

环境保护

化学沉淀法处理高盐废水中 5 种金属离子的脱除工艺研究^{*}

李建荣^{1,2}, 孙艺萍¹, 罗桂林¹, 陈兵兵¹, 郭广君¹

(1 宁夏理工学院理学与化学工程学院, 宁夏 石嘴山 753000; 2 宁夏食品安全协会, 宁夏 银川 750001)

摘 要: 研究了 pH 调节处理重金属盐废水的方法, 铬废液、铜废液、银废液、铜废液、锰废液和铅废液五种重金属盐废水在不同 pH 条件下对沉降效果和去除率的影响, 研究表明: 铬离子最佳脱除工艺为 pH=8, 脱除率为 96.9%, 铜最佳脱除工艺为 pH=6, 脱除率为 93.8%, 银最佳脱除工艺为 pH=8, 脱除率为 80.4%, 铅最佳脱除工艺为 pH=8, 脱除率为 89.2%, 其中锰离子对 pH 的变化去除现象不明显, 脱除率为 46.7%。

关键词: 高盐废水; 沉淀法; 重金属; 脱除

中图分类号: O622.6

文献标志码: A

文章编号: 1001-9677(2023)14-0120-04

Study on Removal of Five Metallions From High Salt Wastewater by Chemical Precipitation^{*}

LI Jian-rong^{1,2}, SUN Yi-ping¹, LUO Gui-lin¹, CHEN Bing-bing¹, GUO Guang-jun¹

(1 School of Science and Chemical Engineering, Ningxia Institute of Technology, Ningxia Shizuishan 753000;

2 Ningxia Food Safety Association, Ningxia Yinchuan 750001, China)

Abstract: The method of pH adjustment was studied to treat heavy metal salt waste liquid. The effects of chromium waste liquid, copper waste liquid, silver waste liquid, copper waste liquid, manganese waste liquid and lead waste liquid on the sedimentation effect and removal rate under different pH conditions were studied. The results showed that the best removal process of chromium ion was as follow: pH=8, the removal rate was 96.9%, the best removal process of copper was as follow: pH=6, the removal rate was 93.8%, the best removal process of silver was as follow: pH=8, the removal rate was 80.4%. The optimum removal process of lead was as follow: pH=8, and the removal rate was 89.2%, in which manganese ion had no obvious effect on the removal of pH, and the removal rate was 46.7%.

Key words: high salt wastewater; precipitation method; heavy metal; removal

随着社会经济的快速发展, 对于环境的破坏也变得越来越严重, 我国正面临着严重的环境问题。在众多的环境污染中, 水资源的污染逐渐受到越来越多的关注^[1-3]。如果大量有毒、有害污染物任意排放, 就会对生态环境造成污染, 从而影响人们的日常生活^[4-7]; 高盐废水中的重金属大多由化工厂、实验室等产生, 这些废水大多是致突变, 致畸变, 致癌物质, 如果不经处理直接排入下水道或环境水体中, 其中有害物质经长期积累会对周边水源, 大气, 土壤等环境造成严重危害^[8-10]。因此, 本文研究了化学沉淀法对实验室高盐废水中重金属离子去除效率的影响和规律, 重点研究重金属离子的最佳脱除工艺。

1 实 验

1.1 仪器与试剂

722 紫外分光光度计, 上海佑科仪器仪表公司; BSA124S 电子天平, 德国赛多利斯; PHS-3C-3E pH 计, 上海雷磁; 超

声波清洗机, 昆山舒美数控; 磁力加热搅拌器, 群安实验仪器有限公司; 容量瓶, 广州市烽析林实验设备公司; 烧杯, 广州烽析林设备公司。

硫酸(AR)、磷酸(AR)、氢氧化钠(AR)、二甲酚橙磷酸(AR), 天津凯通化学试剂; 铜试剂(AR)、二甲基苄基罗丹宁(AR)、无水乙醇(AR)、高锰酸钾(AR)、三氯化铬(AR)、氯化铜(AR)、硝酸银(AR)、醋酸铅(AR), 天津市北联精细化学品。

1.2 实验方法

1.2.1 铬离子标准曲线绘制

采用紫外可见分光光度法测定样品中的 Cr^{3+} , 硫磷混合酸溶液中三价铬呈现蓝色溶液。

标准溶液: 称取 2.942 0 g 三氯化铬加入蒸馏水溶解定容到 100 mL 容量瓶中; 硫磷混合酸溶液(硫酸: 磷酸: 水) 为 15 mL: 15 mL: 70 mL 的比例配好冷却放入 100 mL 容量瓶中待用。

