

离子交换法处理曝气后氯化亚铜的废水研究

李国平 薛娟琴 刘漫博 毕强 郭莹娟

(西安建筑科技大学 冶金工程学院, 西安, 710055)

摘要 通过预曝气的方法,氯化亚铜废水溶液中 Cu(I) 被氧化为 Cu(II), 并能简化氯化亚铜废水溶液的粒子结构, 分别采用 201×7 OH⁻ 型强碱性阴离子树脂和 732 Na 型强酸性阳离子树脂处理曝气后的氯化亚铜废水, 进行了曝气时间、pH 值和温度等因素对废水处理效果的研究, 得到最佳的处理废水条件。曝气 180 min 后, 在温度 60 °C, $V_{\text{溶液}}/V_{\text{树脂}} = 2/1$, 阳离子交换反应 15 min 时, 可使废水溶液中铜粒子浓度达到国家废水一级排放标准。

关键词 离子交换法; 曝气; 氯化亚铜

中图分类号: O658.1⁺3; X781 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)03-0032-03

Disposal of Aerated Cuprous Chloride Wastewater Using Ion-Exchange Method

LI Guoping, XUE Juanqin, LIU Manbo, BI Qiang, GUO Yingjuan

(School of Metallurgical Engineering, Xian University of Architecture and Technology, Xian, Shanxi 710055, China)

Abstract Through aeration treatment for cuprous chloride wastewater, the Cu I was oxidized to the Cu II and the structure of particles in the wastewater was also simplified. The aerated cuprous chloride wastewater was treated by 201×7 OH⁻ strong-base anion exchange resin and 732 Na strong-acid cation exchange resin. The effects of aeration time, pH and temperature on wastewater treatment were studied. The best disposal condition was obtained. After 180 mins' aeration, at 60 °C, with $V_{\text{solution}}/V_{\text{resin}} = 2/1$, cation exchange reaction underwent for 15 min, then the concentration of copper particles met the national first-order standard for wastewater disposal.

Keywords ion exchange resin; aeration; cuprous chloride

1 前言

氯化亚铜是一种重要的化工产品, 在石油化学工业中用作脱硫剂、脱臭剂、凝聚剂、脱离剂及脱色剂等^[1-2], 在油脂化工等有机合成工业中用作催化剂和还原剂, 尤其以催化剂为著称^[3]。在氯化亚铜的生产过程中会产生大量含铜 2~3 g/L 的废水, 目前的处理方法不多, 且存在各种问题^[4]。

离子交换法克服了无机吸附剂在处理含铜废水时选择性差的缺点, 对铜离子的选择性高, 处理效率也得到提高, 并不受废水中铜离子初始浓度的限制, 使得废水中的有效成分能够充分富集回收, 最终可达到富集铜离子、消除或降低废水中铜离子的目的, 而且具有处理容量大、出水水质好等特点^[5]。实验采用预曝气法, 使得氯化亚铜废水溶液中 Cu I 被氧化为 Cu II, 并能简化氯化亚铜废水溶液的粒子结

收稿日期: 2011-06-12 修回日期: 2011-07-05

基金项目: 国家支撑计划项目(No. 2009BAA20B02); 国家自然科学基金项目(No. 50874087, No. 50978212)

作者简介: 李国平, 女, 理学硕士。Email: 61636654@qq.com

构, 实验考察曝气时间、pH 值和温度等因素对废水处理效果的影响规律, 确定最佳的反应条件, 为简化工艺流程及实现工业化应用提供基础数据。

2 实验部分

2.1 实验仪器与试剂

AA-6800/6650 型原子吸收分光光度计(日本岛津), HH-4 型数显恒温水浴锅(国华电器有限公司), HY-2 型调速多用振荡器(上海嘉鹏仪器公司), PB-10 型酸度计(Sartorius), WM 型无油气体压缩机(成都名驰仪器公司), DFH5-2.8 型电热鼓室干燥箱(沈阳红旗试验设备厂), SHB-3 型循环水多用真空泵(郑州杜甫仪器厂), JF-1 型大功率电动搅拌器(杭州仪表电器厂), Cp2245 型电子天平(Sartorius)。

