

用浮选捕收剂处理电解铜废水的试验研究

桂 冠¹, 王湖坤², 龚文琪¹, 秦 茜¹

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070; 2. 湖北师范学院, 湖北 黄石 435002)

摘要:电解铜废水主要含有 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 等离子, 对人类健康和环境危害很大。因此, 研究对电解铜废水进行处理的方法十分必要。本文用乙基黄药处理电解铜废水, 研究结果表明: 在废水 $\text{pH}=6.6$ 的条件下, 乙基黄药 (10%) 投加量 20.0 mL/L, 快搅时间 1.5 min, 慢搅时间 10 min 时 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的去除率均可达到 95%, 处理后废水中重金属残留浓度均达到了国家污水综合排放标准 (GB8978-2002) 的允许排放浓度或一级标准。对所产生的乙基黄药重金属螯合物进行的稳定性研究指出, 在 $\text{pH}=9$ 时, 乙基黄药的重金属螯合物中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的泄漏量均为 0, Cd^{2+} 的泄漏量为 $0.8 \times 10^{-3} \text{ mg/g}$, Ni^{2+} 的泄漏量为 $14.2 \times 10^{-3} \text{ mg/g}$, 处理后的污泥稳定性好, 对环境无二次污染。乙基黄药具有 pH 应用范围广、操作简单、处理成本低、效果稳定等优点, 在重金属废水治理中具有良好的应用前景。

关键词:乙基黄药; 电解铜废水; 重金属; 残留浓度; 稳定性

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2013.04.018

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2013)04-0067-05

重金属废水的排放会对环境造成越来越严重的危害。重金属废水中某些重金属离子及其化合物能在鱼类及其他水生生物体内以及农作物组织内富集、累积并参与生物圈循环, 从而对人类的健康构成威胁^[1]。电解工业废水常见的处理方法有中和沉淀法、硫化物沉淀法、氧化还原法、铁氧体法、电解法、吸附法、膜分离技术和生物法等^[2-5]。以上方法都有弊端和不足之处。二巯代胺基甲酸盐 (DTC) 类衍生物与重金属有极强的络合能力^[6], 能与废水中的多种重金属离子发生螯合作用^[7], 生成稳定的、不溶于水的金属螯合物, 从而去除废水中的重金属使其达到国家排放标准 (GB8978-2002)^[8]。

以大冶有色金属公司铜冶炼厂电解车间的废水为研究对象, 重点研究浮选捕收剂乙基黄药的用量、慢速搅拌时间、快速搅拌时间和 pH 值等因素对废水中的重金属去除率的影响以及捕集的机理分析。

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

试验所用仪器: SHZ-D 型循环水式真空泵,

AB204-N 型电子天平, SKFO-01 型电热恒温鼓风干燥箱, 雷磁 pHS-3C 型 pH 计, JJ 六联电动搅拌器, JSM-5610LV 型扫描电镜 (SEM), 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES), Niconet 公司 410 型红外光谱仪。

试验药品: 硫酸、氢氧化钠均为分析纯, 乙基黄药 (青岛澳东有限公司)。

1.2 试验方法

1) 试验所用废水取自湖北省黄石市大冶有色金属公司铜冶炼厂电解车间, 其水质分析见表 1。

表 1 电解铜废水水质分析结果

Table 1 Water quality analysis results of copper electrolytic wastewater

重金属	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	pH
含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	4.8	0.49	1.16	110.7	24.47	3.6

2) 试验前配制 10% 的乙基黄药溶液, 取 100 mL 水样加入到 250 mL 的烧杯中, 然后加入乙基黄药溶液, 在不同投加量、快速搅拌时间、慢速搅拌时间、 pH 条件下反应, 待静置后抽滤, 用 ICP-AES 法测定

收稿日期: 2012-09-01; 改回日期: 2012-10-12

项目基金: 湖北省教育厅优秀中青年创新团队项目 (T201007); 国家科技部国际合作专项基金项目 (2011DFR00110)

