

城市污泥中 Cu 回收研究: 生物沥浸-溶剂萃取-电积沉 Cu 技术

陈海平, 周立祥*, 王世梅, 梁剑茹

(南京农业大学资源与环境科学学院环境工程系, 南京 210095)

摘要: 城市污泥通常含有大量有机质但也存在数量不等有害金属, 在不影响污泥有益成分的基础上, 去除和回收污泥中金属, 既使污泥无害化又产生经济效益, 意义重大. 针对苏州某工业园区污泥重金属含量较高, 研究利用生物沥浸-溶剂萃取-电积技术回收城市污泥中重金属 Cu 的工艺, 并探讨了采用 5-壬基水杨醛肟萃取剂 M5640 从城市污泥生物沥浸液中萃取分离 Cu 和 Fe 的最佳工艺参数. 结果表明, 经过生物沥浸处理 72 h 后, 城市污泥中重金属 Cu 溶出率高达 90%. 当最佳工艺条件为: 萃取剂体积分数为 2%, 相比(有机相与水相体积比, 以 Q/A 表示)为 $1/3$, 沥浸液 pH 为 2.0 时, 沥浸液中 Cu 的一级萃取率达到 95% 以上, 而 Fe 的共萃率低于 10%; 反萃取试验结果表明, 在反萃取相比为 $2/1$ 的条件下用 1.5 mol/L 硫酸溶液进行反萃取, Cu 的一级反萃取率达到 80.07%; 反萃取后的富集 Cu 溶液作为电解液, 在槽电压为 2.1 V、电解温度为 55°C 条件下电积 6 h, Cu 回收率达到 90% 以上. 在整个工艺中萃余液和反萃液均可循环利用无废液排放, 对含 Cu 高的污泥, 利用生物沥浸-溶剂萃取-电积技术回收有良好的应用前景.

关键词: 城市污泥; Cu; 生物沥浸; 萃取; 电积; 回收

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)11-3364-07

Recovery of Copper from Sewage Sludge by Bioleaching-Solvent Extraction-Electrodeposition Process

CHEN Hai-ping, ZHOU Li-xiang, WANG Shi-mei, LIANG Jian-ru

(Department of Environmental Engineering, College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Sewage sludge contains not only a lot of organic matter and plant nutrients, but also some harmful metals. Recovery of sludge-born metals for sewage sludge of high metal content is very important for safe reutilization of sewage sludge and for economic consideration. Here, we reported a recovery technique for sludge-born copper using bioleaching-solvent extraction-electrodeposition (L-SX-EW) process through batch experiments. The tested sludge containing 7 432 mg/kg Cu was collected from Suzhou Wastewater Treatment Plant located in industrial zone of Suzhou City, Jiangsu, China. The results showed that more than 90% of sludge-born Cu could be solubilized into aqueous phase within 72 h through bioleaching process. Furthermore, soluble Cu in the form of Cu^{2+} in bioleached sludge filtrate could be concentrated into organic phase through the extracting operation using 2% solvent extractant M5640 under the optimized condition of $1/3$ phase ratio (Q/A) and pH 2.0, in which Cu^{2+} extraction efficiency reached more than 95%, whereas the co-existing soluble iron extraction efficiency was less than 10%. Stripping results showed that the Stripping rate of Cu was 80.07% when the phase ratio (Q/A) was $2/1$ using 1.5 mol/L H_2SO_4 as stripping solvent. After the concentrated Cu^{2+} in acidic aqueous phase was electrolyzed for 6 h at 2.1 V bath voltage and 55°C, more than 90% of the Cu^{2+} recovery efficiency was achieved in the form of elemental Cu powder. There wasn't any wastewater generation in this process. Therefore, this L-SX-EW technique exhibited a potential application for the recovery of metal for heavy metal-loaded sludge.

Key words: sewage sludge; copper; bioleaching; extraction; electrodeposition; recovery

城市污水处理厂污泥含有大量的有机质及 N、P 等植物养分, 但同时也富集了污水中重金属^[1]. 在处理一些混流有较大比例工业废水(特别是来自机械行业、IT 行业和电镀行业的废水)的城市污水处理厂中, 其城市污泥重金属含量则更高, 例如 Cu 可达到数千甚至上万 mg/kg^[2]. 因此, 去除城市污泥中高含量的有毒重金属或者进一步回收高含量的金属, 使污泥和回收的金属均资源化利用, 意义重大.

