

赤泥用于酸性含锰废水中锰的净化研究^①

阎丽, 陈冬素

(湖南省环境保护科学研究院, 湖南 长沙 410004)

摘要: 采用还原焙烧-磁选预处理赤泥, 得到非磁性物; 非磁性物经煅烧、盐酸溶出后加入饱和偏铝酸钠聚合剂聚合后过滤、熟化制备聚合氯化铝(PAC)基液; 使用该PAC基液, 在沉降时间5 h、PAC基液与废水体积比1:120、搅拌转速140 r/min、pH值8、反应温度30℃、聚丙烯酰胺(PAM)投加量20 mg/L条件下处理含锰酸性废水, 处理后液中锰质量浓度由325.3 mg/L降至1.5 mg/L, 锰去除率达99.5%, 净化后液中锰质量浓度达到国家一级排放标准。

关键词: 废水处理; 锰; 絮凝沉淀法; 含锰酸性废水; 赤泥; 非磁性物; 聚合氯化铝; 聚丙烯酰胺

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.046

文章编号: 0253-6099(2024)04-0237-04

Purification of Manganese in Manganese-Containing Acidic Wastewater by Red Mud

YAN Li, CHEN Dongsu

(Hunan Research Academy of Environmental Sciences, Changsha 410004, Hunan, China)

Abstract: Red mud was pre-treated with process of reduction roasting followed by magnetic separation, and the obtained non-magnetic material was calcined and then dissolved in hydrochloric acid. After that, it was filtered after addition of saturated sodium meta-aluminate polymerizing agent, and then matured to prepare polymeric aluminum chloride (PAC) base liquid, which was used in a purification test. With PAC-base liquid and manganese-containing wastewater in a volume ratio of 1:120, stirring speed of 140 r/min, pH of 8, reaction temperature of 30℃, and addition of polyacrylamide (PAM) at an amount of 20 mg/L, the manganese mass concentration in the wastewater reduced from 325.3 mg/L to 1.5 mg/L after 5 hours of settlement, showing manganese removal rate up to 99.5%. It is shown that the manganese mass concentration in the purified liquid can meet class I limit in the national discharge standard.

Key words: wastewater treatment; manganese; flocculation and precipitation; manganese-containing acidic wastewater; red mud; non-magnetic material; polymeric aluminum chloride (PAC); polyacrylamide (PAM)

近年来,随着工业不断发展,工业废水排放量激增。含锰废水主要来源于电解锰废水、钢铁及冶金产生的含锰废水^[1-2]、印染含锰废水、矿区及地下含锰废水等。含锰废水进入人体后,会对神经系统造成损害,还会对消化系统产生刺激作用;锰超标的水体还会对水生生物造成中毒效应,破坏水生生态系统的平衡;水生生物死亡后,会进一步加剧水体污染,形成恶性循环。

含锰废水常见的处理方法为中和法^[3-5]、硫化沉淀法^[6-8]和混凝-絮凝沉淀法^[9-10]。中和法利用锰离子在碱性条件下形成溶度积较小的氢氧化物,聚集形成大

颗粒物沉淀后去除,但中和法处理需要较高的pH值环境,耗碱量大,且废水中常存在其他共存离子,由于锰矿物的氧化、镁离子的共沉淀以及无定形 $Al(OH)_3$ 等的溶解,在pH值8.0以上时,难以维持pH值稳定,增加了化学中和处理锰的难度。硫化沉淀法采用硫化物将锰离子以难溶物硫化锰形式进行沉淀去除,但硫化物沉淀沉降效果差,成本较高,且出水硫化物残留会造成污染。混凝-絮凝沉淀法利用石灰中和、聚合氯化铝(PAC)和聚丙烯酰胺(PAM)混凝-絮凝沉淀处理含锰废水,出水水质可达到国家一级排放标准,但混凝沉

① 收稿日期: 2024-02-28

作者简介: 阎丽(1984—),女,河南郑州人,博士,工程师,主要研究方向为重金属污染防治与规划、山水林田湖草沙一体化保护与修复、生态环境规划与政策。E-mail: 11720793@qq.com

