

治 理 技 术

软硬酸碱 (SHAB) 原则在重金属
废水处理中的应用

傅贤书 黄琼玉

(西安冶金建筑学院)

重金属废水的治理已提出了多种方法,如中和法、硫化法、离子交换法等^[1,2]。这些方法虽然都有各自的优点,但是,由于重金属性质的多样性,每种方法又有自己的局限性或问题。本文拟从软硬酸碱 (SHAB) 原则对现行几种方法进行简要分析,并结合我们的工作说明该原则在重金属废水处理中的应用。

一、软硬酸碱 (SHAB) 原则

Lewis 的酸碱电子理论认为,凡能接受电子对的物质(原子、分子或离子)是酸,能给出电子对的物质(原子、分子或离子)是碱。酸与碱的作用实质上是碱提供的电子对给予接受电子对的酸,借配位键结合成酸碱加合物。根据这一理论,所有的配合物都是酸碱加合物。

在本世纪六十年代初,皮尔逊 (Pearson) 在研究配合物的稳定性时提出酸碱按软硬分类的观点^[3]。所谓硬酸就是接受电子对的金属原子(或离子)体积小、正电荷高、极化性(变形性)低,核对外层电子抓得紧、难失去。软酸则与此相反,接受电子对的金属原子(或离子)体积大、正电荷低(或为零)、极化性(变形性)高,有易于激发的 d 电子,也就是核对外层电子抓得不紧、易失去。介于硬酸与软酸之间的则为交界酸。

碱的软硬分类也与此类似。配体给电子对原子的极化性低、电负性高、难氧化,即核对外层电子抓得紧,难于失去,故为硬碱。与此相反,配体给电子对原子的极化性高、电负性低、易氧化、也即是核对外层电子抓得不紧,易于失去,故为软碱。介于硬碱与软碱之间的为交界碱。

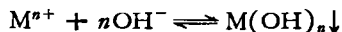
酸碱按软硬分类后, Pearson 发现酸碱加合物的稳定性与其匹配形式有关。硬酸趋向于与硬碱结合,软酸趋向于与软碱结合,形成较稳定的酸碱加合物。交界酸与软碱、硬碱都能结合,或交界碱与硬酸、软酸都能结合,只是它们结合形成的酸碱加合物的稳定性稍差一些。这就是软硬酸碱 (SHAB) 原则^[4,5]。

软硬酸碱原则是从实践中概括出来的,既能说明化合物的稳定性,也有一定预见性。因此在无机化学、有机化学、配位化学、生物化学、环境科学等学科中获得了广泛应用^[6-9]。

二、对现行处理方法的分析

从软硬酸碱原则出发,不难看出重金属废水现行处理方法的优点和存在的问题。

1. 中和法 中和法所根据的原理是废水中的重金属离子 (M^{n+}) 与氢氧离子能形成难溶的氢氧化物沉淀而被除去,



在酸碱的软硬分类中,常见的重金属离子分别属于硬酸(如 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 等)、交界酸(如 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等)或软酸(如 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^{+} 等),它们与硬碱 OH^{-} 所组成的氢氧化物分别属于硬酸-硬碱、交界酸-硬碱或软酸-硬碱匹配,因而它们的稳定性不同,在硬溶剂水中的溶解度不同,因此用中和法处理难于全部达到排放标准。另外,在酸碱软硬分类中, H^{+} 是硬度最大的酸。当有 H^{+} 存在时,不仅软酸或交界酸金属离子将被 H^{+} 从它们的氢氧化物中取代出来,就是硬酸金属离子由于其硬度比 H^{+} 小,也将被 H^{+} 从它们的氢氧化物中取代出来,使其重新溶解。因此,中和法产生的中和渣的处置是个麻烦问题。若不妥善处理,则堆放过程中易受酸性介质的作用重新溶解,造成二次污染。

