

天然铁的硫化物处理 含 Hg(II) 废水的实验研究*

郭敏 鲁安怀 卢晓英

(中国地质大学矿物岩石材料开发应用国家专业实验室, 北京 100083)

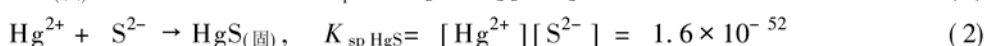
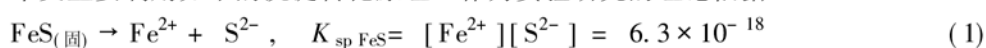
主题词 天然铁的硫化物 含 Hg(II) 废水

提要 本文利用沉淀转化的原理研究了天然铁的硫化物在处理含汞废水中的应用。重点探讨了介质 pH 值、试样用量、试样粒径对 Hg(II) 去除效果的影响, 以及试样用量与废水浓度和废水体积的关系。还研究了试样的重复使用性能, 提出了通过调节处理过程中的 pH 值来提高反应速度的新方法。

1 引言

国内外的研究业已表明, 某些天然矿物具有良好的处理工业重金属废水的性能^[1~5], 并已成为环境矿物材料的研究方向^[6]。本文研究用天然铁的硫化物处理含 Hg(II) 废水并取得了一定的效果。为进一步探讨试样对 Hg(II) 的去除能力与实验条件的关系, 笔者重点研究了介质 pH 值、试样粒径、试样用量对 Hg(II) 去除效果的影响, 同时还研究了试样的重复使用效果, 并确立了废水初始浓度、废水体积与试样用量的关系。

本文主要利用如下的沉淀转化原理^[7]作为实验研究的理论依据:



2 实验方法

实验用的天然铁的硫化物取自某金属矿山废石堆, 经野外鉴定和 X 射线衍射分析确认为磁黄铁矿。含 Hg(II) 废水用分析纯 HgCl₂ 配制, 废水的 pH 值由稀硫酸和氢氧化钠溶液来调节。pH 值用上海雷磁厂生产的 PHS-3C 型酸度计测定, Hg(II) 离子浓度用北京地质仪器厂生产的 AFS-1201 双道原子荧光光度计测定^[8]。实验在常温常压下进行。实验过程是将一定粒径和用量的试样放入一定初始浓度、体积和 pH 值的含 Hg(II) 废水中, 静置反应一定时间后, 取其上清液测定 pH 值及 Hg(II) 离子的浓度并计算其去除率。

* 本文得到国家自然科学基金(编号: 49672097)资助

第一作者简介 郭敏, 女, 1972年生, 中国地质大学材料系环境矿物材料在读硕士研究生。

收稿日期 1999-05-04, 改回日期 1999-07-13

3 结果和讨论

3.1 溶液的 pH 值对 Hg(II) 去除效果的影响

该实验是在试样用量为 2 g、粒径为 80~120 目、废水初始浓度为 1 mg/L、体积为 50 ml 及不同的 pH 值条件下进行的,反应一定时间后取其上清液,分析 Hg(II) 的浓度,实验结果如表 1 所示。

表 1 溶液的 pH 值对 Hg(II) 去除率的影响

Table 1 Effect of pH on the removal of Hg(II)

初始 pH 值	反应 2.5h		反应 6h		反应 8h		
	$C_{\text{处理后}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	去除率/%	$C_{\text{处理后}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	去除率/%	pH 处理后	$C_{\text{处理后}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	去除率/%
2.38	0.771	22.9	0.766	23.4	2.34	0.762	23.8
4.09	0.502	49.8	0.163	83.7	3.92	0.096	91.4
6.20	0.545	45.5	0.169	83.1	5.97	0.147	85.3
9.25	0.577	42.3	0.237	76.3	7.20	0.140	86.0
12.16	0.594	40.6	0.540	46.0	11.02	0.424	57.6

