

# 天然铁的硫化物处理 含 Pb( II) 废水的实验研究\*

陈洁 鲁安怀 姚志健

(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 Pb( II) 废水 处理实验

提要 本文利用天然铁的硫化物处理含 Pb( II) 废水, 实验结果表明: 增加投样量、减小试样粒径、升高初始 pH 值、降低含 Pb( II) 废水体积, 均有利于降低溶液中溶解 Pb( II) 的浓度。此外, 本文对一些实验机理也作了初步讨论。

## 1 引言

在重金属废水处理中, 人们发现人工合成硫化物能有效地处理水体中的  $Pb^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  等重金属污染物<sup>[1~3]</sup>。近几年的研究表明, 天然铁的硫化物是治理重金属污染物的天然净化剂<sup>[4~5]</sup>。本文提出了利用天然铁的硫化物处理含 Pb( II) 废水的方法, 着重探讨了介质条件和试样特征与处理效果之间的关系, 并对某些处理机理作了初步讨论, 以获得处理实验条件, 为实际应用提供一定的理论基础。

本实验的理论基础主要是沉淀溶解平衡。水溶液中, 主要成分为 FeS 的天然磁黄铁矿存在一个溶解平衡:  $FeS = Fe^{2+} + S^{2-}$ ,  $K_{sp(FeS)} = 6 \times 10^{-18}$  (18~ 25 °C), 当溶液中同时存在  $Pb^{2+}$  时, 由于 PbS 的  $K_{sp(PbS)} = 1.3 \times 10^{-28}$  (18~ 25 °C), 与  $K_{sp(FeS)}$  相比, 相差近  $10^{-10}$  倍, 在忽略水解的条件下, 溶出的  $S^{2-}$  与  $Pb^{2+}$  形成 PbS 沉淀, 从而使实验反应可以发生。在整个反应过程中, 溶液的酸碱度会影响反应进程, 碱性条件有利于反应正向进行。

## 2 实验方法

实验所用天然铁的硫化物取自某超大型硫铁矿废石堆, 经 X 射线衍射分析确认为磁黄铁矿。含 Pb( II) 废水由  $Pb(NO_3)_2$  (分析纯) 配制。溶液的 pH 值由 1%  $HNO_3$  和 5%  $NaOH$  调节, 用 Model PXJ- 1C 离子计测定; Pb( II) 浓度用原子吸收分光光度法测定<sup>[6]</sup>, 所用仪器为北京地质仪器厂生产的 GX- 2 型原子吸收分光光度仪。处理实验在常温常压下进行。实验过程是, 将一定粒径、一定用量的天然铁的硫化物样品放入一定浓度、一定体积、一定 pH 值的含 Pb( II) 溶液的烧杯中, 振荡反应一定时间, 然后静置取清液, 分析清液中 Pb( II) 含量, 并测定 pH 值, 最后计算 Pb( II) 的沉淀率。

\* 本文得到国家自然科学基金(编号: 49672097)资助

第一作者简介 陈洁, 女, 1969年生, 硕士, 工程师, 主要从事环境矿物学研究。

收稿日期 1999- 03- 23, 改回日期 1999- 07- 01

### 3 实验结果

#### 3.1 介质 pH 值的影响

实验条件: 初始 Pb(II) 浓度 11.71  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , 体积 50 ml。试样粒径为 80~100 目, 投样量 4 g。实验结果见表 1 和图 1。

表 1 介质 pH 值与 Pb(II) 沉淀率的关系

Table 1 Relationship between pH and percentage of Pb(II) precipitation

| 处理时间   | pH <sub>初始</sub> = 2.34                                    |         | pH <sub>初始</sub> = 7.50                                    |         | pH <sub>初始</sub> = 9.70                                    |         |
|--------|--|---------|--|---------|--|---------|
|        | $C_{\text{Pb(II) 处理后}} / (\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1})$ | 沉淀率 / % | $C_{\text{Pb(II) 处理后}} / (\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1})$ | 沉淀率 / % | $C_{\text{Pb(II) 处理后}} / (\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1})$ | 沉淀率 / % |
| 0.5 h  | 11.14  | 4.87    | 10.78  | 7.94    | 7.19   | 38.60   |
| 2 h    | 9.34   | 20.24   | 7.19   | 38.60   | 4.31   | 63.19   |
| 4.25 h | 8.47   | 27.67   | 3.18   | 72.84   | 2.12   | 81.90   |