作者简介: 桂冠 (1986-), 男, 硕士研究生。

滤液中重金属的含量,按下列公式计算重金属离子的去除率:

$$\eta = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (1-1)$$

(1-1)式中: η —重金属离子的吸附去除率,%;

C_0 —吸附前溶液中重金属离子的初始浓度,

mg/L;

C_e —吸附后溶液中重金属离子的残余浓度,

mg/L。

3)用 ICP-AES 法测定反应后废水中的重金属离子含量,仪器 ICAP6000 对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的检出限分别为 1ng/mL, 1 ~ 5ng/mL, 0.5ng/mL, 0.5ng/mL, 1ng/mL。

2 结果与讨论

2.1 电解铜废水处理中捕集条件的探讨

2.1.1 浮选捕收剂投加量对重金属捕集效果的影响

在乙基黄药用量分别为 5.0 mL/L、10.0 mL/L、15.0 mL/L、20.0 mL/L、25.0 mL/L、30.0 mL/L 的条件下,快速搅拌 1 min、慢速搅拌 10 min,静置、抽滤后分析滤液中残留的重金属离子浓度,计算重金属去除率,结果见图。

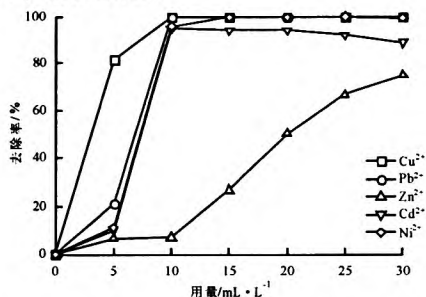


图 1 乙基黄药用量对重金属去除率的影响

Fig. 1 Effect of ethyl xanthate dosage on removal rate of heavy metals

由图 1 可知,刚开始时,滤液中残留离子浓度随乙基黄药用量的增加而降低,对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 四种离子的去除率随乙基黄药用量的增加而逐渐提高,最后基本保持不变。当用量增加至 10.0 mL/L 后继续增加对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 四种离子的去除率的影响不大, Zn^{2+} 离子在用量为 5.0 mL 时去除率较低,随着用量的增加对 Zn^{2+} 离子的去除率也逐渐提高,但考虑用量及成本的问题,确定乙基黄药的投加量为 20.0 mL/L。

2.1.2 快速搅拌时间对重金属捕集效果的影响

在 2.1.1 条件下,分别快速搅拌 0.5 min、1.0 min、1.5 min、2.0 min、2.5 min、3.0 min,慢速搅拌 10 min,反应后静置、抽滤分析滤液中残留的重金属离子浓度,计算重金属去除率,结果见图 2。

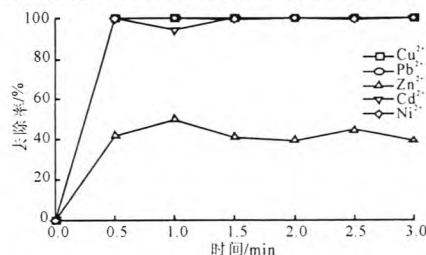


图 2 快速搅拌时间对重金属去除率的影响

Fig. 2 Effect of fast stirring time on removal rate of heavy metals

由图 2 可知,随着快速搅拌时间的增加 (>0.5 min),滤液中的残余离子浓度和重金属的去除率基本不变,说明快速搅拌时间对重金属的去除率影响不大,乙基黄药能在短时间内完成对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 四种离子的捕集,捕集后大部分去除率在 99% 以上,综合考虑后取乙基黄药快速搅拌时间为 1.5 min。

2.1.3 慢速搅拌时间对重金属捕集效果的影响

在 2.1.1 和 2.1.2 条件下,分别取慢速搅拌时间为 5 min、10 min、15 min、20 min、25 min 和 30 min。反应后静置、抽滤分析滤液中残留的重金属离子浓度,计算重金属去除率,结果见图 3。

