

文章编号:1673-9981(2018)03-0214-04

高分子絮凝剂 PVX 对重金属的絮凝研究

曾娜,黎哲祺,王湘英

湖南工业大学,湖南 株洲 412008

摘要:研究了高分子絮凝剂 PVX(聚乙烯醇黄原酸钠),对含铅、镉、锌离子废水的絮凝性能,并在 pH=6 的条件下,对影响处理性能的因素(Ca²⁺ 和 Mg²⁺)进行探讨. 研究表明:PVX 在用量分别为 40,70 和 100 mg/L 时,对 1000 mg/L 的含 Pb²⁺, Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 水样的最高去除率均可达到 99.9%;Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的存在,对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的絮凝起促进作用;少量的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 对 Zn²⁺ 的絮凝起促进作用,但大量的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 对 Zn²⁺ 的絮凝效果降低.

关键词:高分子;絮凝剂;聚乙烯醇黄原酸钠;重金属

中图分类号:TD923

文献标识码:A

近年来,随着工业的发展,排入环境中的含有重金属离子的废水已成为最常见的污染物之一^[1-3]. 在矿物加工、金属冶炼过程中产生的重金属离子随着废水、废渣和烟气排放到环境中,而存储在大气和土壤中的重金属离子随着降雨、地表径流和地下水的流动,逐渐被迁移到水体中. 水是人类生产、生活中不可缺少的物质,通过饮用水和食物进入人体的重金属离子在人体中累积对人体器官造成严重破坏,而且很难排出体外. 含铅废水主要来自各种电池工业、石油化工行业,对人体健康和动植物生长都有严重危害^[4]. 镉对人体和环境有很大的危害,因而被列为第一类有毒污染元素^[5-6]. 全世界每年通过河流输入海洋的锌约 393 万 t,采矿场、机器制造厂等排放的工业废水中含有大量的锌化物^[7-10].

目前,处理重金属离子污水的方法分别有生物法、物理法和化学法^[11-15]. 生物法利用耐金属离子细菌,以其为处理手段,该法处理周期长;物理法采用离子交换树脂或者膜过滤的方法,该法存在费用高、处理量小等问题;化学法是用无机碱做沉淀剂,该法存在金属离子去除率低,同时产生大量废渣等问题. 因此,水体中重金属离子污染的治理成为亟待解决的问题.

重金属螯合絮凝剂不仅具有水溶性,而且对重

金属离子具有良好的螯合絮凝沉淀性能. 该絮凝剂分子量大,具有很强的吸附能力,有吸附容量大、效率高、使用方便、原料来源广、合成工艺简单、产品无毒无臭等优点,对 Pb²⁺, Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 的絮凝效果很好,去除率均在 99% 以上,可以大规模治理含重金属离子的污水. 在治理过程中发现,将沉淀过滤后滤渣量很少,可直接焚烧灰化,灰中的金属可以再次回收或者直接安全填埋,以此达到快速、高效、大规模治理含重金属离子污水的目的,具有明显的经济效益和社会效益.

1 实验部分

1.1 实验试剂

储备液制备:准确称取 Pb(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂ 和 Zn(NO₃)₂ 试剂,分别配成含 Pb²⁺, Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 的 1 g/L(以 Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ 计)的标准溶液,其作为储备液.

水样制备:絮凝实验时,从储备液中用移液管吸取 25 mL 的标准溶液于 150 mL 烧杯中,再加入 25 mL 分子水,使溶液体积大约为 50 mL,搅拌均匀即为待处理含铅、镉、锌水样.

收稿日期:2018-05-09

作者简介:曾娜(1995-),湖南常德人市人,本科.

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 溶液制备:准确称取 CaCl_2 及 MgCl_2 试剂,分别配成 1 g/L 的含 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} (以 Ca^{2+} , Mg^{2+} 计)的标准溶液,其作为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的储备液.根据所需用移液管吸取不同的量,来制备不同质量浓度的 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 溶液.

重金属絮凝剂 PVX,为本实验自制; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , MgCl_2 , NH_4Cl , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HAc , NaAc , EDTA , 二甲酚橙,铬黑 T 及六次甲基四胺,以上试剂均为分析纯;实验用水,均为分子水.

1.2 实验仪器

25 mL 滴定管、250 mL 锥形瓶、250 mL 抽滤瓶、125 mL 布氏漏斗、10 mL 移液管,真空泵,电子天平,加热磁力搅拌器.

1.3 实验方法

取 100 mL 含铅、镉、锌水样各 9 组,分别投加一定量的 PVX 絮凝剂,然后用磁力搅拌器快速搅拌 (120 r/min) 1 min,静置 5 min 后抽滤,分别得到含铅、镉及锌的离子清液.采用 EDTA 滴定法,分别按照铅的测定方法^[16]、镉的测定方法^[17]、锌的测定方法^[17],分别测定清液中残余的铅、镉及锌离子的质量浓度,并通过计算得出各金属离子的去除率.

2 结果与讨论

2.1 PVX 用量对去除率的影响

首先用 0.01 mol/L 的氢氧化钠溶液和 0.01 mol/L 的盐酸溶液调节已制备的铅、镉、锌离子水样,使 pH 值为 6,然后分别投加不同质量浓度的 PVX.研究 PVX 用量对 Pb^{2+} , Cd^{2+} 及 Zn^{2+} 的去除率的影响,结果如图 1 所示.

从图 1 可见:PVX 对含铅、镉、锌离子水样有良好的去除效果,且随着 PVX 投加量的增加,对 Pb^{2+} , Cd^{2+} 及 Zn^{2+} 的去除率逐渐升高;当 PVX 投加量为 40 mg/L 时 Pb^{2+} 的去除率为 99.9%,当 PVX 投加量为 70 mg/L 时 Cd^{2+} 的去除率为 99.9%,当 PVX 投加量为 100 mg/L 时 Zn^{2+} 去除率为 99.9%.实验过程中发现,随着 PVX 投加量的增加,生成的絮体大且多,沉降速度也更快,对 Pb^{2+} , Cd^{2+} 及 Zn^{2+} 的去除效果更好.这是因为:当 PVX 质量浓度较低时, PVX 与 Pb^{2+} , Cd^{2+} 及 Zn^{2+} 的接触机会较小,形成的螯合絮体的量较少,其捕集、卷扫

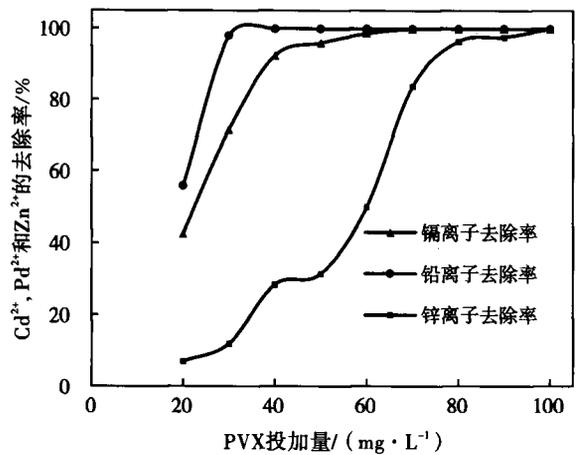


图 1 PVX 用量对 Pb^{2+} , Cd^{2+} 及 Zn^{2+} 去除率的影响

Fig. 1 Influence of PVX dosage on removal rate of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+}

的作用较弱,导致 Pb^{2+} , Cd^{2+} 及 Zn^{2+} 的去除率较低;当 PVX 质量浓度增大时, Pb^{2+} , Cd^{2+} 及 Zn^{2+} 的去除率升高.这是因为,有机高分子絮凝剂的絮凝机理是通过电中和,使高分子链与多个胶体颗粒以化学键相结合形成桥链,同时高分子具有较强的吸附作用,因而形成大的胶体颗粒分子团而沉降下来^[18].

2.2 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量对去除率的影响

2.2.1 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 含量对 Pb^{2+} 去除率的影响

在已制备好的含铅水样及 PVX 投加量为 20 mg/L 的条件下,分别投加不同质量浓度的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 溶液,并调节水样的 pH 值为 6.研究 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 含量对 Pb^{2+} 的去除率的影响,结果如图 2 所示.

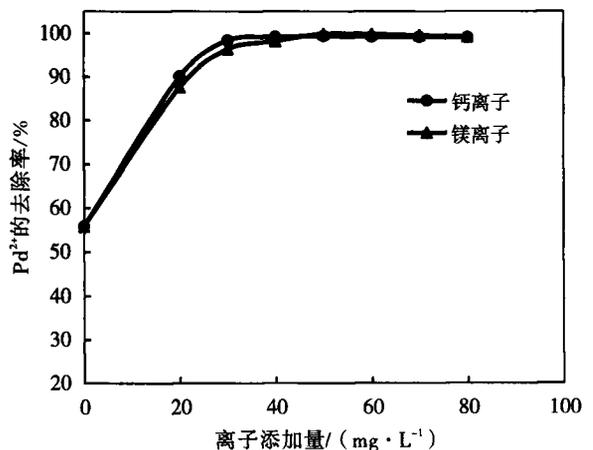


图 2 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 含量对 Pb^{2+} 去除率的影响

Fig. 2 The effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} content on the removal rate of Pb^{2+}

从图2可见:随着 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 添加量的增加(小于50 mg/L时), Pb^{2+} 的去除率呈上升趋势,表明 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对 Pb^{2+} 的去除起到明显的促进作用,这是由于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 存在时发生了电中和作用而压缩了双电层,从而降低了 ζ 电位,减弱了排斥作用,加速了PVX-Pb絮体沉降,从而表现为一定的促进作用^[19];当 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 添加量分别达到50 mg/L时, Pb^{2+} 的去除率达到最高,分别为99.4%和99.9%。

2.2.2 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 含量对 Cd^{2+} 去除率的影响

取已制备好的含镉水样,在PVX投加量为20 mg/L的条件下,投加不同质量浓度的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 溶液,并调节水样的pH值为6,研究 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量对 Cd^{2+} 的去除率影响,结果如图3所示。

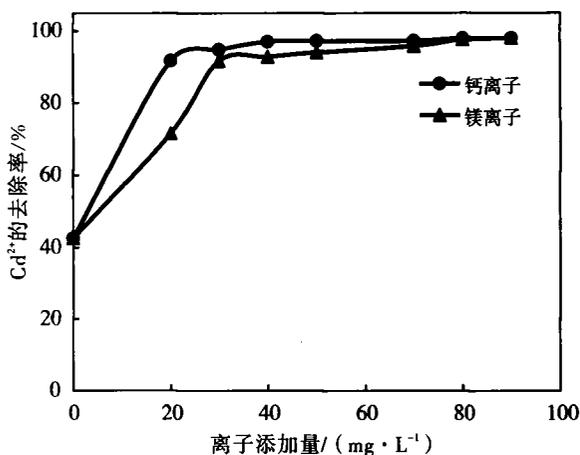


图3 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 含量对 Cd^{2+} 去除率的影响

Fig. 3 The effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} content on the removal rate of Cd^{2+}

从图3可见:随着 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 添加量的增加, Cd^{2+} 的去除率呈上升趋势,表明 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 起到明显的促进作用;当 Ca^{2+} 的添加量为80 mg/L及 Mg^{2+} 的添加量为90 mg/L时, Cd^{2+} 的最高去除率分别为97.9%和98%。

2.2.3 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 含量对 Zn^{2+} 去除率的影响

取已制备好的含锌水样,在PVX投加量为20 mg/L的条件下,投加不同质量浓度的 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 溶液,并调节水样的pH值为6.研究 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量对 Zn^{2+} 去除率的影响,结果如图4所示。

从图4可见:当 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 添加量达到20 mg/L时, Zn^{2+} 去除率最高为93.8%和74.2%,表明 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 存在对 Zn^{2+} 去除起到明显的促进

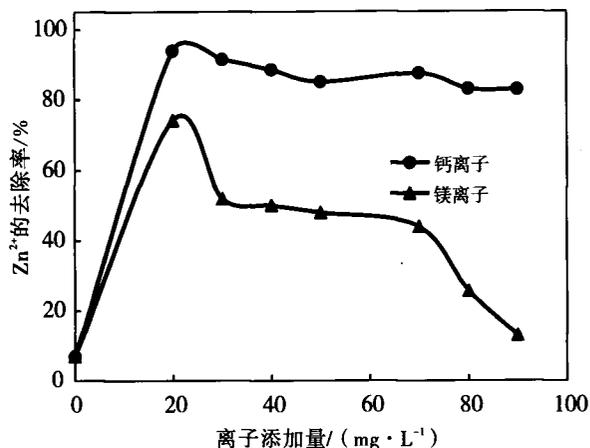


图4 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 含量对 Zn^{2+} 去除率的影响

Fig. 4 The effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} content on the removal rate of Zn^{2+}

作用;但是随着 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 添加量的增加, Zn^{2+} 去除率反而降低,与对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除效果相比,PVX对 Zn^{2+} 去除效果略差.这主要是因为PVX分子中以 $-\text{S}^-$ 为主的配位,S原子不易与碱金属和碱土金属离子发生配位或配位后稳定性较差^[20],加入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 不易与二硫代羧基中的S发生配位反应,不能生成沉淀物,而且 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 带有较高的正电荷,且离子半径较小,当它们大量存在时容易使PVX-Pb絮体周围存在大量正电荷,由于静电斥力会阻碍絮体的聚集,致使去除率有所下降。

3 结论

(1)高分子絮凝剂PVX对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 具有很好的去除效果,相比之下对 Zn^{2+} 去除效果略差.总的来说,高分子絮凝剂PVX具有投加量少、形成的絮体大、沉降速度快,可以大规模治理含重金属离子污水。

(2)PVX投加量相同时,对 Pb^{2+} 去除效果最好, Cd^{2+} 去除效果次之, Zn^{2+} 去除效果再次之。

(3)水样中铅、镉、锌的去除率达到99.9%时,PVX的用量分别为40,70和100 mg/L。

(4)有 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 存在时,对PVX去除 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 均起到促进作用;当 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 含量小于20 mg/L时,对 Zn^{2+} 的絮凝起促进作用,大于20 mg/L效果不明显。

参考文献:

- [1] 吉祥,王彩凤,恒芳,等. 高分子重金属絮凝剂在水处理中的应用[J]. 广州化学, 2010, 12: 72-77.
- [2] 李琴,瞿建平,张文艺,等. 膨润土对 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} 的吸附动力学及等温线研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(10): 55-58.
- [3] 李增新,薛淑云. 廉价吸附剂处理重金属离子废水的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(1): 6-11.
- [4] 张少峰,胡熙恩. 含铅废水处理技术及其展望[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003(2): 68-71.
- [5] 奚旦立,孙裕生,刘秀英. 环境监测:第3版[M]. 北京:高等教育出版社, 2004: 11-13.
- [6] 张文杰,徐敏,常青,等. 具有重金属补集功能的高分子絮凝剂 MAC 去除 Cd^{2+} 的性能研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(4): 777-784.
- [7] 席启斐,王社宁,常青,等. 高分子絮凝剂 CSAX 处理铅锌废水[J]. 环境工程学报, 2016, 8(10): 4097-4103.
- [8] 熊海涛. 荧光淬灭法测定三张蔬菜中铅(II)含量[J]. 食品工业科技, 2014, 35(12): 70-73.
- [9] REN Guangjun, WAN Xiaolong. The adsorption performance of furfural residue for plumbum ion [J]. Advanced Materials Research, 2013, 826: 275-278.
- [10] HOANG T C, TONG Xin. Influence of water quality on zinc toxicity to the florida apple snail and sensitivity of freshwater snails to zinc [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2014, 34(3): 545-553.
- [11] 王璞,闵小波,柴立元. 含镉废水处理现状及其生物处理技术的进展[J]. 工业安全与环保, 2006, 32(8): 14-17.
- [12] 王进喜. 高分子重金属絮凝剂 MAPEI 的制备及性能研究[D]. 兰州:兰州交通大学, 2007: 4-5.
- [13] 王刚. 高分子重金属絮凝剂 PEX 的性能[D]. 兰州:兰州交通大学, 2007: 15-16.
- [14] 王进喜,常青,王亚军,等. 高分子重金属絮凝剂 MAPEI 应用于含铜电镀废水的研究[J]. 电镀与环保, 2008, 28(3): 38-41.
- [15] 杨丽芳,张志军,张文波. 混凝法处理含镍电镀废水[J]. 电镀与环保, 2011, 31(3): 45-47.
- [16] 陈菲菲,黄蕊,刘烽,等. GB/T 15249. 4-2009 合质金化学分析方法:铅量的测定—EDTA 滴定法[S]. 北京:中国标准出版社, 2009.
- [17] 王铭,梁云生,李管管. EDTA 滴定法快速连续测定锌镉[J]. 理化检验:化学分册, 2000, 36(12): 564-565.
- [18] 康建雄,白云山. 水处理絮凝剂的开发与应用[J]. 华中科技大学学报, 2004(2): 23-26.
- [19] 张明月,王刚,常青,等. 新型含硫高分子絮凝剂 PEX 对废水中 Cd^{2+} 的去除[J]. 电镀与环保, 2013, 33(3): 35-38.
- [20] 王爽,葛建团,常青,等. 高分子重金属絮凝剂 MAPEI 处理含镉废水的研究[J]. 电镀与环保, 2011, 36(6): 56-60.

Removal performance of heavy metal flocculant PVX for lead and cadmium ions in water

ZENG Na, LI Zheqi, WANG Xiangying
Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, China

Abstract: The flocculating properties of polymer flocculant PVX (sodium polyvinyl xanthate) for waste water containing lead, cadmium and zinc ions were studied. Under the condition of $pH = 6$, the factors (Ca^{2+} , Mg^{2+}) affecting the processing performance are discussed. The results show that the maximum removal rate of 1000mg/L containing Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} samples can reach 99.9% when the amount of PVX is 40 mg/L, 70mg/L and 100 mg/L, respectively. A small amount of Ca^{2+} and Mg^{2+} promoted the flocculation of Zn^{2+} , but the presence of a large amount of Ca^{2+} and Mg^{2+} reduced the flocculation effect of Zn^{2+} .

Key words: polymer; flocculant; PVX; heavy metal