

重金属捕集剂处理废水的试验研究

徐 颖 张 方

(河海大学环境科学与工程学院 江苏 南京 210098)

摘要 对采用重金属捕集剂处理重金属废水进行了试验研究 , 讨论了 pH 值、捕集剂加入量、反应时间、絮凝剂种类及加入量、多种重金属离子共存对重金属废水处理效果的影响 , 并就捕集产物的稳定性与传统中和沉淀法进行了比较 . 试验结果表明 : 重金属捕集剂对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的去除率均可达 99% 以上 , 处理后的废水达到国家排放标准 , 且处理效果不受 pH 值、共存金属离子的影响 . 捕集剂与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 生成螯合物的稳定性高于中和沉淀法所得产物的稳定性 , 因而减少了捕集产物再次污染环境的风险 .

关键词 重金属废水 ; 重金属捕集剂 ; 废水处理 ; 螯合沉淀

中图分类号 : X703.1 文献标识码 : A 文章编号 : 1000-1980(2005)02-0153-04

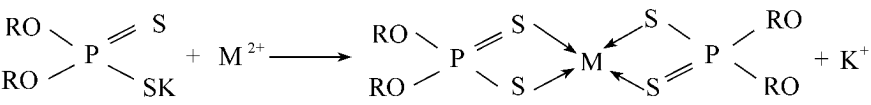
随着重金属废水成分日趋复杂 , 废水排放要求逐渐趋向严格 , 目前我国大都采用传统中和沉淀法处理的重金属废水已不能满足废水排放要求^[1] , 其主要问题为^[2] : (a) 重金属废水一般呈酸性 , 中和沉淀法需将废水 pH 值控制在 10 以上 , 必须中和处理后才可排放 . (b) 当废水中有锌、铅、锡、铝等两性金属共存时 , 随着废水 pH 值的提高 , 两性金属有再溶解倾向 , 需严格控制 pH 值 , 实行分段沉淀 . (c) 某些金属离子会与废水中存在的卤素、氰根、腐殖质等形成非常稳定的络合物 , 很难通过中和沉淀法除去 , 需对废水进行预处理 . (d) 重金属离子在碱性介质中生成的氢氧化物沉淀 , 会随着 pH 值的降低再度溶出 , 造成二次污染 .

鉴于现有重金属污染治理技术存在的问题 , 国际上已开始应用有机重金属捕集剂去除重金属的研究 , 并在日本的重金属废水处理和焚烧飞灰重金属固定方面得到初步应用^[3~5] . 笔者在国内外有关研究的基础上 , 开发了一种新型的重金属捕集剂 , 克服了传统中和沉淀法的不足 , 能直接用于酸性重金属废水的处理 , 具有重金属去除率高、共存金属离子不存在干扰、沉淀物稳定性好等优点 .

1 捕集剂的合成及捕集机理

首先采用五硫化二磷与醇合成二烷基二硫代磷酸酯 , 然后分别用碱金属、碱土金属或铵置换二烷基二硫代磷酸酯中的 H^+ , 生成重金属捕集剂——二烷基二硫代磷酸盐 .

本项研究中涉及的重金属捕集剂主要是二烷基二硫代磷酸的铵盐、钾盐或钠盐 , 活性基团(给电子基团) 中的硫原子电负性小、半径较大 , 易失去电子并极化变形产生负电场 , 能捕捉阳离子并趋向成键 , 生成难溶于水的二烷基二硫代磷酸盐 . 当捕集剂与某一金属离子结合时 , 其结构中的 2 个硫原子与金属离子形成四元环 , 即螯合物 . 反应方程式为



式中 M^{2+} 为 2 价金属离子 , 可以是 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 等 . 捕集剂与重金属离子形成共价型螯合物 , 给电子基团在中心离子周围的空间配布决定于金属离子成键轨道的配布角度 . 捕集剂与价键轨道为 dsp^2 和 d^2p^2 型的金属离子形成平面正方形结构 , 与价键轨道为 sp^3 型的金属离子形成正四面体结构 , 与 d^2sp^3 型金属离子形成八面体结构^[6] . 由于捕集剂与不同价键轨道的金属离子形成了张力较小的空间构型 , 因此捕集剂与金

收稿日期 2004-06-16
基金项目 水利部“948”资助项目(CT200216)
作者简介 徐颖(1957—) , 女 , 上海人 , 副教授 , 主要从事环境化学和环境工程研究 .

属离子反应生成的螯合物具有较高的稳定性.