2. 硫化法 该法是利用硫化剂中的 S^{2-} 与废水中的重金属离子结合成难溶的硫化物沉淀而被除去。由于 S^{2-} 属于软碱,而许多有毒重金属离子属于软酸或交界酸,它们与 S^{2-} 匹配所组成的硫化物稳定性较高,在硬溶剂水中的溶解度较小,因此硫化法的处理效果较好,且不易受酸性介质的作用而溶解,造成二次污染。

硫化法存在的问题是硫化剂(如硫化钠、硫化氢或硫化铁)本身有毒,且较贵。为使重金属离子沉淀完全过量加入的硫化剂还需进行再处理,因此处理费用偏高。

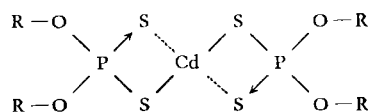
三、软硬酸碱原则在重金属废水处理中的应用

我们的实践表明,选择符合软硬酸碱匹配原则的反应来治理重金属废水,往往可以得到较好的效果。

1. 含镉废水的离子浮选法处理

在离子浮选法除镉的研究中,我们选用了一批国产的离子型或非离子型表面活性剂

作为离子浮选剂,进行了广泛的浮选除镉研究。结果表明,在常用的浮选药剂中,二硫代磷酸二丁基胺(丁基胺黑药)作浮选剂,再加入少量的 102 (高级脂肪酸与环氧乙烷的加合物)作助选剂,则浮选除镉的效果很好。在废水 pH 值为 2~9 范围内,废水中镉的除去率都很高^[10]。这可能是二硫代磷酸二丁基胺与废水中的 Cd^{2+} 形成了下列螯合物:

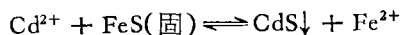


在这个螯合物中,中心金属离子是属于软酸的 Cd^{2+} ,螯合剂的配位原子则是属于软碱的硫原子。它们之间的结合符合“软亲软”的匹配原则,所形成的螯合物虽为四圆环结构,也具有一定的稳定性。再加入少量 102 作助选剂进行浮选时,很容易把 Cd^{2+} 从废水中浮选除去。

2. 含镉废水的转化处理

含镉废水中的 Cd^{2+} 属于软酸,它与软碱 S^{2-} 所组成的 CdS 符合 SHAB 原则,把废水中的 Cd^{2+} 转变成 CdS 沉淀而除去,其效果应当是很好的。但用硫化法处理有由于过量加入沉淀剂所引起的二次污染问题。为此,我们采用难溶硫化物的沉淀转化反应代替硫化法的沉淀反应,取得了较好的效果^[11]。

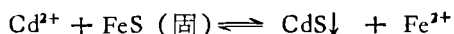
根据溶度积规则和难溶沉淀的转化原理,我们选用硫化铁作转化剂,通过下列沉淀转化反应:



来处理含镉废水。实验结果表明,在比较宽的 pH 值范围内转化法除镉的效果均较好。

从软硬酸碱原则来看,硫化铁具有较好的转化除镉效果是可以理解的。硫化铁是由属于交界酸的 Fe^{2+} 与属于软碱的 S^{2-} 所组成,所以 FeS 的稳定性不高。当它与含 Cd^{2+} 废水相接触时,废水中的 Cd^{2+} 很容易从 FeS 中把交界酸 Fe^{2+} 取代出来,形成软-软结合

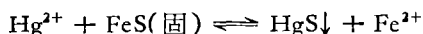
的 CdS 稳定沉淀。



软酸 交界酸-软碱 软酸-软碱 交界酸
所以转化法除镉的效果较好。

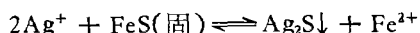
3. 其它重金属废水的转化处理

在重金属中, Hg^{2+} 也属于软酸, 显然含汞废水也可以用硫化铁作转化剂, 把 Hg^{2+} 转变成硫化汞沉淀除去。



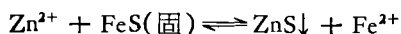
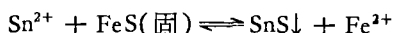
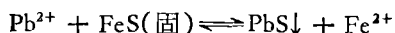
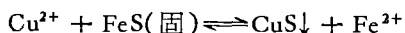
实验结果证明, 转化法除汞的效果确实是很好的^[12]。同时我们的研究还证明, 硫化铁的除汞作用确系属于软酸的 Hg^{2+} 把属于交界酸的 Fe^{2+} 从 FeS 中取代出来, FeS 的除 Hg^{2+} 作用是难溶沉淀的转化。

