

不同 pH 值条件下重金属捕集剂有效性的研究

高鸣远

(江苏省水文水资源勘测局, 江苏 南京 210029)

摘要 采用高分子有机捕集剂与废水中的多种重金属离子发生螯合反应, 生成稳定且不溶于水的金属螯合物来去除废水中的重金属离子。对 4 种捕集剂在不同 pH 值的条件下对含有汞、铜、镉、铅等重金属污水的去除效果进行了试验研究。结果表明, 利用重金属捕集剂方法处理重金属废水的效率较高, 有很好的应用前景。

关键词 重金属; 捕集剂; pH 值; 污水处理; 去除率

中图分类号: X703 文献标识码: B 文章编号: 1004-693X(2006)05-0065-03

Efficiency of heavy metal trapping agent under different pH values

GAO Ming-yuan

(Hydrology and Water Resources Survey Office of Jiangsu Province, Nanjing 210029, China)

Abstract Chelate reaction of organic trapping agent with several kinds of heavy metal ions can remove the heavy metals by forming stable and insoluble metal chelates. An experimental study was performed on the removal efficiency of mercury, copper, cadmium, and lead in heavy metal wastewater by four kinds of trapping agents under different pH values. The result indicates that the way using heavy metal trapping agent to treat wastewater of heavy metals is of high efficiency and good prospect.

Key words heavy metal; trapping agent; pH value; wastewater treatment; removal rate

由于矿山、冶金、机械制造、化工、电子和仪表等工业的兴旺与发达, 解决重金属污染问题将是人们关注的焦点。发生在日本由汞污染引起的“水俣病”和由镉污染引起的“骨痛病”事件, 以及在欧洲一些国家陆续发现重金属污染产生的严重后果, 使得关于重金属污染与防治的研究备受重视^[1]。一般来说, 溶液中的重金属较易被稳定化^[2]。对于一些两性金属, 如砷、铬、镉、铅、锌等, 可通过控制 pH 值使其降低的溶解度, 多数重金属也可用硫化物沉淀等法去除。但若溶液中的重金属处于不利价态, 或以稳定可溶性络合物的形态存在, 这将给稳定化带来困难, 并且, 普通沉淀法所产生的污泥在 pH 值改变的情况下会再度溶出, 二次污染的可能性非常突出^[3]。近期, 国际上已开始应用有机重金属捕集剂去除重金属再加以回收资源化的研究。这类方法首先在日本得到开发, 已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, 并成功地开发出了一类新型的重金属捕集剂, 在重金属废水及其他重金属废物的治理中取得了很好的效果。

1 实验部分

1.1 重金属与捕集剂的反应机理

重金属捕集剂可采用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)为二硫代磷酸。因活性基团中的硫原子电负性小、半径较大、易失去电子并易极化变形产生负电场, 故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, 均通过其结构中的两个硫与烷基及磷酸根和金属离子形成多个环, 故形成的化合物为螯合物, 并具有高稳定性。

1.2 实验方法

在含有单一金属(汞、铜、镉、铅)废水和混合废水中, 控制实验条件, 分别控制 pH 值为 2、3、4、5、6, 加入 1.2 倍于理论用量的金属捕集剂, 搅拌 30 min 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或原子荧光分光光度计测定滤液中残存重金属浓度。本实验中废水采用实验室配制的质量

浓度为 200 mg/L 的重金属废水,而捕集剂亦采用实验室配制的质量分数为 5% 的二丁基二硫代磷酸铵、二丙基二硫代磷酸钾、二异丙基二硫代磷酸钾和二异丙基二硫代磷酸铵溶液。由于工业重金属废水常呈酸性,所以本实验中研究 pH 值对去除率影响时只讨论 pH 值小于等于 6 的情况。

1.3 实验仪器及主要试剂

实验使用 TAS-986 型原子吸收分光光度计,AFS-830 原子荧光分光光度计。

捕集剂名称:二丁基二硫代磷酸铵、二丙基二硫代磷酸钾、二异丙基二硫代磷酸钾、二异丙基二硫代磷酸铵;体积分数为 5%,汞、铜、镉、铅质量浓度各为 200 mg/L,试样用量为 50 mL。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对 Hg 处理结果的影响

