

含锌离子的矿坑水混凝沉淀处理方法

黄国忠¹⁾✉ 张忠园¹⁾ 余阳先²⁾ 杨伟忠²⁾ 韦方景²⁾ 李登琨¹⁾ 张丽敏¹⁾

1) 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083 2) 广西华锡集团股份有限公司, 广西 545006

✉ 通信作者, E-mail: huangguozhonggz_001@sina.com

摘要 根据铜坑矿坑水的水质特征, 选取了复合混凝法对其进行处理, 通过单因素及正交试验, 研究了混凝剂和助凝剂配比、溶液 pH 值、搅拌速度和搅拌时间等因素对矿坑水中 Zn^{2+} 去除效果的影响, 确定了各因素的较佳水平。当聚合氯化铝 (PAC) / 聚丙烯酰胺 (PAM) 为 2:1, 协同效应达到最好; pH 值为 9, 搅拌速度为 $80 r \cdot min^{-1}$, 搅拌时间为 10 min 时, 处理效果最佳。经实际水样处理试验结果表明: Zn^{2+} 去除率达 93.9%, 出水中 Zn^{2+} 质量浓度满足国家排放标准要求。

关键词 矿坑水; 废水处理; 锌; 混凝; 沉淀

分类号 X 703.1

Removal of Zn ions from mine water by coagulation precipitation

HUANG Guo-zhong¹⁾✉, ZHANG Zhong-yuan¹⁾, YU Yang-xian²⁾, YANG Wei-zhong²⁾, WEI Fang-jing²⁾, LI Deng-kun¹⁾, ZHANG Li-min¹⁾

1) School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) China Tin Group Co. Ltd., Guangxi 545006, China

✉ Corresponding author E-mail: huangguozhonggz_001@sina.com

ABSTRACT Based on the distinguishing feature of mine water from Tongkeng Mine in south China, a complex coagulation method was selected to treat the mine water. Through single-factor and orthogonal tests, the effects of some factors, such as coagulants, coagulant aid content, pH values, stirring speed, and stirring time, on removing Zn^{2+} in the mine water were studied and the best level of each factor was determined. The best synergistic effect can be achieved when the volume ratio of polyaluminium chloride (PAC) to polyacrylamide (PAM) is 2:1, and the best treatment effect is obtained when the pH value is 9, the stirring speed is $80 r \cdot min^{-1}$ and the stirring time is 10 min. The results of actual water treatment tests show that the removal rate of Zn^{2+} reaches 93.9%, and the mass concentration of Zn^{2+} in the discharged water can meet the national emission standards of China.

KEY WORDS mine water; wastewater treatment; zinc; coagulation; precipitation

含 Zn^{2+} 废水具有持久性、毒性大和污染严重等特点, 进入环境后不能被生物降解, 大多数参与食物链循环, 在生物体内积累, 破坏正常生理代谢活动, 危害健康^[1]。目前, 含 Zn^{2+} 废水的处理方法主要有中和沉淀法、混凝沉淀法、硫化沉淀法和离子交换法等^[2]。其中, 混凝沉淀法是将无机混凝剂的电性中和作用和压缩双电层作用, 与高分子混凝剂的吸附桥联作用及卷带作用结合起来, 故其沉淀效果显著, 处理工艺流程简单^[3]。混凝剂和助凝剂两种药剂配合投加, 不仅能获得较好的混凝效果, 还能降低运行成本。

矿井废水本身处理难度较大, 复合混凝法在处理矿井废水中的实际应用还较少, 同时铜坑矿坑井水具有排水量大、 Zn^{2+} 质量浓度波动明显等特点, 使得处理难度加大。因此, 必须针对该矿实际水量水质特点, 开展具体的试验研究。

1 试验条件

1.1 水样特性

试验用矿井水取自广西华锡集团铜坑矿, 经监测分析, 除 Zn^{2+} 质量浓度超标外其他各项参数均达标。主要参数指标如表 1。

表 1 铜坑矿矿井水主要污染物指标

Table 1 Main contaminant indexes of mine water from Tongkeng Mine in south China

矿坑水	pH 值	质量浓度/(mg·L ⁻¹)				
		悬浮物	COD _{Cr}	铜	铅	锌
铜坑矿	6.5~7.5	10~30	10~15	<0.02	<0.02	10~15
国家标准	6.0~9.0	100	100	0.10	1.00	2

1.2 仪器和试剂

试验仪器: MY3000-6 智能型混凝试验搅拌机, pH 计, 精密电子天平, UV₂₀₀₀ 紫外可见分光光度计.

