

用硫化物矿物处理电镀厂 废水技术研究*

贾建业¹⁾ 潘兆橹²⁾ 谢先德¹⁾ 吴大清¹⁾ 兰斌明³⁾ 王建成⁴⁾

(1—中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2—中国地质大学, 武汉 430074;

3—西安工程学院, 西安 710054; 4—辉县市地矿局, 辉县 453600)

主题词 重金属离子 硫化物 磁黄铁矿 电镀厂 工业废水 处理技术

提 要 大多数环境工程材料是通过表面作用(吸附或共沉淀)来清除水中的有毒有害物质的,这就要求材料本身具有高表面活性。在搞清硫化物固/液界面行为机理的基础上,本文采用高表面活性的硫化物作为吸附剂,以重金属污染大户——电镀厂的酸性废水作为处理对象,研制了一种低成本、高效益、以废治废、简便易行的重金属污染物处理技术——硫化物矿物→鼓气搅动→CaO调pH值。废水经处理后,完全可以达到国家规定的排放标准。该技术的研制,对保护和净化环境具有重要的现实意义,同时具有广阔的应用前景。

1 引 言

在高度集中的现代化大工业情况下,工业生产排出的废水对周围环境的污染日益严重。重金属污染就是把含重金属的工业废水排入江河湖海,直接对渔业和农业产生严重影响,同时直接或间接地危害人体健康。而且,重金属是一种永久性的污染物,它能在人体和生物体内积累,且无法被微生物降解。因此,去除重金属离子是水处理技术中的重要而迫切的课题之一。目前,我国面临的局面是,重金属污染越来越严重,而水处理技术和方法却陈旧落后,或者是成本高,难以推广。例如,《中国地质矿产报》(1996年11月12日)和《环境科学学报》^[1-3]曾多次报道:含毒废水污染湘江,污染物主要是Hg、Cd、Pb、As、Cr等重金属元素。仅株洲霞湾一处排污口,每天就有近20万吨含大量重金属和硫酸的废水排入湘江,长沙、湘潭等几个城市河段的水质均降到四至五类标准。《环境科学研究》也载文^[4]报道:作为中华民族母亲河的黄河水系目前污染物已达百余种,重金属排放量日益增加,主要超标元素是Hg、Cr等,重金属污染已成为黄河水质不可忽视的问题。目前,重金属废水的处理方法种类繁多,主要有沉淀法、电解法、铁氧体法、离子浮选法、反渗透法、电渗析法、离子交换法、蒸发浓缩法等^[5],但普遍存在设备繁、造价高和不易推广的问题。所以,研究低成本、高效益、简便易行的重金属污染物处理技术,是目前国内外环境保护领域中的大事,对保护和净化环境具有重要的现实意义。

* 本文得到国家自然科学基金(编号:49872017)、中国科学院王宽诚博士后奖励基金和广东省博士后科学基金联合资助

第一作者简介 贾建业,男,1956年生,博士后,副教授,主要从事矿物材料和矿物表面研究。

收稿日期 1999-03-22, 改回日期 1999-05-24

笔者通过大量实验研究^[6],并结合国外的研究成果^[7~11],基本搞清了重金属离子在硫化物与溶液界面间的行为机理。即在固液交互作用(Solid-Liquid Interaction)过程中,硫化物与重金属离子间并非简单的物理吸附,而是硫化物表面羟基化和微溶先导致溶液pH值的改变,对Cr⁶⁺而言,还发生了离子反应(氧化还原),于是造成了较多的吸附位,使其本身显示出较高的表面活性,继而随重金属离子种类的不同发生不同类型的表面反应。若要除去废水中的重金属离子,使其达到国家规定的排放标准,还需要结合废水的情况,制定出具体处理技术与工艺,这正是本文要解决的问题。