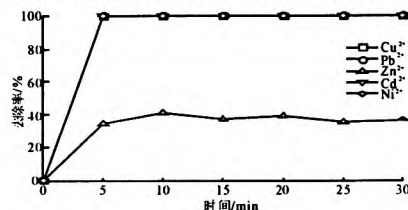


图 3 慢速搅拌时间对重金属去除率的影响

Fig. 3 Effect of slow stirring time on removal rate of heavy metals

由图 3 可知,随着慢速搅拌时间的增加 (>5 min),滤液中的残余离子浓度和重金属的去除率均变化不大,说明慢速搅拌时间对重金属的捕集效果影响不大,乙基黄药在较短的时间内就能与废水中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 四种离子结合生成稳定的重金属螯合物,但对 Zn^{2+} 离子的去除率明显低于其他四

种离子,反应后滤液中的重金属离子浓度均低于国家排放标准的限定值。考虑到实际应用中药剂量少,废水量大,药剂与废水充分接触需要一定时间,搅拌时间一般采用10~15 min为宜,综合考虑后本研究采用慢速搅拌时间为10 min。

2.1.4 pH 值对重金属捕集效果的影响

在2.1.1~2.1.3条件下,调节废水pH分别为2.6、3.6、4.6、5.6、6.6、7.6,反应后静置、抽滤分析滤液中残留的重金属离子浓度,计算重金属去除率,结果见图4。

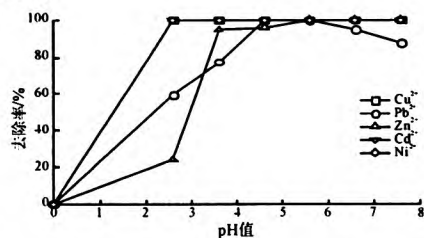


图4 pH 值对重金属去除率的影响

Fig. 4 Effect of pH on removal rate of heavy metals

由图4可知,随pH值升高(pH>2.6),滤液中的Cu²⁺、Cd²⁺、Ni²⁺三种离子浓度和重金属离子的去除率的变化较小,Pb²⁺、Zn²⁺两种离子去除率随着pH值升高而提高,说明用乙基黄药处理电解废水时pH值对大部分离子处理效果影响不大,残余重金属离子很少,而且处理后废水中的Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Ni²⁺的残留浓度均达到了GB8978-2002的限定值,考虑到废水综合排放标准的pH值为6~9,实际中提高pH会增加成本,故确定pH值为6.6。

2.2 乙基黄药捕集重金属的机理及稳定性分析

2.2.1 红外光谱分析

采用 Nicolet 型红外光谱仪,在室温条件下以KBr压片法对乙基黄药及污泥产物进行红外光谱检测,扫描范围为500~4000 cm⁻¹,所得到的红外光谱图见图5。

由图5可知在1634 cm⁻¹附近的吸收峰为乙基黄药的-C=S-的伸缩振动吸收峰。从图5对比可知,乙基黄药的内部结构没有变化,金属离子对配位基的特征吸收几乎无影响,说明用乙基黄药处理后,其内部结构没有变化,发生的反应是金属离子间的交换吸附。从而也可得出,有机金属化合物在(4000~400 cm⁻¹)的吸收主要由配位基的伸缩和弯曲振动所引起。

