海河水中Cr(III)的沉淀和吸附作用

庄源益 袁有才 张 青* 戴树桂

(南开大学环境科学系)

摘 要

本文以0.45µm膜作为分离溶解态和固态物质的基础,探讨了CrCl₃在海河水以及由海河水和五种底泥组成的水体中的水解沉淀及溶解态 Cr(亚)的吸附作用,并给出了把转移总型考虑为总吸附量时的吸附等温线。

天然水中重金属污染物的转移和转化,一般经历水解、凝聚、吸附、离子交换、络合、沉淀、生物富集等过程。对某种金属而言,其主要转移途径则视其本身性质、存在 形态及水体条件而异。

铬在水体中的存在形态,在悬浮物、底泥及土壤中的吸附作用和转移过程,国内外研究者作过研究^[1,2,3]。其存在形态,目前多数人认为以水合氧化物为主,其次是腐殖酸类结合物,以碳酸盐和硫化物及游离形式存在者很少^[4,5]。

我们在研究海河水中 $Cr(\Pi)$ 的转移时,注意到 $Cr(\Pi)$ 的显著沉淀现象。由此,研究了 $Cr(\Pi)$ 在含有底泥的水体中向固相转移的转移总量、沉淀分量、吸附分量及pH、温度对它们的影响,同时也研究了溶解态 $Cr(\Pi)$ 的吸附等温线和把转移总量考虑为吸附量的总体 $Cr(\Pi)$ 吸附等温线。

材料和方法

实验所用水样为未受铬污染的海河水, 经 0.45µm 膜过 滤后备用。所用吸附剂为海河底泥、污水河底泥、粘土矿物和稻田土等。这些天然吸附剂采集后混匀风干磨碎后筛选150目备用。

反应在恒温槽内进行,每隔15min振荡一次。体系的pH值由PHS-2型酸度计测定。只加 $Cr(\Pi)$ 的海河水为沉淀液,只加泥样的海河水为空白液,加 $Cr(\Pi)$ 和泥样的海河水为吸附液。三种溶液的固液分离过程都是建立在 $0.45\mu m$ 膜过滤的基础上,因此,沉淀液、空白液和吸附液均用 $0.45\mu m$ 膜过滤,取适量滤液消化,用二苯碳酰二肼 比色法

^{*}毕业生,现在天津职工大学。

测定铬含量。设 $Cr(\Pi)$ 的起始加入浓度为C。,沉淀液过滤后浓度为 C_1 ,空白液过滤后浓度为 C_2 、吸附过滤后浓度为C,则 $Cr(\Pi)$ 的转移总量 $Z=[C_0-(C-C_2)](mg/1)$,沉淀分量 $P=[C_0-C_1](mg/1)$,溶解态 $Cr(\Pi)$ 的吸附分量 $X=[C_1-(C-C_2)](mg/1)$;当底泥释出的铬量可略去时, $Z=[C_0-C](mg/1)$, $X=[C_1-C](mg/1)$ 。在吸附等温线试验中,溶解态 $Cr(\Pi)$ 的吸附量 $q=[C_1-(C-C_2)]\cdot V/m(mg/g)$,总体 $Cr(\Pi)$ 的吸附量 $Q=[C_0-(C-C_2)]\cdot V/m(mg/g)$ 。式中,V为反应液体积,m为底泥重量。

结果与讨论

1. Cr(Ⅲ)的水解沉淀作用

将一定浓度的 CrCl。水溶液与 海河水混合后,水样逐渐混浊,随后生成灰蓝色沉淀。在起始Cr(Ⅲ)浓度为 3 ppm、温度为25℃、pH为7.6的条件下,经 4 小时后,沉淀量已达 85%左右。放置后 胶状沉淀则沉于水底。另外,Cr(Ⅲ) 在污水、河水、湖水中也出现沉淀现象。

由于Cr(Ⅲ)阳宫子是一个可水解的阳宫子,它可进行下列水解反应, Cr(Ⅱ)+3H₂O ← Cr(OH)₃+3H[†]

反应过程释出质子,使体系 pH 降低。设反应 起始pH与终了pH之差值为 Δ pH,则试验给出 的 Δ pH与沉淀分量的关系示于图 1。显然,沉 淀分量越大,则反应终了的pH也越低。这和 Versino等人 ¹⁷¹ 用活性污泥 吸 附 Cr(III)的实 验中发现的现象相似。

