

# 钽铌矿冶炼铁泥制备聚硅酸硫酸铁及其应用

白珊<sup>1</sup>, 欧阳振中<sup>1</sup>, 罗道成<sup>2\*</sup>

(1.长沙环境保护职业技术学院,湖南长沙410004;2.湖南科技大学化学化工学院,湖南湘潭411201)

**摘要:**以Fenton法处理钽铌冶炼废水产生的铁泥为原料,制备了聚硅酸硫酸铁(PFSS)絮凝剂.研究了PFSS的制备工艺条件、PFSS投加量、废水的pH值和搅拌时间对PFSS絮凝性能的影响.结果表明,当制备工艺条件中的SiO<sub>2</sub>质量分数 $w(\text{SiO}_2)$ 为1.00%,A,B混合液pH值为3.00, $n(\text{Fe}):n(\text{Si})$ 为1:1,活化温度为40℃,活化时间为2h时,得到的PFSS具有最好的絮凝性能.用PFSS絮凝剂处理钨铋选矿废水,PFSS投加量为废水体积分数0.10%,废水pH值为7.00,搅拌2min后,废水浊度去除率达99.9%,COD去除率达77.8%;废水中Pb和As去除率分别达99.0%和97.4%,Be去除率几乎达100%.处理后废水浊度为0.32NTU,COD含量降至72.2mg/L,废水中Pb和As质量浓度分别降至0.08和0.03mg/L,Be未检出.处理后废水达到GB8979-1996一级排放标准.

**关键词:**钽铌矿冶炼;铁泥;聚硅酸硫酸铁;絮凝剂;钨铋选矿废水

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-9102(2018)01-0103-06

## Preparation of Polyferric Silicate Sulfate Using Iron Mud from Tantalum and Niobium Ore Smelting and its Application

Bai Shan<sup>1</sup>, Ouyang Zhenzhong<sup>1</sup>, Luo Daocheng<sup>2</sup>

(1. Changsha Environmental Protection College, Changsha 410004, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

**Abstract:** Poly-ferric silicate sulfate (PFSS) flocculant was prepared using iron mud as raw material from tantalum and niobium smelting wastewater treated by Fenton process. The effects of the preparative technological conditions of PFSS, PFSS dosage, pH value of the wastewater and stirring time on the flocculent property of PFSS were studied. The results showed that the optimum preparative technological conditions of PFSS are as follows: SiO<sub>2</sub> mass fraction  $w(\text{SiO}_2)$  is 1.00%, pH value in A and B mixed liquid is 3.00,  $n(\text{Fe}):n(\text{Si})$  is 1:1, activation temperature is 40℃ and activation time is 2 h. PFSS prepared in the optimum preparative technological conditions has the best flocculent property. W and Bi dressing wastewater is treated by PFSS using wastewater volume percentage 0.10% of PFSS in the condition of pH value 7.00 and stirring time 2 min, the removal rate of wastewater turbidity and COD are 99.9% and 77.8%, respectively, and those of Pb and As in wastewater are 99.0% and 97.4%, respectively, while that of Be is almost 100%. The residual concentrations of turbidity and COD in wastewater are only 0.32 NTU and 72.2 mg/L, respectively, while those of Pb and As are 0.08 and 0.03 mg/L and that of Be is below the detection limit. After W and Bi dressing wastewater is treated by PFSS, the quality of wastewater from meet the first level of discharge standard of GB 8979-1996.

**Keywords:** tantalum and niobium ore smelting; iron mud; polyferric silicate sulfate; flocculant; W and Bi dressing wastewater

收稿日期:2016-07-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51478182);湖南省教育科学"十二五"规划课题资助项目(XJK015CZY109)

\*通信作者,E-mail:luodaocheng21@126.com

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.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<sup>[1]</sup>.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,受到了国内外研究人员广泛关注<sup>[2]</sup>.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<sup>[3-4]</sup>.这些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.

钼钽铁矿含铁量一般在20%~40%之间,通过氢氟酸和硫酸混合酸提取钼钽以后,废渣中含有铁和锡,通过浮选锡,排放的废水中含有大量的硫酸亚铁和高浓度COD,且呈强酸性,这不仅造成环境污染,而且浪费大量可利用资源<sup>[5-6]</sup>.通过Fenton法氧化降解废水中的有机物<sup>[7]</sup>,同时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<sup>[8]</sup>.

