

二级强化混凝法处理含 Mo(VI) 废水的研究

晁雷¹, 王瑶¹, 王彧², 李亚峰¹

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168;

2. 辽宁北方环境保护有限公司, 辽宁 沈阳 110013)

摘要 目的 确定更有效去除 Mo(VI) 的混凝剂种类以及二级混凝去除 Mo(VI) 的最佳反应条件。方法 采用硫氰酸盐分光光度法检测 Mo(VI) 质量浓度, 分析最佳混凝剂硫酸铁(PFS)不同的投加量与废水水样不同的 pH 值对一级混凝去除 Mo(VI) 的效果; 控制混凝剂投加比例以及总投加量, 分析二级强化混凝对 Mo(VI) 的去除效果。结果 PFS 混凝除钼, 采用一级混凝工艺, 当初始 pH 值调整为 4.5, 对 Mo(VI) 的去除率为 90.71%; 在此条件下控制 PFS 投加量为 90 mg/L, 对 Mo(VI) 的去除率为 92.60%。采用二级强化混凝工艺, $m_1(\text{PFS}):m_2(\text{PFS})=3:1$ 时处理效果最好, PFS 总投加量减少至 70 mg/L 时, 对 Mo(VI) 的去除率为 95.64%, 处理后 Mo(VI) 质量浓度为 0.873 mg/L, 满足《辽宁省污水综合排放标准》(DB21/1627—2008) 钼质量浓度为 1.5 mg/L 的排放限值。结论 PFS 对 Mo(VI) 去除率高。二级强化混凝工艺去除 Mo(VI) 效果好, 能够减少混凝剂投加量, 获得更高的利用效率, 并且节约成本。

关键词 钼; 废水处理; 聚合硫酸铁; 二级强化混凝

中图分类号 TU99; X703.1

文献标志码 A

Treatment of Mo(VI) Wastewater by Secondary Enhanced-coagulation

CHAO Lei¹, WANG Yao¹, WANG Yu², LI Yafeng¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168;

2. Liaoning North Environmental Protection Co. Ltd., Shenyang, China, 110013)

Abstract: To treat Mo(VI) wastewater the type of coagulant and the optimum reaction conditions for removing Mo(VI) from secondary coagulation are studied. Effect of the different kinds of coagulant, dosage, pH value of water sample, and the test conditions on removing molybdenum from coagulation was investigated. When the initial pH value was adjusted to 4.5, the removal rate of molybdenum was 90.71%; under above condition PFS dosage 90 mg/L, the removal rate of molybdenum was 92.60%. When the PFS dosage ratio of first stage and second stage was 3:1

收稿日期:2020-07-20

基金项目:水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07601-002)

作者简介:晁雷(1978—),男,教授,博士,主要从事污水处理技术与工程应用方面研究。

treatment effect was the best in secondary enhanced-coagulation process. When the total dosage was reduced to 70 mg/L, the removal rate of molybdenum was 95.64% and the mass concentration of molybdenum was 0.873 mg/L after treatment, which meets limit value of molybdenum in Liaoning Province Comprehensive Sewage Discharge Standard (DB21/1627-2008) and the limit value is 1.5 mg/L. Removal rate of molybdenum is high by PFS. The second stage enhanced coagulation process has good effect on removing molybdenum, which can reduce the dosage, obtain higher utilization efficiency and save cost.

Key words: molybdenum; effluent disposal; polymeric ferric sulfate; secondary enhanced coagulation

钼(Mo)资源在我国储量十分丰富,有着很高的经济价值,广泛应用于不锈钢,橡胶以及催化剂中^[1]。我国重要的钼产业基地位于辽宁省葫芦岛市。很多钼矿企业在采矿废水排放方面的治理并不达标,对下游水体以及灌溉地区土壤造成严重危害^[2]。此外,钼污染在世界各地都有报道,如蒙古埃尔德内特矿^[3],俄罗斯莫顿库尔河^[4],中国乌金塘水库^[5]。钼是人体必需的微量元素,一旦摄入过多,毒副作用风险增加,对体会造成很大危害,导致动脉硬化,肾结石和尿道结石等不良反应^[6]。

