

共沉淀净化污水中重金属的研究

刘俊华 薛澄泽

(农业环保研究室)

摘 要 根据化学共沉淀原理对污水中重金属净化的可能性进行了研究。选用 FeSO_4 和 AlCl_3 为共沉淀剂,以Cu、Cd、Cr、Hg和Pb为污染重金属。当 $\text{pH}7.0\sim 8.0$,共沉淀剂用量浓度为 $10.0\mu\text{g}/\text{mL}$,共沉淀时间为24 h,共沉淀重金属浓度为,Cu $<50\mu\text{g}/\text{mL}$,Pb $<10\mu\text{g}/\text{mL}$,Cd $<5.0\mu\text{g}/\text{mL}$,Hg $<0.5\mu\text{g}/\text{mL}$,Cr(VI) $<0.5\mu\text{g}/\text{mL}$,都有较好的净化效果。Cr(VI)在溶液中主要以阴离子形式存在,当浓度大于 $1.00\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,大部分仍保留在溶液中。这些条件适用于净化氧化塘污水中的重金属。

关键词 共沉淀,净化,污水,重金属

中图分类号 X52, X703

水是宝贵的自然资源,随着工农业生产的迅速发展,水体污染日渐严重。利用氧化塘法处理城市污水和工业废水,虽然净化有机质的能力很强,但对人体危害较大的重金属去除能力较差,用这样的污水长期灌溉,将会引起土壤金属污染。

利用化学共沉淀去除污水中的重金属的研究已有不少报道^[1]。但至今,大多数有关吸附共沉淀的研究与实际情况相差较大,吸附剂及重金属的浓度大大超过实际水平。氧化塘的污水中重金属含量较低,要求少量的沉淀剂达到一定的去除效果。本文的目的在于探索化学共沉淀对氧化塘污水中重金属净化的条件及其可行性。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验所用酸碱均为优质纯试剂。水为二次去离子水, pH 为7.04,电导率为 $0.72\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

1.1.1 重金属及共沉淀剂溶液的配制 重金属及共沉淀剂分别以 CuSO_4 , $\text{CdSO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, HgCl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 , AlCl_3 分析纯化学试剂提供,配制成 $31000\mu\text{g}/\text{mL}$ 溶液,逐次稀释至 100g , 10.0 , $1.00\mu\text{g}/\text{mL}$ 溶液备用。

1.1.2 仪器 YYG-2型测汞仪,日立180-80型偏振塞曼原子吸附分光光度计。

1.2 实验方法

1.2.1 不同酸度对共沉淀的影响 溶液中各重金属浓度为:Cu $1.00\mu\text{g}/\text{mL}$, Pb $1.00\mu\text{g}/\text{mL}$, Cd $0.10\mu\text{g}/\text{mL}$, Hg $0.01\mu\text{g}/\text{mL}$, Cr $0.10\mu\text{g}/\text{mL}$,共沉淀剂的浓度为 $10.0\mu\text{g}/\text{mL}$,调节 pH ,使其在 $4.0\sim 10.0$ 范围内变化,形成一定的梯度;放置24 h,测定最

文稿收到日期:1990-06-18,

终pH, 离心, 测定上清液中重金属的剩余浓度。

1.2.2 放置时间对共沉淀的影响 重金属及共沉淀剂的浓度同本文1.2.1, 保持pH 7.0~8.0, 按不同时间取溶液离心, 测定上清液中重金属的剩余浓度。

1.2.3 共沉淀剂用量对共沉淀的影响 重金属的浓度同本文1.2.1, 保持pH 7.0~8.0, 加入不同量的共沉淀剂, 放置24 h, 离心, 测定上清液中重金属的浓度。

1.2.4 一定量共沉淀剂对不同浓度重金属的去除 共沉淀剂的浓度保持 $10.0 \mu\text{g/mL}$ 不变, pH保持7.0~8.0, 加入不同浓度的重金属, 24 h后, 离心, 测定上清液中重金属的浓度。