通信作者: 陈冬素(1977—),女,湖南洞口人,硕士,工程师,主要研究方向为重金属污染防治与规划、生态环境规划与政策、农业农村生态环境保护。E-mail: 360918907@qq.com

淀需要较大量 PAC,处理成本高。我国氧化铝生产企业较多,赤泥产量巨大^[11-12]。赤泥堆积占用土地资源,造成土壤、地下水和大气污染,为了减少赤泥的危害,需要加强对赤泥的处理和利用研究,而赤泥中铝含量高,可作为制备 PAC 的原料,实现对赤泥中铝资源的回收利用。因此,探究赤泥在含锰酸性废水处理中的应用具有一定价值。本文以赤泥为原料制备 PAC 基液,并使用该 PAC 基液处理含锰酸性废水,以废治废,在综合利用赤泥的同时实现含锰酸性废水治理。

1 实验原料及实验方法

1.1 实验原料

实验所用含锰酸性废水水样采自某地电解锰废水。该废水 pH 值 2.7,SS 质量浓度约 240 mg/L,Mn 质量浓度 325.3 mg/L,NH₃-N 为 69,色度 180 倍。

实验所用赤泥采自某氧化铝厂。该赤泥及其还原焙烧-磁选处理后非磁性物主要化学成分分析结果及 XRD 分析结果见表 1 和图 1。由表 1 可见,赤泥和非磁性物中主要化学成分为 Fe₂O₃、Al₂O₃、SiO₂。由图 1

表 1 赤泥和非磁性物化学成分分析结果(质量分数) %

原料名称	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	其他
赤泥	33.2	26.4	25.2	15.2
非磁性物	1.9	38.9	37.2	22.0

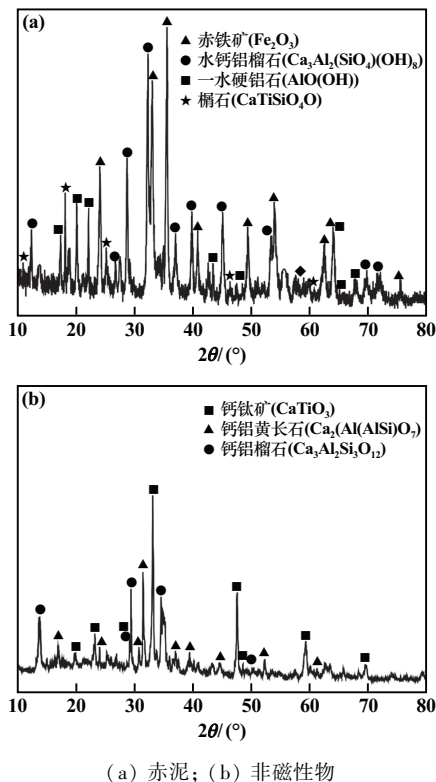


图 1 赤泥及非磁性物 XRD 分析结果

可见,赤泥中含铝矿物主要为赤铁矿、水钙铝榴石、一水硬铝石等,还原焙烧-磁选后非磁性物中含铝矿物主要为钙铝榴石、钙铝黄长石等。

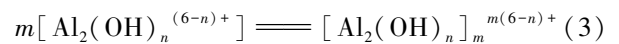
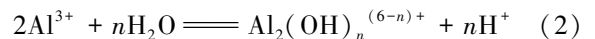
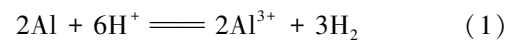
实验用偏铝酸钠、聚合氯化铝(PAC)和聚丙烯酰胺(PAM)均为工业纯试剂。

1.2 实验方法

1.2.1 制备 PAC 基液

干燥赤泥经还原焙烧-磁选得到非磁性物,该非磁性物在 780 °C 下煅烧 4 h,并在盐酸浓度 4 mol/L、液固比 8:1、溶出温度 50 °C 条件下盐酸溶出 5 h,溶出液加入饱和偏铝酸钠聚合剂聚合后过滤、熟化,得到 PAC 基液。

制备 PAC 基液主要反应式为:



1.2.2 处理含锰酸性废水

PAC 通过吸附架桥、网捕、桥联、卷扫等作用,将水中的锰离子等悬浮颗粒凝聚成大颗粒的絮凝体,与 PAM 配合使用,使已经形成的锰离子絮凝体更加稳定,更快沉降。

在搅拌状态下将 PAC 基液加至已由 NaOH 调节 pH 值的含锰酸性废水中,加入 PAM 加速沉淀,过滤后得到底泥及净化后液。测定净化后液中锰质量浓度,计算锰去除率。

2 实验结果与讨论

2.1 沉降时间的影响

在 PAC 基液与废水体积比 1:100、pH 值为 7、搅拌转速 180 r/min、反应温度 20 °C、PAM 投加量 15 mg/L 条件下,考察了沉降时间对锰去除率的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,沉降时间由 2 h 延长到 5 h,锰去除率不断上升;沉降时间由 5 h 延长到 6 h,锰去除率无明显变化。适宜的沉降时间为 5 h。

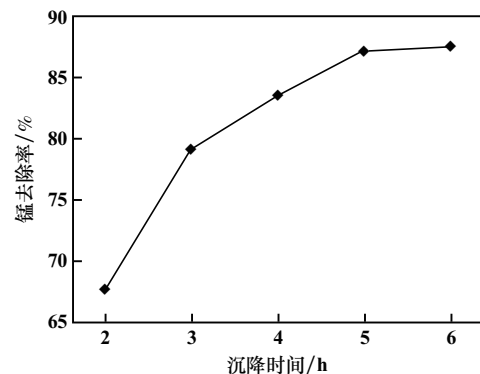


图 2 沉降时间对锰去除率的影响

2.2 PAC基液与废水体积比的影响

沉降时间5 h,其他条件不变,考察了PAC基液与废水体积比对锰去除率的影响,结果如图3所示。由图3可知,PAC基液与废水体积比从1:160调整到1:120,锰去除率大幅上升;PAC基液与废水体积比从1:120调整到1:100,锰去除率变化不明显。适宜的PAC基液与废水体积比为1:120。

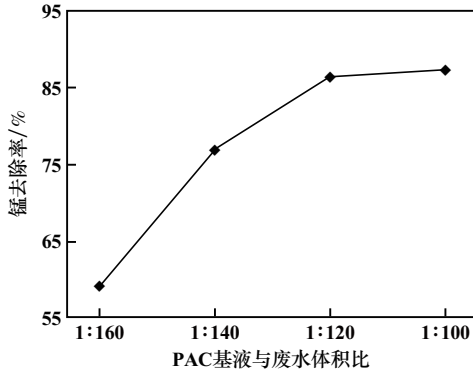


图3 PAC基液与废水体积比对锰去除率的影响

2.3 搅拌转速的影响

PAC基液与废水体积比为1:120,其他条件不变,搅拌速度对锰去除率的影响如图4所示。由图4可知,搅拌转速由60 r/min提高至140 r/min,锰去除率大幅上升;搅拌转速由140 r/min提高至180 r/min,锰去除率无明显变化。适宜的搅拌转速为140 r/min。

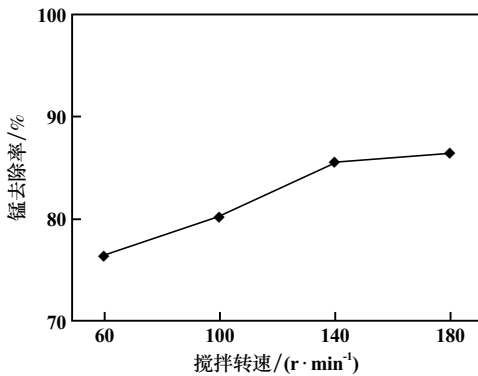


图4 搅拌转速对锰去除率的影响

2.4 pH值的影响

搅拌转速140 r/min,其他条件不变,pH值对锰去除率的影响如图5所示。由图5可知,pH值由5升至8,锰去除率大幅上升;pH值由8升至9,锰去除率无明显变化。适宜的pH值为8。

2.5 反应温度的影响

pH值为8,其他条件不变,反应温度对锰去除率的影响如图6所示。由图6可知,反应温度由10℃升至30℃,锰去除率显著提高;反应温度由30℃升至40℃,锰去除率基本不变。适宜的反应温度为30℃。

