

文章编号: 1000-6524(2001)04-0549-06

## 天然磁铁矿处理含 Hg(II) 废水实验研究

赵 谨<sup>1</sup>, 鲁安怀<sup>2</sup>, 姜 浩<sup>1</sup>, 陈 洁<sup>1</sup>, 郑德圣<sup>1</sup>, 侯华丹<sup>3</sup>

(1. 中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京大学 地质学系, 北京 100871;

3. 海洋石油钻井工程公司, 上海 200137)

**摘 要:** 利用重金属离子可在水合金属氧化物和氢氧化物矿物表面产生吸附作用的原理, 进行了天然磁铁矿处理含 Hg(II) 废水的实验研究, 结果表明: 当温度为 25℃、吸附平衡时间为 60 分钟、试样用量为 20 g/L、试样粒径为 200 目以下、pH 值为 6.40、离子强度为零时, Hg(II) 初始浓度为 1.12 mg/L 的溶液的吸附率可达 98%, 使废水中 Hg(II) 的浓度达到国家排放标准。pH 值、离子强度、粒径、试样用量、废水浓度、温度、时间均对 Hg(II) 的吸附率有一定的影响, 其中 pH 值的影响最大。Hg(II) 在天然磁铁矿上的吸附等温曲线不同于 Langmuir 和 Freundlich 等温曲线, 而是表现为台阶型, 符合分级离子/配位子交换等温曲线。

**关键词:** 天然磁铁矿; 含 Hg(II) 废水; 重金属污染治理

**中图分类号:** P578.4<sup>+</sup> 6; X703.1 **文献标识码:** A

工业废水中的汞主要来源于冶金、仪表及电气行业。由于不易被生物降解, 当汞被排放到环境中可造成土壤与水体污染。因此, 去除或降低废水中的汞离子成为重金属污染治理领域中一项重要任务。

去除废水中重金属离子的方法较多, 如化学沉淀、络合、萃取、离子交换等。与这些方法相比, 化学吸附法具有许多优点, 它可以有选择性并十分有效地去除废水中低浓度重金属离子。天然矿物是自然界中广泛存在并且容易得到的物质, 利用矿物去除废水中重金属离子具有重要发展前景, 近些年来业已大量开展了这方面的研究, 其中许多实验及理论研究已经表明铁锰氧化物及氢氧化物矿物具有良好的吸附水体中重金属污染物的性能<sup>1,2</sup>。本文重点研究利用天然磁铁矿吸附去除废水中 Hg(II)。

### 1 实验方法

实验用天然磁铁矿取自福建某铁矿山, 经 X 射线衍射分析其主要成分为磁铁矿。所用含 Hg(II) 废水用 HgCl<sub>2</sub> 和去离子水配制而成, 试剂均为分析纯。

实验仪器主要有 AFS-1201 型双道原子荧光光度计、pHs-2C 型数字式酸度计、80-2B 型台式离心机、HZS-H 型水浴恒温振荡器和 AB204-N 型电子分析天平。实验中所用的玻璃仪器均在稀硝酸溶液中浸泡数天后洗净烘干备用。

在 100 mL 锥形瓶中加入一定用量和粒径的磁铁矿, 再加入一定体积和浓度的含 Hg(II) 废水, 其中等温吸附实验中磁铁矿粒径为 200 目、用量为 0.05 g、废水体积为 50.0 mL, 然后放入振荡器中在一定温度、150 r/min 的条件下振荡一定的时间, 取出后离心分离, 取上层清液, 用原子荧光光度计测定 Hg(II) 浓度。吸附率为初始浓度减去吸附后的浓度差与初始浓度的比值。废水的 pH 值由盐酸和 NaOH 溶液调节。

收稿日期: 2001-06-07; 修订日期: 2001-08-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49972017)

作者简介: 赵 谨(1973-), 女, 环境分析化学研究方向硕士研究生。

## 2 结果及讨论

### 2.1 吸附平衡时间的确定

实验条件: 温度 25 ℃, Hg(II) 初始浓度 1.26 mg/L, 体积 25.0 mL, pH 值为 6.40, 试样用量为 0.5 g, 粒径小于 200 目。实验结果如表 1 所示。当吸附时间为 30 分钟时, 吸附率已达 97% 以上, 且变化不大, 基本达到饱和, 所以在以下的实验中吸附时间均选定为 60 分钟, 确保吸附达到平衡。