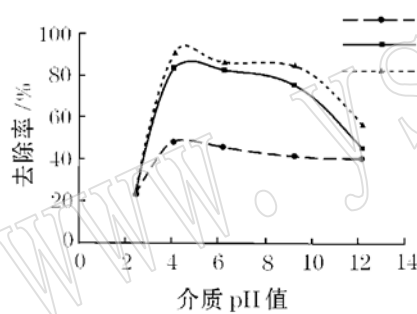


图 1 介质 pH 值对 Hg(II) 去除率的影响

Fig. 1 Effect of pH on the removal of Hg(II)

由表 1 及图 1 可见,在 pH 值为 4~9 的酸度范围内,对 Hg(II) 的去除效果均较好,而在强酸或强碱的介质条件下,去除效果则不理想,这与沉淀转化的原理相一致^[7]。当溶液的酸性太强时,虽有利于试样的溶解,但不利于新的沉淀物生成;而溶液呈强碱性时,显然不利于试样的溶解。利用这一原理,笔者在 pH 值为 2~3 的酸性条件下待试样溶解一段时间后,再用氢氧化钠溶液调节 pH 值至近中性(6~8),这时,溶液中便开始出现沉淀,再静置反应两小时左右后,取其上清液分析 Hg(II) 的浓度。用这种方法可首先在强酸性条件下加速试样的溶解速率,然后在弱碱性或近中性条件下提高新的沉淀物形成的速率。从 3.4、3.5、3.6 诸章节的实验数据中可以看出,用这种方法能有效地缩短整个处理过程所需的时间。

3.2 试样的用量对 Hg(II) 去除效果的影响

对于一定的 pH 值、初始浓度和体积的含 Hg(II) 废水,试样的用量对 Hg(II) 去除效果有影响。该实验所配制废水的初始 pH 值为 4.20,体积为 50 ml,初始浓度为 1 mg/L,试样粒径为 80~120 目,反应 2.5 小时后取其上清液,分析溶液中 Hg(II) 的浓度,实验结果如表 2 和图 2 所示。

该实验的目的在于获得一定初始浓度的废

表 2 试样用量对 Hg(II) 去除率的影响

Table 2 Effect of quantity of the sample on the removal of Hg(II)

试样用量/g	$C_{\text{处理后}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	去除率/%
0.5	0.651	34.9
1.0	0.502	49.8
1.5	0.369	63.1
2.0	0.246	75.4
2.5	0.212	78.8
3.0	0.194	80.6

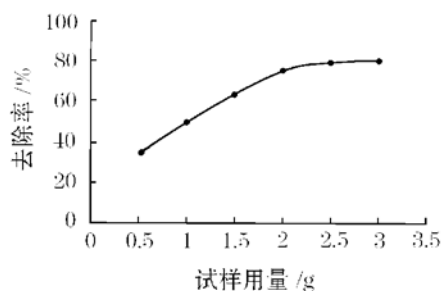


图2 试样用量对Hg(II)去除率的影响

Fig. 2 Effect of quantity of the sample on the removal of Hg(II)

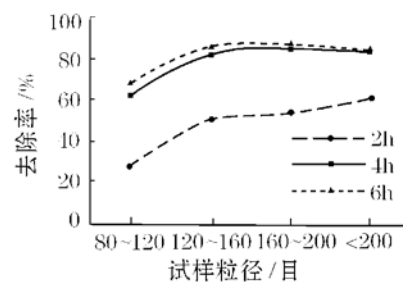


图3 试样粒径对Hg(II)去除率的影响

Fig. 3 Effect of grain size of the sample on the removal of Hg(II)

水在一定时间内达到最佳去除效果时所需的最少试样用量。实验结果表明,随着试样用量的增加,Hg(II)的去除率不断提高,当用量增至2g后去除率变化的趋势趋于平缓。从经济和效果两方面综合考虑,处理该浓度和体积废水的最佳试样用量为2g。

3.3 试样粒径对Hg(II)去除率的影响

在用天然铁的硫化物处理含Hg(II)废水的过程中,试样粒径对去除效果的影响是很明显的。在废水的初始pH值为4.20、初始浓度为1mg/L、体积为50ml、试样用量为1.5g的前提下,用不同粒径的试样反应一定时间后,取其上清液分析Hg(II)的浓度,结果如表3和图3所示。