本课题组曾系列报道了生物沥浸技术

(bioleaching) 在溶出污泥中重金属、杀灭污泥中病原物和促进污泥脱水上的作用功效^[3-6], 并通过生产性试验先后处理污泥近 1 000 m³. 结果显示, 该技术具有不耗酸、运行成本低、重金属溶出效率高(可高

收稿日期: 2008-12-22; 修订日期: 2009-03-02

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z314); 国家自然科学基金项目(20677028)

作者简介: 陈海平(1984-), 男, 硕士研究生. 主要研究方向为固体废物无害化与资源化处理, E-mail: chp256@126.com

* 通讯联系人, E-mail: lszhou@njau.edu.cn

达 90% 以上)、无二次污染等化学浸提法不可比拟的优点, 应用前景广阔。

值得指出的是, 由于多数城市污泥重金属含量并不很高, 如多数在我国城镇污水处理厂污染物排放标准(GB 18918-2002) 限值以下, 污泥中重金属的资源化回收价值相对较小, 因此, 污泥中重金属溶出进入液相后通常加石灰沉淀使其变成金属泥饼^[7], 然后安全处置(如安全填埋)。有关城市污泥重金属回收的研究报道在国内外都非常鲜见。然而, 在我国某些工业园区, 由于城市污水处理厂中混流有大量的工业废水, 导致污泥中重金属含量大大超过国家有关标准, 其含量可达到回收利用价值。例如, 据调查, 在江苏苏南地区某些城市污水处理厂 Cu 含量可达 3 000~15 000 mg/kg^[2], 在有中国皮革城之誉的浙江海宁, 某些城市污泥 Cr 也可达到上万 mg/kg。这些污泥中金属含量几乎可达到低品位金属矿的水平。对于这些污泥, 回收污泥沥浸液中的有价金属不仅可使污泥无害化, 还可得到高纯度金属, 产生一定经济效益。

在生物湿法冶金中, 采用浸出-溶剂萃取-电积法从 Cu 矿中回收得到高纯度 Cu 是一项非常成熟的技术。其基本流程为采用各种浸出手段包括堆浸、生物堆浸、搅拌浸出、加压浸出、地下溶浸等, 直接从 Cu 矿石或 Cu 精矿中浸出 Cu, 微生物技术使矿石中 Cu 溶出进入液相, 然后通过特效的有机萃取剂将水相中 Cu 选择性地萃取(Cu 进入有机相), 随后再用酸反萃取(Cu 进入水相) 以获得水相中高浓度 Cu, 再进一步通过电积技术生产阴极 Cu^[8-11]。全世界采用该工艺生产的 Cu 产量在 2003 年已占到世界 Cu

产量的 1/4^[12]。但与无机物的金属矿石不同, 城市污泥含高量的有机物质(30%~60%), 是否也可采用该工艺从城市污泥中回收高纯度的金属 Cu 尚鲜见报道。为此, 本研究以苏州某工业园区的城市污泥为对象, 分析了污泥中 Cu 生物浸出-溶剂萃取-电积沉 Cu 的可行性, 并进一步对各种工艺参数进行了优化。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试污泥采自苏州某污水处理厂的污泥浓缩池, 该污水处理厂长期接受来自于 II 行业的工业废水。2006 年以前, 污泥中金属尤其是 Cu 含量最高时可达 15 000 mg/kg, 近年来, 由于严格管理, Cu 含量有明显下降, 多数在 8 000 mg/kg 以下。本次供试污泥的基本理化性质列于表 1。

用于污泥中重金属生物沥浸的微生物主要为嗜酸性硫杆菌(*Acidithiobacillus thiooxidans* TS6 和 *Acidithiobacillus ferrooxidans* LX5) 为主并配合有耐酸性异养菌的专利微生物菌群^[13,14], 上述微生物为本实验室分离, 并被国家专利局指定的微生物保存中心保藏。