表 1 吸附时间与吸附率的关系

Table 1 Relationship between adsorption time and disposal rate

t/min	5	10	15	20	25	30	40	50	60	80	100	120
$C_{\text{平衡}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.0820	0.0794	0.0718	0.0621	0.0356	0.0326	0.0330	0.0327	0.0283	0.0216	0.0186	0.0178
吸附率/%	93.48	93.69	94.30	95.07	97.17	97.41	97.38	97.40	97.75	98.29	98.52	98.59

### 2.2 反应温度的影响

实验条件: Hg(II) 初始浓度 1.00 mg/L, 体积 25.0 mL, pH 值为 6.40, 试样用量为 0.5 g, 粒径小于 200 目, 实验结果见表 2。显然温度对吸附效果几乎没有影响, 在选定的温度范围内吸附率变化不大, 故实验温度均定为 25 ℃。

表 2 反应温度与吸附率的关系

Table 2 Relationship between reaction temperature and disposal rate

t/℃	25	35	45	55	65
$C_{\text{平衡}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.0131	0.0135	0.0123	0.0133	0.0150
吸附率/%	98.69	98.65	98.77	98.67	98.50

### 2.3 介质 pH 值的影响

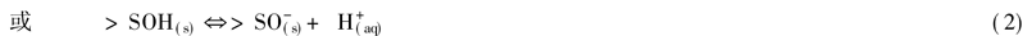
实验条件: Hg(II) 初始浓度为 1.12 mg/L, 体积 25.0 mL, 试样粒径小于 200 目, 用量为 0.5 g。实验结果见表 3。从中可看出, 吸附率随着 pH 值的增大而增加, 当 pH 值增加到 5.50 以上时, 即在中性和碱性条件下, 吸附率增加到 93% 以上且变化不大。

表 3 介质 pH 值与吸附率的关系

Table 3 Relationship between pH and disposal rate

pH 值	2.01	3.92	5.50	6.40	9.42	10.19	11.99
$C_{\text{平衡}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.5741	0.2861	0.0696	0.0216	0.0201	0.0606	0.0411
吸附率/%	48.62	74.40	93.77	98.06	98.20	94.57	96.32

金属氧化物和氢氧化物矿物在水中不论是晶体或无定形状态都在表面上结合配位水, 构成水合金属氧化物和氢氧化物, 即矿物界面上有大量的 —OH 基团, 这些 —OH 基团或单独存在或相互缔合, 使矿物的界面成为羟基化界面。在不同的介质条件下, 界面羟基可以得到一个质子或者失去一个质子, 即:



因此, 界面羟基是一个两性基团。水中的金属阳离子、阴离子配体或弱酸根能与金属氧化物和氢氧化物矿物发生表面络合配位反应, 即所谓的专性吸附(化学吸附):



其中 S 代表矿物中的金属原子,  $\text{M}^{z+}$  代表溶液中的金属离子,  $\text{L}^{z-}$  代表溶液中的阴离子配体或弱酸根。除此之外, 由于矿物表面电荷和表面电势的存在致使矿物表面具有静电作用, 也能吸附水中的一些离子<sup>[3,4]</sup>。

由式(3)可知, 吸附阳离子的反应会交换出  $\text{H}^+$ , 反应后溶液的 pH 值下降也证实了这一点。在酸性条件下,  $\text{H}^+$  的浓度较高, 根据反应平衡原理,  $\text{Hg}^{2+}$  和磁铁矿表面的吸附反应向反应物方向进行; 又由于式(1)反应的存在,  $\text{H}^+$  会和  $\text{Hg}^{2+}$  产生竞争吸附, 争夺磁铁矿的表面吸附位。这两方面作用的结果必然导致酸性条件下的吸附率不高。

而在中性和碱性条件下,  $\text{OH}^-$  浓度较高, 可同  $\text{Hg}^{2+}$  与表面  $> \text{FeOH}$  基团反应交换出的  $\text{H}^+$  反应生成  $\text{H}_2\text{O}$ , 即  $> \text{FeOH}_{(s)} + \text{OH}_{(aq)}^- + \text{Hg}_{(aq)}^{2+} \rightleftharpoons > \text{FeOHg}_{(s)}^+ + \text{H}_2\text{O}$ , 显然能促进吸附作用的发生。此外, 由于  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  沉淀的溶度积常数  $K_{sp} = 3.0 \times 10^{-26}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  络合物的累积稳定常数为  $\lg\beta = 21.7^{[5]}$ , 故有  $\text{OH}^-$  离子与  $\text{Hg}^{2+}$  离子反应产生沉淀或络合离子作用。几方面原因均可导致碱性条件下吸附率较高。