实验原水质量浓度 199 mg/L,反应搅拌时间为 30 min,捕集剂加入量为理论加入量的 1.2 倍,环境温度 23.8℃,实验结果见图 1。

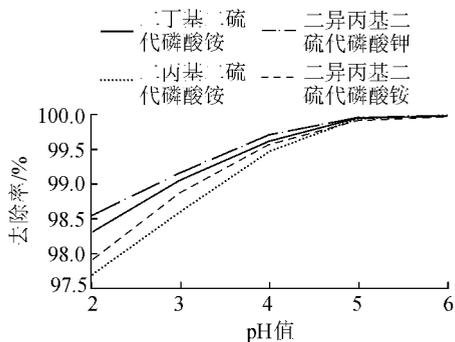


图 1 pH 值对 Hg 处理结果的影响

实验结果表明:随着 pH 值的增大,去除率也随之增大。在实验废水 pH 值为 2~6 的范围内,去除率均很高,达到 98% 以上,充分说明反应受 pH 值的影响不显著,研制的 4 种重金属捕集剂对于酸性重金属废水具有良好的处理效果。

2.2 pH 值对 Cu 处理结果的影响

实验的原水质量浓度 206.18 mg/L,反应搅拌时间为 30 min,捕集剂加入量为理论加入量的 1.2 倍,絮凝剂采用加入量为 250 mg/L 的硫酸铝溶液,环境温度 23.9℃,实验结果见图 2。

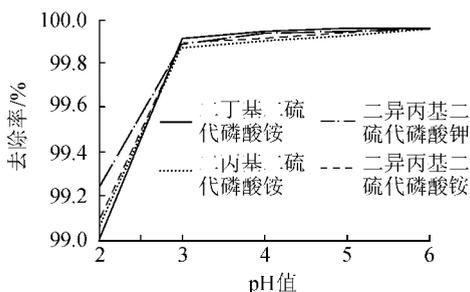


图 2 pH 值对 Cu 处理结果的影响

实验结果表明:随着 pH 值的增大,去除率也随之增大。在实验废水 pH 值为 2~6 的范围内,去除率均很高,达到 99% 以上,处理后的废水质量浓度已接近或达到总铜一类水排放标准 0.5 mg/L。这充分说明,反应受 pH 值的影响不显著,研制的重金属捕集剂对于酸性重金属废水具有良好的处理效果,是传统的化学沉淀法的良好补充。

2.3 pH 值对 Cd 处理结果的影响

实验原水质量浓度 180.3 mg/L,反应搅拌时间为 30 min,捕集剂加入量为理论加入量的 1.2 倍,环境温度 23.4℃。二丁基二硫代磷酸铵与镉离子无反应,不作讨论。实验结果见图 3。

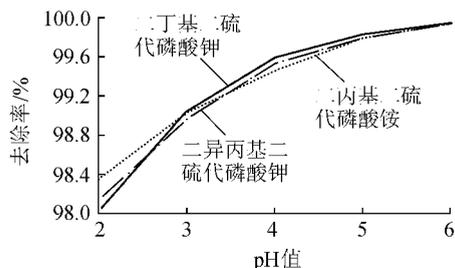


图 3 pH 值对 Cd 处理结果的影响

实验结果表明:随着 pH 值的增加,去除率也随之增加。在实验废水 pH 值为 2~6 的范围内,去除率都比较高(达到 98% 以上的去除率),整合反应受 pH 值影响不显著,研制的捕集剂对酸性重金属废水去除效果良好,是传统的化学沉淀法所达不到的。

2.4 pH 值对 Pb 处理结果的影响

实验的原水质量浓度 199.63 mg/L,反应搅拌时间 30 min,捕集剂加入量为理论加入量的 1.2 倍,环境温度 23.8℃。实验结果见图 4。

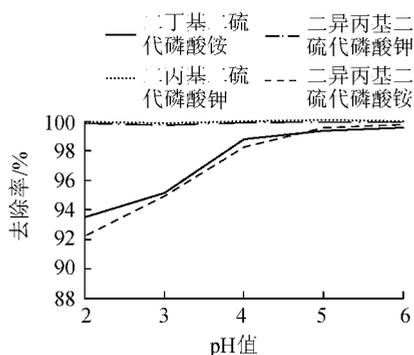


图 4 pH 值对 Pb 处理结果的影响

实验结果表明:随着 pH 值的增加,去除率也随之增加。在实验废水 pH 值为 2~6 的范围内,去除率都比较高(达到 92% 以上的去除率)。相对来说二丁基二硫代磷酸铵和二异丁基二硫代磷酸铵与 Pb 的反应受 pH 值的影响更为显著,其他两种捕集剂与 Pb 的反应基本不受 pH 值的影响^[4]。总的来说,研制的捕集剂对酸性重金属废水具有良好的去

