



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202301005

中图分类号 X703

文献标识码 A

赖治廷, 杨慧珠, 石太宏. 基于氧化还原-分步沉淀法的酸性矿山废水处理效果[J]. 环境工程学报, 2023, 17(5): 1523-1532. [LAI Zhiting, YANG Huizhu, SHI Taihong. Treatment effect of acid mine drainage by the redox-stepwise precipitation method[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(5): 1523-1532.]

基于氧化还原-分步沉淀法的酸性矿山废水处理效果

赖治廷¹, 杨慧珠², 石太宏^{1,✉}

1. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 生态环境部华南环境科学研究所, 广州 510535

摘要 为降低韶关市大宝山酸性矿山废水 (AMD) 的处理成本, 采用氧化还原-分步沉淀法对矿山废水进行处理。结果表明: 将石灰石分多次投入经过还原处理的废水中, 在反应时间为 45 min、转速为 250 r·min⁻¹、废水 pH 为 5 时, 可从 AMD 中回收高品质石膏; 继续用 NaOH 溶液调节废水 pH 至 5.5, 控制曝气量为 4 mg·L⁻¹, 曝气时间为 45 min, 通过氧化沉淀法和铁氧体法可分步回收废水中的 Fe^{2+/3+}, 再向废水中加入 NaOH 溶液, 调节废水 pH 至 9.5, 可沉淀回收废水中的 Zn²⁺、Cu²⁺; 经过该工艺处理后, 废水中各金属离子均低于国家污水综合排放标准 (GB 8978-1996); 该工艺处理 1 t 废水, 可回收石膏 5.4 kg (纯度 85.72%), 铁渣 1.53 kg (w(Fe)=35.4%)、锌铜渣 1.4 kg (w(Zn)=10.89%、w(Cu)=0.1%); 废水中 Fe^{2+/3+}、Zn²⁺、Cu²⁺ 回收率分别为 84.3%、71.2%、46.2%, 废水处理的药剂成本为 4.1 元·t⁻¹, 废水产生可回收资源产品收入为 3.8 元·t⁻¹。该工艺可从 AMD 中回收高品质石膏并分步回收废水中的金属, 有效降低废水的处理成本, 回收废水中的资源, 实现环保与经济效益双赢的目标, 并为 AMD 资源化处理提供理论指导。

关键词 酸性矿山废水; 石灰石中和法; 石膏结晶; 金属分步回收

酸性矿山废水 (acid mine drainage, AMD) 具有污染时间长、成分复杂、处理成本高等特点, 国内处理 AMD 的工艺已发展得较为成熟, 其中石灰、石灰石中和法在工程应用中最为广泛^[1]。该方法处理废水时会产生大量的沉渣, 沉渣的成分主要为石膏和各类金属沉淀物。由于 AMD 的成分复杂, 沉渣中的石膏晶体发育较差, 沉渣中有价金属品位较低, 利用难度较高^[2]。因此, 设计出一种能从 AMD 中回收高品质的石膏以及高品位金属沉渣的工艺具有现实意义。

大宝山位于韶关市曲江区沙溪镇、翁源县铁龙镇境内, 矿种以硫矿为主。含硫化物的废矿石在硫杆菌的作用下, 发生氧化产生 AMD。AMD 呈强酸性, 含有大量有毒 (类) 金属元素, 污染危害严重。近年, 相关单位已开展多起针对大宝山 AMD 的修复工程, 矿区下游的生态环境已得到明显改善; 但尾矿库坝内的废水中仍含有高浓度的金属离子, 是潜在的重金属污染源^[3]。本研究使用的 AMD 均取自大宝山的尾矿废水, 大宝山 AMD 中含有较高的 SO₄²⁻、Fe^{2+/3+}、Zn²⁺、Cu²⁺, 采用石灰石中和法处理大宝山 AMD 时, 回收的石膏不具备利用价值。原因是, 废水中的各类金属离子会对中和石膏的结晶过程产生影响^[4], 导致其晶体发育较差, 中和过程中废水中金属离子的沉淀也会导致石膏纯度降低。这类石膏杂质较多、游离水含量高、抗压性弱, 难以用于工业生产^[5]。

收稿日期: 2023-01-03; 录用日期: 2023-03-17

第一作者: 赖治廷 (1997—), 男, 硕士研究生, 974823008@qq.com; ✉通信作者: 石太宏 (1963—), 男, 博士, 副教授, ceshth@mail.sysu.edu.cn

本研究以实现 AMD 的资源化处理为目标, 采用氧化还原分步沉淀工艺, 分别考察还原剂、回收石膏的工艺条件(石灰石投加次数、石灰石投加量、反应时间、搅拌速度)对回收石膏品质的影响; 并采用正交实验优化回收石膏的工艺条件, 对回收石膏的产量、纯度、成分进行分析; 同时考察废水 pH、曝气时间对废水中金属离子去除率的影响, 确定分步回收金属的工艺条件, 分析氧化还原-分步沉淀法处理 AMD 的经济效益, 为 AMD 的资源化处理提供理论指导。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验原水取自韶关市大宝山 AMD, 废水 pH 为 1.9~2.4, 废水中金属离子主要为 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} , 废水中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 SO_4^{2-} 的质量浓度分别为 634~827、155~166、18~25、326~417、1.11~1.18、8 527~9 342 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。实验所用的石灰石为工业级, 盐酸羟胺、硫酸、氢氧化钠均为分析纯。