2 废水处理技术

2.1 废水化学成分

电镀废水是重金属废水治理的重点对象。它主要分为铬槽废水和清洗废水两种,从排放量看,两者相近,但化学成分明显不同。本次试验所用废水采自中国人民解放军一〇〇一厂电镀分厂,为电镀行业最常见的镀铬废水。废水化学成分(表1)由西安工程学院测试中心采用原子吸收分光光度计测定,分析精度为 0.1×10^{-6} ~ 0.5×10^{-6} 。由表1可见,铬槽废水的化学成分比较简单,以Cr⁶⁺为主。清洗废水的成分相对复杂,呈现高Cr³⁺和高Cu²⁺、Zn²⁺的特点。其中大量的Cr³⁺来自镀件的镀层,而Cu²⁺、Zn²⁺等则来自镀件材料本身。另外,因主要用酸清洗,故清洗废水呈酸性。

表1 试验用电镀废水的化学成分

Table 1 Chemical composition of electroplate sewage water

废水类型	pH	浓度/(mg·L ⁻¹)					
		Cr _T	Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
电镀清洗废水	1.6	94.66	10.24	84.42	230.00	41.00	87.00
电镀铬槽废水	6.8	12.43	11.38	1.05	0.08	0.09	0.17

注: Cr_T为总铬。

2.2 处理工艺流程及其工作条件参数

根据废水成分特征,作者选用酸度较大、成分复杂的电镀清洗废水作为研究制定处理工艺的试验水样,选用处理效果不及黄铁矿的磁黄铁矿作为吸附剂。此条件下如果试验成功,应该说此工艺流程处理电镀铬槽废水或改用黄铁矿作吸附剂更不成问题。另外,将最终排放废水的pH值尽量控制在7左右,处理时间预计不超过10小时。

经过反复试验,处理效果相对较好的试验为:将350 ml电镀清洗废水加入锥形瓶中,再加入130目磁黄铁矿40 g,断续鼓气搅动。中间取样两次,每次用滤纸过滤后提取50 ml清液化验分析,并测定其pH值。鼓气9.5小时后,加CaO(不足0.5 g)调pH值至6.9,约半小时后,再采水样分析。其中Cr⁶⁺和Cr³⁺的分析方法为比色法。试验结束后,取矿样(试验滤渣)一份,连同前两次取样的滤渣,经减压干燥后,送有关实验室鉴定其表面反应产物。

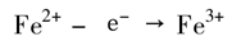
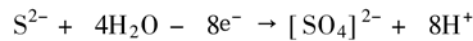
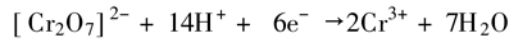
表 2 磁黄铁矿—鼓气搅动—CaO 调 pH 值技术处理废水结果

Table 2 Result of sewage water treatment

实验过程	pH	浓度/(mg·L ⁻¹)					
		Cr _T	Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
原清洗废水	1.60	94.66	10.24	84.42	230	87.00	41.00
鼓气 5 小时	4.05	87.45	≤0.01	87.45	140	89.40	1.96
鼓气 9.5 小时	4.52	31.68	≤0.01	31.68	59	83.60	1.91
加 CaO 调 pH	6.90	≤0.01	≤0.01	≤0.01	0.53	0.32	≤0.01

主要技术参数: 酸性电镀清洗废水 350 ml; 磁黄铁矿 40 g, 粒度 130 目; 鼓气搅动; CaO 用量 < 0.5 g; 处理时间 < 10 小时

分析结果(表 2)表明,在第一次提取的水样中, Cr⁶⁺ 已全部还原为 Cr³⁺, 此时 Cr³⁺ 主要以离子形式存在于溶液中。该氧化还原反应为:



Cr³⁺、Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 在 pH 值大于 4 后就可沉淀, 所以其浓度在第二次提取的水样中明显降低。Cr³⁺ 在 pH=6~8 时完全沉淀, 加入少许 CaO 调 pH 值至 6.9 后, Cr³⁺ 以 Cr(OH)₃ 形式完全沉淀, 同时 Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺ 也形成相应的氢氧化物而沉淀。与国家规定的排放标准(表 5)相比, 处理后废水中的重金属含量完全合乎要求, 特别是毒性较大的 Cr⁶⁺ 和 Cr³⁺, 几乎完全沉淀。结合上述试验的流程及其机理, 笔者将该处理技术概括为: 硫化物矿物→鼓气搅动→CaO 调 pH 值。