除效果,是传统的化学沉淀法的良好补充。

3 结论

a. 二烷基二硫代磷酸盐捕集剂对 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的去除率均达 99% 以上,处理后废水中 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的含量可满足国家排放标准, Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 的含量可接近国家排放标准。

b. 二烷基二硫代磷酸盐捕集剂可在酸性条件下处理 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 废水,处理效果不受 pH 值的影响,因此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。

c. 经对比实验证明,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,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。二烷基二硫代磷酸盐与 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 生成螯合物的沉淀析出量均远低于中和沉淀法所得产物的沉淀析出量,而且抗 pH 值冲击,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传统中和沉淀法的产物低得多,所以减少了捕集

产物再次污染环境的风险^[5]。

总之,采用高分子有机捕集剂与废水中的多种金属离子发生螯合反应,生成稳定且难溶于水的金属螯合物去除废水中重金属离子的方法,克服了传统化学处理法的不足,沉淀物稳定性高,经处理后出水中重金属含量远低于采用传统方法处理的结果,特别对废水中重金属含量低的废水,处理费用低,有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] 汪大羽,徐新华,宋爽.工业废水中专项污染物处理手册[M].北京:化学工业出版社,2000:13-15.
- [2] 谈辉明,杨启文.重金属废水处理技术的现状与展望[J].环境科学与技术,1997(1):35-36.
- [3] 蒋建国,王伟,赵翔龙,等.重金属螯合剂在废水治理中的应用研究[J].环境科学,1999,20(1):65-67.
- [4] 蒋建国,王伟.高分子螯合剂捕集重金属 Pb^{2+} 的机理研究[J].环境科学,1997,18(2):31-33.
- [5] 陈静生,周家义.中国水环境重金属研究[M].北京:中国环境出版社,1993:19-21.

(收稿日期 2005-02-21 编辑 高渭文)

(上接第 64 页)

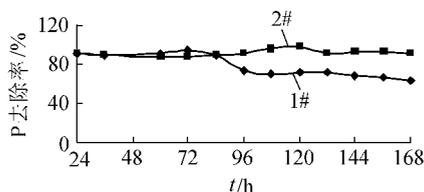


图 5 光源对 PO_4^{3-} -P 去除率的影响

由图 4、图 5 可见:在运行开始的 24~36 h,二极管光源和日光灯光源对 NH_4^+ -N 的去除率相差不多,24~84 h 内,两种光源对磷的去除率也相差很小,说明短时间内光源对固定化菌藻共生系统影响不大,这和上面的结论是一致的。36 h 以后日光灯对 NH_4^+ -N 的去除率大于二极管的去除率,并且随着运行时间的延长,日光灯和二极管对 NH_4^+ -N 去除率的差别加大。84 h 以后,磷的去除也出现这种情况。在适光范围内,增加光照强度可使光合作用速度加快,细胞分裂速率加快,由于日光灯的光源强度远远大于二极管光源强度,所以日光灯照射下 NH_4^+ -N、 PO_4^{3-} -P 的去除率大于二极管光源照射下 NH_4^+ -N、 PO_4^{3-} -P 的去除率。说明反应器运行一段时间后,光强对固定化菌藻共生系统产生很大影响。但是,由于二极管光源所需的电压和功率远远小于日光灯,特别是在反应初期,它表现出很好的节能特性。这可能和二极管采用的红光(610~720 nm)和蓝光(400~

520 nm)在光谱范围内对光合作用的影响最大有关。

4 结论

a. 短时间缺少光照对固定化菌藻共生系统脱氮除磷影响不大,长时间缺少光照,N、P 去除效率明显降低。

b. 光照强度在短时间内对固定化菌藻共生系统脱氮除磷影响甚小,长时间光强不够不利于 NH_4^+ -N、 PO_4^{3-} -P 的去除。

参考文献:

- [1] 许春华,周瑾.高效藻类塘的研究与应用[J].环境保护,2001(8):41-43.
- [2] 严国安,谭智群.藻类净化污水的研究及其进展[J].环境科学进展,1995(3):45-54.
- [3] 薛嵘,黄国兰,毛宇翔.改进的 PVA—硫酸盐法固定蛋白核小球藻除磷研究[J].中国环境科学,2002,22(4):351-354.
- [4] 刘学铭,于若黔,梁世中.分批异养培养小球藻光密度值与干重关系[J].植物学通报,1999,26(5):339-345.
- [5] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,2002:276-281.
- [6] 美国公共卫生协会.水和废水标准检验法[M].宋仁元,张亚杰,王维一,等.北京:中国建筑工业出版社,1985:377-388.

(收稿日期 2005-03-08 编辑 徐娟)