1.2 实验步骤与工艺流程

取 2 组 500 mL 实际废水, 过滤除去悬浮物后, 向其中一组加入一定量的盐酸羟胺, 将废水中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 后; 将一定量的石灰石分别加入 2 组废水中, 反应 45 min 后, 过滤得到沉渣, 将沉渣干燥后, 保存待测。将废水中 Fe^{3+} 还原后, 将石灰石加入废水中, 反应 45 min 后过滤, 测量废水中金属离子浓度, 再将滤渣干燥后, 保存待测。选取石灰石投加量为 5~7 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 转速为 150~250 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 投加 3~5 次、反应时间为 30~60 min, 设计 $L_9(4^3)$ 正交实验, 并测定生成石膏的产量、纯度、游离水含量。在曝气回收废水 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 实验中, 往滤液中加入 NaOH 溶液, 调节废水 pH 至某一值后曝气, 曝气量为 4 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 设置不同曝气时间, 曝气后过滤, 对沉渣进行分析, 并测量废水中金属离子浓度。在 NaOH 溶液中和废水回收 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 实验中, 向曝气后的滤液中加入 NaOH 溶液, 继续调节废水 pH 至某一值, 过滤后, 将滤渣保存待测, 并测量废水中金属离子浓度。氧化还原-分步沉淀工艺流程如图 1 所示。

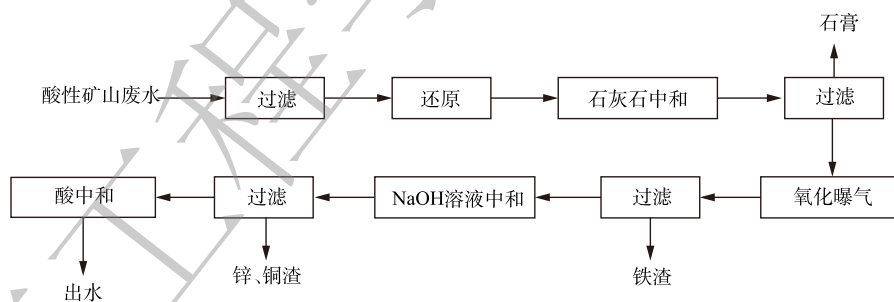


图 1 氧化还原-分步沉淀工艺流程

Fig. 1 Oxidation-reduction-stepwise precipitation process flow

1.3 分析检测方法

石膏游离水、结合水、纯度均按标准《石膏化学分析方法》(GB/T 5484-2000) 的方法进行测定。废水中金属离子浓度用电感耦合等离子体质谱仪(美国 PE 公司 NexION300D) 进行测定。废水 pH 用 PHS-3C 型酸度计进行测定。采用 X 射线荧光光谱仪(XRF 光谱仪) 分析沉渣中金属组成及含量。采用 Hitachi S-480 扫描电子显微镜(SEM) 分析石膏的形貌。采用 X 射线衍射(XRD) 仪分析石膏的物相。采用热重分析(TG-DSC) 仪分析石膏的质量随温度的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 还原剂对中和石膏的影响

2 组石膏的 XRD 结果如图 2 所示。图 2(a) 为 0.6 g 石灰石直接中和 500 mL 废水回收的石膏;

图 2(b) 为投加 0.1 g 的盐酸羟胺将 500 mL 废水中的 Fe^{3+} 还原后, 用 0.6 g 石灰石中和废水回收的石膏。XRD 结果表明, 投加还原剂, 将废水中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 后, 并没有对沉渣中石膏晶体的矿物组成产生影响。沉渣中的水化产物主要为二水硫酸钙 (PDF#33-0311), 分别在 2θ 为 11.617° 、 20.722° 、 23.380° 、 29.103° 处出现了二水硫酸钙晶体的特征峰。

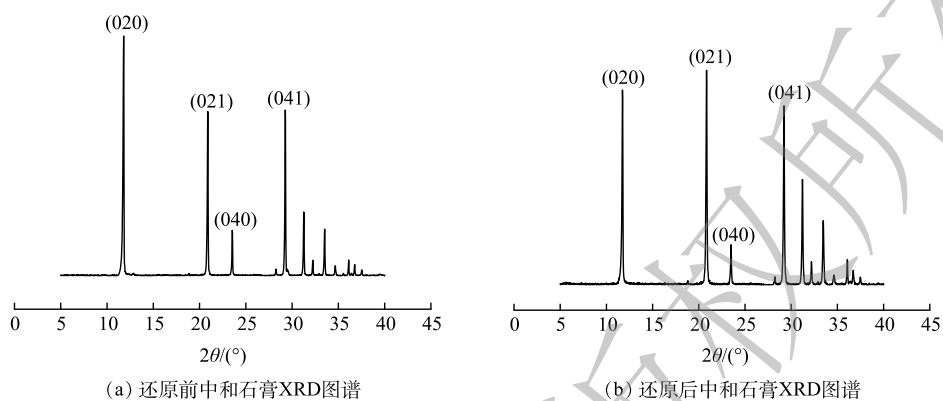


图 2 还原前、后中和石膏的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of neutralized gypsum before and after reduction

2 组石膏的实物和形貌如图 3 所示。可以看出, 图 3(a) 中的石膏为黄褐色, 白度较低, 当石膏含有杂质时, 会呈现黄褐色、灰色等。SEM 结果 (图 3(c)) 表明, 石膏晶体呈颗粒状, 粒径较小, 晶体发育差。图 3(b) 中的石膏白度较高, 颜色与天然石膏相近, 所含杂质较少, SEM 结果 (图 3(d))