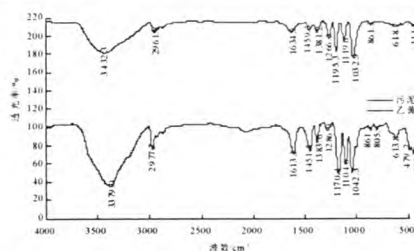


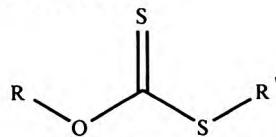
图5 乙基黄药和污泥产物的红外图谱

Fig. 5 Infrared spectra of ethyl xanthate and sludge product

2.2.2 乙基黄药与重金属离子反应过程

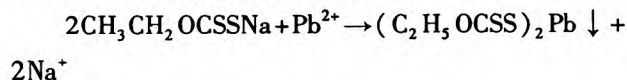
乙基黄药属于黄原酸盐类捕收剂,黄原酸盐俗称“黄药”,黄药可视为碳酸(盐)的衍生物,属烃基二硫代碳酸盐,即两个硫原子取代了碳原子,烃基取代了其中一个氢原子的生成物。二硫代碳酸基是黄药的亲固基,起捕收作用的有效成分主要是二硫代碳酸基,所以黄药也是一类阴离子型捕收剂。

黄药的分子结构式为:



由上式看出黄药分子式具有三维空间结构,中心核原子碳位于中央,上为联接氧原子,下为两个硫原子,黄药分子吸附重金属离子后,虽然主要通过烃基起疏水作用,但黄药三维空间结构实体要占据螯合物的一定表面积,这样可减少螯合物表面与水分子间的作用区域,此外,它还能使水分子与螯合物表面间隔一定距离,这些都有助于削弱矿物表面与水分子间的作用力。

黄药对重金属离子的选择性及吸附固着强度与非极性基直接相关,但与极性基、尤其是与极性基负二价活性硫原子的关系更为密切,其基本特点是:离子半径很大,极化率很高。所以它易与一些具有较强极化力和本身又容易极化变形的金属阳离子结合,形成比较牢固的化学键。乙基黄药与重金属离子(以Pb²⁺为例)的反应方程式为:



2.2.3 乙基黄药对重金属的捕集量

重金属螯合物沉淀的产生与其溶度积有关系,根据重金属螯合物的溶度积常数 $\text{Cu}^{2+} = 5.2 \times 10^{-20}$, $\text{Pb}^{2+} = 1.7 \times 10^{-17}$, $\text{Cd}^{2+} = 2.6 \times 10^{-14}$, $\text{Ni}^{2+} = 1.4 \times 10^{-12}$,

$Zn^{2+} = 4.9 \times 10^{-9}$, 溶度积越小, 其捕集量越大, 可知理论上的捕集效率为 $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ 。

表 2 重金属离子的捕集量

Table 2 Amount of capture of heavy metal ions

名称	残余离子浓度/ $mg \cdot L^{-1}$					捕集量/ $10^{-2} \cdot mol \cdot kg^{-1}$				
	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
乙基黄药	微	0.056	微	微	0.0074	81.7404	0.256	3.5443	0.20998	19.906

注:“微”表示剩余离子浓度低于检出下限。

由表 2 可以看出, 在较优条件下乙基黄药对重金属离子的捕集量关系即可得到重金属离子的实际捕集规律^[9]为: $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$ 。

2.2.4 处理后污泥产物的扫描电镜分析

条件试验表明浮选捕收剂乙基黄药处理电解废水效果较好, 同时本研究也选择了效果不错的硫化钠与其比较^[10], 硫化钠与重金属反应生成硫化物沉淀也能很好地处理重金属废水。在 3 个 250 mL 的烧杯中, 分别加入 100 mL pH 为 6.6 的废水, 然后分别加入等当量的乙基黄药和 Na_2S , 慢搅 1 min, 再快搅 10 min。观察沉降效果并采用 JSM-5610LV 型扫描电镜观察浮选捕收剂乙基黄药与 Na_2S 处理后的污泥产物表面的形貌, 结果如图 6 所示。

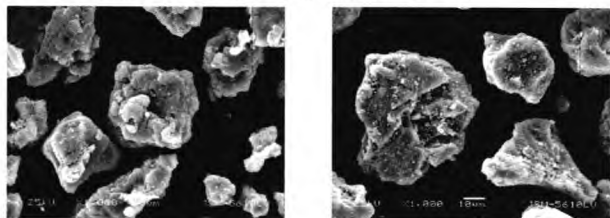


图 6 乙基黄药(左)与硫化钠(右)处理后的污泥产物扫描电镜图($\times 1000$)

