

# Na<sub>2</sub>S-重金属捕集剂(DTC) 协同处理酸性含铬废水

李亚林<sup>1\*</sup>, 刘蕾<sup>1</sup>, 李福举<sup>1</sup>, 韩宁宁<sup>1</sup>, 李子文<sup>2</sup>

(1. 河南工程学院资源与环境学院, 河南 郑州 451191;

2. 中央民族大学生命与环境科学学院, 北京 100081)

**摘要:**研究了硫化钠和重金属捕集剂(DTC)联合对酸性含铬废水中铬的去除效果,选定了最佳操作参数,并在此基础上利用响应曲面法,以总铬去除率为响应指标,对处理工艺参数进行优化。结果表明,在第1阶段,初始pH为2.5,硫化钠质量浓度为2.18 g/L,反应75 min;第2阶段,初始pH为3.0,捕集剂体积分数为0.004 mL/L,反应75 min时,Cr(VI)和总铬去除率分别达到100%和93.19%;通过优化实验拟合的二次回归模型可以较真实地反映条件参数对总铬去除率的影响。

**关键词:**铬;工业废水;复合硫化法;响应曲面法

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)05-0106-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.05.025

## Coordination of sodium sulfide and heavy metal composite trapping agent (DTC) on treatment of acidic wastewater containing chromium

LI Ya-lin<sup>1\*</sup>, LIU Lei<sup>1</sup>, LI Fu-ju<sup>1</sup>, HAN Ning-ning<sup>1</sup>, LI Zi-wen<sup>2</sup>

(1. Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China;

2. College of Life and Environmental Sciences, Minzu University of China, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The coordination effect of sodium sulfide and heavy metal composite trapping agent (DTC) on the treatment of chromium-containing acidic wastewater has been studied and the optimal operation parameters are settled. Furthermore, response surface methodology has been applied to optimize process parameters of wastewater treatment with the removal rate of total chromium as a response index. The results show that pH is 2.5, dosage of sodium sulfide is 2.18 g/L, reaction time is 75 min in the first stage, and pH is 3.0, dosage of heavy metal composite trapping agent is 0.004 mL/L, reaction time is 75 min in the second stage, finally the removal ratio of Cr(VI) and total chromium can reach 100% and 93.19% respectively. The quadratic regression model fit by optimal experiments can reflect really the influence of condition parameters on the removal ratio of total chromium.

**Key words:** chromium; industrial wastewater; composite sulfuration process; response surface methodology

随着电镀、皮革和金属酸洗等行业的迅速发展,生产过程中排出的酸性含Cr(VI)废水若未达标排放进入环境中,将会对人类和其他生物带来严重影响<sup>[1]</sup>。此类重金属废水中除含有铬外,通常还含有铜、镍、铅和镉等其他重金属,因其成分复杂,处理难度较大。目前,硫化沉淀法是工程实践中常用的重金属废水处理办法,因处理过程中S<sup>2-</sup>与重金属离子生成的硫化物沉淀较氢氧化物的溶解度更小,且具有较宽的使用pH,同时硫化物与重金属发生的分步沉淀有利于沉淀物资源的回收而被广泛应用<sup>[2]</sup>。然而,在发生沉淀的过程中,硫化物常会与水中的H<sup>+</sup>反应生成H<sub>2</sub>S气体逸出,具有一定的危险性,也易造成硫化物的投加量偏大,处理成本增加,因此,在工程实践中硫化剂常与其他药剂联用去除废水中的重金属。李骞等<sup>[3]</sup>利用Na<sub>2</sub>S与丁黄药联用从重金属废水中回收铅和汞,回收率均可达到99.9%以上;杨龔等<sup>[4]</sup>将Na<sub>2</sub>S与重金属捕集剂组合处理酸

