

·环保与循环经济·

## 含锡、镍、铜、锌离子废水的处理

王佑荣<sup>1</sup>, 蔡文举<sup>2</sup>, 徐玉福<sup>2</sup>, 胡献国<sup>2</sup>

(1.安徽鑫科新材料股份有限公司, 安徽 芜湖 241008 2.合肥工业大学机械与汽车工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 采用化学沉淀-铁氧体法研究了锡、铜、镍、锌等重金属离子回收利用和废水达标排放问题。研究表明, 采用分步沉淀法可先后去除锡、铜重金属离子, 其中锡和铜的最佳沉淀 pH 值分别为 3 和 7, 此时, 锡和铜的沉淀率分别达到了 97.0% 和 99.9%, 沉淀物高温煅烧后经 XRD 验证分别为 SnO<sub>2</sub> 和 CuO。采用铁氧体法处理镍、铜最佳工艺条件为 pH=10, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 浓度 0.24g/100mL, 温度 65℃, 1mL 浓度 1.5% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。在此条件下, 镍离子由处理前的 100mg/L 降低到 0.023mg/L, 铜离子由处理前的 200mg/L 降低到 0.11mg/L, 均可实现达标排放。

关键词: 废水处理, 铁氧体, 重金属离子

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1008-553X(2009)05-0054-04

电镀行业产生的三废对人类生存环境的污染十分严重, 其中尤以电镀废水<sup>[1]</sup>的危害最大, 其来源主要是生产过程中的镀件清洗用水、镀液过滤用水、废旧镀液以及不合格镀件的退镀废水等。电镀废水中含有大量的重金属离子<sup>[2]</sup>, 对人类生存和环境保护造成了极大危害。将废水中的重金属资源加以回收利用, 一直是国内外研究的重点。

目前, 电镀液的处理方法主要包括膜分离法、电渗析法、离子交换树脂法、电解法及铁氧体法等<sup>[3]</sup>。化学沉淀-铁氧体法是指向废水中投加铁盐, 通过控制工艺条件, 使废水中的重金属离子在铁氧体的包裹、夹带作用下进入铁氧体的晶格中, 形成复合铁氧体, 然后再采用固液分离的手段, 一次能脱除多种重金属离子的方法。1973 年日本电气公司(NEC)首先提出利用铁氧体共沉淀工艺处理含重金属废水, 二十世纪 80 年代初 Benjamin、Katsura、Tamura 等人在化学实验室里运用铁氧体来处理含重金属离子的废水<sup>[4]</sup>, 实验发现, 亚铁离子在碱性药剂的作用下形成了氢氧化物, 同时部分亚铁离子在空气中氧化成了三价铁离子, 生成了一种磁性材料——铁氧体, 这种物质可以吸收废水中的重金属离子, 经过这种材料处理过的废水可以安全排放。本文以含锡、镍、铜、锌离子为研究对象, 采用化学沉淀-铁氧体法对该废水进行处理, 处理后的水质达到国家综合排放标准。

## 1 实验部分

## 1.1 试剂与仪器

含锡、镍、铜、锌离子废水 (含 Cu<sup>2+</sup>600mg/L, Zn<sup>2+</sup>100mg/L, Ni<sup>2+</sup>200mg/L, Sn<sup>2+</sup>58 mg/L)、氢氧化钠、硫酸亚

铁、双氧水(以上试剂均为分析纯)。

分析天平、原子吸收分光光度计(WXF—110 型, 北京瑞利分析仪器公司)、X 射线衍射分析仪(D/Max-γ B 型, 日本理学公司)。

## 1.2 实验方法

取欲处理废液 100mL, 采用氢氧化钠作为调整剂调节镀液的 pH 值, 过滤分离 Sn(OH)<sub>4</sub> 沉淀物, 继续调高滤液 pH 值, 得到 Cu(OH)<sub>2</sub> 沉淀物, 再用铁氧体法沉淀滤液中的镍、铜离子, 即向废旧镀液中加入硫酸亚铁, 并用 10% 的氢氧化钠调节溶液的 pH 值, 然后将其放入 40℃~80℃ 不同温度的恒温水浴锅中, 加入不同浓度的双氧水氧化 30 分钟, 溶液底部形成黄褐色及黑色沉淀铁氧体, 分析过滤后的上层清液中镍、铜离子的含量。采用原子吸收分光光度计检测溶液中离子的浓度, 按照下式计算金属沉淀率:

$$\text{金属沉淀率} \% = \frac{\text{金属沉淀量}}{\text{退镀液金属量}} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