Fig. 6 SEM images of sludge after treatment with ethyl xanthate(L) and sodium sulfide(R) ($\times 1000$)

从电镜分析可以看出硫化物沉淀颗粒较圆滑, 而乙基黄药螯合物表面粗糙、凹陷。硫化物沉淀颗粒较均匀, 基本上在 $55 \mu m$ 附近, 说明硫化物沉淀物的颗粒小, 易形成胶体^[11]。而乙基黄药沉淀不规则, 而且颗粒大小不同, 沉淀时, 小颗粒可以填满大颗粒间的缝隙, 减少了污泥产量, 所以乙基黄药的捕集效果要优于硫化钠。

实际比较中, 硫化钠沉降时间几乎是乙基黄药的一倍, 乙基黄药的污泥产物比硫化钠的沉降速度快、产生矾花大, 而硫化钠的颗粒较细产生的矾花较小, 用乙基黄药所处理废水的污泥量少, 两者去除率都较高, 但乙基黄药的效果要优于硫化钠。

2.2.5 乙基黄药捕集重金属后的稳定性分析^[12]

用 4 mol/L 的 NaOH 分别调节 100 mL 的蒸馏水至 pH=3、5、9、11, 称取 0.5 g 乙基黄药处理后的污泥产物, 以 200 r/min 搅拌 30 min 后静置、抽滤, 取滤液, 测量溶液中的重金属离子含量, 计算得出乙基黄药处理后污泥产物的重金属泄漏量^[13]如图 7 所示。

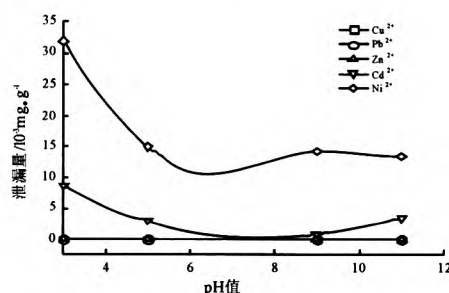


图 7 乙基黄药处理后污泥产物的重金属泄漏量

Fig. 7 Leakage of heavy metal ions from sludge after treatment with ethyl xanthate

由图 7 可知, 随着 pH 的增加 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的泄漏量都为 0, 而 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 在 pH 升高时泄漏量先降低后又缓慢升高。在碱性环境中, 重金属离子易于产生氢氧化物沉淀, pH 值升高时可能对螯合物沉淀产生影响, 会出现返溶从而导致溶液中重金属离子含量出现增加的现象。

3 结 论

(1) 乙基黄药处理电解铜废水较佳工艺条件为: 在废水 pH=6.6 的条件下, 乙基黄药 (10%) 用量为 20.0 mL/L, 快速搅拌时间为 1.5 min, 慢速搅拌时间为 10 min。此时, Zn^{2+} 的去除率为 100.00%, 处理后水中 Zn^{2+} 浓度为微量, Cd^{2+} 的去除率为 100.00%, 处理后水中 Cd^{2+} 浓度为微量, Pb^{2+} 的去除率为 100.00%, 处理后水中 Pb^{2+} 浓度为 0.056 mg/L, Cu^{2+} 的去除率为 100.00%, 处理后水中 Cu^{2+} 浓度为微量, Ni^{2+} 的去除率为 99.97%, 处理后的出水达到了

国家污水综合排放标准 (GB8978-2002) 的一级标准。

(2) 乙基黄药处理电解铜废水后污泥产物的扫描电镜分析表明:与硫化钠比较,乙基黄药产生的颗粒大小不同,沉淀时矾花较大,沉淀快,污泥量少,乙基黄药的处理效果优于硫化钠。

(3) 捕集规律与机理:乙基黄药对重金属离子的捕集效率为: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。捕集过程中乙基黄药的内部结构没有发生变化,金属离子对配位基的特征吸收几乎无影响,所发生的反应是金属离子间的交换吸附。