性含镍废水,最终出水中Ni<sup>2+</sup>的质量浓度达到国家排放标准,渣中镍的质量分数大于14%;刘蕾等<sup>[5]</sup>利用Na<sub>2</sub>S与重金属捕集剂进行组合,对高浓度含铜废水中的铜进行了去除回收,处理后硫化渣中的铜的质量分数达到30%;李岩等<sup>[6]</sup>针对某电镀厂产生的高浓度含铬废水,研究了硫化钠还原沉淀法回收电镀废水中的铬和镍,最后铬渣中Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的质量分数为29.5%,具有回收价值。

对于单一体系的酸性含铬废水,硫化沉淀法的应用有一定的局限性,因为硫化铬沉淀在水中极易水解生成Cr(OH)<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>S,当采用Na<sub>2</sub>S作为还原剂且质量浓度大于300 mg/L时,S<sup>2-</sup>使Cr(OH)<sub>3</sub>两性沉淀反溶使铬的质量浓度重新升高<sup>[7]</sup>,鉴于此,笔者利用硫化钠和重金属捕集剂协同处理酸性含铬废水,分别研究了不同条件因素对铬去除效果的影响,并采用响应曲面法(Response Surface Methodology,简称RSM)对处理过程中不同因素参数进行了优化,确



量,反应 90 min,反应完成后取滤液测定铬的去除率,结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,Na<sub>2</sub>S 用量在 4~8 mL 之间变化时,与铬的去除效果呈正相关;之后用量增加对铬的去除效果影响不大。Na<sub>2</sub>S 用量为 8 mL 时,反应结束,废水呈现碱性,而 Cr(OH)<sub>3</sub> 沉淀在 pH>9 时已有反溶现象出现<sup>[11]</sup>,因此确定 Na<sub>2</sub>S 的最佳用量为 8 mL。

### 2.1.3 反应时间对硫化钠去除铬的影响

取定量废水,调节 pH 至 2.5,加入 8 mL Na<sub>2</sub>S,考察反应时间对去除铬的影响,结果如图 3 所示。

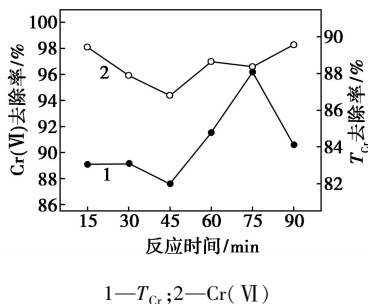


图 3 反应时间对去除铬的影响

由图 3 可以看出,对于 Cr(VI) 的去除,刚加入 Na<sub>2</sub>S 时,溶液的酸性环境有利于 Cr(VI) 的还原,随着反应时间的延长,会使溶液的 pH 升高,还原效率降低。在搅拌 45 min 后,Cr(VI) 的去除率增加,因为 Cr(OH)<sub>3</sub> 沉淀的生成有效地减少了体系中的 Cr(III),促进 Cr(VI) 向 Cr(III) 转化;在搅拌 75 min 后,TCr 的去除率下降,主要是因为 pH 的升高导致 Cr(OH)<sub>3</sub> 沉淀向 [Cr(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 配合物转化。因此,综合考虑铬的去除效果,反应的最佳时间确定为 75 min。

## 2.2 重金属捕集剂去除铬的单因素实验

### 2.2.1 pH 对重金属捕集剂去除铬的影响

取定量废水,调节 pH,加入 10 mL 捕集剂,反应 30 min,考察 pH 对重金属捕集剂去除铬的影响,结果如图 4 所示。

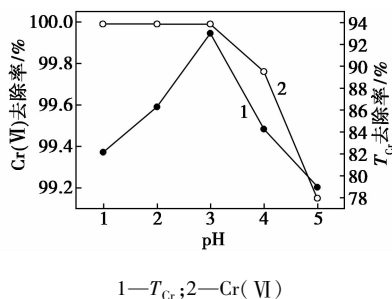


图 4 pH 对重金属捕集剂去除铬的影响  
由图 4 可以看出,在 pH 为 1~3 时,捕集剂对

Cr(VI) 的去除较好,在 pH 为 3 时,对 TCr 的去除较好。因为捕集剂主要成分为二硫代氨基甲酸盐,在 pH<3 时,废水中的 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 浓度较高,与 Cr(III) 竞争捕集剂上的螯合活性位点,致使捕集剂捕集效果减弱;在 pH≥4 时,产生的 Cr(OH)<sub>3</sub> 沉淀会将捕集剂表面覆盖,致使捕集剂与 Cr(III) 无法充分接触,螯合吸附反应受阻,捕集效率降低<sup>[13]</sup>。因此,综合考虑铬的去除效果,确定反应的最佳 pH 为 3。

