

治理技术与 综合利用

腐植酸类净化剂处理含重金属离子废水的研究

王广聚 曾隆强 柴存才 田水松

(河南省科学院化学研究所)

本试验所使用的净化剂(83-4 钙型)是用腐植酸与有机高分子粘合剂粘合,压条整粒成型后,用氢氧化钙与氯化钙溶液处理,将其转为钙型而制成的。与国产 732 阳离子交换剂相比,对汞(II)、铅(II)、镉(II)等重金属离子有较强的选择吸附能力,处理重金属离子废水时,没有腐植酸溶出现象,在相同条件下,对汞(II)、铅(II)等重金属离子的静

态吸附量,高于国内产品 FH-1 型,对镉(II)、镍(II)的静态吸附量低于 FH-1 型;当汞(II)、铅(II)、镉(II)、镍(II)等离子共存时,对汞(II)、铅(II)有很强的选择吸附能力;生产本净化剂材料来源广,工艺简单、再生容易,便于推广应用。

一、净化剂的主要性能

表 1 净化剂主要性能

总酸基团 (mol/g)	羧基 (mol/g)	酚羟基 (mol/g)	形 状 (mm)	水 分 (%)	灰 分 (%)	视臭比重 (g/ml)	视湿比重 (g/ml)	耐压强度 (kg/cm ²)	pH 值 适用范围
4.44	2.08	2.35	∅2×2	12.70	14.50	0.46	0.43	5.96	2-9

二、净化剂的制造方法

将大同风化煤用 2% 氢氧化钠溶液提取腐植酸,并与 10% 的硫酸溶液在 95—100℃ 条件反应两小时(起酸洗及转为氢型作用),

离心分离出沉淀物。在 105℃ 下烘干、水洗至中性,与有机高分子聚乙烯醇、羧甲基纤维素(加入少量致孔剂碳酸钙)粘结,压条整粒成型后,经适当热处理,即制得氢型净化剂。将其用饱和氢氧化钙与 4mol/l 氯化钙混合溶液处理,即制得钙型净化剂。

表 2 净化剂对 Hg²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Ni²⁺ 的吸附量

吸附量 pH 值	离子	Ni ²⁺		Cd ²⁺		Hg ²⁺		Pb ²⁺	
		(mg/g)	(mol/g)	(mg/g)	(mol/g)	(mg/g)	(mol/g)	(mg/g)	(mol/g)
1.0		0.91	0.015	1.23	0.016	0.49	0.003	4.81	0.03
2.0		1.32	0.032	2.47	0.022	0.58	0.003	14.35	0.071
3.0		8.27	0.141	15.85	0.141	5.96	0.031	27.78	0.14
4.0		10.41	0.178	16.75	0.153	6.06	0.032	30.40	0.15
5.0		10.79	0.185	11.98	0.107	4.64	0.025	32.25	0.16

注 汞(II) 原液浓度为 6mg/l; 铅(II) 原液浓度为 37mg/l; 镉(II) 原液浓度为 40mg/l; 镍(II) 原液浓度为 35mg/l。

三、净化剂的静态吸附性能

国产 732 阳离子交换剂在 pH3 时,对镉(II)的交换容量近 40mg/g,而在 pH7 时,对镉(II)的交换容量仅为 10mg/g,说明 732 对镉(II)的交换容量和水的 pH 值有很大关系。因此,我们首先分别考察了净化剂在不同 pH 值下对镉(II)、镍(II)、汞(II)、铅(II)等离子的静态吸附量。其实验方法是:称取 0.1g 净化剂置于 250ml 锥形瓶中,加入 100ml 已知浓度和已知 pH 值的被处理溶液,静止陈化(间隔摇动几次) 24h。过滤,取一定体积的溶液,用 Jarrell-Ash975 电感耦合高频等离子体发射光谱仪,定量测定溶液中重金属离子残留量和解脱下来的钙(II)、镁(II)、铝(III)和铁(III)等离子的浓度,用差减法计算重金属离子的吸附量。

1. 对汞(II) 铅(II) 镉(II) 镍(II) 的吸附性能

表 2 结果说明,本净化剂在 pH 值 3—6 范围内有较佳的吸附量;一般重金属废水的 pH 值也正在此范围内,因此,净化剂具有实用价值。

2. 不同类型净化剂吸附性能的比较

将本净化剂与国内产品 FH-1 型净化剂进行相同条件下的静态吸附实验,其中含镍(II)原液由 Ni(NO₃)₂ 配成,浓度为 74mg/l;含镉(II)原液由 Cd(NO₃)₂ 配成,浓度为 100 mg/l;含汞(II)原液由 Hg(NO₃)₂ 配成,浓