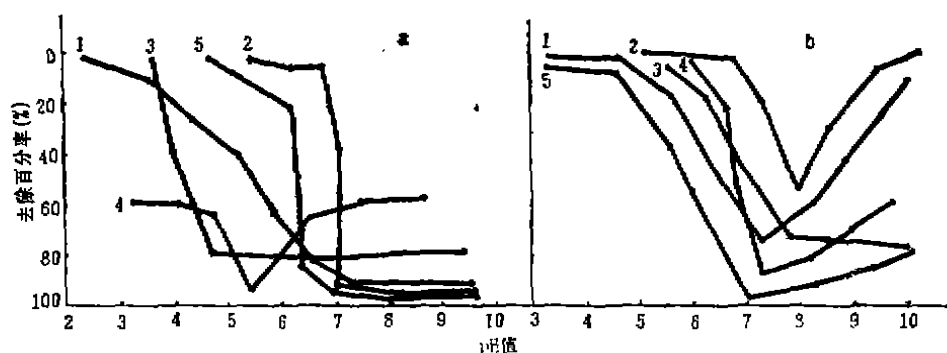
1.2.5 共沉淀中重金属之间的相互影响 用共沉淀剂对单一重金属离子溶液和混合重金属离子溶液处理, 浓度同本文1.2.1, 24 h后, 离心, 测定上清液中重金属的浓度。

1.2.6 共沉淀对污水中重金属的去除 采集西安市污水样3个, 氧化塘出口污水1个, 用共沉淀剂 FeSO_4 和 AlCl_3 处理。

2 结果与讨论

2.1 pH对共沉淀的影响

共沉淀的效果以去除重金属量的量占加入重金属量的百分数表示, 即去除百分数。结果见附图。从附图可知, 由于重金属Cu、Cd、Pb、Hg主要以阳离子形式存在于溶液中被共沉淀吸附, 因此它们在铁, 铝氢氧化物上的吸附与pH的关系大致相同。在pH = 5左右开始沉淀吸附; 在pH = 7左右达最大值。同时重金属吸附还与其在溶液中形成沉淀的溶解度有关, 溶解度越大, 吸附共沉淀越少。另外, 重金属阳离子在铁的氢氧化物上的吸附无解吸现象。而铝的氢氧化物是两性的, 当pH继续升高时, 这些重金属又从沉淀上解吸下来。Cu、Cd在pH = 10以上时, 几乎无共沉淀吸附。



附图 重金属在铁(a)、铝(b)氢氧化物上共沉淀与pH的关系
1—Cu, 2—Cd, 3—Hg, 4—Cr, 5—Pb

Cr(VI)是以阴离子形式存在, 在pH值为5.5时, 在铁的氢氧化物上的吸附几乎达100%。随着pH值的升高, 它逐渐被解吸出来。在所有实验的pH范围内都有共沉淀, pH = 7左右达55%, Cr(VI)在pH = 7.6被铝的氢氧化物吸附达最大值, 大约在85%以上, 它也随pH升高而解析。

一般认为重金属特别是阴离子在氢氧化物上吸附与氢氧化物的等电点pH有关, 氢

氧化铁的等电点pH在7.9左右^[1],在阴离子存在时等电点pH可降到4.6^[2],而氢氧化铝的等电点pH在8.5左右^[3],随着砷酸根含量的增加而降低。

实验中重金属的浓度在 10^{-6} mol/L数量级,在所实验的pH条件下,不可能形成沉淀。有人实验在pH=8时,Hg浓度高于 2.3×10^{-4} mol/L才可能形成沉淀^[4]。根据化学平衡原理推测,共沉淀剂形成铁和铝的氢氧化物,而Hg、Cu、Pb、Cd可能是以其氢氧化物进行共沉淀吸附的,分别是Hg(OH)₂、Cu(OH)₂、Pb(OH)₂、Cd(OH)₂。溶液中的Cr(VI)在不同pH值时以不同形式存在,pH低于8.5时,主要是以HCrO₄⁻形式进行共沉淀吸附,pH高于8.5时,Cr(VI)转化为CrO₄²⁻形式而解吸。

2.2 放置时间对共沉淀的影响

陈化时间不同,形成颗粒大小不同,总表面积就不同。更为重要的是其表面性质也发生很大的变化,使重金属在其表面上的吸附-解吸过程不断剧烈变化。Cu、Cd、Pb、Cr、Hg共沉淀吸附,随时间变化而变化,在12h以前,吸附和解吸不断交替变化,随后逐渐稳定。Cr(VI)虽是阴离子吸附,在12h后也达稳定。结果见表1。共沉淀吸附可能是以化学交换吸附为主,Cu、Pb、Cd、Hg是阳离子与质子进行交换吸附^[5];Cr(VI)是阴离子在沉淀表面进行OH/H₂O交换吸附^[6]。