### 2.2.2 重金属捕集剂用量对去除铬的影响

取定量废水,调节 pH 分别至 3.0,控制捕集剂的投加量,反应 30 min,考察重金属捕集剂用量对去除铬的影响,结果如图 5 所示。

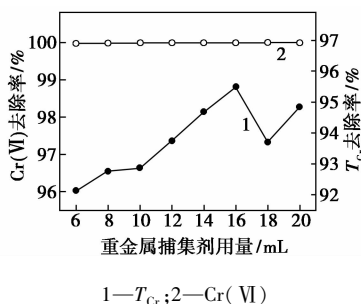


图 5 重金属捕集剂用量对去除铬的影响

由图 5 可以看出,由于 Cr(VI) 在前处理中已经基本去除,故捕集剂用量的改变对于 Cr(VI) 的去除影响不大;而随着捕集剂用量的增加,TCr 的去除率呈现上升趋势,但用量大于 16 mL 时,TCr 的去除率下降,因为已经形成的絮体被捕集剂吸附,阻碍了捕集剂对残余铬离子的吸附与螯合。综合 TCr 与 Cr(VI) 的去除率,确定捕集剂的最佳用量为 16 mL。

### 2.2.3 反应时间对重金属捕集剂去除铬的影响

取定量废水,调节 pH 分别为 3.0,加入 16 mL 的捕集剂,控制反应时间,考察反应时间对重金属捕集剂去除铬的影响,结果如图 6 所示。

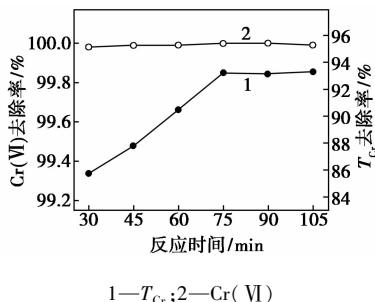


图 6 反应时间对重金属捕集剂去除铬的影响

由图 6 可以看出,由于 Cr(VI) 在之前步骤中已经基本去除,故反应时间的改变对于 Cr(VI) 去除同样影响不大;TCr 去除率随反应时间的增加先增加并于 75 min 之后达到平衡,因为在 75 min 时,捕集剂

已经达到了反应平衡<sup>[14]</sup>,故确定捕集剂的最佳反应时间为75 min。

### 2.3 基于响应曲面法的优化实验

根据单因素的实验结果,通过计算机软件 Design-expert 10.0 进行响应曲面法的优化实验<sup>[15]</sup>。选取 Na<sub>2</sub>S 去除铬的初始 pH、捕集剂去除铬的初始 pH、硫化钠用量和捕集剂用量,以 T<sub>Cr</sub> 去除率为响应指标进行参数优化,共进行 29 组实验,采用二阶经验模型对变量的响应行为进行表征,因素水平表如表 1 所示。

表 1 变量水平及编码

变量	编码水平		
	-1	0	+1
Na <sub>2</sub> S 去除铬的初始 pH(A)	1.0	2.5	4.0
捕集剂去除铬的初始 pH(B)	1	3	5
硫化钠用量(C)/mL	2	8	14
捕集剂用量(D)/mL	4	16	28

对结果进行回归分析并建立二次回归方程: T<sub>Cr</sub> 的去除率 = +85.16 + 17.28A + 10.39B + 11.36C + 11.80D - 7.40AB + 1.37AC - 10.21AD + 4.71BC - 2.68BD - 5.37CD - 7.36A<sup>2</sup> - 2.29B<sup>2</sup> - 36.40C<sup>2</sup> - 5.13D<sup>2</sup>,二次曲面模型的方差分析及回归系数显著性检验结果如表 2 所示。