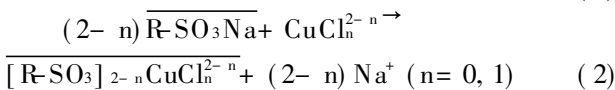
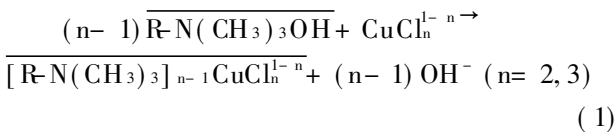
201×7 OH⁻ 型强碱性阴离子树脂, 732 Na 型强酸性阳离子树脂, 氯化钠, 铜粉, 无水亚酸钠, 氢氧化钠, 硫酸铈铵, 邻菲罗啉, 硫酸, 盐酸, 硫酸铵, 无水三氯化铁, 无水硫酸铜, 均为 AR 级。

2.2 氯化亚铜废水的制备

采用共同还原法^[6]制得转化率为 82% 的氯化亚铜粉末, 并得到总铜浓度约为 2 g/L 的废水。氯化亚铜废水溶液中的 CuI 主要以阴离子形式存在, CuII 主要以阳离子及中性配合物形式存在, [Cu(I)]_T 和 [Cu(II)]_T 分别为 0.024 mol/L 和 0.0076 mol/L, 废水溶液 pH 值为 2.6。

2.3 离子交换法处理废水原理

对于离子交换处理溶液中 CuI、CuII 的研究均有报道^[7-8]。溶液中 [Cu(I)]_T 和 [Cu(II)]_T 分别为 0.024 mol/L 和 0.0076 mol/L, 所以实验分别选择 201×7 OH⁻ 型强碱性阴离子树脂^[9-10] 和 732 Na 型强酸性阳离子树脂^[11-12] 进行离子交换实验。其交换反应式分别如下:



2.4 离子交换实验方法

(1) 实验准备: 首先将 201×7 OH⁻ 型强碱性阴离子树脂和 732 Na 型强酸性阳离子树脂预处理后转为 OH⁻ 型和 Na 型, 然后对两种树脂进行饱和吸附量的测定实验^[13-14], 根据吸附反应的吸附量 Q (μg/mL) 和吸附率 E (%) 的计算公式及树脂用量

公式可计算出 201×7 OH⁻ 型强碱性阴离子树脂处理 100 mL 氯化亚铜废水需树脂 55 mL, 732 Na 型强酸性阳离子树脂处理 100 mL 氯化亚铜废水需树脂 42 mL。

(2) 交换实验: 分别用 201×7 OH⁻ 型强碱性阴离子树脂和 732 Na 型强酸性阳离子树脂对氯化亚铜废水进行离子交换实验, 并交替使用两种树脂进行多级交换实验, 研究溶液 pH 值、温度、反应时间等对交换结果的影响。

2.5 溶液中各离子浓度的测定方法

(1) 总 Cu 浓度的测定: 溶液中总 Cu 的浓度均由原子吸收法^[15] 测得。

(2) CuI 浓度的测定^[16]。

(3) 溶液中 CuII 的计算: 由总 Cu 和 CuI 的浓度, 差量法得 CuII 浓度。

(4) Cl⁻ 的浓度用 AgNO₃ 法^[15] 测定。

3 实验结果与讨论

3.1 曝气时间对溶液中 CuI 浓度的影响

曝气可将 CuI 氧化为 CuII, 所以曝气时间直接影响溶液中 CuI 氧化为 CuII 的转化率。实验在 25 °C, 空气压缩机排气压力为 0.3 MPa 条件下。向氯化亚铜废水中分别通入空气 10、30、120、180 min, 实验结果如图 1 所示。

