

煤系硫铁矿在处理含铬(VI)废水中的应用

丁建础¹, 母小明¹, 张艳丽²

(1. 洛阳大学环境与化学工程学院, 河南 洛阳 471023;

2. 洛阳市环境保护设计研究所, 河南 洛阳 471000)

摘要:用煤系硫铁矿对含铬(VI)废水处理进行了实验研究,确定了有关工艺参数,并进行了工业化应用实验。结果表明,煤系硫铁矿处理含铬(VI)废水具有工艺简单、操作方便、成本低等特点,有较好的推广应用价值,实现了以废治废的目的,开辟了煤系硫铁矿资源化利用的新途径。

关键词:煤系硫铁矿; 含铬(VI)废水; pH 值

中图分类号:X703 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2004)04-0041-04

1 前言

我国与煤共生、伴生的硫铁矿资源非常丰富,其保有储量约 16 亿吨,占全国硫铁矿资源的 50% 以上。煤系硫铁矿一般赋存于煤层的顶、底板或夹矸中,其含硫量在 18% 以上。有些夹矸中的硫铁矿呈结核状,含硫量达 30% 以上,这些硫铁矿多随煤采出或在煤炭洗选加工过程中以矸石形式排入矸石山,既污染环境又浪费资源^[1]。

目前,国内外含铬废水处理的主要方法有离子交换法、吸附法、电渗析法、反渗透法、化学还原法、铁氧体法等,我国普遍采用化学还原法处理含铬废水。近些年来,国内外在用天然矿物处理含铬废水方面有了一些新的研究和进展^[2],但尚未见用煤系硫铁矿处理含铬废水的研究和报道。笔者对煤系硫铁矿处理含铬(VI)废水进行了实验研究^[3],并进行了工业化应用实验,取得了较好的效果。本方法可进一步扩大煤系硫铁矿的资源化利用途径,变废为宝,实现以废治废的目的。

2 实验部分

2.1 实验仪器

722 型分光光度计; TG-328 分析天平; PHS-2C 型精密酸度计; 85-2 型磁力搅拌器; HH-W21-600C 型电热恒温水浴箱。

2.2 试验材料

煤系硫铁矿采自河南省某煤矿矸石山,呈结核状,主要化学成分见表 1。

表 1 煤矸石中硫铁矿的主要成分

成分	水分	灰分	全硫
含量/%	0.25	64.43	32.12

注:本表由河南义马煤业集团公司煤质化验中心提供。

含铬(VI)废水直接取自工厂的镀铬废水。

2.3 分析方法

按照国标 GB/T15555.4 二苯碳钼二胂分光光度法进行六价铬的分析测试。

3 结果与讨论

收稿日期:2003-10-28; 改回日期:2003-12-18

基金项目:洛阳市科学技术委员会基金资助项目(030532)

作者简介:丁建础(1955-),男,高级工程师,主要从事固体废物处理与资源化教学和科研工作。
万方数据

3.1 pH 值对六价铬去除效果的影响

取 25mg/L 的六价铬废水,用硫酸或氢氧化钠调整 pH 值为 1~10,再加入 180~

200 目的煤系硫铁矿,搅拌,反应,静置 4h,测反应后的 pH 值和六价铬含量,实验结果见表 2。

由表 2 数据可知:煤系硫铁矿对含铬废

表 2 pH 值对六价铬去除效果的影响

反应前 pH 值	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cr ⁶⁺ 去除率/%	100.0	100.0	98.6	98.4	97.6	97.4	96.8	95.8	95.3	94.8

水 的 去 除 效 果 与 废 水 的 pH 值 关 系 较 为 密 切,废 水 的 pH 值 越 小 对 六 价 铬 的 去 除 率 越 高,相 反 废 水 的 pH 值 越 大 对 六 价 铬 的 去 除 率 越 低。

煤系硫铁矿的主要成分为 FeS 和 C,在酸性溶液中,铁的硫化物一般是很不稳定的^[4,5],易产生溶解反应,生成 Fe²⁺和 H₂S,

而 Fe²⁺和 H₂S 对六价铬具有较好的还原性^[6]。

3.2 煤系硫铁矿加入量对六价铬去除率的影响

取 25mg/L 的六价铬溶液 100mL,调整其 pH 值为 3,加入 180~200 目的煤系硫铁矿进行反应,考察煤系硫铁矿加入量与六价铬去除率的关系,其结果见表 3。