试验试剂: 聚合氯化铝(PAC) (富源净水材料公司), 聚合硫酸铁(上海埃彼化学试剂有限公司), 聚丙烯酰胺(PAM) (天津永大化学试剂有限公司), 氢氧化钠. 以上物质均为分析纯.

1.3 试验方法

用 ZnCl₂ (化学纯) 自配模拟水, 考虑到水质波动变化对去除效果的影响, 分别配置六组模拟水样, Zn²⁺ 质量浓度分别为 8、10、12、14、16 和 18 mg·L⁻¹; 每次取自配模拟水 1 000 mL 倒入搅拌杯中, 用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调整水质 pH 值; 将搅拌杯放置在搅拌机上, 按照试验方案设定快搅、慢搅时间及强度(快搅主要作用是使药剂混合均匀, 因此不作为研究参数, 设定快搅强度 150 r·min⁻¹, 时间 1 min 不变), 开始搅拌时投加混凝剂, 一定时间(1 min 内)后投加助凝剂; 搅拌完成后, 静置沉降 10 min; 取液面下 3 cm 处清液, 用原子吸收分光光度法测定废水中剩余 Zn²⁺ 质量浓度值.

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

(1) 不同混凝剂对 Zn²⁺ 去除的影响. 在 1 000 mL 自配水样中分别加入质量浓度为 1 g·L⁻¹ 的聚合氯化铝、聚合硫酸铁、聚丙烯酰胺溶液^[4] 20 mL, 在搅拌速度为 150 r·min⁻¹ 的条件下快速搅拌 1 min, 再在 60 r·min⁻¹ 条件下慢速搅拌 10 min, 使其充分反应, 静置 10 min 后取上清液测量其 Zn²⁺ 质量浓度, 结果如图 1 所示. 试验表明聚合氯化铝(PAC) 的去除效果最好, 并且受 Zn²⁺ 质量浓度变化影响最小, 因此选用 PAC 作为主混凝剂.

(2) PAC 投加量对 Zn²⁺ 去除的影响. 试验条件与上述相同, 改变 PAC 投加量(质量浓度为 1 g·L⁻¹) 结果如图 2 所示. 试验表明, 随 PAC 投加量增加, Zn²⁺ 去除效果不断提高. 在碱性条件下, PAC 对形成的 Zn(OH)₂ 沉淀能同时发生压缩双电

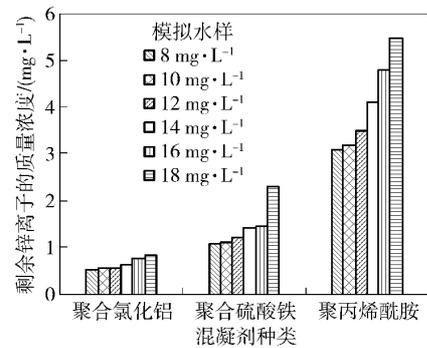


图 1 混凝剂种类对 Zn²⁺ 去除效果的影响

Fig. 1 Effect of coagulant types on the removal of Zn²⁺ ions

层和吸附电中和作用, 颗粒间静电斥力降低, 相互吸引凝聚, 形成絮体. 当 PAC 投加量达 12 mL 时, 去除效率提高趋势缓慢, 且对于不同 Zn²⁺ 质量浓度的去除差异不再明显, 此时混凝反应虽未达充分但已基本完成. 因此选择 PAC 投量为 12 mL 即可.

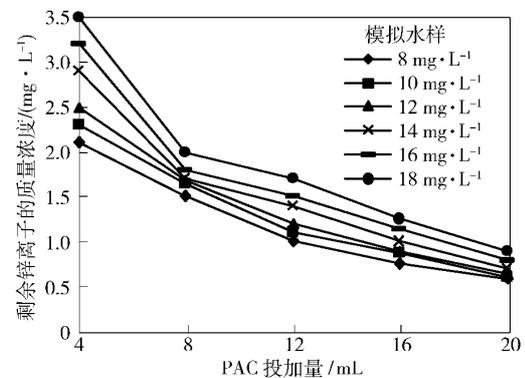


图 2 投加 PAC 对 Zn²⁺ 去除效果的影响

Fig. 2 Effect of PAC dosage on the removal of Zn²⁺ ions

(3) pH 值对 Zn²⁺ 去除的影响. 其他试验条件与上述相同, 改变 pH 值, 结果如图 3 所示. 试验表明, 随水质 pH 值的升高, Zn²⁺ 去除效果不断提高. 事实上, 对于 Zn²⁺ 的沉淀有一个适宜的 pH 值范围, 其溶度积为 2 × 10⁻¹⁷, 能够沉降的 pH 值范围在 8 ~ 10. pH 值太低, 不足以形成 Zn(OH)₂ 沉淀^[5]. 在本试验中, 在 pH 为 9 时混凝效果较好, 再增大 pH 值混凝效果不明显.

