

石英砂诱导结晶处理含 Hg^{2+} 废水

张航^{1,2}, 陈平^{2*}, 江新全³, 邬琦斌³, 苏丽娜², 王雪²

- (1. 新疆维吾尔自治区矿产实验研究所, 新疆乌鲁木齐 830000;
2. 新疆师范大学化学化工学院污染监测与控制重点实验室, 新疆乌鲁木齐 830011;
3. 新疆电力科学研究院, 新疆乌鲁木齐 830011)

摘要:以含 Hg^{2+} 配水为对象, 以 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为沉淀剂, 获得无载体时 Hg^{2+} 最佳去除条件; 在此条件下, 对比天然石英砂、精制石英砂、分析纯石英砂的诱导效果, 从中选出最佳载体; 采用选出的最佳载体开展工业废水诱导结晶试验。结果表明, 不加载体最佳沉淀条件为: pH 为 8.5, 加药比为 10 倍, 反应平衡时间约 13 min; 添加的载体均在热力学上促进沉淀反应, 同时精制石英砂还在动力学上促进沉淀反应, 为最佳载体。精制石英砂在未处理混合废水、厂方已处理废水搅拌沉淀试验中, Hg^{2+} 去除率分别为 98.54%、99.20%, 原水处理效果略低于配水, 同时浊度增加。

关键词: 结晶; Hg^{2+} 去除; 废水处理

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)10-0109-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.10.027

Treatment of Hg^{2+} wastewater by quartz sand induced crystallization

ZHANG Hang^{1,2}, CHEN Ping^{2*}, JIANG Xin-quan³, WU Qi-bin³, SU Li-na², WANG Xue²

- (1. Xinjiang Central Laboratory of Ministry of Geology and Minerals, Urumchi 830000, China; 2. Key Laboratory of Pollution Monitoring and Control, School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumchi 830011, China; 3. Xinjiang Electric Power Science Research Institute, Urumchi 830011, China)

Abstract: With Hg^{2+} containing water as the object, the optimal removal conditions without carrier are achieved by using $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as precipitant; 8.5 of pH, more than 10 times of dosage and about 13 minutes of reaction equilibrium time. Under this condition, the induced crystallization effects are compared by using natural quartz sand, refined quartz sand and pure quartz sand as carriers. The optimal carrier is then selected for industrial wastewater induced crystallization test. The results show that the addition of carrier can all promote the precipitation reaction from the view of thermodynamics. At the same time, the refined quartz sand can also improve the precipitation reaction from the view of kinetics, which is selected as the best carrier. The removal efficiency of Hg^{2+} from the untreated wastewater and the treated wastewater can achieve 98.54%, 99.20%, respectively, by using refined quartz sand as carrier. The Hg^{2+} removal effect for untreated wastewater is lower than that of the treated wastewater and exhibits increased turbidity.

Key words: crystallization; Hg^{2+} removal; wastewater treatment

诱导沉淀结晶技术是传统化学沉淀法的改进工艺, 其特点是在沉淀反应体系中加入大量合适的诱晶载体粒子作为晶核, 降低反应初始局部过饱和度, 使沉淀反应产生的沉淀物在载体表面生成, 发生异相成核, 加速沉淀反应发生^[1]。并在反应结束后使沉淀物随诱晶载体粒子一起沉降分离, 从而使化学沉淀工艺时间大大缩短, 既保留了化学沉淀法反应速度快, 去除率高等优点, 还具有处理设备占地面积小, 处理周期短, 不产生沉淀污泥, 固液分离后固相含水率低, 易于后续处理或回收等优点^[2]。现已广泛应用于废水中重金属、氟^[3]、磷^[4]等处理及水的软化^[5]等。关于结晶过程的条件控制, 陈坚等^[6]利用该方法在流化床反应器中除 Cu^{2+} , 在优化了反应

pH 条件后, 制得的结晶尺寸较大, 晶型良好。V. C. Taty Costodes 等^[7-9]发现沉淀剂剂量对结晶具有主要影响, 适当增加体系过饱和度对反应结晶过程有利。