本文以Fenton法处理钼钽冶炼废水产生的铁泥作为原料,将其直接加入硅酸钠溶液,通过聚合后即可制备PFSS絮凝剂.该方法不仅对废渣进行了资源化利用,减少其对环境的影响,而且无需加入外源酸,降低了絮凝剂生产成本.考察了PFSS絮凝剂制备及PFSS处理高浊度模拟废水的最佳条件,应用PFSS絮凝剂处理钼钽选矿废水,同时对PFSS、聚合硫酸铁(PFS)和聚合氯化铝(PAC)在相同条件下处理钼钽选矿废水的效果进行了比较.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

1) 钼钽冶炼废水:取自广东某钼钽冶炼厂浮选锡工段,废水呈墨绿色,经分析,其主要化学组成:Fe<sup>2+</sup> 23.3 g/L, pH值1.28, COD值3 002 mg/L.采用Fenton法处理后,生成的铁泥中Fe<sup>2+</sup>完全氧化为Fe<sup>3+</sup>, pH值2.75, COD去除率大于91.9%.

2) 高浊度模拟废水:皂土浓度1.00 g/L的悬浊液, pH值8.11, 浊度719 NTU.

3) 钼钽选矿废水:取自江西某钨多金属矿选矿厂, pH值9.10, 废水浊度322 NTU, COD为325 mg/L, Pb, As和Be的浓度分别为7.87, 1.05和0.09 mg/L.

### 1.2 主要仪器与试剂

主要仪器包括pHS-3C型pH计、WZT-3A型光电浊度仪、DBJ-621型六联定时搅拌机、PS-6真空型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)、Quanta200型扫描电子显微镜和X射线衍射仪.

主要试剂包括30%双氧水、硫酸;氢氧化钠、九水合硅酸钠、聚合氯化铝(PAC)和聚合硫酸铁(PFS), 所用试剂均为分析纯, 实验用水为蒸馏水.

### 1.3 PFSS絮凝剂的制备

PFSS絮凝剂的制备过程包括以下几个步骤:

1) 设计不同的质量分数 $w(\text{SiO}_2)$ 、pH值、 $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$ 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,  $w(\text{SiO}_2)$ 依次为1.00%, 2.00%, 3.00%, 4.00%, 5.00%;  $w(\text{SiO}_2)$ 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;  $w(\text{SiO}_2)$ 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.

2) 将钼钽矿废渣进行浮选锡, 其废水澄清后, 滗析上清液, 加入1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或NaOH溶液调节pH值至2.50~2.70, 以体积比V(废水):V(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)=25:1加入30%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 使其发生Fenton反应, 搅拌氧化2 h后去除COD, 同时形成A溶液.

3) 取一定量Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O溶于去离子水, 配制一定 $w(\text{SiO}_2)$ 的Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>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时停止加入, 在40℃条件下, 中速搅拌2 h, 即得PFSS絮凝剂溶液.

### 1.4 PFSS处理高浊度模拟废水

设计不同的PFSS投加量、废水pH值、废水搅拌时间进行PFSS处理模拟废水实验:废水pH值为

7.00, 废水搅拌时间 2 min, PFSS 投加量分别为废水体积比的 0.05%, 0.10%, 0.20%, 0.25%, 0.30%; PFSS 投加量为 0.05%, 废水搅拌时间 2 min, 废水 pH 值依次为 3.00, 4.00, 5.00, 7.00, 9.00; PFSS 投加量为 0.05%, 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, 加入一定量上述制备的 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.

根据上述絮凝剂配比筛选实验, 将优化配比后制备的 PFSS 絮凝剂静置 24 h, 随后取一定量样品置于烘箱中于 50 °C 下烘干, 放入干燥器经自然干燥后研磨成粉状进行表面形貌表征<sup>[9]</sup>.