(4) 搅拌时间对 Zn²⁺ 去除的影响. 其他试验条

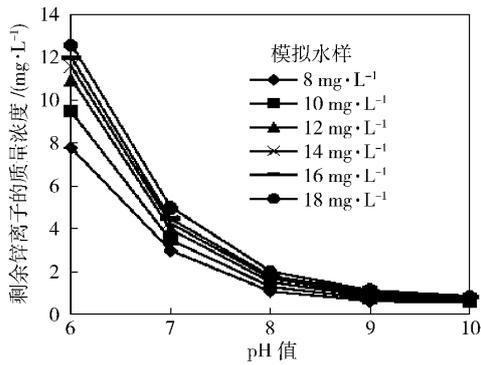


图 3 pH 值对 Zn²⁺ 去除效果的影响

Fig. 3 Effect of pH values on the removal of Zn²⁺ ions

件与上述相同,改变搅拌时间,结果如图 4 所示. 试验表明:随着搅拌时间的延长,Zn²⁺ 去除效果不断提高;但当搅拌时间达到 20 min 后,去除效果反而有下降趋势.说明此时混凝已足够充分,再延长搅拌时间反而可能会将已形成的絮体打碎,使去除效果下降^[6].因此,搅拌时间应控制在 10~20 min 内混凝效果较好.

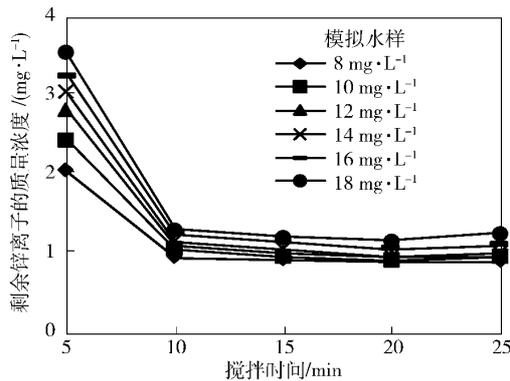


图 4 搅拌时间对 Zn²⁺ 去除效果的影响

Fig. 4 Effect of stirring time on the removal of Zn²⁺ ions

(5) 搅拌强度对 Zn²⁺ 去除的影响.其他试验条件与上述相同,改变搅拌强度,结果如图 5 所示.试验表明,随搅拌强度的提高,Zn²⁺ 去除率呈现先升高后降低的趋势.搅拌强度太低,颗粒间碰撞吸附不够,不足以充分混凝;搅拌强度太高,又会将形成的矾花打碎,细小的矾花沉降效果较差,会使去除率有所降低^[7-8].因此搅拌强度有一个最适值.本试验搅拌强度为 60 r·min⁻¹ 时效果最好.

2.2 正交试验研究

通过单因素试验研究,初步摸索出了各因素对混凝沉淀效果的影响变化趋势及其大致的适宜范围.在众多影响因素中,pH 值、搅拌强度和搅拌时间对去除效率的影响较为重要,进一步通过正交试验进行参数优化.

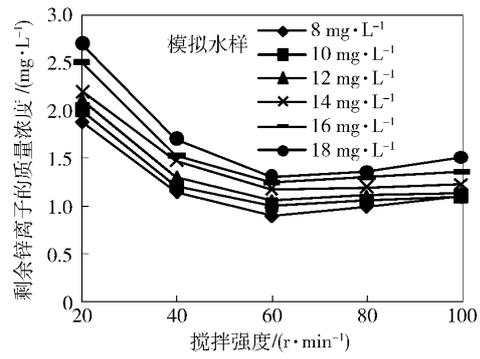


图 5 搅拌强度对 Zn²⁺ 去除效果的影响

Fig. 5 Effect of stirring intensity on the removal of Zn²⁺ ions

L₉(3³) 正交试验:对搅拌强度、搅拌时间和 pH 值三因素进行正交试验设计.试验条件:取自配模拟水 1 000 mL;Zn²⁺ 质量浓度 15 g·L⁻¹;快搅强度 150 r·min⁻¹,1 min;PAC 投加量为 12 mL.设计三因素三水平正交试验,直观分析结果如表 2 所示.

