

文章编号: 1000-6524(2003)04-0355-05

天然褐铁矿处理含 Hg(II) 废水的实验研究

陈洁¹, 鲁安怀², 赵谨¹, 侯华丹³

(1. 中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871;
3. 海洋石油钻井工程公司, 上海 200137)

摘要: 利用水合金属氧化物和氢氧化物矿物表面重金属离子发生吸附作用的原理, 进行了天然褐铁矿处理含 Hg(II) 废水的实验。结果表明: 试样用量、粒径、废水浓度、pH 值、离子强度、反应时间、振荡器转速等因素对 Hg(II) 的吸附率有一定的影响, 其中 pH 值的影响最大; Hg(II) 在天然褐铁矿上的吸附等温曲线不同于 Langmuir 和 Freundlich 等温线, 而为台阶型, 符合分级离子/配位子交换等温曲线。

关键词: 褐铁矿; 含 Hg(II) 废水; 吸附实验; 吸附率; 等温曲线

中图分类号: X703.1; P578.4⁺97

文献标识码: A

Disposal of Hg(II)-bearing wastewater by natural limonite

CHEN Jie¹, LU An_huai², ZHAO Jin¹ and HOU Hua_dan³

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

Abstract: The main affecting factors and adsorption isotherms in the application of natural iron-bearing oxides and hydroxides to the treatment of Hg(II) wastewater were studied with the theory of adsorption of heavy metal ions on the surface of water-metal oxides and hydroxides. The results show that such factors as pH, ionic strength, quantity, Hg(II) concentration, grain size, temperature, rotation speed and time exert some influence on adsorption rate, with pH playing the strongest role. In addition, the research indicates for the first time that the adsorption of Hg(II) on natural iron-bearing oxides and hydroxides shows plateau isotherms instead of Langmuir and Freundlich isotherms, in accord with the isotherm of stepwise ion/coordination particle exchange.

Key words: limonite; Hg(II)-bearing wastewater; adsorption experiment; adsorption rate; isotherm

工业废水中的汞主要来源于冶金、仪表及电气工业。汞排到环境中后, 由于不易被生物降解, 通过土壤、水体等的污染, 尤其通过食物链在生物体内富集, 对人体及其他生物可造成严重危害。大量的实验及理论研究表明, 天然铁锰氧化物及氢氧化物矿物具有良好的吸附水中重金属的性能, 国际上对此已展开了广泛的研究, 而国内从事这方面的研究却较少(鲁安怀, 1999; 鲁安怀等, 2000)。本实验利用重金属离子在金属氧化物或氢氧化物矿物表面发生吸附作用的原理处理含 Hg(II) 废水, 探讨了天然褐铁矿对 Hg(II) 的吸附能力与实验条件因素的关系。

1 实验过程

实验所用天然褐铁矿取自福建某铁矿山, 经 X 射线衍射分析其主要成分为褐铁矿, 含 FeO 74.56%, SiO₂ 4.75%, Al₂O₃ 3.47%, TiO₂ 0.27%, Cr₂O₃ 0.17%, CaO 0.07% 等。含 Hg(II) 废水用 HgCl₂ 和去离子水配制, 其酸度由稀 HCl 和 NaOH(分析纯试剂) 溶液调节。

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、JZS_H 型水

收稿日期: 2003-07-31; 修订日期: 2003-09-29

基金项目: 国家重大基础研究前期研究专项资助项目(2001CCA02400); 国家自然科学基金资助项目(49972017)

作者简介: 陈洁(1969-), 女, 硕士, 讲师, 从事分析化学教学和环境矿物学研究, 电话: 82322759, E-mail: chenjie@cugb.edu.cn。

浴恒温振荡器和 AB204_N 型电子分析天平。实验所用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 的具塞三角瓶中,放入一定粒径、用量的褐铁矿,加入一定体积、酸度、浓度的含 Hg(II) 废水,将三角瓶放入振荡器,一定温度、一定转速条件下,反应一定时间后,取出离心分离,取上层清液,用原子荧光光度计测定清液中 Hg(II) 离子浓度,并计算吸附率,即吸附前后 Hg(II) 浓度差与初始浓度的比值。

2 实验结果

2.1 吸附平衡时间的确定

取初始浓度为 1.26 mg/L、pH=6.40 的 25.0 mL 含 Hg(II) 溶液,加入粒径 200 目试样 0.5 g。设定温度 25℃,转速 150 rpm/min。实验结果显示吸附时间 25 min 时,吸附率达 98% 以上,吸附基本达到饱和(表 1)。综合考虑其他实验因

