

微纳米臭氧对硫酸锌生产工艺中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 去除

周文, 张锐, 王清良, 王红强, 胡鄂明, 雷治武, 马晋芳, 李昊

(南华大学资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421000)

摘要: 硫酸锌生产过程中, 铁锰的存在会对硫酸锌生产结晶工艺造成不利影响, 降低 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的产品纯度。传统化学处理方法成本较高且易引入新的杂质离子, 为获得高质量硫酸锌, 开发新的铁锰去除工艺十分重要。本实验采用微纳米气泡和臭氧氧化相结合技术, 探究了不同气源、温度、 CaCO_3 投加方式与投加量等条件因素对 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 氧化效果的影响, 分析该技术在生产应用中的可行性。实验结果表明: 以臭氧为气源, 铁锰去除率达 99.5%, 远大于以空气和氧气为气源; 温度升高会影响微纳米气泡稳定性与臭氧溶解度, 不利于 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的氧化, 最高温度 18℃ 时, Mn^{2+} 的处理时长相对 24℃ 时缩短了 12.5%; CaCO_3 的投加较大幅度提高了微纳米臭氧除铁锰效率, 每 15 min 以 0.44 g/L 相对用量投加 CaCO_3 时, CaCO_3 有效投加总量为 17.6 g, 铁锰完全去除耗时约 50 min, 相对于不投加 CaCO_3 时处理时长缩短了 33%。间歇式投加效果优于一次性投加, 消耗的 CaCO_3 量更少。

关键词: 微纳米气泡; 臭氧氧化; 铁锰去除; CaCO_3

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.04.011

中图分类号: TD982 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 04-0059-06

硫酸锌生产过程中产生含高浓度 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的工艺水, Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的存在使得硫酸锌产品纯度不高, 严重干扰了硫酸锌生产。目前湿法炼锌工艺中一般使用过硫酸钠或者双氧水^[1]等强氧化剂氧化硫酸锌溶液中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} , 再通过沉淀法过滤去除, 成本较高。

臭氧作为一种强氧化剂, 常被用于去除饮用水和废水中的有机物和无机化合物^[2]。臭氧氧化简单便捷, 不引入杂质, 便于后续操作。微纳米气泡技术是当前国内外的前沿科技, 在医药、环境、选矿等领域都有应用^[3]。所谓的微纳米气泡通常指的是一种直径小于 50 μm 大于纳米级的气泡^[4]。由于其尺寸较小, 可表现出存在时间长、界面 ζ 电位高和传质效率高有别于普通气泡的特性^[5], 且微纳米气泡破裂后将产生比分子臭氧氧化性能更强的羟基自由基^[6], 致使微纳米气泡成为当前研究的热点。在当前的研究中, 人们发现, 将微纳米气泡发生装置与其他技术手段相结合 (如

混凝沉淀工艺、强氧化技术等), 可有效提高微纳米气泡的去污染能力^[7]。因此, 探究臭氧与微纳米气泡相结合在不同领域的应用效果具有较大的实际意义。

本工作拟通过臭氧微纳米气泡技术来处理某化工企业硫酸锌生产过程中产生的工艺水, 考查气源、温度、 CaCO_3 投加方式与投加量等条件因素对 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 氧化效果的影响, 为后续工作的开展提供理论基础和实践指导。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂: 硫酸亚铁、硫酸锰、浓盐酸、浓硝酸均为分析纯, CaCO_3 为工业级。

仪器: 微纳米发生器; 臭氧氧气一体机; 制氧机; 火焰原子吸收分光光度计; 分析天平; pH 计。

收稿日期: 2020-05-21

基金项目: 湖南省研究生重点创新项目: CO_2 +微纳米 $\text{O}_2(\text{O}_3)$ 氧化浸出砂岩铀矿机制研究

作者简介: 周文 (1995-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为湿法冶金。

通信作者: 王清良 (1969-), 男, 教授, 博士, 主要从事溶浸采矿 (铀)、湿法冶金等的研究。

实验所用原液取自湖南衡阳某化工厂硫酸锌生产车间出水, 原液中主要成分含量见表 1。

表 1 原液中主要成分含量

成分	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}
含量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	180	530	5×10^4	50

