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)

Ę

本文以0.45μm膜作为分离溶/ 網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(<u>Π</u>)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(II)的转移时,注意到Cr(II)的显著沉淀现象。由此,研究 了Cr(II)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(II)的吸附等温线和把转移总量考虑为吸附量的 总体Cr(II)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(II)的海河水为沉淀液,只加泥样的海河水为空白液,加Cr(II)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 0.45μm 膜过滤的基础上,因此,沉 淀液、空白液和吸附液均用0.45μm 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(II)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(II)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(II)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(II)的吸附量 *q* = [*C*₁ - (*C* - *C*₂)]•*V*/*m*(mg/g),总体 Cr(II)的吸附量 *Q* = [*C*₀ - (*C* - *C*₂)]•*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(II)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:

 $Cr(\parallel) + 3H_2O \implies Cr(OH)_3 + 3H^{\dagger}$

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 ApH, 则试验给出 的ApH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(II)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(II) 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(II)加入量为 0—10ppm的范围内,海河水中Cr(II)加入量为 0—10ppm的范围内,海河水中Cr(II)加入量为 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(II)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



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¹⁶¹。

图 3 示出吸附剂和Cr(\square)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)₃•nH₂O存在的pH范围一致; 而且也和娄山河口海域中 Cr(\blacksquare)的行为相似¹³¹。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(\blacksquare) 3ppm、吸附剂800ppm的各体系中, pH增加, C₁和 X变小, 但 Z变大。这表明在这种体系中, pH增加溶解态Cr(\blacksquare)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



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 (皿) 量 (mg/l)		转 移 岙 (mg/l)	
	<i>C</i> ₁	C	X.	Z
5.4±0.2	2,80	2.00	0.77	1.00
7.0±0.2	1.05	0.34	0.71	2.65
7.8±0.2	0.21	.0.08	0.13	2.92
	۱	I	1	

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,从而增加繁凝速度和 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(II)的吸附等温方程和总体Cr(II)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(五)加入量	滤液中Cr (Ⅱ) 拉(mg/l)		转 移 登 (mg/l)	
(၂၂)	(mg/l)	<i>C</i> 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±0.1	6.00	0,09	0,07	0.02	5.93
	9.00	0.18	0.14	0,01	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	pIl	$q = kC^{1/a}$	S	$q = \frac{abc}{1+bc}$	S	
海河底泥	8.0±0.2	$q = 90.2C^{0+270}$	22.9	$q = \frac{1.14 \times 10^{3}C}{1+13.3C}$	27.5	
混合底泥	8.0±0.2	$q = 494.5C^{6+2.17}$	63.0	$q = \frac{5.44 \times 10^{3}C}{1 + 9.97C}$	65.2	
桥田七	7.0 1 0.2	$q = 1799 \circ 0 C^{0+42.9}$	85.5	$q = \frac{9.80 \times 10^{2} \text{C}}{1 + 4.99 \text{C}}$	218.8	
78 底 泥	7.7±0.2	$q \simeq 470^\circ, 9C^{0+484}$	19.5	$q = \frac{4.81 \times 10^{-1} \text{C}}{14.23.69 \text{C}}$	19,6	
1* 底 泥	6.810.2	$q = 1175_{10}C^{a+552}$	93.0	$q = \frac{3.02 \times (0^{-1}C)}{1+1.64C}$	134.2	
粘土矿物	7.7±0.2	$q = 537.7C^{0+3/4}$	29.7	$q = \frac{8.59 \times 10^{3}C}{1 + 48.56C}$	30,8	
	l		1			

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(π)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(π)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(π)的沉淀凝密、在吸附剂表面沉积、掺合等过程引起的。

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(m)和吸附剂给量一定时,转移总量与 pH有关。在Cr(m)和吸附剂给量



6 期



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架, 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 Absorbirg Media, Studies in Envirinmental Science 19. Physicochemical Methods for Water and Wastewater Treatment. Elsevier, Amsterdam 1982.

1984年12月3日收到。