表 1 吸附时间与吸附率的关系

Table 1 Relationship between adsorption time and adsorption rate

t/min	10	20	25	40	60	80	100
$\rho_{\text{平衡}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.036	0.0308	0.0152	0.0147	0.0147	0.0136	0.0134
吸附率/%	97.14	97.55	98.79	98.83	98.83	98.92	98.94

素,吸附时间选定 60 min,确保吸附达平衡。

2.2 转速的影响

取初始浓度 0.85 mg/L、pH=6.40 的 25.0 mL 含 Hg(II) 溶液,加入粒径 200 目试样 0.5 g。实验结果显示,转速对吸附率有一定的影响,转速 100~150 rpm/min,反应平衡浓度相差较大,随转速增加,平衡浓度变化趋于缓慢(表 2)。综合考虑,实验转速设定为 150 rpm/min。

2.3 pH 值的影响

取初始浓度 1.12 mg/L、体积 25.0 mL 的含 Hg(II) 溶液,加入粒径 200 目试样 0.5 g。实验结果(表 3)表明,pH 值对吸附的影响比较大,吸附率随 pH 值的升高而增加,当 pH 值升到 6.40 以上,即在中性和碱性条件下时,吸附率达到 94% 以上且变化不大。

2.4 离子强度的影响

取初始浓度 1.12 mg/L、体积 25.0 mL、pH=6.40 的含 Hg(II) 溶液,加入粒径 200 目试样 0.5 g。不同离子强度溶液由 NaCl 溶液配制。离子强度是溶液中各种离子电荷形成静电场的一种量度,其数值大小影响到溶液中离子存在的实际浓度,一般条件下,浓度越低,离子强度影响较小。从结果(表 4)可以看出,由于 Na^+ 和 Cl^- 加入,使离子强度改变,对矿样吸附 Hg(II) 有较大影响;当 NaCl 浓度由 0 增加到 0.20

表 2 转速与吸附率的关系

Table 2 Relationship between rotation speed and adsorption rate

转速/rpm·min ⁻¹	50	100	150	200	235
$\rho_{\text{平衡}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.0118	0.0116	0.0074	0.0053	0.0037
吸附率/%	96.54	96.58	97.81	98.43	98.92

表 3 介质 pH 值与吸附率的关系

Table 3 Relationship between pH and adsorption rate

pH 值	2.00	3.96	5.65	6.40	7.81	10.69	12.00
$\rho_{\text{平衡}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.8053	0.6874	0.3189	0.0404	0.0239	0.0224	0.0229
吸附率/%	27.94	38.49	71.46	96.39	94.66	94.99	94.88

表 4 离子强度与吸附率的关系

Table 4 Relationship between ionic strength and adsorption rate

c(NaCl)/mol·L ⁻¹	0.00	0.20	0.68	1.02	1.36	1.70	2.04
$\rho_{\text{平衡}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.0368	0.8611	0.7590	0.8223	0.8538	0.8295	0.8924
吸附率/%	96.70	22.94	32.08	26.41	23.60	25.77	20.14

mol·L⁻¹时,吸附率由 96.70% 降至 22.94%,随着 NaCl 浓度的升高吸附率都很低,且变化不大。

2.5 试样用量的影响

取初始浓度为 1.86 mg/L、体积 25.0 mL、pH=6.40 的含 Hg(II) 溶液加入粒径 200 目试样。不同试样用量的实验结果(表 5)表明:在实验设定条件下,试样用量对吸附率的影响

不大。

2.6 试样粒径的影响

取初始浓度 1.86 mg/L、体积 25.0 mL、pH=6.40 的含 Hg(II) 溶液加入试样 0.5 g。不同试样粒径的实验结果见表 6。由表 6 可看出,随粒径减小,吸附率增大。这是因为试样粒径减小,比表面积增大,提供的吸附位增多,吸附率上升。

表 5 试样用量与吸附率的关系

Table 5 Relationship between sample quantity and adsorption rate

试样量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0
$\rho_{\text{平衡}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.038 0	0.033 9	0.037 9	0.042 9	0.036 4	0.045 4
吸附率/%	97.96	98.18	97.97	97.70	98.05	97.56

表 6 试样粒径与吸附率的关系

Table 6 Relationship between sample grain size and adsorption rate

粒径/目	80~ 120	120~ 160	160~ 200	200 以上
$\rho_{\text{平衡}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.059 7	0.042 3	0.027 9	0.026 8
吸附率/%	96.80	97.73	98.50	98.56