从表 1 中可看出, 随着溶液初始 pH 值的升高, Pb(II) 沉淀率明显增加, 即高的初始 pH 值有利于 Pb(II) 沉淀。初始条件相同时, 反应时间延长, 沉淀率也随之上升。

#### 3.2 试样用量的影响

实验条件: 初始 Pb(II) 浓度 19.43  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , 体积 50 ml, 初始 pH = 11.00, 试样粒径 120~140 目, 投样量分别为 1 g, 2 g, 4 g, 6 g, 8 g。实验结果见表 2 和图 2。

表 2 投样量与 Pb(II) 沉淀率的关系

Table 2 Relationship between quantity of the sample and percentage of Pb(II) precipitation

| 投样量 / g | 反应 1h             |  |         | 反应 2h             |  |         |
|---------|-------------------|--|---------|-------------------|--|---------|
|         | pH <sub>处理后</sub> | $C_{\text{Pb(II) 处理后}} / (\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1})$ | 沉淀率 / % | pH <sub>处理后</sub> | $C_{\text{Pb(II) 处理后}} / (\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1})$ | 沉淀率 / % |
| 1       | 10.72             | 9.22   | 52.55   | 9.74              | 6.25   | 67.83   |
| 2       | 10.68             | 2.85   | 85.33   | 9.43              | 1.48   | 92.38   |
| 4       | 10.08             | 0.65   | 96.65   | 8.98              | 0.433  | 97.80   |
| 6       | 9.86              | 0.421  | 97.83   | 8.80              | 0.048  | 99.75   |
| 8       | 7.28              | 0.121  | 99.38   | 6.82              | 0.048  | 99.75   |

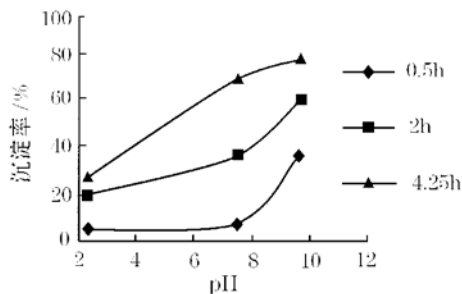


图 1 介质 pH 值与 Pb(II) 沉淀率的关系

Fig. 1 Relationship between pH and percentage of Pb(II) precipitation

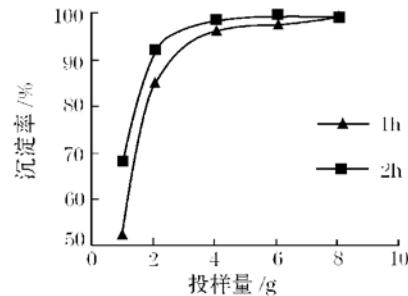


图 2 投样量与 Pb(II) 沉淀率的关系

Fig. 2 Relationship between quantity of the sample and percentage of Pb(II) precipitation

很明显,随着投样量的增加,Pb(II)沉淀率大幅度增加,溶液 pH 值呈下降趋势;在此实验条件下,适中的投样量接近 4 g。

### 3.3 试样粒径的影响

实验条件:初始 Pb(II) 浓度  $19.43 \mu\text{g}/\text{ml}$ , 体积 50 ml, 初始 pH= 11.17, 投样量 4 g, 粒径分别为 100~ 120 目、120~ 140 目、140~ 160 目、160~ 180 目、180~ 200 目。实验结果见表 3 和图 3。