### 1.5 PFSS、PAC 和 PFS 处理钼铋选矿废水效果比较

分别取 200 mL 钼铋选矿废水若干份置于 250 mL 烧杯中, 在 PFSS 处理高浊度模拟废水的最佳条件下, 分别加入一定体积分数的 PAC, PFS 和优化配比制备的 PFSS, 中速搅拌一定时间, 静置 30 min 后, 于液面下 2~3 cm 处取上清液进行絮凝效果对比. 所有实验每个处理均设 2 个重复, 每批样品设置 1 个空白.

### 1.6 测试与分析方法

PFSS 絮凝剂采用 XRD、SEM 进行表征, 废水 pH 值采用 pH 计测定, 废水浊度采用光电浊度仪测定, 废水 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/T399-2007) 测定, 处理后废水中 Pb, As, Be 的浓度采用 ICP-AES 测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PFSS 絮凝剂形貌分析

#### 2.1.1 PFSS 的表面形貌

图 1 所示为 PFSS 絮凝剂的 SEM 照片. 从图 1 可以看出, 适宜配比的 PFSS 絮凝剂绝大部分成细薄的片状结构, 这种致密片晶状结构, 增加了絮凝剂的黏结聚集能力, 使其具有比表面积大, 表面能强的特点, 有利于网捕吸附水中的小颗粒, 提高絮凝效果, 有效吸附去除废水中的重金属和悬浮物<sup>[10]</sup>.

#### 2.1.2 PFSS 的 XRD 分析

PFSS 絮凝剂的 XRD 分析如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 该产品并未检出晶形物质, 不存在  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及  $\text{SiO}_2$  等物质的衍射峰, 说明  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等物质均已参加反应, 与活化硅酸形成了共聚物, 而不是单独聚合的产物. 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  $\text{Fe}^{3+}$  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<sup>[11]</sup>. 这与付英等人报道的 PFSS 的 X-射线衍射分析结果相一致<sup>[12]</sup>. 这说明 PFSS 不是原料的简单复配, 而是以共聚形态络合而成.

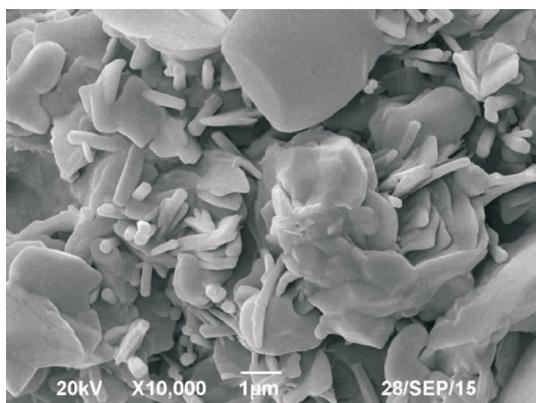


图 1 PFSS 的 SEM 照片

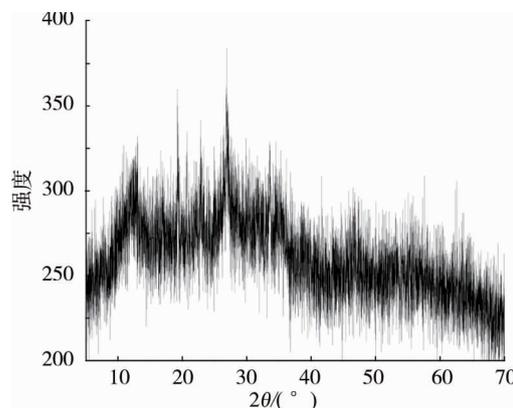


图 2 PFSS 的 XRD 谱

### 2.2 PFSS 制备条件对 PFSS 絮凝性能的影响

#### 2.2.1 PFSS 中 $\text{SiO}_2$ 质量分数 $w(\text{SiO}_2)$ 对 PFSS 絮凝性能的影响

控制 PFSS 中  $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$  为 1 : 1, A, B 混合液 pH 值为 3.00, 活化温度为 40 °C, 活化时间为 2 h, 考察了 PFSS 中  $\text{SiO}_2$  质量分数  $w(\text{SiO}_2)$  对 PFSS 絮凝性能影响, 实验结果如下: 当 PFSS 中  $\text{SiO}_2$  质量分数

