

聚硅酸锌絮凝剂对含汞废水处理的研究

田玲, 黄雪莉, 王雪枫*

(石油天然气精细化工教育部和自治区重点实验室, 新疆大学化学化工学院, 新疆乌鲁木齐 830046)

摘要: 针对硫化钠法处理后含汞水样, 利用聚硅酸锌絮凝剂(PZSS)进行絮凝处理, 并与聚合氯化铝的絮凝效果进行对比。结果表明, PZSS的去浊和除汞效果明显优于聚合氯化铝。同时, 对PZSS中的SiO₂质量分数、锌硅摩尔比、活化时间、投加量、pH等因素对絮凝效果和除汞效率的影响进行了研究。

关键词: 汞; 废水; 硫化钠法; 聚硅酸锌

中图分类号: X803.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)10-0084-04

Remove of mercury (II) from waste water by poly-zinc silicate sulfate (PZSS) flocculation

TIAN Ling, HUANG Xue-li, WANG Xue-feng*

(Key Laboratory Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: The mercury water after the treatment with sodium sulfide method is flocculated using poly-zinc silicate sulfate (PZSS) flocculant. The flocculation performance of PZSS is compared with that of the polyaluminium chloride. The results show that the performance of PZSS for removing the turbidity and the mercury is much better than that of polyaluminium. The effects of the percent of SiO₂, molar ratio of zinc to silica in PZSS, active time, dosage and pH on the flocculation performance and the removal rate of the mercury are studied.

Key words: mercury; waste water; sodium sulfide method; poly-zinc silicate sulfate

随着工业的快速发展, 导致镉、汞、镍等大量有毒重金属进入到人类的食物链, 对人类的生存产生严重的影响。汞主要来源于氯碱工业、炼油、制药、冶炼、电池工业等排放的废水中, 汞能够轻易通过血脑屏障从而导致神经系统和肾功能紊乱, 高浓度的汞可引起肺和肾脏功能损伤、胸部疼痛和呼吸困难^[1-3]。去除汞的方法主要有沉淀法、离子交换法、混凝法、吸附法、膜滤法、溶剂萃取法等^[4-5], 其中沉淀法由于操作费用低, 仍是目前广泛采用的分离方法。但由于在沉淀过程中生成的硫化汞颗粒极细, 不易沉淀或过滤去除, 需要加入絮凝剂进行絮凝沉淀。通常所加入的絮凝剂为聚合氯化铝 (poly aluminium chloride, PAC), 但其形成的絮凝体比较松散, 电吸附能力较弱, 不能很好地去除硫化汞颗粒。聚硅酸锌絮凝剂 (poly-zinc silicate sulfate, PZSS) 可形成链网状结构, 在絮凝过程中产生良好的絮凝吸附特性以及大分子的桥联卷扫作用, 吸附和去浊性能明显优于 PAC^[6-7]。

针对硫化钠沉淀法处理后的含汞废水, 笔者利用 PZSS 进行絮凝沉淀处理, 对汞离子残留和去浊

效果进行了研究, 确定最佳处理条件, 并与 PAC 的处理效果进行了对比。

1 试验部分

1.1 仪器及试剂

仪器: 754 紫外-可见分光光度计 (上海菁华科技仪器有限公司生产); pHs-3c 酸度计 (上海盛磁仪器有限公司生产); PF6-2 原子荧光光度计 (中国普析通用公司生产); 试验所用玻璃仪器洗净后均需用硝酸 (1+1) 避光浸泡数小时, 用蒸馏水冲洗干净后阴干备用。

试剂: 氯化汞、硝酸、重铬酸钾、硫化钠、硫酸亚铁、硅酸钠、硫酸锌, 均为分析纯; 聚合氯化铝为工业级。

1.2 含汞水样的配制

含汞储备液的制备: 称取 0.135 4 g 氯化汞溶于含 5% 硝酸、0.01% 重铬酸钾的溶液中, 并将此溶液定容至 1 000 mL, 得到汞质量浓度为 100 mg/L 的贮备液。

含汞水样的配制: 用上述重铬酸钾硝酸溶液稀

收稿日期: 2014-05-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21067013); 石油天然气精细化工重点实验室开放课题项目 (XJDX0908-2012-4)