表 3 滤渣的 X 射线粉晶衍射数据

Table 3 X-ray diffraction data of leached residue

衍射线序号	2θ/度	d/Å	I/I ₀
1	29.380	3.0375	57
2	29.860	2.9898	26
3	30.910	2.8906	6
4	33.040	2.7089	6
5	33.780	2.6512	32
6	43.680	2.0706	100
7	47.470	1.9137	5
8	53.060	1.7245	33
9	57.110	1.6115	6
10	64.470	1.4441	4
11	64.870	1.4362	7
12	71.140	1.3242	6
13	73.060	1.2941	5
14	88.600	1.1029	8

试验滤渣的 XRD、XPS、SEM 分析结果表明, 硫化物表面新的生成物主要为纤维状或板状透明石膏晶体和重金属氢氧化物, 硫化物本身的变化则表现为处理前、处理过程中和处理后氧化作用的加剧。滤渣的 XRD 分析(表 3)表明, 滤渣的物相组成比较简单, 除了磁黄铁矿的衍射线外, 只有三条杂线。经核查, 这三条线(即 $d = 3.0375$ 、 2.7089 和 1.9137)均为石膏的较强衍射线, 当然也还有一些石膏的衍射线恰好与磁黄铁矿的衍射线重叠。因此, 滤渣中的生成物可以确定为石膏。

在硫化物的表面, Cr(OH)₃ 的 Cr_{2p} 谱峰从无到有逐渐增强; Fe_{1-x}S 的谱峰由强变弱且明显宽化; 硫的谱峰变化更加特征, 由处理前(图 1 a)到处理过程的中间阶段(图 1 b), 再到处理过程结束后(图 1 c),