复合硫杆菌的加富、驯化及接种物制备, 按参考文献[15] 进行。主要是将工作菌株分别接种到各自培养基中复壮、加富。然后按一定比例接种到预先酸化到 pH=4 和加入有能源物质的供试污泥中驯化直至 pH 降到 2, 反复驯化 3 次, 所得酸化的污泥即为经过驯化后的用于生物沥浸试验的接种物, 硫杆菌密度大约为 10⁷ CFU/mL。

表 1 供试城市污泥主要理化性质(以干物质计)

Table 1 Primary physicochemical properties of the selected sewage sludge

pH	含固率/%	全 N/%	全 P/%	全 K/%	有机质/%	Cu/mg·kg ⁻¹	Zn/mg·kg ⁻¹	Ni/mg·kg ⁻¹
6.59	2.87	3.77	4.27	0.25	52.18	7.432	712	596

溶剂萃取试验所用萃取剂为 M5640(主要成分为 5-壬基水杨醛肪)^[16-18], 购买于洛阳市中达化工有限公司, 为工业级产品, 含量为 100%; 稀释剂为 260 号磺化煤油; 反萃取剂为实验室配制的稀硫酸溶液。

电积试验在自制的 IL 电解槽中进行, 电解槽采用焊接 PVC 板矩形结构, 长、宽、高分为 12、10、8 cm。阴、阳极分别采用 Cu 板和石墨片, 电解前, 先用砂纸仔细打磨, 使其表面平整, 光滑; 然后用水冲洗

干净, 并用丙酮和 10% 稀硫酸先后浸泡数 min, 除去电极表面油渍及氧化物; 最后用蒸馏水清洗, 吹干, 称重后待用^[19,20]。电解温度、槽电压分别由恒温水浴锅(上海亚荣生化仪器厂 B-260) 和直流稳压电源(鸿宝 HB-17300SL 3A) 控制。

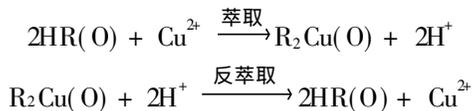
1.2 污泥中 Cu 的生物沥浸试验

根据本课题组的研究结果进行污泥中 Cu 的生物浸出试验^[21]。取 50 mL 含有复合硫杆菌接种物放入盛有 250 mL 供试浓缩液态污泥的 500 mL 三角瓶

中, 并加 1 g 能源物, 三角瓶用 8 层纱布封口, 置于 28 °C 往复式摇床中 180 r/min 振荡培养, 培养期间采用称量法补充蒸发的水分, 共设置 3 个重复. 在生物沥浸过程中, 每 12h 取样, 用 pHs-3C 型 pH 计测定其 pH, 随后离心和过滤, 用原子吸收分光光度计 (Varian 220 Spectr AA) 测定滤液中 Cu 的浓度, 根据试验前后样品中重金属含量的差值, 计算污泥中重金属的浸出率.

1.3 污泥生物沥浸液中 Cu 的萃取与反萃取条件优化试验

萃取剂 M5640 是由 5-壬基水杨醛肟 (P50) 加入酯类改性剂醛肟型萃取剂, 为琥珀色的纯净液体, 密度为 0.96 g/mL, Cu/Fe 分离系数 (指 Cu 在油水两相的浓度之比除以 Fe 在相同的两相浓度之比) > 2000. 它可在相当宽的 pH 范围内, 包括在酸性条件下与 Cu 络合, 形成络合物进入 M5640 有机相 (萃取过程), 而在较强酸度条件下 (如酸度在 1 mol/L 以上), 络合物解离使 Cu 进入水相 (反萃取过程). Cu 的萃取与反萃取可用下式表示:



萃取剂 M5640 对污泥生物沥浸液中 Cu 的络合容量测定: 用城市污泥沥浸液分别配制一系列含 Cu 浓度为 0.1、0.2、0.3、0.4 和 0.5 g/L 的富 Cu 溶液 (以污泥沥浸液表示), 用稀硫酸调节溶液 pH 到 2.0 左右, 按上述方法, 利用 2% 的 M5640 萃取剂 (用 260 号磺化煤油稀释, M5640 的浓度为 M5640 占 M5640 + 稀释剂的体积百分浓度) 在相比 (有机相体积/水相体积, 以 O/A 表示) 为 1/4, 室温下振荡 3 min 对富 Cu 的城市污泥沥浸液进行萃取, 测定萃余液中 Cu 含量. 萃取前后沥浸液中 Cu 含量之差为 Cu 与萃取剂络合量. 根据等温曲线获得最大的络合容量. 为评估生物沥浸液中可溶性有机质 (DOM) 存在对萃取的可能影响, 同时用去离子水配制一系列含 Cu 溶液 (以去离子水表示) 作为对照处理进行萃取试验.

