

# 诱导沉淀除 $\text{Pb}^{2+}$ 载体选择方法的研究

孙 丽, 陈 平\*

(新疆师范大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830054)

**摘要:**以含  $\text{Pb}^{2+}$  配水为处理对象,  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  为沉淀剂, 利用单因素法获得了无载体时  $\text{Pb}^{2+}$  去除的最佳条件。在相同条件下, 考察了石英砂、长石、白云石诱导  $\text{PbS}$  沉淀效果及沉淀过程 Zeta 电位的变化; 测定了石英砂、长石、白云石在去离子水体系、含  $\text{Pb}^{2+}$  配水体系、沉淀体系的等电点, 分析了诱导效果与沉淀过程 Zeta 电位、不同体系中载体等电点的相关性。结果表明, 3 种载体诱导效果从大到小依次为: 白云石 > 长石 > 石英砂; 诱导效果指标沉淀平衡时间、 $\text{Pb}^{2+}$  平衡质量浓度与诱导沉淀过程中载体的 Zeta 电位相关, 载体 Zeta 电位为负值且越接近等电态时, 诱导效果越佳, 可据此选择最佳载体; 去离子水体系、含  $\text{Pb}^{2+}$  配水体系、沉淀体系中, 载体等电点越大, 诱导  $\text{PbS}$  沉淀效果越好, 可据此选择最佳载体。去离子水体系中测定载体等电点最为简便, 可作为载体选择的最佳体系及方法。

**关键词:** 诱导沉淀;  $\text{Pb}^{2+}$  去除; 载体选择; 方法

**中图分类号:** X703.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2018)10-0127-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.10.028

## Study on selection method of carrier for removing $\text{Pb}^{2+}$ by inducing precipitation

SUN Li, CHEN Ping\*

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

**Abstract:** Using  $\text{Pb}^{2+}$  water as treatment object and  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  as precipitant, the optimum conditions for removing  $\text{Pb}^{2+}$  without existence of carrier are obtained by means of single factor method. Under the same conditions, the inducing effects of quartz sand, feldspar and dolomite on  $\text{PbS}$  precipitation and Zeta potential changes are investigated. The isoelectric point of quartz sand, feldspar and dolomite in deionized water system,  $\text{Pb}^{2+}$  containing water system and precipitation system respectively are measured. The correlation between induction effect and Zeta potential in precipitation process as well as the isoelectric point of carriers in different systems are analyzed. It is found that dolomite gives the biggest induction effect, feldspar comes next and quartz sand brings the smallest. Two induction effect indexes including the time for precipitation equilibrium and  $\text{Pb}^{2+}$  equilibrium concentration both are related to the Zeta potential of the carrier in the induced precipitation process. As the Zeta potential of carrier is negative and is closer to the isoelectric state, the induction effect is the better, which can be the accordance to select the best carrier. In the deionized water system, the  $\text{Pb}^{2+}$  water distribution system and the precipitation system, the greater the carrier isoelectric point, the better the effect in inducing  $\text{PbS}$  precipitation, which can help to select the best carrier. The deionized water system is the most convenient system to determine the carrier isoelectric point and it can be used as the best system and method for the selection of carrier.

**Key words:** inducing precipitation;  $\text{Pb}^{2+}$  removal; carrier selection; method

铅是可在人体中积蓄的有毒重金属, 可通过皮肤、呼吸道等进入人体内, 对人体健康产生巨大危害<sup>[1-2]</sup>。含铅废水的处理方法有化学沉淀法<sup>[3]</sup>、吸附法<sup>[4]</sup>、膜分离法<sup>[5]</sup>等。其中化学沉淀法最为常见, 常用的沉淀剂为  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 通过形成  $\text{PbS}$  去除溶液中  $\text{Pb}^{2+}$ 。常规化学沉淀法存在反应速度慢、处理过程复杂等缺点<sup>[3]</sup>。载体诱导沉淀技术是对传统化学沉淀法的改进, 可使反应时间缩短、工艺简化<sup>[6-8]</sup>。其中载体的选择是载体诱导沉淀工艺的关键因素之一<sup>[9-10]</sup>, 通常通过对比不同载体诱导沉淀效果选择最佳载体, 方法耗时耗力。