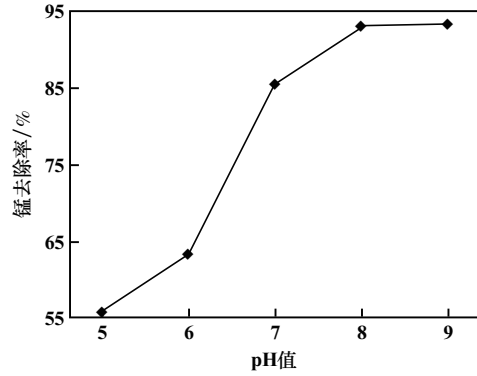


图5 pH值对锰去除率的影响

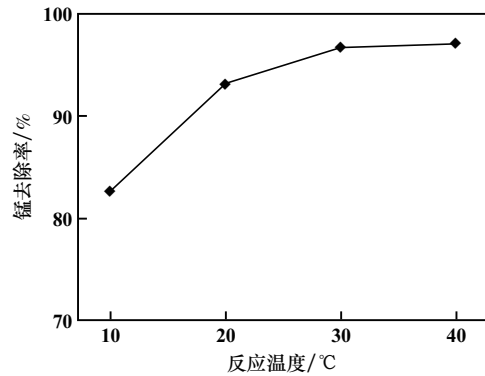


图6 反应温度对锰去除率的影响

2.6 PAM投加量的影响

反应温度30℃,其他条件不变,PAM投加量对锰去除率的影响如图7所示。由图7可知,PAM投加量由10 mg/L增加至20 mg/L,锰去除率大幅增加;PAM投加量由20 mg/L增加至25 mg/L,锰去除率无明显变化。适宜的PAM投加量为20 mg/L。

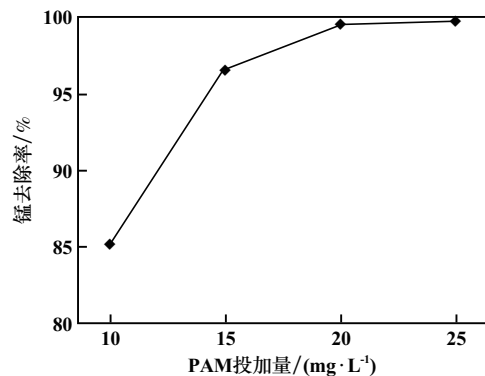


图7 PAM投加量对锰去除率的影响

2.7 综合实验

根据单因素实验结果,得到PAC基液处理含锰酸性废水的适宜条件为:沉降时间5 h,PAC基液与废水体积比为1:120,搅拌转速140 r/min,pH值为8,反应温度30℃,PAM投加量20 mg/L。在该条件下进行了

综合实验,所得净化后液中锰质量浓度为 1.5 mg/L,达到 GB 8978—2002《污水综合排放标准》中的一级排放标准,锰去除率达到 99.5%。

3 结 论

1) 以赤泥为原料制备 PAC 基液,并以该 PAC 基液处理含锰酸性废水,适宜的处理条件为:沉降时间 5 h, PAC 基液与废水体积比 1:120,搅拌转速 140 r/min, pH 值 8,反应温度 30 ℃, PAM 投加量 20 mg/L。在该条件下,通过中和-混凝-絮凝-沉降分离工艺处理含锰酸性废水,净化后液中锰质量浓度降至 1.5 mg/L,锰去除率达 99.5%。

2) 以赤泥制备 PAC 基液,实现了对赤泥中铝的回收利用,减少了赤泥堆积对环境的危害;使用该 PAC 基液处理含锰酸性废水,以废治废,除锰效果好,在综合利用赤泥的同时实现了含锰酸性废水治理。

参考文献:

- [1] 李仕友,胡忠清,廖建彪,等. 高锰酸钾改性生物炭对 U(VI) 的吸附特性[J]. 安全与环境学报, 2018, 18(2): 671-677.
- [2] 闭伟宁,许英鹏,杨勇,等. 曝气条件下氧化锰砂处理含锰废水研

究及工程应用[J]. 中国锰业, 2021, 39(1): 51-54.

