

天然矿物材料处理重金属废水研究进展

李晶, 尹小龙, 张虹, 王俊, 李琛

(陕西理工学院化学与环境科学学院, 陕西汉中 723001)

摘要: 本文着重阐述不同的天然矿物材料在处理含重金属废水中的应用, 并对矿物材料在含重金属废水处理中存在的问题和应用前景进行了分析与展望。

关键词: 天然矿物材料; 重金属废水

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2012)02-0005-04

RESEARCH PROGRESS ON TREATMENT OF HEAVY METAL WASTEWATER WITH NATURAL MINERAL MATERIALS

LI Jing, YIN Xiao-long, ZHANG Hong, WANG Jun, LI Chen

(School of Chemistry and Environmental Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China.)

Abstract: This paper focuses on the application of heavy metals wastewater the treatment with different natural mineral materials. Analysis the existing problem of treatment the heavy metal wastewater treatment with natural mineral materials and prospect the application outlook.

Keywords: natural mineral materials; heavy metal wastewater

重金属对环境及人体的危害主要是由于含重金属废水被排入水体, 使水体中的重金属含量急剧升高并通过食物链富集危害人体健康。重金属元素具有难降解、毒性大、处理后不易回收等特点, 严重危害人类的安全, 且 Cr^{6+} 、 Cd^{2+} 等重金属元素具有致癌、致畸、致突变等危害^[1-2], 如日本富士山县神通川流域发生“痛痛病”就是典型的 Cd^{2+} 中毒事件。而这主要是由于电解、电镀、金属矿山、冶炼、化工、电子、制革等行业的重金属废水的不合理排放, 为了兼顾环境和经济发展效益, 因此对于处理水中的重金属污染的竭力研究已成为一种必然趋势。然而传统的处理方法在处理效果、二次污染以及经济效益等方面还存在着很大不足^[3]。广大科研工作者为了克服传统方法的不足而进行了广泛的研究, 天然矿物材料不仅具有较大的比表面积, 对重金属离子具有吸附作用、离子交换作用和

化学活性作用。利用天然矿物进行重金属废水处理, 具有工艺简单、投资少、效果好且二次污染小等优点而得到越来越多的应用^[4]。天然矿物材料因其来源广, 价格低廉, 具有良好的处理效果而引起广泛的关注, 目前研究主要集中在非金属矿物材料对重金属的吸附作用、离子交换作用及金属矿物材料对重金属离子的去除^[5-6]。

1 非金属矿物材料在处理重金属废水中的应用

处理重金属废水的非金属矿物材料很多, 包括硅酸盐矿物材料、碳酸盐矿物材料、磷酸盐矿物材料及硅藻土等。下文则通过根据不同的天然矿物材料在处理重金属废水过程中所表现的不同作用对其进行分类阐述。

1.1 吸附作用

1.1.1 滑石

滑石是一种单斜晶系的三八面体层状硅酸

盐矿物,化学式为 $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$,其化学组成为 $MgO(3.72\%)$ 、 $SiO_2(63.52\%)$ 、 $H_2O(4.76\%)$ 。滑石具有很好的化学稳定性和疏水性,主要是因为它的单元层内电荷平衡,结合牢固且单元层间靠微弱的分子键连接,无其它阳离子,因此滑石是一种不带层电荷的层状硅酸盐。

滑石利用其吸附作用处理重金属废水的理论依据有以下两点:一是液相吸附理论,同活性炭相似,滑石跟溶剂微弱的亲和力主要取决于滑石的天然疏水性;二是滑石表面的活性官能团,通过对滑石的晶体结构的研究可知,滑石单元层间无离子填充,不存在可交换的阳离子,但是表面存在活性官能团^[7]。滑石经外力破碎后,存在两种不同性质的表面,一是解理面,二是垂直于解理面的端面。 $Si-O-Si$ 和 $O-Si-O$ 键主要存在于解理面上,由水或空气等的作用而形成 $Mg-O$ 、 $Si-O$ 、 $OH-$ 、 $Si-OH$ 等活性官能团主要存在于端面上,通过利用这些官能团便可达到吸附重金属离子目的^[8]。

魏林、姜修道等利用动态吸附实验方法成功地研究了滑石对水溶液中的重金属 Cu 、 Pb 、 Cd 具有良好的吸附效果。①三种重金属离子的等温线均符合 Langmuir 和 Freundlich 的吸附等温线,尤其与 Freundlich 吸附等温式的符合情况更好。②当三种重金属初始浓度(100 mg/L)相同时,通过实验并综合离子半径和离子水化的性能,滑石对重金属 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能表现为 $Pb^{2+}>Cu^{2+}>Cd^{2+}$ ^[9]。