^{*} 基金项目: 宁夏自然科学基金(No: 2022AAC03350)。

第一作者: 李建荣(1989-), 男, 工程师, 主要从事新能源材料研究。

取 6 个 50 mL 容量瓶分别向里面加入 0.0 mL, 1.0 mL, 2.0 mL, 3.0 mL, 4.0 mL, 5.0 mL 的标准溶液, 再分别加入 5.0 mL 的硫磷混合酸溶液定容到刻度线, 静置, 在 580 nm 处用紫外分光光度计进行测量。

1.2.2 铜离子标准曲线绘制

采用紫外可见分光光度法测定溶液中 Cu^{2+} 的含量, 以铜试剂作为显色剂进行显色, 铜离子在铜试剂中呈黄棕色。

标准溶液: 称取 0.426 2 g 氯化铜加入蒸馏水溶解, 定容到 500 mL 容量瓶, 待用。

分别取 6 个 50 mL 容量瓶加入 0.0 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL 稀释两次的标准溶液, 再分别加入 6.0 mL 铜试剂, 显色后加入蒸馏水定容到刻度线, 静置 5 min 后, 在 452 nm 处用紫外分光光度计进行测量。

1.2.3 银离子标准曲线绘制

采用紫外可见分光光度法测定溶液中 Ag^+ 的含量, 二甲苯基罗丹宁(PDR) 由作为显色剂进行显色, 银离子在二甲苯基罗丹宁(PDR) 中显色为血红色。

标准溶液: 称取 0.169 9 g 硝酸银加入蒸馏水溶解, 定容到 100 mL 容量瓶中, 待用。

分别取 6 个 50 mL 容量瓶加入 0.0 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL 标准溶液, 再分别加入 6.0 mL 二甲苯基罗丹宁(PDR) 溶液, 显色后加入蒸馏水定容到刻度线, 静置 30 min, 在 475 nm 处用紫外分光光度计进行测量。

1.2.4 锰离子标准曲线绘制

采用紫外可见分光光度法测定溶液 Mn^{7+} 的含量, 称取 0.158 g 高锰酸钾加入蒸馏水溶解, 定容到 500 mL 容量瓶中, 获得锰标准溶液, 待用。

分别取 6 个 50 mL 容量瓶加入 0.0 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL 标准溶液, 摇匀静置, 在 525 nm 处用紫外分光光度计进行测量。

1.2.5 铅离子标准曲线绘制

采用紫外可见分光光度法测定溶液中 Pd^{2+} 的含量, 双硫脲由作为显色剂进行显色, 称取 0.392 4 g 醋酸铅加入蒸馏水溶解, 定容到 100 mL 容量瓶中得铅标准溶液, 待用。

分别取 6 个 50 mL 容量瓶加入 0.0 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL 标准溶液, 再分别加入 5.0 mL 二甲酚橙, 显色后加入蒸馏水定容到刻度线, 静置 30 min, 在 576 nm 处用紫外分光光度计进行测量。

2 结果与讨论

2.1 化学沉淀法去除铬离子的研究

表 1 铬离子去除率与 pH 的关系

废水处理 pH	吸光度(A)	浓度/(g/L)	去除率/%
2	0.028	0.728 7	87.62
4	0.011	0.356 7	93.94
6	0.009	0.312 9	94.68
8	0.000	0.181 6	96.91
10	0.019	0.531 7	90.96
12	0.042	1.035	82.41

取 6 份 20.0 mL 三价铬离子高盐废水试样, 加入 30.0 mL 蒸馏水定容, 研究 pH=2.0、pH=4.0、pH=6.0、pH=8.0、

pH=10.0、pH=12.0 的试样中铬离子含量, 静置, 过滤, 加入 5 mL 硫磷酸混合溶液, 显色定容至 100 mL, 待测。用紫外可见分光光度计进行测量, 数据见表 1。

由图 1a 可知, 铬标准曲线的回归方程为: $y = 0.045\ 7x - 0.005\ 3$; $R^2 = 0.995\ 2$; 说明铬离子在 0.00~2.94 g/L 的范围内有良好的线性。

由图 1b 可知, pH 对三价铬离子的去除效果较为明显, 在 pH=1 至 pH=8 之间三价铬离子的去除率先呈现快速上升趋势, 再趋于平缓, 再快速上升; pH=8 至 pH=12 之间三价铬离子去除率迅速下降, 结果表明当 pH=8 时, 为三价铬离子最佳脱除工艺。