2.7 废水浓度的影响

取体积 25.0 mL、 $\text{pH}=6.40$ 、不同浓度的含 Hg(II) 溶液, 加入 200 目试样 0.5 g。实验结果见表 7。由表可知, 随着 Hg

(II) 初始浓度的升高, 吸附率上升, 上升到一定的浓度时吸附率几乎不再变化。这是因为低浓度时溶液中的 Hg(II) 离子减少, 和试样表面的吸附位发生反应的机会就减少, 生成 FeOHg^+ 的可能就比较小, 因此吸附率较低。

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, 离子强度由配制 NaCl 溶液控制, 实验因素的选取及结果如表 8 所示。从表中可以看出, pH 值的影响最大, 大大超过了其他因素, 用量、粒径和离子强度的影响差别不大。各因素的影响大小依次为: pH 值

表 7 废水浓度与吸附率的关系

Table 7 Relationship between Hg(II) concentration and adsorption rate

$\rho_{\text{初始}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.048	0.100	0.400	0.800	1.000	2.000	3.200	4.000
$\rho_{\text{平衡}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.021 9	0.024 0	0.023 4	0.036 1	0.025 4	0.036 8	0.083 0	0.105 3
吸附率/%	54.38	76.00	94.14	95.49	97.46	98.16	97.40	97.37

表 8 正交实验

Table 8 Cross over experiment

编号	pH 值	用量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	粒径/目	$\rho_{\text{平衡}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\rho(\text{NaCl})/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	吸附率/%
1	2.0	10.0	80~ 120	0.05	0.2	74.0
2	2.0	20.0	120~ 160	0.37	0.8	85.4
3	2.0	30.0	160~ 200	0.68	1.4	67.6
4	2.0	40.0	200 以上	1.00	2.0	55.0
5	5.0	10.0	120~ 160	0.68	2.0	60.3
6	5.0	20.0	80~ 120	1.00	1.4	68.0
7	5.0	30.0	200 以上	0.05	0.8	76.0
8	5.0	40.0	160~ 200	0.37	0.2	67.6
9	8.5	10.0	160~ 200	1.00	0.8	76.0
10	8.5	20.0	200 以上	0.68	0.2	64.7
11	8.5	30.0	80~ 120	0.37	2.0	73.0
12	8.5	40.0	120~ 160	0.05	1.4	78.0
13	12.0	10.0	200 以上	0.37	1.4	70.3
14	12.0	20.0	160~ 200	0.05	2.0	86.4
15	12.0	30.0	120~ 160	1.00	0.2	88.0
16	12.0	40.0	80~ 120	0.68	0.8	82.4
Σ I	282.0	280.6	297.4	314.4	294.3	
Σ II	271.9	304.5	311.7	296.3	319.8	Σ I 172.7
Σ III	291.7	304.6	297.6	275.0	283.9	
Σ IV	327.1	283.0	266.0	287.0	274.7	
R	55.2	24.0	45.7	39.4	45.1	

注: Σ I ~ Σ IV 为各因素水平吸附率之和, R 为极差。

> 用量 > 离子强度 > 粒径 > Hg(II) 浓度。

2.9 等温吸附实验

为进一步探讨 Hg(II) 离子在褐铁矿上的吸附行为, 设定较大的 Hg(II) 离子初始浓度 ρ_0 范围, 做等温吸附实验, 结果见图 1。由图可知, 该曲线在低浓度部分呈指数关系, 随着浓度增加, 等温线呈“S 型”变化, 中间出现一个“平台”。这种“台阶式”曲线与分级离子/配位子交换曲线(Chang *et al.*, 1974; 刘莲生等, 1984; 张正斌等, 1984, 1985, 1992; 赵宏宾, 1997; 姬泓巍等, 1999) 有一定相似之处。