度为 45mg/l;含铅(II)原液由 Pb(NO₃)₂ 配成,浓度为 8mg/l。试验结果见表 3。

表 3 不同类型净化剂吸附性能比较

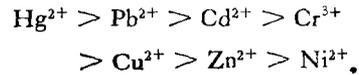
吸附量 (mol/g)	离子	净化剂				
		Ni ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	
		83-4	0.29	0.28	0.14	0.027
		FH-1	0.30	0.36	0.08	0.025

由表 3 所列结果可知,本净化剂对汞(II)、铅(II)的静态吸附量高于 FH-1 型净化剂,而对镍(II)、镉(II)的静态吸附量略低于 FH-1 型净化剂。

3. 吸附速度

为了研究净化剂对多种共存离子的吸附特性,我们配制成 pH 值 3.2,重金属离子含量均为 0.1 mol 的硝酸盐混合液,进行静态吸附实验,考察吸附量与吸附时间之间的关系,其结果见表 4。

从表 4 结果可以看出,净化剂对多种共存重金属离子均有很强的吸附能力,并且有很强的选择吸附特性。其吸附顺序是:



4. 钙镁离子的影响

为了研究钙、镁离子对吸附量的影响,我们用汞(II)离子浓度为 25mg/l、pH 值为 5.5 的原液分别加入钙离子浓度为 30mg/l、镁离

表 4 吸附时间与吸附量关系

吸附量 mol/g	离子	时间 (h)							
		Hg ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	
		1	0.178	0.054	0.049	0.011	0.028	0.017	0.026
		2	0.203	0.082	0.074	0.013	0.037	0.021	0.032
		4	0.240	0.104	0.107	0.020	0.051	0.036	0.035
		7	0.206	0.121	0.136	0.030	0.079	0.037	0.060
		17	0.320	0.193	0.152	0.035	0.083	0.068	0.077
		31	0.382	0.267	0.213	0.046	0.121	0.087	0.114

表 5 钙、镁离子对吸附量的影响

吸附时间 (h)	单一汞 (II)		汞 (II)、钙 (II) 共存		汞 (II)、镁 (II) 共存	
	吸附汞 (II) 量 (mg/g)	脱附钙 (II) 量 (mg/g)	吸附汞量 (mg/g)	脱附钙量 (mg/g)	吸附汞量 (mg/g)	脱附钙量 (mg/g)
1	1.32	5.28	0.70	7.23	0.79	0.87
2	1.67	5.98	1.56	8.42	1.46	2.88
3	2.21		2.15	9.46	1.89	3.93
8	3.39	10.57	2.86	13.63	2.28	10.33
14	4.02	12.61	3.93	16.43	2.57	13.72
24	5.09	23.44	3.98	19.13	3.39	17.05

子浓度为 28mg/l 的溶液,进行干扰与吸附结果的相关试验,试验结果见表 5。

表 5 说明 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 存在均使吸附汞 (II) 量略微降低。但在实验条件下,单一 Hg^{2+} 及 Hg^{2+} 、 Ca^{2+} 或 Hg^{2+} 、 Mg^{2+} 共存时,吸附 Hg^{2+} 后,溶液中 Ca^{2+} 浓度显著增大, Mg^{2+} 浓度略有增大,使净化剂中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 脱附下来,说明净化剂的吸附能力为 $\text{Hg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。 Ca^{2+} 、 Hg^{2+} 或 Mg^{2+} 、 Hg^{2+} 共存时,对 Hg^{2+} 仍有较强的选择吸附能力,故具有实用价值。

四、净化剂动态吸附性能

1. 对镍 (II) 的吸附

镍 (II) 原液用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 配成浓度 25 mg/l,用 5mol/l 硝酸调整 pH 值为 3—4,将净化剂 (12g) 分别装在两支 $\phi 12 \times 280$ mm 的交换柱内。采用逆流漂洗方式,控制流速为 25~35ml/h,每立升流出液取样一次,用 Jarrll-Ash975 电感应耦合高频等离子体发射光谱仪定量测定流出液中镍 (II) 的残留量。当流出液中镍 (II) 开始 $\geq 1\text{mg/l}$ 时,工作交换容量为 25mg/g;当净化剂吸附镍 (II) 趋于饱和时,终止实验。此时的饱和和吸镍 (II) 量为 46mg/g。

用 3~4 倍于净化剂体积的 3mol/l HCl 逆流洗脱,在洗脱速度与吸附速度大致相同的条件下,洗脱效率为 83%,洗脱液中镍 (II) 含量为 1.75g/l。

2. 对镉 (II) 的吸附

将 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(镉 (II) 含量 30mg/l pH3—4)逆流通入各装 6g 净化剂 $\phi 12 \times 280\text{mm}$ 的两支串联交换柱内,控制流速为 25~35ml/h,每立升流出液取样一次,定量测定流出液中残留镉 (II) 量,净化剂吸镉 (II) 量趋于饱和时,终止实验。其实验结果如图 1 所示。

