文章编号:1674-2869(2012)12-0025-03

硫酸亚铁沉淀法处理含钒废水

关洪亮,操艳兰,顾逸雅,李彩霞,王杏林,何东升,余训民
(武汉工程大学环境与城市建设学院 湖北 武汉 430074)

摘　要:针对湿法提钒工艺排放的含钒废水特点,采用硫酸亚铁作为还原剂,使废水中的高价钒还原,其氧化产物再作为沉淀剂与还原产物反应,使废水中各种形态的钒沉淀.在碱性条件下,生成的 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 还可作为絮凝剂加速沉淀,从而达到去除钒的目的.考察了反应时间,搅拌速率,废水的 pH 和 $FeSO_4$ 的用量等对钒去除率的影响,同时也对去除机理进行了探讨.发现当含钒废水为 50 mL 时(含钒 167.7 mg/L),5 000 mg/L 的 $FeSO_4$ 用量为 19 mL,搅拌速率为 100 r/m,待反应 30 min 后,再用 NaOH 将废水的 pH 调至 9.0,处理后的含钒废水中钒的去除率可达 96%以上.

关键词:含钒废水;硫酸亚铁;沉淀法;氧化还原反应
中图分类号:X703　　**文献标识码**:A　　**doi**:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.12.007

0　引　言

钒是一种非常重要的合金元素,随着我国经济的快速发展,许多行业对钒的需求也越来越大[1].含钒钢具有强度高、韧性大、耐磨性好等优点,因而广泛应用于机械、汽车、造船、铁路、桥梁等行业,各种钒的化合物也被用作化学反应的催化剂、颜料、油漆、玻璃和陶瓷生产用添加剂等[2].自然界中钒的含量甚至比锌、镍、铜、铅、锡、锑等金属还要高,但以高品位钒的独立矿物形式存在的却很少,通常伴生在钛磁铁矿、含钒热液矿脉、风化堆积残留矿、含钒铁矿、含钒磷矿等矿床中[3-4].因此钒矿进行冶炼时,必须用到多种化学试剂,虽然采用了新型的石煤钒矿湿法提钒工艺,仍有大量的含钒废水产生[5-6].钒主要以五价存在于废水中,各种价态钒的离子中,五价钒离子的毒性最大,且溶于水.可通过饮水、食物等途径进入人体,对人体健康产生影响,导致急、慢性中毒,对呼吸道有明显的刺激作用;钒化物对肾脏、神经系统、造血系统、心血管系统都有严重的损伤并导致明显的病理变化.因此,政府严格控制含钒废水的排放,处理后的废水也必须尽量回用.同时,钒也被列入《污水综合排放标准》中第一类污染物.

目前,对含钒废水的处理分物理、生物和化学三种方法.物理法主要采用吸附和离子交换技术[7-10].吸附法由于受吸附剂吸附容量和价格的限制,仅仅适用于低浓度含钒废水的处理;离子交换法处理效果较好,但成本较高也导致其应用范围不大.生物法是一种较为理想的处理方法,成本低且无二次污染,但实际应用还有一定的难度.化学沉淀法在处理含钒废水的应用中最为广泛,如硫酸亚铁沉淀法、铁屑沉淀法和铵盐沉淀法等.硫酸亚铁沉淀法生成的沉淀絮体较小,沉降时间较长,需要进行改进;铁屑沉淀法虽然处理效果较好,但处理此种强酸性废水,会耗费大量的铁屑,反应后溶液的 pH 值会有很大变化,不利沉淀的产生;铵盐沉钒则要求钒溶液在 90 ℃以上.因此,针对此废水的特点,选择硫酸亚铁沉淀法来进行处理.

1　试验材料和方法

1.1　试验试剂和仪器

试剂:H_2SO_4、$FeSO_4$、NaOH,$Ca(OH)_2$ 及钽试剂(BPHA)为分析纯,购于天津市科密欧化学试剂有限公司;仪器:723N 可见分光光度计(上海现科分光仪器有限公司),PHS-3G 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司).废水为湖北某钒矿提钒废水,废水中主要成分见表 1.