表 2 二次曲面模型的方差分析及回归系数显著性检验表

来源	变差平方和	自由度	方差	F 值	P 值	
模型	17483.32	14	1248.81	27.72	<0.0001	显著
A	2686.09	1	2686.09	59.63	<0.0001	
B	1600.02	1	1600.02	35.52	<0.0001	
C	1161.28	1	1161.28	25.78	0.0002	
D	1253.87	1	1253.87	27.84	0.0001	
AB	493.51	1	493.51	10.96	0.0052	
AC	7.54	1	7.54	0.17	0.6887	
AD	416.57	1	416.57	9.25	0.0088	
BC	199.66	1	199.66	4.43	0.0538	
BD	64.56	1	64.56	1.43	0.2511	
CD	115.13	1	115.13	2.56	0.1322	
A <sup>2</sup>	351.24	1	351.24	7.80	0.0144	
B <sup>2</sup>	172.95	1	172.95	3.84	0.0703	
C <sup>2</sup>	8593.08	1	8593.08	190.77	<0.0001	
D <sup>2</sup>	170.53	1	170.53	3.79	0.0720	
残差	630.60	14	45.04			
失拟项	579.40	10	57.94	4.53	0.0794	不显著
纯误差	51.20	4	12.80			
总离差	18113.93	28				

模型的  $F = 27.72, p < 0.05$  表示模型显著,失拟项  $p$  为  $0.0794 > 0.05$ ,表示失拟性不显著,模型总体呈现显著性。同时,模型的决定系数  $R^2 = 0.9652$ ,

调整决定系数  $R^2_{Adj} - R^2_{Pred} = 0.9304 - 0.8113 = 0.1191 < 0.2$ ,变异系数  $CV = 9.96\% < 10\%$ ,表明实验的可信度和精确度高,由此说明回归方程拟合度高,实验误差小,结果显示二次方程模型能很好地模拟 4 个自变量对响应值的影响。

为了分析各因素的交互效应,对表 2 中的数据拟合得到方程的响应曲面及其等高线图,如图 7 ~ 图 9 所示,其中等高线呈椭圆型或者马鞍型则说明因素间交互作用明显,若等高线呈圆形则说明因素间的交互作用较弱<sup>[16]</sup>。

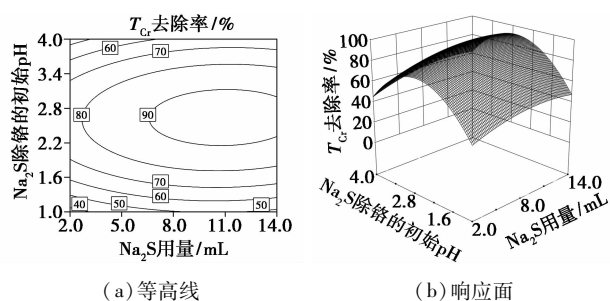


图 7 硫化钠用量和初始 pH 对铬去除的交互影响

由图 7 可以看出,Na<sub>2</sub>S 用量和初始 pH 对 T<sub>Cr</sub> 去除率的交互作用高度显著,当初始反应 pH 处于 2.2 ~ 3.4 时,T<sub>Cr</sub> 的去除率随着 Na<sub>2</sub>S 用量的增加开始明显变化,Na<sub>2</sub>S 的用量大于 6 mL 时,总铬的去除率增势减慢,逐渐平缓,在 8 mL 之后达到稳定值。废水初始 pH 对 T<sub>Cr</sub> 去除率的影响较大,主要是因为大部分铬以 Cr(OH)<sub>3</sub> 沉淀的形式得以去除,而 Cr(OH)<sub>3</sub> 沉淀是两性物质,强酸情况下不产生沉淀,强碱情况下产生的沉淀又会发生反溶。所以,控制 Na<sub>2</sub>S 反应的水样 pH 对 Cr(OH)<sub>3</sub> 沉淀的形成具有重要的意义,也直接关系到 Na<sub>2</sub>S 除铬的效果。