## 2.1 pH 值对退镀液中锡、铜沉淀率的影响

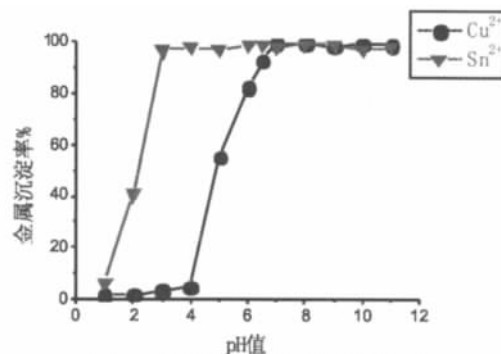


图 1 pH 值对锡、铜沉淀率的影响

图 1 是 pH 值对锡、铜沉淀率影响关系图,从中可以看出  $\text{Cu}^{2+}$  的沉淀率随溶液 pH 值的增大而增大,到 pH 值达到 7 以后, $\text{Cu}^{2+}$  沉淀率又趋于平稳。由试验得知,在溶液 pH 由 2.0 上升至 7.0 的时候, $\text{Cu}^{2+}$  的沉淀率相应地由 2% 上升至 99.9%,当 pH 值继续增大时, $\text{Cu}^{2+}$  的沉淀率基本达到稳定状态。因此,铜的沉淀 pH 终点值定为 7.0,以便让铜充分沉淀。 $\text{Sn}(\text{OH})_4$  的沉淀范围集中在 1~3 之间,考虑到当 pH 值大于 3 后, $\text{Cu}^{2+}$  开始大量沉淀,为了不对铜的沉淀造成较大影响,确定锡沉淀 pH 值为 3。由于锌在 pH 值大于 8 的碱性环境中, $\text{Zn}^{2+}$  的沉淀较好,而  $\text{Ni}^{2+}$  也是在基本 pH 值大于 7.0~10 时沉淀完全的,所以,选择 pH 值为 3 和 7 时,先分步沉淀锡、铜,对后续处理锌、镍的影响较小。

图 2 和图 3 是选择 pH 值分别为 3 和 7 时,所得的白色沉淀物和深绿色沉淀物放入马弗炉中高温煅烧后的 XRD 图,温度分别为  $800^\circ\text{C}$  和  $100^\circ\text{C}$ ,可以得到黑色粉末和淡黄色粉末。X 射线衍射测定显示,所产生的衍射峰与标准图谱  $\text{SnO}_2$  和  $\text{CuO}$  的衍射峰一一对应,证明了在 pH 值分别为 3 和 7 时生成了  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  和  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀。

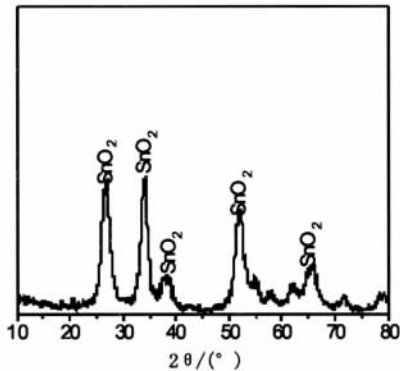


图 2 pH 值 =3 时沉淀物煅烧后的 XRD 图

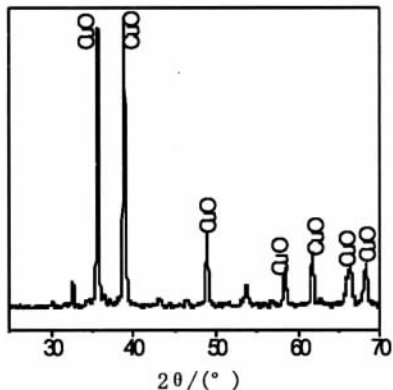


图 3 pH 值 =7 时沉淀物煅烧后的 XRD 图

## 2.2 铁氧体法处理锌、镍重金属离子

### 2.2.1 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入量对锌、镍去除率的影响

图 4 为  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量与  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  剩余量的

