

治理技术

重金属废水净化与有价金属回收试验

刘淑泉 刘传惠* 许孙曲 卢继美**

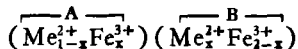
(江西冶金学院)

一、前 言

重金属废水主要来源于电镀、冶金、矿山等企业。废水中含有多种有价金属，如果不加以回收，不仅造成浪费，而且造成环境污染。由于铁氧体法能将废水中所含多种重金属一次除净，而愈来愈受到重视。此法生成的铁氧体化学性质稳定，被净化了的重金属离子不会重新溶解，所得共沉物还可以回收利用。本研究采用铁氧体-磁流体法净化含重金属的废水，以磁流体形式回收其中有价金属，并对原法^[1]作了一些改进。

二、理 论 依 据

业已弄清，铁氧体的化学式可写成 $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ^[2]。Me 代表 Fe、Mn、Zn、Ni、Co、Cu、Pb 等二价金属，当 Me 为 Fe 时，即为磁铁矿 Fe_3O_4 。通式写为 AB_2O_4 ，由于在生成过程中各种金属都有可能占据 A 位或 B 位：



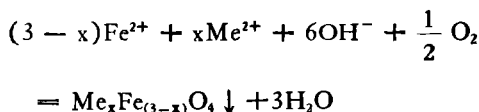
生成各种类型的尖晶石。当 $x = 0$ 时，结构式为 $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{O}_4$ ，即 Me^{2+} 全在 A 位，称为正型尖晶石；当 $x = 1$ 时，结构式为 $\text{Fe}^{3+}(\text{Me}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ ，即 Me^{2+} 全在 B 位，称为反型尖晶石；当 $0 < x < 1$ 时，A、B 位置两种离子都有，称为正反型混合尖晶石。

一些离子占据 A 位和 B 位的趋势是：
 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 V^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{2+} 、

Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} ；越往后占据 B 位的倾向越大，占据 A 位的倾向就越小。

利用硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 从废水溶液中沉淀出 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的铁氧体，则废水中凡能构成各种尖晶石的金属离子，都有可能置换 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 中的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 而形成各种尖晶石的固溶体。

向重金属废水中加入一定量的亚铁离子及碱，在一定温度下，用空气鼓泡氧化可生成铁氧体：



研究表明^[3]，当采用亚铁盐（如 FeSO_4 ）作为生成 Fe_3O_4 的原料时，其中的三价 Fe 是由二价 Fe 氧化而来的。依分子式 Fe_3O_4 氧化程度应控制在 $a_{\text{Fe}^{3+}}:a_{\text{Fe}^{2+}} = 2:1$ 为宜，水体中保持此活度比时， Fe_3O_4 产量可能达到最大。也可以改变 O_2 的通入量和调节 pH 来控制氧化程度，从而控制铁氧体 (Fe_3O_4) 的生成数量。为了得到晶粒细的铁氧体，以提供更多的新鲜表面，可通过控制足够大的过饱和度、充气 and 搅拌强度以及适当高的温度来达到。为了使晶体生长速度尽量小，必须使温度、浓度适当低，使粘度适当大，同时要使浓度梯度尽量小，因而需要有较大的搅

* 现在重庆建筑工程学院昆明分院工作。

** 陈继春、陈瑜生参加部分化验工作。

拌速度(但不能太大)。

由于铁氧体晶粒细小(可达 $0.01-1\ \mu\text{m}$), 表面积大, 表面自由能高, 易于吸附其他悬浮物一起沉淀。此外, 铁氧体具有铁磁性, 易于用磁性装置实现固液分离, 从而达到净化废水之目的。

磁性流体是近年出现的一种液态磁性材料。它象固体磁性材料一样具有磁性, 又保留了液体的性质。它具有一些奇妙的特性和广泛的用途, 目前国内外正在大力研究。这里利用油酸和煤油对铁磁体的捕收性能, 使油酸分子以极性基固着在铁氧体(主要为 Fe_3O_4) 表面上, 而煤油则吸附于油酸分子的非极性端上(见图 1)。这种被油酸和煤油所罩盖了的铁氧体具有很高的疏水性和稳定性, 以及其固有的铁磁性。将铁氧体沉淀后, 再捕收分散进入油相形成稳定的磁流体从而达到回收和利用废渣的目的。