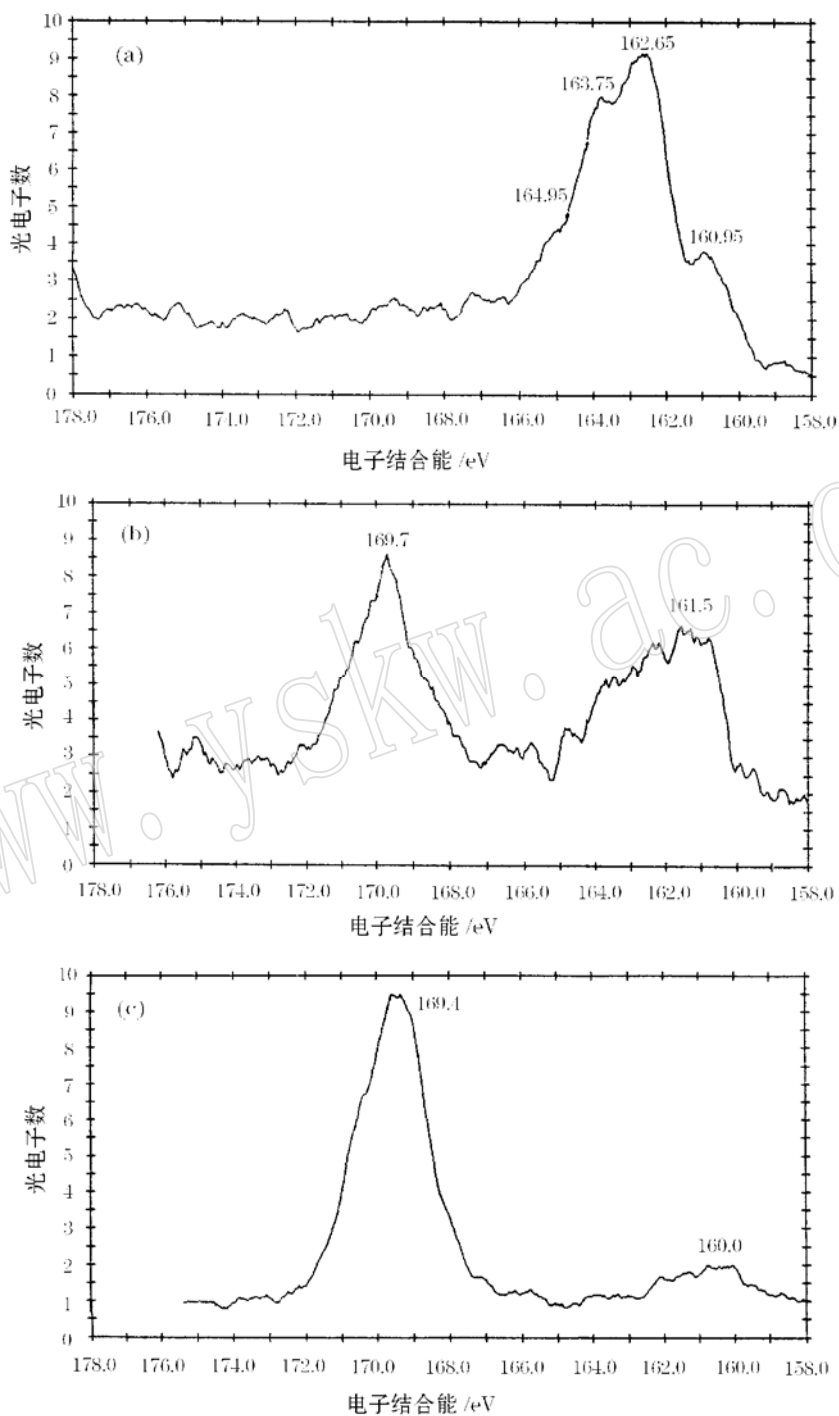


图1 不同处理阶段磁黄铁矿表面的S_{2p}窄扫描XPS谱图

Fig. 1 XPS spectral pattern of S_{2p} of pyrrhotite surface at different treating stages

a—处理前; b—处理过程中; c—处理后

Fe_{1-x}S 的 S_{2p}(161.0eV 左右) 谱峰强度逐渐降低, 而 SO₄²⁻ 的 S_{2p}(169.40eV 左右) 谱峰从无到有逐渐增强, 直接反映了磁黄铁矿表面积累的氧化产物数量越来越多, 氧化程度越来越深。CaSO₄ 中 Ca²⁺ 的 Ca_{2p3/2} 和 Ca_{2p1/2} 双峰强度的逐渐增强也说明了这一点。另外, 滤渣 XPS 谱图中出现有明显的 Cl_{2p} 谱峰, 这是由清洗镀件时使用大量 HCl 所致。

在上述实验的基础上, 作者设计的生产流程为: 废水 → 贮存池 → 反应池 → 沉淀池 → 出水。水池大小按 15 t (中型电镀厂日排废水量) 砌制。硫化物和鼓气搅动工艺在反应池中进行, 投放 CaO 和沉淀氢氧化物在沉淀池中进行。这样做是为了回收硫化物和集中重金属的沉淀物, 以便妥善进行处理。回收的硫化物经脱附和表面活化后可以循环使用, 重金属沉淀物集中存放, 日后可以综合利用。另外, 若利用矿山的硫化物尾矿进行废水处理, 还可达到以废治废的良好效果。

3 工艺流程的理论依据

笔者通过大量的吸附实验、电化学实验和实验滤渣的 XPS、XRD、SEM 表面分析, 阐明了硫化物矿物与重金属离子溶液之间界面行为的机理。认为硫化物与含 Cr⁶⁺ 溶液间的界面行为过程是: 硫化物溶解并羟基化 → 离子反应(氧化还原) → 吸附 Cr³⁺。当 pH=6~8 时, 吸附与沉淀兼而有之。而硫化物对 Cu²⁺、Zn²⁺、Hg²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 等各种溶液中重金属离子的吸附则属于物理吸附。根据吸附量与溶液浓度的关系, 硫化物对重金属离子的吸附可以划分为线性型、指数型和朗格缪尔型三种类型^[6]。其中磁黄铁矿对 Cr⁶⁺、Cr³⁺ 的吸附为指数型, 对 Hg²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附为线性型, 对 Cd²⁺ 的吸附为朗格缪尔型。