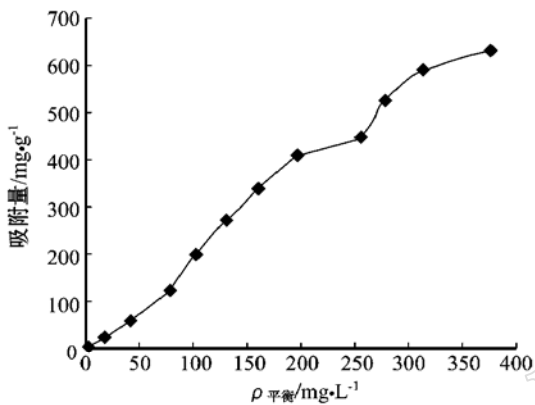


图 1 Hg(II) 在褐铁矿上的等温吸附曲线

Fig. 1 Adsorption isotherm of Hg(II) on limonite

3 机理初探

在水中, 金属氧化物和氢氧化物矿物表面结合有配位水, 构成水合金属氧化物和氢氧化物($\text{>SOH}_{(s)}$), 大量的 $-\text{OH}$ 基团, 或单独存在或相互缔合, 使矿物的界面羟基化。不同介质条件下, 界面羟基可得到质子或者失去质子, 因此界面羟基是两性基团。水中的金属阳离子(M^{z+})、阴离子或弱酸根离子(L^{z-})可以在这种矿物表面进行络合配位, 即专性吸附, 可表示为: $\text{>SOH}_{(s)} + \text{M}^{z+}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{>SOM}^{(z-1)+}_{(s)} + \text{H}^{+}_{(\text{aq})}$, $\text{>SOH}_{(s)} + \text{L}^{z-}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{>SL}^{(z-1)-}_{(s)} + \text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$ 。此外, 矿物表面电荷和表面电势的存在也能吸附一些水中的离子(汤鸿霄, 1993; Vaughan *et al.*, 1995)。由此可知, 天然铁的氧化物可以用来吸附溶液中的有害离子。

从实验结果得知: 在影响天然铁氧化物吸附 Hg^{2+} 的各种因素中, 溶液 pH 值影响较大, 吸附率先随着 pH 值的上升而上升, 当 pH 值大于 6.40 以后, 即中性和碱性条件下, 吸附率变化不大。根据矿物界面羟基络合配位原理及反应平衡原理, 酸性条件下, H^{+} 的浓度很大, 它和 Hg^{2+} 产生竞争吸附, 争夺矿物表面吸附位, 造成吸附率低; 中性和碱性条件下, OH^{-} 浓度较高, OH^{-} 与 >FeOH 基团中的 H^{+} 反应生成 H_2O , 增加了矿物表面吸附位, 促进了吸附 Hg^{2+} 的发生, 即 $\text{>FeOH}_{(s)} + \text{OH}^{-}_{(\text{aq})} + \text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{>FeOH}^{+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$ 。此外还可能存在

OH^{-} 与 Hg^{2+} 反应, 生成沉淀或络合离子(武汉大学, 1995), 使吸附率增高。

从溶液离子强度(改变 NaCl 加入量)影响吸附率实验结果得知: 反应体系中 NaCl 浓度越大, 吸附率下降越快, 原因可能是: ① Na^{+} 与 Hg^{2+} 产生竞争吸附, 争夺褐铁矿表面的吸附位, 导致吸附率下降; ② Cl^{-} 浓度影响 Hg(II) 存在形式, Cl^{-} 浓度较大时, 溶液中的 Hg(II) 大部分以 HgCl_4^{2-} 络离子存在; ③ 外加离子浓度改变, 使褐铁矿的表面电荷、电势发生变化, 同时使褐铁矿表面羟基和 Hg(II) 的活度发生改变, 影响了褐铁矿对 Hg(II) 的吸附。

Chang 等在对海水中锌、镉、磷酸根离子的吸附实验中, 也曾发现吸附等温曲线表现为“台阶”式, 是由分级离子/配位子交换反应造成的(Chang *et al.*, 1974; 刘莲生等, 1984; 张正斌等, 1984, 1985, 1992; 赵宏宾, 1997; 姬泓巍等, 1999)。在本实验中, 褐铁矿表面存在多种羟基, 并且各种羟基分布不均匀, Hg(II) 优先与易于反应的基团发生吸附, 当达到饱和后, 再进行下一步的反应, 因此吸附曲线表现为“台阶”式。此外, 由于褐铁矿本身不是单一矿物(X 射线衍射图显示有少量赤铁矿存在), 在整个吸附过程中表现为多种成分的复合, 因而曲线的“台阶”表现得不明显。但是, 通过重复实验, 发现其变化趋势是相同的, 台阶存在性可以肯定, 证明 Hg(II) 在褐铁矿上的吸附类似于分级离子/配位子交换反应。

4 结论

(1) 含 Hg(II) 废水 pH 值、浓度、离子强度、试样粒径、用量、反应转速、时间这些因素的改变, 对 Hg(II) 的吸附率有一定的影响, 其中 pH 值的影响最大;