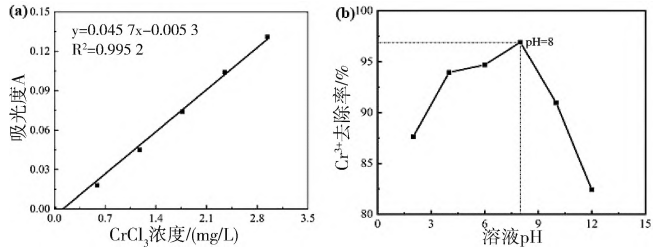


图 1 铬离子标准曲线(a), 铬离子去除率与 pH 的关系(b)
Fig. 1 Standard curve of chromium ion (a), relationship between chromium ion removal rate and pH (b)

2.2 化学沉淀法去除铜离子的研究

取 6 份入 20.0 mL 二价铜离子高盐废水试样, 再加入 30.0 mL 蒸馏水, 研究 pH=2、pH=4、pH=6、pH=8、pH=10、pH=12 的试样中铜离子含量, 静置, 过滤, 加入 6.0 mL 铜试剂溶液显色, 定容至 100 mL, 待测。用紫外可见分光光度计进行测量, 数据见表 2。

表 2 铜离子去除率与 pH 的关系

废水处理 pH	吸光度(A)	浓度/(mg/L)	去除率/%
2	0.076	0.374 45	48.46
4	0.065	0.320 4	55.90
6	0.009	0.045 21	93.78
8	0.002	0.045 21	93.78
10	0.002	0.045 21	93.78
12	0.002	0.045 21	93.78

由图 2a 可知, 铜标准曲线的回归方程为: $y = 0.203\ 5x - 0.000\ 2$, $R^2 = 0.996\ 7$; 证明铜离子在 0.00~0.42 mg/L 的范围内有良好的线性。

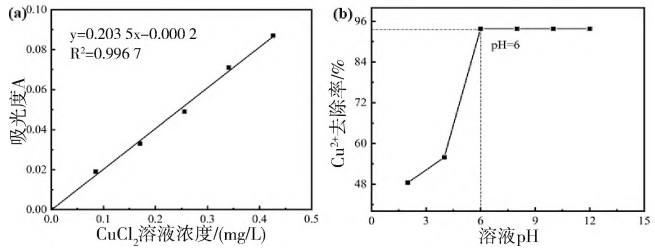


图 2 铜离子标准曲线(a), 铜离子去除率与 pH 的关系(b)
Fig. 2 Copper ion standard curve (a), relationship between copper ion removal rate and pH (b)

由图 2b 表明 pH 对二价铜离子的去除效果较好, 在 pH=2 至 pH=4 之间铜离子对 pH 不敏感, pH=4 之后二价铜离子去除效率接近直线上升直至 pH=6 之后不在发生变化, 结果表明当 pH=6 时, 为二价铜离子最佳脱除工艺。

2.3 化学沉淀法去除银离子的研究

取 6 份 15.0 mL 银离子高盐废水试样, 加入 20.0 mL 蒸馏水, 研究 pH=2、pH=4、pH=6、pH=8、pH=10、pH=12 的试样中铜离子含量, 静置, 过滤, 加入 6.0 mL 二甲基苯基罗丹宁(PDR)溶液显色, 定容至 100 mL, 待测。用紫外可见分光光度计进行测量, 数据见表 3。

表 3 银离子去除率与 pH 的关系
Table 3 Relationship between silver ion removal rate and pH

废水处理 pH	吸光度(A)	浓度/(mg/L)	去除率/%
2	0.365	264.86	48.03
4	0.357	259.14	49.15
6	0.342	248.43	51.25
8	0.134	99.86	80.40
10	0.157	116.29	77.18
12	0.245	179.14	64.85

由图 3a 可知, 银标准曲线的回归方程为: $y = 0.0014x - 0.0058$; $R^2 = 0.9951$; 证明银离子在 0.00~170.00 mg/L 的范围内有良好的线性。

由图 3b 表明银离子在 pH=8 左右时达到去除率的最大值, pH=8 左右为最优的脱除工艺, 表明溶液中银离子沉淀完全。当 pH>8 时沉淀开始出现溶解的情况, 说明沉淀物可以溶于较强的碱性环境中, 在用该方法处理含有银离子实验室废水时应避免加入过量的碱, 从而避免银离子处理效果不好的情况。

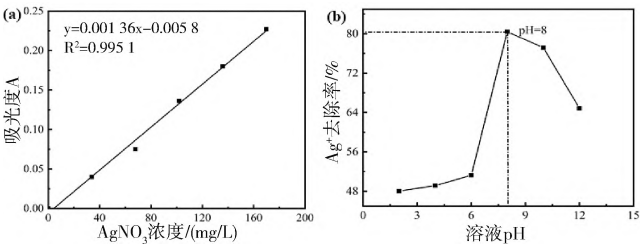


图 3 银离子标准曲线(a), 银离子去除率与 pH 的关系(b)
Fig. 3 Silver ion standard curve (a), relationship between silver ion removal rate and pH (b)