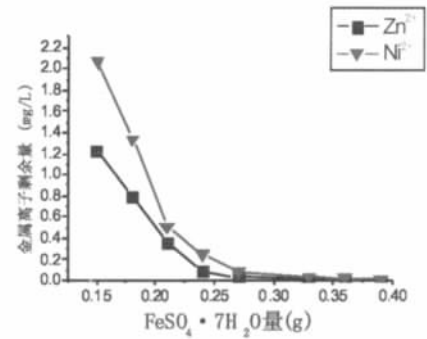


图 4  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量与  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  剩余量的关系

关系,从图 4 可以看出,在同等条件下,随着  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  加入量的增大,处理后的锌、镍离子的含量越小,有利于废水达标排放;在处理含镍、锌二价离子废液时,分别生成镍铁氧体( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )、锌铁氧体( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ),则可计算出  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  与所投加的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的质量比分别为 1:9.15 和 1:8.15,而实际  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的添加量往往根据具体实验确定,此次实验中  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  几乎分别达到了锌、镍离子含量的 8 倍左右,即  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  为 0.24g 时,可使废水中的镍、锌离子含量逐渐趋于稳定,分别达到 0.25mg/L 和 0.093mg/L,远低于国家排放标准。

### 2.2.2 pH 值对锌、镍去除率的影响

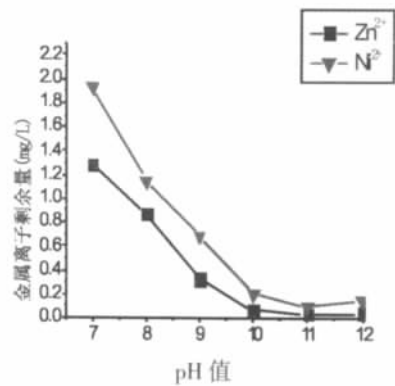
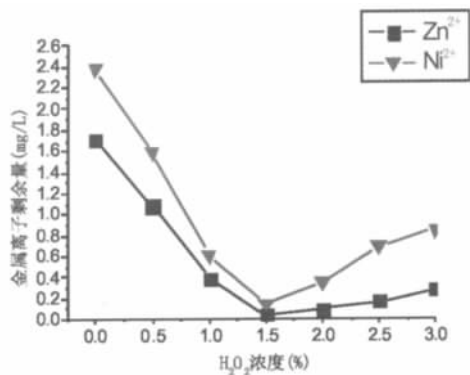


图 5 pH 值与  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  剩余量的关系

图 5 所示 pH 值与  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  剩余量的关系,从图 5 可以看出,当溶液 pH 值在 7 与 12 之间时,溶液中所含锌、镍离子都有明显下降,当 pH=9 时,溶液中的锌、镍离子含量达到了国家排放标准,但当锌离子的浓度在 pH=10 后基本处于稳定状态,而镍离子的含量在 pH=11 之后又略有上升,表明当 pH 值过高时,并不利于镍铁氧体的形成,故选择 pH=10, $\text{Ni}^{2+}$  含量为 0.21mg/L, $\text{Zn}^{2+}$  含量为 0.069 mg/L。

### 2.2.3 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度对锌、镍去除率的影响

图 6 所示为  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度与金属离子剩余量的关系,

图 6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度与 Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 剩余量的关系

加入的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的量都为 1mL,从图 6 可以看出,加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度过高或过低都会对锌、镍离子造成超标排放。当加入 1.0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 时,锌、镍离子含量达到国家排放标准,当加入 1.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 时,废液中锌、镍离子含量达到最低值,此时 Ni<sup>2+</sup> 含量为 0.15mg/L, Zn<sup>2+</sup> 含量为 0.036 mg/L。而继续增大 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度后,锌、镍离子含量都有所上升,原因是过高浓度的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 会使得 Fe<sup>2+</sup> 不足,不利于铁氧体的形成。