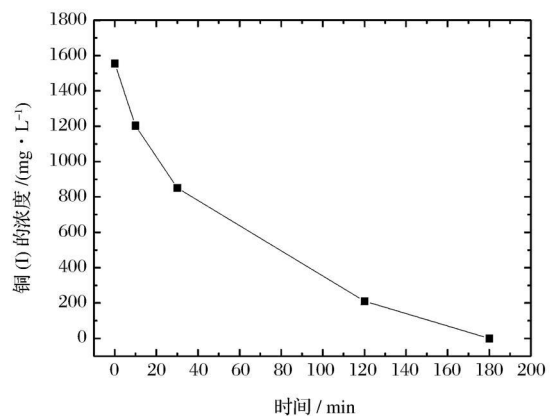


图 1 曝气时间与铜含量的关系

Figure 1 Relationship between the concentration of copper and aeration time

从图 1 可知, 随着曝气时间的延长溶液中 CuI 的浓度明显下降, 当曝气时间达到 180 min 时, 滴定 CuI 浓度时, 看不到明显的变色点, 可以说绝大部分的 CuI 已被氧化为 CuII, 因此确定曝气时间为 180 min。此时溶液中铜的浓度降 309.7 mg/L。

3.2 曝气时间对离子交换实验结果的影响

氯化亚铜废水经曝气不同时间后, 分别对所得溶液进行离子交换实验。实验条件: ①25 °C 条件下, $V_{\text{溶液}}/V_{\text{树脂}} = 2/1$, 进行阴离子交换反应, 匀速振荡 15 min; ②25 °C 条件下, $V_{\text{溶液}}/V_{\text{树脂}} = 2/1$, 进行阳离子交换反应, 匀速振荡 15 min, 实验结果如图 2 所示。

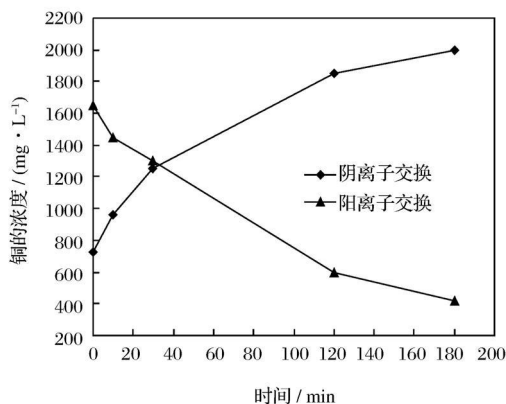


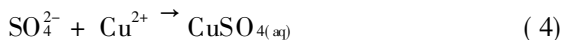
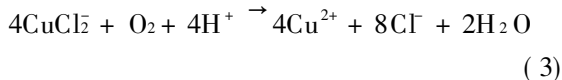
图 2 曝气时间与铜含量的关系

Figure 2 Relationship between the concentration of copper and aeration time

由图 2 可知, 曝气时间越长越利于阳离子交换, 而不利于阴离子交换。溶液中 Cu I 浓度的降低及 Cu II 的浓度的升高是造成此现象的主要原因。其中, 对曝气 180 min 后溶液进行的阳离子交换实验可使溶液中 Cu 的浓度降到 414.7 mg/L, 一次吸附率为 75.6%。

3.3 pH 值对曝气后溶液离子交换及萃取实验结果的影响

曝气完全后, 溶液 pH 值为 1.6, 导致溶液酸度变化主要有以下两方面原因: Cu I 的氧化使得溶液酸度降低, 如式(3)所示; Cu II 浓度的增加使得溶液酸度升高, 如式(4)、(5)所示。



浓 HCl 及 NaOH 分别调节曝气后溶液 pH 值为 0.5, 1.0, 1.2, 1.6, 2.0, $V_{\text{溶液}}/V_{\text{树脂}} = 2/1$, 进行阳离子交换反应 15 min, 实验结果如图 3 所示。