表 2 正交试验分析表

Table 2 Analysis of orthogonal test

序号	搅拌强度/ (r·min ⁻¹)	搅拌 时间/min	pH 值	Zn ²⁺ 去除 率/%
1	40	10	8	87.13
2	40	15	9	91.33
3	40	20	10	92.15
4	60	10	10	94.33
5	60	15	8	92.32
6	60	20	9	95.46
7	80	10	9	96.27
8	80	15	10	93.33
9	80	20	8	95.26
均值 1	90.20	92.58	91.57	—
均值 2	94.04	92.33	94.35	—
均值 3	94.95	94.29	93.60	—
极差	4.75	1.71	2.78	—

从表中极差可以看出,影响混凝效果各因素的主次顺序是:搅拌强度 > pH 值 > 搅拌时间.各因素最佳组合是 7 号试验:搅拌强度 80 r·min⁻¹,pH 值为 9,搅拌时间 10 min,Zn²⁺ 去除率达到 96.27%,处理效果最好.

2.3 复配药剂配比研究

(1) 优选试验.对单一药剂进行混凝沉淀试验的研究表明,PAC 的混凝效果良好.研究表明,PAM 作为一种助凝剂,与 PAC 配合使用,可产生协同作用^[9],使处理效果进一步的提高.

取上述六组模拟水样,每组 5 份,各 1 000 mL. 在各组中分别加入 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 聚合氯化铝 12 mL 和 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 聚丙烯酰胺 0、2、4、6 和 8 mL,试验条件按照正交试验的最佳条件设置,结果如图 6 所示.

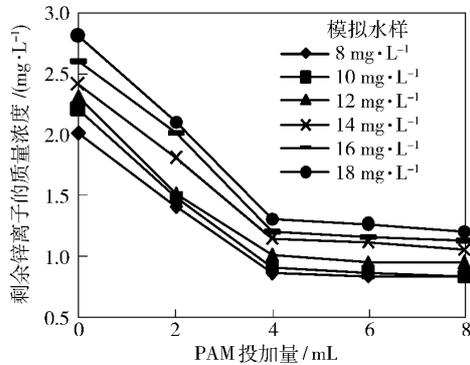


图 6 PAM 投加量对 Zn^{2+} 去除效果的影响

Fig. 6 Effect of PAM dosage on the removal of Zn^{2+} ions

试验表明,随 PAM 投加量增加, Zn^{2+} 去除效果不断提高. 未加 PAM 时,形成的絮体细小,结构松散,沉降速度慢;投加 PAM 后,形成的矾花明显增大,沉降速度明显加快^[10]. 原因是 PAM 中的长链分子和酰胺基极性基团能够对形成的絮体产生吸附桥联和网捕作用,因而改善了混凝环境,弥补了 PAC 单独沉降的不足,使混凝效果得到提高^[11]. 当 PAM 投加量为 4 mL 时,反应已基本完成,再增加 PAM 投加量无意义.

(2) PAC/PAM 药剂配比正交试验. 对 PAC 与 PAM 投加量单独进行两因素三水平正交试验设计. 试验条件:取自配模拟水 1 000 mL, Zn^{2+} 质量浓度 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,按上述正交试验最佳参数设计. 投加量参考优选试验的结果,直观分析结果如表 3 所示.

表 3 PAC/PAM 配比正交试验分析表

Table 3 Analysis of orthogonal test on ratio of PAC to PAM

序号	总投加量 / (mL)	药剂组成, V(PAC) : V(PAM)	Zn^{2+} 去除率 / %
1	10	1:1	90.70
2	10	2:1	92.63
3	10	3:1	92.37
4	12	1:1	91.50
5	12	2:1	94.69
6	12	3:1	93.29
7	14	1:1	94.25
8	14	2:1	96.38
9	14	3:1	94.73
均值 1	91.90	92.15	—
均值 2	93.16	94.57	—
均值 3	95.12	93.46	—
极差	3.22	2.42	—

从表中极差可以看出:两因素影响去除效果的主次顺序是总投加量 > 药剂组成,因此控制总投加量对最终的去除效果起着更为重要的作用;随着总药剂量的增加, Zn^{2+} 去除效率逐渐提高,但药剂组分对去除效率的影响有一个最适值,在本试验中当 $V(\text{PAC}) : V(\text{PAM}) = 2:1$ 时,处理效果最为良好;参数最佳组合是 8 号试验,当总药剂量为 $14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $V(\text{PAC}) : V(\text{PAM}) = 2:1$ (PAC 投量约 9.5 mL, PAM 投量约 4.5 mL) 时,水中剩余 Zn^{2+} 质量浓度为 $0.54 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率可达到 96.38%.