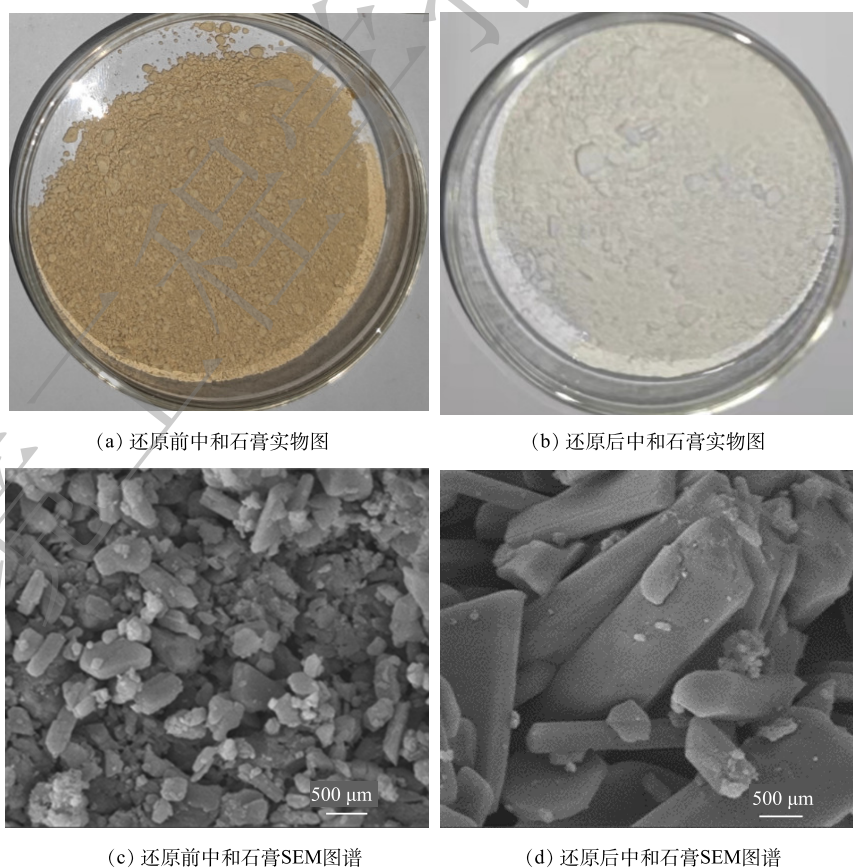


图 3 还原前、后中和石膏实物与 SEM 图谱

Fig. 3 Actual and SEM images of neutralized gypsum before and after reduction

表明,晶体呈板柱状,与图3(a)石膏的晶体相比,粒径更大,晶体发育的更完整^[6],这种石膏晶体抗压性更好,石膏游离水含量更低。

在石灰石中和废水的过程中,废水pH升高,废水中金属离子会形成氢氧化物沉淀,当废水中金属离子浓度低于 $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,可视为该金属离子已完全沉淀^[7]。根据氢氧化物的溶度积可分别计算出各金属离子开始沉淀和完全沉淀的理论pH。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的溶度积分别为 8×10^{-16} 、 2.6×10^{-39} 、 2.2×10^{-20} 、 7.7×10^{-17} , Fe^{3+} 开始沉淀的pH一般在2.11左右,完全沉淀的pH在3.5左右,而 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 开始沉淀的pH一般在6以上,完全沉淀的pH在9以上^[8]。废水经过还原处理后,提高了石膏的纯度,减少了废水中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 的沉淀,提高了后续废水处理中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 的回收率。

2.2 石灰石投加量对石膏、废水pH及金属离子去除率的影响

往AMD中投加 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸羟胺进行还原处理后,控制转速为 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,反应时间为30 min,石灰石投加量对石膏产量及废水中金属离子去除率的影响如图4所示。可以看出,石灰石投加量增加,废水pH升高,石膏产量和废水中金属离子的去除率增加。当石灰石投加量为 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,废水pH为3.86,石膏产量为 $0.43 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,此时废水中的金属离子几乎不发生沉淀。石灰石投加量为 $7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,废水pH为5.64,石膏产量增加到 $6.36 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,废水中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的去除率分别为12.5%、5.1%、3.5%。当废水pH>5时,废水中金属离子的去除率陡增,故将石灰石的投加量控制在 $7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,废水的pH在5左右时,回收石膏的产量较高,并且废水中金属离子去除率较低。

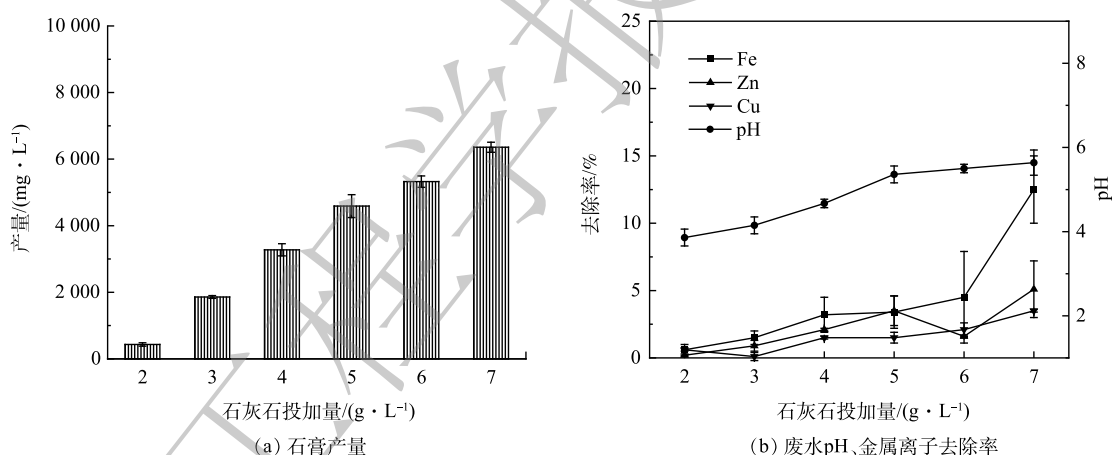


图4 石灰石投加量对石膏产量、废水pH、金属离子去除率的影响

Fig. 4 Effect of limestone dosage on gypsum production, wastewater pH and metal ion removal rate.