1.2 实验方法

微纳米臭氧氧化铁锰流程见图 1, 氧化池中的原液在微纳米发生器中流动循环, 发生氧化反应。 O_3 由臭氧氧气一体机制备, 氧气由制氧机供给, 通过与微纳米发生器相连的管道进入反应器中被制成微纳米气泡。 CaCO_3 直接投加到氧化池中。冷却水管道进水端与自来水开关连接, 自来水对微纳米发生器内部进行降温。使用 KI 溶液吸收臭氧尾气[8]。

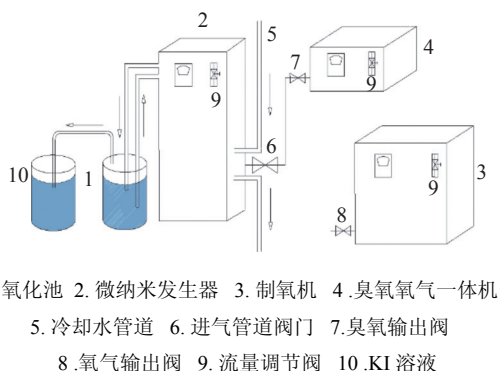


图 1 微纳米臭氧（氧气）氧化原液中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 装置流程

Fig.1 Process of Fe^{2+} , Mn^{2+} device in micro-nano ozone (oxygen) oxidation stock solution

每次实验取 10 L 原液加入氧化池中, 实验过程中保持气源输入流量在 2 L/min 左右, 使用臭氧气源时, 连接 6、7 两阀门, 臭氧输出浓度 60 mg/L, 输出流量 2 L/min; 使用氧气气源时, 连接 6、8 两阀门, 制氧机输出流量为 2 L/min; 使用空气气源时, 阀门 6 敞开, 微纳米发生器气流量为 2 L/min。每 15 min 取约 10 mL 样液分析 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度并投加 CaCO_3 到氧化池中。原液中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 氧化完全后加碱沉淀, 进行过滤处理, 每次实验取 10 L, 添加 9 g $\text{FeSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 15.4 g MnSO_4 , 使溶液中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 含量与原液基本保持一致, 可在后续实验中作为原液重复使用。

实验结束, 用自来水反复清洗微纳米发生器内残留的氢氧化铁和二氧化锰沉淀[9], 保证仪器内部洁净无沉淀。气源种类、反应温度、 CaCO_3 的

投加方式与投加量等在不同的条件实验下进行调节。

1.3 分析方法

采用 pH 计测定溶液 pH 值; 重铬酸钾滴定法测定溶液中 Fe^{2+} 含量; 采用火焰原子吸收法测定溶液中 Mn^{2+} 含量。

2 实验结果与讨论

2.1 气源的影响

在臭氧浓度为 60 mg/L, 气流量为 2 L/min 条件下, 取 10 L 原液在图 1 装置中反应。空气、氧气、臭氧三种不同外接气源对 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 氧化效果的影响见图 2。

图 2 中 a、b 分别表示氧化过程中 Fe^{2+} 浓度与对应去除率变化, c、d 分别表示氧化过程中 Mn^{2+} 浓度与对应去除率变化。可以看出, 以臭氧作为外接气源, Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 氧化效果明显优于空气和氧气, 可将 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度分别降至 0.5 mg/L、0.1 mg/L, 达到了硫酸锌生产的要求。以空气和氧气为气源时, Mn^{2+} 的去除率分别为 14.4% 和 20.5%, Fe^{2+} 的去除率分别为 14.4% 和 31.7%。相关文献表明[10], 臭氧的氧化还原电位 2.07 V, 仅次于氟, 而溶解氧的氧化还原电位仅为 1.23 V, O_2 与 Mn^{2+} 的氧化还原电位差为 0.22 V, O_3 与 Mn^{2+} 的氧化还原电位差为 1.06 V, 即溶解氧氧化 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的能力远低于臭氧。一般条件下, 溶解氧的稳定性远大于 Fe^{2+} 的稳定性, 因此 Mn^{2+} 的去除难度相应也比 Fe^{2+} 大得多[11], 需要更长的氧化时间。此外, 臭氧的溶解度远大于氧气, 常温、常压下, 臭氧在水中的溶解度是氧的 13 倍[12]。因此, 相较于空气和氧气, 以臭氧为外接气源氧化 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 效果更加理想。后续实验中统一用臭氧气源进行实验。