我国污水综合排放标准中并没有对Mo(VI)的控制指标,辽宁省钼污染具有特殊性,《辽宁省污水综合排放标准》(DB21/1627—2008)对钼的排放质量浓度限值为1.5 mg/L。由钼矿开采而产生的废水是环境中产生钼的主要原因,随着钼行业经济回暖,我国对钼需求的增多,随之而来的钼污染问题不能忽视,针对采矿废水钼超标问题,力求一种技术可行又经济合理的含Mo(VI)采矿废水处理技术方案。目前去除Mo(VI)的方法主要有人工湿地、化学沉淀以及吸附等^[7-8],其中人工湿地法很容易造成钼污染转移,而吸附法往往造价很高。笔者针对钼超标问题,研究混凝过程中各项工艺参数与Mo(VI)去除的关系,确定混凝去除Mo(VI)的混凝剂种类,混凝剂用量以及初始pH,采用二级强化混凝工艺,研究二级混凝过程的投加比例与总投加量以及二级强化混凝处理

与运行成本的关系,确定最佳工艺参数,为葫芦岛市连山区钼行业废水处理提供技术支持,保障区域生态环境安全。

1 试验

1.1 试验用水

试验选取钼作为目标处理物质,根据对葫芦岛市连山区某钼业企业下游河段产生的采矿废水检测,Mo(VI)质量浓度为19.7~24.3 mg/L。为了更好地分析各影响因素对钼处理效果的影响,排除干扰,试验采用钼酸钠配制模拟钼废水水样,将钼酸钠与蒸馏水混合稀释至20 mg/L左右,水样呈弱酸性。

1.2 仪器与试剂

仪器:UV-6000 紫外可见分光光度计,上海元析仪器有限公司生产;pH-10 型笔式pH计,上海力辰邦西仪器科技有限公司生产;PTX-FA120 型电子天平,上海鼎拓实业有限公司生产;ZR4-6 混凝六联搅拌机,深圳市中润水工业技术发展有限公司生产。

试剂:硫酸、钼酸钠,分析纯,天津市化学试剂四厂生产;硫氰酸铵、硫酸亚铁铵、抗坏血酸、氢氧化钠、碳酸氢钠,分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司生产。

1.3 试验方法

水样中Mo(VI)质量浓度采取硫氰酸盐分光光度法测定^[9-10]。

一级混凝去除Mo(VI)试验:每次取水样200 mL,配置0.1 mol/L H₂SO₄与0.1 mol/L NaOH溶液调节水样初始pH,向

废水中加入适量混凝剂,通过混凝六联搅拌机,先以 250 r/min 的速度,快速搅拌 30 s;后以 40 r/min 的速度,慢速搅拌 30 min,静置 30 min 过滤,取上清液,测定 Mo(VI) 质量浓度并计算去除率,每组试验重复 3 次取平均值。

二级强化混凝去除 Mo(VI) 试验:调节一级混凝处理出水 pH,继续加入适量混凝剂,以同样搅拌速度处理含 Mo(VI) 废水,静置 30 min 后过滤上清液,此为二级强化混凝过程,混凝处理完成后测定目标污染物质量浓度并计算去除率,每组实验重复 3 次取平均值。

2 结果与分析

2.1 确定最佳去除 Mo(VI) 的混凝剂

取 8 组 200 mL 含 Mo(VI) 的废水水样于 500 mL 烧杯中,为保证在相同酸碱条件下进行混凝,调节初始 pH 至 4.5 左右,分析聚合硫酸铝(PAC)与聚合硫酸铁(PFS)两种混凝剂对 Mo(VI) 的去除效果(见图 1)。