2.3 回收石膏工艺条件的优化

石灰石投加量为 $5\sim 7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,转速为 $150\sim 250 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,投加3~5次、反应时间控制在30~60 min时,可从AMD中回收品质较高的石膏。选取石灰石投加量、转速、石灰石投加次数、反应时间4个因素,每个因素均匀选取3个水平,设计 $L_9(4^3)$ 正交实验(表1)。对石膏的产量、纯度、游离水质量分数、形貌的结果进行综合分析,优化回收石膏的工艺条件。

为优化回收石膏的工艺条件,对9组正交实验生成石膏的产量、游离水质量分数、纯度进行分析,实验结果如图5所示。可以看出,编号1、2、3的实验中生成的石膏产量较低,为 $3.5\sim 3.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,编号4、5、6、7、8、9的产量较高,为 $5.4\sim 6.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,因此石灰石的投加量应控制在 $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上。

编号2、3、4的实验中生成的石膏游离水质量分数较低,分别为36.8%、32.6%、34.5%。由正交实验极差结果(游离水质量分数)可知,影响石膏游离水质量分数的因素依次是石灰石投加量、

搅拌速度、石灰石投加次数、反应时间, 回收的石膏游离水质量分数最低的工艺参数为 A2B1C3D3, 即石灰石投加量为 $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应时间为 30 min 、转速为 $250 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、石灰石投加 5 次。

编号 2、3、4、5 的实验中生成的石膏结合水质量分数和纯度较高, 石膏纯度为 $72.1\%\sim 77.4\%$ 。由正交实验极差结果(纯度)可知, 影响石膏纯度的因素依次为石灰石投加量、搅拌速度、反应时间、石灰石投加次数, 回收的石膏纯度最高的工艺参数为 A1B2C3D2, 即石灰石投加量为 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应时间为 45 min 、转速为 $250 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、石灰石投

表 1 正交实验

Table 1 Orthogonal experiment

序号	(A) 投加量/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	(B) 反应时间/ min	(C) 搅拌速度/ $(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$	(D) 投加次数
1	5	30	150	4
2	5	45	200	5
3	5	60	250	6
4	6	30	200	6
5	6	45	250	4
6	6	60	150	5
7	7	30	250	5
8	7	45	150	6
9	7	60	200	4

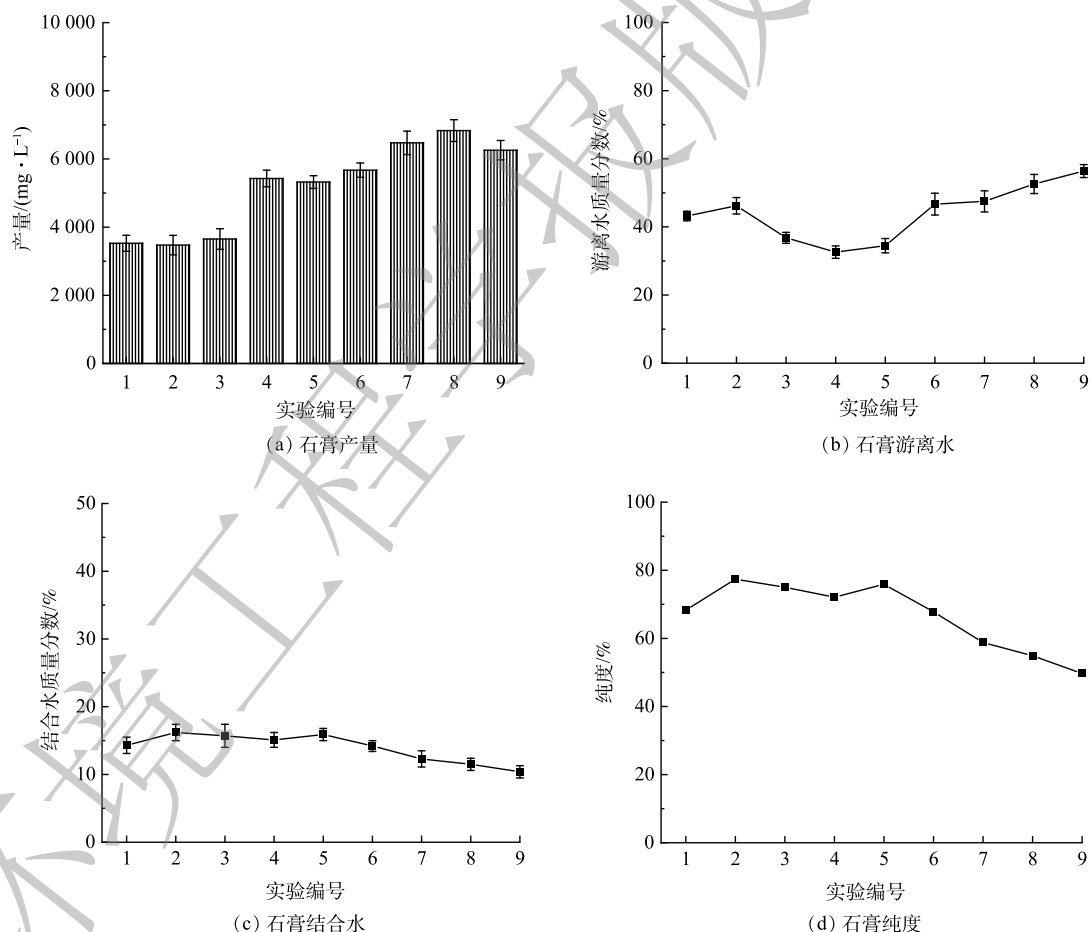


图 5 9 组实验中石膏的产量、游离水质量分数、结合水质量分数和纯度的实验结果

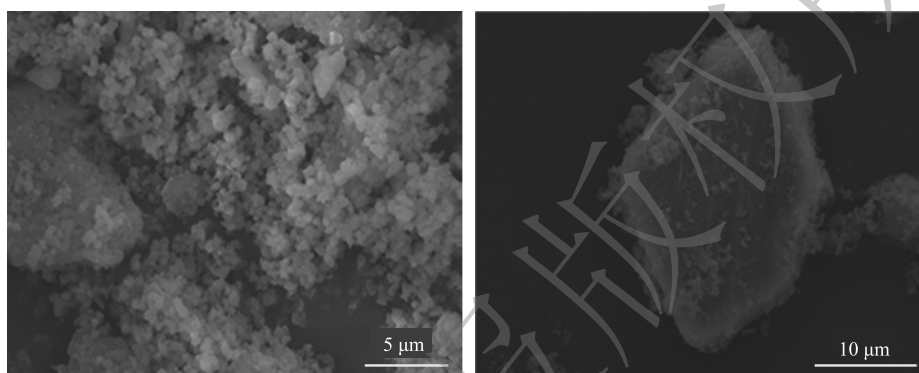
Fig. 5 Experimental results of 9 groups of gypsum yield, free water mass fraction, bound water mass fraction and purity