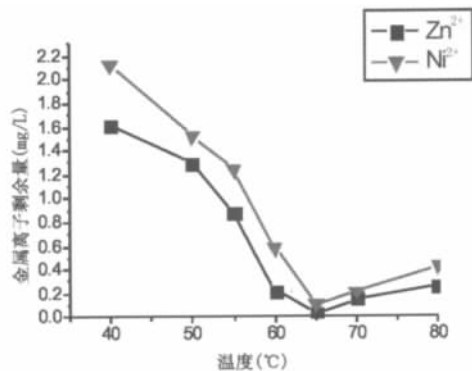
图 7 温度与 Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 剩余量的关系

图 7 所示温度与 Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 剩余量的关系,从图 7 可以看出,当温度在 40~65°C 时,锌、镍离子含量下降非常明显,这与所形成的铁氧体氧化速度随着温度的升高而加快有关,而当温度达到 65°C 继续升高时,锌、镍离子含量有升高的趋势,原因是太高的温度使锌、镍铁氧体胶体被破坏。考虑到温度越高,所要消耗的能量也越多,所以选择在 65°C 进行处理,并且达到国家排放标准。

### 2.3 形成铁氧体的 XRD 图

形成铁氧体 XRD 图谱如图 8 所示,从图 8 可以看出,磁性产物衍射图谱分别在 29.4°、35.38°、56.92° 和 62.42° 出现了 (Ni, Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的特征 X 射线衍射峰,与标准衍射图谱吻合<sup>[5]</sup>,证明所得的磁性产物具有尖晶石型铁氧体的晶体结构。

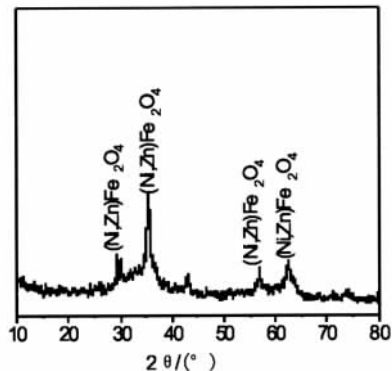


图 8 形成铁氧体的 XRD 图

### 3 结论

(1) 化学沉淀—铁氧体法可以有效处理锡、铜、锌、镍等重金属离子,且出水 Sn<sup>2+</sup> 含量为 1.7mg/L, Cu<sup>2+</sup> 含量为 0.24 mg/L, Zn<sup>2+</sup> 含量为 0.023mg/L, Ni<sup>2+</sup> 含量为 0.11mg/L, 均低于国家排放标准。

(2) 由试验得出最佳工艺条件: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 的投加量为 0.24g, pH=10, 1mL 1.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化温度 65°C。

(3) 所得的磁性产物具有尖晶石型铁氧体的晶体结构。

### 参考文献

- [1] 贾金平,等.电镀废水处理技术及工程实例[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [2] 孟祥和,胡国飞.重金属废水处理[M].北京:化学工业出版社,2000:9-12.
- [3] 丁明.铁氧体工艺处理含重金属污水研究现状及展望[J].环境科学,1991,13(2):67.
- [4] Katsura T., Tamaura Y. and Terada H. Treatment of the laboratory wastewater by the magnetic separation process [J]. Indust Water, 1977, 233:16-21.
- [5] 赵藻藩,周性尧,张悟铭,赵文宽.仪器分析[M].北京:高等教育出版社,1990:60-61.

(上接第 38 页)

## Research on the Electrical Energy-saving Reform in Alcohol Production Enterprises

WANG Lei QI Li-yuan

(Anhui Province Chemical Industry Design Institute, Hefei 230009, China)

**Abstract:** This paper analyzes the present electrical equipment of an alcohol enterprise from four aspects, and then proposes the schemes of energy-saving reform. In addition, it makes a preliminary estimation of the scale of investment and energy-saving effect.