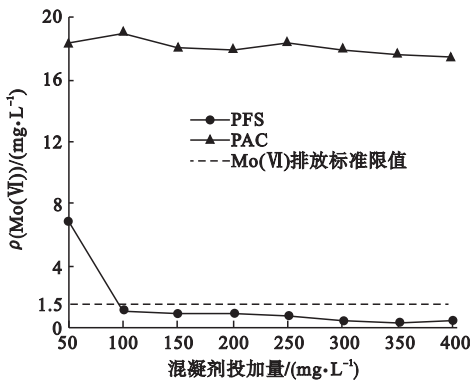


图 1 混凝剂与 Mo(VI) 去除的关系

Fig. 1 Relationship between coagulant and Mo(VI) removal

由图 1 可知,随着混凝剂增加,Mo(VI) 废水经 PAC 处理后质量浓度变化不大,PAC 几乎对 Mo(VI) 没有去除效果,远远没有达到能够排放 Mo(VI) 的标准限值 1.5 mg/L。而经 PFS 处理后的 Mo(VI) 废水质量浓度明显下降,且当 PFS 投加量大于 100 mg/L 时,Mo(VI) 质量浓度低于标准限值 1.5 mg/L,说明 PFS 具有能使 Mo(VI) 达标排放的能

力。这与袁润权等^[11]的试验结果相符。混凝过程聚合硫酸铁水解形成长链的多核羟基络合物,发生吸附架桥,电性中和以及网捕卷扫作用,可达到有效去除钼的目的^[12],因此选用 PFS 作为混凝剂处理含 Mo(VI) 废水,可以满足 Mo(VI) 在《辽宁省污水综合排放标准》(DB21/1627—2008) 质量浓度为 1.5 mg/L 的排放限值。

2.2 一级混凝去除 Mo(VI)

2.2.1 pH 对 Mo(VI) 去除的影响

6 组水样分别调至不同 pH 值,投加 70 mg/L PFS 对水样进行混凝处理,混凝搅拌后静置 30 min,过滤并测定上清液中 Mo(VI) 质量浓度,确定 PFS 去除 Mo(VI) 最适合的 pH 范围(见图 2)。

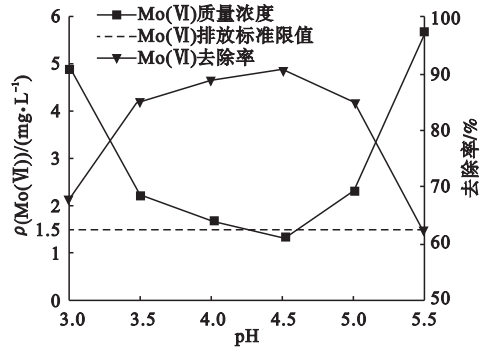


图 2 pH 与 Mo(VI) 去除的关系

Fig. 2 Relationship between pH and Mo(VI) removal

当混凝剂 PFS 投加采用 70 mg/L,初始 pH 在 3.0 ~ 5.5 内,对 Mo(VI) 的去除率先增长后降低,PFS 对 Mo(VI) 去除率呈先增长后降低的趋势,当初始 pH 为 4.5 时,经混凝处理后 Mo(VI) 质量浓度达 1.32 mg/L,此时 Mo(VI) 的去除率最高,为 90.71%,当初始 pH 继续增长,Mo(VI) 的处理效果又变差。张琼等^[13]研究 pH 与絮凝效果的关系,当处理水酸碱度不同时,不仅絮凝剂的水解性质改变,水中胶体所带电荷性质以及大小都发生着变化,这也有利于发生电中和以及压缩双电层。E. Guibal 等^[14]研究了钼在 10 mg/L 和 100 mg/L 时在不同 pH 下的存在形态,在中性至弱酸性时主要以 MoO_4^{2-} 形