2.4 化学沉淀法去除锰离子的研究

表 4 锰离子去除率与 pH 的关系
Table 4 Relationship between manganese ion removal rate and pH

废水处理 pH	吸光度(A)	浓度/(mg/L)	去除率/%
2	0.251	16.84	46.71
4	0.263	17.62	44.23
6	0.257	17.23	45.46
8	0.262	17.56	44.34
10	0.256	17.17	45.67
12	0.253	16.97	46.29

取 6 份 10.0 mL 锰离子高盐废水试样, 加入 30.0 mL 蒸馏水, 研究 pH=2、pH=4、pH=6、pH=8、pH=10、pH=12 的试样中铜离子含量, 静置, 过滤, 定容至 100 mL, 待测。用紫外可见分光光度计进行测量, 数据见表 4。

由图 4a 可知, 银标准曲线的回归方程为: $y = 15.371x - 0.0079$; $R^2 = 0.9985$; 证明银离子在 0.000~0.032 g/L 的范围内有良好的线性。

由图 4b 表明锰离子对 pH 变化不明敏感, 所以用调节 pH 来去除七价锰离子不理想, 可以尝试还原成为二价锰离子, 因为二价锰离子对 pH 较为敏感, 再进行锰离子的测量和最优去除 pH 的比较。

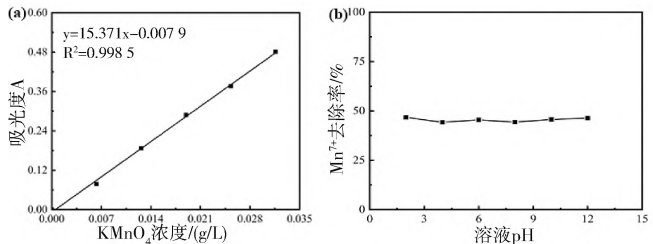


图 4 锰离子标准曲线(a), 锰离子去除率与 pH 的关系(b)
Fig. 4 Standard curve of manganese ion (a), relationship between manganese ion removal rate and pH (b)

2.5 化学沉淀法去除铅离子的研究

取 6 份 20.0 mL 铅离子高盐废水试样, 再加入 30.0 mL 蒸馏水, 研究 pH=2、pH=4、pH=6、pH=8、pH=10、pH=12 的试样中铜离子含量, 静置, 过滤, 加入 5.0 mL 二甲酚橙溶液显色, 定容至 100 mL, 待测。用紫外可见分光光度计进行测量, 数据见表 5。

表 5 铅离子去除率与 pH 的关系
Table 5 Relationship between lead ion removal rate and pH

废水处理 pH	吸光度(A)	浓度/(mg/L)	去除率/%
2	0.057	294.5	62.48
4	0.043	224.5	71.39
6	0.023	124.5	84.14
8	0.015	84.5	89.23
10	0.025	134.5	82.86
12	0.035	184.5	76.49

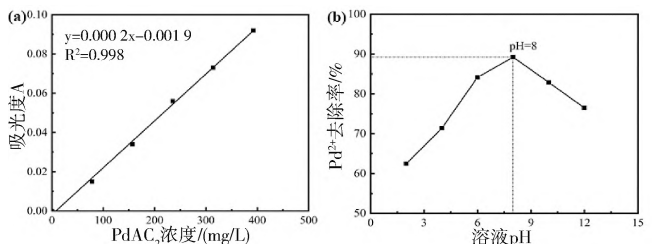


图 5 铅离子标准曲线(a), 铅离子去除率与 pH 的关系(b)
Fig. 5 Lead ion standard curve (a), relationship between lead ion removal rate and pH (b)

由图 5a 可知, 铅标准曲线的回归方程: $y = 0.0002x - 0.0019$

0.001 9; $R^2=0.998$; 证明该离子在 0.00~400.00 mg/L 的范围内有良好的线性。

由图 5b 表明当 pH 开始增大铅离子的去除率开始升高时,随之沉淀开始出现,当 pH=6 左右时沉降开始稍微减缓, pH>8 左右时可以看到去除率开始降低,沉淀开始溶解。结果表明 pH=8 左右时为铅离子脱除最佳工艺。