从表3及图3中可以看出,随着试样粒径的减小,Hg(II)的去除率增加。这是因为试样粒径的减小,有利于试样溶解速率的提高,从而增强Hg(II)的去除效果。尤其是在试样粒径为120~160目时,其除汞效果明显好于80~120目的去除效果。

表3 试样粒径对Hg(II)去除率的影响

Table 3 Effect of grain size of the sample on the removal of Hg(II)

试样粒径/目	反应2h		反应4h		反应6h	
	$C_{\text{处理后}}/(mg \cdot L^{-1})$	去除率/%	$C_{\text{处理后}}/(mg \cdot L^{-1})$	去除率/%	$C_{\text{处理后}}/(mg \cdot L^{-1})$	去除率/%
80~120	0.721	27.9	0.384	61.6	0.331	67.9
120~160	0.490	51.0	0.172	82.8	0.139	86.1
160~200	0.454	54.6	0.158	84.2	0.121	87.9
200以下	0.381	61.9	0.164	83.6	0.145	85.5

3.4 试样重复使用对Hg(II)去除率的影响

该实验的目的在于证实天然铁的硫化物在处理含Hg(II)废水过程中的可重复使用性,以避免在废水治理过程中造成二次污染。实验过程是,将80~120目的试样3g放入pH值为2~3、初始浓度为1mg/L、体积为50ml的含Hg(II)废水中搅拌半个小时,调节pH值至近中性,静置两小时,取其上清液,分析其中的Hg(II)浓度。滤出试样,用蒸馏水冲洗后,重复上述操作。前两个试样重复使用三次,第三个试样重复使用两次。实验结果示于表4及图4。

表 4 试样重复使用效果实验

Table 4 Effect of the repeated utilization of sample on the removal of Hg(II)

试样重复使用次数	试样 1		试样 2		试样 3	
	$C_{\text{处理后}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	去除率 / %	$C_{\text{处理后}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	去除率 / %	$C_{\text{处理后}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	去除率 / %
1	0.176	82.4	0.183	81.7	0.168	83.2
2	0.132	86.6	0.089	91.1	0.112	88.8
3	0.066	93.4	0.062	93.8	—	—

实验结果表明在试样重复使用过程中,随着试样重复使用次数的增多其反应活性有增强的趋势,即对 Hg(II) 的去除率明显提高。这就说明在反应过程中试样不断得到了活化。同时,将反应过三次的试样自然晾干后称重,其重量由原来的 3.0 g 减少到 2.86 g,进一步说明试样起到了反应剂的作用,本身不断被消耗,同时,也说明新生成的沉淀物并不是完全沉淀在试样的表面而使其钝化的。也正因为如此,该试样可以被循环利用而不引起二次污染。

3.5 废水浓度与试样用量的关系

为了实际应用的需要,笔者还对不同初始浓度的废水进行了试样用量的实验。分别选取初始浓度为 2 mg/L、3 mg/L、4 mg/L 的废水,其体积均为 50 ml,初始 pH 值为 2~3,加入不同量的试样,搅拌反应半小时后调节 pH 值至弱酸性或近中性,静置两小时后取其上清液分析 Hg(II) 的浓度。实验结果如表 5 及图 5 所示。

表 5 废水浓度与试样用量的关系

Table 5 Relationship between Hg(II) concentration and quantity of the sample

$C_{\text{初始}} = 2 \text{ mg/L}$			$C_{\text{初始}} = 3 \text{ mg/L}$			$C_{\text{初始}} = 4 \text{ mg/L}$		
试样用量/g	$C_{\text{处理后}}$	去除率 / %	试样用量/g	$C_{\text{处理后}}$	去除率 / %	试样用量/g	$C_{\text{处理后}}$	去除率 / %
2	0.407	79.6	4	0.352	88.3	7	0.315	92.1
3	0.169	91.6	5	0.277	90.8	8	0.277	93.1
4	0.107	94.7	6	0.112	96.3	9	0.143	94.4
5	0.126	93.7	7	0.086	97.3	10	0.298	92.6