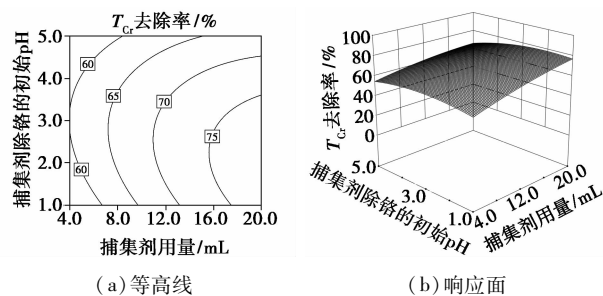
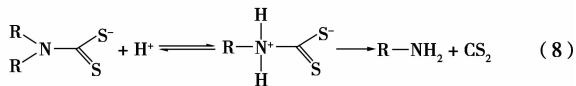
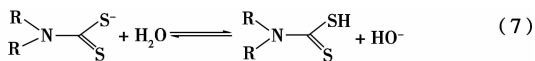


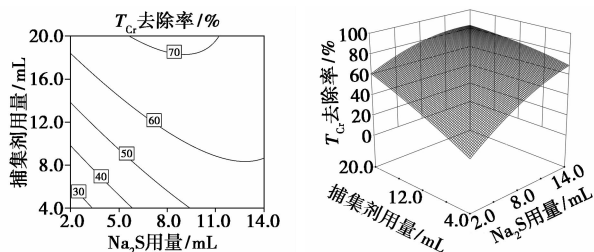
图 8 重金属捕集剂用量和初始 pH 对铬去除的交互影响

由图 8 可以看出,捕集剂用量与初始 pH 对 T<sub>Cr</sub> 去除率存在交互作用,但作用较弱,当废水 pH 在 1.0 ~ 2.5,捕集剂用量在 4.0 ~ 10.0 mL 时,T<sub>Cr</sub> 的去除率均较低;当 pH > 3,用量大于 10 mL 时,T<sub>Cr</sub> 的去

除率开始明显增高。这是因为捕集剂在水中存在着化学平衡:



当水样酸性较强时,捕集剂的化学平衡会向式(7)右侧移动,导致其捕集基团减少,捕集有效性降低;当水样碱性较强时,捕集剂的化学平衡又开始向式(7)左侧移动,捕集剂的捕集基团增多,捕集有效性得到提高。另外,由式(8)可知,当 pH 较低时,化学平衡向右移动,捕集基团减少,捕集能力降低。



(a) 等高线 (b) 响应面

图 9 捕集剂用量和硫化钠用量对铬去除的交互影响

由图 9 可以看出,Na<sub>2</sub>S 用量与捕集剂用量对 T<sub>Cr</sub> 去除率的交互作用高度显著,两者用量的增加使得 T<sub>Cr</sub> 的去除率不断增加。因为捕集剂的投加对 Na<sub>2</sub>S 还原的 Cr(VI) 产生了吸附、螯合作用,产生絮体沉淀,提高 T<sub>Cr</sub> 的去除率。随着 Na<sub>2</sub>S 投加量的变化,捕集剂对 T<sub>Cr</sub> 的去除作用开始明显表现出来。在 Na<sub>2</sub>S 用量、捕集剂用量分别为 8、12 mL 时,T<sub>Cr</sub> 去除率趋于稳定,投加 16 mL 时,去除率达到一个稳定值。

### 2.4 优化实验的验证

通过对输出响应面与等高线图分析,以提高 T<sub>Cr</sub> 去除率为目标,对实验配方进行优化及验证,结果如表 3 所示。

表 3 验证实验方案及结果

编号	硫化钠去除		捕集剂去除		T <sub>Cr</sub> 去除率/%	
	铬的初始 pH	量/mL	铬的初始 pH	量/mL	预测	实际
1	2.68	11.10	4.02	17.46	97.58	95.87
2	2.74	9.52	4.23	19.82	98.46	97.24
3	2.86	12.84	3.10	17.22	97.85	96.38