由图 3 可知, pH 值降低有利于阳离子交换反应的发生。由式(3)、(4)可知, H^+ 浓度增加, 溶液中 SO_4^{2-} 浓度降低, 溶液中游离的 Cu^{2+} 增加, 阳离子交换反应更容易发生。pH 值在 1.2~2.0 可达到较好的处理效果。

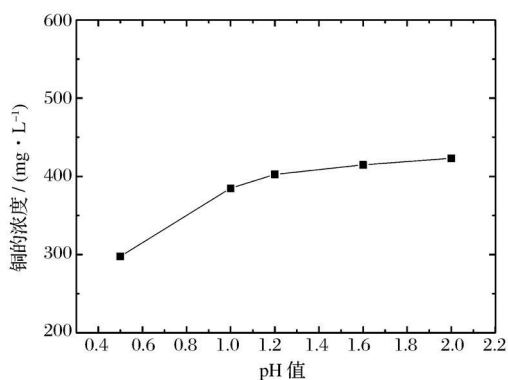


图 3 pH 与铜含量的关系

Figure 3 Relationship between the concentration of copper and pH

3.4 温度对曝气后溶液离子交换及萃取实验结果的影响

分别在 25、35、45、55、60 °C 条件下, $V_{\text{溶液}}/V_{\text{树脂}} = 2/1$, 进行阳离子交换 15 min, 实验结果如图 4 所示。

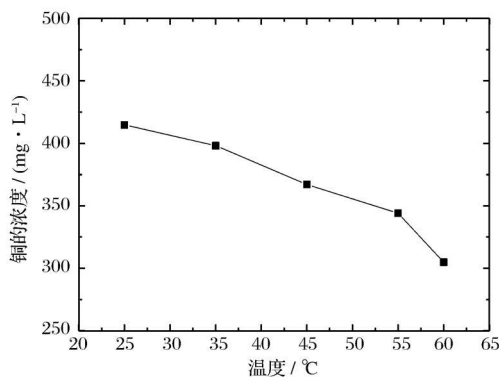


图 4 温度与铜含量的关系

Figure 4 Relationship between the concentration of copper and temperature

由图 4 可知, 温度升高, 有利于阳离子交换反应, 温度升高, 溶液离子活动加剧, 离子交换反应更容易发生。在低耗能条件下, 设置 60 °C 较为合适。

4 结语

向氯化亚铜废水溶液中曝气 180 min, 可使溶液中的 Cu I 几乎完全被氧化为 Cu II, 并且溶液曝气后, 对溶液中阳离子交换反应的效率明显提高, pH 值的降低利于阳离子交换反应的发生, 升高温度利于阳离子树脂交换。实验表明, 曝气 180 min 后, 在温度 60 °C, $V_{\text{溶液}}/V_{\text{树脂}} = 2/1$, 阳离子交换反应 15 min 时, 可使废水溶液中铜粒子浓度达到国家废水一级排放标准。

(下转第 42 页)

4 结论

目前硅钢光谱标准物质中低含量硼的标准物质较少,而硅钢薄板中硼元素含量非常低,试验引入低合金钢标准物质来补充校准曲线的分析能力,利用直流辉光放电发射光谱法基体效应小的优点,实现硅钢薄板中微量硼元素含量测定。通过对标准样品的分析比对,该方法可用于分析硅钢薄板中硼元素,准确度满足要求,可作为一种理想的快速分析方法应用于硅钢薄板中低含量硼的测定。

参考文献

- [1] 陈军. 硅钢的生产技术及其发展[J]. 鞍钢技术, 2001(2): 28-30.
- [2] Kim Y W. Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Forged Gamma Titanium Aluminide Alloy[J]. Acta Metall Mater, 1992, 40(6): 1121.
- [3] 闫春燕, 伊文涛, 马培华, 等. 微量硼的测定方法研究进展[J]. 理化检验: 化学分册, 2008, 44(2): 197-201.
- [4] GB/T 4336-2002 碳素钢和中低合金钢火花原子发射光谱分析方法(常规法)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.