由表 5 和图 5 可见,处理上述不同初始浓度的废水,达到较好去除效果所需的最少试样用量分别为 4 g、6 g、9 g。

3.6 废水体积与试样用量的关系

实验中,还对废水体积与试样用量的关系进行了研究。分别选取体积为 80 ml、100 ml、150 ml 的废水,初始浓度均为 1 mg/L,初始 pH 值为 2.5 左右,加入不同量的试样,搅拌反应半小时后调节 pH 值至近中性,静置两小时后取其上清液分析 Hg(II) 的浓度。实验结果如表 6 及图 6 所示。

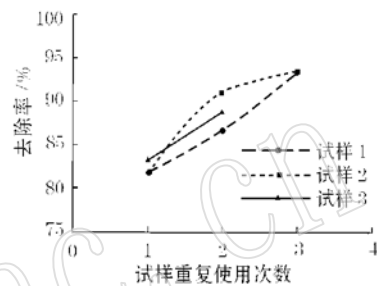


图 4 试样重复使用对 Hg(II) 去除率的影响

Fig. 4 Effect of the repeated utilization of sample on the removal of Hg(II)

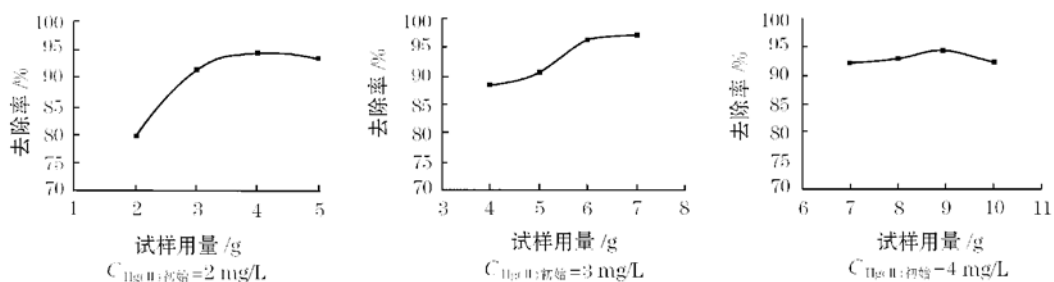


图5 废水浓度与试样用量的关系

Fig. 5 Relationship between Hg(II) concentration and quantity of the sample

表6 废水的体积与试样用量的关系

Table 6 Relationship between wastewater volume and quantity of the sample

V= 80 ml			V= 100 ml			V= 150 ml		
试样用量/g	C _{处理后} /(mg·L ⁻¹)	去除率/%	试样用量/g	C _{处理后} /(mg·L ⁻¹)	去除率/%	试样用量/g	C _{处理后} /(mg·L ⁻¹)	去除率/%
2	0.211	78.9	3	0.207	79.3	4	0.089	91.1
3	0.208	79.2	4	0.155	84.5	5	0.112	88.8
3.5	0.138	86.2	4.5	0.144	85.6	6	0.076	92.4
4	0.054	94.6	5	0.125	87.5	7	0.021	97.9

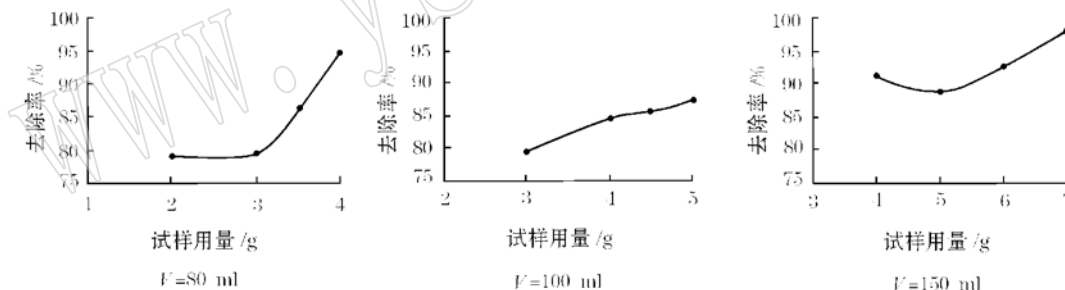


图6 废水体积与试样用量的关系

Fig. 6 Relationship between wastewater volume and quantity of the sample

由表6和图6可以看出,处理上述不同体积的废水,达到较好去除效果时所需最少的试样用量分别为4g、5g、7g。表5、表6中个别数据出现反差是由于在取上清液时将反应生成物吸上来而造成的。