- [3] 丘海珍,唐平,曾军. 蔗渣白泥中和硫酸锰溶液中钠、钾离子除杂试验研究[J]. 山东化工, 2023, 52(1): 40-41.
- [4] 董爱国,王冬冬. 石灰乳沉淀工艺制备的 MHP 酸浸-中和试验研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(5): 62-67.
- [5] 杨程,岳正波,许庆升,等. 共存阳离子对含锰酸性矿山废水化学中和处理过程的影响[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2023, 46(12): 1610-1615.
- [6] 郭建辉,陈小松,谌思磊,等. 铜锰渣酸浸及选择性硫化沉淀法回收铜工艺[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(3): 70-76.
- [7] 方海嫣,刘海燕,魏宗武,等. 黄钠铁矾和硫化锰分步去除硫酸锰溶液中铁钴镍[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(12): 35-41.
- [8] 朱静薰. 共沉淀法制备镍钴锰三元材料的研究[J]. 世界有色金属, 2023(9): 157-159.
- [9] 缪亚兵,薛珂,赵文坡,等. 某铅锌矿选铅尾矿絮凝沉降及溢流水回用于浮选评价试验研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(5): 80-84.
- [10] 崔红梅,祝凤蕊,尹玲,等. 无机-有机杂化高分子絮凝剂研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(5): 1546-1551.
- [11] 闫玉才,常征,符勇. 赤泥资源化利用研究进展[J]. 能源与环保, 2020, 42(10): 134-138.
- [12] 刘万超. 拜耳法赤泥中铁的提取及残渣制备建材实验研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2007.

引用本文: 阎丽, 陈冬素. 赤泥用于酸性含锰废水中锰的净化研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(4): 237-240.

(上接第 236 页)

参考文献:

- [1] 陈亮,向长柳,周曜,等. 除氟剂 NY-Z02 在高盐含氟废水中除氟应用研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(4): 110-114.
- [2] 荀晓琴,韩海生,孙伟,等. 氟离子在脱硫石膏表面的吸附转化行为及高浓度含氟废水净化技术[J]. 矿冶工程, 2019, 39(2): 97-101.
- [3] 欧阳崇钟,刘兴华,马鸣泽,等. 某高氟铁矿脱氟工艺研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(2): 59-62.
- [4] 陈飞燕,汪玉泉. 石灰乳代替氯化钙除氟试验研究[J]. 化学工程师, 2007, 145(10): 53-54.
- [5] LU N C, LIU J C. Removal of phosphate and fluoride from wastewater by a hybrid precipitation-microfiltration process[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 74(3): 329-335.
- [6] 王国建,王东田,陈霞,等. 吸附法除氟技术的原理与方法[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(8): 121-124.
- [7] 李林波,孔海林,方钊,等. 硅藻土改性及其在硫酸锌溶液中脱氟性能[J]. 有色金属工程, 2015, 5(4): 30-34

- [8] 詹予忠,朱小丽,李玲玲,等. 硅胶负载氧化锆的吸附除氟研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2007(4): 20-23.
- [9] 周春琼,邓先和,刘海敏,等. 吸附法处理含氟水溶液的研究与应用[J]. 水处理技术, 2006(1): 1-5.
- [10] 肖佳俊,申湘兵,章聪华,等. 焙烧态钙铝类水滑石的制备及其对氟的吸附性能研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(4): 131-134.
- [11] 刘瑞霞,汤鸿霄. 负载碳纤维吸附剂对氟离子的吸附性能[J]. 环境科学, 2000(4): 34-37.
- [12] 李晓云,宋宽秀,颜秀茹,等. 稀土化合物在水体除氟技术中应用研究的进展[J]. 化学工业与工程, 1999(5): 286-291.
- [13] 于桂生. 氟离子吸附剂活性氧化锆的除氟研究[J]. 天津化工, 2003(4): 49-51.

引用本文: 郑宇,刘勇奇,巩勤学,等. 氧化锆基除氟剂协同无定形氢氧化铝除氟实验研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(4): 234-236.