

海绵铁预处理 DSD 酸废水的研究

窦源东¹, 孙春宝¹, 李芳²

(1. 北京科技大学金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083;

2. 辽宁葫芦岛有色金属集团有限公司, 葫芦岛 125003)

摘要: 用铁泥废渣制备水处理材料海绵铁, 研究含碳球团直接还原的金属化率与还原时间、温度和铁泥粒度之间的关系, 得到含碳球团制备海绵铁的反应参数。并对海绵铁预处理 DSD 酸废水的各种影响因素进行了试验研究, 确定最佳试验条件; 通过试验对海绵铁处理 DSD 酸废水的机理进行了探讨, 确定它是电化作用、电场作用、絮凝沉淀以及物理吸附等共同作用的结果。试验表明, 海绵铁可作为高浓度 DSD 废水的预处理材料。

关键词: 铁泥; 海绵铁; DSD 酸废水

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-6504(2006)09-0080-03

近几年新建 DSD 酸装置的生产技术大多采用对硝基甲苯用发烟硫酸磺化生成对硝基甲苯邻磺酸, 再以 NaOH 为碱剂在碱-水介质中通空气氧化生成 4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸, 最后采用铁粉还原、经酸解得 DSD 酸的老工艺。该路线的最大缺点是“三废”排放量大又极难处理, 每生产 1t DSD 酸要产生高浓度有机废水 40t。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。DSD 酸生产废水的处理方法研究一直是备受关注的课题^[1-2]。

海绵铁 (DRI) 又称直接还原铁^[3], 为疏松海绵状, 外观呈灰黑色, 它是由精矿粉和氧化铁鳞经过研磨、磁选后再经高温烧结, 然后冷却、冲洗、破碎, 再重新磁选和筛选而得到的多孔状颗粒物质, 其含铁量超过 90%, 体积质量为 2.3~2.78g/cm³, 堆积密度为 1.7~1.88g/cm³, 化学成份稳定, 杂质含量低, 微量元素甚微。海绵铁与传统的铁屑滤料相比, 虽然组成相似, 但它具有比表面积大、比表面能高、有较强的电化富集、氧化还原性、物理吸附及絮凝沉淀等特点。另外, 价格低廉, 再生简单。海绵铁作为一种新型的水处理材料, 近年来越来越受到关注^[4]。

1 海绵铁的制备

1.1 试验材料与试验方法

铁-水还原体系多用于硝基苯类化合物经还原生成苯胺类化合物的生产过程中。反应中, 铁或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还原铁泥废料, 即铁-水还原体系铁泥。

还原剂采用宁夏灵州集团公司生产的不粘结烟

煤, 为粒度-50 目占 90% 的混煤。高挥发性、高发热量、高活性及低硫、低磷、低灰分。

用铁泥配以一定比例的煤粉, 使之混合均匀, 加入适量的质量分数为 10% 的 Na₂SiO₃ 溶液, 制成圆柱形含碳球团, 然后放入烘箱, 在 60~90℃ 下烘 1h 将装有含碳球团的石墨坩锅放入箱式电阻炉, 在适当的温度上恒温一段时间, 然后取出, 直接还原而得到海绵铁。

1.2 试验结果与分析

试验选取对海绵铁成份和性能影响较大的三个因素: 反应温度, 还原时间, 铁泥粒度。

1.2.1 还原温度对含碳球团金属化率的影响

还原过程大致分为快速还原期和缓慢还原期两个阶段。控制恒温温度的高低, 其影响主要表现在对快速还原期的促进。所选试验温度定为 1000、1040、1080、1120、1160℃。制得的海绵铁表面凹凸不平, 呈灰黑色, 海绵状, 易被磁铁吸引。随着还原温度的提高, 球团还原速度明显加快, 说明温度对球团金属化率影响较大。温度过高时, 海绵铁烧结严重, 从而减缓了 CO 的扩散。海绵铁的含铁量升高趋势大大减缓, 所以选择最佳还原温度是 1120℃, 见图 1。