图 2 结果表明, Fe^{2+} 的氧化速率远比 Mn^{2+} 的氧化速率快, 耗时很短, Fe^{2+} 的滴定耗时较长, 设置较短的取样时间分析 Fe^{2+} 浓度会影响后续对 Mn^{2+} 的取样操作。而且在 Mn^{2+} 含量达到氧化要求时, Fe^{2+} 含量已经极低, 因此, 后续实验中均以 Mn^{2+} 浓度为分析对象。

2.2 温度的影响

在臭氧浓度为 60 mg/L, 气流量为 2 L/min 条件下, 温度对 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 氧化效果的影响见图 3。

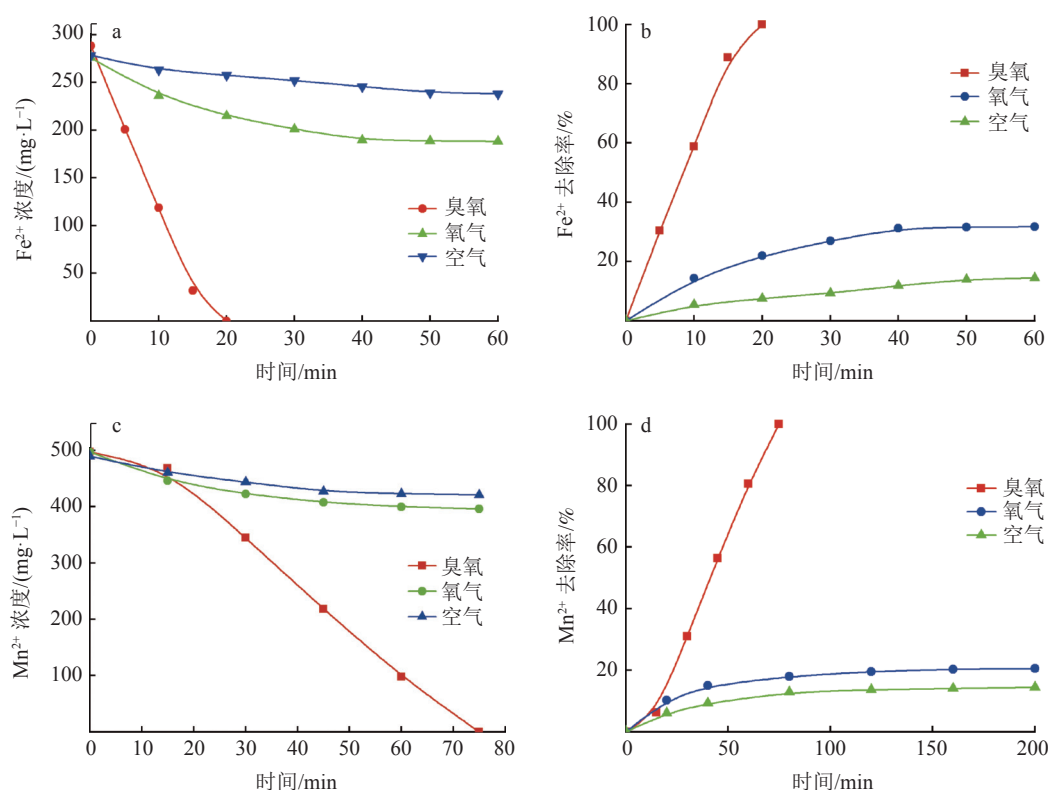
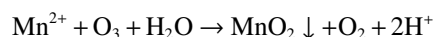
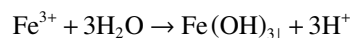
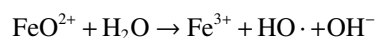
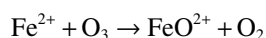


图2 不同气源条件下 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 氧化过程中浓度与对应去除率变化
Fig.2 Concentration and corresponding removal rate changes during the oxidation of Fe^{2+} and Mn^{2+} under different gas source conditions