加 4 次。

综合考虑石膏的纯度、产量、游离水质量分数的影响, 确定回收石膏的最佳工艺参数: 石灰石投加量为 $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应时间为 45 min 、转速为 $250 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、石灰石投加 5 次。该条件下回收石膏

的游离水质量分数为 44.6%、产量为 $5.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、品位为 76.3%。

优化工艺前后回收的石膏分析结果见图 6。优化工艺前的反应条件：石灰石一次性加入废水中、石灰石投加量为 $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应时间为 45 min、转速为 $250 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ；优化工艺后，先加入 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸羟胺对废水进行还原处理，将 $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的石灰石间隔 2 min 分 5 次加入废水中，并控制反应时间为 45 min、转速为 $250 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。由图 6(a) 可以看出，优化工艺前回收的石膏晶体是由许多细小的颗粒堆积生长，晶体粒径较小，表面空隙较多，晶体发育较差。这种石膏游离水含量较高，利用难度较高。而改良工艺后回收的石膏(图 6(b))，形貌呈光滑的板状，晶体发育完整，晶体粒径明显增大。这种石膏游离水含量较低，抗压性更强，具备更高的回收价值^[9]。



(a) 优化工艺前石膏的SEM图谱 (b) 优化工艺后石膏的SEM图谱

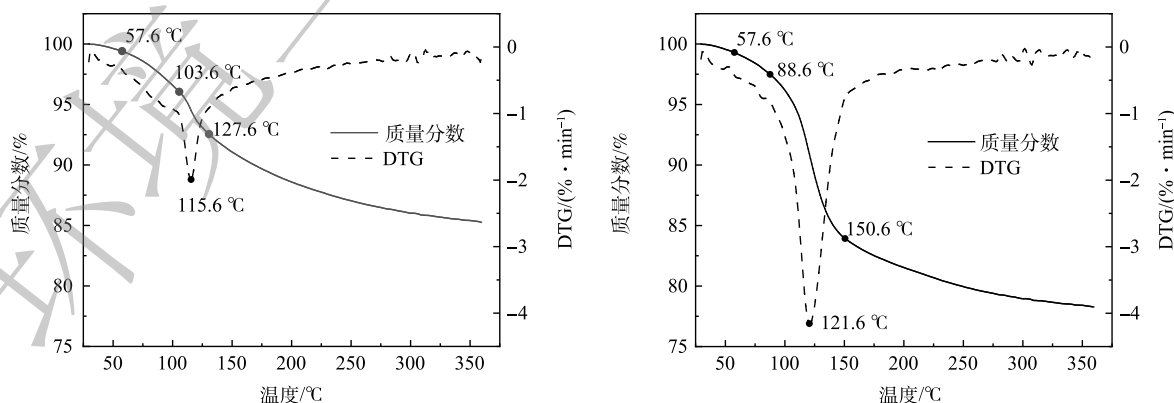
图 6 优化工艺前、后石膏的 SEM 图谱

Fig. 6 SEM images of gypsum before and after optimization process

优化工艺前后回收的石膏 TG-DSC 分析结果如图 7 所示。由图 7(a) 可以看出，温度为 57.6~103.6 °C 时，DTG 曲线较为平缓，石膏重量损失较慢，主要是石膏的游离水；温度为 103.6~127.6 °C 时，DTG 曲线中出现了一个较大的吸热谷，石膏重量损失较快，石膏的结晶水开始减少，石膏逐渐转化为半水石膏；温度为 127.6~303.6 °C 时，DTG 曲线较为平缓，石膏重量损失较慢，半水石膏脱水为无水石膏；303.6 °C 以后，石膏重量基本无变化，较为稳定。根据式 (1) 可计算石膏纯度。

$$X_1 = 4.778 5c_1 \quad (1)$$

式中： X_1 为石膏纯度； c_1 为石膏结晶水质量分数。



(a) 优化工艺前石膏的TG-DSC分析图谱

(b) 优化工艺后石膏的TG-DSC分析图谱

图 7 优化工艺前、后回收石膏的 TG-DSC 分析图谱

Fig. 7 TG-DSC analysis of recycled gypsum before and after optimization of process

可以看出, 当石膏结晶水含量为 10.27% 左右时, 由式 (1) 计算得出石膏的纯度为 49.07%。

由图 7(b) 可以看出, 温度为 57.6~88.6 °C 时, DTG 曲线较为平缓, 石膏的游离水开始减少; 温度为 88.6~150.6 °C 时, DTG 曲线中出现了一个较大的吸热谷, 石膏重量损失较快, 石膏的结晶水减少, 逐渐转化为半水石膏; 温度为 150.6~309.6 °C 时, DTG 曲线较为平缓, 石膏重量损失较慢, 半水石膏脱水为无水石膏; 309.6 °C 以后, 石膏重量基本保持稳定。石膏结晶水质量分数为 17.94%, 石膏的纯度为 85.72%。

工艺经过改良后, 回收石膏的纯度提高了大约 36.65%, 极大地提高了石膏的利用价值, 可代替天然石膏在某些领域的应用, 如用于生产建筑石膏或生产水泥缓冲剂等对石膏品质要求较高的领域^[10]。