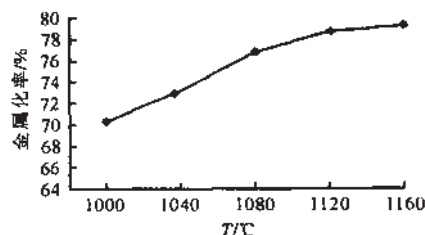


图1 不同温度下的金属化率

1.2.2 铁泥粒度对含碳球团金属化率的影响

将铁泥研磨至-200 目占 90%, 再在与前面相同条件下制备海绵铁, 制得的海绵铁其全铁含量为 76.87%, 金属铁含量为 69.85%。铁粉研磨前与研磨后分别制得

海绵铁的金属化率分别为 78.67% 90.86%。海绵铁金属化率提高了 11.19%, 金属化率大大提高。可见, 原料铁泥的粒度大小是影响金属化率的原因之一。铁泥粒度越小, 制得海绵铁的金属化率越高。以下试验所用铁泥均经研磨, 粒度为 -200 目占 90% 以上。

1.2.3 反应时间对含碳球团金属化率的影响

在 1120 下, 不同反应时间下制备海绵铁。反应时间定为 4, 8, 12, 16, 20min。制得的海绵铁由图 2 看出, 金属化率随反应时间的延长而增大, 到 16min 达最大, 再延长时间, 金属化率变化已不明显, 反应进行 16min 后, 金属化率已达 91.58%, 与反应进行 20min 后的金属化率 91.71%, 只相差 0.13%, 表明反应已基本完成。因此, 选择最佳反应时间是 16min。

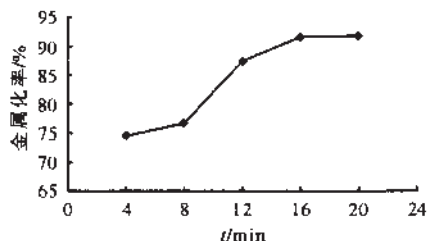


图2 不同反应时间下的金属化率

2 海绵铁预处理 DSD 酸废水

2.1 废水水质

DSD 废水取自河北一生产 DSD 酸化工厂, 废水中污染物的质量浓度高, 其 COD 质量浓度为 6600~7540mg/L, 色度为 15000~18000 倍。其主要成分是带硝基、氨基和磺酸基的芳香族有机化合物。废水的可生化性差, BOD 与 COD 的比值仅为 0.03, 属于生物极难降解的废水。

2.2 试验方法

取一定量的 DSD 酸废水置于一烧杯中, 加入适量的海绵铁, 把搅拌器的转速设为 140r/min, 反应一段时间, 然后加入适量石灰水, 调 pH 至 9~10, 然后静置 10min, 取上清液, 过滤, 去掉一些大颗粒的悬浮物, 然后对滤液进行各项指标的监测, 计算色度、COD 的去除率。

2.3 试验结果与分析

进水 pH 值、反应时间、海绵铁的粒度对试验结果有着明显的影响, 对三个影响因子进行单因素试验, 得出海绵铁处理 DSD 酸的最佳反应条件。

2.3.1 进水 pH 值对处理结果的影响

取 200mL 已稀释 2 倍的 DSD 酸废水置于 6 个 200mL 的烧杯中, 加入 20g 海绵铁, 分别调其 pH 值为 2, 3, 4, 5, 6, 7, 同时进行搅拌, 反应 50min, 然后加入适量石灰水, 调 pH 值到 10, 静置 10min, 取其上清液, 测其色度, COD, 计算去除率, 结果如图 3 所示。

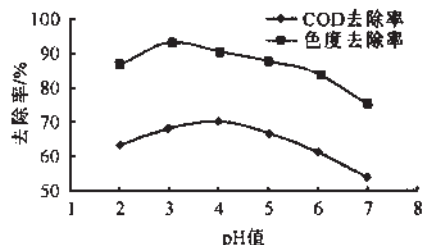


图3 pH 值对色度、COD 去除率的影响

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 $[\text{H}]$ 和 Fe^{2+} 浓度增加, 海绵铁及其新生态的 $[\text{H}]$ 、 Fe^{2+} 等与废水中的一些组分发生氧化还原反应, 从而提高了去除效果^[5]。另外, 从电极电位可知, 氧的标准电极电位在酸性介质中高, 因此降低废水的 pH 值可相应的提高氧的电极电位, 促进电极反应的进行。同时, 在酸性条件下, 也有利于去除海绵铁表面的钝化物质, 增加有效的反应面积, 提高反应速度。但 pH 值过小, 酸耗及海绵铁耗量增加, 水中存在大量的 Fe^{2+} 使出水颜色加深, 引起后续处理等问题。因此, 最佳的 pH 值在 3~5 之间。

