

电气石去除常温废水中 Cu^{2+} 的试验研究

王锐刚, 柴志强, 杨春

(山西大学环境工程系, 山西 太原 030013)

摘要: 研究了电气石对酸性废水中 Cu^{2+} 的吸附作用。考察了试验配水的初始 pH 值、吸附时间、 Cu^{2+} 起始浓度等对电气石去除 Cu^{2+} 的影响。结果表明: 电气石能有效地从酸性废水中去除 Cu^{2+} 吸附速率快, 去除率较高。温度为 25°C , 废水初始 pH 值为 4.0 时, 采用朗缪尔吸附等温式计算出电气石对 Cu^{2+} 的最大吸附量为 2.49 mg/g 。准二级模型较好地拟合了电气石吸附 Cu^{2+} 的动力学数据。电气石吸附 Cu^{2+} 过程中存在物理吸附和化学吸附。为今后电气石在酸性重金属废水方面研究及应用提供依据。

关键词: 电气石; 吸附; Cu^{2+} ; 废水

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.04.025

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 04-0109-05

重金属废水来源较广, 许多工业生产排放的废水中含有重金属。重金属特点是不易降解、有毒、可在体内富集。用来处理重金属废水的方法不少, 其中吸附法去除重金属离子比较有效, 应用较广。有人采用改性天然材料泥炭作吸附剂, 处理废水中的重金属离子, 处理成本约为传统活性炭的 10%^[1-2]。即便如此, 吸附后的泥炭处置仍存在问题。而重金属废水通常排放量大、pH 值小及危害大, 处理难度较大^[3]。含铜废水是一种典型的重金属废水, 近年来有关铜污染事故也时有发生。水体铜含量每升超过 0.01 mg , 即可影响自净。我国的含铜废水排放标准每升不超过 0.5 mg 。

20 世纪末, 有人发现电气石具有自发电极, 可应用于环保等领域^[4]。汤云晖等对电气石进行研究, 发现电气石吸附重金属形成的沉淀通过水流搅动容易脱离电气石表面, 这样既能做到反复使用电气石, 又可以回收重金属, 这种独特净化功能是其它材料不具有的^[5]。本研究采用电气石去除常温废水中 Cu^{2+} , 主要考察电气石在酸性条件下对 Cu^{2+} 的吸附性能。采用吸附动力学、等温

吸附式以及红外光谱进行研究。探讨电气石吸附机理, 为开发理想的吸附剂提供理论依据。

1 试验部分

1.1 试验材料

本研究中所用化学药品, 五水硫酸铜、硫酸和氢氧化钠等均为分析纯, 去离子水由实验室制备。

电气石原料, 产地新疆阿勒泰, 黑色、为铁电气石。化学成分如下: SiO_2 , 39.25%; Al_2O_3 , 25.67%; Fe_2O_3 , 9.78%; CaO , 0.68%; MgO , 4.84%; K_2O , 0.16%; Na_2O , 0.94%; P_2O_5 , 0.12%; MnO , 3.56%; TiO_2 , 0.52%; FeO , 1.78%; B_2O_3 , 8.76%。

1.2 制备方法

电气石原料先用去离子水加热煮沸半小时, 冷却后取出, 再用烘箱 105°C 下恒温干燥 1 d。然后用辊筒球磨机磨细到 500 目以下, 备用。

通过五水硫酸铜溶于去离子水, 制备含 Cu^{2+} 的废水, 首先要制备 1 g/L 的 Cu^{2+} 储备溶液。先用电子天平称取 3.9063 g 的无水硫酸铜, 然后加入浓

收稿日期: 2017-06-21; 改回日期: 2017-11-22

基金资助: 山西省煤基重点科技攻关项目 (MD2014-07) 资助。

作者简介: 王锐刚 (1978-), 男, 博士, 研究方向为水污染控制技术

度为 1 mol/L 的硫酸 10 mL, 再加入去离子水稀释到 1L 的容量瓶中。取不同体积的储备溶液, 用去离子水稀释到 500 mL 容量瓶中, 制得浓度分别为 40 mg/L、75 mg/L、100 mg/L、125 mg/L、150 mg/L、175 mg/L 和 200 mg/L 的硫酸铜溶液, 然后在冰箱中 4℃ 下冷藏避光保存。

