater was promoted. The micro-sponge-shape of sponge iron is so developed that its special surface area is greater and its activity is higher, so it is the best alternative of general iron powder.

KEY WORDS iron sludge; sponge iron; iron-carbon bed; DSD acid; DSD acid oxidation wastewater