2.3.2 反应时间对处理结果的影响

取 200mL 已稀释 2 倍的 DSD 酸废水置于 5 个 200mL 的烧杯中, 加入 20g 海绵铁, 调 pH 至 4, 进行搅拌, 反应 10, 20, 30, 40, 50min, 然后分别加入适量石灰水, 调 pH 值到 10, 静置 10min, 取其上清液, 测其色度 COD, 计算去除率, 结果如图 4 所示。由图 4 可见, 随处理反应时间的延长, 处理效果越来越好, 但当反应时间增加到一定程度时, 也就是到 40min, 去除率却趋于平缓, 这是因为处理时间变长, 海绵铁和废水接触时间延长, 使得溶液中的各种反应进行得更充分, 海绵铁更好地发挥自身的作用, 提高了去除率。考虑到实际情况, 反应的最佳时间应控制在 40min。

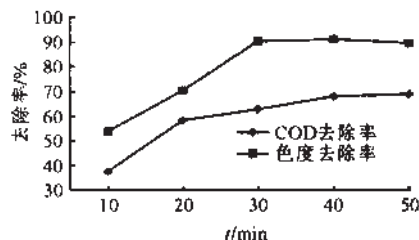


图4 反应时间对色度、COD 去除率的影响

2.3.3 海绵铁粒度对处理结果的影响

取 200mL 已稀释 2 倍的 DSD 酸废水置于 4 个 200mL 的烧杯中, 分别加入 20g 粒径为 <0.50mm, 0.50~1.00mm, 1.00~1.50mm, 1.50~2.00mm 的海绵铁^[6], 调 pH 值至 4, 置于转速为 140r/min 的搅拌器上反应 50min, 然后分别加入适量石灰水, 调 pH 值到 10, 静置

10min, 取其上清液, 测其色度, COD, 计算去除率, 结果如表1所示。

表1 海绵铁粒度对色度 COD 去除率的影响

海绵铁粒径(mm)	COD 去除率(%)	色度去除率(%)
1.50~2.00	53.23	79.19
1.00~1.50	63.22	84.04
0.50~1.00	69.63	90.32
<0.50	71.21	91.28

由实验结果可知, 海绵铁粒径小处理效果好, 电极反应中新生态 Fe^{2+} 、及其进一步氧化成的 Fe^{3+} 及它们的水合物起中和、沉淀、絮凝、架桥、吸附等作用, 与污染物一起形成絮体产生沉淀, 使污染物得到去除。海绵铁粒径小, 单位重量海绵铁中所含的海绵铁颗粒越多, 所形成的原电池就多, 使电极反应、絮凝过程、电场作用增加。另外, 海绵铁粒径越小, 其比表面积大, 其它条件相同的条件下, 比表面能高, 吸附作用强, 去除效果好。但海绵铁粒径越小, 在实际运行中, 其磨损率越大, 水力阻力加大, 成本增高^[7]。从水质要求、经济成本综合考虑, 实验时选取 0.50~1.00mm 的粒径。

2.4 反应机理

2.4.1 电化学作用

由于铁和碳电势有明显差异, 在电解质溶液中海绵铁当中的铁和碳可作为电极, 构成数目众多的原电池, 铁作为阳极被腐蚀, 碳作为阴极, 并发生电极反应。

阳极 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ $E = -0.44\text{V}$ 阴极(C)

阴极 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2[\text{H}] \rightarrow \text{H}_2$ (酸性溶液) $E = 0.00\text{V}$

新生态产物 H 和 Fe^{2+} 具有较高的化学活性, 在偏酸性溶液中能与印染废水中的许多组分发生还原反应, 破坏发色物质的发色结构, 使染料的共轭体系发生断裂而达到脱色的目的。

2.4.2 还原作用

在酸性溶液中新生态产物 Fe^{2+} 对偶氮染料有较强的还原作用, 使大分子染料离解为低分子物质。

$4\text{Fe}^{2+} + \text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}' + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{RNH}_2 +$