收稿日期:2012-10-26
基金项目:国家"十二五"科技支撑计划资助项目(2012BA07B03);国家自然科学基金资助项目(51144003);第七届校长基金资助项目
作者简介:关洪亮(1974-),男,湖北武汉人,讲师,博士.研究方向:水污染控制.

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 1 含钒废水的主要成分

Table 1 The main ingredients of vanadium contained waste water

pH 值	质量分数/(mg/L)							
	V	SO_4^{2-}	Ca	Mg	Mn	Fe	Zn	Pb
2	167.7	3212.3	480.1	323.4	65.4	966.2	79.3	0.05

1.2 试验原理

由于废水中钒主要以 VO_2^+ 的形式存在，具有一定的氧化性，加入的 Fe^{2+} 部分被氧化为 Fe^{3+}，VO_2^+ 则被还原为 VO^{2+} 及 VO^+，生成的 Fe^{3+} 还可以与废水中的 VO^{2+} 反应生成组成不定的钒酸铁水合物($xFe_2O_3 \cdot yV_2O_5 \cdot zH_2O$)而沉淀下来；而 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 还可作为钒酸盐的沉淀剂生成钒酸铁沉淀，将 V_2O_5 还原成 VO_2，再进一步生成 $VO_2 \cdot xH_2O$ 水合物沉淀；在酸性条件下还原 V_2O_5 后，再将废水的 pH 值调至 9.0 时，剩余的 Fe^{2+} 则可生成 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 沉淀，此沉淀为带电的胶体，在废水中为活性絮凝剂，可促进钒酸铁及 $VO_2 \cdot xH_2O$ 水合物加速沉淀，形成暗绿色的沉淀混合物[10-11].

1.3 试验方法

准确量取 2 份 50 mL 的含钒废水于烧杯中，一份稀释后测定吸光度计算钒的含量，另一份加入 $FeSO_4$ 溶液，反应一定时间后，加入一定量的 NaOH 调节 pH 值至产生絮凝沉淀，静置 15 min 后，离心分离，吸取上层清液，测定吸光度，再计算钒的含量，进而得到钒的去除率. 去除率 η 计算方法如式(1)，试验流程见图 1.

$$\eta(\%)=\frac{c_0-c_1}{c_0} \tag{1}$$

式(1)中，c_0 为原液 V 的含量，c_1 为处理后 V 的含量.

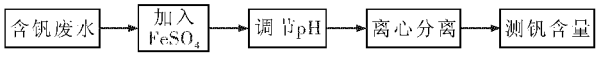

图 1 含钒废水处理流程图

Fig. 1 The treating flow chart of vanadium contained waste water

1.4 分析方法

按照国家标准 GB—T 15503—1995 中规定的废水中钒的测定方法—钽试剂(BPHA)萃取分光光度法进行分析.

2 结果与分析

2.1 反应时间对钒去除率的影响

废水中钒的浓度为 167.7 mg/L，加入 15 mL 5 000 mg/L 的硫酸亚铁溶液，考查反应时间对钒去除率的影响，结果如图 2 所示.

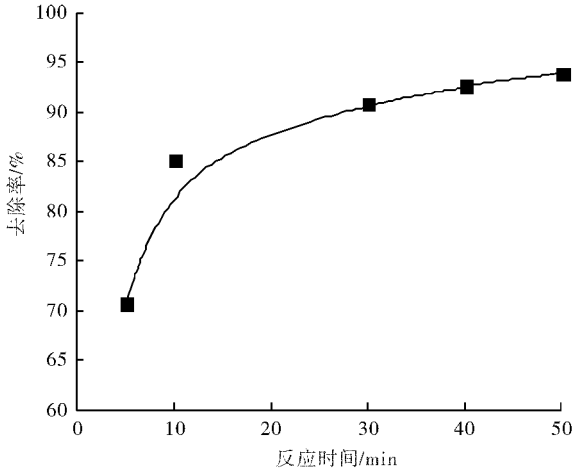

图 2 反应时间对去除率的影响

Fig. 2 The effect of reaction time on the removing rate

由图 2 可以看出，随反应时间延长，钒去除率提高；但当反应时间超过 30 min 时，继续延长反应时间，钒去除率变化不大，因此反应时间为 30 min 较适宜.