作者简介: 田玲 (1988-), 女, 硕士生, 主要从事水处理剂的研究, 310920469@qq.com; 王雪枫 (1969-), 男, 硕士, 副教授, 主要从事水处理剂的研究, 通讯联系人, w8813384@126.com。

释汞储备液,得到汞质量浓度为 10 mg/L 的试验水样。

1.3 PZSS 的制备

取 10 mL 6 mol/L H_2SO_4 于烧杯中,在搅拌下加入不同锌硅摩尔比的硅酸钠和硫酸锌,调整合适的 pH,经活化和熟化后得到 PZSS。

1.4 除汞试验

取 100 mg/L 的试验水样于烧杯中,用 10% NaOH 溶液调节 pH 至 5.0 ~ 11.0,加入硫化钠和 $FeSO_4$ (150 mg/L) 溶液。硫化钠为标准用量的 10 ~ 12 倍^[8]。加入定量 PZSS,快速搅拌 2 min,缓慢搅拌 10 min,沉降 10 min,搅拌沉淀,静置,用吸管吸取液面下 2 cm 处清液,测定汞质量分数和余浊。

1.5 汞质量分数的测定

汞质量分数的测定采用原子荧光法测定。取 5 mL 清液于 10 mL 试管中,将试管置于原子荧光光度计中,每次进样 1 mL,记录测试结果。

2 结果与讨论

2.1 不同 SiO_2 质量分数的 PZSS 对除汞效果的影响

分别向 100 mL 含汞水样中投加 SiO_2 质量分数分别为 1.0、2.0、3.0、4.0 的 PZSS 进行絮凝实验,测定上清液的残汞质量分数、余浊,并计算其除汞率,结果如表 1 所示。

表 1 SiO_2 质量分数对残留汞量及余浊的影响

	$w(SiO_2)/\%$			
	1.0	2.0	3.0	4.0
上清液残汞质量浓度/ $(\mu g \cdot L^{-1})$	69.96	57.70	25.15	23.07
余浊/FTU	1.78	1.19	1.19	0.59
除汞率/%	87.80	89.94	95.61	95.98

由表 1 可知,随着 SiO_2 质量分数的增加,汞的质量浓度呈下降趋势,当 SiO_2 质量分数为 4.0% 时,上清液中汞的质量浓度降低为 23.07 $\mu g/L$,汞去除率达到 95.98%。从余浊来看,随着 SiO_2 质量分数的增加,余浊逐步降低,当 SiO_2 质量分数为 4% 时,余浊值达到最小为 0.59 FTU,而加入硫化钠后处理液的浊度为 386 FTU。随着 SiO_2 质量分数的增加,硅酸聚合度逐渐增大,吸附了更多的锌离子,絮凝剂由电负性变为正电性,使吸附架桥和桥联卷扫能力增强,絮凝效果提高。由于硫化汞为电负性,故 PZSS 絮凝体能够吸附更多的电负性硫化汞颗粒,从而降低了液体中汞的质量浓度。

试验结果表明, SiO_2 质量分数为 4% 时,汞残留质量浓度和余浊均为最小,故后续试验中采用 SiO_2 质量分数为 4.0% 的 PZSS。

2.2 不同锌硅摩尔比的 PZSS 对除汞效果的影响

分别向 100 mL 含汞水样中投加 $n(Zn)/n(SiO_2)$ 分别为 0.5:1、1:1、1.5:1、2:1 的 PZSS 进行

57-59.