$\text{R}'\text{NH}_2 + 4\text{Fe}^{3+} + 4\text{OH}^-$

铁在偏酸性水溶液中能直接将染料还原为胺基有机物。胺基有机物色淡, 废水色度降低。

$4\text{Fe} + \text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}' + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{RNH}_2 +$

$\text{R}'\text{NH}_2 + 4\text{Fe}^{3+} + 4\text{OH}^-$

2.4.3 混凝作用

Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 是良好的絮凝剂, 在适宜的 pH 值时会形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮状沉淀。在酸性条件下 Fe^{2+} 具有很高的吸附-絮凝活性, 能将废水中的染料分子交联在一起而絮凝沉积下来, 从而降低废水的

COD 和色度^[8]。

2.4.4 物理吸附作用

海绵铁由于其结构上的多孔性, 较大的比表面积, 表面价键的不饱和性, 故有较强的吸附能力, 可吸附染料分子。

2.4.5 间接处理作用

处理后的出水中带有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和微小的海绵铁颗粒是良好的凝聚剂和吸附剂, 再加碱沉淀处理后可使水质进一步改善, 从而提高色度和 COD 去除率。

3 结论

(1) 回收铁-水还原体系产生的铁泥废渣, 利用其制备新型水处理材料海绵铁。含碳球团的金属化率随反应时间、反应温度的变化而变化, 铁泥的粒度也是影响金属化率的一个重要因素。通过单因素试验确定了最佳试验条件: 在反应温度为 1120℃, 反应时间为 16min, 铁泥粒度-200 目占 90% 的条件下, 用铁泥为原料制备的海绵铁的金属化率为 91.58%。

(2) 海绵铁处理含高浓度 DSD 酸废水是由电化学作用、氧化还原、电场作用、絮凝沉淀以及物理吸附等共同作用的结果。本试验结果表明: 在 pH 值为 3~5, 粒径为 0.50~1.00mm 的海绵铁, 对高浓度 DSD 酸废水, 反应 40min 的去除效果最好, COD 去除率, 色度去除率分别可达 69%, 90% 左右。海绵铁预处理含 DSD 酸废水, 操作简单且经济可行、易于工业化。海绵铁作为一种待开发的新型水处理材料是可以加以利用的。

[参考文献]

- [1] 周苏闽, 王红艳. 用铁泥制氧化铁红[J]. 化工环保, 1999(6): 357-360.
- [2] 祁梦兰. DSD 酸生产废水治理技术的研究[J]. 河北科技大学学报, 2002, 23(4): 45-46.
- [3] 吕庆, 赵利国, 郎建峰, 等. 含碳球团生产海绵铁的研究[J]. 河北理工学院学报, 1998, 8(20).
- [4] 牛晓君, 王彩虹, 王晓蓉. 海绵铁在水处理中的应用[J]. 甘肃环境研究与监测, 2001, 14(3): 170-171.
- [5] 张键, 季俊杰, 徐乃东. 铁炭流化床预处理染料废水研究[J]. 中国给水排水, 2001, 17.
- [6] 沈丽娜, 完颜华, 唐惠斌, 等. 海绵铁预处理含酚废水的静态研究[J]. 兰州交通大学学报, 2004, 23(1).
- [7] 丁磊, 王萍. 海绵铁在水处理中的研究现状及存在问题[J]. 中国给水排水, 2004, 20.
- [8] 张勇. 海绵铁腐蚀电池法预处理印染废水的研究[J]. 工业用水与废水, 2002, 33(4): 32-34.

(收稿 2005-09-06; 修回 2006-01-06)

Dioxins Pollution Control for Municipal Refuse Incinerators

SHI Min-fang¹, SHAO Kai-zhong²

(1.Hubei Provincial Environmental Monitoring Center, Wuhan 430072; 2. Wuhan Municipal Environmental Monitoring Center, Wuhan 430015)

Abstract ID: 1003- 6504(2006)09- 0078- 02- EA

Abstract: This paper reviews the technologies involved in purifying flue gas particularly for control of dioxins in solid waste incinerators, describing the process of dioxins generated during the all phases from pre-incineration to post incineration.