2.2 搅拌速率对钒去除率的影响

搅拌速率对废水中 V 的去除效率也有一定的影响，通过搅拌，可以加速传质过程，加快扩散速度，从而提高反应速率[12]. 从图 3 可以看出，当搅拌速率从 100 r/min 增加到 800 r/min 时，去除效率并没有明显变化，可能因为传质扩散并非氧化还原反应的控制步骤，因此，本实验的搅拌速率定在 100 r/min.

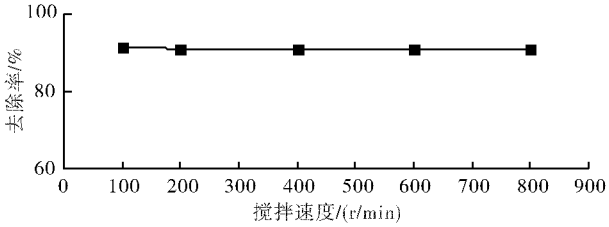

图 3 搅拌速率对 V 去除率的影响

Fig. 3 The effect of pH on the removing rate at different stirring speed

2.3 废水的 pH 对 V 去除率的影响

在废水 pH 为 1.68，加入 15 mL 5 000 mg/L 的硫酸亚铁溶液，反应 30 min，用 NaOH 调节废水的 pH 值，考察沉淀过程中废水的 pH 对 V 去除率的影响，结果如图 4 所示. 由图可以看出，沉淀的 pH 越大，V 的去除率越高，但是当沉淀 pH 为 9 时，去除率达到 95%，综合去除率和经济效果考虑，最佳沉淀 pH 为 9.0.

2.4 温度对 V 去除率的影响

在化学反应中，温度对反应的速率等有一定的作用. 在废水 pH 为 1.68 时，加入 15 mL 5 000

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

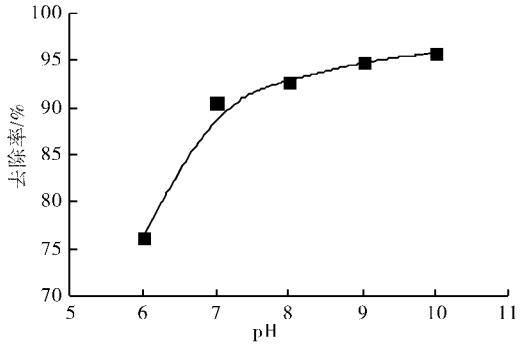

图 4　沉淀过程中 pH 对 V 去除率的影响

Fig. 4　The effect of pH on the removing rate during precipitation

mg/L 的硫酸亚铁溶液，反应 30 min 条件下，考察在 30、40、50、60 ℃温度下对 V 去除率的影响. 结果如图 5 所示.

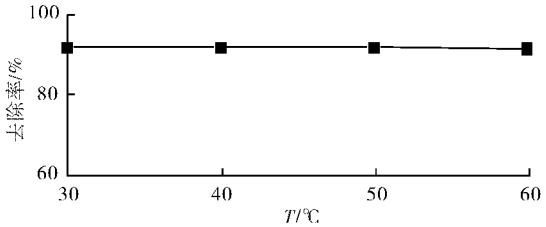

图 5　温度对 V 去除率的影响

Fig. 5　The effect of temperature on removing rate

从图中可以看出，一定范围内升高温度温度对 V 去除率影响不大，可能只是加速了反应速率. 因此室温下操作即可.

2.5　硫酸亚铁用量对 V 去除率的影响

不同的 $FeSO_4$ 用量对 V 去除率有一定的影响，废水的 pH 值为 1.67，反应时间为 30 min，沉淀 pH 为 9，考察硫酸亚铁用量对 V 去除率的影响，结果如图 6 所示.