2 重金属废水处理试验

2.1 处理效果影响试验

配制含 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的废水,取废水试样 50 mL,控制废水 pH 值、反应时间、捕集剂加入量.试样经搅拌后静置,待絮体下沉形成清液后过滤,用原子吸收分光光度计和原子荧光分光光度计测定滤液中重金属离子浓度,观察反应时间、pH 值、捕集剂加入量及共存金属离子对重金属离子去除效果的影响.反应时间为搅拌时间,不包括沉淀分离时间.

因 Cu^{2+} 与捕集剂生成的螯合物颗粒较细,为加快沉降速度,加入了少量絮凝剂,故试验还观察了絮凝剂种类及其加入量对 Cu^{2+} 去除效果的影响.

2.2 捕集产物最大浸出量试验

为考察捕集产物在最不利环境条件下重金属成分的泄漏量,对捕集产物进行最大浸出量试验,并与采用传统中和沉淀法所得产物的最大浸出量进行比较.试验方法参照日本厚生省生活卫生局水道环境部评价重金属处理产物长期稳定性的方法^[7].

3 试验结果及讨论

3.1 pH 值对处理效果的影响

取质量浓度为 100 mg/L 的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 废水,在捕集剂加入量为 1.2 倍化学计量、反应时间为 30 min 的条件下,控制各试样的 pH 值,观察 pH 值对处理效果的影响.由表 1 的实验结果可见,在 pH 值为 2~6 时,捕集剂对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的去除率均在 99% 以上,处理后废水中的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 质量浓度满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》,因此,捕集剂可直接用于酸性废水的处理,弥补了传统中和沉淀法不宜在酸性条件下使用的不足,可节省调节酸碱度的费用.

表 1 pH 值对处理效果的影响

Table 1 Influence of pH value on result of treatment

废水 pH 值	Pb^{2+}		Cd^{2+}		Cu^{2+}		Hg^{2+}	
	质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%	质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%	质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%	质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%
2	0.4	99.6	0.08	99.92	0.04	99.96	0.02	99.98
3	0.3	99.7	0.06	99.94	0.07	99.93	0.04	99.96
4	0.5	99.5	0.07	99.93	0.05	99.95	0.04	99.96
5	0.4	99.6	0.05	99.95	0.04	99.97	0.03	99.97
6	0.4	99.6	0.04	99.96	0.05	99.98	0.02	99.98

3.2 捕集剂加入量对处理效果的影响

取质量浓度为 100 mg/L 的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 废水,在废水 pH 值为 5、反应时间为 30 min 的条件下,控制各试样的捕集剂加入量,观察捕集剂加入量对处理效果的影响.实验结果(表 2)表明,捕集剂对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的去除率随加入量的增加而增加,达到化学计量时,捕集剂对各金属离子的去除率可达 97% 以上,达到化学计量的 1.2 倍时,捕集剂对各金属离子的去除率可达 99% 以上,此时废水中的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 质量浓度均满足 GB 8978—1996 的限定值,故捕集剂加入量以 1.2 倍化学计量为宜.

表 2 捕集剂加入量对处理效果的影响

Table 2 Influence of dosage of chelating agent on result of treatment

捕集剂加入量 (实际/理论)	Pb^{2+}		Cd^{2+}		Cu^{2+}		Hg^{2+}	
	质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/ %	质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/ %	质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/ %	质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/ %
0.7	13.0	87.0	31.2	68.80	28.50	71.50	22.00	78.00
0.9	6.0	94.0	15.4	84.60	10.80	89.20	11.00	89.00
1.0	1.4	98.6	3.0	97.00	1.80	98.20	3.20	97.80
1.1	1.1	98.9	0.08	99.92	0.09	99.91	1.00	99.00
1.2	0.4	99.6	0.06	99.94	0.05	99.95	0.04	99.96

3.3 反应时间对处理效果的影响

取质量浓度为 100 mg/L 的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 废水,在 pH 值为 5、捕集剂加入量为化学计量 1.2 倍 的条件下,控制各试样的反应时间,观察反应时间对重金属处理效果的影响。由实验结果(表 3)可见,反应时间 的长短对处理效果有一定影响。为使处理后的废水满足 GB 8978—1996 的限定值,含 Pb^{2+} 废水,反应时间可控制 在 10 min;含 Cu^{2+} 和含 Cd^{2+} 废水,反应时间可控制在 20 min;含 Hg^{2+} 废水,反应时间宜控制在 30 min。