- [5] GB/T 20125-2006 低合金钢多元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [6] 鞍钢钢铁研究所, 沈阳钢铁研究所. 实用冶金分析-方法与基础[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1990.
- [7] ISO 14707-2000 Surface Chemical Analysis-Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GDOES)-Introduction to use[S].
- [8] ISO 25138-2010 Surface chemical analysis-Analysis of metal oxide films by glow-discharge optical-emission spectrometry[S].
- [9] ISO 16962-2005 Surface Chemical Analysis. Determination of Thickness and Chemical Composition of Zn and/or Al Based Metallic Coatings by Glow Discharge Optical Emission Spectrometry[S].
- [10] 邓军华, 于媛君, 戚淑芳, 等. 直流辉光原子发射光谱法测定合金钢中16种元素含量[J]. 理化检验: 化学分册, 2010, 46(8): 943-945.
- [11] 张伯超, 杭纬, 黄本立. 无机质谱法在固体直接分析中的应用[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 13-23.
- [12] 余兴. 辉光放电光谱法在深度分析上的应用现状[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 53-60.

(上接第34页)

参考文献

- [1] 康文通, 陈仲祥, 李小云. 低品位铜矿制备活性氯化亚铜[J]. 矿业研究与开发, 2005, 25(3): 44-46.
- [2] 黄凌涛, 刘定富, 曾祥钦, 等. 从含铜废水制备氯化亚铜的研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(4): 46-48.
- [3] 李晓光, 赵宏伟, 李岩. 现代氯化亚铜合成工艺[J]. 吉林化工学院学报, 2006, 6(3): 22-24.
- [4] 李博, 刘述平. 含铜废水的处理技术及研究进展[J]. 矿产综合利用, 2008, 5: 33-37.
- [5] Amanda Black, Dave Craw. Arsenic Copper and zinc occurrence at the Wangaba coal mine[J]. International Journal of Coal Geology, 2001, 45: 181-193.
- [6] 彭济时, 范兴永. 一种联合法生产氯化亚铜的工艺: 中国专利, 94105209.5[P]. 1998-12-20.
- [7] Forster H U. Hatje Investigations on the solid-state ion exchange of and ions into zeolite Y using EXAFS techniques[J]. Solid State Ionics, 1997(101): 425-430.
- [8] Atsushi Itadani, Ryotaro Kumashiro, Yasushige Kuroda, et al. Calorimetric study of N₂ adsorption on copper ion-exchanged ZSM-5 zeolite[J]. Thermochimica Acta, 2004(416): 99-104.
- [9] Fu Fenglian, Zeng Haiyan, Cai Qinrong, et al. Effective removal of coordinated copper from wastewater us-

ing a new dithiocarbamate-type supramolecular heavy metal precipitant[J]. Chemosphere, In Press, Corrected Proof, Available online, 2007(7): 12.

- [10] Xie J Z, Chang H L, Kilbane J J. Removal and recovery of metal ions from wastewater using biosorbents and chemically modified biosorbents[J]. Bioresource Technology, 1996(57): 127-136.
- [11] Feng Xiao, Wu Zucheng, Chen Xuefen. Removal of metal ions from electroplating effluent by EDI process and recycle of purified water[J]. Separation and Purification Technology, 2007(57): 257-263.
- [12] Wang Ying, Wang Bo, Ma Hongzhu. Electrochemical catalytic treatment of wastewater by metal ion supported on cation exchange resin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006(137): 1853-1858.
- [13] 朱屯编. 萃取与离子交换[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- [14] 邓勃. 印迹技术在痕量金属分离和富集中的应用进展[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 1-6.
- [15] 武汉大学等编. 分析化学(第四版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [16] 陆为林, 杨春生. 氯化亚铜中亚铜及高价铜盐含量的示波滴定[J]. 分析化学, 1998(1): 17.