1.1.2 蒙脱石和海泡石

蒙脱石、海泡石等是一种具有较大的比表面积和离子交换容量的粘土矿物,决定了其有较好吸附性能,因此可以通过吸附作用处理废水中重金属离子。

朱利中等人通过对蒙脱石与酸化蒙脱石吸附重金属离子的性能实验及相关的比较分析,其结果发现经酸化的蒙脱石对废水中重金属离子的去除有更好的功效^[10]。蔡荣民通过研究海泡石对 Pb^{2+} 等离子的吸附处理,从理论上对海泡石去除废水中重金属离子的机理做了深入的分析与探讨,认为八面体中与 $OH-$ 结合的 Mg^{2+} 沸石型孔道边缘与结晶水结合的 Mg^{2+} , 均可与重金属离子发生离子交换,从而达到去除的目的^[11]。

1.1.3 硅藻土在处理重金属废水中的应用

硅藻土是一种天然的具有生物结构的低成本矿物材料,由单细胞低等植物硅藻的遗骸沉淀所形成,这种硅藻的独特性能在于能吸收水中的游离硅形成其骨骸,当其生命结束后沉积,在一定的地质条件下形成硅藻土矿床。硅藻消耗海水、湖水中的大量的氧化硅,构成硅藻软泥,经石化形成硅藻土。硅藻壳由蛋白石组成,作为载体的主要成分是二氧化硅^[12]。

根据叶力佳的相关研究表明,(1)硅藻土对重金属离子的去除率随用土量、吸附作用时间、吸附温度、溶液 pH 值的增加而增加,随吸附液初始浓度的增加而减小;(2)对 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的饱和吸附量 mg/g 水洗土和酸洗土分别为 15.9、24.7、29.9、18.1 为 20.4、30.3、35.8、22.0^[13]。

通过吸附作用达到去除废水中的重金属离子的非金属矿物材料除了以上所介绍的以外,还包括硅灰石及电气石及磷灰石等,如刘羽等进行了磷灰石吸附水溶液中 Cd^{2+} 的试验研究,认为磷灰石对水溶液中 Cd^{2+} 具有比较显著的吸附作用。

1.2 离子交换作用

1.2.1 沸石

沸石是沸石族矿物的总称,亦是一类含水晶质架状铝硅酸盐的总称,其空间网架结构中的空腔与孔道决定了它具有较大的开放性和巨大的内表面积,孔中所含的可交换碱、碱土金属阳离子以及中性水分子(沸石水),脱水后结构不变,因此具有良好的离子交换、选择吸附、和分子筛等功能,而用于去除废水中的重金属离子主要表现在其良好的离子交换性能。

据研究天然沸石对污水中的极性与非极性分子有良好的吸附性能,对阳离子也有较好的交换性能,其原理为:沸石的三维结构决定了它具有很大的空隙,而 Na 、 Ca 、 K 等带正电荷的可交换离子往往占据结构中的这些空隙;四面体中 Al^{3+} 对 Si^{4+} 的取代可使其局部带负电荷从而吸引外界中的重金属阳离子;空隙中带正电荷的可交换离子被重金属所替代,从而达到去除废水中重金属的目的^[14]。

1.3 多种反应模式作用

1.3.1 方解石

方解石是普遍存在于土壤和沉积物中最重要的环境矿物材料之一,在调节环境水体质量和控制重金属元素的迁移与转化中,扮演着极为重要

的角色。在土壤中,方解石不仅可以直接控制重金属离子的反应和迁移,而且还可以通过调节土壤的 pH 值,间接地影响重金属离子的地球化学行为^[15]。

吴宏海等对重金属离子与方解石表面反应进行的试验研究表明,方解石的表面反应并存多种反应模式。在低浓度时,对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 表现为离子交换吸附;在浓度较高时对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 则表现为交换和表面配位吸附并存;在高浓度时,则对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 表现为表面沉淀。当低浓度时对 Ag^+ 、 Pb^{2+} 表现为表面配位吸附;当浓度较高时对 Ag^+ 、 Pb^{2+} 则表现为表面沉淀^[16]。

2 金属矿物材料在处理重金属废水中的应用

2.1 硫铁矿

硫铁矿又称为黄铁矿、磁黄铁矿,是一种重要的天然矿物材料。它主要由变价元素构成,是一种铁的硫化物,成分中还常存在微量的钴、镍、硒、铜等,具有 NaCl 型晶体结构。其化学性质不稳定,易被分解,且在一定的水质条件下具有一定的溶解度。具有微溶作用、还原作用和沉淀作用,对处理含 Cr^{6+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 等有毒工业废水具有良好的效果。其理论基础主要是沉淀溶解平衡。化学沉淀-铁氧体法是指向废水中投加铁盐,通过控制工艺条件,使废水中的重金属离子在铁氧体的包裹、夹带作用下进入铁氧体的晶格中形成复合铁氧体,然后再采用固液分离的手段,一次脱除多种重金属离子的方法。