表 3 反应时间对处理效果的影响

Table 3 Influence of time of reaction on result of treatment

搅拌 时间/ min	Pb^{2+}		Cd^{2+}		Cu^{2+}		Hg^{2+}	
	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%
10	0.4	99.6	0.50	99.50	0.70	99.30	0.60	99.40
20	0.3	99.7	0.08	99.92	0.04	99.96	0.40	99.60
30	0.3	99.7	0.06	99.94	0.04	99.96	0.05	99.95
40	0.3	99.7	0.04	99.96	0.02	99.98	0.04	99.96

3.4 絮凝剂种类及加入量对 Cu^{2+} 去除效果的影响

取质量浓度为 100 mg/L 的含 Cu^{2+} 废水,控制其 pH 值为 5,搅拌试样 20 min 后,加入絮凝剂,以快速 400 r/min 搅拌 30 s,以中速 120 r/min 和慢速 80 r/min 分 别搅拌 5 min 和 10 min,然后静沉 10 min,进行絮凝剂 种类及加入量对含 Cu^{2+} 废水处理效果的影响试验。 由表 4 可见,采用聚合氯化铝或硫酸铝絮凝剂,在加 入量为 150 mg/L 以上时, Cu^{2+} 的去除率均可达 99% 以上。但从实验现象来看,硫酸铝形成的絮凝体比聚合 氯化铝形成的絮凝体大,故沉淀物的分离速度快于聚 合氯化铝形成的絮体。硫酸铝絮凝剂的加入量以 150 mg/L 为宜,继续增加投加量,对 Cu^{2+} 去除效果影响不大。

表 4 絮凝剂种类及加入量对 Cu^{2+} 去除效果的影响

Table 4 Influence of kinds and quantities

of flocculating agents used on removal effect of Cu^{2+}

絮凝剂 加入量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	不同絮凝剂种类对 Cu^{2+} 去除效果			
	聚合氯化铝		硫酸铝	
	质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/ %	质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/ %
50	19.50	80.50	18.80	81.20
100	5.00	95.00	5.50	94.50
150	0.08	99.92	0.10	99.90
200	0.04	99.96	0.07	99.93
250	0.10	99.90	0.09	99.91

3.5 金属离子共存对处理效果的影响

取质量浓度为 100 mg/L 的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 混合废水,调节废水 pH 值为 5,控制捕集剂加入量,搅 拌反应 30 min 后,观察金属离子共存对处理效果的影响。由表 5 可见,当捕集剂加入量(实际/理论)=0.8 时, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 4 个金属离子竞争配位基。因 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 与捕集剂形成螯合物的稳定性相对较强,先 占有配位基,故去除率仍达 99% 以上;而 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 因配位基不足,去除率仅分别为 85.4% 和 82.3%。当捕 集剂加入量(实际/理论)=1.0 以上时,溶液中已有足够的配位基,加之生成的沉淀物对游离金属离子的吸 附作用,4 个金属离子的去除率均可达 99% 以上,处理效果优于金属离子单独存在时的情况。若采用中和沉 淀法处理该重金属混合废水, Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 控制的 pH 值需在 11 以上,此时氢氧化铅会发生溶解而超标, 往往需采用分段沉淀法处理。但用螯合沉淀法则可在同一 pH 值条件下一步处理 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的 含量均满足 GB 8978—1996。

表 5 金属离子共存对处理效果的影响

Table 5 Influence of metal ion coexistence on result of treatment

捕集剂 加入量	Pb^{2+}		Cd^{2+}		Cu^{2+}		Hg^{2+}	
	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%
0.8	0.10	99.90	17.70	82.30	0.10	99.90	15.60	85.40
1.0	0.08	99.92	0.08	99.92	0.04	99.96	0.05	99.95
1.2	0.05	99.95	0.08	99.92	0.04	99.96	0.04	99.96

注:捕集剂加入量为实际值/理论值。

3.6 捕集产物的稳定性试验

取二烷基二硫代磷酸盐及氢氧化钠分别与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 生成的沉淀物,加入蒸馏水,控制试样 的液/固(重量比)为 50,调整各试样的 pH 值为 4 和 7,将试样浸泡 3 h,搅拌 3 h 后过滤,合并 pH 值为 4 和 pH 值为 7 条件下的滤液,测定混合滤液中的金属离子含量。由表 6 可见,二烷基二硫代磷酸盐与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 生成螯合物的最大浸出量均远低于使用氢氧化钠处理所得沉淀产物的最大浸出量,其中氢氧化