沥浸液 pH 对污泥生物沥浸液中 Cu 萃取的影响试验: 用稀硫酸或稀氢氧化钠溶液调节污泥沥浸液 pH 值为 1.5、2.0、2.5 和 3.0, 室温下, 将浓度为 2% 的 M5640 萃取剂和浸出液按相比 O/A 为 1/4 分别加入到 250 mL 的分液漏斗中, 充分振荡 3 min 后, 静置, 使萃取反应后的有机相与水相 (萃余液) 分层, 并分别收集有机相和水相. 采用原子吸收分光光度计分析水相中 Cu 浓度, 邻啡罗琳比色法测定 (分光

光度计 UV-754) 水相中 Fe 浓度, 并计算相应的金属离子萃取率.

萃取剂浓度对萃取污泥生物沥浸液中 Cu 的影响试验: 萃取剂浓度设置为 1%、2%、3%、4%、5% 5 个处理, 沥浸液 pH 值为 2.0, 沥浸液相比 O/A 为 1/4, 振荡时间 3 min, 其余条件和处理程序同上.

相比对萃取与反萃取效果的影响试验: 室温下, 将浓度为 2% 的 M5640 萃取剂和浸出液按相比 O/A 为 1/4、1/3、1/2、1/1 分别加入到 250 mL 的分液漏斗中, 充分振荡 3 min 后, 测定 Cu、Fe 的萃取效率. 以相似的方法进行不同相比的反萃取试验, 即将络合有 Cu 的萃取液 (O) 与浓度为 2.0 mol/L 的稀硫酸水溶液 (A) 按相比 O/A 为 1/3、1/2、1/1、2/1、3/1 分别加入到分液漏斗中, 按上述法充分振荡、静置分层, 测定水相 (即反萃取相) 中金属离子浓度, 并计算金属离子的反萃取率.

反萃取剂稀硫酸浓度 (酸度) 对 Cu 反萃取效果的影响试验: 反萃取剂稀硫酸溶液浓度设置为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mol/L, 有机相为络合有 Cu 的萃取剂 M5640, 相比 O/A 固定为 2/1, 按上述方法在分液漏斗中进行反萃取, 测定 Cu 的反萃取效率.

1.4 反萃取液中 Cu 的电积试验

将 500 mL 反萃取后的 Cu 富集液倒入电解槽, 电解槽置于 55 °C 的恒温水浴锅中恒温, 保持阴阳极间距 2.5 cm, 控制槽电压为 2.1 V, 电积 6 h, 每隔 2 h 测量电解液体积, 同时取 5 mL Cu 电解液作为待测样品, 用原子吸收分光光度计测定溶液中的 Cu²⁺ 浓度, 根据处理前后溶液中 Cu²⁺ 的质量浓度, 计算 Cu 回收率、电流效率 (η) 及电耗 (W)^[22].

$$\eta = M \times 100\% / (1.1852 \times 10^{-6} \times I \times t) \quad (1)$$

$$W = I \times V \times t \times 10^{-3} / M \quad (2)$$

式中, η 为电流效率, %; M 为实际析出量, t; I 为电流强度, A; t 为析出时间, h; W 为直流电耗, kW·h·t⁻¹; V 为槽电压, V.

2 结果与讨论

2.1 生物沥浸法对污泥中重金属 Cu 的溶出效果

图 1 反映了生物沥浸过程中城市污泥体系 pH 变化与重金属 Cu 的溶出动态. 污泥体系 pH 的下降是生物沥浸中嗜酸性硫杆菌大量繁殖的一大标志, 体系 pH 降低的越多, 说明生物沥浸作用越强. 在振荡培养 12 h 后, pH 就从起始的 6.59 迅速降至 4.91, 随后, pH 逐渐降低, 72 h 时就已经降到 2.01, 而 96 h 后污泥 pH 仅为 1.53, 此时反应结束.