当向酸性重金属废水中逐渐加入碱性物质 CaO 时, 首先发生酸碱中和反应, 随后将出现重金属氢氧化物沉淀。重金属氢氧化物在溶液中的析出是根据其溶度积 K_{sp} 的大小而分先后沉淀的。表 4 给出了 pH 值依次为 7.0、7.5、8.0、8.5 时, 废水中各种重金属离子的平衡浓度。

表 4 pH 值与重金属离子平衡浓度的对应关系

Table 4 Corresponding relation between pH and equilibrium concentration of heavy metal ions

pH	平衡浓度/(mg·L ⁻¹)			
	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
7.0	3.5 × 10 ⁻⁴	1.000	29.300	94.400
7.5	3.5 × 10 ⁻⁵	0.100	29.300	94.400
8.0	3.5 × 10 ⁻⁶	0.010	2.930	9.440
8.5	3.5 × 10 ⁻⁷	0.001	0.293	0.944

由于不同重金属氢氧化物的溶度积数值不同, 因而, 其中和反应产物沉淀时所需离子浓度和沉淀析出时的 pH 值也就不同。单种离子和几种重金属离子共存时沉淀析出的 pH 值也不同。下面列举若干种重金属氢氧化物的溶度积、沉淀析出时的 pH 值和达到排放标准浓度时对应的 pH 值(表 5)^[12]。由表 5 可见, 当 Cd²⁺、Ni²⁺ 等离子单独存在时, 要利用酸碱中和反应去除重金属离子而达到排放标准, 必须使 pH 值分别提高到 > 10.71 和 > 9.48。但若有活性很高的吸附剂和一定量的 Fe³⁺、Fe²⁺ 共存时(本流程均具有), 因吸附剂和氢氧化

铁能吸附某些可溶性重金属化合物, 并发生共沉淀作用, 从而使这些重金属离子在较低的 pH 值条件下即可得到去除。桂铁雄(1997)曾报道^[12], 即使 pH 值在 8 左右, 也会使 Cd^{2+} 浓度降低至 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表 5 重金属氢氧化物沉淀浓度与 pH 值的关系
Table 5 Relation of pH to precipitate concentration of heavy metal hydroxides

$\text{Me}(\text{OH})_n$	温度/℃	K_{sp}	浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时开始沉淀的 pH 值	达排放标准时对应的 pH 值	
				排放标准/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	25	6.7×10^{-31}	4.48	0.50	5.51
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	18	2.4×10^{-13}	9.21	0.10	10.71
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	25	5.6×10^{-20}	5.77	1.00	6.92
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	25	1.6×10^{-14}	8.48	1.00	9.48
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	20	2.0×10^{-17}	7.05	3.00	7.91
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	25	2.8×10^{-16}	7.88	1.00	8.82
$\text{Hg}(\text{OH})_2$	18	1.0×10^{-26}	2.65	0.05	4.30

在鼓气搅动条件下, 硫化物颗粒在中和沉淀过程中起着重要作用。一方面, 硫化物颗粒充作混凝剂, 促进早胶态的重金属氢氧化物微粒脱稳; 另一方面, 大而重的硫化物颗粒为 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 等微小颗粒提供了活性粘附体, 从而提高了有效碰撞频率^[13]。

根据絮凝动力学理论, 絮凝一般分为两类: 一类是异向絮凝, 由布朗运动引起, 主要发生在絮凝过程的前期阶段; 另一类是同向絮凝, 由速度梯度引起, 主要发生在絮凝过程的后期阶段。同向絮凝时颗粒间发生碰撞的频率可用下式^[13]描述:

$$J_{ij} = \frac{N_i N_j}{6} (d_i + d_j)^3 du/dz$$

式中 J_{ij} 是 i 、 j 两种颗粒间的碰撞频率; N_i 、 N_j 是单位体积内 i 、 j 颗粒的数目; d_i 、 d_j 是 i 、 j 颗粒的直径; du/dz 是流速梯度。由上式可知, J_{ij} 与 $(d_i + d_j)^3$ 成正比, $(d_i + d_j)$ 越大, J_{ij} 也就越大。鼓气搅动使硫化物颗粒运动加剧, 可使 J_{ij} 大大增加, 絮凝过程加速, 从而提高了重金属离子的去除效果。