$w(\text{SiO}_2)$  分别为 1.00%, 2.00%, 3.00%, 4.00%, 5.00% 时, 浊度去除率分别为 93.5%, 95.6%, 97.1%, 81.6%, 81.0%。由实验结果可知, 当 PFSS 中  $w(\text{SiO}_2)$  在 1.00%~5.00% 范围内变化时, 浊度去除率呈先升后降趋势,  $w(\text{SiO}_2)$  在 3.00% 时浊度去除率高达 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, 在  $1.00\% < w(\text{SiO}_2) < 3.00\%$  时, 形成的絮体及其沉降速度均较好;  $w(\text{SiO}_2)$  过大则有效聚合度不易控制, 形成的絮体相对较小, 沉降速度和絮凝效果均有所下降。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, 从而影响废水浊度去除率<sup>[12]</sup>。这与刘蕤等人报道的 PFS 对废水浊度去除率在  $w(\text{SiO}_2)$  小于 3.00% 时较高的研究结果相一致<sup>[13]</sup>。由表 1 可知, 在  $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$  为 1 : 1, A, B 混合液 pH 值为 3.00, 活化温度为 40 °C, 活化时间为 2 h 条件下, 当 PFSS 中  $\text{SiO}_2$  质量分数  $w(\text{SiO}_2)$  为 1.00% 时, PFSS 处理模拟废水后, 废水中残余浊度为 46.7 NTU, 即可满足絮凝剂对废水的净化要求。选择 PFSS 中  $\text{SiO}_2$  质量分数  $w(\text{SiO}_2)$  为 1.00%。

### 2.2.2 A, B 混合液 pH 值对 PFSS 絮凝性能的影响

控制 PFSS 中  $\text{SiO}_2$  质量分数  $w(\text{SiO}_2)$  为 1.00%, PFSS 中  $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$  为 1 : 1, 活化温度为 40 °C, 活化时间为 2 h, 考察了 A, B 混合液不同 pH 值对 PFSS 絮凝性能影响, 实验结果为: 当 A, B 混合液的 pH 值分别为 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 时, 浊度去除率分别为 79.8%, 84.3%, 96.6%, 89.5%, 82.1%。由结果可知, 当 pH 值范围在 1.00~5.00 时, 废水浊度去除率随 A, B 混合液 pH 值增大呈先升后降趋势。当 A, B 混合液 pH 值为 3.00 时, 废水浊度去除率达最大 96.6%。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 值在 4.00~5.00 时, 胶凝时间较短, 硅酸钠溶液很快呈固体状, 絮体直径也随之减小; 聚硅酸的正电荷数随 pH 增加而相应减少, 絮凝性能随之降低<sup>[14]</sup>, 废水浊度去除率随之减小。选择 A, B 混合液 pH 值为 3.00。

### 2.2.3 PFSS 中 $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$ 对 PFSS 絮凝性能的影响

控制 PFSS 中  $\text{SiO}_2$  质量分数  $w(\text{SiO}_2)$  为 1.00%, A, B 混合液 pH 值为 3.00, 活化温度为 40 °C, 活化时间为 2 h, 考察了 PFSS 中不同  $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$  对 PFSS 絮凝性能的影响, 实验结果如下: 当 PFSS 中  $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$  分别为 0.5 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 时, 浊度去除率分别为 81.3%, 94.7%, 93.2%, 93.5%, 88.4%。由结果可以发现, 当 PFSS 中  $n(\text{Fe})/n(\text{Si}) < 1$  时, 废水浊度去除率较低, 絮凝剂中  $\text{Fe}^{3+}$  浓度较低, 聚硅酸分子链上的阴离子引起的吸附架桥作用, 中和了聚铁的正电荷, 对水样中带负电荷的悬浮颗粒或杂质电中和作用比较差, 导致 PFSS 电中和能力下降, 废水浊度去除率较低, 脱稳效果不佳<sup>[15]</sup>; 当  $n(\text{Fe})/n(\text{Si}) = 1 : 1$  时, 絮凝剂对废水浊度去除率达到 94.7%, PFSS 的絮凝性能最佳,  $\text{Fe}^{3+}$  使聚硅酸保持活性并充分发挥电中和作用, 矾花形成迅速且粗大, 沉降速度快, 絮凝效果达到最佳<sup>[12]</sup>;  $n(\text{Fe})/n(\text{Si}) > 4$  过高时, 浊度去除率反而下降。一方面使得聚硅酸含量少, 其吸附架桥作用减弱; 另一方面过多的金属离子  $\text{Fe}^{3+}$  吸附在悬浮颗粒或杂质表面带正电荷, 使得颗粒与絮凝剂阳离子间相互排斥, 降低了吸附架桥作用, 浊度去除率下降。同时絮凝剂制备过程中溶液本身含有的大量  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  有较强的亲和力, 能置换絮凝剂中部分羟基与  $\text{Fe}^{3+}$  络合, 中和胶体部分带正电荷的离子, 导致聚硅酸硫酸铁絮凝剂的电中和能力下降<sup>[16]</sup>。因此, 絮凝剂中  $\text{Fe}^{3+}$  所占比例过高时, 造成絮凝剂絮凝性能下降。因此, 选择 PFSS 中  $n(\text{Fe})/n(\text{Si}) = 1 : 1$ 。