由表中数据可知,随粒径减小,Pb(II)沉淀率增加。考虑实验过程中的固液分离,选用 100~ 120 目或 120~ 140 目试样为宜。

表 3 试样粒径与 Pb(II) 沉淀率的关系

Table 3 Relationship between grain size of the sample and percentage of Pb(II) precipitation

| 粒径/目     | 反应 0.7h   |       | 反应 2h   |       |
|----------|---|-------|---|-------|
|          | $C_{\text{Pb(II)}} \text{处理后} / (\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1})$ | 沉淀率/% | $C_{\text{Pb(II)}} \text{处理后} / (\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1})$ | 沉淀率/% |
| 100~ 120 | 3.38  | 82.60 | 1.45  | 92.54 |
| 120~ 140 | 2.10  | 89.19 | 0.482   | 97.52 |
| 140~ 160 | 1.45  | 92.54 | 0.371   | 98.09 |
| 160~ 180 | 1.43  | 92.64 | 0.243   | 98.75 |
| 180~ 200 | 1.40  | 92.79 | 0.201   | 98.97 |

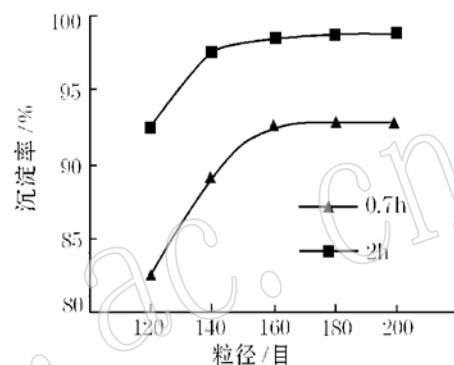


图 3 试样粒径与 Pb(II) 沉淀率的关系

Fig. 3 Relationship between grain size of the sample and percentage of Pb(II) precipitation

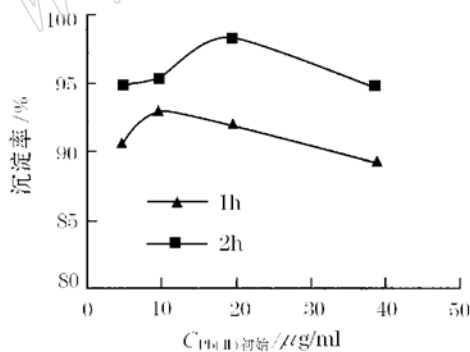


图 4 初始 Pb(II) 浓度对沉淀率的影响

Fig. 4 Relationship between initial concentration of Pb(II) and percentage of Pb(II) precipitation

### 3.4 初始浓度的影响

实验条件:试样粒径 100~ 120 目,投样量 4 g; 溶液体积 50 ml, 初始 pH= 11.17, 初始 Pb(II) 浓度分别为: 4.86、9.72、19.43、38.8  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。实验结果见表 4 和图 4。

实验结果表明,在相同条件下,随初始 Pb(II) 浓度增加,其沉淀率也增加;但初始 Pb(II) 浓度超过一定限度时,随初始 Pb(II) 浓度增加,其沉淀率反而降低。

### 3.5 溶液体积的影响

实验条件:试样粒径 120~ 140 目,投样量 4 g; 初始 Pb(II) 浓度  $19.43 \mu\text{g}/\text{ml}$ , 初始 pH 值 11.00; 体积依次为: 50 ml、80 ml、120 ml、150 ml。实验结果见表 5。

表 4 初始 Pb(II) 浓度对沉淀率的影响

Table 4 Relationship between initial concentration of Pb(II) and percentage of Pb(II) precipitation

| $C_{\text{Pb(II)}}^{\text{初始}} / (\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ | 反应 1h             |   |       | 反应 2h             |   |       |
|--|-------------------|---|-------|-------------------|---|-------|
|  | pH <sub>处理后</sub> | $C_{\text{Pb(II)}}^{\text{处理后}} / (\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ | 沉淀率/% | pH <sub>处理后</sub> | $C_{\text{Pb(II)}}^{\text{处理后}} / (\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ | 沉淀率/% |
| 4.86   | 10.91             | 0.464   | 90.45 | 10.82             | 0.250   | 94.86 |
| 9.72   | 10.98             | 0.696   | 92.84 | 10.94             | 0.464   | 95.23 |
| 19.43  | 11.04             | 1.57  | 91.92 | 11.01             | 0.338   | 98.26 |
| 38.85  | 10.94             | 4.17  | 89.27 | 10.81             | 2.09  | 94.62 |