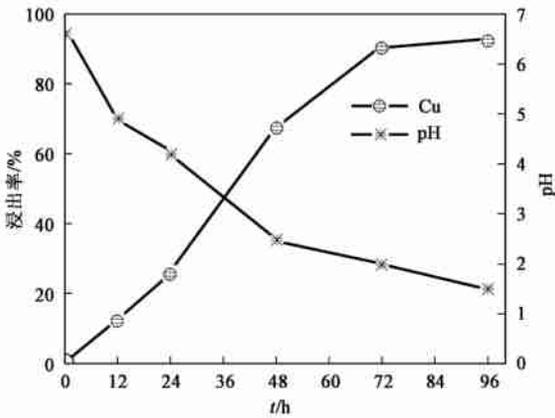


图 1 城市污泥生物沥浸过程中 pH 变化与 Cu 的溶出动态

Fig. 1 Changes of pH and removal efficiency of Cu from sewage sludge during biolaching

随着时间的推移, 污泥中重金属 Cu 逐渐被溶出, 至反应 72 h 时, Cu^{2+} 的溶出率已经达到 90% 以上, 且随着时间的推移, Cu^{2+} 的溶出率上升不是很显著, 此时污泥体系 pH 值为 2.0 左右, 故当城市污泥体系 pH 值下降到 2.0 左右时, 生物沥浸溶出 Cu 实验即可结束. 另外, 从图 1 还可以看出, 从 24 h 开始, Cu^{2+} 开始大量溶出, 此时污泥体系 pH 为 4.2, 这说明城市污泥中金属 Cu 生物溶出的起始阈值为 4.2 左右, 这与前面研究者所报道的结果相一致^[21].

经过生物沥浸后, 城市污泥中重金属 Cu 去除率高达 93% 以上, 符合《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284-84), 实现了无害化处理, 同时污泥中 N、P、K 等有益成分并没有受到很大的影响^[4], 具有农业安全利用的价值. 另外, 较之生物沥浸处理前污泥液中检测不出 Cu^{2+} 浓度, 污泥生物沥浸液中含有大量的 Cu^{2+} , 浓度高达 0.19 g/L, 具有进一步资源化回收利用的经济效益.

2.2 污泥沥浸液中 Cu 的萃取与反萃取研究

以城市污泥生物沥浸液为水相原料, 浓度为 2% 的 M5640 Cu 萃取剂为有机相, 进行选择性萃取-反萃取回收 Cu 的试验, 探讨 2% M5640 萃取剂的饱和含量及各影响因素对萃取分离 Cu 效果的影响.

2.2.1 Cu 萃取等温线

萃取等温线是考察萃取剂性能最关键的指标之一, 根据 Langmuir 等温线方程拟合萃取平衡等温线, 得出, 在城市污泥沥浸液(有机环境)和去离子水(无机环境)下的等温线方程式分别为:

$$\frac{1}{q} = 0.8244 + \frac{0.0046}{c}$$

(相关系数 $r = 0.9950$)

$$\frac{1}{q} = 0.7662 + \frac{0.0041}{c}$$

(相关系数 $r = 0.9917$)

式中, q 为平衡时有机相 M5640 上的 Cu 浓度, g/L, c 为平衡时水相中 Cu 浓度, g/L.

从图 2 中可以看出, 无机环境下(去离子水配制的 Cu 溶液), 2% M5640 的萃取性能要优于在含有 DOM 的城市污泥沥浸液环境下, 其饱和 Cu 浓度分别为 1.22 g/L 和 1.15 g/L, 与拟合后的萃取等温线方程式相符合.

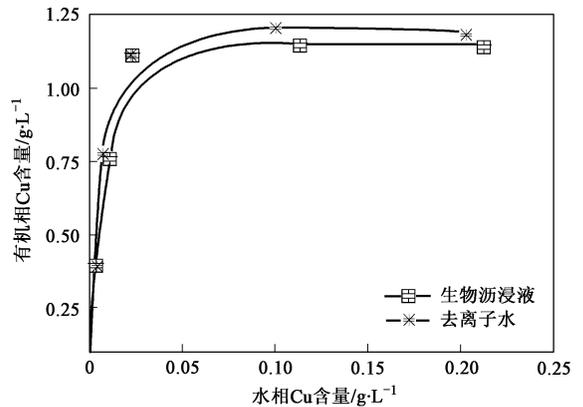


图 2 2% M5640 萃取剂在污泥生物沥浸液和去离子水的萃取等温线

Fig. 2 Extract isotherm curve of 2% M5640 in the sewage sludge bioleachate and the deionized water