- (上接第 83 页)
- [12] Graves C, Sudireddy B R, Mogensen M. Molybdate based ceramic negative-electrode materials for solid oxide cells [J]. ECS Trans, 2010, 28(11): 173-192.
- [13] Colis S, Stoeffler D, Panissod P. Structural defects in Sr_2FeMoO_6 double perovskite; Experimental versus theoretical approach [J]. J Applied physics, 2005, 98: 033905.
- [14] Wang Z M, Tian Y, Li Y D. Direct CH_4 fuel cell using Sr_2FeMoO_6 as an anode material [J]. J Power Sources, 2011, 196: 6104-6109.
- [15] Liu Q, Dong X, Xiao G, et al. A novel electrode material for symmetrical SOFCs [J]. Adv Mater, 2010, 22: 5478.
- [16] Xiao G, Liu Q, Zhao F, et al. $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_6$ as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells with $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.87}Mg_{0.13}O_3$ electrolyte [J]. J Electrochem Soc, 2011, 158(5): B455-B460.
- [17] Zhang L, Liu Y Q, Zhang Y X, et al. Enhancement in surface exchange coefficient and electrochemical performance of $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_6$ electrodes by $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ nanoparticles [J]. Electrochem Commun, 2011, 13(7): 711-713.
- [18] Xiao G L, Chen F L. Ni modified ceramic anodes for direct-methane solid oxide fuel cells [J]. Electrochem Commun, 2011, 13(1): 57-59.
- [19] Yahiro H, Eguchi K, Arai H. Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell [J]. Solid State Ionics, 1989, 36: 71-75.
- [20] He B B, Zhao L, Song S X, et al. $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}-Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ composite anodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. J Electrochem Soc, 2012, 159: B619-B626.
- [21] Xiao G L, Jin C, Liu Q, et al. Ni modified ceramic anodes for solid oxide fuel cells [J]. J. Power Sources, 2012, 201: 43-48.
- [22] Huang Y H, Dass R I, Denyszyn J C, et al. Synthesis and characterization of $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ An anode material for the solid oxide fuel cell [J]. J Electrochem Soc, 2006, 153(7): A1266-A1272.
- [23] Shao Z P, Yang W, Cong S Y, et al. Investigation of the permeation behavior and stability of a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ oxygen membrane [J]. J Membr Sci, 2000, 172(1/2): 177-188.
- [24] Noh H S, Lee H, Kim B K, et al. Microstructural factors of electrodes affecting the performance of anode-supported thin film yttria-stabilized zirconia electrolyte ($\sim 1 \mu m$) solid oxide fuel cells [J]. J Power Sources, 2011, 196(17): 7169-7174.
- [25] Chen G, Guna G Q, Abliz S, et al. Rapid degradation mechanism of Ni-CGO anode in low concentration of H_2 at high current density [J]. Int J Hydrogen Energy, 2011, 36(14): 8461-8467. ■

絮凝实验,结果如表 2 所示。

表 2 锌硅摩尔比对残留汞质量浓度及余油的影响

	$n(\text{Zn}):n(\text{SiO}_2)$			
	0.5:1	1:1	1.5:1	2:1
上清液残余汞质量浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	36.51	23.07	20.09	20.68
余油/FTU	8.02	0.59	1.04	1.19
除汞率/%	93.63	95.98	96.49	96.37

由表 2 可知,随着锌硅摩尔比的增大,汞的质量浓度由 $36.51 \mu\text{g}/\text{L}$ 下降至 $20.09 \mu\text{g}/\text{L}$,呈逐渐减小的趋势,但当锌硅摩尔比为 2:1 时汞的质量浓度略有上升。余油则呈现抛物线状,先减小后逐渐升高,当 $n(\text{Zn})/n(\text{SiO}_2)$ 为 1:1 时余油达到最小值。

加入适量金属离子,可使带负电的聚硅酸吸附正电荷锌离子,聚硅酸的负电性变为正电性,增强了絮凝剂的架桥、网捕能力和桥联卷扫作用,在絮凝过程中可以吸附更多带负电荷的沉淀物。但若金属离子含量过高,则过量的金属离子吸附在絮凝剂表面,导致絮凝体正电性过强使絮凝体之间发生静电排斥,造成絮凝体松散,不利于对胶粒的吸附,使絮凝效果和除汞效果变差。

2.3 活化时间对除汞效果的影响

在 PZSS 合成过程中,考察活化时间为 15、30、45、60、90 min 时对除汞效果的影响。结果如表 3 所示。

表 3 活化时间对残余汞质量浓度及余油的影响

	活化时间/min				
	15	30	45	60	90
上清液残余汞质量浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	69.95	63.84	23.08	28.92	64.41
余油/FTU	1.78	1.34	0.59	1.19	2.97
除汞率/%	94.59	88.87	95.98	94.96	88.77