表1 放置时间对共沉淀的影响

μg/mL

时间 (h)	FeSO ₄					AlCl ₃				
	Cu	Cd	Pb	Cr	Hg	Cu	Cd	Pb	Cr	Hg
0.25	0.76	0.042	0.26	0.062	0.0092	0.26	0.032	0.64	0.078	0.0082
0.50	0.92	0.078	0.84	0.011	0.0046	0.48	0.051	0.52	0.070	0.0078
1.00	0.61	0.036	0.34	0.038	0.0078	0.79	0.066	0.27	0.066	0.0065
4.00	0.57	0.053	0.28	0.086	0.0032	0.93	0.038	0.25	0.052	0.0054
8.00	0.32	0.023	0.07	0.057	0.0028	0.54	0.040	0.12	0.035	0.0050
12.00	0.26	0.021	0.05	0.055	0.0025	3.37	0.037	0.10	0.033	0.0038
16.00	0.18	0.013	0.03	0.046	0.0030	0.30	0.039	0.07	0.025	0.0030
20.00	0.16	0.010	0.04	0.051	0.0024	0.28	0.038	0.03	0.024	0.0028
24.00	0.15	0.008	0.02	0.048	0.0022	0.29	0.036	0.02	0.023	0.0029

2.3 共沉淀剂用量对共沉淀的影响

由表2可知,重金属浓度一定,使共沉淀剂的用量为某一定值时,即可达到较好的去除效果。共沉淀剂的用量过大时,反而使金属有微量的解吸,其原因可能是溶液中铁和铝离子浓度太高而与重金属竞争吸附位的结果。实验表明,以共沉淀剂与重金属的μg/mL之比Fe(Al)/Me表示,Cu为10:1.0,Cd为10:0.1,Hg为10:0.01,Cr为10:0.1,Pb为10:1.0时,吸附共沉淀剂去除重金属的效果最佳。

2.4 重金属的浓度对共沉淀的影响

从表3可知,在共沉淀剂浓度固定时,稀溶液中重金属离子浓度越低,共沉淀效果越好。当溶液中离子浓度很高时,由于本身形成沉淀从而掩盖了共沉淀的效果,使百分去除率保持很高。由表3还可看出,Pb共沉淀的去除率在90%以上,是其本身易形成沉淀的缘故。Hg在铁的氢氧化物上的吸附,当低浓度(<0.01 μg/mL)时可达70%~80%,高浓度(>0.10 μg/mL)时,百分去除率只有40%左右。Cd随浓度增加,共沉淀吸附减少,但浓度加大到0.5 μg/mL时,本身形成沉淀,又使百分去除率增大,可达80%以

上。由于Cu的最低浓度接近形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀的浓度,故在刚开始就本身形成沉淀而掩盖了共沉淀的效果,随着Cu浓度的增加,吸附去除百分率可达90%以上。 $\text{Cr}(\text{VI})$ 以阴离子形式存在,所以在低浓度($<0.50\mu\text{g}/\text{mL}$)时共沉淀吸附很高,在高浓度($>1.00\mu\text{g}/\text{mL}$)时,很快达到饱和吸附。在 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的实验中考虑到污水处理的要求,pH值控制在7.0~8.0,而不是在最佳pH条件5.5左右。Hg在铁氢氧化物上吸附随浓度增加而减少。

表2 共沉淀剂用量对共沉淀的影响

 $\mu\text{g}/\text{mL}$

共沉淀剂	浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	Cu	Cd	Pb	Cr	Hg
FeSO_4	1.0	0.82	0.076	0.52	0.092	0.0061
	2.0	0.67	0.050	0.48	0.088	0.0052
	5.0	0.50	0.030	0.20	0.057	0.0032
	10.0	0.14	0.007	0.05	0.040	0.0009
	25.0	0.15	0.010	0.02	0.036	0.0008
	50.0	0.13	0.008	0.03	0.037	0.0010
	100	0.17	0.009	0.04	0.040	0.0011
AlCl_3	1.0	0.87	0.082	0.51	0.092	0.0100
	2.0	0.86	0.051	0.48	0.064	0.0098
	5.0	0.52	0.047	0.20	0.048	0.0064
	10.0	0.27	0.030	0.03	0.020	0.0019
	25.0	0.25	0.032	0.02	0.025	0.0022
	50.0	0.28	0.035	0.05	0.021	0.0021
	100	0.30	0.029	0.04	0.021	0.0025