此外我们的实验还证明, 属于软酸的 Ag^+ 也可以用硫化铁作转化剂, 通过难溶硫化物沉淀的转化反应将其除去。



Au^+ 也属于软酸, 从软硬酸碱原则来看, 它与硫化铁的沉淀转化反应也应当能进行完全。如果这种推测得到证实, 则转化法不仅可以用来处理重金属废水, 也可以用来分离、回收金、银等贵金属。

此外, 我们的研究也证明, 不仅软酸重金属离子可以用硫化铁作转化剂进行转化处理, 就是交界酸重金属离子中软度较大的如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Sn^{3+} 等离子也可以用硫化铁作转化剂, 通过难溶化物沉淀的转化反应将其除去^[13]。



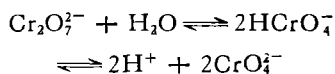
4. 含铬废水的沉淀-转化处理

在含铬(VI)废水处理中, 现在常采用两类方法: 氧化还原法和离子交换法。氧化还原法是根据 Cr(VI) 在酸性介质中具有较强的氧化性, 易被各种还原剂(如 SO_3^{2-} 、 Fe^{2+} 等)或电解还原成 Cr^{3+} , 直接排放, 或加碱中

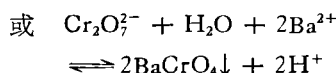
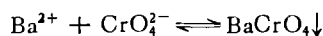
和生成氢氧化铬沉淀而被除去。氧化还原法的问题是废水中的铬未被回收利用, 处理费用偏高和铬渣的处置问题。

离子交换法处理含铬废水应用得较普遍。该法存在的主要问题是处理费用偏高, 废水未能回收利用。

此外, 钡盐沉淀法也可以用来处理含铬(VI)废水。在含铬(VI)废水中存在着下列平衡:



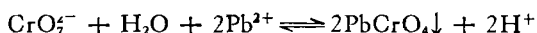
当向废水中加入可溶性钡盐, 废水中的 CrO_4^{2-} 即与 Ba^{2+} 形成 BaCrO_4 沉淀而被除去。



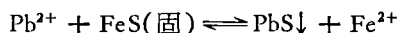
钡盐沉淀法除铬(VI), 生成的铬酸钡可以回收用作铬黄。但根据溶度积规则, 为使铬酸钡的沉淀反应进行完全, 必须加入适当过量的钡盐沉淀剂。而可溶性钡盐是有毒的, 所以除铬(VI)后还需对残留的钡盐进行再处理。

由于 BaCrO_4 的溶解度不是特别小, 而残留于废水中的过量钡盐又较难除去, 所以钡盐沉淀法处理含铬(VI)废水, 效果并不理想, 在生产上未被广泛采用。

为了解决含铬(VI)废水处理中所存在的这些问题, 我们提出用沉淀-转化法来综合治理含铬(VI)废水^[14]。先用铅盐沉淀法除铬(VI):

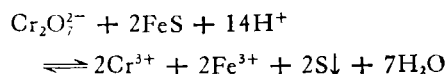


滤出铬酸铅沉淀, 回收用作铬黄。再用转化法除铅, 使除铬(VI)后水中残留的 Pb^{2+} 转变成 PbS 沉淀而被除去:



从软硬酸碱原则来看, PbCrO_4 的组成并不是较好的匹配, 但它在硬溶剂水中的溶解度却较小(比 BaCrO_4 的溶解度还小一些)。因而可以代替钡盐沉淀来除铬(VI)。