由表 3 可知,随着活化时间的延长,上清液中汞的质量浓度由活化时间为 15 min 的 $69.95 \mu\text{g}/\text{L}$ 逐步下降,当活化时间为 45 min 时,汞质量浓度降至最低值 $23.08 \mu\text{g}/\text{L}$,随着活化时间的继续增加,汞质量浓度上升,当活化时间为 90 min 时,汞的质量浓度增高到较高值 $64.41 \mu\text{g}/\text{L}$,与活化时间 15 min 时汞的质量浓度相当。余油也有相似规律,汞质量浓度最低时余油也达到最低。

增加活化时间可使小分子的聚硅酸在搅拌条件下增大互相之间的碰撞几率,提高聚合度,增强絮凝效果。但活化时间过长,则会使聚集体被剪切力打

断,形成松散的结构,反而降低了絮凝效果。

2.4 投加量对絮凝性能的影响

分别向每升含汞水样中投加 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 mL 的 PZSS 进行絮凝试验,结果见表 4。

表 4 投加量对残余汞量及余油的影响

	投加量/ $(\text{mL}\cdot\text{L}^{-1})$				
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
上清液残余汞质量浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	56.30	54.13	30.02	57.44	61.97
余油/FTU	3.57	2.53	0.59	0.59	2.08
除汞率/%	90.18	90.56	94.76	89.98	89.19

由表 4 可知,随着 PZSS 投加量的增加,上清液中残余汞质量浓度呈现先降低后升高的趋势。当投加量为 4.0 mL/L 时,残余汞质量浓度达到最大值 $61.97 \mu\text{g}/\text{L}$ 。絮凝剂在最佳投加量下,不仅可提高絮凝剂经济性能,而且还可减轻对后续污水的处理负荷,对实际生产有一定的意义。在合适投加量时,PZSS 的吸附架桥作用强,对硫化汞颗粒的吸附、网捕作用强,絮凝效果好。当投加量不足时,絮凝体过少难以形成较大的网络结构,过量则会使胶粒表面带正电荷,不利于吸附架桥和网捕。

2.5 pH 对絮凝性能的影响

用 NaOH 溶液调节水样 pH 分别为 5.0、6.5、7.0、9.0、11.0 进行絮凝试验,测定结果见表 5。

表 5 pH 对残余汞量及余油的影响

	pH				
	5.0	6.5	7.0	9.0	11.0
上清液残余汞质量浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	61.51	52.01	23.07	57.93	57.33
余油/FTU	25.12	20.36	0.59	1.49	1.49
除汞率/%	89.27	90.93	95.98	89.90	90.00

由表 5 可看出,随着 pH 的增大,残余汞质量浓度和余油呈现出逐步下降然后上升的趋势,当 pH 为 7 时残余汞质量浓度与余油达到最低,分别为 $23.07 \mu\text{g}/\text{L}$ 和 0.59 FTU。当 $\text{pH} > 9.0$ 时,残余汞质量浓度和余油上升迅速,增加幅度都达到 1.5 倍。

pH 与絮凝剂的絮凝作用有密切关系^[9-10]。在 $\text{pH} < 7.0$ 的酸性范围内,锌主要以溶解态 Zn^{2+} 形式存在,聚硅酸形成低聚物结构体较多,其吸附含硫化汞颗粒的能力较弱;在 $\text{pH} > 9.0$ 时,随着 pH 的升高, OH^- 可破坏絮凝剂结构,使絮凝剂中的羟基锌出现溶解现象, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 溶解生成 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$,

与负电荷的悬浮物产生排斥作用游离在溶液中,对硫化汞颗粒的吸附作用减弱^[11]。

2.6 沉降时间对絮凝性能的影响

分别沉降0、5、10、15、20 min进行絮凝试验,试验结果见表6。

表6 沉降时间对残余汞质量浓度及余浊的影响

	沉降时间/min				
	0	5	10	15	20
上清液残余汞质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	91.40	54.68	23.07	29.61	27.70
余浊/FTU	1.63	1.19	0.59	0.59	0.45
除汞率/%	84.06	90.46	95.98	94.83	95.17

由表6可见,随着沉降时间的延长,残余汞质量浓度逐渐减小,当静置时间为10 min时,残余汞质量浓度达到最低值;对余浊来说,随着沉降时间的延长,余浊则不断减小,当达到0.59 FTU后随着时间的延长余浊基本保持不变。沉降时间对絮凝剂的适用以及对污水处理时间、处理成本都有重要意义。从表6中数据可知10 min为最佳沉降时间。