4 结论

(1) 实验结果表明,常温常压下用天然铁的硫化物处理含Hg(II)废水效果显著。其去除效果随试样用量的增加与试样粒径的减小而提高,且在较宽的pH值范围内均发生沉淀反应。从经济效益、去除效果及难易程度等几个方面综合考虑,处理初始浓度为1mg/L、体

积为 50 ml 的废水所需最佳试样用量为 2 g, 试样粒径为 120~ 160 目。随着废水浓度的增高和体积的增加, 试样用量须相应地增加。详细的试样投放量工作曲线有待进行进一步的实验研究。

(2) 试样在重复使用过程中能不断地得到活化, 进一步提高对 Hg(II) 的去除效果。这一特性说明, 试样在处理实验过程中起到了化学试剂的作用, 试样的溶解性是处理实验的基础, 在实验过程中还发现试样的重量在减少, 这也是试样具有溶解性的体现。从理论上讲, 试样可反应殆尽, 这样可避免一般处理方法中所出现的试样过剩及由此所带来的二次污染问题。

(3) 由于 pH 值在硫化物沉淀转化过程中的特殊作用, 可将实验过程分为两步: 先在强酸性条件下使试样快速溶解, 增加 S^{2-} 的浓度, 然后将 pH 值调至近中性, 以利于提高含 Hg(II) 沉淀物的形成速率。采用这种两步处理法可以明显地缩短整个反应达到平衡所需的时间。这一新方法在揭示天然铁的硫化物处理含 Hg(II) 废水的反应动力学特征, 乃至改进实际处理工程中有关工艺过程等研究方面均有积极作用。

参 考 文 献

- 1 傅贤书. 含砷废水的硫化铁处理. 环境化学, 1988, 7(1): 50~ 56.
- 2 Hyland M M, Jean G E, Bancroft G M. XPS and AES studies of Hg(II) sorption and desorption reactions on sulphide minerals. Geochim. Cosmochim. Acta, 1990, 54: 1957~ 1967.
- 3 Zachara J M, Cowan C E, Resch C T. Sorption of divalent metals on calcite. Geochim. Cosmochim. Acta, 1991, 55: 1549 ~ 1562.
- 4 丘常芳, 戴文龙. 硫铁矿处理含镍废水的研究. 工业水处理, 1995, 15(5): 14~ 16.
- 5 鲁安怀. 废水的矿物学处理. 地学前缘, 1996, 3(1): 98.
- 6 鲁安怀. 环境矿物材料研究方向探讨. 岩石矿物学杂志, 1997, 16(增刊): 184~ 187.
- 7 大连工学院无机化学教研室编. 无机化学. 北京: 人民教育出版社, 1978.
- 8 国家环保局. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1994.

The Treatment of Hg(II) Wastewater by Using Natural Iron-bearing Sulfides

Guo Min, Lu Anhuai, Lu Xiaoying

(National Lab. of Mineral and Rock Material Exploitation and Application,
China University of Geosciences, Beijing 100083)

Key words: natural iron-bearing sulfide; Hg(II) wastewater

Abstract

It is well known that Hg(II) is seriously harmful to public health. For example, it impairs such parts of human bodies as brain neuron, kidney and heart tissue. So it is necessary to remove the Hg(II) from wastewater before it is discharged. A method for the treatment of the Hg(II) wastewater by using natural iron-bearing sulfide is reported in this paper, and the effects of pH, concentration of Hg(II) and grain size of the sample upon removal of Hg(II) in wastewater are studied in detail. In addition, the characteristics of the repeated utilization of the sample as well as the relationship between Hg(II) concentration and wastewater volume and quantity of the sample are discussed. It is emphatically pointed out that the rate of Hg(II) precipitation can be raised by increasing pH value from the beginning to the end of the treatment. The experimental results show that the method is very effective in the treatment of Hg(II) wastewater.