表3 重金属的浓度对共沉淀的影响

%

浓度	共沉淀剂		浓度	共沉淀剂		浓度	共沉淀剂		浓度	共沉淀剂		浓度	共沉淀剂		浓度	共沉淀剂	
Cu	FeSO_4	AlCl_3	Cd	FeSO_4	AlCl_3	Hg	FeSO_4	AlCl_3	Pb	FeSO_4	AlCl_3	Cr	FeSO_4	AlCl_3	Cr	FeSO_4	AlCl_3
0.50	11.0	10.3	0.05	92.1	93.6	0.005	72.7	80.6	0.10	98.2	97.6	0.05	99.8	97.3			
2.50	73.2	40.6	0.10	80.3	81.2	0.010	74.1	73.6	0.50	99.1	98.2	0.10	63.6	90.8			
12.50	89.6	70.2	0.50	84.6	82.3	0.050	75.9	51.4	1.00	99.3	99.6	0.50	21.4	21.7			
25.00	90.3	71.1	1.00	85.7	85.1	0.100	77.6	40.7	5.00	99.5	99.8	1.00	4.10	6.7			
50.00	92.1	69.7	5.00	87.7	86.4	0.500	79.8	38.9	10.00	100.0	100.0	5.00	2.90	2.5			

注:重金属的浓度单位为 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2.5 重金属之间的相互影响

从表4可知,几种重金属同时存在时,它们相互作用,或促进共沉淀或抑制共沉淀。表4是单一离子和混合离子溶液用两种共沉淀剂去除后溶液中重金属的剩余浓度。由于共沉淀剂的浓度一定,因此阳离子之间竞争表面吸附位而相互抑制。阴离子和阳离子之间增加吸附位而促进共沉淀吸附。阴离子对阳离子的促进作用可能被阳离子之间的抑制作用所掩盖,而阴离子却因阳离子的存在而有明显的促进作用。

2.6 共沉淀对氧化塘污水中重金属的去除

表5中1号污水是红旗机械厂工业废水,2号是经氧化塘处理过的污水,3号是污水处理厂进水口污水,4号是污水处理厂出水口污水。从表5可看出,共沉淀法可去除污水中的重金属,特别是可使氧化塘污水中的重金属得到进一步的去除,用它灌溉农田

不会引起土壤重金属污染。

表4 重金属之间的相互影响

 $\mu\text{g/mL}$

共沉淀剂	元素	Cu	Cd	Pb	Cr	Hg
FeSO_4	单一	0.15	0.040	—	0.030	0.0016
	混合	0.17	0.020	—	0.058	0.0020
AlCl_3	单一	0.25	0.050	0.13	0.042	0.0032
	混合	0.20	0.025	—	0.058	0.0033

注:—表示未测出。

表5 共沉淀对污水中重金属的去除效果

1号污水				2号污水			3号污水			4号污水		
元素	原含量	FeSO_4	AlCl_3	原含量	FeSO_4	AlCl_3	原含量	FeSO_4	AlCl_3	原含量	FeSO_4	AlCl_3
Cu	0.125	0.101	0.114	0.125	0.112	0.125	1.250	0.350	0.310	0.625	0.099	0.220
Cd	1.40	0.81	1.21	0.30	0.21	0.32	12.50	0.75	1.21	0.70	0.03	0.35
Hg	0.10	—	0.10	0.25	—	0.15	0.68	0.25	0.31	0.58	0.22	0.41
Cr	0.667	0.027	0.060	0.045	—	0.020	0.445	0.048	0.056	0.119	0.022	0.014
Pb	0.076	—	—	0.052	—	0.005	0.490	0.220	0.230	0.078	—	—