2.7 PZSS与聚合氯化铝(PAC)的絮凝性能对比

聚合氯化铝在工业废水处理中应用广泛,是目前主要的无机高分子水处理剂,但由于PAC所形成絮凝体较为松散,架桥吸附能力较PZSS弱。采用的PAC为工业产品,三氧化二铝质量分数>28%,试验中PAC的加入量为1 g/L。PZSS与PAC的絮凝效果对比如表7所示。

表7 PZSS与PAC的絮凝效果对比

	PZSS	PAC
残余汞质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	23.07	56.49
余浊/FTU	0.59	3.27
除汞率/%	95.98	90.15

由表7中可知,PAC处理的含汞试验水残余汞质量浓度和余浊都超过国标(GB 15581—1995)要求,除汞率比PZSS明显低。说明PZSS在降低硫化汞能力方面优于PAC。

2.8 PZSS和PAC对氯碱厂含汞废水絮凝性能的对比

取某氯碱厂含汞废水,汞质量浓度为573.67 $\mu\text{g}/\text{L}$,浊度为300~400 FTU,颜色浅棕黄色,有黄色絮状物。分别加入PZSS、PAC,试验结果见表8。

从表8可看出,用PZSS处理后除汞率达到93.79%,汞质量浓度达到国标要求,上层清液透明,

表8 PZSS与PAC的絮凝效果对比

	PZSS	PAC
残余汞质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	35.63	63.92
余浊/FTU	1.04	3.27
除汞率/%	93.79	88.86

余浊仅比国标指标略高,可通过增加沉降时间来解决。而PAC处理过的含汞废水沉降后,上层清液仍呈浅黄色,除汞率只有88.86%,汞质量浓度和余浊超出国标要求。PZSS实际使用效果优于PAC。

3 结论

(1)聚硅酸锌絮凝剂对硫化钠法处理的含汞废水,絮凝效果明显优于PAC。PZSS形成的絮体大而紧实,沉降层较PAC薄。

(2)对含汞废水使用的最佳PZSS指标为:SiO₂质量分数为4%,锌硅摩尔比为1.0,活化时间为45 min。

(3)最佳除汞条件:PZSS投加量为2 mL/L,pH为7.0,沉降时间10 min。

参考文献

- [1] 钟丽云. 氯碱行业含汞废水的处理技术[J]. 北方环境, 2013, 29(1): 51-52.
- [2] 尚谦. 含汞废水的污染特征及处理[J]. 有色金属加工, 1995, 4: 52-64.
- [3] Polat H, Erdogan D. Heavy metal removal from waste waters by ion flotation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148(1/2): 267-273.
- [4] Mohamed E Mahmoud, Osama F Hafez, Ahmed Alrefaay, et al. Performance evaluation of hybrid inorganic/organic adsorbents in removal and preconcentration of heavy metals from drinking and industrial waste water[J]. Desalination, 2010, 253(1/2/3): 9-15.
- [5] Manohar D M, Anoop Krishnan K, Anirudhan T S. Removal of mercury(II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry wastewater using 2-mercaptobenzimidazole-clay[J]. Water Research, 2002, 36(6): 1609-1619.
- [6] 王雪枫, 黄雪莉, 李培. 聚硅酸锌絮凝剂的制备工艺及絮凝性能研究[J]. 水处理技术, 2013, 39(1): 33-36.
- [7] 王雪枫, 程晓晶, 王毅. 聚硅酸金属盐絮凝剂形态研究进展[J]. 工业水处理, 2012, 32(4): 12-16.
- [8] 黄鸣荣, 高国玉, 何小弟. 含汞废水处理方法的研究[J]. 化工设计, 2010, 20(2): 33-35.
- [9] 刘和清, 汪凤珍, 袁天佑. 聚硅酸锌絮凝剂的电泳特征和絮凝效果[J]. 环境化学, 2001, 20(2): 179-183.
- [10] 丁恒如, 吴春华, 龚云峰. 工业用水处理工程[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005: 61-63.
- [11] 徐晓军. 化学絮凝剂作用原理[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 28-128. ■