2.4 pH 和曝气时间对废水中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 去除率的影响

在曝气过程中, 废水 pH 对各金属离子的去除率存在一定影响, Fe^{2+} 在废水中有 3 种存在形式, 分别为 Fe^{2+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。OH⁻ 的给电子性使中心原子更容易被氧化, 因此, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 被氧化的速率常数比 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 高 5 个数量级^[11]。提高废水 pH, 可加速 Fe^{2+} 的氧化过程, 缩短曝气时间, 采用形成铁氧体和氧化沉淀的方式去除废水中的 $\text{Fe}^{3+/2+}$ 。但废水 pH 不宜过高, 导致废水中 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 发生沉淀, 沉渣中 Fe 的品位降低, 以及后续处理中金属离子回收率降低^[12]。

控制曝气过程中废水 pH 分别为 5、5.5、6, 反应时间对废水中金属离子浓度变化的影响如图 8 所示。可以看出, 废水中各金属离子去除率随曝气时间的增加而增加。当废水 pH 为 5, 曝气时间为 30 min 时, 废水中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的去除率分别为 64.2%、7.6%、20.7%, 到 90 min 时, 废水中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的去除率分别增加到 73.5%、15.4%、58.4%, 废水中仍然存在部分 $\text{Fe}^{2+/3+}$; 当废水 pH 为 5.5, 曝气时间为 30 min 时, 废水中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的去除率分别为 75.6%、10.5%、35.4%, 到 45 min 时, 废水中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 的去除率增加到 95.4% 左右, 废水中 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的去除率分别为 22.2%、45.6% 左右, 此时可实现废水中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 的分步回收; 当废水 pH 为 6, 曝气时间为 30 min 时, 废水中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的去除率分别为 82.4%、8.5%、43.4%, 到 45 min 时, 废水中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 的去除率增加到 92.4%, 但废水中 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的去除率较高, 分别为 38.4%、75.3% 左右。

在曝气过程中, 控制废水的 pH 为 5.5 左右, 曝气时间在 45 min 左右时, 可实现废水中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 的分步回收, 回收沉渣中 Fe 的品位较高。

在该反应条件下, 1 t 废水可产生沉渣铁渣 1.53 kg ($w(\text{Fe})=35.4\%$), 对沉渣进行 XRF 分析, 沉渣中各金属的含量如表 2 所示。沉渣中含有多种金属, 如 Fe、Al、Mn、Ni、Zn、Cu 等, 其中 Fe 的含量最高, 质量分数可达 65.05%, 元素占比为 55.98%, 说明在曝气过程中形成了以 Fe 为主要成分

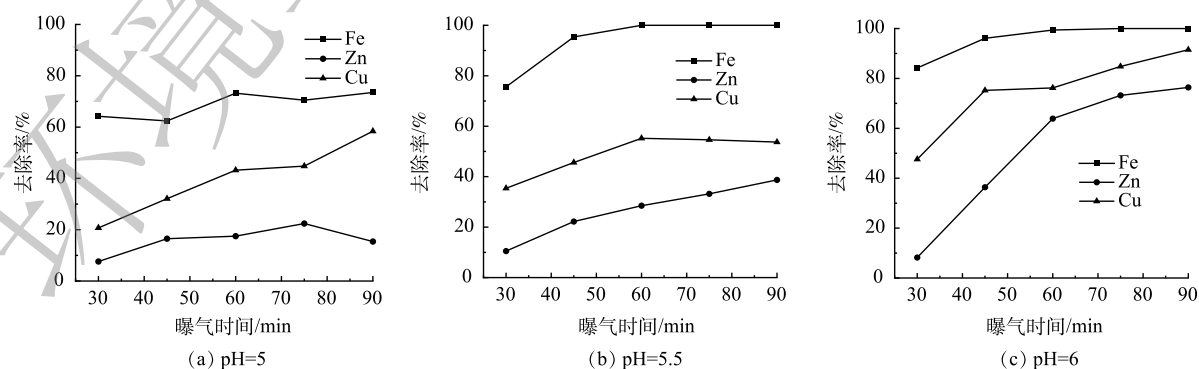


图 8 不同 pH 下曝气时间对废水中金属离子去除率的影响

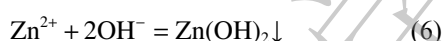
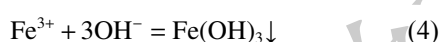
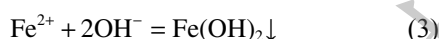
Fig. 8 Effect of aeration time on the removal rate of metal ions in wastewater at different pH

的沉渣。

2.5 pH对废水中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 去除率的影响

在整个工艺中,废水中金属离子浓度变化与pH关系如图9所示。将工艺分为3个阶段来分析pH对废水中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 去除率的影响。

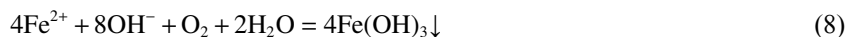
第1阶段,在还原处理后的废水中投加石灰石,对废水进行中和处理并回收石膏。废水pH由2增至5时,由于废水中 Fe^{3+} 被还原,在该pH范围内,废水中主要存在的 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 几乎不发生沉淀,且 Fe^{2+} 氧化速率较低,废水中金属离子去除率较低,废水中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的去除率分别为15.8%、7.8%、19.2%左右,该阶段废水中发生的反应见式(2)~式(6)。



第2阶段,投加NaOH溶液,调节废水的pH至5.5并对废水进行曝气处理。采用铁氧体法合成 Fe_3O_4 ,采用氧化沉淀法形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 以回收废水中的 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 。铁氧体法反应过程见式(7)。



将溶液中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后,与废水中剩余的 Fe^{2+} 、 OH^- 结合生成 Fe_3O_4 ^[13],氧化沉淀法则是往废水中投加NaOH,在废水中形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,再通过曝气的方式,将 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 氧化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,反应过程见式(8)。