Key words: municipal refuse; incineration; dioxins; pollution control

Pretreatment of DSD Acid-containing Wastewater Using Sponge Iron

DOU Yuan-dong¹, SUN Chun-bao¹, LI Fang²

((1. Key Lab for Safe and Efficient Metals Mining, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083; 2. Huludao Non-ferrous Co. Ltd., Huludao 125003)

Abstract ID: 1003- 6504(2005)09- 0080- 03- EA

Abstract: Sponge iron is a metallic product formed by the reduction of iron ore at temperature just below the fusion point of iron. Sponge iron is prepared by direct reduction of iron mud, a kind of waste from chemical factories, and optimum condition of reduction with carbon pellets as reductant is studied. The mechanism of the pretreatment of DSD acid relates to electrochemistry, oxidation/deduction, physical adsorption and flocculation according to a series of experiments.

Key words: direct reduction; sponge iron; iron mud; DSD acid

Reclaiming Zinc and Manganese from Waste Zn- Mn Batteries

GAO Yu-hua, CHEN Chuan-xiang

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003)

Abstract ID:1003- 6504(2006)09- 0083- 02- EA

Abstract: This paper described the bench-scale experiment for recovering zinc and manganese from waste batteries. The process related to incineration for removing carbon and mercury, immersion/extraction in sulfuric acid and separation after pH adjustment.

Key words: Zn- Mn waste battery; recovery

Effect of Micro-nutrients on Regulating Anaerobic Digestion of Organic Wastewater

CHAI She-li¹, CAI Jing¹, RUI Zun-yuan²

(1. College of Geo-exploration Science and Technology, Jilin University, Changchun 130026; 2. Shanghai Jinshan Envir. Engineering Co., Shanghai 200540)

Abstract ID:1003- 6504(2006)09- 0085- 03- EA

Abstract: Nutrients supplementation on a bench-scale anaerobic moving bed bio-film reactor, which is designed for treating acid wine

distillery wastewater, is studied. A series of experiments conducted indicate that Ni, Co plus Fe added together can enhance removal rate of dissolved COD in the reactor.

Key words: micro-nutrients; organic wastewater; anaerobic digestion; moving bed bio-film reactor; regulatory effects

Recovery of Phosphorus from Sewage Sludge in Wastewater Treatment Plant

GUO Jie^{1,2}, ZENG Guang-ming¹, ZHANG Pan-yue¹, JIANG Jian-hong¹

(1.Department of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082; 2.School of Environment and Resource, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Abstract ID:1003- 6504(2006)09- 0088- 02- EA

Abstract: Three kinds of processes presently applied in some European countries for reclaiming phosphorus from sewage sludge are reviewed: Kemwater REcycling PROcess (KREPRO), modified KREPRO (Cambi-KREPRO) and BioCon process which involves sludge incineration.

Key words: phosphorus recovery; sludge; wastewater treatment plant; ferric phosphate; phosphoric acid

Designing Noise Abatement Equipment for an Oil-fired Boiler

ZHANG Chi

(Department of Environmental Engineering, Xuzhou Institute of Architectural Technology, Xuzhou 221008)

Abstract ID:1003- 6504(2006)09- 0090- 03- EA

Abstract: This paper relates to some design considerations in noise abatement equipment design for a boiler located in an urban dwelling quarter, featuring analysis of noise frequency, determination of required noise reduction and calculation of design data for the noise barrier, muffler and others.

Key words: oil-fired boiler; noise abatement; noise control

Technology of Tannery Wastewater Treatment

WANG Zhen-chuan¹, GUO Yu-feng¹, ZHAO Ren-xing¹, LI Zi-cheng², WANG Yun-qing²

(1.School of Environment Science and Engineering; 2.School of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018)

Abstract ID:1003- 6504(2006)09- 0093- 03- EA

Abstract: Combined technology of coagulation sedimentation - acid hydrolysis - suspended chain aerating - biological contact oxidation was used to treat leather industry and fur processing wastewater. Results showed that under the established conditions, when influent COD was 2400mg/L, effluent COD was reduced to below 100mg/L with removal efficiency over 95.8%. The quality of treated wastewater can meet national drainage standard.

Key words: tannery wastewater; coagulation sedimentation; acid hydrolysis; suspended chain aerating; biological contact oxidation