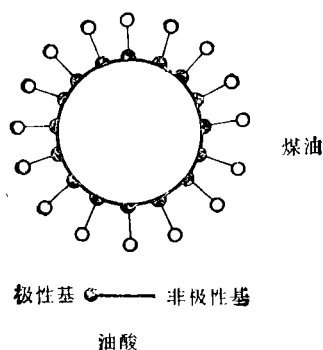


图 1 磁流体结构图

本研究在铁盐的用量、pH 值、温度及充气条件等方面进行实验后, 确定了如图 2 所示的原则流程。

三、实验部分

(一) 实验仪器、设备和药品

1. 主要仪器设备: 充气搅拌机、磁力加热搅拌器、电炉、pH 计等。

2. 药品: 硫酸亚铁、硫酸铜、硫酸镍、硫

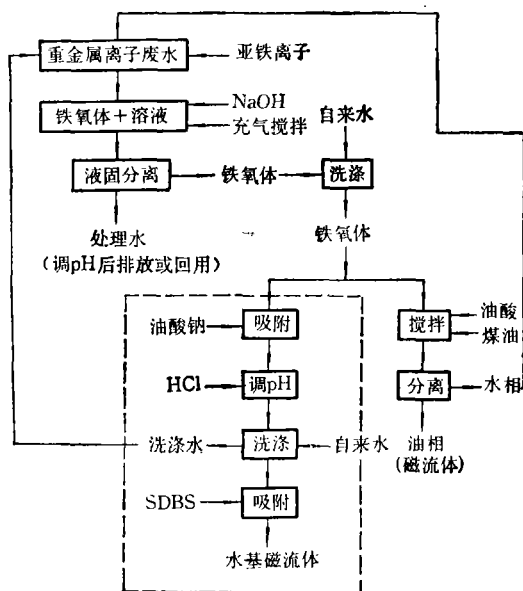


图 2 原则流程

酸钴、硫酸锌、硫酸镉、氢氧化钠, 以上药品均为化学纯; 煤油(民用), 油酸(工业纯)。

(二) 实验程序

按图 2 原则流程分别进行了如下实验。

1. 含单一金属模拟废水净化

(1) 配制含单一金属离子模拟废水 分别用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配制含不同量的 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的模拟废水。

(2) 铁氧体的制备 称取一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 放入上述废水中搅拌溶解; 其后加入一定量的 NaOH 溶液, 根据溶液的颜色或反应时间停止搅拌; 将充气搅拌后的溶液静置或用永磁铁块促使固体颗粒沉淀, 固液分离后, 清液即为净化水, 固体则为铁氧体。

(3) 磁流体的制备 洗涤上面得到的铁氧体沉淀; 把洗涤后的铁氧体与适量的沸水混合并加入一定量油酸、煤油混合溶液, 搅拌, 直至全部均匀分散为止; 将其静置, 此时溶液分层, 浮在上部的液体即为磁流体。

2. 含多种金属离子模拟废水净化

(1) 配制含多种金属离子模拟废水

(2) 按上述(2)及(3)步骤进行, 得净化水及相应磁流体。

3. 实际废水净化

(1) 采集含 Hg、Cd、As、Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、Co 等金属的废水 I、II、III。

(2) 选择最佳条件, 按上述(2)及(3)步骤进行, 得到净化水及相应磁流体。

4. 检验方法

(1) 净化水检验 依环境保护要求, 按标准方法分析。

(2) 磁流体检验 本实验测定磁流体的视密度, 用以判别其性能和用途。按文献[4]的方法测定视密度。

四、结果与讨论

(一) 净化含单一金属离子模拟废水最佳条件的确定

1. 净化含 Cu 及 Ni 模拟废水最佳条件的确定

对含 Cu 及 Ni 模拟废水进行了金属离子浓度、铁盐 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、NaOH、表面活性剂(油酸)用量对净化水质及磁流体视密度的影响的条件实验, 其结果如下:

(1) 金属离子浓度的影响 图3表明,

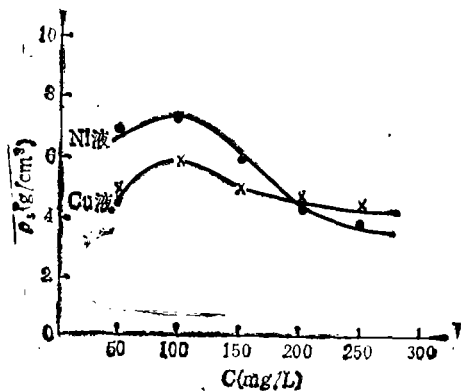


图3 金属离子浓度对磁流体的影响

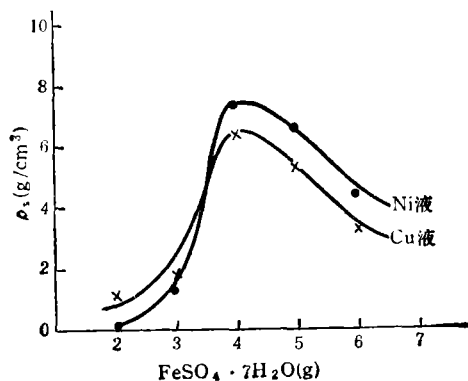
测量条件: $H = 0.42 \text{ T}$ (特斯拉) $H_{\text{grad}} = 8.4 \text{ T}^2/\text{m}$ 随溶液中金属离子浓度的增加, 磁流体视密度 (ρ_v) 有一峰值, 但浓度过高则 ρ_v 随之降低, 这证明存在着一个最佳杂质浓度。(2) 铁盐用量的影响 图4表明, 铁盐用量对磁流体性能的影响比较明显, 随铁盐用量的增加, 在 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 约为 4 g 时磁流体视密度 (ρ_v) 出现峰值, 但铁盐用量过多 ρ_v 随之很快下降。此结果说明铁盐氧化-水解-共沉淀过程需要一定的条件, 即一定量的碱度及氧量。当铁盐量增大而溶液碱度及氧量不能满足要求时, 铁盐不能生成铁氧体, 故磁流体视密度降低。

图4 铁盐用量对磁流体的影响

测量条件同图3

(3) NaOH 用量的影响 图5表明, NaOH 用量对铁氧体的形成有很大影响, 随

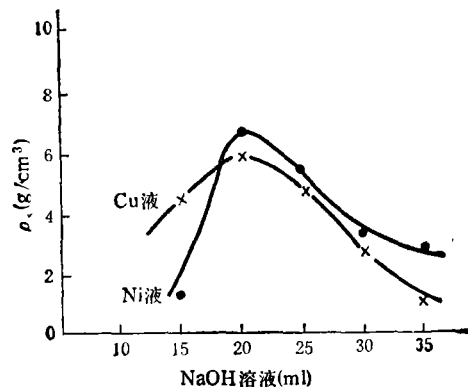


图5 NaOH 用量对磁流体的影响

测量条件同图3

NaOH 用量的增加(即溶液 pH 值增大)磁流体视密度(ρ_r)在 NaOH 用量为 20ml 时最大,当 NaOH 用量再增加则 ρ_r 随之而降低,这也说明铁盐氧化-水解需要一定的 pH 值, pH 值太大或太小,铁氧体均不易形成。

(4) 表面活性剂(油酸)用量的影响 图 6 表明,随油酸用量的增加,磁流体视密度(ρ_r)也有一峰值,但油酸用量过多反而使磁流体视密度下降。此结果表明铁氧体的量与油酸的用量有一定的比例。油酸用量不足不能形成铁氧体表面的单分子罩盖层,用量过大,可能形成多层吸附,而使极性端朝外,这两种情况都会影响磁流体在磁场中的稳定性。

上述条件实验所得最佳净化条件见表 1。

2. 净化含 Co、Zn、Cd 模拟废水最佳条

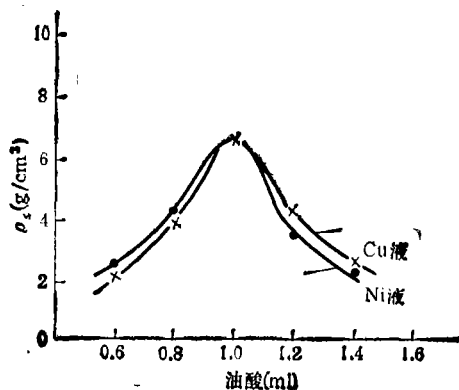


图 6 油酸用量对磁流体的影响
测量条件同图 3

件的确定

参考 Cu、Ni 模拟废水净化最佳条件,分别进行了净化含 Co、Zn、Cd 模拟废水最佳条件研究,结果见表 1。

表 1 净化含单一金属离子模拟废水的最佳条件和结果

废液名称	废液体积 (ml)	FeSO ₄ ·7H ₂ O 用 量 (g)	NaOH 用 量 (ml)	充气搅 拌时间 (s)	净 化 水 成 份 (mg/L)	油酸用量 (ml)	煤油用量 (ml)	磁流体 视密度 (g/cm ³)
Cu 液	800	4	20	5	<0.05	1	19	6.5
Ni 液	800	4	20	40	<0.05	1	19	7.36
Co 液	800	4	20	40	<0.05	1	19	7.7
Zn 液	800	4	20	30	未测定	1	19	8.43
Cd 液	800	4	20	30	未测定	1	19	4.63