## 2.3 模拟废水处理条件对 PFSS 絮凝性能的影响

### 2.3.1 PFSS 投加量对 PFSS 絮凝性能的影响

控制废水的 pH 值为 7.00, 废水搅拌时间为 2 min, 考察了 PFSS 不同投加量对 PFSS 絮凝性能的影响, 实验结果如下: 当 PFSS 投加量分别为废水体积分数的 0.05%, 0.10%, 0.20%, 0.25%, 0.30% 时, 浊度去除率分别为 99.5%, 99.9%, 95.7%, 94.4%, 78.2%。由结果可知, PFSS 对废水浊度去除率随投加量的增大先增大到一定值而后减小。当 PFSS 投加量为废水体积分数 0.10% 时, 浊度去除率达到 99.9%, 处理后废水浊度为 0.72 NTU; 当 PFSS 投加量大于废水体积分数 0.10% 时, 随着 PFSS 投加量不断增大, 则会使胶粒表面带上相反的电荷, 使得胶粒之间斥力增强, 导致絮凝效果下降, 在实验过程中形成的矾花慢且小, 沉降速度较

慢,浊度去除率呈下降趋势.这是因为在碱性环境中,PFSS 中的  $\text{Fe}^{3+}$  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的浊度迅速降低;随着废水中絮凝剂的不断加入,水体逐渐转变为酸性,抑制了 PFSS 中  $\text{Fe}^{3+}$  水解积聚,造成已形成的聚集体逐渐松散,浊度去除率降低<sup>[16]</sup>.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,粒子表面吸附活性点减少,架桥难度增大,从而导致浊度去除率降低<sup>[2]</sup>.选择 PFSS 投加量为废水体积分数 0.10%.

### 2.3.2 废水的 pH 值对 PFSS 絮凝性能的影响

控制 PFSS 投加量为废水体积分数 0.10%,废水搅拌时间为 2 min,考察了废水的不同 pH 值对 PFSS 絮凝性能的影响,实验结果为:当废水的 pH 值分别为 3.00,4.00,5.00,7.00,9.00 时,浊度去除率分别为 52.5%,73.1%,84.7%,99.9%,99.8%.由结果可知,在废水 pH 值为 3.00~5.00 时,pH 值较低,浊度去除率较低;在 pH 值为 5.00~9.00 时,随着 pH 值升高,浊度去除率逐渐增加,并在 pH 值为 7.00 时达到最大值,此时浊度去除率高达 99.9%,废水中残余浊度为 0.69 NTU.废水 pH 值对絮体尺寸和聚合度均有重要的影响<sup>[17]</sup>,pH 值较小时,PFSS 中的  $\text{Fe}^{3+}$  水解程度较低,胶体微粒的电中和作用较弱,絮体难以形成;同时,酸性环境下溶液中存在大量  $\text{H}^+$ ,抑制了 PFSS 中多核羟基阳离子配合物等以  $\text{OH}^-$  作为架桥形成多核正电配离子的过程,影响絮凝效果<sup>[18]</sup>.随着废水 pH 值不断增大, $\text{Fe}^{3+}$  的电中和效应不断加强, $\text{Fe}^{3+}$  水解形成大量的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,分子链伸展,架桥作用增强,絮凝效果较好.pH 值过大时,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,絮凝效果下降<sup>[2]</sup>.选择废水的 pH 值为 7.00.