(2) 初始 Hg(II) 浓度 1.86 mg/L、体积 25.0 mL、pH = 6.40、离子强度为零、温度 25 °C、转速 150 rpm/min、试样粒径 200 目、用量 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 反应 60 min, Hg(II) 的吸附率可以达到约 98%, 符合国家的排放标准;

(3) Hg(II) 在天然铁的氧化物表面的吸附等温曲线不同于 Langmuir 和 Freundlich 等温线, 而表现为台阶型, 符合分级离子/配位子交换等温曲线。

References

- Chang Chenping and Liu Liensen. 1974. A study of the theory of stepwise equilibrium of inorganic ion exchange in seawater [J]. *Scientific Sinica*, 152(4): 486~ 503.
- Ji Hongwei, Zhang Zhengbin, Liu Liansheng, *et al.* 1999. Medium effect of the interaction between minor metal and oxide_water [J]. *Journal of Ocean University of Qingdao*, supplement: 129~ 134(in Chinese).
- Liu Liansheng, Zhang Zhengbin, Zheng Shihuai, *et al.* 1984. A stepwise ion exchange equal temperature curve of Cd²⁺ allocation on the surface of goethite, lepidocrocite, iron oxyhydroxide minerals in sea

- water [J]. *Journal of Oceanography*, 6(2): 186~ 196(in Chinese).
- Lu Anhuai. 1999. The application of environmental mineral materials to the treatment of contaminated soil, water and air [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18(4): 292~ 300(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai, Lu Xiaoying, Ren Ziping, *et al.* 2000. A study of environmental mineralogy on the nature ferromanganese oxide and hydroxyl [J]. *Earth Science Frontiers*, 7(2): 473~ 483(in Chinese).
- Tang Hongxiao. 1993. Advances in environmental water qualitative science-grain and surface coordinate[J]. *Advances in Environmental Science*, 1(1): 25~ 41(in Chinese).
- University of Wuhan. 1995. *Analytical Chemistry (3)* [M]. Beijing: High Education Press(in Chinese).
- Vaughan D J and Patrick R A D. 1995. *Mineral Surface* [M]. UK: Chapman & Hall, 129~ 174.
- Zhang Zhengbin, Gu Hongkan, Liu Liansheng, *et al.* 1984. *Ocean Chemistry* [M]. Shanghai: Science and Technology Press of Shanghai(in Chinese).
- Zhang Zhengbin, Ji Hongwei and Liu Liansheng. 1992. Interface complexation modeling of stepwise ion/coordinate ion exchange- electricity exchange[J]. *Science of China(B)*, 2: 113~ 121(in Chinese).
- Zhang Zhengbin, Liu Liansheng, Zheng Shihuai, *et al.* 1985. A new chemical model of zincs liquid/solid allocation on the surface of goethite, lepidocrocite, iron oxyhydroxide minerals in seawater [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 16(3): 207~ 219(in Chinese).
- Zhao Hongbin, Liu Liansheng and Zhang Zhengbin. 1997. Anion exchange of phosphate on the surface of solid grain in seawater [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 28(2): 172~ 178(in Chinese).
- 姬泓巍, 张正斌, 刘莲生, 等. 1999. 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, 增刊*: 129~ 134.
- 刘莲生, 张正斌, 郑士淮, 等. 1984. 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*, 6(2): 186~ 196.
- 鲁安怀. 1999. 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*, 18(4): 292~ 300.
- 鲁安怀, 卢晓英, 任子平, 等. 2000. 天然铁锰氧化物及氢氧化物环境矿物学研究[J]. *地学前缘*, 7(2): 473~ 483.
- 汤鸿霄. 1993. 环境水质学的进展——颗粒物与表面络合(上)[J]. *环境科学进展*, 1(1): 25~ 41.
- 武汉大学. 1995. *分析化学(第三版)*[M]. 北京: 高等教育出版社.
- 张正斌, 顾宏堪, 刘莲生, 等. 1984. *海洋化学*[M]. 上海: 上海科学技术出版社.
- 张正斌, 姬泓巍, 刘莲生. 1992. 界面分级离子/配位离子交换-静电交换的复合模型[J]. *中国科学(B辑)*, 2: 113~ 121.
- 张正斌, 刘莲生, 郑士淮, 等. 1985. 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*, 16(3): 207~ 219.
- 赵宏宾, 刘莲生, 张正斌. 1997. 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*, 28(2): 172~ 178.