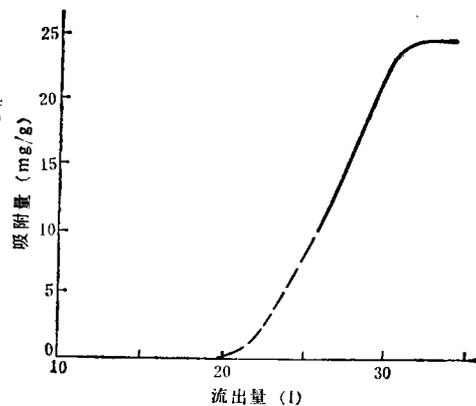


图 1 吸附镉 (II) 流出曲线

从曲线可以看出,当流出液中镉 (II) 开始 $\geq 0.05\text{mg/l}$ 时,吸镉 (II) 量为 44mg/g,趋于饱和时的吸镉 (II) 量为 59mg/g。这一结果说明本净化剂有两个显著的特点: a 镉 (II) 达到排放标准时 (0.05mg/l) 的吸镉 (II) 量大,为 44mg/g,占饱和吸镉 (II) 量的 74%, b 工作效率高,每 kg 净化剂可以处理含镉 (II) 量 30mg/l 的废水 1500 l,为工业应用提供了有利条件。

用 3~4 倍于净化剂体积的 3mol/l HCl, 即可以洗脱 97% 的镉(II), 洗脱液中镉(II) 含量为 3.60g/l, 易于再生。

五、净化剂的使用寿命

一种好的净化剂或吸附剂应同时具备交换容量大, 净化效果好和使用寿命长三个主要条件。但从经济效果和实用价值方面考虑, 机械强度高使用寿命长意义更大。为此, 我们对净化剂的使用寿命和循环使用净化效果进行了较长时间的观测试验。

试验方法是: 将 12g 净化剂分装在两支串联交换柱 ($\phi 12 \times 280\text{mm}$) 中, 逆流通入 30mg/l、pH 值 3~4 的硝酸镉溶液。

试验从 1983 年 10 月 22 日开始, 到 1984 年 10 月 20 日止, 在一年的运行中(包括再生、转为钙型时间)循环使用五次, 再生五次, 12 g 净化剂累计处理硝酸镉溶液 222 l, 共取水样 85 个。累计饱和和吸镉(II) 量为 3720mg。平均每 g 净化剂的吸镉(II) 量为 310mg。达到排放标准 (0.05 mg/l) 时的有效吸附量为 162mg/g。再生效果 > 97%。净化剂虽经多次再生及较长时期循环使用, 吸附能力未见

明显降低, 基本上无破碎现象。故使用寿命良好。

六、结 语

腐植酸类重金属净化剂原料来源广泛, 制造工艺简单, 成本低于合成树脂。本净化剂对重金属离子有很强的选择吸附能力, 其吸附顺序是: $\text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$; 使用 pH 值范围广 (pH 2~10)。在单一重金属离子或多种共存重金属离子的动态吸附实验中, 没有腐植酸溶出现象; 使用寿命良好, 易于再生且效果较佳。所以本净化剂是处理汞(II) 铅(II) 镍(II) 镉(II) 等重金属离子废水的理想材料。

参 考 文 献

- [1] 许迺鑫, 华东化工学院学报, (2), 31(1980).
- [2] 上海轻工所等, 含酚、含镍废水处理, p. 23 上海科技出版社, 上海, 1978.
- [3] Schnitzer M. and Khan S. U., *Humic substance in the Environment*, Marel Dekker Inc., p244, 1978.
- [4] 吉野谕吉等, AON 交换法, p. 18 其立出版株式会社.

用聚铁处理印染、洗毛废水研究

杨宝田 屈雪如 金 革

(沈阳化工学院)

一、概 况

聚铁絮凝剂 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-\frac{n}{2}}]_m$ 是一种新型无机高分子化学混凝剂(以下简称聚铁)。它对以硫化染料, 分散染料为主要成分的多种染化料构成的印染废水有较好的净化作用。本文介绍用聚铁处理丹东毛绢厂废水的试验研究情况。

丹东毛绢厂是以棉纱、化纤、蚕丝、羊毛为原料, 生产呢绒毛料的纺织印染厂, 每日排放工业废水 3600t, 目前尚未治理。该厂排放的污水构成见表 1。

该厂使用的染化料种类很多, 其中硫化染料占 50—60%, 媒介染料占 20—30%, 尚有少量直接染料、酸性染料、活性染料及印染助剂。此外, 重油制氢车间的废水中含油和