3 结论

通过单因素试验研究了混凝药剂种类、投加量、投加时间、pH 值、混凝搅拌强度和搅拌时间等因素对 Zn^{2+} 去除效果的影响,明确了适宜的试验参数范围,并采用正交试验进行试验参数优化. 试验表明:当 $V(\text{PAC}) : V(\text{PAM}) = 2:1$ 时,协同效应可达到最好;在 pH 值为 9, PAC 投加量为 9.5 mL, PAM 投加量为 4.5 mL, 搅拌强度为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 搅拌时间为 10 min 时,处理效果较好,出水中 Zn^{2+} 质量浓度为 $0.54 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率可达到 96.38%,满足国家排放标准要求.

参 考 文 献

- [1] Fang Y, Min X B, Tang N, et al. Research development on the treatment for wastewater containing zinc. *Ind Saf Environ Prot*, 2006, 32(7): 5
(方艳, 闵小波, 唐宁, 等. 含锌废水处理技术的研究进展. *工业安全与环保* 2006, 32(7): 5)
- [2] Wang C G, Hu L, Wang J K, et al. Treatment technique for mine's zinc-bearing wastewater. *Yunnan Metall* 2008, 37(5): 66
(王春光, 胡亮, 王吉坤, 等. 矿山含锌废水的治理技术. *云南冶金* 2008, 37(5): 66)
- [3] Xu H H, Li M. Study on the nature of composite flocculants in mine water treatment. *Min Saf Environ Prot* 2006, 33(5): 37
(徐海宏, 李满. 复合絮凝剂在矿井水处理中的性能研究. *矿业安全与环保* 2006, 33(5): 37)
- [4] Li H P. Experimental research on polyaluminium chloride and aluminium sulphate as coagulant applying in wastewater treatment. *Yunnan Environ Sci* 2003, 22(Suppl 1): 101
(李惠萍. 混凝剂聚合氯化铝与硫酸铝在水处理中的实验研究. *云南环境科学* 2003, 22(增刊 1): 101)
- [5] Annandale J G, Jovanovic N Z, Tanner P D, et al. The sustainability of irrigation with gypsiferous mine water and implications for the mining industry in south Africa. *Mine Water Environ* 2002, 21(2): 81
- [6] Xia J P, Liu J R. Study of PAC and PAM composite coagulants in wastewater treatment of detergent production. *Sichuan Environ*,

- 2005, 24(3): 8
(相加培, 刘金荣. PAC 和 PAM 复合絮凝剂在洗涤剂废水处理中的应用研究. 四川环境, 2005, 24(3): 8)
- [7] Xu H H, Li M. Research on PAC and PAM complex flocculator to treat mine water. *Coal Sci Technol*, 2006, 34(4): 83
(徐海宏, 李满. PAC 与 PAM 复合絮凝剂处理矿井水的研究. 煤炭科学技术, 2006, 34(4): 83)
- [8] Yuan C Z, Chen J R. Disposal and use of shaft drainage as water resource. *J Hefei Univ Technol Nat Sci* 2000 23(Suppl): 927
(袁存忠 陈锦如. 水资源与矿井水处理利用. 合肥工业大学学报: 自然科学版 2000 23(增刊): 927)
- [9] Zhou B S. *Industrial Water Treatment Technology*. 2nd Ed. Beijing: Chemical Industry Press 2011
(周本省. 工业水处理技术. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2011)
- [10] Xiao L P. Study on the coagulation treatment test of mine water. *Ind Water Wastewater*, 2001, 32(6): 33
(肖利萍. 矿井水混凝处理试验研究. 工业用水与废水, 2001, 32(6): 33)
- [11] Chen M X. Study on PAC and PAM compound coagulant coagulation of printing and dyeing wastewater. *Sci Technol Inf*, 2007(27): 205
(陈敏新. PAC 和 PAM 复合混凝剂对印染废水混凝试验研究. 科技资讯, 2007(27): 205)