反应过程中生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体能吸附废水中其他金属离子,这些金属离子嵌入到凝胶体结构中形成沉淀晶核,其后发生晶核生长,形成容易沉淀的大晶体从水中去除,在曝气过程中产生的大量铁凝胶为此提供了条件,故 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的去除率也会增加^[14]。该阶段废水中的 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 基本完全去除,废水中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的去除率分别为97.6%、36.4%、43.2%左右。

第3阶段,投加NaOH溶液,调节废水的pH至9.5,回收废水中 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 。废水的pH不宜过高,当废水中的pH上升到10以上时,废水中 Zn^{2+} 的去除率降低,这是由 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 是一种两性氢氧化物,会溶于碱,故回收废水的 Zn^{2+} 的过程中,废水的pH应控制为9~9.5。

表2 沉渣中各元素含量

Table 2 Contents of elements in sediment

元素	质量分数/%	元素占比/%
Na	6.038	12.629
Al	1.010	1.800
Si	5.256	8.999
S	3.986	6.980
Ca	1.400	1.680
Mn	1.316	1.152
Fe	65.050	55.979
Ni	0.111	0.091
Cu	1.321	0.999
Zn	14.512	9.691
总计	100.000	100.000

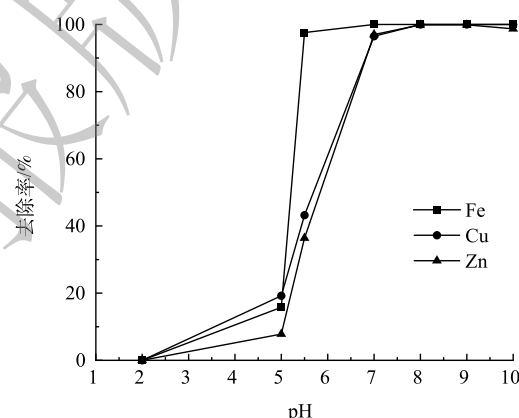


图9 pH对废水中金属离子去除率的影响

Fig. 9 Effect of pH on the removal rate of metal ions in wastewater

2.6 氧化还原-分步沉淀处理废水效果及资源化分析

废水经过氧化还原-分步沉淀工艺处理后, 废水各阶段的金属离子浓度与 pH 如表 3 所示。可以看出, 废水中 $\text{Fe}^{3+/2+}$ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 已基本去除, 废水中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 的回收率为 84.3%, Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的回收率为 71.2% 和 46.2% 左右, 经过二段中和处理后废水中 $\text{Fe}^{3+/2+}$ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 已低于国家污水综合排放标准 (GB 8978-1996)。

本工艺所需药剂及费用如表 4 所示。按废水处理量为 $5 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ 计算, 药剂费用 $20.5 \times 10^4 \text{ 元} \cdot \text{d}^{-1}$, 废水的处理成本为 $4.1 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 各药剂单价均参考工业级化学药品的价格。

在本工艺处理废水过程中, 产生的可回收资源主要有石膏、铁渣和锌渣, 按废水处理量为 $5 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ 计算, 本工艺可回收石膏 270 t, 石膏纯度可达 76.3% 以上, 可回收含铁沉渣 76.5 t, $w(\text{Fe})=35.4\%$, 回收含锌沉渣 70 t, $w(\text{Zn})=10.89\%$ 。在 AMD 处理过程中, 可将回收沉渣中的金属提纯, 也可将沉渣作为水泥混合生产材料, 或者制备无机矿物纤维, 具有较高的利用价值。可回收资源的产量和市场售价如表 5 所示, 预计产品收入为 $18.94 \times 10^4 \text{ 元} \cdot \text{d}^{-1}$, 处理废水收益为 $3.8 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$ 。

采取本工艺对废水进行处理时, 废水药剂处理成本为 $4.1 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 废水产生可回收资源产品收入为 $3.8 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 可有效降低废水的处理成本。

3 结论

1) 氧化还原-分步沉淀法通过将废水进行还原处理, 再采用将石灰石进行多次中和的方式, 可提高回收石膏的品质, 回收石膏的工艺参数影响石膏的纯度、游离水含量、产量。正交实验确定回收石膏的最佳工艺参数: 石灰石分 5 次投加、石灰石投加量为 $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应时间为 45 min、转速为 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。该条件下回收石膏的晶体为光滑的板状, 晶体粒径大, 石膏的纯度提高 36.65%。

2) 回收石膏后, 调节废水的 pH 至 5.5, 采用氧化沉淀法形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和铁氧体法形成 Fe_3O_4 的方式分步回收废水中的 $\text{Fe}^{2+/3+}$; 继续调节废水 pH 至 9.5, 沉淀回收废水中的 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} , 经处理后废水中各金属离子均低于国家污水综合排放标准 (GB 8978-1996), 废水中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 回收率分别为 84.3%、71.2%、46.2%。

3) 氧化还原-分步沉淀法对废水进行有效处置的同时, 可回收废水中的资源。该工艺可回收石膏 $5.4 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$, 石膏纯度可达 76.3%, 回收铁渣 $1.53 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$, $w(\text{Fe})=35.4\%$, 回收锌、铜渣 1.4 kg,

表 3 废水各阶段金属离子质量浓度与 pH

Table 3 Metal ion concentration and pH of wastewater at each stage

各阶段废水及污水排放标准	$\text{Fe}^{2+/3+}$ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Zn^{2+} / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Cu^{2+} / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH
原水	643	161	26	1.9
一段中和后废水	542	148	21	4.9
曝气处理后废水	<0.1	115	12	5.5
二段中和废水	<0.1	<0.3	<0.1	9.5
污水综合排放标准	<0.5	<5	<2	6~9