根据水解原理,CrCl。水解程度受温度和盐浓度的影响。温度一定时,CrCl。浓度增加,则水解程度降低,溶液中溶解态Cr(皿)含量增加,被吸附的分量也增加。图2示出在吸附剂量为800ppm、Cr(皿)加入量为0一10ppm的范围内,海河水中Cr(皿)加入量与转移总量及沉淀分量之间有着良好的线性关系。看来,沉淀分量远大于吸附分量。平均转移总量占加入量的90%多。因此,在这种水体条件下,Cr(皿)将绝大部分转入固相,溶解部分将很少。另外,图中的小图是加入量为0.2ppm 范围内的放大部分。加入量与沉淀分量相关线在横座标上的交点可看作最小沉淀量。当加入量小于此值时,Cr(Ⅲ)将不出现沉淀现象。

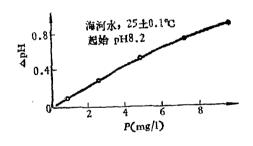


图 1 P-ApH关系

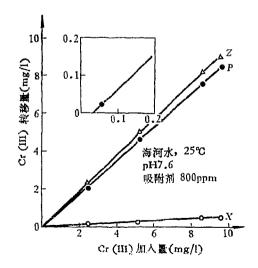
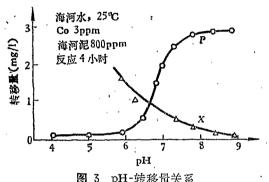


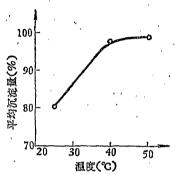
图 2 Cr(1)加入量。转移量关系

在本实验条件下, Cr(II)的最小沉淀量约为38ppb。文献介绍的Cr(OH)3·nH2O的最小 存在量约在Cr(II)量为25ppb、体系pH在8.4时[8]。

图 3 示出吸附剂和Cr(II)给量相同而pH不同的实验点所对应的沉淀分量和 吸 附分 量。pH 6 以下的实验点的沉淀分量很小;但吸附分量较大。pH 6 以上,沉淀分量急剧 增加,而吸附分量逐渐减少。这和文献[6]报导的Cr(OH)。•nH2O存在的pH范围一致; 而且也和娄山河口海域中 Cr(亚)的行为相似[3]。另外,表1示出不同pH的海河水-粘 土矿物体系的 沉淀分 量 和 吸 附分量的变化关系。在 Cr(Ⅲ) 3ppm、吸附剂800ppm的 各体系中,pH增加, C_1 和 X变小,但 Z变大。这表明在这种体系中,pH增加溶解态Cr(皿)的吸附分量减少,但沉淀分量和转移量却增加。其原因主要是转移总量中包括了数



pH-转移量关系 图 3



温度-沉淀量关系

表 1 海河水-粘土矿物(吸附剂800ppm, Cr(Ⅱ)3 ppm, 25±0,1℃)

体系 pH	滤液中Cr (Ⅲ) 盘 (mg/l)		转 移 位(mg/l)	
	C 1	c	X .	Z
5.4 ± 0.2	2.80	2.00	0.77	1.00
$\textbf{7.0} \pm \textbf{0.2}$	1,05	0.34	0.71	2.65
7.8 ± 0.2	0,21	0.08	0.13	2.92

量很大的沉淀部分,虽然残留浓度 C和吸附分量减少,但沉淀分量的增加远远超过吸附 分量的减少,因此,转移总量仍增加。反之,pH降低,X和Z比较接近,即沉淀部分减 少后,溶解态的数量增加,残留浓度增加,吸附分量增加。

一般的水解反应为吸热反应,升温向水解度增加的方向进行。另外,反应生成的悬浮 胶体微粒子在温度升高后热运动速度加快,粒子间碰撞机率增加,从而增加絮凝速度和 程度。同时,在絮凝过程中还会发生共沉淀作用,进一步降低溶解态Cr(II)量。图 4 示 出温度对沉淀分量的影响。在10ppm范围内,各实验点的平均沉淀分量随温度升高而增 加。和pH增加的效应相似,升温使溶解态Cr(II)的残留量减少,因而吸附分量减少,但 转移总量却增加,如表2所示。

2. 溶解态Cr(Ⅲ)的吸附等温方程和总体Cr(Ⅲ)的吸附等温线

为了比较各种吸附剂溶解态 Cr(II)所 得 实 验点对 Freundlich 方 程 (F 方程) 和 Langmuir 方程(L方程)的切合程度,将各吸附剂的数据分别按F方程和L方程进行曲 线回归,得出了它们的剩余标准离差值 S,结果列于表 3 中。表中数据表明,所列吸附剂

反应温度	Cr(II)加入量	滤液中Cr (Ⅱ) 粒(mg/l)		转 移 量 (mg/l)	
(ී)	(mg/1)	C ₁	С	X	Z
25 ± 0.1	6.00	1.11	0.75	0.26	5.22
	9.00	1.68	1.21	0.44	7.72
40±0,i	6.00	0.69	0,07	0.02	5.93
	9.00	0.18	0.14	0.04	8.36