式存在,在酸性条件下同时还存在着 HMoO_4^- 、 H_2MoO_4 、 $\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{OH})_3^{3-}$ 、 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 等钼的氧阴离子,当初始 pH 小于 4.5 时,Mo(VI) 去除率会降低,可能是因为随着酸性的增强, H_2MoO_4 存在比例越来越大^[14],负电性减弱,与氢氧化铁矾花发生电吸附作用也减弱,Mo(VI) 的去 除受到 影响,混 凝效 果变 差。随 着 pH 增 加,铁 盐混 凝剂 多以 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 形式存在,不易于去除 Mo(VI)。因此控制混凝的初始 pH 在 4.5 左右,是 PFS 去除 Mo(VI) 的最佳条件。

2.2.2 投加量对 Mo(VI) 去除的影响

水样的初始 pH 调节至 4.5,混凝剂 PFS 投加按照一定质量浓度梯度进行,取值在 60 ~ 110 mg/L,混凝搅拌后静置 30 min 过滤取上清液,研究混凝剂 PFS 投加量与 Mo(VI) 去除的关系(见图 3)。

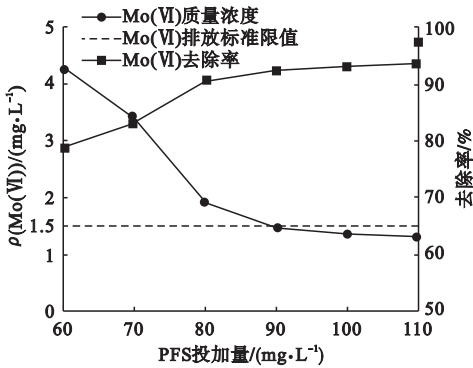


图 3 PFS 投加与 Mo(VI) 去除的关系

Fig. 3 Relationship between PFS dosage and Mo(VI) removal

由图 3 可知,随着混凝剂 PFS 投加增多,Mo(VI) 去除率逐渐提升,当 PFS 投加为 110 mg/L 时,去除率则达到最高,此时 Mo(VI) 质量浓度 1.33 mg/L,去除率为 93.35%。当 PFS 投加达到 90 mg/L 时,处理后 Mo(VI) 质量浓度 1.48 mg/L,去除率为 92.60%,即可满足排放标准中 1.5 mg/L 的标准限值,但是此时对混凝剂 PFS 的利用效率低于控制投加量在 60 ~ 80 mg/L 的情况,从图 3 中可以看到当 PFS 投加高于

80 mg/L,Mo(VI) 去除增加的速率明显减缓。混凝过程通过水解 PFS 形成一系列铁的氧化物,如 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Fe}_4(\text{OH})_6^{6+}$ 等^[15],由于含有质子化的羟基等官能团,通过共沉淀、静电吸附以及表面络合作用,对带有负电性质的 Mo(VI) 进行去除^[16]。这也能够解释 Mo(VI) 的去 除率出现 增长变 缓的问 题,在一 开始混 凝剂 PFS 投加量增多,水中生成的大分子聚合物在增加,此时对去除率升高,而当 PFS 增至一定量时,由于水中羟基数量的减少,大分子聚合物生成困难,去除效率并不高,而且会增加吨水的处理成本^[17],因此混凝剂 PFS 的投加最好选取 90 mg/L。

2.3 二级强化混凝去除 Mo(VI)

一级混凝试验采取 PFS 作为去除 Mo(VI) 的混凝剂,控制混凝过程中水样初始 pH 为 4.5 左右,PFS 投加 90 mg/L,Mo(VI) 的去 除率能 够达 到 92.60%。为 节 约 处 理 含 Mo(VI) 废水的成本,提高 PFS 的混凝去除效率,笔者采用二级强化混凝,分两阶段投加混凝剂的方法来处理含 Mo(VI) 废水:向未经处理的 Mo(VI) 废水中,分别两次投加混凝剂 PFS,研究两级 PFS 的最佳投加比例,PFS 总投加量与 Mo(VI) 去除的关系。