从图3中可以看出,温度对铁锰去除效果具有一定影响。不冷却时,温度上升速率较快,最高温度在 24°C 左右,冷却时较高温在 18°C 左右。冷却条件下,铁锰氧化速率相对较快, Fe^{2+} 在16 min左右完全去除, Mn^{2+} 在70 min左右完全去除。不进行冷却时,铁锰氧化速率较慢, Fe^{2+} 在20 min左右完全去除, Mn^{2+} 在80 min左右完全去除。由于亚铁比锰更容易被臭氧氧化,锰的去除效果在初期受亚铁氧化影响,氧化速率较慢。15 min后,亚铁完全去除,锰逐渐氧化,两种温度下锰的氧化速率近似线性。可以得知,低温对于微纳米臭氧除铁锰具有一定的促进作用。一般情况下,温度升高会使得分子运动加剧,强化 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 与臭氧的混合接触^[13],本实验中微纳米臭氧起主导作用,较高的温度会对微纳米气泡的稳定性以及臭氧溶解度造成较大影响,使大量的微纳米气泡破裂,臭氧自分解速率加快,水中臭氧溶解度降低,最终导致氧化速率下降。

2.3 CaCO_3 的影响

Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 与臭氧的反应如下:

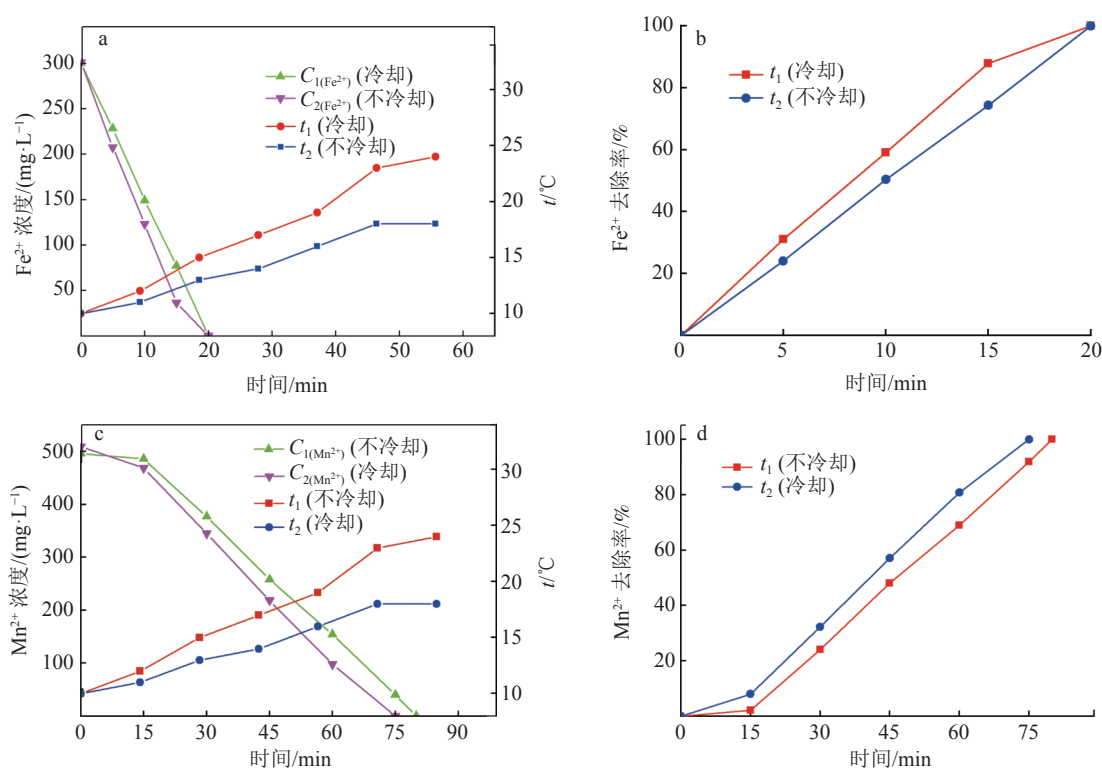
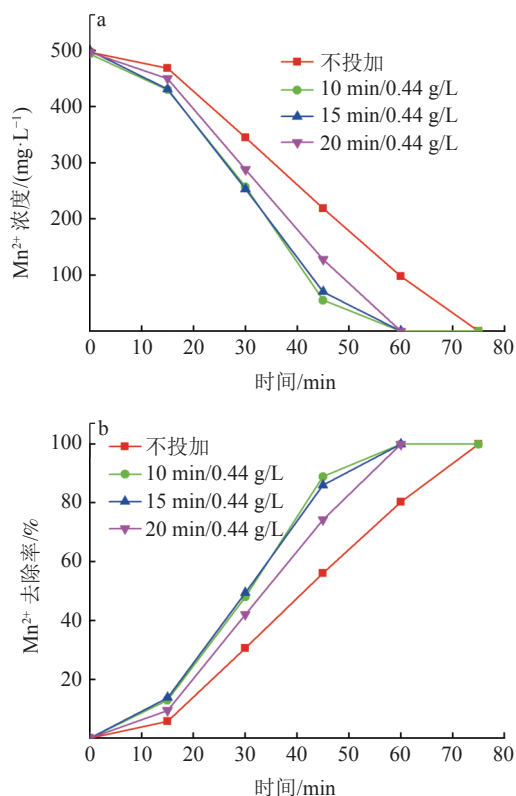


Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的氧化产物中都存在 H^+ 离子,投加碱性物质可对氧化反应起促进作用。 CaCO_3 成本低,溶解度低,不引入杂质,确定用 CaCO_3 作为投加物料。为探究 CaCO_3 的促进效果,确定合适的投加方式与投加量,设计了以下实验。

2.3.1 间歇式投加 CaCO_3

在臭氧浓度为 60 mg/L ,气流量为 2 L/min 条件下, CaCO_3 投加频率对 Mn^{2+} 氧化效果的影响见图4。

从图4可知,投加 CaCO_3 对 Mn^{2+} 的氧化起到了较大的促进作用。不投加碳酸钙条件下,锰在75 min内氧化完全,每25 min以 0.44 g/L 的相对用量投加 CaCO_3 时,锰在60 min内氧化完全。投加 CaCO_3 时间间隔为10 min和15 min时,氧化速率基本接近,氧化时长约50 min,投加频率越快,氧化速率提高幅度越大。同时,碳酸钙投加量在一定限度后会达到饱和。以15 min/次的频率

图3 不同温度条件下 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的氧化效果Fig.3 Oxidation effects of Fe^{2+} and Mn^{2+} under different temperature conditions图4 不同 CaCO_3 投加频率条件下 Mn^{2+} 的氧化效果Fig.4 Oxidation effect of Mn^{2+} under different CaCO_3 dosing frequency conditions

投加碳酸钙对锰的去除效果相较于不投加 CaCO_3 时间缩短了 33%。原因是 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 同时存在条件下, CaCO_3 的加入促进了 Fe^{3+} 的水解, Fe^{2+} 氧化速率加快。在 Fe^{2+} 完全去除后, CaCO_3 与 H^+ 作用, 提高了 Mn^{2+} 的氧化速率

2.3.2 一次性投加 CaCO_3

在臭氧浓度为 60 mg/L, 气流量为 2 L/min 条件下, CaCO_3 一次性投加量对 Mn^{2+} 氧化效果的影响见图 5。

从图 5 中可以看出, 实验前以 4 g/L 的用量将 CaCO_3 一次性投加到氧化池中, Mn^{2+} 的氧化速率得到提升。与不投加 CaCO_3 比较, 氧化耗时缩短约 13%。以 6 g/L 与 8 g/L 的投加量投加 CaCO_3 时, Mn^{2+} 的氧化速率基本接近, 氧化时长缩短约 25%~30%。因此, 投加适量的 CaCO_3 可以促进 Mn^{2+} 的氧化, 当 CaCO_3 用量饱和后, 过量投加反而会造成材料的浪费。

间歇式投加条件下, 10 L 原液中 CaCO_3 的有效投加总量为 17.6 g 时, 氧化过程耗时约 50 min, 而在一次性投加条件下, 等体积原液中 CaCO_3 投加量为 80 g 时, 铁锰完全去除耗时约 50 min, 可以比较看出, 间歇式投加对 CaCO_3 的利用率更高。