### 2.3.3 废水搅拌时间对 PFSS 絮凝性能的影响

控制 PFSS 投加量为废水体积分数 0.10%,废水的 pH 值为 7.00,考察了不同废水搅拌时间对 PFSS 絮凝性能的影响,实验结果如下:当废水搅拌时间分别为 1,2,3,4,5 min 时,浊度去除率分别为 92.3%,99.9%,96.9%,94.1%,93.0%.由实验结果可以发现,随搅拌时间的延长,PFSS 对废水浊度去除效果呈先升后降趋势,当搅拌时间为 2 min 时,浊度去除效果最好,浊度去除率高达 99.9%,然后随搅拌时间延长浊度去除率略有下降.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.搅拌速度过慢、搅拌时间过短,胶体颗粒与絮凝剂不能充分接触,絮凝剂浓度分布不均匀,颗粒间不能有效碰撞结合较弱,絮凝不充分,不利于絮凝作用,絮凝效果不好;搅拌速度过快、时间过长,絮凝体将被破坏,沉降性能下降,絮凝效果则降低.这与李爱阳等人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<sup>[19]</sup>.选择废水搅拌时间为 2 min.

## 2.4 PFSS,PAC 和 PFS 处理钼铋选矿废水效果比较

分别使用质量浓度为 100 mg/L 的 PFSS,PAC 和 PFS 絮凝剂,在投加量体积分数均为 0.10%时,控制废水的 pH 值 7.00,废水搅拌时间 2 min,处理钼铋选矿废水,其废水处理效果如表 1 所示.由表 1 可知,PFSS 处理钼铋选矿废水后,浊度和 COD 去除率分别为 99.9%和 77.8%,Pb 和 As 的去除率分别高达 99.0%和 97.4%,Be 未检出;PAC 和 PFS 对废水浊度、COD 及 Pb,As,Be 的去除率均低于 PFSS;PFSS 处理效果明显优于 PAC 和 PFS.PFSS 处理钼铋选矿废水后,废水水质满足 GB 8979-1996 一级排放标准.

表 1 PFSS,PAC,PFS 对钼铋选矿废水处理效果比较

絮凝剂	Pb 去除率	As 去除率	Be 去除率	浊度去除率	COD 去除率
PFSS	99.0	97.4	-	99.9	77.8
PAC	83.6	96.5	-	91.4	61.1
PFS	88.6	93.3	-	93.6	67.9

## 3 结论

1) 以 Fenton 法处理钼铋冶炼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,聚合后即可制备 PFSS 絮凝剂.PFSS 制备的最佳条件:PFSS 中  $\text{SiO}_2$  质量分数  $w(\text{SiO}_2)$  为 1.00%,PFSS 中

$n(\text{Fe})/n(\text{Si})$ 为1:1,A,B混合液pH值为3.00,活化温度为40℃,活化时间为2h.

2) 在PFSS投加量为废水体积分数0.10%,废水的pH值7.00,废水搅拌时间为2min时,PFSS处理钨铋选矿废水后,废水浊度和COD去除率分别为99.9%和77.8%,Pb,As去除率分别高达99.0%和97.4%,Be未检出;处理后废水浊度和COD质量浓度分别为0.32NTU和72.2mg/L,Pb和As质量浓度为0.08和0.03mg/L,处理后废水达到GB8979-1996一级排放标准.

3) 利用Fenton法处理钽铌冶炼废水产生的铁泥制备PFSS絮凝剂,不仅对废渣进行了资源化利用,保护了环境,而且无需加入外源酸,降低了絮凝剂的生产成本.

### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 罗道成,刘俊峰.用铁矿石制备聚硅硫酸铁絮凝剂及其应用研究[J].中国矿业,2010,19(9):85-88.
- [3] 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.
- [4] 席美云,郭楠.聚硅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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 郭朝晖,袁珊珊,肖细元,等.聚硅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.
- [12] 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.
- [13] 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,2008,39(8):7-9.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.