在国内利用黄铁矿处理含铬废水已有了初步进展,根据石俊仙、鲁安怀通过实验确定了黄铁矿处理含 Cr^{6+} 废水的较佳工作条件:用产地安徽的细粒径(180~200 目)黄铁矿 8.0 g,在 pH=4.08 的环境下搅拌 60 min 后,可将体积为 100 ml、浓度为 50 mg/L 的含 Cr^{6+} 废水处理成可达标排放的溶液,且所测的 7 种元素的含量都低于国家工业水排放标准,不会造成二次污染,达到了以废治废的环保目标^[17]。

吕义、张凌燕以磁黄铁矿为实验材料对有色金属浮选模拟废水进行处理,系统地研究了磁黄铁矿处理有色金属浮选废水中铅、铬离子的性能及机理。实验发现:(1)天然磁黄铁矿具有同时降低 pH 和去除离子的功能,适合于处理高浓度含

铅废水。(2)天然磁黄铁矿可以直接处理含 Cr^{6+} 碱性废水,在强酸条件下处理效率更高,废水中残余的黄药、2 号油以及一定浓度的 Ca^{2+} 有利于磁黄铁矿对其中 Cr^{6+} 的去除。天然磁黄铁矿处理含 Cr^{6+} 废水的过程是还原 Cr^{6+} 和沉淀 Cr^{3+} 相伴进行的过程。充分开发利用含 Cr^{3+} 胶体沉淀物相来沉淀转化上层清液中 Cr^{3+} ,可省去必须加石灰以形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀物的传统处理工艺步骤,从而能大大减少沉淀污泥的产生,可有效避免由此引起的二次污染,真正实现还原 Cr^{6+} 与沉淀 Cr^{3+} 的一步法处理的目的^[18]。

2.2 锰钾矿

天然锰钾矿可作为一种环境矿物材料,其中存在表面吸附水和并未占据在固有结晶学位上的结晶水,均具有“沸石水”的性质。表面吸附水可在锰钾矿表面形成表面羟基,它和位于孔道中的结晶水同样具有潜在的离子交换的能力。锰钾矿相应的晶体中 K 位和 Mn 位均存在阳离子空位缺陷,理论上这些空位缺陷的存在也有利于锰钾矿活性的增强,对于治理水体中重金属离子污染具有重要意义^[19]。

郑德圣等通过对天然锰钾矿去除重金属离子 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 进行动态的实验研究,确定了锰钾矿去除重金属离子的反应平衡时间基本在 20 小时以上。反应进行 1 小时后,重金属离子的去除量达平衡去除量的 60% 以上;反应进行 15 小时后,其去除量达平衡去除量的 90% 以上。同时溶液的 pH 值、外加电解质、粒径大小等都能影响天然锰钾矿去除量;pH 值近中性或偏碱性时是最佳的去除 pH 值范围;高浓度强配体离子的存在将很大程度上降低锰钾矿对重金属离子的去除量;矿粉粒径越小,对重金属离子的去除量越高^[20]。

天然矿物材料对废水中重金属有很好的处理效果,其表面活性、超细效应、化学成分、晶体结构、物理性质等方面具有良好的环境属性,比表面积大、吸附重金属离子、离子交换和化学活性等都是天然矿物材料处理重金属废水的有利条件,此外,处理工艺相对简单的天然矿物进行废水处理,还具有投资少、效果好且二次污染小等特点。因此,研究天然矿物对重金属废水处理具有良好的发展前景,无论是从经济上还是从重金属废水处理的实际应用上,都将给废水的处理提供优越的处理方法及技术。