表 3 煤系硫铁矿的加入量与六价铬去除率的关系

煤系硫铁矿加入量/g	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.50	0.60	0.70
Cr ⁶⁺ 去除率/%	59.0	72.7	85.3	88.7	93.8	96.6	97.0	100.0	100.0	100.0

由表 3 可知:煤系硫铁矿的加入量越大,对六价铬的去除效果就越好。

取 25mg/L 的六价铬废水 100mL,分别加入粒度不同的煤系硫铁矿,考察粒度对去除率的影响,其结果见表 4。

3.3 煤系硫铁矿粒度对六价铬去除率的影响

表 4 煤系硫铁矿粒度对含铬废水去除率的影响

粒度/目	80~100	100~120	120~140	140~180	180~200	—200
Cr ⁶⁺ 去除率/%	53.5	54.4	58.0	82.7	96.8	98.6

由表 4 可知:煤系硫铁矿的粒度越细,其比表面积越大,Fe²⁺和 H₂S 就越容易析出,对六价铬的去除效果就越好。

取 49.2mg/L 的六价铬废水 100mL,加入粒度为 180~200 目煤系硫铁矿进行反应,考察反应时间对六价铬去除率的影响,其结果见表 5。

3.4 反应时间对六价铬去除率的影响

表 5 反应时间对六价铬的去除效果

反应时间/h	2	4	12	24	48	72	96	120
Cr ⁶⁺ 去除率/%	48.4	60.2	70.6	80.1	90.2	96.3	99.2	99.5

由表 5 可知:反应时间越长,对六价铬的去除效果就越好。

与 c_e 有较好的线性关系,表明六价铬离子在煤系硫铁矿中的吸附行为符合 Langmui 等温方程。对不同温度的实验数据进行回归,得到如下线性方程:

3.5 温度对六价铬去除率的影响

在不同温度下(本研究采用的温度分别为 20℃、30℃和 40℃),将 0.3g 煤系硫铁矿加入到 100mL 不同初始浓度的含铬废水中,振荡,反应平衡后,分别测得平衡吸附量 q_e和平衡浓度 c_e,以 c_e/q_e 为纵坐标,c_e 为横坐标作图,得等温吸附线,结果如图 1 所示。

(1)20℃时, $c_e/q_e=0.781+0.0239c_e$,
 $r=0.999$ 。

(2)30℃时, $c_e/q_e=0.219+0.0241c_e$,
 $r=0.999$ 。

(3)40℃时, $c_e/q_e=0.005+0.0238c_e$,
 $r=0.998$ 。

由图 1 可知,在实验浓度范围内,c_e/q_e

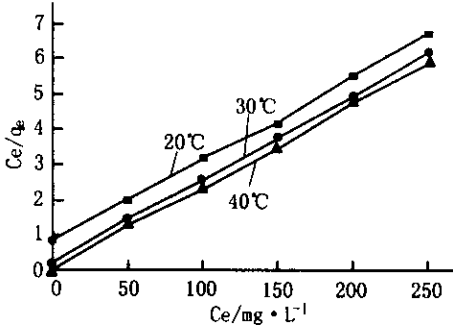


图 1 煤系硫铁矿对六价铬的等温吸附线

由图 1 和吸附等温方程可以看出:提高反应温度有利于吸附作用的进行

3.6 搅拌对六价铬去除率的影响

将 0.3g 粒度为 180~200 目的煤系硫铁矿加入到 100mL 浓度为 25mg/L 的六价铬废水中,分别进行搅拌和不搅拌实验,并在不同时间测定六价铬的去除率,考察六价铬去除率随时间的变化,其结果见图 2。

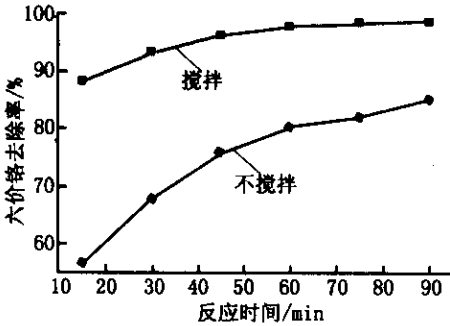


图 2 搅拌对六价铬去除率的影响

由图 2 可知:搅拌有利于 Fe^{2+} 、 H_2S 的析出以及硫铁矿中 C 吸附作用的进行,所以搅拌时六价铬的去除效果较好。

4 工业应用

工业化应用实验在洛阳市兴旺实业公司电镀分厂进行。在该厂废水处理反应罐中,取 10t 浓度为 60mg/L 的六价铬废水,废水的 pH 值为 5.5,加入 180~200 目的煤系硫铁矿 30kg,搅拌,反应 2h,静置 1h,反应后溶液的 pH 值为 4.5,取上清液,测得六价铬含