铜和氢氧化铅的最大浸出量分别为二烷基二硫代磷酸盐与 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 生成螯合物最大浸出量的 982 倍和 54 倍,因此二烷基二硫代磷酸盐捕集产物采用填埋方式处置时,污染组分向环境的泄漏量比使用氢氧化物沉淀法所得产物低得多,减少了捕集产物再次污染环境的风险.二烷基二硫代磷酸盐与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 生成螯合物的稳定性次序为: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.因二烷基二硫代磷酸盐与金属离子生成螯合物的稳定性随金属碱性的增加而减小,故弱碱性的 Cu^{2+} 生成的螯合物最稳定,相比之下,碱性最强的 Cd^{2+} 生成的螯合物最不稳定.

4 结 论

- a. 二烷基二硫代磷酸盐捕集剂在酸性条件下对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的去除率均可达 99% 以上,处理效果不受 pH 值、多种重金属离子共存的影响,处理后废水中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的质量浓度满足 GB 8978—1996 的限定值,弥补了中和沉淀法必须在高碱度条件下使用的不足,可节省调节酸碱度的费用.
- b. 二烷基二硫代磷酸盐捕集剂的最佳投加量为化学计量的 1.2 倍,最佳反应时间为: Pb^{2+} 10 min; Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 20 min; Hg^{2+} 30 min.对于含 Cu^{2+} 废水,可加入硫酸铝絮凝剂加快螯合沉淀物的分离速度,最佳投加量为 150 mg/L.
- c. 二烷基二硫代磷酸盐与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 生成螯合物的最大浸出量均远低于中和沉淀法所得产物的最大浸出量,因此二烷基二硫代磷酸盐捕集产物采用填埋方式处置时,污染组分向环境的泄漏量比使用传统中和沉淀法所得产物低得多,因而减少了捕集产物再次污染环境的风险.
- d. 二烷基二硫代磷酸盐螯合沉淀法是对重金属离子进行化学处理的一种新方法,优于传统的化学处理法,具有一定的推广应用前景.

参考文献:

[1] 相波,刘亚菲,李义久,等. DTC 类重金属捕集剂研究的进展[J]. 电镀与环保, 2003, 23(6): 1—4.
[2] 黄建国,张永详,吕斯濠,等. 重金属废水处理金属综述[J]. 世界地质, 1999, 18(4): 83—86.
[3] KASAHATA I. Agents for preventing the leachate of heavy metals from incinerator ashes or polluted soils in landfills[P]. 日本专利: 08332475, 1996.
[4] GOHEI. Heavy metal mobilization agents heaving good metal-chelating properties[P]. 日本专利: 10076240, 1998.
[5] MATSUDA. Fixation of metals in wastes to prevent their elution[P]. 日本专利: D9075897, 1997.
[6] 刘邦瑞. 螯合浮选剂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982. 19—22.
[7] 蒋建国,王伟,李国鼎,等. 重金属螯合剂处理焚烧飞灰的稳定化技术研究[J]. 环境科学, 1999, 20(3): 13—17.

Experimental study of wastewater treatment with heavy metal chelating agents

XU Ying, ZHANG Fang

(College of Environmental Science and Engineering, Hohai Univ., Nanjing 210098, China)

Abstract In the experimental study, the influences of pH value, dosage of heavy metal chelating agent, time of reaction, kinds and amounts of flocculating agents added, and coexistence of multiple metal ions on the effect of wastewater treatment were discussed. The present method was compared with the conventional neutralization settlement method from the angle of the stability of chelation products. The results show that the removal ratios of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , and Hg^{2+} by the heavy metal chelating agent can reach 99% or above, that the wastewater after treatment can reach the national standard for wastewater discharge, and that the result of wastewater treatment is not related to pH value and the coexistence of metal ions. Besides, the stability of chelation products of the heavy metal chelating agent is higher than that of the conventional neutralization settlement method. Therefore, the present method reduces the risk of the secondary pollution in water environment.

Key words heavy metal wastewater; heavy metal chelating agent; wastewater treatment; chelation precipitation

表 6 捕集产物的稳定性比较
Table 6 Comparison of stability of chelation products

捕集剂种类	重金属的泄漏量/(mg·kg ⁻¹)			
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺
二烷基二硫代磷酸盐	912	1 430	26	1 025
氢氧化钠	48 967	36 662	25 527	6 543