表 5 溶液体积对 Pb(II) 沉淀率的影响

Table 5 Relationship between volume of Pb(II) solution and percentage of Pb(II) precipitation

| 体积/ml | 反应 1h             |   |       | 反应 2h             |   |       |
|-------|-------------------|---|-------|-------------------|---|-------|
|       | pH <sub>处理后</sub> | $C_{\text{Pb(II)}}^{\text{处理后}} / (\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ | 沉淀率/% | pH <sub>处理后</sub> | $C_{\text{Pb(II)}}^{\text{处理后}} / (\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ | 沉淀率/% |
| 50    | 10.08             | 0.650   | 96.65 | 8.98              | 0.433   | 97.77 |
| 80    | 10.53             | 0.867   | 95.54 | 10.27             | 0.650   | 96.65 |
| 120   | 10.68             | 1.30  | 93.31 | 10.53             | 1.08  | 94.44 |
| 150   | 10.77             | 1.73  | 91.10 | 10.72             | 1.30  | 93.31 |

由表 5 数据可知, 含 Pb(II) 溶液体积与 Pb(II) 沉淀率成反比。

### 3.6 正交实验

为获得一定实验条件下各反应因素对含 Pb(II) 溶液处理效果影响力的大小及最优实验水平, 选定正交实验方法进行测试。实验条件: 试样粒径 120~140 目, 反应时间为 3 小时, 其它实验条件及测试结果见表 6 和表 7。

表 6 正交实验设计

Table 6 Cross over experiment design

| 实验因素   | 各因素水平                            |      |       |
|--|----------------------------------|------|-------|
|  | 1                                | 2    | 3     |
| 投样量/g  | 1                                | 2    | 3     |
| pH 初始值   | 11.50                            | 9.44 | 10.68 |
| $C_{\text{Pb(II)}}^{\text{初始}} / (\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ | 5                                | 20   | 10    |
| V/ml   | 150                              | 100  | 50    |
| 正交表  | L <sub>9</sub> (3 <sup>4</sup> ) |      |       |

表 7 正交表

Table 7 Cross over experiment table

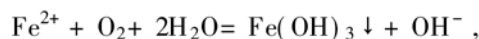
| 实验号    | 投样量/g | pH 初始值 | 初始 Pb(II) / ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) | 体积/ml | 沉淀率/% |
|--------|-------|--------|--|-------|-------|
| 1      | 1     | 11.50  | 5  | 150   | 62.4  |
| 2      | 1     | 9.44   | 20   | 100   | 61.0  |
| 3      | 1     | 10.68  | 10   | 50    | 87.5  |
| 4      | 2     | 11.50  | 20   | 50    | 98.4  |
| 5      | 2     | 9.44   | 10   | 150   | 50.0  |
| 6      | 2     | 10.68  | 5  | 100   | 87.5  |
| 7      | 3     | 11.50  | 10   | 100   | 96.9  |
| 8      | 3     | 9.44   | 5  | 50    | 68.8  |
| 9      | 3     | 10.68  | 20   | 150   | 65.6  |
| K(1,J) | 70.3  | 85.9   | 72.9   | 59.33 |       |
| K(2,J) | 78.63 | 59.93  | 75.0   | 81.8  |       |
| K(3,J) | 77.1  | 80.2   | 78.13  | 84.9  |       |
| S(J)   | 8.33  | 25.97  | 5.23   | 25.57 |       |

由表6和表7可得出,在规定的实验条件下,各因素的影响力大小依次为:pH值>体积>样重>浓度。在表6和表7设定的条件下,最优实验水平为:投样量2g,pH初始值11.50,初始Pb(II)浓度20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ,溶液体积50ml。