量为 0.1mg/L,达到国家排放标准。

目前,该电镀分厂含铬废水的处理方法为化学还原法,处理时需要调整废水的 pH 值和加入还原剂,每吨废水的处理成本为 4.0 元。需要指出的是,处理过程中采用氢氧化钠调整 pH 值,会形成氢氧化铬沉淀,该沉淀呈胶状,极难处理。如果采用煤系硫铁矿处理含铬废水,每吨废水处理费用仅为 0.5 元。可见,与化学还原法相比,本方法大大降低了处理成本,并且处理工艺简单、操作方便。

5 结 论

1. 用煤系硫铁矿处理含铬废水时,对废水的 pH 值具有较好的适应性,但酸性介质更有利于去除六价铬,在工业应用中一般将废水的 pH 值调整为 4 较为合适。

2. 煤系硫铁矿的加入量、粒度和反应时间对六价铬的去除率影响较大,煤系硫铁矿与六价铬的比值为 50 : 1、粒度为 180~200 目较为适宜,在工业应用时反应时间一般不少于 2h。

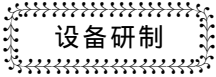
3. 利用煤系硫铁矿处理酸性含铬(VI)废水,工艺简单、操作方便,实现了以废治废的目的,开辟了煤系硫铁矿资源化利用新途径。

4. 煤系硫铁矿在治理环境污染中显现出良好的环境矿物学属性,在治理重金属废水污染中具有广阔的应用前景。

5. 用煤系硫铁矿处理含铬(VI)废水,不仅可减少矿区的环境污染,而且可以给煤矿企业创造一定的经济效益。

参考文献:

- [1]李侃社. 煤系硫铁矿的综合利用途径[J]. 煤炭加工与综合利用,1996(1):21~23.
- [2]鲁安怀. 环境矿物材料在土壤、水体、大气污染治理中的利用[J]. 岩石矿物学杂志,1999(4):292~300.
- [3]丁建础. 一种含铬废水废渣的治理方法[P]. 中国专利:031475833,2003-09-17.



YD—3 型及 Carpco 型电选机电极 结构与工艺参数优化研究

王军¹, 邹建新¹, 周建国²

(1. 攀枝花学院钒钛材料与复合技术省级重点实验室, 四川 攀枝花 617000;
2. 攀钢钛业公司, 四川 攀枝花 617000)

摘要:对国内外具有代表性的 YD—3 型及 Carpco 型电选机的选别效果进行了对比, 并就其电极结构和工艺参数对选别作业的影响进行了分析, 提出了适合攀枝花原生钛铁矿精选的电选机电极结构和工艺参数。

关键词:钛铁矿; 电选机; 电极结构; 参数

中图分类号:TD457 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2004)04-0044-05

选钛工业中, 电选通常用于原生钛铁矿 和海滨砂矿的精选, 以获取钛铁矿或金红石,

[4]傅献彩. 物理化学(下)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.

[5]姚志健. 化学热力学[M]. 北京: 地震出版社, 1990.

[6]M Pettine, D L Ottone, L Campanella. The Re-

duction of Cr(VI) by Iron(II) Aqueous Solution [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62 (9): 1509~1519.

[7]北京师范大学. 无机化学(下)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1986.

The Application of Coal-measures Pyrite to Treat the Wastewater Containing Cr(VI)

DING Jian-chu¹, MU Xiao-ming¹, ZHANG Yan-li²

(1. Luoyang University, Luoyang, Henan, China;

2. Luoyang Institute of Environmental Protection and Design, Luoyang, Henan, China)

Abstract: A experimental research on treatment of the wastewater containing Cr(VI) was performed by using coal-measures pyrite, the technical parameters were determined, and the test of industrial application was also carried out. The superiorities of treating the wastewater containing Cr(VI) are simple process, easy manipulation and low cost.

Key words: Coal-measures pyrite; Wastewater containing Cr(VI); pH value

收稿日期: 2003-08-28; 改回日期: 2003-09-30

作者简介: 王军(1971—), 男, 硕士, 讲师, 长期从事材料物理及钛资源综合利用研究工作。
万方数据