笔者以含  $\text{Pb}^{2+}$  配水为处理对象,  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  为沉淀剂, 在相同条件下, 考察石英砂、长石、白云石 3 种常见载体诱导  $\text{PbS}$  沉淀的效果及沉淀过程 Zeta

电位的变化, 测定上述 3 种载体在不同体系中的等电点。通过分析诱导效果与沉淀过程 Zeta 电位、不同体系中载体等电点的相关性, 从而获得载体选择的最佳方法。

## 1 试验部分

### 1.1 诱晶载体制备、试剂及仪器设备

**诱晶载体制备:**将诱晶载体石英砂、长石、白云石粉碎并分筛获得  $-150 \sim +109 \mu\text{m}$ 、 $-25 \sim +23 \mu\text{m}$  粒级载体, 之后依次用自来水洗至水的浊度稳定, 接着再用去离子水清洗至上清液澄清为止, 最后于  $105^\circ\text{C}$  恒温烘干 6 h, 室温冷却后收集备用。石英砂含有少量其他杂质, 矿石纯度高达 98.3%; 长石主要由  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等相组成; 白云石中的主要物相为

收稿日期: 2018-01-25; 修回日期: 2018-08-10

基金项目: 新疆电力建设调试所项目(XJDLTS201402); 国家电网公司科技项目(WWHT2015-TS-024)

作者简介: 孙丽(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制, 1727786445@qq.com; 陈平(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为水污染控制, 通讯联系人, chenpingxj@sina.com。

CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 主要以 CaO 及 MgO 的形式存在于矿物中。

试剂: Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O、NaOH、HNO<sub>3</sub>, 均为分析纯。

仪器设备: Z-2000 型原子吸收分光光度计; Zetasizer Nano zs90 粒度分析仪; FM-3 型制样粉碎机; XSB-88 型标准振筛机; ZR4-6 混凝实验搅拌机; TBZ-12H 型恒温磁力搅拌器。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 载体诱导沉淀效果试验及诱导沉淀过程 Zeta 电位变化

首先, 以含 Pb<sup>2+</sup> 配水为处理对象, Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O 为沉淀剂, 利用单因素法在间歇搅拌反应器中考察无载体时 Pb<sup>2+</sup> 去除的最佳条件; 然后, 在相同反应器、转速、Pb<sup>2+</sup> 质量浓度、温度及无载体时 Pb<sup>2+</sup> 最佳去除条件下, 考察不同载体存在时沉淀平衡时间和平衡剩余 Pb<sup>2+</sup> 质量浓度, 对比不同载体的诱导效果, 并对诱导沉淀过程中载体的 Zeta 电位进行测定。单因素法试验结果表明, 在约 20℃、转速 300 r/min 时, 无载体时 Pb<sup>2+</sup> 去除的最佳条件为: pH 为 6、加药比(Na<sub>2</sub>S/Pb<sup>2+</sup>) 为 5:1。

(1) 载体诱导沉淀效果试验: 定量移取 500 mL pH 为 6、Pb<sup>2+</sup> 质量浓度为 300 mg/L 的含 Pb<sup>2+</sup> 配水于 1 L 反应器中, 用混凝实验搅拌机搅拌, 在转速为 300 r/min 时, 依次定量加入 50 g 粒级为 -150 ~ +109 μm 的单一载体、质量浓度为 34.69 g/L 沉淀剂 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O; 沉淀剂加入后开始计时, 一定时间后