表 2 海河水-混合底泥(吸附剂800ppm, pH7.4±0.2)

表 3 吸附等温线方程(q、C的单位均为ppm)

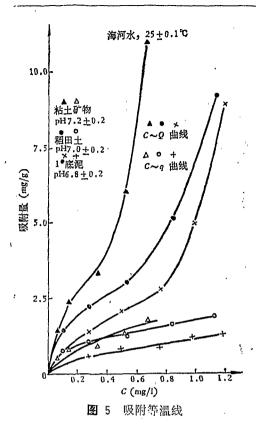
海河水体系		Freundlich 方程		Langmuir 方程	
吸附剂	pll	$q = kC^{1/a}$	S	$q = \frac{abc}{1 + bc}$	s
海河底泥	8.0 ± 0.2	$q = 90.2C^{0.270}$	22.9	$q = \frac{1.14 \times 10^{3} C}{1 + 13.3 C}$	27.5
混合底泥	8.0±0.2	$q = 194.5C^{0.217}$	63.0	$q = \frac{5.44 \times 10^3 C}{1 + 9.97 C}$	65.2
稻 用 生	7.0 1 0.2	$q = 1799 0 C^{(6) \cdot 42^{(6)}}$	85.5	$q = \frac{9.80 \times 10^{2} \text{C}}{1 + 4.99 \text{C}}$	218.8
1 底泥	7.7±0.2	$q = 470_{\circ} 9 C^{n + 430}$	19.5	4 4.81×10 °C 14 20,60C	19,6
1 麻油	6.810.2	q = 1175,0C***52	93.0	$q = \frac{3.02 \times (0)^{1}C}{1 + 1.64C}$	134.2
粘土矿物	7.7 ± 0.2	$q = 537.7C^{0.374}$	29.7	$q = \frac{8.59 \times 10^{3} C}{1 + 48.56 C}$	8,00

对溶解态Cr(II)的吸附实验点用F方程进行曲线回归所得S值较小,因此,其吸附等温线比较切合F方程。当用L方程进行曲线回归时,所得S值一般较大。因此,可认为这种吸附作用即有物理吸附,也存在化学的单层吸附作用。

图 5 内下面三条曲线和图 6 等温线是溶解态 Cr(II)的 等温线。图 5 内上面三条曲线是把转移总量考虑为总吸附量Q的总体Cr(II)吸附等温线。这三条曲线虽然代表的pH略有不同,但都在显著沉淀范围内。显然,溶解态吸附等温线和总体吸附等温线不同,前者可用F方程和L方程描述,但后者却较复杂,趋向于无限多层的 B.E.T 吸附方程。这是由于Cr(III)的沉淀凝坚、在吸附剂表面沉积、掺合等过程引起的。

结 语

- 1. 在中性和偏碱性海河水中 Cr(Ⅲ)的水解沉淀现象很显著;在0—10ppm 范围内,转移总量和沉淀分量随Cr(Ⅲ)加入量的增加而线性增加;形成沉淀物的最小Cr(Ⅲ)量为38ppb左右。
 - 2. 在Cr(Ⅲ)和吸附剂给量一定时,转移总量与 pH有关。在Cr(Ⅲ) 和吸附剂给量



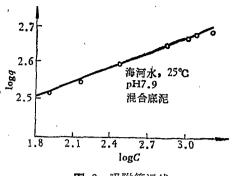


图 6 吸附等温线

为 3 和800ppm时,形成显著沉淀物的最小 pH 为6.0; pH 小于 6 后,沉淀量很少,吸附分量增加; pH 增加,则沉淀分量增加,吸附分量减少,但转移总量增加。升温对转移总量的影响与增加pH相似。

3. 溶解态Cr(Ⅲ)在五种底泥上的吸附等 温线较切合 F方程, 其次是 L 方程。总体吸附 等温线不遵循此两方程。

参考文献

- [1] 吴瑜端等, 海洋学报, 4(3),303(1982)。
- 〔2〕 渡边纪元, 岸政、美, 水处理技术, 22(10),873-7
- [3] 周家义等,环境科学学报,4(2),165-178(1984)。
- (4) Francois, M.M. Morel et al., Environ. Sci. Technol., 9(8), 756-61 (1975).
- [5]乌尔里希等,地理环境污染与保护译文集,第8集,1980年。
- [6] Huang, C.P. et al., Water Pollution Research, Proceeding of the 19th International Conference Stockholm, Sweden 1978. Pergmon Press, Oxford, 45-64, 1979.
- (7) Versino, C. et al., The Application of Activated Sludge as Absorbing Media, Studies in Envirinmental Science 19. Physicochemical Methods for Water and Wastewater Treatment. Elsevier, Amsterdam 1982.

1984年12月3日收到。