### 2.4 试样用量的影响

实验条件:  $\text{Hg}(\text{ II})$  初始浓度为 1.86 mg/L, 体积 25.0 mL, pH 值为 6.40, 试样粒径小于 200 目。实验结果(表 4)表明吸附率均较高, 且试样用量对吸附率的影响不大, 这可能由于现有样品用量过量。

表 4 试样用量与吸附量的关系

Table 4 Relationship between quantity of the sample and disposal capacity

用量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0
$C_{\text{平衡}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.0890	0.0491	0.0432	0.0495	0.0359	0.0402
吸附率/%	95.22	97.36	97.68	97.34	98.07	97.84

### 2.5 试样粒径的影响

实验条件:  $\text{Hg}(\text{ II})$  初始浓度为 1.86 mg/L, 体积 25.0 mL, pH 值为 6.40, 试样用量为 0.5 g。由实验结果(表 5)可以看出随着试样粒径的减小, 吸附率略有增大。这是因为试样粒径减小, 比表面积增大, 提供的吸附位越多, 所以吸附率上升。

表 5 试样粒径与吸附率的关系

Table 5 Relationship between grain size of the sample and disposal rate

粒径/目	80 以上	80~ 120	120~ 160	160~ 200	200 以下
$C_{\text{平衡}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.1709	0.1462	0.0802	0.0235	0.0199
吸附率/%	90.82	92.15	95.69	98.74	98.93

### 2.6 废水浓度的影响

实验条件: 含  $\text{Hg}(\text{ II})$  溶液体积 25.0 mL, pH 值为 6.40, 试样粒径小于 200 目, 用量为 0.5 g。实验结果见表 6。随着  $\text{Hg}(\text{ II})$  的初始浓度的升高, 吸附率上升, 当上升到一定的浓度时吸附率几乎不再变化。

表 6 废水浓度与吸附率的关系

Table 6 Relationship between  $\text{Hg}(\text{ II})$  concentration and disposal rate

$\text{Hg}(\text{ II})/\text{mg}\cdot\text{L}$	0.048	0.100	0.200	0.400	0.800	1.000	1.600	2.000	2.400	3.200	4.000
$C_{\text{平衡}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.0216	0.0201	0.0199	0.0223	0.0319	0.0243	0.0641	0.1063	0.1264	0.2396	0.2590
吸附率/%	55.05	79.88	90.04	94.43	96.01	97.57	95.99	94.68	94.73	92.51	93.52

## 2.7 离子强度的影响

实验条件: Hg(II) 初始浓度为 1.12 mg/L, 体积 25.0 mL, pH 值为 6.40, 试样粒径小于 200 目, 用量为 0.5 g, 离子强度由 NaCl 溶液配制。由实验结果(表 7) 可以看出 NaCl 离子强度对吸附率的影响较大。当  $C_{\text{NaCl}} = 0.2 \text{ mol/L}$  时, 吸附率降低一半, 因为此时的  $C_{\text{Cl}^-} > 0.2 \text{ mol/L}$ , 即  $\lg C_{\text{Cl}^-} > -0.7$ , 由汞(II) 一氯络合物分布曲线图(图略) 可知溶液中 Hg(II) 大部分以  $\text{HgCl}_2^{2-}$  络离子的形态存在<sup>[5]</sup>, 络合效应导致元素存在形式发生变化。当然  $\text{Na}^+$  离子与  $\text{Hg}^{2+}$  离子产生竞争吸附而争夺磁铁矿表面的吸附位, 离子强度致使磁铁矿表面电荷、表面电势和  $\text{Hg}^{2+}$  的活度等发生变化, 也能影响到试样对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附效果。

表 7 离子强度与吸附率的关系

Table 7 Relationship between ionic strength and disposal rate

NaCl/mol·L	0	0.20	0.68	1.02	1.36	1.70	2.04
$C_{\text{平衡}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.0214	0.6072	0.7027	0.7547	0.7521	0.7384	0.7192
吸附率/%	98.08	45.67	37.12	32.46	32.70	33.93	35.64

## 2.8 正交实验

为了考察各因素对吸附效果的影响, 设计了一组正交实验。各因素的水平选取均由小到大, 离子强度由 NaCl 溶液配制。实验因素的选取及结果如表 8 所示。从中可以看出, pH 值的影响最大, 大大的超过了其他因素, 试样用量、粒径和离子强度的影响力差别不大, 这些都与前面的实验结果基本一致。各因素的影响力大小依次为: 介质 pH 值 > 试样用量 > 离子强度 > 试样粒径 > Hg(II) 初始浓度。