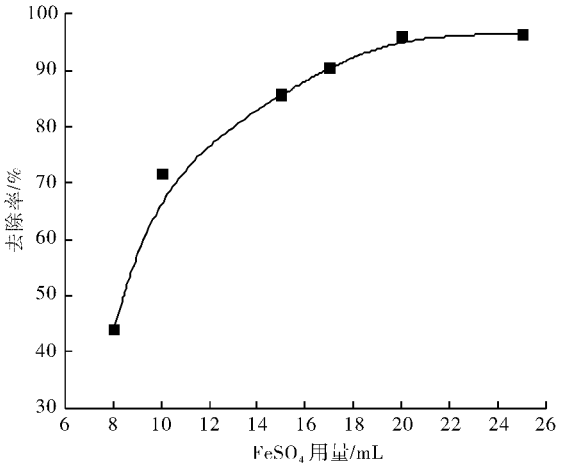

图 6　硫酸亚铁用量对 V 去除率的影响

Fig. 6　The effect of amount of $FeSO_4$ on the removing rate

从图中可以看出，硫酸亚铁用量越大，去除效果越好，但是当用量超过 19 mL 时，去除率随硫酸亚铁用量的增加提高不明显. 从经济效果来看，最佳用量为 19 mL. 此时去除率可达到 94.6%. 此时处理后的水的含钒质量浓度为 9.08 mg/L.

3　结　语

针对某钒矿冶炼废水的特点，提出了用 $FeSO_4$ 和 NaOH 处理此类废水的方案，废水中，当废水中钒的质量浓度为 167.7 mg/L，废水的 pH 在 1.67，取废水 50 mL，用 5 000 mg/L 的硫酸亚铁 19 mL 硫酸亚铁还原，反应时间 30 min 后，再用 $NaOH/Ca(OH)_2$ 调节废水的 pH 为 9.0 沉淀含钒化合物，钒的去除率可达 96%以上，为后续的含钒废水处理达标排放奠定基础.

参考文献：

[1]　何东升，冯其明，张国范. 焙烧对石煤钒矿孔结构的影响[J]. 武汉工程大学学报，2011(9)：56-60.

[2]　孙凌云，柯晓涛，蒋业华. 钒氮合金的应用及展望[J]. 四川冶金，2005，27(4)：12-16.

[3]　金会心，陈肖虎，毛小浩，等. 蒸发母液离子交换法分离钒的实验研究[J]. 过程工程学报，2010，10(1)：138-141.

[4]　史玲，谢建宏. 含钒石煤提钒工艺研究[J]. 有色金属，2009，61(2)：77-79.

[5]　刘代琴，余训民，胡立嵩. 石煤提钒工艺比较研究[J]. 科技创业，2009，5：138-139.

[6]　HE Dong-sheng, FENG Qi-ming, ZHANG Guo-fan, et al. An environmentally-friendly technology of vanadium extraction from stone coal[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(12): 1184-1186.

[7]　欧阳玉祝，王继徽. 铁屑微电解-共沉淀法处理含钒废水[J]. 化工环保，2002，22(3)：165-168.

[8]　张清明，艾南山，徐帅，等. 含钒废水的处理现状及发展趋势[J]. 科技情报开发与经济，2007，17(2)：142-144.

[9]　吕文东，黄云生，戴子林. 石煤钒矿湿法提钒选冶废水处理[J]. 矿冶工程，2011，31(4)：63-66.

[10]　房景燕，兰石，田犀，等. 含钒废渣生产五氧化二钒的沉钒废水的处理研究[J]. 四川环境，2009，28(6)：54-57.

[11]　何东升，秦芳，徐雄依. 石煤酸浸过程酸浓度与电位变化[J]. 现代矿业，2011，27(12)：12-14.

[12]　何东升，冯其明，张国范，等. 石煤钠化焙烧料酸浸动力学[J]. 北京科技大学学报，2008，30(9)：977-980.

（下转第 31 页）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn