



移动扫码阅读

李貌,刘梅,夏双双,等.实验室废水中锌离子处理技术研究[J].能源环境保护, 2021, 35(2):41-45.

LI Mao, LIU Mei, XIA Shuangshuang, et al. Study on treatment technology of zinc ion in laboratory wastewater [J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(2):41-45.

实验室废水中锌离子处理技术研究

李 貌,刘 梅*,夏双双,原佳露,覃小龙,高雯婷

(西南石油大学 化学化工学院,四川 成都 610500)

摘要:通过中和沉淀法和吸附法分别处理模拟锌离子废水,考察了碱用量、锌离子初始浓度以及分子筛用量对处理效果的影响,采用红外光谱表征了使用前后的分子筛。并在最佳碱用量和分子筛投加量条件下,采用中和沉淀-吸附法联合处理化学反应焓变测定过程中产生的实验室废水。结果表明:当 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 为2时,中和沉淀法处理模拟锌离子废水的效果最好,出水pH为6.8;当 Zn^{2+} 初始浓度为10~40 mg/L且分子筛投加量为50 g/L时,剩余 Zn^{2+} 浓度降低为1.0~3.0 mg/L,分子筛质量损失率为0.5%~3.8%;溶液中的 Zn^{2+} 进入了分子筛内部并形成了新的化学键;中和沉淀-吸附工艺在最优条件下的出水中的 Zn^{2+} 浓度、 Cu^{2+} 浓度、pH值分别为2.4 mg/L、0.2 mg/L和6.8,满足GB 8978—1996二级排放标准。

关键词:锌离子;实验室废水;中和沉淀;吸附

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)02-0041-05

Study on treatment technology of zinc ion in laboratory wastewater

LI Mao, LIU Mei*, XIA Shuangshuang, YUAN Jialu, QIN Xiaolong, GAO Wenting
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The neutralization-precipitation method and adsorption method were used separately to treat simulated Zn^{2+} wastewater. The influence of the dosage of alkali, initial concentration of Zn^{2+} and the dosage of molecular sieves on treatment effect was investigated. The FTIR technology was used to characterize the structure of the molecular sieves before and after use. Under the optimum dosage of alkali and molecular sieves, the neutralization-precipitation combined adsorption process was used to treat laboratory wastewater produced during the determination process of the enthalpy of chemical reactions. The results showed that when the ratio of $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ was 2, the treating effect of neutralization-precipitation method was optimal and the pH value of effluent was 6.8. When the initial concentration of Zn^{2+} was 10~40 mg/L and the dosage of molecular sieves was 50 g/L, the residual concentration of Zn^{2+} decreased to 1.0~3.0 mg/L, and the mass loss rate of molecular sieves was 0.5%~3.8%. The FT-IR analysis illustrated that Zn^{2+} in the solution entered into the molecular sieves and formed new chemical bonds. Under the optimal conditions, the concentrations of Zn^{2+} , Cu^{2+} and pH value in the effluent treated by neutralization-precipitation combined adsorption were 2.4 mg/L, 0.2 mg/L and 6.8, respectively, which met the secondary emission standards of GB 8978—1996.

Key Words: Zinc ion; Laboratory wastewater; Neutralization-precipitation; Adsorption

收稿日期:2021-01-20;责任编辑:蒋雯婷

基金项目:四川省大学生创新创业训练计划项目(S202010615078)

第一作者简介:李貌(2000-),女,四川达州人,本科在读,主要从事环境水处理研究。E-mail:1448971725@qq.com

通讯作者简介:刘梅(1981-),女,湖北恩施人,高级实验师,主要从事环境水处理研究。E-mail:verababy620@126.com

0 引言

实验室废水主要是高校、科研院所、检测中心等单位在进行日常教学、科学研究与分析检测等过程中产生的综合废水,主要有无机废水、有机废水与生物类废水^[1]。重金属是一类不可降解、在环境中持续存在、并能通过生物放大和食物链传递在生物和人体内富集的污染物。含锌废水具有难降解、残留时间长和毒性大等特点,若直接排入到环境中将严重污染生态环境、威胁生物及人类健康^[2]。目前国内外对其处理方法很多,根据处理手段的不同,可分为化学法、物化法及生物法等^[3-4]。化学法主要包括化学沉淀法、置换法、电解法等,谢涤菲等^[5]运用臭氧-铁氧化法处理河流中的锌、铜离子,得到较好的效果;物化法包括离子反渗透膜法、离子交换法、吸附法等,杨海等^[6]研究了离子交换法在处理重金属废水中的应用。中和沉淀法是利用电石渣、石灰乳等物质使锌离子沉淀的方法,具有工艺操作简单,成本较低,适用范围广,对原水中锌的浓度没有严格要求等特点^[7]。吸附法是一种有效的处理低浓度重金属离子废水的技术,曹焯等^[8]利用氢氧化物对稻壳进行改性来吸附废水中的锌离子,取得了较好的效果。

本研究以“化学反应焓变的测定”实验产生的废水为实验废水模型,进行实验废水中锌离子处理技术的研究。“化学反应焓变的测定”是化学化工及相关专业的必做教学实验项目之一,该实验产生的废水含有大量的锌离子及少量的铜离子^[9]。目前,对该类实验室废水主要采取随时收集,集中存放,定期统一交至相关企业和部门处理的形式。该处理形式人力及运输成本高、资源回收利用率低,且具有一定的安全隐患。因此,亟待寻求一种高效、简便、实用、无次生污染并适用于实验室的含锌离子废水的处理技术。

本研究利用中和沉淀法和分子筛吸附法分别处理模拟锌离子废水,考察锌离子原始浓度及碱用量对处理效果的影响,并通过红外光谱简单分析了分子筛在使用前后的结构变化。再用中和沉淀与分子筛吸附法联合处理实验室废水中的锌、铜离子,通过投加一定量的碱与锌、铜离子发生化学反应,生成锌或铜的氢氧化物沉淀来除去废液中大部分锌、铜离子,再利用分子筛吸附进行二次处理,以达到其污水排放综合标准(GB 8978—1996)。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验试剂:五水硫酸铜、锌粉、硫酸锌(均为分析纯)。4A 分子筛($\Phi = 3 \sim 5$ mm)。所有药品均购置于成都科龙试剂厂。

实验仪器:原子吸收分光光度计(AA-7000型,北京东西)、傅里叶红外光谱仪(WQF-520型,北京瑞利)、离心机(80-2型,常州国宇)、磁力搅拌器(78-1型,上海双捷)、干燥箱(101-2A型,天津泰斯特)、电子天平(FB224A型,舜宇恒平)等。

1.2 中和沉淀法处理模拟锌离子废水

由于“化学反应焓变的测定”这一实验产生的废水主要为含锌废水,其浓度范围为 5 000 ~ 15 000 mg/L。因此,本研究只以模拟锌离子废水为研究对象考察并优选中和沉淀法与吸附法的最优处理条件。

称取一定量的 ZnSO_4 配制成溶液作为模拟锌离子废水, Zn^{2+} 浓度分别为 3 250、6 500、9 750、13 000、16 250 mg/L,分别取 100 mL 不同浓度的模拟锌离子废水于烧杯,加入不同体积的 10 mol/L NaOH 溶液,搅拌反应 30 min 后,离心分离取上层清液,用原子吸收分光光度法测定 Zn^{2+} 的含量。

1.3 吸附法处理模拟锌离子废水

分别取 150 mL 不同浓度的模拟锌离子废水于烧杯,加入不同量的分子筛,搅拌反应 30 min,静置 2 h,取上层清液用原子吸收分光光度法测定锌离子浓度。

分子筛重复使用实验:上述分子筛记为第 1 次使用。将第 1 次使用后的分子筛于 105 °C 下干燥至恒重,用电子天平称取其质量,得使用 1 次后的质量,按式(1)计算其质量损失率。取一定量干燥后的分子筛加入锌离子溶液中,按上述方法进行实验,记为第 2 次使用。如此往复,进行分子筛的重复使用性能研究。

$$\text{质量损失率} = \frac{\text{使用前质量} - \text{使用后质量}}{\text{使用前质量}} \times 100\%$$

(1)

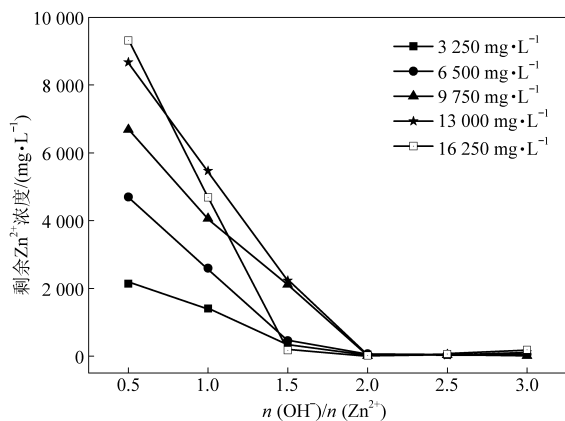
1.4 中和沉淀-吸附法联合处理实验室废水研究

根据文献^[10]进行“化学反应焓变的测定”实验,平行 6 次,将所得的废液混合,得含锌、铜离子实验室废液。取该实验室废液 100 mL,加入一定量 10 mol/L NaOH 溶液,搅拌反应 30 min,离心分离,取上层清液用原子吸收分光光度法分别测定

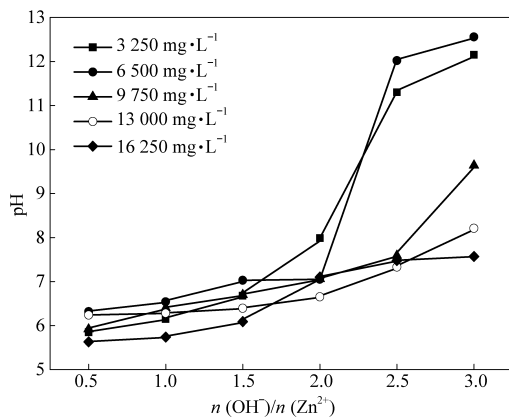
Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的浓度,并向上清液加入一定量的分子筛,搅拌反应 30 min,取上层清液用原子吸收分光光度法测定其 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的浓度。

1.5 分子筛使用前后的红外光谱表征

将使用前后的分子筛样品研细,对研细后的样品采用 KBr 压片,用 WQF-520 傅里叶红外光谱仪对样品进行扫描,分辨率 4 cm^{-1} 。扫描次数 6 次,扫描范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。



(a) Zn^{2+} 浓度与碱用量对剩余 Zn^{2+} 浓度的影响



(b) Zn^{2+} 浓度与碱用量对出水 pH 值的影响

图 1 Zn^{2+} 浓度与碱用量对剩余 Zn^{2+} 浓度及出水 pH 值的影响

Fig.1 The influence of initial Zn^{2+} concentration and alkali dosage on the residual concentration of Zn^{2+} and pH value of effluent

如图 1(a) 所示,当 $n(OH^-)/n(Zn^{2+})$ 较小时, $n(OH^-)/n(Zn^{2+})$ 一定, Zn^{2+} 初始浓度越大,处理后剩余锌离子浓度越低,当 $n(OH^-)/n(Zn^{2+}) \geq 2.0$, Zn^{2+} 初始浓度对剩余 Zn^{2+} 浓度影响不大。而当 Zn^{2+} 初始浓度一定时,碱用量对处理效果影响很大,随着 $n(OH^-)/n(Zn^{2+})$ 逐渐增大,剩余 Zn^{2+} 浓度越低。但当 $n(OH^-)/n(Zn^{2+}) \geq 2.0$, 溶液中剩余锌离子浓度降低不明显,可能是因为当 $n(OH^-)/n(Zn^{2+}) = 2.0$ 时, Zn^{2+} 与 NaOH 几乎完全反应,溶液中剩余 Zn^{2+} 较少。再加入过量的 NaOH,过量的 OH^- 会与 $Zn(OH)_2$ 沉淀反应生成锌与羟基络合物,对溶液中 Zn^{2+} 浓度影响较小。由图 1(b) 可以看出,当锌离子初始浓度一定, $n(OH^-)/n(Zn^{2+}) = 2$ 时,处理后废水的 pH 值接近于 7,而 $n(OH^-)/n(Zn^{2+})$ 大于 2 时,碱处理后的废水 pH 值显著增高,这是因为加入的一部分 NaOH 不能参与反应,过量的 OH^- 在溶液里扩散导致溶液 pH 增加。由此可得,其最佳碱用量为 $n(OH^-)/n(Zn^{2+}) = 2$,在此条件下,中和沉淀法处理模拟锌离子废水,当 Zn^{2+} 初始浓度为 $3\,250\sim 16\,250\text{ mg/L}$ 时,废水剩余锌离子浓度在 $10\sim 70\text{ mg/L}$ 之间。

2 结果与讨论

2.1 中和沉淀法处理模拟锌离子废水

向不同浓度的 Zn^{2+} 溶液中加入 NaOH 溶液,使得 $n(OH^-)/n(Zn^{2+})$ 分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0,按 1.2 进行实验,测定处理后溶液中 Zn^{2+} 浓度与 pH 值,其结果如图 1 所示。

2.2 吸附法处理模拟锌离子废水

2.2.1 分子筛投加量及锌离子原始浓度对处理效果的影响

根据中和沉淀法处理结果,配制浓度为 10、20、40、60、80 mg/L 的模拟锌离子废水,分别向其中加入不同用量的分子筛,按 1.3 所述方法进行实验,其结果如图 2 所示。

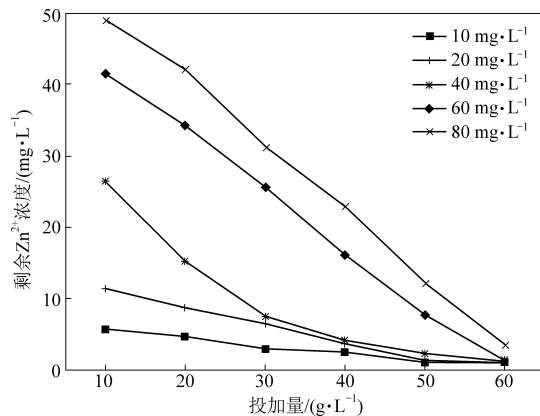


图 2 分子筛用量及 Zn^{2+} 初始浓度对处理效果的影响

Fig.2 The influence of dosage of molecular sieves and the initial Zn^{2+} concentration on the treatment effect

由图 2 可以看出, Zn^{2+} 初始浓度对处理效果影响较大, Zn^{2+} 初始浓度越低,处理效果越好,在所考察分子筛投加量范围内, Zn^{2+} 初始浓度为 $10\sim$

40 mg/L时,其处理效果明显优于锌离子初始浓度为60~80 mg/L。当锌离子初始浓度一定时,随着分子筛用量的增加,处理后的废水中剩余锌离子浓度降低,但对锌离子初始浓度为10~40 mg/L的样品,投加量超过50 g/L后降低幅度不明显。结合“化学反应焓变的测定”实验废水实际情况,

表1 分子筛不同使用次数下的剩余 Zn^{2+} 浓度及分子筛质量损失率

Table 1 The residual concentration of Zn^{2+} and the mass loss rate of molecular sieve under different using times

使用次数/次	1	2	3	4	5
剩余 Zn^{2+} 浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	0.561 9	0.710 0	2.044 2	4.692 4	7.381 5
分子筛质量损失率/%	3.8	3.6	2.0	0.5	1.5

由表1可以看出,随着分子筛的使用次数越多,其处理锌离子废水的效果略有降低,但降低不明显。由表1还可以看出,分子筛在用于吸附处理废水中的锌离子后,质量有一定程度的损失,但总体来看,质量损失率不高,都在4%以下。这种质量的损失可能是在搅拌过程中,分子筛受到机械撞击发生表面脱落造成的。综上所述,分子筛用于处理锌离子废水具有较好的重复使用性能。

2.2.3 分子筛使用前红外光谱分析

为分析使用前分子筛样品的结构变化,按1.5所述方法对未用过和使用过1次的分子筛样品进行红外光谱表征,其结果如图3所示。

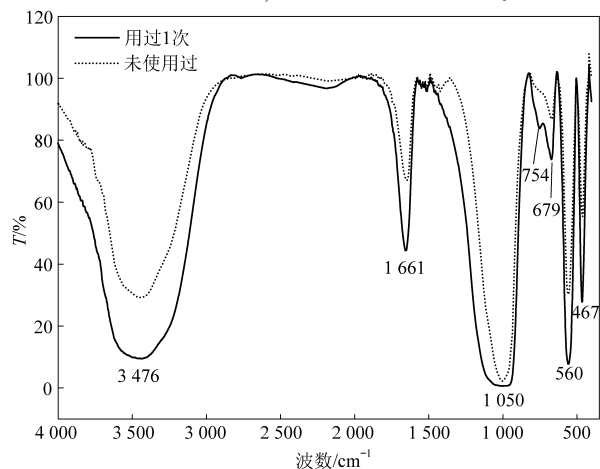


图3 分子筛使用前红外光谱图

Fig.3 FTIR of molecular sieve sample before and after use

由图3可知,使用前后的分子筛样品均在 3476 cm^{-1} 和 1661 cm^{-1} 附近出现了较强的吸收峰,可归属于O-H的伸缩振动与吸附水的价键振动。两个样品的红外光谱图在 467 cm^{-1} 附近出现Si-O或Al-O键的弯曲振动谱带,在 560 cm^{-1} 处出现了分子筛双六元环的特征谱带。679 cm^{-1} 处出现 SiO_4 或 AlO_4 四面体的对称伸缩振动谱带,在 1050 cm^{-1} 附近出现的吸收峰为 SiO_4 或 AlO_4 的反

最佳投加量选择50 g/L。

2.2.2 分子筛重复使用性能研究

为了考察分子筛的重复使用性能,分子筛投加量为50 g/L,锌离子初始浓度为20 mg/L,按1.3所述方法对分子筛进行重复使用性能研究。其结果如表1所示。

对称伸缩振动谱带^[11]。用过1次的分子筛与未用过的样品相比,在 754 cm^{-1} 处出现了一个新的吸收峰,这可能是 $[\text{Al-O-Zn-O-Al}]$ 和 $[\text{Al-O-Zn-O-Si}]$ 物种,说明在处理过程中溶液中的 Zn^{2+} 进入了分子筛内部,形成了新的化学键。

2.3 实验废水处理研究

按1.4所述方法对“化学反应焓变的测定”学生实验产生的废水进行中和沉淀-吸附法联合处理,实验中保证 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 为最优比例,分子筛投加量为50 g/L,其结果如表2所示。

表2 中和沉淀-吸附法联合处理实验废液效果

Table 2 The treatment effect of the method of neutralization-precipitation combined adsorption for laboratory wastewater

	$Zn^{2+}/(mg \cdot L^{-1})$	$Cu^{2+}/(mg \cdot L^{-1})$	pH
实验废液	12 390.0	1.2	5.0
中和沉淀处理后	15.4	0.6	6.8
吸附法处理后	2.4	0.2	6.8

通过表2可以看出,“化学反应焓变的测定”实验室废水中 Zn^{2+} 浓度较高, Cu^{2+} 浓度很低。经过中和沉淀处理后,废水中 Zn^{2+} 浓度得到显著降低。中和沉淀处理后的废水再经过分子筛吸附处理后,其 Zn^{2+} 浓度、 Cu^{2+} 浓度及溶液pH值都已达到污水排放综合标准中的二级排放标准^[12]。综上所述,用该法处理“化学反应焓变的测定”实验室废水,只需按 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})=2$ 投入一定量的碱,分离沉淀后,再在清液中投入50 g/L的分子筛,处理后剩余 Zn^{2+} 浓度较低,为2.4 mg/L,其操作简单、原料易得、成本低廉,具有一定的适用性。

3 结论

(1)中和沉淀法处理模拟锌离子废水时,当 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 的值为2时,处理效果最好,当

Zn^{2+} 初始浓度为 3 250~16 250 mg/L 时,废水中剩余锌离子浓度在 10~70 mg/L 之间,出水 pH 为 6.8。

(2) 吸附法处理模拟锌离子废水时,当 Zn^{2+} 初始浓度为 10~40 mg/L、分子筛最佳投加量为 50 g/L 时,剩余 Zn^{2+} 浓度降低为 1.0~3.0 mg/L,且分子筛具有较好的重复使用性能,每次使用后其质量损失率不高,在 0.5%~3.8% 之间。根据红外光谱图可知,溶液中的 Zn^{2+} 进入了分子筛内部,形成了新的化学键。

(3) 在最优条件下采用中和沉淀-吸附法联合处理“化学反应焓变的测定”实验废水,处理后废水中的 Zn^{2+} 浓度、 Cu^{2+} 浓度和 pH 值分别为 2.4 mg/L、0.2 mg/L 和 6.8,满足二级排放标准(GB 8978—1996)。

参考文献

[1] 雷武琴, 赵鸣, 黄桂平, 等. 环境监测实验室废水处理研究 [J]. 环境与发展, 2020, 32 (1): 231-233.
[2] Karvelas M, Katsoyiannis A, Samara C. Occurrence and fate of

heavy metals in the wastewater treatment process [J]. Chemosphere, 2003, 53 (10): 1201-1210.
[3] 方艳, 闵小波, 唐宁, 等. 含锌废水处理技术的研究进展 [J]. 工业安全与环保, 2006, 32 (7): 5-8.
[4] 朱鹏飞, 刘梅, 谢晓玲, 等. 稀土改性蛭石的制备及吸附 Cu^{2+} 性能研究 [J]. 非金属矿, 2014, 37 (6): 70-73.
[5] 谢涤菲, 后春辉, 李梦, 等. 臭氧-铁氧体法处理布尔哈通河水中锌铜离子的研究 [J]. 科学技术创新, 2018 (16): 15-16.
[6] 杨海, 黄新, 林子增, 等. 离子交换法处理重金属废水的研究进展 [J]. 应用化工, 2019, 48 (7): 1675-1680.
[7] 郝永红, 宋海燕. 粘胶纤维生产中含锌废水的处理方法 [J]. 人造纤维, 2006 (3): 26-27.
[8] 刘梅, 朱鹏飞, 张世红. 基于 SPOC 的“大学化学实验”混合式教学模式研究 [J]. 化学教育, 2017, 38 (12): 26-29.
[9] 曹焯. 改性稻壳对废水中锌离子吸附热力学研究 [J]. 湖南有色金属, 2018, 34 (1): 64-69.
[10] 柯强, 张世红, 朱元强, 等. 化学实验 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2016: 57.
[11] 杨良, 吴炎平, 韩文祥, 等. 纳米 NaY 分子筛的红外光谱研究 [J]. 硅酸盐通报, 2017, 36 (12): 4169-4172.
[12] GB 8978—1996. 污水排放综合标准 [S].