停止搅拌, 取样过 0.45 μm 滤膜, 利用原子吸收光谱法测定滤液中 Pb<sup>2+</sup> 的剩余质量浓度。

(2) 诱导沉淀过程 Zeta 电位变化: 移取 50 mL pH 为 6、Pb<sup>2+</sup> 质量浓度为 300 mg/L 的含 Pb<sup>2+</sup> 配水于 100 mL 烧杯中, 用恒温磁力搅拌器搅拌, 在转速为 300 r/min 时, 依次定量加入 5 g 粒级为 -25 ~ +23 μm 的单一载体、质量浓度为 34.69 g/L 沉淀剂 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O; 沉淀剂加入后开始计时, 一定时间后停止搅拌, 静置一定时间后取上层悬浮液进行 Zeta 电位测定。

### 1.2.2 不同体系中载体 Zeta 电位变化

分别考察去离子水体系、含 Pb<sup>2+</sup> 配水体系、沉淀体系中载体 Zeta 电位随 pH 的变化, 获得等电点。试验中, 分别定量移取 50 mL 去离子水、Pb<sup>2+</sup> 质量浓度为 300 mg/L 的含 Pb<sup>2+</sup> 配水于 100 mL 烧杯中, 用恒温磁力搅拌器搅拌, 用 1 mol/L 的 NaOH 和 HNO<sub>3</sub> 调节体系 pH 到设定值; 在转速为 300 r/min 时, 离子水体系、含 Pb<sup>2+</sup> 配水体系定量加入 5 g 粒级为 -25 ~ +23 μm 的单一载体, 接着向沉淀体系中加入质量浓度为 34.69 g/L 沉淀剂 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O, 搅拌 5 min, 静置一定时间后取上层悬浮液进行 Zeta 电位测定。根据 Zeta 电位为 0 mV 时所对应的 pH 获得不同载体、不同体系的等电点。

### 1.2.3 数据分析方法

利用单因素法在间歇搅拌反应器中考察无载体时 Pb<sup>2+</sup> 去除的最佳条件, 在此条件下, 通过考察平衡时间和平衡剩余 Pb<sup>2+</sup> 质量浓度, 对比石英砂、长石及白云石的诱导沉淀效果, 从中选出最佳载体, 并

(上接第 126 页)

间为 1.5 h, V(N,N-二羟甲基叔丁胺):V(冰醋酸):m(抗坏血酸):m(S)=0.278:0.014:0.014:1.000, 缩合反应温度为 55℃, 缩合反应时间为 2 h, V(1-甲基-4-氨基哌嗪):m(S)=0.463:1.000, 此时, 利福平粗品收率可达 86.56%, 纯度为 92.69%。缩短了利福平的生产周期, 提高了利福平的收率 and 产品质量。

## 参考文献

- [1] Havlir D V, Dube F R, Forthal D N, et al. Prophylaxis against disseminated mycobacterium avium complex with weekly azithromycin, daily rifabutin, or both. California collaborative treatment group[J]. N Engl J Med, 1996, 335(6):392-398.
- [2] Aristoff P A, Garcia G A, Kirchhoff P D, et al. Rifamycins-obstacles and opportunities[J]. Tuberculosis, 2010, 90(2):94-118.
- [3] Burman W J, Gallicano K, Peloquin C. Comparative pharmacokinetics

and pharmacodynamics of the rifamycin antibacterials[J]. Clin Pharmacokinet, 2001, 40(5):327-341.

- [4] 俞文和, 杨纪根. 抗生素工艺学[M]. 辽宁: 辽宁科学技术出版社, 1989:461-462.
- [5] 刘旭. 一种用于生产药物利福平的中间体原料: 中国, CN101348441A[P]. 2009-01-21.
- [6] 薛荔. 优质利福平的制备方法: 中国, CN101486716[P]. 2009-07-22.
- [7] Gianantonio A, Fabrucci A, Sacerdoti S, et al. Process for rifamycins; America, US3542762[P]. 1970-11-24.
- [8] Marsili L, Pasqualucci C. Process for the preparation of 3-iminoethyl derivatives of rifamycin SV; America, US3963705[P]. 1976-06-15.
- [9] Tiberio B. Process for the preparation of rifampicin; America, US4174320[P]. 1979-11-13.
- [10] 游金莺. 利福霉素类半合成抗生素的研究概况[J]. 抗生素, 1985, 10(4):223-229.
- [11] 董亚梅, 陈葵, 朱家文. 反应体系 pH 值对利福霉素哌嗪环合反应的影响[J]. 中国抗生素, 2006, 31(10):646-648. ■