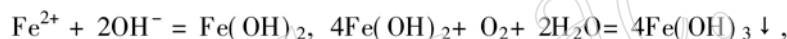
## 4 实验结论

(1)天然铁的硫化物能有效地处理含Pb(II)废水。试样粒径、用量与溶液体积及浓度、初始酸碱度均影响Pb(II)的沉淀率,且在碱性条件下,处理效果最佳。

(2)在处理实验进行过程中,酸性条件下,pH值不断升高,而碱性条件时,pH值却不断下降。这是由于酸性条件下, $\text{H}^+$ 与试样溶解出的 $\text{S}^{2-}$ 结合形成 $\text{HS}^-$ 或 $\text{H}_2\text{S}$ ,降低了溶液中 $\text{S}^{2-}$ 的浓度,相对使溶液中 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度加大,并与溶解氧作用,被氧化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,即:



此时由于反应产生了 $\text{OH}^-$ ,使溶液酸度发生改变,pH值上升。但在碱性条件下,溶液中 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{OH}^-$ 结合,形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,再经氧化形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,即:



随反应进行, $\text{Fe}^{2+}$ 浓度下降,导致大量 $\text{S}^{2-}$ 的溶解释放,故有利于形成PbS沉淀;同时 $\text{OH}^-$ 被消耗,造成溶液pH值降低。pH值的这一变化特性,可有利于处理后排放水的水质改善,能节省部分用来中和酸度的酸用量。

(3)pH值变化直接控制处理过程中主反应的进程快慢,所以,pH值对反应的影响较大;在较小体积的溶液中,各种离子接触机会增大,有利于反应的进行;较大的初始浓度能直接增加PbS沉淀的形成速度,但过高的初始浓度会超过溶出的 $\text{S}^{2-}$ 结合 $\text{Pb}^{2+}$ 的能力,从而使反应速率降低;试样粒径及用量,与溶出的 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{S}^{2-}$ 的数量有关,粒径越小,用量越多,溶出的 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{S}^{2-}$ 的数量就越多,从而加快反应进程。

## 参 考 文 献

- 1 Frossberg K S E, Jonsson H. Adsorption of Heavy Metal Ions on Pyrrhotite. *J. Metallurgy*, 1981, 10: 225~ 230.
- 2 Jean G, Bancroft G M. Heavy metal adsorption by sulphide mineral surfaces. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 1986, 50: 1455~ 1463.
- 3 傅贤书,李东亮等.天然磁黄铁矿在重金属废水处理中的应用. *环境化学*, 1991, 10(5): 63~ 69.
- 4 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~ 186.
- 5 鲁安怀.废水的矿物学处理. *地学前缘*, 1996, 3(1): 98.
- 6 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 Application of Natural Iron-bearing Sulfide to the Treatment of Pb( II) Wastewater

Chen Jie, Lu Anhuai, Yao Zhijian

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

**Key words:** natural iron-bearing sulfide; treatment of Pb( II) wastewater

### Abstract

This paper describes a method for treating Pb( II) wastewater by natural iron-bearing sulfides. The process of the experiment is as follows: the natural mineral sample is obtained through selection, followed by determination, smashing, washing, drying, screening, magnetic separation and identification according to its X-ray diffraction property; then the Pb( II) wastewater is prepared by solving solid  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in the distilled water, and the pH of the solution is changed by 1%  $\text{HNO}_3$  and 5%  $\text{NaOH}$  solution; at last the sample is put into the Pb( II) solution to make them react with each other. The experimental results show that the increase of the quantity of the sample, the decrease of the grain size of the sample, the raising of the initial pH and Pb( II) concentrations and the reduction of the volume of the Pb( II) solution are beneficial to the decrease of Pb( II) ion amount that dissolves in the solution. On the basis of the initial Pb( II) ion concentration value ( $c$ ), an equation for the quantity of the sample ( $m$ ) has been obtained, viz.,  $\text{pH} = 11.00$ ,  $m = 0.2006c + 0.4244$ ,  $m: \text{g}$ ,  $c: \mu\text{g}/\text{ml}$ . Some reaction mechanisms on treating Pb( II) by the natural iron-bearing sulfide have also been dealt with in detail in this paper.