注:1) Cu、Cr、Pb浓度单位为 $\mu\text{g/mL}$; Hg、Cd浓度单位为 $\mu\text{g/L}$; 2) —表示未检出。

3 结 论

当pH为7.0~8.0,共沉淀剂用量浓度为10.0 $\mu\text{g/mL}$,共沉淀放置24h,共沉淀重金属浓度:Cu<50 $\mu\text{g/mL}$,Pb<10 $\mu\text{g/mL}$,Cd<5.0 $\mu\text{g/mL}$,Hg<0.5 $\mu\text{g/mL}$,Cr(V)<0.5 $\mu\text{g/mL}$,都有较好的净化效果。Cr(V)由于以阴离子存在,在高浓度(>1.0 $\mu\text{g/mL}$)时,大部分仍保留在溶液中。这些条件正适用于氧化塘中重金属的去除,使处理的污水pH保持中性,共沉淀剂的用量不至于淤集氧化塘,在污水经过氧化塘滞留的时间内,能较好地去除重金属,使污水得到净化。

参 考 文 献

- 1 Pars G A. The isoelectric points of the solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex system, *Chem Rev*, 1965, 58, 177~198
- 2 Marc A A, John F F, Jerome G. Arsenate Adsorption on Aluminum Hydroxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1976, 54 (3), 97~102
- 3 Music S. Sorption of chromium (VI) and chromium (III) on aluminum hydroxide, *J Radiat-onal Nucl Chem*, 1986, 100 (1), 185~196
- 4 Yoshikazu I, Maketo M. Coprecipitation of Mercury (II) with Iron (III) Hydroxide, *American Chemical Society*, 1979, 13 (4), 443~454
- 5 Kozawa A, paternitu S C, Rell T A. Oxide-Electrolyte Interface, *The Electrochemical Society Inc*, princeton, N J, 1973, 72~80
- 6 Fujinaga T, Kuwamoto T, Murai S *et al*. Coprecipitation of Chromium (III) and Chromium (VI) with Iron (III) hydroxide, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1971, 4, 339~344

The Removal of Heavy Metals in Sewage by Coprecipitation

Liu Junhua Xue Chengze

(Research Lab for protection of Agricultural Environment)

Abstract The method of removing heavy metals in waste water by using coprecipitation was studied. FeSO_4 and AlCl_3 were selected as coprecipitants. Cd, Cu, Hg, Cr and Pb were served as the polluted heavy metals in sewage. The suitable pH of solution was adjusted to 7.0~8.0 and the appropriate amount of coprecipitants was 10.0 $\mu\text{g/mL}$, after coprecipitants were added to, it must be settled at least for 24 hours, when the concentration of heavy metals was: $\text{Cu} < 50 \mu\text{g/mL}$; $\text{Pb} < 10 \mu\text{g/mL}$; $\text{Cd} < 5.0 \mu\text{g/mL}$; $\text{Hg} < 0.5 \mu\text{g/mL}$; $\text{Cr} < 0.5 \mu\text{g/mL}$, the removing efficiency was very good. Owing to the form of Cr (VI) presented as negative ion in the solution, when the concentration of Cr (VI) was more than 1.00 $\mu\text{g/mL}$, most of which still remained in solution. All these conditions of coprecipitation were quite suitable for the removing heavy metals from lagoon sewage.

Key words coprecipitation, purification, sewage, heavy metal

简 讯

西农大校园的羊肚菌

1989年4月,在西北农大校园某地发现名贵美味的羊肚菌以后,我们对该地点进行了适当的保护,今年4月在该地又长出一批个体较大的羊肚菌,其子实体散生在泡桐树下的杂草丛中,生长初期颜色较深,菌柄为浅黄色,菌盖褐色。此菌生长非常迅速、大约15d左右可以成熟,而且颜色也逐渐变浅。这些羊肚菌以菌盖形态大致可以分为三类:圆球形、大园锥形(菌盖直径约为菌柄直径的2.5倍)及小园锥形。菌盖颜色由淡黄色到褐色,菌柄黄白色。最大子实体高22cm,菌柄直径8cm,鲜重82g,是目前国内外极道中最大的子实体,而且球形菌盖的子实体目前还未见报道。

羊肚菌在陕西关中地区还尚属首次发现,从而扩大了羊肚菌的分布地区,为该菌的生态研究提供了新的内容。

(杜双田 钟雪美)