2.3.1 PFS 投加比例对 Mo(VI) 去除的影响

调节废水初始 pH 至 4.5, PFS 总投加量为 90 mg/L,与一级混凝的投加量相同。5 组两级混凝剂投加 m_1 (PFS): m_2 (PFS) 分别为 3:1、3:2、1:1、2:3、1:3,将 5 组 PFS 总投加量为 90 mg/L 的二级强化混凝试验与采用 PFS 投加量为 90 mg/L 的一级混凝试验对比,研究 m_1 (PFS): m_2 (PFS) 与 Mo(VI) 去除之间的关系(见图 4)。由图 4 可知,两级 PFS 投加比值越大,对 Mo(VI) 去除的效果越好,其中两级混凝 m_1 (PFS): m_2 (PFS) 为 3:1 时,Mo(VI) 去除效果最好,处理出水中 Mo(VI) 质量浓度为 0.31 mg/L,远远低于《辽宁省污水综合排放标准》(DB21/1627—

2008)排放标准限值。当两级混凝的 PFS 投加比大于等于 1 时, Mo(VI) 的去除效果好于采用 90 mg/L PFS 的一级混凝, 而投加比小于 1 时, 二级混凝去除 Mo(VI) 效果与一级混凝并没有明显区别, 甚至略差于一级混凝的情况, 说明通过改变二级强化混凝的投加比例可以提高 Mo(VI) 的去除率, 在 Mo(VI) 能够处理至达标排放的情况下, 可以相应地通过减少二级强化混凝的混凝剂总投加量节省处理成本。由此采用 $m_1(\text{PFS}):m_2(\text{PFS})$ 为 3:1 作为二级强化混凝的最佳 PFS 投加比例。

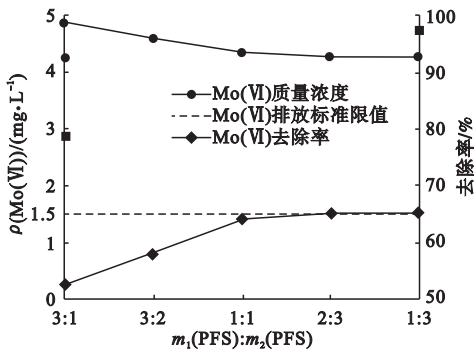


图 4 $m_1(\text{PFS}):m_2(\text{PFS})$ 与 Mo(VI) 去除的关系

Fig. 4 Relationship between $m_1(\text{PFS}):m_2(\text{PFS})$ and Mo(VI) removal

2.3.2 PFS 总投加量对 Mo(VI) 去除的影响

二级强化混凝过程中混凝剂投加比例 $m_1(\text{PFS}):m_2(\text{PFS})$ 采用 3:1, 为了提高 PFS 的利用效率, 研究二级强化混凝中 PFS 总投加分别为: 40 mg/L、50 mg/L、60 mg/L、70 mg/L、80 mg/L、90 mg/L 时, 对 Mo(VI) 去除的效果(见图 5)。由图可知, 应用二级强化混凝工艺, PFS 采取 70 mg/L 投加量即可使 Mo(VI) 处理至达标状态, 此时对钼的去除率为 95.64%, 钼质量浓度为 0.873 mg/L。根据一级混凝去除 Mo(VI) 的研究, 若是使 Mo(VI) 达到排放标准, 需要混凝剂 PFS 90 mg/L, 二级强化混凝工艺的加药量减少了 22.2%。这与林朋飞等^[18] 的试验结论相似, 采用二级强化混凝除 Mo(VI),

能够减少 PFS 投加量。在处理成本方面, 若采用一级混凝方法, 每处理 1 t 含 Mo(VI) 废水需要 45 kg 聚合硫酸铁。而二级强化混凝沉淀工艺, 每处理 1 t 含 Mo(VI) 废水对聚合硫酸铁的需求量则降至 35 kg, 混凝剂 PFS 价格为 1 800 元/t, 若是一个日处理能力为 2 000 t 的污水处理站, 全年可节省总药剂费 2.63 万元。因此, 采用二级强化混凝工艺, 70 mg/L 的 PFS 总投加量以及 $m_1(\text{PFS}):m_2(\text{PFS})$ 为 3:1 的投加比例, 可以使 Mo(VI) 获得更高的利用效率, 并且节约成本。