1.3 吸附试验

试验在 250 mL 聚乙烯瓶中进行, 取体积为 200 mL 已知浓度的含 Cu^{2+} 废水, 加入 20 g/L 的电气石微粒。然后用一定浓度的硫酸和氢氧化钠调节废水 pH 值。温度为常温, 这里取 25℃, 为了准确控制温度, 试验过程放置在一个密闭水浴恒温容器中进行。而后真空抽滤 (滤膜孔径为 0.22 微米), 分离出上清液, 测定 Cu^{2+} 的浓度, 随后再通过计算, 得出电气石吸附 Cu^{2+} 的量。

1.4 测定方法

Cu^{2+} 的测定采用火焰原子吸收光谱 (AAS) 法, 选用原子吸收光谱仪 (型号: WFX-210) 测定, 测定条件: 波长 324.8 nm, 灯电流 3 mA, 光谱通带 0.5 nm。采用傅里叶红外光谱仪 (型号: TENSOR27) 分析电气石吸附 Cu^{2+} 前后官能团及其变化。

2 结果与讨论

2.1 pH 值的影响

处理对象是酸性废水, 所以首先考察废水初始 pH 值对电气石吸附 Cu^{2+} 的影响。温度为 25℃, 改变废水的初始 pH 值来进行。据国家有关部门调查, 含 Cu^{2+} 废水浓度为 30 mg/L 左右, 所以试验浓度选取 50 mg/L。pH 值为 6.9 时, 50 mg/L 废水中的 Cu^{2+} 离子可出现完全沉淀。基于溶度积常数, 为防止吸附前发生 OH^- 带来的沉淀, pH 值控制范围在 2-7 之间。废水水样取 200 mL, Cu^{2+} 的初始浓度取 50 mg/L, 电气石微粒用量取 20 g/L^[6], 吸附平衡时间选取 1 小时, 测定了不同废水初始 pH 值下 Cu^{2+} 的吸附平衡浓度, 结果见图 1。

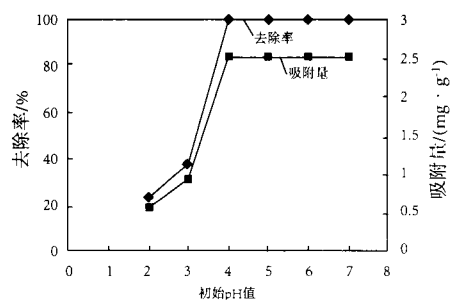


图 1 废水初始 pH 值的影响

Fig.1 Effect of initial pH value of wastewater

从图 1 可见, 当溶液初始 pH 值为 2.0 时, Cu^{2+} 的去除率为 23.5%; 当溶液初始 pH 值从 2.0 增大到 4.0 时, Cu^{2+} 的去除率从 23.5% 迅速增大到 99.5%, Cu^{2+} 浓度由 50 mg/L 降到 0.25 mg/L; 当溶液初始 pH 值从 4.0 增大到 7.0 时, Cu^{2+} 的去除率变化不大。对于酸性条件下的 Cu^{2+} , 电气石表现出非常高的去除率。可以认为, 一方面电气石通过静电场将 Cu^{2+} 吸附到负极, 使局部 Cu^{2+} 浓度变大; 另一方面, 电气石将水离解产生 OH^- , 使溶液的 pH 值增大。这样容易形成沉淀析出, 从而增强了去除 Cu^{2+} 的能力。

而后测定了 Cu^{2+} 吸附过程中的 pH 值变化, 结果见图 2。从图 2 可见, 当溶液初始 pH 值为 4 时, 20 min 内 pH 值迅速增加到 5.86, 40 min 内 pH 值增加到 6.25, 60 min 后达到平衡。在不同初始 pH 值废水中, 测定了电气石吸附平衡时溶液 pH 值, 结果见图 3。从图 3 可见, pH 值在增加, 最终 pH 值高于初始水平的值。电气石与水产生负离子, 可自动调整溶液 pH 值呈弱碱性。当电气石加入到废水中, 水分子被电气石微粒自动极化解离, 来自极性水分子的氢离子也可将电气石表面容易跃迁的钠离子拉入水中, 钠离子的减少也增加了电气石负电荷, 从而导致更多 Cu^{2+} 被电气石吸附^[7]。