(4) 污泥产物稳定性分析表明,乙基黄药捕集重金属离子后产生的螯合物都很稳定,并且受溶液 pH 值变化的影响很小,在 pH=9 时,乙基黄药的重金属螯合物中 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的泄漏量均为 0 mg/g, Cd^{2+} 的泄漏量为 0.8×10^{-6} mg/g, Ni^{2+} 的泄漏量为 14.2×10^{-6} mg/g。

(5) 用乙基黄药处理电解铜废水具有良好的工业应用前景。

参考文献:

- [1] 孙建明,于丽文,孙汉文. 重金属废水处理技术进展[J]. 河北大学学报,2004,24(4):438-443.
- [2] 周本省. 工业水处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,1997.

- [3] 沈品华. 电镀废水治理方法探讨[J]. 电镀与环保,1998,18(3):28-31.
- [4] 谈辉明,杨启文. 重金属废水处理技术的现状与展望[J]. 环境科学与技术,1997,76(1):35-36.
- [5] 王湖坤,龚文琪,胡婧. 粉煤灰-累托石颗粒吸附材料处理含重金属废水[J]. 武汉理工大学学报,2007,29(8):62-66.
- [6] 相波,刘亚菲,李义久,等. DTC 类重金属捕集剂研究的进展[J]. 电镀与环保,2003(11):1-4.
- [7] Matthew M. Matlock, Kevin R. Henke, and David A. Atwood. Effectiveness of commercial reagents for heavy metal removal from water with new insights for future chelate designs[J]. Journal of Hazardous Materials,2002,92(2):129-142.
- [8] 国家污水综合排放标准[S]. GB/8978-2002.
- [9] 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用[M]. 北京:冶金工业出版社,1982.
- [10] 蒋建国,王伟,赵翔龙,等. 重金属螯合剂在废水治理中的应用研究[J]. 环境科学,1999,20(1):65-67.
- [11] 胡翔,陈建峰,李春喜. 电镀废水处理技术研究现状及展望[J]. 新技术新工艺,2008,12:5-10.
- [12] 蒋建国,王伟,甄晓月,等. 高分子螯合剂捕集重金属 Pb^{2+} 的机理研究[J]. 环境科学,1997,18(2):31-33.
- [13] 孙娟. 重金属污水处理中螯合产物稳定性的研究[J]. 仪器仪表与分析检测,2008,4:32-34.

Experimental Study on Treatment of Copper Electrolytic Wastewater Using Flotation Collector

GUI Guan¹, WANG Hu-kun², GONG Wen-qi¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China;
2. Department of Chemical and Environmental Engineering, Hubei Normal University, Huangshi, Hubei, China)

Abstract: Copper electrolytic wastewater, which contains various ions, such as Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , is harmful to human health and environment, and thus study on the treatment of this wastewater is necessary. In this paper, copper electrolysis wastewater was treated by ethyl xanthate. The results indicated that the removal rate of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} can reach 95%, at the pH of 9, with ethyl xanthate (10%) dosage of 20.0 mL/L, the fast stirring time of 1.5 minutes and the slow stirring time of 10 minutes. Additionally, the quality index of the wastewater after treatment was in accordance with the allowable value or the first level of integrated wastewater discharge standard (GB8978-2002). The research on the stability of the heavy metal chelate demonstrated that at the pH of 9, the leakage of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} was about 0 mg/g, Cd^{2+} was about 0.8×10^{-3} mg/g, Ni^{2+} was about 14.2×10^{-3} mg/g from the heavy metal chelates with ethyl xanthate. The sludge after treatment was stable and had no secondary pollution to the environment. The heavy metal chelating agent ethyl xanthate has a wide range of applications, simple operation, low costs of processing, stable efficiency and so on, which leads to a good prospective application in the treatment of heavy metal wastewater.

Key words: Ethyl xanthate; Copper electrolysis wastewater; Heavy metal; Residue concentration; Stability