3 结 论

本文研究了化学沉淀法处理高盐废水中重金属离子脱除方法,通过调节试样中 pH 的不同研究重金属离子的脱除最佳工艺,铬废液、铜废液、银废液、铜废液、锰废液和铅废液五种重金属盐废液在不同 pH 条件下对沉降效果和去除率的影响,研究表明: 铬离子最佳脱除工艺为 pH=8,脱除率为 96.9%,铜最佳脱除工艺为 pH=6,脱除率为 93.8%,银最佳脱除工艺为 pH=8,脱除率为 80.4%,铅最佳脱除工艺为 pH=8,脱除率为 89.2%,其中锰离子对 pH 的变化去除现象不明显,脱除率为 46.7%; 研究了化学沉淀法对实验室高盐废水中重金属离子去除效率的影响和规律,为实验室高盐废水处理提供参考。

参考文献

- [1] 吴萃艳,王精华,肖卓杰,等. 高校无机化学实验室废水管控与处理绿色化探索与实践 [J]. 节能与环保,2020,314(9): 74-76.
- [2] 徐烜峰,王能东,吕明泉,等. 化学实验室废物处理的意识调研和对策 [J]. 实验室研究与探索,2018,37(1): 284-288.
- [3] 杨亮,陈东. 重金属废水传统处理技术的研究综述 [J]. 广东化工,2017,44(17): 144-145.
- [4] 赵银,令狐文生. 铬离子的危害及其处理研究进展 [J]. 河南化工,2020,37(5): 9-11.
- [5] 石德芝,李硕凡. 分光光度法测定电镀液中的三价铬 [J]. 广州化工,2010(1): 145-146.
- [6] 曾雅洁,朱宁宁,刘国清. 分光光度法测定水溶液中铜离子浓度 [J]. 广东化工,2016,43(9): 219.
- [7] 李传后,杨崇秀,孙国旗. 实验室废液中锰的处理方法研究 [J]. 广州化学,2017,42(6): 46-49.
- [8] 何春晓. 分光光度法测定水中铅的含量 [J]. 山东化工,2018,47(18): 62-63,67.
- [9] 柳健,徐雅迪,任拥政. 化学沉淀法处理含铅废水的最佳工况研究 [J]. 环境工程,2015(S1): 25-28.
- [10] 陈俊,郑福辉,冯薪润,等. 废水中重金属离子脱除方法研究现状及展望 [J]. 湘南学院学报,2019,40(5): 21-28.

(上接第 108 页)

- [3] Wei R C, He T, Zhang S X, et al. Occurrence of seventeen veterinary antibiotics and resistant bacterias in manure-fertilized vegetable farm soil in four provinces of China [J]. Chemosphere, 2018, 215: 234-240.
- [4] Azanu D, Mortey C, Darko G, et al. Uptake of antibiotics from irrigation water by plants [J]. Chemosphere, 2016, 157(Aug.): 107-114.
- [5] 陈小平,王萌,杨长明,等. 四环素类抗生素在我国水环境污染现状及其对水生生物的毒性研究进展 [J]. 应用化工,2021,50(10): 2780-2785.
- [6] 秦松岩,李杭,山丹,等. 四环素类抗生素生产废水处理现状与研究进展 [J]. 天津理工大学学报,2016,32(02): 50-54,60.
- [7] 李道荣,牛振华,包瑞格,等. Fenton 试剂氧化降解水中的盐酸四环素 [J]. 环境工程学报,2017,11(4): 2227-2232.
- [8] 王奇,潘家荣,梅朋森,等. 电 Fenton 及光电 Fenton 法废水处理技术研究进展 [J]. 三峡大学学报(自然科学版),2008,30(2): 89-94.
- [9] Fan Y, Ai Z H, Zhang L Z. Design of an electro-Fenton system with a novel sandwich film cathode for wastewater treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1-3): 678-684.
- [10] Sheng H Lin, chi M Lin, Horng G Leu. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation [J]. Water Research, 1999, 33(7): 1735-1741.
- [11] 孙德智. 环境工程中的高级氧化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社环境科学与工程出版中心, 2002: 331-337.
- [12] Burbano A A, D D Dionysiou, Suidan M T, et al. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent [J]. Water Research, 2005, 39(1): 107-118.
- [13] 任云,张利亚,张书廷. 电-Fenton 法预处理糖蜜酒精废液厌氧发酵出水 [J]. 环境工程学报,2017,11(1): 353-358.
- [14] 李涛,岳田利,袁亚宏. Plackett-burman 设计法筛选超声波提取苹果多酚工艺的主要影响因子 [J]. 农产品加工(学刊),2007(3): 18-21.
- [15] 欧阳嘉. 新型除磷填料的制备及吸附实验研究 [D]. 重庆: 重庆大学资源及环境科学学院,2016.