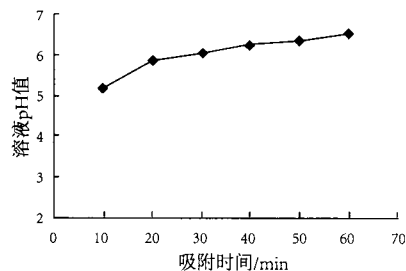


图 2 pH 值随吸附时间的变化

Fig.2 Change of pH value with adsorption time

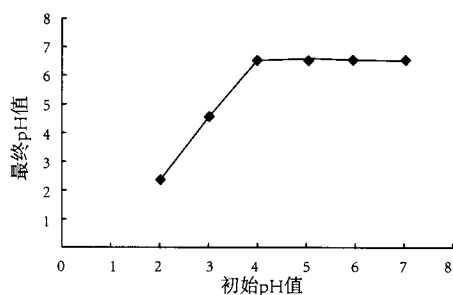


图3 不同初始 pH 值下的平衡 pH 值

Fig. 3 Equilibrium pH value under different initial pH values

2.2 吸附时间的影响

温度取 25°C 、pH 值取 4, 废水水样取 200 mL, 将用量 20 g/L 的电气石微粒加入浓度为 50 mg/L 的 Cu^{2+} 废水中。考察酸性条件下吸附时间对吸附性能的影响, 搅拌 5 min 后静置, 间隔一定时间取样, 过滤后测定上清液 Cu^{2+} 的浓度, 结果见图 4。

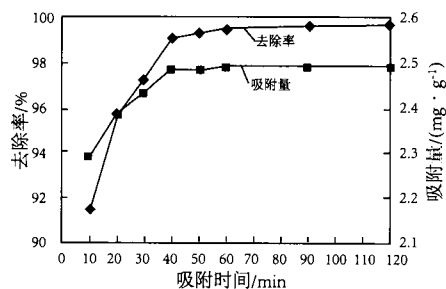


图4 吸附时间的影响

Fig. 4 Effect of adsorption time

从图 4 可见, 前 20 min 内, Cu^{2+} 去除率和吸附量随时间迅速增加, 蓝色废水明显变浅; 此后, 去除率增加较慢, 40 min 时吸附达到平衡, 此后去除率和吸附量变化不明显。试验中, 吸附 40 min, 99.10% 的 Cu^{2+} 被电气石去除。可以认为, 吸附早期电气石表面存在大量的闲置的活性位点; 电气石可快速吸附 Cu^{2+} 离子。吸附时间继续延长, 吸附位点数量减少, 导致去除率和吸附量增加不明显。

2.3 初始浓度的影响

温度取 25°C 、pH 值取 4, 废水水样取 200 mL, 将用量 20 g/L 的电气石微粒加入 50 mg/L 的 Cu^{2+} 废水中。通过改变溶液中 Cu^{2+} 的初始浓度, 浓度变化范围为 50 ~ 200 mg/L, 考察 Cu^{2+} 初始浓度对电气石性能的影响, 结果见图 5。

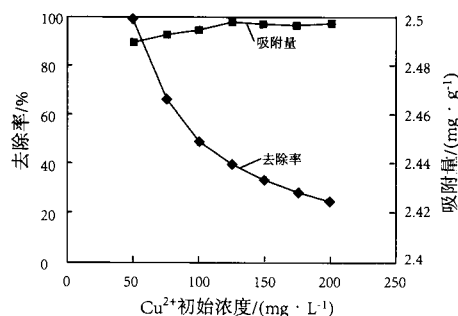


图5 Cu^{2+} 初始浓度的影响

Fig. 5 Effect of initial concentration of Cu^{2+}

从图 5 可见, 伴随溶液中 Cu^{2+} 初始浓度的增加, 电气石对 Cu^{2+} 的吸附量有所增加。可以推断, 溶液中 Cu^{2+} 的初始浓度较低时, Cu^{2+} 离子数与吸附位点数相比数量较小, 吸附量取决于 Cu^{2+} 的初始浓度。随着 Cu^{2+} 离子浓度增加, 电气石吸附量也相应增加。 Cu^{2+} 离子浓度比较高时, 单位质量的电气石与充足的 Cu^{2+} 离子接触, 来填充吸附位点。所以, 单位质量的电气石吸附的 Cu^{2+} 较多。当然, 在一定范围内提高温度, 将有助于激活电气石的吸附电位, 也会增加吸附量。因为主要考查电气石常温下的吸附性能, 所以没有进行其它温度下的吸附试验。