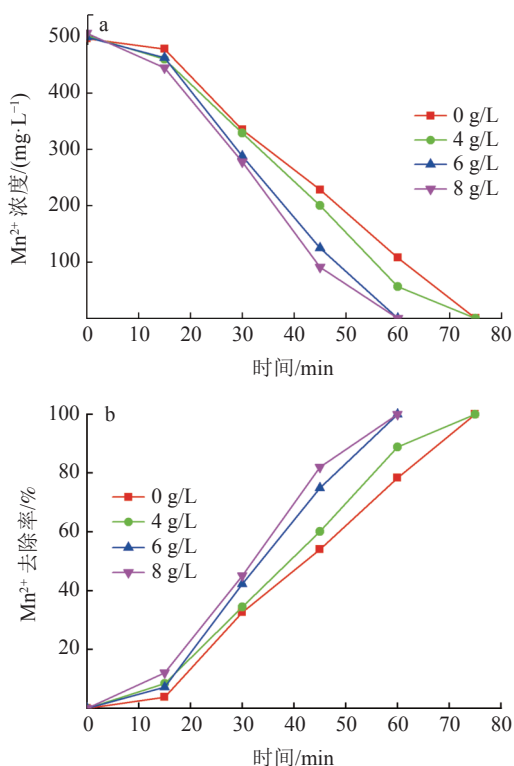


图5 不同 CaCO_3 一次投加量条件下 Mn^{2+} 的氧化效果
Fig.5 Oxidation effect of Mn^{2+} under the condition of different CaCO_3 dosage at one time

3 结 论

(1) 分别以空气、氧气、臭氧三种气体为外接气源,微纳米臭氧可将 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度分别降至0.5 mg/L、0.1 mg/L,以空气和氧气作为气源时 Mn^{2+} 的去除率分别为14.4%和20.5%, Fe^{2+} 的去除率分别为14.4%和31.7%。

(2) 高温条件下不利于 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的氧化。最高温度18℃时 Mn^{2+} 的处理时长相对24℃时缩短了12.5%。较高的温度会对微纳米气泡的稳定性以及臭氧溶解度造成较大影响。

(3) 间歇式投加 CaCO_3 的效果优于一次性投加,消耗 CaCO_3 的量更少。每15 min以0.44 g/L相对用量投加 CaCO_3 , CaCO_3 的有效投加总量为17.6 g,铁锰完全去除耗时约50 min。一次性投加 CaCO_3 80 g,铁锰完全去除耗时约50 min。前者 CaCO_3 用量仅为后者的22%。

参考文献:

- [1] 陈莹博,王磊,马洁琨,等.氧化法去除废旧锂电池正极材料酸浸液中锰的研究[J].*有色金属工程*,2020,10(1):55-61.
- CHEN Y B, WANG L, MA J J, et al. Study on the removal of

manganese in the acid leaching solution of cathode materials of waste lithium batteries by oxidation method[J]. *Non-Ferrous Metal Engineering*, 2020, 10(1):55-61.

- [2] Michèle B. Heeb, Kristiana I, Trogolo D, et al. Formation and reactivity of inorganic and organic chloramines and bromamines during oxidative water treatment[J]. *Water Research*, 2016, 110:91.

- [3] 孙国斌,鄢曙光,汪小毅,等.新型气泡发生器的结构设计和优化模拟研究[J].*矿产综合利用*,2018(3):144-147+25.

SUN G B, YAN S G, WANG X Y, et al. Research on the structure design and optimization simulation of a new type of bubble generator[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(3):144-147+25.

- [4] LI H Z, HU L M, SONG D J, et al. Subsurface transport behavior of micro-nano bubbles and potential applications for groundwater remediation[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2014, 11(1):473-486.

- [5] 翟伟哲,王永刚,王旭,等.微纳米气泡的特性及在水处理技术上的应用研究[J].*环境科学与管理*,2018(7):95-98.

ZHAI W Z, WANG Y G, WANG X, et al. Characteristics of micro-nano bubbles and their application in water treatment technology[J]. *Environmental Science and Management*, 2018(7):95-98.

- [6] 熊永磊,杨小丽,宋海亮.微纳米气泡在水处理中的应用及其发生装置研究[J].*环境工程*,2016(6):23-27.

XIONG Y L, YANG X L, SONG H L. Application of micro-nano bubbles in water treatment and research on its generating device[J]. *Environmental Engineering*, 2016(6):23-27.

- [7] 杨丽,陈海军,杨谋存,等.微纳米气泡发生装置及其应用的研究进展[J].*石油化工*,2014(10):1206-1213.