实验结果表明,T<sub>Cr</sub> 去除率的实际值与预测值比较接近,平均偏差为 1.47%,说明该模型可以真实地反映各实验因素对总铬去除率的影响,采用响应曲面法优化复合硫化法处理酸性含铬废水的研究是可行的。

### 3 结论

(1) 采用硫化钠和重金属捕集剂联合对酸性含铬废水中的铬去除效果良好,在废水 pH 为 2.5, Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O 质量浓度为 2.18 g/L,反应时间为 75 min 时,Cr(VI) 和总铬去除率分别可以达到 96.59% 和 88.07%;当 pH 为 3.0,捕集剂体积分数为 0.004 mL/L,反应时间为 75 min 时,Cr(VI) 和总铬去除率分别可以达到 100% 和 93.19%。

(2) 通过响应曲面优化实验,确定 Na<sub>2</sub>S 除铬的初始 pH 与 Na<sub>2</sub>S 用量,捕集剂除铬的初始 pH 与捕集剂用量,Na<sub>2</sub>S 与捕集剂除铬的初始 pH 以及 Na<sub>2</sub>S 与捕集剂之间,均存在明显的交互作用,可以为复合硫化法处理酸性含铬废水的参数优化提供经验指导。

(3) 通过响应曲面优化实验拟合的二次回归模型可以较为真实地反映条件参数对总铬去除率的影响,说明利用响应曲面对复合硫化法处理酸性含铬废水操作参数优化是可行的。

### 参考文献

- [1] Zhong Q Q, Yue Q Y, Li Q, et al. Removal of Cu(II) and Cr(VI) from wastewater by an amphoteric sorbent based on cellulose-rich biomass[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 111(13): 788-796.
- [2] 王玉波. 硫化沉淀-铁氧体法耦合技术处理重金属废水的试验研究[D]. 郑州: 郑州大学硕士学位论文, 2016.
- [3] 李骞, 邓蓬, 杨永斌, 等. 从含重金属废水中回收铅、汞的研究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(2): 75-79.
- [4] 杨龔, 陈进一, 王鑫, 等. 硫化钠-重金属捕集剂组合处理酸性含镍废水[J]. 电镀与环保, 2012, 32(5): 35-38.
- [5] 刘蕾, 李亚林, 刘焕平, 等. 复合硫化法处理工业酸性含铜废水[J]. 工业水处理, 2009, 29(9): 54-57.
- [6] 李岩. 电镀废水处理的新工艺[D]. 武汉: 中南民族大学硕士学位论文, 2009.
- [7] 刘景允. 综合电镀废水处理技术与工艺研究[D]. 天津: 天津大学硕士学位论文, 2008.
- [8] Chen J, Chen R, Hong M. Influence of pH on hexavalent chromium reduction by Fe(II) and sulfide compounds[J]. Water Science & Technology 2015, 72(1): 22-28.
- [9] 孙玉林. 废水中 Cr(VI)、As(V) 处理技术及其污染去除机理[J]. 济南: 山东建筑大学硕士学位论文, 2015.
- [10] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法(第 4 版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [11] 郭壮. 还原沉淀法处理含铬废水的研究及应用[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2007.
- [12] 左鸣. 电镀废水处理工艺优化研究[D]. 广州: 华南理工大学硕士学位论文, 2012.
- [13] Bai L, Hu H, Fu W, et al. Synthesis of a novel silica-supported di-thiocarbamate adsorbent and its properties for the removal of heavy metal ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 195(1): 261-275.
- [14] 吴婷婷. 重金属捕集剂的制备与应用[D]. 无锡: 江南大学硕士学位论文, 2013.
- [15] Ferreira S L C, Bruns R E, Ferreira H S. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods[J]. Anal Chim Acta, 2007, 597(2): 179-86.
- [16] Montgomery D C. Design and Analysis of Experiments[M]. New York: Wiley, 1997. ■