## 2.9 等温吸附实验

为了进一步探讨 Hg(II) 离子在磁铁矿上的吸附行为, 在较大浓度范围内进行等温吸附实验, 结果见图 1。该等温线由两条首尾相连的“S 型”曲线组成, 这与典型的 Langmuir 和 Freundlich 等温线有较大的不同。中间出现饱和吸附“平台”, 这种“台阶”式曲线明显符合界面分级离子/配位子交换理论<sup>[6-12]</sup>。Chang 等在研究海水中锌、镉、磷酸根等离子的吸附实验中发现, 吸附等温曲线呈现“台阶”式, 并认为是由于分级离子/配位子交换反应造成的<sup>[4]</sup>。本实验是在淡水条件下利用天然磁铁矿对含 Hg(II) 废水的处理, 发现其吸附等温曲线也为“台阶”式, 这表明 Hg(II) 在磁铁矿上的吸附行为类似于分级离子/配位子交换反应, 同时也说明水介质中的离子强度只能影响吸附量的大小, 不影响吸附行为的机理。

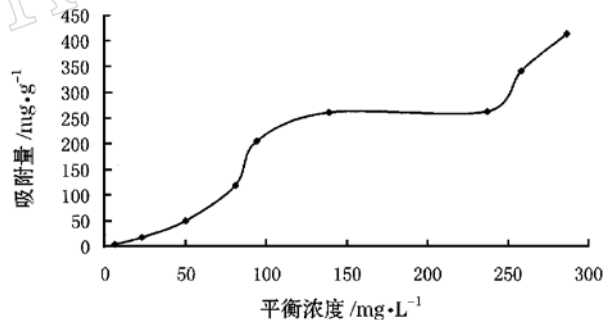


图 1 Hg(II) 在磁铁矿上的等温吸附曲线

Fig. 1 Isotherm adsorption curve of Hg(II) on magnetite

## 3 结论

(1) 当温度为 25 °C, 吸附平衡时间为 60 分钟, 试样用量为 20 g/L, pH 值为 6.40, 离子强度为零时, 初始浓度为 1.12 mg/L 的 Hg(II) 在天然磁铁矿上的吸附率可以达到 98%, 使废水中的 Hg(II) 浓度达到国家的排放标准。

(2) 介质 pH 值和离子强度、试样粒径和用量、废水浓度、实验温度及反应时间均对 Hg(II) 的吸附率有一定的影响, 其中 pH 值的影响最大, 而温度、试样粒径、用量和 Hg(II) 的初始浓度对吸附率的影响很小。

表 8 正交实验

Table 8 Cross\_over experiment

编号	pH 值	用量/g·L	粒径/目	Hg( II)/mg·L <sup>-1</sup>	NaCl/mol·L <sup>-1</sup>	吸附率/%
1	2.0	10.0	80 以上	0.05	0.20	92.2
2	2.0	20.0	80~ 120	0.30	0.65	85.3
3	2.0	30.0	120~ 160	0.55	1.10	80.0
4	2.0	40.0	160~ 200	0.80	1.55	91.9
5	2.0	50.0	200 以下	1.00	2.00	91.2
6	4.5	10.0	80~ 120	0.55	1.55	83.4
7	4.5	20.0	120~ 160	0.80	2.00	88.0
8	4.5	30.0	160~ 200	1.00	0.20	89.0
9	4.5	40.0	200 以下	0.05	0.65	88.6
10	4.5	50.0	80 以上	0.30	1.10	80.3
11	6.4	10.0	120~ 160	1.00	0.65	87.0
12	6.4	20.0	160~ 200	0.05	1.10	84.0
13	6.4	30.0	200 以下	0.30	1.55	77.0
14	6.4	40.0	80 以上	0.55	2.00	70.9
15	6.4	50.0	80~ 120	0.80	0.20	80.0
16	9.5	10.0	160~ 200	0.30	2.00	63.3
17	9.5	20.0	200 以下	0.55	0.20	95.1
18	9.5	30.0	80 以上	0.80	0.65	55.0
19	9.5	40.0	80~ 120	1.00	1.10	62.0
20	9.5	50.0	120~ 160	0.05	1.55	64.0
21	12.0	10.0	200 以下	0.80	1.10	95.1
22	12.0	20.0	80 以上	1.00	1.55	100.0
23	12.0	30.0	80~ 120	0.05	2.00	76.0
24	12.0	40.0	120~ 160	0.30	0.20	99.9
25	12.0	50.0	160~ 200	0.55	0.65	100.0
ΣI	440.6	421.0	398.4	404.8	456.2	Σ2079.2
ΣII	429.3	452.4	386.7	405.8	415.9	
ΣIII	398.9	377.0	418.9	429.4	401.4	
ΣIV	339.4	413.3	428.2	410.0	416.3	
ΣV	471.0	415.5	447.0	429.2	389.4	
R	131.6	75.4	60.3	24.6	66.8	