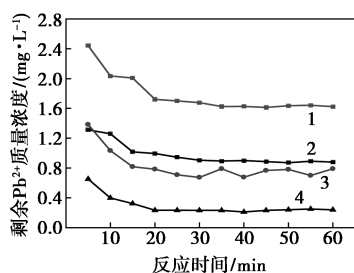
通过对诱导沉淀过程中 Zeta 电位的测定,探讨载体诱导沉淀除  $Pb^{2+}$  效果与 Zeta 电位的关系;分别考察去离子水体系、含  $Pb^{2+}$  配水体系、沉淀体系中载体 Zeta 电位随 pH 的变化,根据试验结果获得等电点,通过与诱导沉淀效果的对比,进一步简化最佳载体的选择过程。

试验前各试料放置于烘箱中  $20^{\circ}C$  恒温;由于试样体积大、反应物量少、反应时间短,认为试验过程中体系稳定性基本恒定,约为  $20^{\circ}C$ 。

## 2 结果与讨论

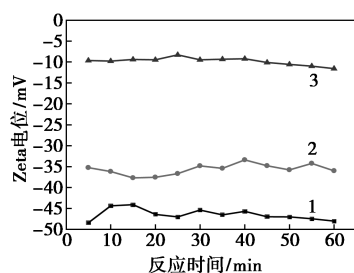
### 2.1 不同载体诱导沉淀效果及沉淀过程 Zeta 的变化

无载体时  $Pb^{2+}$  去除的最佳条件下,不同载体沉淀体系及无载体沉淀体系  $Pb^{2+}$  质量浓度随时间的变化情况如图 1 所示,不同载体沉淀体系 Zeta 电位随时间的变化情况如图 2 所示。



1—无载体;2—石英砂;3—长石;4—白云石

图 1 不同载体诱导沉淀效果对比



1—石英砂;2—长石;3—白云石

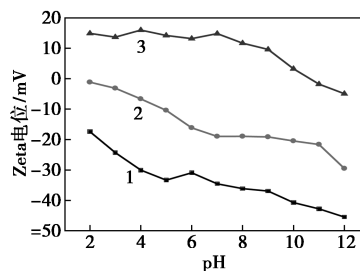
图 2 不同载体在诱导沉淀过程中 Zeta 电位的变化

由图 1 可以看出,与无载体沉淀体系相比,添加载体后,沉淀平衡时间均有不同程度减小, $Pb^{2+}$  平衡质量浓度明显降低;就沉淀平衡时间减小而言,白云石最为明显,长石次之,石英砂略有减小;就  $Pb^{2+}$  平衡质量浓度降低而言,白云石>长石>石英砂。综合考虑,3 种载体均有诱导  $PbS$  沉淀的效果,最佳载体为白云石,其  $Pb^{2+}$  平衡质量浓度可以满足《废水综合排放标准》(GB 8978—2002)中规定的  $1.0 \text{ mg/L}$  的限值。

由图 2 可以看出,诱导沉淀过程中不同载体 Zeta 电位均为负值,随时间变化不大,绝对值大小顺序为:白云石>长石>石英砂。对比图 1、图 2 可以看出,添加载体后,诱导效果指标沉淀平衡时间、 $Pb^{2+}$  平衡质量浓度与诱导沉淀过程中载体的 Zeta 电位呈现一定的相关性:载体 Zeta 电位为负值,越接近等电态时,诱导效果越佳。可根据载体在诱导沉淀过程中的 Zeta 电位反映其诱导沉淀效果,选择最佳载体。