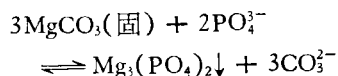
由于铬酸铅的溶解度并不是特别小,而铅盐本身也有毒,显然不能单纯依靠加入过量较多的铅盐来除去废水的铬(VI)。因此,我们采用限量加入铅盐的办法来沉淀铬(VI)。滤出 PbCrO_4 沉淀后的水再用 FeS 作转化剂进行处理,结果发现水中的残余 Pb^{2+} 可被转化除去,就是废水中残存的少量铬(VI)也可以被“完全”除去。这可能是在酸性介质中铬(VI)化合物具有较强的氧化性、与 FeS 发生了下列氧化还原反应:



当废水的 pH 值升高时,大部分 Cr^{3+} 将与 Fe^{3+} 一起形成氢氧化物沉淀而被除去。

近年来,在合成离子交换材料研究中,在离子交换材料骨架上接上巯基。例如,用接上巯基的纤维来处理含汞废水效果很好。这是因为在这类交换材料中,交换基的给电子对原子属于软碱,而 Hg^{2+} 为软酸,它们的交换结合属于“软亲软”的匹配,符合软硬酸碱的匹配原则。所以除汞效果很好。可以预计,用这类材料来处理含软酸重金属离子、或软度较大的交界酸重金属离子废水,其效果也可能较好。

此外,在含磷废水处理研究中,我们根据软硬酸碱原则选用碳酸镁作沉淀转化剂,把 PO_4^{3-} 转变成磷酸镁沉淀而被除去。



(上接第 33 页)

参 考 文 献

- [1] J. J. Fried, *Groundwater Pollution*, pp. 13—21, Elseier Amsterdam, 1975.
- [2] 雅·贝尔(许涓铭等译),地下水水力学,183—186页,地质出版社,1985年。
- [3] A. J. Valocchi, *Water Resources Research*, 21(6), 808—820 (1985).

实验结果表明,碳酸镁转化除磷的效果较好。这是硬度较大的硬碱 PO_4^{3-} 取代了 CO_3^{2-} ,所形成的磷酸镁更符合软硬酸碱的匹配原则。

最后应当指出,软硬酸碱 (SHAB) 原则是从大量实验事实中归纳出来的,其后有许多学者进行了大量的研究,我国学者在酸碱软硬度的定量标度方面做了一些工作,取得了一定的进展^[15,16]。但目前尚未有一个完整的统一标度,所以仍然是一个定性的经验规则,对有些问题尚不能作出满意的解释,也存在一些例外情况,还需深入进行研究。

参 考 文 献

- [1] 柯世超,环境污染与防治,1,15(1983)
- [2] 曾恒兴,环境科学,4(4),66(1983).
- [3] Pearson, R. G., *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, Pa., USA (1973).
- [4] 南京大学无机化学组,化学通报,(5),55(1976).
- [5] 同上书,(6),46(1976).
- [6] 张祥麟,络合物化学,132—135页,冶金工业出版社,北京,(1979).
- [7] 沈宏康,化学通报,5,35(1976).
- [8] 周金中,化学通报,6,32(1983).
- [9] 周天泽,环境科学,2(3),68(1981).
- [10] 黄琼玉傅贤书,西安冶金建筑学院学报,2,94(1982).
- [11] 黄琼玉傅贤书,环境工程,2,6(1983).
- [12] 傅贤书 黄琼玉,中国环境科学,3(4),34(1983).
- [13] 傅贤书 黄琼玉,环境化学,3(6),10(1984).
- [14] 傅贤书 黄琼玉,中国环境科学,6(6),59(1986).
- [15] 刘祁涛,化学通报,6,26(1976).
- [16] 戴安邦,化学通报,1,26(1978).

- [4] G. Barovic, *Mitteilungen des Instituts für Wasserwirtschaft*, Uni. Hannover, 46, 165—167 (1979).
- [5] F. J. Molz, et al., *Ground Water*, 21(6), 715—725 (1983).
- [6] T. A. Prickett, et al., *Bulletin*, 65, Illinois, 7—14 (1981).
- [7] W. Kölle, et al., *Denitrifikation in einem reduzierenden Grundwasserleiter*, Stadtwerke Hannover AG, 5—6, 1983.