表 4 药剂及费用

Table 4 Pharmaceutical and pharmaceutical cost

加药种类	投加量/($\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$)	加药位置	药剂费用 / ($10^4 \text{ 元} \cdot \text{d}^{-1}$)
石灰石	300	一级中和池	3
盐酸羟胺	10	还原池	13
$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$	5	曝气池	1
石灰乳	37.5	二级中和池	1.5
$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$	10	三级中和池	2

注: 药剂处理成本为 $4.1 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 药剂处理费用总计 $20.5 \times 10^4 \text{ 元} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

表 5 可回收资源产量与售价

Table 5 Recyclable resource yield and price

可回收资源种类	产量/($\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$)	产品售价 / ($\text{元} \cdot \text{t}^{-1}$)	产品收入 / ($10^4 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$)
石膏	270	360	9.72
含铁沉渣	76.5	720	5.508
含锌沉渣	70	450	3.15
含铜沉渣	70	80	0.56

注: 收入为 $3.8 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 总收入为 $18.94 \text{ 万元} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

$w(\text{Zn})=10.89\%$ 、 $w(\text{Cu})=0.1\%$ ，废水处理的药剂成本为 $4.1 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$ ，废水产生可回收资源产品收入为 $3.8 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$ 。该工艺可降低废水的处理成本，回收废水中的资源，实现环保与经济效益双赢的目标。

参考文献

- [1] 金修齐, 邓强, 赵书晗, 等. 煤矿酸性废水预防与治理技术研究[J]. 环保科技, 2022, 28(5): 57-64.
 - [2] 郑宇, 邓志敢, 樊刚, 等. 石灰石中和水解沉铜及二水硫酸钙结晶行为研究[J]. 稀有金属, 2020, 44(6): 622-629.
 - [3] 廖正家. 大宝山矿业酸性矿山废水的污染与治理技术研究[J]. 资源再生, 2021(2): 61-63.
 - [4] 李强, 尚超, 石棕文, 等. 金属离子对硫酸钙晶须形貌影响的试验研究[J]. 非金属矿, 2019, 42(1): 94-96.
 - [5] 高子栋, 展琳琳. 浅谈我国脱硫石膏环保资源化综合利用现状[J]. 砖瓦, 2022(6): 44-46.
 - [6] 郝保红, 黄俊华. 晶体生长机理的研究综述[J]. 北京石油化工学院学报, 2006, 21(2): 58-64.
 - [7] 谢义曦, 吴攀, 李学先, 等. 分级化学沉淀法从酸性矿山废水中回收稀土元素试验研究[J]. 中国稀土学报, 2022, 40(10): 1-15.
 - [8] 雷兆武, 孙颖. 矿山酸性废水重金属沉淀分离研究[J]. 环境科学与管理, 2008(11): 59-61.
 - [9] 张艳成. 工业副产石膏在建筑材料中的应用研究[J]. 价值工程, 2013, 32(19): 114-115.
 - [10] 姜春志, 董风芝. 工业副产石膏的综合利用及研究进展[J]. 山东化工, 2016, 45(9): 42-44.
 - [11] ROEKENS E J, VAN GRIEKEN R. Kinetics of iron (II) oxidation in seawater of various pH[J]. *Marine Chemistry*, 1983, 13(3): 195-202.
 - [12] 牛政, 贺铝, 肖伟, 等. 酸性矿山废水处理组合工艺的研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2021, 39(9): 188-190.
 - [13] YANG X Y, GONG Z Q, LIU F L. Kinetics of Fe_3O_4 formation by air oxidation[J]. *Journal of Central South University of Technology(English Edition)*, 2004, 16(2): 152-155.
 - [14] KAGAYA S, ARAKI Y, HIRAI N, et al. Coprecipitation with yttrium phosphate as a separation technique for iron(III), lead, and bismuth from cobalt, nickel, and copper matrices[J]. *Talanta*, 2005, 67(1): 90-97.
- (责任编辑: 郑晓梅, 曲娜)

Treatment effect of acid mine drainage by the redox-stepwise precipitation method

LAI Zhiting¹, YANG Huizhu², SHI Taihong^{1,*}

1. College of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China; 2. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510535, China

*Corresponding author, E-mail: eesshth@mail.sysu.edu.cn

Abstract In order to reduce the treatment cost of the acid mine drainage (AMD) in Dabaoshan of Shaoguan City, the redox-step precipitation method was used to treat it. The results showed that high-quality gypsum could be recovered from AMD when the limestone was stepwise dosed into the wastewater after reduction treatment at the reaction time of 45 min, the rotation speed of $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ and pH 5. When the pH of the wastewater was further adjusted to 5.5 by NaOH solution, the aeration rate and time were $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and 45 min, respectively, $\text{Fe}^{2+/3+}$ in the wastewater could be stepwise recovered by oxidation precipitation method and ferrite method. Afterwards, the pH of the wastewater was adjusted to 9.5 by NaOH solution addition, and Zn^{2+} and Cu^{2+} in the wastewater could be recovered through precipitation. After the treatment by this process, the metal ions in the wastewater were lower than the national comprehensive sewage discharge standard (GB 8978-1996); the process could recover 5.4 kg gypsum (purity 85.72%), 1.53 kg iron slag ($w(\text{Fe})=35.4\%$), 1.4 kg zinc-copper slag ($w(\text{Zn})=10.89\%$, $w(\text{Cu})=0.1\%$) from 1 t wastewater. The recovery rates of $\text{Fe}^{2+/3+}$, Zn^{2+} and Cu^{2+} in wastewater were 84.3%, 71.2% and 46.2%, respectively. The chemical cost of wastewater treatment was $4.1 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, and the income of recyclable resource products was $3.8 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$. The process can recover high-quality gypsum from AMD and recover metals in wastewater step by step, effectively reduce the treatment cost of wastewater, recover resources in wastewater, achieve a win-win situation of environmental protection and economy, and provide a theoretical guidance for AMD resource treatment.

Keywords acid mine drainage; limestone neutralization method; gypsum crystallization; stepwise recovery of metal