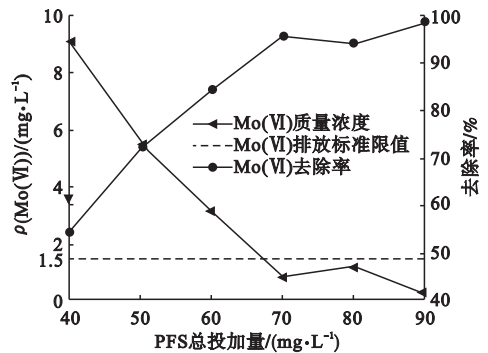


图 5 PFS 总投加量与 Mo(VI) 去除的关系

Fig. 5 Relationship between total PFS dosage and Mo(VI) removal

3 结论

(1) 采用铁系混凝剂 PFS 相比于铝系混凝剂 PAC, 去除 Mo(VI) 效果更好。

(2) 一级混凝去除 Mo(VI) 试验, 最佳的反应条件是, 投加混凝剂前的初始 pH 控制在 4.5 左右, PFS 投加采取 90 mg/L, Mo(VI) 质量浓度为 1.48 mg/L, 去除率为 92.60%。

(3) 二级强化混凝去除 Mo(VI) 试验, 在两级混凝投加量 $m_1(\text{PFS}):m_2(\text{PFS})$ 为 3:1, 总投加为 70 mg/L 条件下, Mo(VI) 质量浓度为 0.873 mg/L, 去除率为 95.64%, Mo(VI) 去除符合《辽宁省污水综合排放标准》(DB21/1627—2008) 的排放标准 1.5 mg/L 限值, 并且节省 22.2% 的 PFS 投加量。二级强化混凝工艺相比于一级 PFS 混凝过程,