4 结 论

(1) 经硫化物矿物 → 鼓气搅动 → CaO 调 pH 值技术处理后的电镀厂酸性重金属废水完全可以达到国家规定的排放标准, 效果良好, 工艺技术简单可行。由于该技术无需特殊设备, 也没有能量转化(如加热等)的问题, 所以很容易把实验室的成果放大到工业生产中去。

(2) 本文设计的生产工艺流程为: 废水 → 贮存池 → 反应池 → 沉淀池 → 出水。加入硫化物和鼓气搅动工艺在反应池中进行, 投放 CaO 和氢氧化物沉淀在沉淀池中进行。

参 考 文 献

- 薛含斌, 白彬, 汤鸿霄. 污染水体重金属形态分布的化学平衡模式. 环境科学学报, 1988, 8(4): 393~402.
- 陈喜保, 章申. 湘江水体中重金属的化学形态及分布特征的研究. 环境科学学报, 1986, 6(2): 131~140.
- 张立成, 章申, 董文江. 湘江江水中重金属转化的主要地球化学因素. 环境科学学报, 1986, 6(4): 395~402.

- 4 张曙光. 黄河重金属污染物对鱼类的致突变性研究. 环境科学研究, 1996, 9(3): 51~ 57.
- 5 崔志澄, 何为庆. 工业废水处理. 北京: 冶金工业出版社, 1999, 82~ 101.
- 6 贾建业. 硫化物固-液界面行为机理及其应用. [博士论文]. 武汉: 中国地质大学, 1997, 37~ 85.
- 7 Jean G E, Bancroft G M. Heavy metal adsorption by sulphide mineral surface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, 50(7): 1455~ 1463.
- 8 James R O, MacNaughton M G. The adsorption of aqueous heavy metal on inorganic minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1977, 41(10): 1549~ 1555.
- 9 Brown J R, Bancroft G M *et al.* Mercury removal from water by iron sulphide minerals: an ESCA study. *Environ. Sci. Technol.*, 1979, 13(6): 1142~ 1145.
- 10 Hyland M M, Jean G E, Bancroft G M. XPS and AES studies of Hg(II) sorption and desorption reaction on sulphide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54(7): 1957~ 1967.
- 11 Zachara J W, Cowan C E *et al.* Sorption of divalent metal on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55(6): 1549~ 1562.
- 12 吴秀英, 吴农忠, 赵宏远等. 硫化钠处理酸性含汞废水. 中国环境科学, 1995, 15(2): 128~ 130.
- 13 徐根良, 陈雪明, 陈海辉. 废渣法处理酸性重金属废水技术研究. 水处理技术, 1994, 20(2): 116~ 12.

A Study on the Technology of Treating Sewage Water from the Electroplate Factory with Sulfide Minerals

Jia Jianye¹, Pan Zhaolu², Xie Xiande¹, Wu Daqing¹, Lan Binming³, Wang Jiancheng⁴

(1—Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640;

2—China University of Geosciences, Wuhan 430074; 3—Xi'an Engineering University, Xi'an 710054;

4—Huixian Bureau of Geology and Mineral Resources, Huixian 453600)

Key words: heavy metal ions; sulfide; electroplate factory; sewage water; treatment technology

Abstract

Cation and anion adsorption at the solid/solution interface plays an important role in several chemical fields such as colloid and interface chemistry, soil chemistry and geochemistry, aquatic chemistry, environmental chemistry, catalysis, and chemical engineering. The basic principles of mineral application to engineering are adsorption and precipitation reactions on mineral surface. The treatment of industrial pollutants of heavy metal elements, characterized by low cost and high efficiency, is not only the most important problem in the field of environmental protection all over the world, but also one of the important subjects on the water treatment. Having studied the mechanism of interface reaction between solid sulfide and heavy ionic solution, the authors discovered the new method of sulfide \rightarrow stirring \rightarrow CaO adjusting pH value to treat the sewage water containing Cr^{6+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} in the electroplate factory. It is proved through many experiments that the method has attained the national standards of sewage treatment. This method is very important for environmental protection, and the prospects of its application is very bright.