参考文献

- [1] Madoni P. The acute toxicity of nickel to freshwater ciliates[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 109(1): 53~58.
- [2] 许秀琴, 朱勇, 杨挺, 等. 水体重金属的污染危害及其修复技术[J]. *污染防治技术*, 2007, 20(4): 67~69.
- [3] 徐盛明, 张清, 陈松哲, 等. 矿物环境材料的去污机理、改性及合成方法与应用[C]. 北京: 中国材料研究学会, 2004.
- [4] Gibson A S, Lafemina J P. Structure of mineral surfaces[A]. Brady P V. *Physics and chemistry of mineral surfaces*[C]. Boca Raton, Fla. CRC press, 1996, 1~61.
- [5] 鲁安怀. 矿物学研究从资源属性到环境属性的发展[J]. *高校地质学报*, 2000, 6(2): 245~251.
- [6] 任子平, 杨赞中. 矿物的环保功能及其应用研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2001, (3): 44~48.
- [7] 卢龙, 雷良城, 林锦富, 等. 矿物表面特征和表面反应的研究现状及其应用[J]. *桂林工学院学报*, 2002, 22(3): 354~358.
- [8] 姚亚东, 王树根. 矿物的表面结构和表面性质[J]. *矿产综合利用*, 1998, (4): 35~39.
- [9] 魏林. 滑石粉对重金属离子的吸附性研究[D]. 长安大学, 2008, 6~24.
- [10] 朱利中, 陈宝梁. 有机膨润土在废水处理中的应用及进展[J]. *环境科学进展*, 1998, 6(3): 53~61.
- [11] 黄瑾晖, 王继徽. 海泡石在环境保护中的应用[J]. *污染防治技术*, 1998, 11(2): 122~123.
- [12] 许树成. 硅藻土开发应用与特性研究[J]. *阜阳师范学院学报(自然科学版)*, 2000, 17(3): 29~31.
- [13] 叶力佳. 硅藻土对废水中重金属离子的吸附性能研究[D]. 北京工业大学, 2003, 11~26.
- [14] 何杰, 刘玉林, 谢同凤. 天然沸石对含酚废水的处理[J]. *矿产综合利用*, 1999, (1): 39~42.
- [15] Sturchio N C, Chiarello R P, Likwan C, et al. Lead adsorption at the calcite-water interface: synchrotron X-ray standing wave and X-ray reflectivity studies[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61: 251~263.
- [16] 吴宏海, 吴大清, 彭金莲. 重金属离子与方解石表面反应的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 1999, 18(4): 301~308.
- [17] 石俊仙, 鲁安怀. 黄铁矿处理含 Cr() 废水体系的研究[J]. *内蒙古工业大学学报* 2001.1(20): 7~9.
- [18] 吕义. 磁黄铁矿处理模拟有色金属浮选废水中铅铬离子试验研究[D]. 武汉理工大学, 2008, 7~21.
- [19] 高翔, 鲁安怀, 秦善, 等. 天然锰钾矿晶体化学特征及其环境属性. *岩石矿物学杂志. 环境矿物学专集*(2), 2002, 20(4): 477~484.
- [20] 郑德圣. 天然锰钾矿处理含 Hg²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ 废水试验研究[D]. 中国地质大学, 2002, 1~51.

(上接第 29 页)

南四湖底泥样品中 (DDE+DDD)/DDTs 的比值如图 5 所示, 其值为 0.88~0.97, 平均值为 0.93, 远大于 0.5, 说明该地区没有新的 DDT 输入^[8], DDT 大部分降解转化为 DDD 和 DDE。而 DDD 未检出, 则 DDD/DDE 比值会很小, 说明大部分的 DDT 在好氧条件下转化成为了 DDE 并赋存在底泥中。

3 结论

通过对南四湖 8 个采用点底泥中机氯农药含量的分析, 结果表明: 目前, 南四湖部分地区仍然有林丹在使用, 基本没有 HCHs 工业制品在使用, 底泥中的 HCHs 主要为早期残留; 南四湖地区没有新的 DDTs 输入, 大部分的 DDT 在好氧条件下转化成为了 DDE 并赋存在底泥中。

参考文献

- [1] 张祖陆, 孙庆义, 彭利民, 等. 南四湖地区水环境问题探析. *湖*

泊科学, 1999, 11 (1): 86~90.

- [2] 石碧清, 李桂玲. 持久性有机氯污染物 (POPs) 及其危害[J]. *中国环境管理干部学院学报*. 2005, 15(1).
- [3] Adrian Covaci, Carmen Hura, Paul Schepens. Selected persistent organochlorine pollutants in Romania. *The Science of the Total Environment*, 2001, 280: 143~152.
- [4] 龚香宜, 祁士华, 吕春玲, 等. 洪湖表层沉积物中有机氯农药的含量及组成[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(3): 269~273.
- [5] 刘华林, 刘敏, 程书波, 等. 长江口南岸水体 SPM 和表层沉积物中 OCPs 的赋存[J]. *中国环境科学*, 2005, 25(5): 622~626.
- [6] 张玉铭. 华北太行山前平原冬小麦-夏玉米轮作农田氮素循环与平衡研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2005.
- [7] PEREIRA W E, HOSTETTLER F D, RAPP J B. Distributions and fate of chlorinated pesticides, biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments along a contamination gradient from a point-source in San Francisco Bay, California [J]. *Marine Environmental Research*, 1996, 41: 299~314.
- [8] HITCH R K, DAY H R. Unusual persistence of DDT in some western USA soils [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1992, 48(2): 259~264.