实验结果表明: 对于含 Cu、Ni、Co、Zn、Cd 单一金属离子的废水,只要选取适当的条件,完全可以得到水质较好的净化水,并可制得视密度较高的磁流体。

(二) 净化含多种金属离子模拟废水最佳条件的确定

对含多种金属离子的模拟废水,进行了不同种金属组合的实验,其最佳条件和结果见表 2。表 2 表明,对含两种以上金属离子的废水,在适当的实验条件下,同样可以得到符合排放标准的净化水和具有一定视密度的磁流体。

(三) 实际废水净化处理

对实际废水 I、II、III 进行净化实验,其条件和结果见表 3。表 3 表明,对含金属离子种类较多、浓度较高的生产废水,通过本方法进行净化处理仍然能达到净化废水的目的,并能制成一定视密度的磁流体。

(四) 最佳温度条件

净化印染废水温度需要保持在 60—70℃^[1],本实验净化温度为室温(25—35℃),废水不需加热。关于磁流体的制备,文献[4]报道为 70℃,本实验为 40—50℃,整个过程的温度下降,有利于节约大量热能,这是本研

表 2 净化含多种金属离子模拟废水的最佳条件和结果*

序号	试液成分 (mg/l)						FeSO ₄ · 7H ₂ O 用 量 (g)	NaOH 用量 (ml)	充气搅拌 时间 (s)	油酸用量 (ml)	煤油用量 (ml)	磁流体视密度 (g/cm ³)
	Cu	Ni	Co	Zn	Cd	合计						
1	50	50				100	4	20	25	1	19	6.25
2	75	25				100	4	20	15	1	19	5.68
3	25	75				100	4	20	30	1	19	6.11
4	50		50			100	4	20	30	1	19	5.36
5		50	50			100	4	20	25	1	19	6.71
6	50	25	25			100	4	20	20	1	19	7.07
7	12.5	50	25		12.5	100	4	20	20	1	19	6.46
8	40	10	10	30	10	100	4	20	30	1	19	9.29
9	30	10	10	30	20	100	4	20	30	1	19	7.21
10	80	20	20	60	20	200	4	20	30	1	19	7.64

* 净化水只作抽样分析, 10 号样分析结果如下: Cu: 0.105mg/l; Ni: 0.035mg/l; Co: 0.041mg/l; Zn: 0.100mg/l; Cd: 0.0337mg/l

表 3 净化实际废水的最佳条件和结果*

实际废水		试液成份 (mg/L)									FeSO ₄ · 7 H ₂ O 用量 (g)	NaOH 用量 (ml)	气 充 搅 拌 时 间 (s)	油 酸 用 量 (ml)	煤 油 用 量 (ml)	磁流 体 视 密 度 (g/cm ³)
		Hg	Cd	As	Pb	Cr (总)	Cu	Zn	Ni	Co						
I**	净化前	<0.0001	0.206	0.745	0.383	0.0045	1.95	4.85	0.073	0.10	8	30	35	2	38	5.59
	净化后	微	0.0002	<0.01	0.0039	<0.001	0.044	0.037	0.05	0.047						
II**	净化前	<0.0001	0.412	1.49	0.765	0.009	3.90	9.70	0.145	0.20	15	60	45	4	76	4.64
	净化后	微	0.0002	<0.01	0.0014	0.010	0.035	0.066	0.05	0.059						
III	净化前	0.0001	0.022	0.21	0.53	0.030	440	140	3.33	41.2	15	64	50	4	76	4.31
	净化后	微	<0.001	未检出	0.0032	0.004	0.33	0.12	0.06	0.218						

* 本实验水分析结果大部分由赣州地区环境监测站提供

** 废水 I、II 中阴离子及其他表面活性剂未检验

究的主要改进之一。

五、结 论

用铁氧体-磁流体法净化含重金属离子废水并制取磁流体在技术上是可行的。用此法净化的废水所含重金属离子低于排放标准, 磁流体具有一定的磁性能。此法与其他

净化废水的方法相比最大的优点是无废渣产生, 避免了二次污染, 且能在常温下进行。

参 考 文 献

- [1] 许孙曲等, 环境科学, 2(2), 46(1981).
- [2] 卢继美, 许孙曲, 江西冶金学院学报, (1—2), 50 (1982).
- [3] 许孙曲, 环境科学, 5(5), 2(1984).
- [4] 卢继美等, 金属矿山, (5), 46(1984).