具有处理成本低,处理方法简单的特点。

参考文献

- [1] TU Y J, CHAN T S, TU H W, et al. Rapid and efficient removal/recovery of molybdenum onto $ZnFe_2O_4$ nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2016, 148: 452 - 458.
- [2] ROBY R B, GAGNON J, NOSRATI S, et al. Adsorption and desorption of molybdenum (VI) in contaminated water using a chitosan sorbent [J]. *Journal of water process engineering*, 2018, 23: 13 - 19.
- [3] BATTOGTOKH B, LEE J, WOO N. Contamination of water and soil by the Erdenet copper-molybdenum mine in Mongolia [J]. *Environmental earth sciences*, 2014, 71 (8): 3363 - 3374.
- [4] TIMOFEEV I, KOSHELEVA N, KASIMOV N. Contamination of soils by potentially toxic elements in the impact zone of tungsten-molybdenum ore mine in the Baikal region: A survey and risk assessment [J]. *Science of the total environment*, 2018, 642: 63 - 76.
- [5] HALMI M, WASOH H, SUKOR S, et al. Bioremoval of molybdenum from aqueous solution [J]. *International journal of agriculture and biology*, 2014, 16(4): 848 - 850.
- [6] NAMASIVAYAM C, SANGEETHA D. Removal of molybdate from water by adsorption onto $ZnCl_2$ activated coir pith carbon [J]. *Bioresource technology*, 2006, 97 (10): 1194 - 1200.
- [7] HUA T, HAYNES R J, ZHOU Y F. Potential use of two filter media in constructed wetlands for simultaneous removal of As, V and Mo from alkaline wastewater - Batch adsorption and column studies [J]. *Journal of environmental management*, 2018, 218: 190 - 199.
- [8] 马越, 吴维, 韩宏大. 化学沉淀法去除水中钼的特性研究 [J]. *供水技术*, 2011, 5(3): 26 - 27. (MA Yue, WU Wei, HAN Hongda. Molybdenum removal in water by chemical sedimentation [J]. *Water technology*, 2011, 5(3): 26 - 27.)
- [9] 李梦阳, 张亚雷, 沈峥, 等. 含钼废水处理技术及其机理研究进展 [J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(1): 106 - 109. (LI Mengyang, ZHANG Yalei, SHEN Zheng, et al. Research progress of molybdenum-containing wastewater treatment technology and mechanism [J]. *Environmental pollution & control*, 2019, 41(1): 106 - 109.)
- [10] 白莹, 邵宏谦, 杨裴, 等. 工业循环冷却水中钼酸盐含量测定研究 [J]. *工业水处理*, 2012, 32(7): 84 - 86. (BAI Ying, SHAO Hongqian, YANG Pei, et al. Study on the determination of molybdate content in industrial circulating cooling water [J]. *Industrial water treatment*, 2012, 32(7): 84 - 86.)
- [11] 袁润权, 张焕伟, 张建国, 等. 利用化学沉淀法快速去除水中钼和钨的应急处理研究 [J]. *给水排水*, 2010, 46(增刊1): 22 - 24. (YUAN Runquan, ZHANG Huanwei, ZHANG Jianguo, et al. Study on emergency treatment in using chemical precipitation method to remove contaminations from water which pollute by titanium and molybdenum suddenly [J]. *Water & wastewater engineering*, 2010, 46(S1): 22 - 24.)
- [12] 李亚峰, 李辉洋, 刘莎. 混凝沉淀法去除饮用水中痕量磷的试验 [J]. *沈阳建筑大学学报(自然科学版)*, 2012, 28(1): 140 - 144. (LI Yafeng, LI Huiyang, LIU Sha. Study on the trace phosphorus removal in drinking water by coagulation sedimentation method [J]. *Journal of Shenyang jianzhu university (natural science)*, 2012, 28(1): 140 - 144.)
- [13] 张琼, 黄晓梅, 李国斌, 等. 聚硅酸铝铁絮凝剂处理云南滇池污染水的应用研究 [J]. *水处理技术*, 2015, 41(2): 80 - 84. (ZHANG Qiong, HUANG Xiaomei, LI Guobin, et al. Application of polyaluminosilicate flocculant in the treatment of polluted water in Dianchi Lake, Yunnan Province [J]. *Technology of water treatment*, 2015, 41(2): 80 - 84.)
- [14] GUIBAL E, MILOT C, TOBIN J M. Metal-anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies [J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 1998, 37(4): 1454 - 1463.
- [15] 管锡珺, 仇模凯, 夏丽佳, 等. Fenton—混凝沉淀法预处理锂电池加工高浓度废水 [J]. *工业水处理*, 2018, 38(12): 76 - 80. (GUAN Xijun, QIU Mokai, XIA Lijia, et al. Pretreatment of high-concentration lithium battery processing wastewater by Fenton-coagulation precipitation method [J]. *Industrial water treatment*, 2018, 38(12): 76 - 80.)
- [16] 张翔, 马军. 氯化铁高效去除水中钼离子的研究 [J]. *给水排水*, 2016, 52(3): 41 - 45. (ZHANG Xiang, MA Jun. Removal of molybdenum ions from water by polyferric chloride [J]. *Water & wastewater engineering*, 2016, 52(3): 41 - 45.)
- [17] PARK J H, OH C, HAN Y S, et al. Optimizing the addition of flocculants for recycling mineral-processing wastewater [J]. *Geosystem engineering*, 2015, 19(2): 1 - 6.
- [18] 林朋飞, 张晓健, 陈超, 等. 含钼废水处理及饮用水应急处理技术及工艺 [J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2014, 54(5): 613 - 618. (LIN Pengfei, ZHANG Xiaojian, CHEN Chao, et al. Treatment of molybdenum-containing wastewater and drinking water [J]. *Journal of Tsinghua university (science and technology)*, 2014, 54(5): 613 - 618.)

(责任编辑:徐玉梅 英文审校:唐玉兰)