2.4 吸附等温线

弗罗因德利希提出的吸附经验式, 方程结构简单, 比较容易计算。但是, 方程中的参数物理意义不明确, 难以说明吸附过程的微观机理, 指导深入分析吸附作用不太适合。而朗缪尔吸附理论的几点假设与电气石的微观结构描述比较相似, 所以朗缪尔吸附理论更能解释电气石的吸附过程。

所以 25°C 下电气石吸附 Cu^{2+} 的试验数据, 选用朗缪尔吸附等温式拟合, 相应的参数 Q_m 和 K_L 分别为 2.49 mg/g, 0.0097 L/mg。结果表明, 电气石对 Cu^{2+} 的吸附符合朗缪尔吸附等温式, 相关系数 R^2 的值为 0.9857。本试验中测定的电气石吸附 Cu^{2+} 的最大吸附量, 与常用的天然吸附材料沸石相比, 吸附量较大, 所以电气石作为吸附材料具有优势 [8]。

2.5 吸附动力学

为了分析电气石对 Cu^{2+} 的吸附的机理和反应

速率,采用动力学模型来分析试验数据。关于电气石去除 Cu^{2+} 的试验数据,选用准一级和准二级模型。准一级方程参数 K_1 , 准二级方程参数 K_2 , 相关系数 R_2 见表 1。

表 1 动力学吸附参数
Table 1 Kinetic adsorption parameters

模型	方程	$K_1(\text{min}^{-1})$ $K_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$Q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ (计算值)	$Q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ (试验值)	R_2
准一级	$1/Q_t = 1.4177/t + 1/Q_m$	3.53	0.95		0.6467
准二级	$1/Q_t = 0.4016t + 5.0283$	0.0031	2.36	2.49	0.9893

从表 1 数据看出,准一级方程的相关系数较小,从准一级动力学方程计算出的 Q_e 与试验数据偏差比较大,不符合实际。准二级动力学方程相关系数大于 0.994,计算出的 Q_e 与试验得到的 Q_e 比较接近。因此,用准二级动力学方程来描述电气石对 Cu^{2+} 的吸附行为比较合适。准二级吸附动力学方程能准确反映电气石对 Cu^{2+} 的吸附机理,与化学吸附有关。

2.6 FT-IR 分析

FT-IR 光谱能表征电气石的表面官能团,也能分析 Cu^{2+} 存在下电气石官能团的变化。用红外光谱分析了 25°C , pH 值分别为 2、3 和 4 情况下电气石对 Cu^{2+} 的吸附,结果见图 6。

吸附结果表明,在波数为 1161cm^{-1} 、 985cm^{-1} 、 967cm^{-1} 和 682cm^{-1} 处,电气石与废水中 Cu^{2+} 吸附后与原电气石的光谱比较变化明显。由电气石极化水导致在 1650cm^{-1} 出现信号变化。在 1161cm^{-1} 、 682cm^{-1} 宽波数处增加是由于内部 Si-O-Si 和 Al-O-Si 振动造成^[9]。上述频带强度变化,表明电气石结构中存在 Cu^{2+} 。这种变化由于 Cu^{2+} 通过静电吸附和离子交换(由于电气石表面阳离子的释放)导致,表明电气石吸附 Cu^{2+} 既有物理吸附,也有化学吸附。

4 结 论

(1) 电气石能有效地从酸性废水中去除 Cu^{2+} 。与其它常用吸附剂来比较,吸附速率快,去除率较高。

(2) 温度为 25°C , 废水初始 pH 值为 4.0 时,采用朗缪尔吸附等温式计算出电气石对 Cu^{2+} 的最大吸附量为 2.49 mg/g 。

(3) 准二级模型能较好地拟合动力学数据,表明电气石吸附 Cu^{2+} 与化学吸附有关。

(4) 红外光谱分析证实,吸附机制包括离子交换和静电吸附等。电气石吸附 Cu^{2+} 既有物理吸附,也有化学吸附。

(5) 电气石是一种天然矿物吸附材料,可有效去除酸性废水中的 Cu^{2+} 离子,且能调节酸性废水将 pH 值增大,今后应注重研究开发及推广应用。

参考文献:

- [1] Dobue Y, Janneleau P, Labonle R, et al. Domestic wastewater treatment by peatlands in a northern climate: a water quality study. Wat Resource Bull. 1986,22(2):297-303.
- [2] Nichols D S, Boelter D H. Treatment of secondary sewage effluent with a peat sand filter bed. Environ qual. 1982,11(1):86-92.
- [3] 崔振红. 矿山酸性废水治理的研究现状及发展趋势[J]. 现代矿业, 2009, 26(10): 26-28.
- [4] Nakamura T, Kubo T. Tourmaline group crystals reaction with water[J]. Ferroelectrics, 1992, 137:13-31.
- [5] 汤云晖, 吴瑞华, 章西焕. 电气石对含 Cu^{2+} 废水的净化原理探讨[J]. 岩石矿物学杂志, 2002, 21 (2): 192-196.
- [6] 祖恩东, 段云彪, 赵昆渝, 等. 电气石净化处理含 Cr^{6+} 废水的研究[J]. 材料保护, 2005, 38 (9): 49-52.
- [7] 康文杰. 电气石负离子释放材料的制备及性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学硕士学位论文, 2013.
- [8] Apiratikul R, Pavasant P. Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash[J]. Chem Eng J, 2008, (144): 245-258.
- [9] Mozgawa W, Król M, Bajda T. Application of IR spectra in the studies of heavy metal cations immobilization on natural sorbents[J]. Mol Struct, 2009, (924-926): 427-433.

(下转 125 页)

参考文献：

- [1] 胡为柏. 浮选 [M]. 北京：冶金工业出版社，1983.
- [2] 许时. 矿石可选性研究 [M]. 北京：冶金工业出版社，1989.
- [3] 张胜东，童雄，谢贤，等. 我国选矿废水回用处理方法研究进展 [J]. 矿产保护与利用，2016(3):66-72.
- [4] 余新阳，王强强，刘诚，等. 河南某高硫难选铜锌矿选矿试验研究 [J]. 有色金属工程，2016(4):53-57.
- [5] 刘艳飞，艾光华，吴昊，等. 安徽某含铜铁硫矿石工艺矿物学 [J]. 有色金属工程，2015(6):34-39.

The Trasform of Improving Quality and Efficiency of Copper Mine Processing in DaBaoShan Minning Co., Ltd. of Guangdong

Hu Wenying, Zhou Yongxiao, Zhong GuoJian, Cheng Jiannong, Yao Weifegn
(Guangdong Province Dabaoshan Minning Co., Ltd.)

Abstract: In order to improve the copper beneficiation performance in the FanDong copper mine of DaBaoShan minning Co., Ltd. of Guangdong, methods from the ore process mineralogical analysis, industrial water treatment, mineral processing equipment and transformation were carried out. Problems were identified and resolved, in all the methods, the flotation machine-flotation column combined technology and industrial water quality control are the key to solve the production problem. After the new technologies were put into production, copper concentrate grade rate increased by 0.55% and recovery rate increased by 12% and benefits significantly increased. The successful experience of the work advancing quality and efficiency is a reference for the new 7000t/d copper and sulfur concentrator of DaBaoShan minning Co., Ltd. of Guangdong, and the similar domestic mining technical innovation concentrator are same can be said for successful experience.

Keywords: Copper mineral processing; Improving quality and efficiency; Industrial water treatment; Flotation column

////////////////////////////////////
(上接 112 页)

Experimental Study On Removal of Cu²⁺ From Normal Temperature Wastewater by Tourmaline

Wang Ruigang, Chai Zhiqiang, Yang Chun

(Environmental Engineering Department of Shanxi University, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract: The adsorption effect of tourmaline on Cu²⁺ in acidic wastewater was studied in the paper. The effects of initial pH value, adsorption time and Cu²⁺ initial concentration on the removal of Cu²⁺ by tourmaline were studied. The results showed that the adsorption rate of Cu²⁺ was faster and the removal rate was higher. When the temperature is 25℃ and the initial pH value of waster is 4.0, the maximum adsorption capacity of tourmaline to Cu²⁺ is calculated by using Langmuir adsorption isotherm, which is 2.49 mg/L. The quasi-two-order model can well fit the kinetic data of tourmaline adsorption Cu²⁺. There are physical adsorption and chemical adsorption in the adsorption process of Cu²⁺. It provides the basis for the research and application of tourmaline in acid heavy metal wastewater.

Keywords: Tourmaline; Adsorption; Cu²⁺; Wastewater