硫化物沉淀法是废水中去除 Hg^{2+} 的常用方法, 也是 2010 年国家工业和信息化部发布的《电石法聚氯乙烯行业汞污染综合防治方案》(征求意见稿)中的推荐方法, 该方法单独使用时难以达到排放要求, 需要沉淀、吸附等后续处理, 整体工艺较为复杂, 同时存在含汞危险废物难以回收利用的问题。

笔者以含 Hg^{2+} 配水为对象, $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为沉淀剂, 获得无载体时 Hg^{2+} 最佳去除条件; 在此条件下, 通过考察平衡时间和平衡剩余 Hg^{2+} 质量浓度, 对比

收稿日期: 2016-03-11

基金项目: 新疆创新基金项目(2013531065); 乌鲁木齐高新区科技项目(GXQKJ13008); 国家电网公司科技项目(WWHT2015-TS-024)

作者简介: 张航(1989-), 男, 硕士, 研究方向为环境汞污染研究, 629035619@qq.com; 陈平(1963-), 男, 博士, 教授级高工, 研究方向为环境汞污染研究, 通讯联系人, chenpingxj@sina.com。

天然石英砂、精制石英砂、分析纯石英砂的诱导效果,从中选出最佳载体;并开展工业废水诱导结晶试验,为诱导结晶工艺处理含 Hg^{2+} 废水提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

用分析纯 HgCl_2 配置含 Hg^{2+} 配水; $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 沉淀剂,分析纯;优级纯 NaOH 配置 pH 调整剂。

载体:根据纯度石英砂分为天然石英砂、精制石英砂以及分析纯石英砂(分别编号为 1[#]~3[#])3 种。首先经粉碎、分筛获得粒径为 100~140 目载体,之后依次用自来水洗至水的浊度稳定,用去离子水洗至清洗水中溶解盐质量浓度、 Hg^{2+} 质量浓度与去离子水相同,最后 105℃ 恒温烘干 6 h,室温冷却后供试验使用。

原水:新疆某 PVC 企业含汞废水,包括未处理混合废水、已处理废水,混合废水透明,呈亮黄色,处理后废水无色透明。

1.2 实验方法

1.2.1 不加载体沉淀条件试验

试验前实验材料置于烘箱中恒温,温度设定为 20℃(室温 19℃)。定量移取去离子水、 HgCl_2 配水溶液到 1 L 反应器,获得质量浓度为 3.5 mg/L 配水;在搅拌器转速为 300 r/min 下,滴加 pH 调整剂,使 pH 达到定值后,定量加入沉淀剂 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液。沉淀剂加入后开始计时,在不同时间停止搅拌,静置 2 min,取上清液约 10 mL,直接用冷原子吸收测定剩余 Hg^{2+} 浓度,静止结束至测汞时间均控制为 30 s。

试样体积大,反应物量少,反应时间短,试验过程中试样温度为室温。试验条件如表 1 所示。

表 1 不加载体沉淀试验条件表

因素	水平	条件
pH	7.0,7.5,8.0,8.5,9.0,9.5,10	反应时间为 15 min,反 应达到平衡;加药 10 倍
沉淀剂加入量 (倍数) ^①	1,5,8,9,10,11,12	反应时间为 15 min,反 应达到平衡;pH 用选出值
反应时间/min	1,3,5,7,9,11,13,15, 17,19,21,23,25,27,30	pH、加药比用选出值

注:①化学计量比的倍数。

1.2.2 载体诱导沉淀对比试验

在搅拌器转速为 300 r/min 及 1.2.1 得到最优 pH、加药比下,通过冷原子吸收测定 Hg^{2+} 浓度,考察平衡时间、平衡质量浓度,从中选出反应速度快,平衡时剩余 Hg^{2+} 质量浓度小的载体。

试验前,各试料放置于烘箱中恒温,温度设定为 20℃(室温 19℃)。定量移取去离子水、 HgCl_2 配水溶液到 1 L 反应器,获得质量浓度为 3.5 mg/L 配水;在搅拌器转速为 300 r/min 下,滴加 pH 调整剂,使 pH 达到试验 1.2.1 最佳值;停止搅拌,称取 100 g ($W/V=10\%$) 单一载体加入反应器,在搅拌器转速为 300 r/min 下定量加入试验 1.2.1 最佳沉淀剂 Na_2S 加入量。加入沉淀剂后开始计时,在不同时间停止搅拌并静置 2 min,取上清液 10 mL,直接利用冷原子吸收测定 Hg^{2+} 质量浓度,静止结束至测汞时间均控制为 30 s。试验条件如表 2 所示。