注: ΣI ~ ΣV 为各因素 I ~ V 水平的吸附率之和, R 为极差。

(3) 发现 Hg( II) 在天然磁铁矿上的吸附并不简单地遵守 Langmuir 或 Freundlich 等温式, 而是由两条首尾相连的“S 型”曲线组成, 中间出现饱和吸附“平台”的“台阶”式的等温曲线, 符合分级离子/配位子交换等温曲线, 反映 Hg( II) 在天然磁铁矿上的吸附过程具有多步骤吸附特点。

#### 参考文献:

- [1] 鲁安怀, 卢晓英, 任子平, 等. 天然铁锰氧化物及氢氧化物环境矿物学研究[J]. 地学前缘, 2000, 7(2): 473~ 483.
- [2] 鲁安怀. 环境矿物材料在土壤、水体、大气污染治理中的利用[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(4): 292~ 300.
- [3] 汤鸿霄. 环境水质学的进展——颗粒物与表面络合(上)[J]. 环境科学进展, 1993, 1(1): 25~ 41.
- [4] Vaughan D J, Patrick R A D. Mineral Surface[M]. UK: Chapman & Hall, 1995.
- [5] 武汉大学主编. 分析化学(第三版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [6] 张正斌, 顾宏堪, 刘莲生, 等. 海洋化学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984.

- [7] Chang Chen\_ping, Liu Lien\_sen. A study of the theory of stepwise equilibrium of inorganic ion exchange in seawater[J]. Scientia Sinica, 1974, 152(4): 486~ 503.
- [8] 张正斌, 刘莲生, 郑士淮, 等. 海水中锌在针铁矿、赤铁矿和无定形水合氧化铁上液-固分配的一种新的化学模型[J]. 海洋与湖沼, 1985, 16(3): 207~ 219.
- [9] 刘莲生, 张正斌, 郑士淮, 等. 海水中镉在针铁矿、赤铁矿、无定形水合氧化铁上分配的分级离子交换等温线[J]. 海洋学报, 1984, 6(2): 186~ 196.
- [10] 姬泓巍, 张正斌, 刘莲生, 等. 微量金属与水合氧化物相互作用的介质效应[J]. 青岛海洋大学学报, 1999, 增刊: 129~ 134.
- [11] 张正斌, 姬泓巍, 刘莲生. 界面分级离子/配位子交换-静电交换的复合模型[J]. 中国科学(B辑), 1992, 2: 113~ 121.
- [12] 赵宏宾, 刘莲生, 张正斌. 海水中磷酸盐在固体粒子上阴离子交换作用[J]. 海洋与湖沼, 1997, 28(2): 172~ 178.

### The Disposal of Hg( II) -bearing Wastewater by Natural Magnetite

ZHAO Jin<sup>1</sup>, LU An\_huai<sup>2</sup>, JIANG Hao<sup>1</sup>, CHEN Jie<sup>1</sup>, ZHENG De\_sheng<sup>1</sup> and HOU Hua\_dan<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Department of Geology, Peking University, Beijing 100871, China; 3. Shanghai Offshore Drilling Corporation, Shanghai 200137, China)

**Abstract:** The main influencing factors and isotherm adsorption in the treatment of Hg( II) - bearing wastewater by using natural magnetite were studied on the basis of the theory of adsorbing heavy metal ions on the surface of water- metal oxides and hydroxides. The results show that the disposal can attain 98% when temperature is 25 °C, time is 60min, quantity is 20 g/L, pH is 6.40, grain size is smaller than 200 mesh, ionic strength is zero and Hg( II) concentration is 1.12 mg/L and that such factors as pH, ionic strength, quantity, Hg( II) concentration, grain size, temperature and time exert different degrees of influence on the disposal, of which the influence of pH is the strongest. The research indicates for the first time that the adsorption isotherm of Hg( II) on natural magnetite does not show Langmuir and Freundlich isotherm, but assumes plateau isotherm, which is consistent with the isotherm stepwise ion/ coordination particle exchange.

**Key word:** natural magnetite; Hg( II) -bearing wastewater; disposal of heavy metal pollution