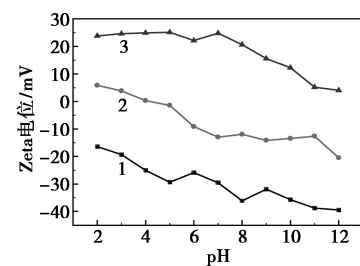
### 2.2 不同体系中载体 Zeta 电位变化

根据载体在诱导沉淀过程中的 Zeta 电位反映其诱导沉淀效果,选择最佳载体,但试验过程较为繁琐。笔者分别考察了去离子水体系、含  $Pb^{2+}$  配水体系、沉淀体系中载体 Zeta 电位随 pH 的变化情况,根据试验结果获得等电点,通过与诱导沉淀效果的对比,希望进一步简化最佳载体的选择过程,试验结果如图 3~图 5 所示。



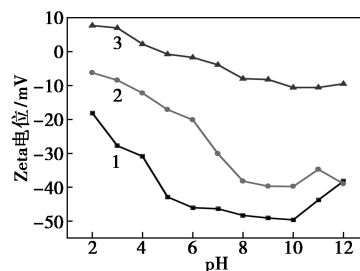
1—石英砂;2—长石;3—白云石

图 3 去离子水体系中载体的 Zeta 电位



1—石英砂;2—长石;3—白云石

图 4 含  $Pb^{2+}$  配水体系中载体的 Zeta 电位



1—石英砂;2—长石;3—白云石

图 5 沉淀体系中载体的 Zeta 电位

由图 3~图 5 可以看出,每种载体 Zeta 电位在 3 种体系中随 pH 变化的趋势相同,随 pH 增加,Zeta 电位总体均向负值或更负方向变化;沉淀体系中 pH 较大时,Zeta 电位变化反常,这与形成的 PbS 沉淀的影响有关。石英砂在 3 种体系中始终荷负电,在所考察的 pH 范围内,未获得等电点;随 pH 增加,Zeta 电位绝对值总体变大,根据 Zeta 电位随 pH 的变化趋势,等电点均应位于较强酸性范围。白云石在 3 种体系中,随着 pH 的增加,Zeta 电位均由正值向负值变化,pH 越大,Zeta 电位绝对值越大;去离子水体系、含  $\text{Pb}^{2+}$  配水体系、沉淀体系中等电点依次为:pH=10.7、pH=12.0、pH=4.4。长石在 3 种体系中,随着 pH 的增加,Zeta 电位向负值或更负方向变化;去离子水体系、含  $\text{Pb}^{2+}$  配水体系等电点依次为:pH=2.0、pH=5.0。沉淀体系中,Zeta 电位均为负值,未获得等电点,根据 Zeta 电位随 pH 变化趋势,其等电点应位于较强酸性范围。与图 1 对比可以看出,在去离子水体系、含  $\text{Pb}^{2+}$  配水体系、沉淀体系中,诱导 PbS 沉淀效果与载体等电点显示相关性,载体等电点越大,诱导 PbS 沉淀效果越好。去离子水体系中 Zeta 电位测定及等电点获得最为简便,可用该体系载体等电点作为选择最佳载体的判据。

Zeta 电位是指固定层和扩散层的交界面即滑动面处的电位<sup>[11-12]</sup>,等电点是指固体表面的 Zeta 电位为 0 mV 时所对应的 pH<sup>[13-14]</sup>。载体等电点越大,诱导 PbS 沉淀效果越好,原因是载体在水中其表面会发生羟基化反应,这是载体荷电的重要因素<sup>[15-16]</sup>。载体等电点越大,表面羟基化程度越高,沉淀体系中载体表面  $\text{H}^+$  与溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  发生交换的可能性越大,载体表面  $\text{Pb}^{2+}$  质量浓度越高,PbS 沉淀势越大,诱导 PbS 沉淀效果越好。