表 2 加载体沉淀试验条件

因素	水平	条件
反应时间/ min	1,3,5,7,9,11,13,15, 17,19,21,23,25,27,30	搅拌器转速为 300 r/min, 载体量为 10 g/100 mL, pH、 载体类型
载体类型	100~140 目载体 1 [#] ~3 [#]	加药比为试验 1.2.1 最佳值

(上接第 108 页)

- [10] Lu H S, Liu Y, Wang B G, et al. Self-assembling transition behavior of a hydrophobic associative polymer based on counterion and pH effects[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 490: 1-8.
- [11] 曹绪龙, 胡岳, 宋新旺, 等. 聚丙烯酰胺类疏水缔合物的增黏因素研究[J]. 高等学校化学学报, 2014, 39(9): 2037-2042.
- [12] Škvarla J, Zedník J, Šlouf M, et al. Poly (*N*-isopropyl acrylamide)-block-poly (*n*-butyl acrylate) thermoresponsive amphiphilic copolymers: Synthesis, characterization and self-assembly behavior in aqueous solutions[J]. European Polymer Journal, 2014, 61: 124-132.
- [13] Hourdet D, Ducouret G, Varghese S, et al. Thermodynamic behavior of hydrophobically modified polyacrylamide containing random distribution of hydrophobes: Experimental and theoretical investiga-

tions [J]. European Polymer Journal, 2013, 54 (11): 2676-2689.

- [14] 郭拥军, 冯茹森, 薛新生, 等. 分子间高缔合比例疏水聚合物研究(II)[J]. 西南石油大学学报, 2007, 29(4): 164-166.
- [15] Ng W K, Tam K C, Jenkins R D. Rheological properties of methacrylic acid/ethyl acrylate co-polymer: Comparison between an unmodified and hydrophobically modified system[J]. Polymer, 2001, 42(1): 249-259.
- [16] 张超, 叶仲斌, 施雷庭, 等. 疏水缔合聚合物建立流动阻力机理研究[J]. 中国海上油气, 2007, 19(4): 251-253.
- [17] Guo J C, Ma J, Zhao Z H, et al. Effect of fiber on the rheological property of fracturing fluid[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 23: 356-362.
- [18] 魏向博. 水基压裂液高温延缓型交联剂的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012. ■

1.2.3 原水处理试验

选取诱导效果最好的载体对新疆某企业未处理混合废水和厂方已处理废水进行 Hg^{2+} 处理试验,试验条件与 1.2.2 相同,测定结果如表 3 所示。

表 3 废水性质测定结果

性质指标	未处理混合废水		厂方已处理废水	
	厂方提供	实验室测定值	厂方提供	实验室测定值
$c(\text{总汞})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	<2000	1257	<100	60.01
$c(\text{Hg}^{2+})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	—	985.8	—	59.28
pH	—	12.45	—	9.67
浊度/NTU	—	6.94	—	1.42
电导率/ $(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$	盐质量浓度 <17 000 mg/L	8.90	盐质量浓度 <100 mg/L	0.726

1.3 分析方法

根据无载体条件下单因素试验选出无载体条件下最佳 HgS 沉淀条件,在此条件下分别添加 1[#]~3[#] 载体,根据试验剩余 Hg^{2+} 质量浓度,对比分析有、无载体,不同载体时反应平衡时间、 Hg^{2+} 去除效率,获得最佳载体。利用最佳载体进行工业原水诱导沉淀试验,同时进行不加载体的对照试验,对比有、无载体条件下原水中 Hg^{2+} 去除效率,分析载体诱导效果及影响诱导效果的其他因素。

2 结果与讨论

2.1 不加载体沉淀条件试验结果

不加载体下,各沉淀条件的试验结果如图 1~图 3 所示。

由图 1~图 3 可知,在搅拌器转速为 300 r/min 下,不加载体 HgS 最佳沉淀条件:pH 为 8.5,加药比为 10 倍,反应平衡时间约 13 min。试验证明:①反应体系 pH 并非越高越好,过高的 pH 不仅浪费 pH 调整药剂,还会抑制反应进行的程度;②在初始加入 1 倍和 5 倍加药比时,体系平衡剩余 Hg^{2+} 质量浓度急剧降低,超过 5 倍加药比后,变化趋缓,并在加药比 10 倍时达到最低点,超过 10~12 倍 Hg^{2+} 质量浓度开始出现上升趋势。适当过量的 S^{2-} 有助于提高 HgS 沉淀反应向着正反应方向进行的程度,但过量太多的 S^{2-} 也会与 Hg^{2+} 络合,形成可溶的 $[\text{HgS}_2]^{-}$ 离子,导致平衡剩余 Hg^{2+} 质量浓度上升^[10];③获得的反应平衡时间有助于 HgS 连续沉淀反应器的运行控制。

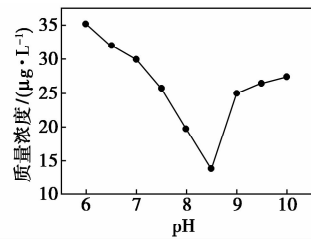
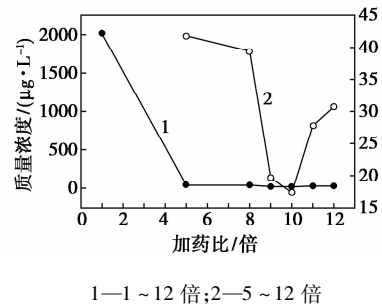


图 1 pH 条件选择试验结果



1—1~12 倍;2—5~12 倍

图 2 沉淀剂加入量选择试验结果

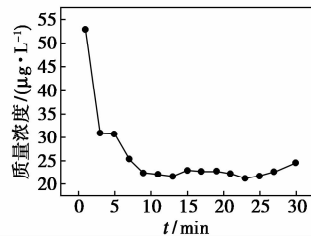
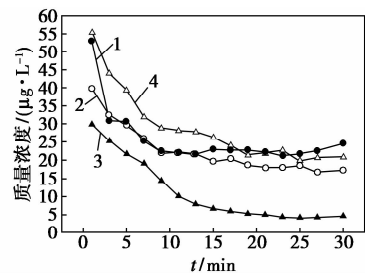


图 3 反应时间选择试验结果

2.2 载体诱导沉淀试验结果

无载体与不同载体诱导下处理含 Hg^{2+} 配水结果如图 4 所示。



1—无载体;2—1[#]载体;3—2[#]载体;4—3[#]载体

图 4 无载体与不同载体诱导下处理含 Hg^{2+} 配水结果

由无载体与不同载体诱导下处理含 Hg^{2+} 配水结果可得:①添加载体均使平衡剩余 Hg^{2+} 质量浓度降低,说明 3 种载体均在热力学上促进沉淀反应;其中 2[#] 载体加入后, Hg^{2+} 质量浓度最低,平衡剩余 Hg^{2+} 质量浓度为 4.129 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。②2[#] 载体加入后,在反应 5 min 时剩余 Hg^{2+} 质量浓度已小于无载体条

件下 13 min 时平衡剩余 Hg^{2+} 质量浓度,说明 2# 载体在动力学上促进沉淀反应的发生。③不同纯度石英砂对 Hg^{2+} 诱导沉淀效果顺序为 2# > 1# > 3#, 试验获得的最佳载体为 2# 载体,对比载体纯度顺序 3# > 2# > 1# 可知,诱导沉淀效果与载体纯度无相关性。

2.3 原水试验结果

原水试验结果如表 4 所示。

表 4 原水处理试验结果

项目 废水样品	Hg^{2+} 质量浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$			浊度/NTU		
	处理前	无载体 沉淀	载体诱 导沉淀	处理前	无载体 沉淀	载体诱 导沉淀
未处理混合废水	985.8	30.58	14.41	6.94	11.54	22.34
厂方已处理废水	59.28	3.439	0.47	1.42	5.66	8.29