YANG L, CHEN H J, YANG M C, et al. Progresses in research and application of micro-nano bubble generating device[J]. *Petrochemical Technology*, 2014(10):1206-1213.

- [8] 温舒涵,姚沁坪,李炜琦,等. MnO_2 陶粒臭氧氧化催化剂的制备及其性能[J].*化工环保*,2018(2):157-163.

WEN S H, YAO Q P, LI W Q, et al. Preparation and performance of MnO_2 ceramsite ozone oxidation catalyst[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2018(2):157-163.

- [9] 徐璐,何兰军,杨耀辉,等.从云南某锌浸出渣中回收锌锗的试验研究[J].*矿产综合利用*,2020(1):116-119+75.

XU L, HE L J, YANG Y H, et al. Experimental study on recovery of zinc and germanium from a zinc leaching residue in Yunnan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*,

2020(1):116-119+75.

[10] 刘天明, 王頔, 胡光楠, 等. 生物法处理含铁锰地下水的研究进展[J]. *辽宁化工*, 2015(7):911-914.

LIU T M, WANG D, HU G N, et al. Research progress of biological treatment of groundwater containing iron and manganese[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2015(7):911-914.

[11] 李圭白, 梁恒, 余华荣, 等. 锰质活性滤膜化学催化氧化除锰机理研究[J]. *给水排水*, 2019(5):6-10+75.

LI G B, LIANG H, YU H R, et al. Study on the mechanism of manganese active filter membrane chemical catalytic oxidation to remove manganese[J]. *Water & Wastewater*, 2019(5):6-10+75.

[12] 黄磊, 唐琪玮, 黄思远, 等. 臭氧氧化技术及其在水处理领域的发展[J]. *净水技术*, 2018, 37(S1):106-112.

HUANG L, TANG Q W, HUANG S Y, et al. Ozone oxidation technology and its development in the field of water treatment[J]. *Water Purification Technology*, 2018, 37(S1):106-112.

[13] 常佳伟, 樊金梦, 王伟, 等. 旋转填充床中臭氧氧化处理兰炭废水生化出水[J]. *化工环保*, 2020(2):131-136.

CHANG J W, FAN J M, WANG W, et al. Ozone oxidation treatment of biochemical effluent from blue charcoal wastewater in a rotating packed bed[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2020(2):131-136.

Experimental Study on the Removal of Fe^{2+} and Mn^{2+} from Zinc Sulfate Water by Micro-nano Ozonation

Zhou Wen, Zhang Rui, Wang Qingliang, Wang Hongqiang, Hu Eming, Lei Zhiwu, Ma Jinfang, Li Hao
(School of Resource & Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan, China)

Abstract: In the production process of zinc sulfate, the presence of Fe and Mn had an adverse effect on the crystallization process of zinc sulfate production and reduce the purity of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Traditional chemical treatment methods are costly and easy to introduce new impurity ions. To obtain high-quality zinc sulfate, it is essential to develop a new Fe^{2+} and Mn^{2+} removal process. In this experiment, micro-nano bubble and ozone oxidation combined technology was used to explore the influence of different gas sources, temperature, CaCO_3 dosage method and dosage on the oxidation effect of Fe^{2+} and Mn^{2+} , and to analyze the feasibility of the technology in a practical production application. Results showed that the removal rate of Fe^{2+} and Mn^{2+} was more than 99.5% with ozone as the gas source, which was much higher than that with air and oxygen as the gas source. The increase of temperature had an effect on the stability of micro and nano bubbles and the solubility of ozone, which was not conducive to the oxidation of Fe^{2+} and Mn^{2+} . The treatment time of Mn^{2+} at the maximum temperature of 18°C was shortened by 12.5% compared with that at 24°C . The addition of CaCO_3 significantly improved the removal efficiency of Fe^{2+} and Mn^{2+} by micro-nano ozone. When the relative dosage of 0.44 g/L CaCO_3 was added every 15 min, the adequate total amount of CaCO_3 was 17.6 g, and the complete Removal of Fe^{2+} and Mn^{2+} took about 50 min, which shortened the treatment time by 33% compared with the treatment time without CaCO_3 . Effect of intermittent dosing was better than that of one-time dosing, and the amount of CaCO_3 consumed was more petite.

Keywords: Micro-nano bubble; Ozonation; Iron manganese removal; Calcium carbonate