**Key words:** alcohol enterprise; electrical equipment; energy-saving reform

# 草甘膦生产废酸的循环利用

郝祥忠 徐晓莉

(安徽氯碱化工集团 安徽 合肥 230011)

摘要:介绍了草甘膦生产中缩合工段产生的稀酸增浓后循环使用的技术改造,实现了资源的循环再利用。

关键词:草甘膦;盐酸;缩合;降膜吸收塔

中图分类号:TQ457.2+9 文献标识码:A 文章编号:1008-553X(2009)05-0057-02

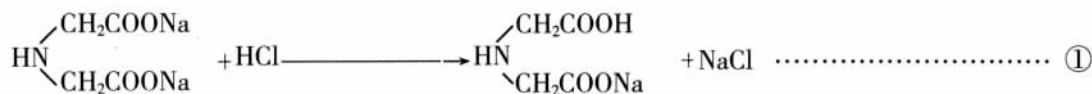
安徽氯碱化工集团草甘膦生产采用二乙醇胺脱氢氧化法,该工艺包括脱氢、缩合、氧化还原和干燥四个工序,其中缩合工序的缩合反应有三氯化磷法和亚磷酸法两种方法。为了提高反应速度,在缩合反应之前需进行脱水浓缩以提高反应物浓度,在蒸发脱水过程中会产生大量的废酸,此废酸一直采用电石渣中和后进入污水处理站生化处理,不仅浪费资源,而且增

加了污水处理站的负担。为此,我们进行了草甘膦废酸利用的技术改造,实现了资源的循环再利用。

## 1 基本原理和主要反应

### 1.1 酸化

乙醇胺与氢氧化钠在一定温度、压力和催化剂的作用下,进行脱氢反应,生成亚氨基二乙酸双钠盐。再加入盐酸,形成亚氨基二乙酸的单钠盐。



### 1.2 缩合反应

三氯化磷法缩合反应分三步进行,第一步滴加三氯化磷,使其水解生成盐酸和亚磷酸,见反应式②;第二步是生成的盐酸与亚氨基二乙酸的单钠盐反应生成亚氨基二乙酸,再使亚氨基二乙酸成盐,稳定氨基,便于下步反应,见反应式③;第三步在酸性条件下,加甲醛与生

成的亚磷酸和亚氨基二乙酸盐进行缩合反应,得到草甘膦的中间体双甘膦,见反应式④。

亚磷酸法缩合反应分两步进行,第一步加盐酸进行反应,见反应式③(同三氯化磷法第二步);第二步加亚磷酸和甲醛进行缩合反应,见反应式④(同三氯化磷法第三步)。

收稿日期:2009-06-14

作者简介:郝祥忠(1966-)男,高级工程师,毕业于华东化工学院,目前主要从事化工产品的研发和设计工作,13905519371,ah082005@yahoo.com.cn。

## Treatment of Waste Water with Tin , Copper , Zinc

WANG You-rong<sup>1</sup>, CAI Wen-ju<sup>2</sup>, XU Yu-fu<sup>2</sup>, HU Xian-guo<sup>2</sup>

(1. Anhui Xinke New Materials Co., Ltd., Wuhu 241008, China;

2. School of Mechanical and Automotive Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract** In order to reclaim and make the heavy metal ions concentration come up to the waste water discharge standard, chemical coprecipitation method- ferrite was used to deal with metal ions such as tin, zinc, copper and nickel which are from deplating bath, and the process parameters of this method are discussed. The results indicate that tin and copper are eliminated step by step with the different pH values, the optimum pH values are 3 and 7 respectively, and the deposition amount to 97.0 and 99.9 percent, SnO<sub>2</sub> and CuO are gained by high temperature calcining. The optimum process of the ferrite treating zinc and nickel is: pH value is 10, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O concentration is 0.24g/100mL, 65℃, 1.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1mL. In this condition, the concentration of zinc ions decreased from 100mg/L to 0.023mg/L, and nickel ions decreased from 200mg/L to 0.11mg/L.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

**Key words** treatment of waste water, ferrite, heavy metal ions