由表 4 可以看出:①载体诱导沉淀对未处理混合废水、厂方已处理废水搅拌沉淀 Hg^{2+} 去除效率分别为 98.54%、99.20%;无载体沉淀对未处理混合废水、厂方已处理废水搅拌沉淀 Hg^{2+} 去除效率分别为 96.90%、94.20%,加入载体后 Hg^{2+} 去除效果明显改善。②对比配水试验结果,原水特别是未处理混合废水处理效果低于配水,这与其中大量 Cl^- 与 Hg^{2+} 络合影响有关;在 pH 为 8.5 及大量 Cl^- 存在时,溶解态汞的存在形态主要是 HgCl_3^- 和 HgCl_4^{2-} ,而非 Hg^{2+} 形态。同时,废水中存在的其他离子也消耗了部分沉淀剂中的 S^{2-} 。通过传统化学沉淀法,在设计合理的情况下,一般都可以使出水汞质量分数小于 50ppb,但要确保小于 5ppb,一般处理工艺比较难。③处理后浊度增加,说明部分沉淀产物未粘附在 2# 载体上。发生均相成核产生了大量 HgS 微粒,悬浮在水溶液中。

3 结论

通过搅拌试验获得不加载体时的最佳沉淀条件,在此条件下通过搅拌试验并利用冷原子吸收测定不同载体、不同时间 Hg^{2+} 质量浓度,从热力学、动力学上对比有无载体及不同载体下沉淀反应的除汞效果,从中选取最佳载体,利用最佳载体,在不加载体时的最佳沉淀条件下考察对工业废水除汞效果。结果表明:

(1)不加载体最佳沉淀条件:pH 为 8.5,加药比为 10 倍,反应平衡时间约 13 min。

(2)各载体平衡剩余 Hg^{2+} 质量浓度均小于无载

体时,上述载体在热力学上促进沉淀反应;精制石英砂平衡剩余 Hg^{2+} 质量浓度远小于无载体时,有最好的除汞效果。

(3)添加载体后平衡时间均延长,但精制石英砂在 5 min 时剩余 Hg^{2+} 质量浓度已小于无载体时的平衡剩余 Hg^{2+} 质量浓度,在动力学上促进沉淀反应。

(4)无载体、各载体反应平衡时浊度均较反应前增加,说明溶液中还有部分不溶态汞,搅拌反应器不能满足不溶态汞去除效果,可考虑选择混合方式较为温和的流化床反应器。

(5)精制石英砂在未处理混合废水、厂方已处理废水搅拌沉淀试验中, Hg^{2+} 去除效率分别为 98.54%、99.20%,原水处理效果略低于配水,同时浊度增加。

参考文献

- [1] 王凯军,熊娅,阎中. 结晶工艺在废水处理领域的应用与发展[J]. 环境工程学报,2010,01:1-7.
- [2] 张芳. 反应结晶法处理重金属废水的研究[D]. 湖南:中南大学,2013.
- [3] Ke Jiang, Kanggen Zhou, Youcai Yang, et al. A pilot-scale study of cryolite precipitation from high fluoride-containing wastewater in a reaction-separation integrated reactor[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(7):1331-1337.
- [4] Chia-Chi Su, Lorenz Docena Dulfio, Maria Lourdes P Dalida, et al. Magnesium phosphate crystallization in a fluidized-bed reactor: Effects of pH, Mg:P molar ratio and seed[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 125:90-96.
- [5] 贾永强,李伟,贾立庄,等. 诱导沉淀结晶软化浓盐水的实验研究[J]. 环境科学与技术,2014,10:90-93.
- [6] 陈坚,袁鹏,蔡思鑫,等. 碳酸盐体系中 pH 对 Cu^{2+} 诱导结晶过程的影响[J]. 环境科学研究,2015,28(1):96-102.
- [7] Taty Costodes V C, Alison E Lewis. Reactive crystallization of nickel hydroxy-carbonate in fluidized-bed reactor: Fines production and column design [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61: 1377-1385.
- [8] 周秋生,张芳,李小斌,等. 反应结晶法处理含锌废水[J]. 中南大学学报(自然科学版),2015,01:351-357.
- [9] Jaeshik Chung, Eunhoo Jeong, Jae Woo Choi, et al. Factors affecting crystallization of copper sulfide in fed-batch fluidized bed reactor [J]. Hydrometallurgy, 2015, 152:107-112.
- [10] 尹科明,邹先军,石松林. 采用硫化氢法处理含汞废盐酸的工艺研究[J]. 聚氯乙烯,2013,41(6):38-39. ■