### 3 结论

(1)以含  $\text{Pb}^{2+}$  配水为处理对象, $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  为沉淀剂,利用单因素法获得了无载体时  $\text{Pb}^{2+}$  去除的最佳条件;在相同条件下,考察了石英砂、长石、白云石诱导 PbS 沉淀效果及沉淀过程 Zeta 的变化。结果表明,添加载体后,沉淀平衡时间均有不同程度减小, $\text{Pb}^{2+}$  平衡质量浓度明显降低,白云石为最佳诱导载体, $\text{Pb}^{2+}$  平衡质量浓度可以满足《废水综合排放标准》(GB 8978—2002)中所规定的 1.0 mg/L 的限值;诱导效果指标沉淀平衡时间、 $\text{Pb}^{2+}$  平衡质量浓度与诱导沉淀过程中载体的 Zeta 电位相关,载体 Zeta 电位为负值,越接近等电态时,诱导效果越佳,可据

此选择最佳载体。

(2)为进一步简化最佳载体的选择过程,测定了石英砂、长石、白云石在去离子水体系、含  $\text{Pb}^{2+}$  配水体系、沉淀体系的等电点,分析了其与诱导沉淀效果的相关性。结果表明,3 种体系中载体等电点越大,诱导 PbS 沉淀效果越好,可据此选择最佳载体。去离子水体系中等电点获得最为简便,可作为载体选择的最佳体系及方法。

### 参考文献

- [1] 曹玮,周航,邓贵友,等.改性谷壳生物炭负载磁性 Fe 去除废水中  $\text{Pb}^{2+}$  的效果及机制[J].环境工程学报,2017,11(3):1437-1444.
- [2] 王志凯,张胜利,陈豪宇,等.磁性 PEI 功能化秸秆的制备及对 Pb(II) 的吸附[J].环境科学研究,2017,30(8):1316-1324.
- [3] 王凯军,熊娅,阎中.结晶工艺在废水处理领域的应用与发展[J].环境工程学报,2010,01:1-7.
- [4] 沈王庆,雷阳,邵培利. $\text{H}_3\text{BO}_3$  改性柠檬渣对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$  的吸附性能[J].环境科学研究,2017,30(1):152-158.
- [5] Chung J, Jeon E, Choi J W, et al. Factors affecting crystallization of copper sulfide in fed-batch fluidized bed reactor[J]. Hydrometallurgy, 2015, 152: 107-112.
- [6] Costodes V C T, Lewis A E. Reactive crystallization of nickel hydroxy-carbonate in fluidized-bed reactor: Fines production and column design [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(5): 1377-1385.
- [7] 张航,陈平,江新全,等.石英砂诱导结晶处理含  $\text{Hg}^{2+}$  废水[J].现代化工,2016,36(10):109-112.
- [8] Jiang K, Zhou K, Yang Y, et al. A pilot-scale study of cryolite precipitation from high fluoride-containing wastewater in a reaction-separation integrated reactor. [J]. 环境科学学报(英文版), 2013, 25(7): 1331-1337.
- [9] 熊娅,王凯军,阎中.诱导结晶工艺中诱晶载体的选择与改性[J].环境工程学报,2013,7(1):42-46.
- [10] 张航,陈平,江新全,等.石英砂诱导结晶处理含  $\text{Hg}^{2+}$  废水[J].现代化工,2016,36(10):109-112.
- [11] Menachem Elimelech, Masahiko Nagai, Chunhan K O A, et al. Relative insignificance of mineral grain zeta potential to colloid transport in geochemically heterogeneous porous media [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(11): 2143-2148.
- [12] 李闯.水处理滤料表面的 Zeta 电位及其过滤除油性研究[D].兰州:兰州交通大学,2009.
- [13] 姜科.诱导结晶法回收和去除氟化盐工业废水中的氟[D].长沙:中南大学,2014.
- [14] 许小洁,吴纯德,叶健,等.基于 Zeta 电位的硅藻土复配剂强化混凝研究[J].环境科学与技术,2010,33(10):151-153,165.
- [15] 万江,王晓焕,刘志勇.膨润土-水悬浮体系的 zeta 电位研究[J].非金属矿,2017,40(4):23-25.
- [16] 魏俊峰,吴大清,刁桂仪,等.铅在高岭石表面的吸附模式[J].地球化学,2000,29(4):397-401. ■