从有机相理论饱和 Cu 浓度来看, 二者并无很显著的差异. 在实际萃取操作过程中, 在水相和油相界面之间, 出现乳化现象, 影响分相速度, 导致相分离困难. 这可能是由于浸出液中有有机碳或者固体悬浮物的影响, 据报道, 当有机碳(腐殖酸钠盐)含量达到 5 mg/L 以上时, 就会产生大量的污物^[23].

2.2.2 污泥沥浸液 pH 对萃取效率的影响

由图 3 可知, Cu 和 Fe 的萃取率随着沥浸液 pH 值的增大而增大. 当沥浸液 pH 值在 1.5~2.0 范围内, Cu 的萃取率较高同时 Cu-Fe 的分离系数也较大, 当 pH 值增大到 2.5 以后, Cu 的萃取率变化不大, 而 Fe 的萃取率上升明显, 达到 10% 以上, 实验中还发现, 此时污泥沥浸液会出现浑浊现象, 这可能是由于 Fe^{3+} 的水解反应产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮状物, 从而使分相困难, 不利于萃取进行^[24]. 考虑到城市污泥实际生物沥浸过程中, 当 pH 下降到 2.0 以下时, Cu 的溶出率已经没有了明显的上升趋势, 因此, 沥浸液的 pH 值控制在 2.0 左右最佳.

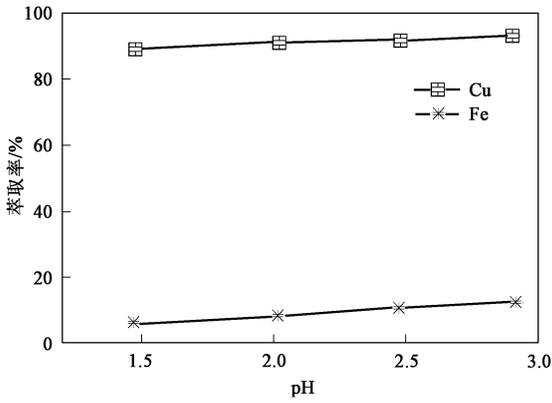


图3 城市污泥生物沥浸液 pH 值对萃取效率的影响
Fig. 3 Effect of pH of the sewage sludge bioleachate on extraction efficiency

2.2.3 萃取剂浓度对萃取效率的影响

由图 4 可见, 萃取剂体积分数由 1% 增大到 2% 时, Cu 的萃取率迅速从 83.39% 上升到 95.41%, 变化幅度较大, 此后提高萃取剂体积分数, Cu 的萃取率变化不大, 对 Cu 萃取率的影响不是很显著, 这可能是由于 1% M5640 Cu 萃取剂的理论饱和 Cu 容量较低, 在相比 O/A 为 1/4 的实验条件下, 有机相不能完全萃取沥浸液中的 Cu, 当萃取剂浓度提高到 2% 或更高浓度时, 有机相的饱和 Cu 容量已经超过了沥浸液中的 Cu 含量, 故 Cu 萃取率会出现先迅速上升后略有上升的现象。

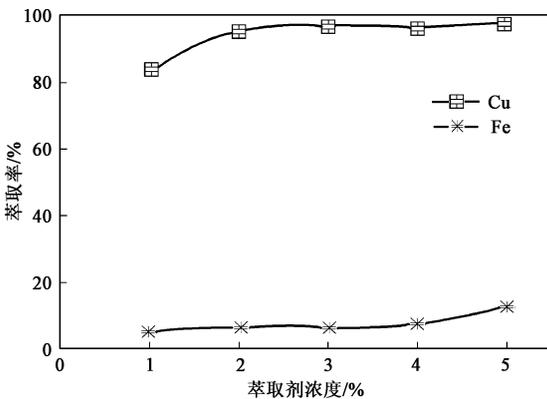


图4 萃取剂 M5640 浓度对城市污泥生物沥浸液中 Cu 萃取效率的影响
Fig. 4 Effect of extractant M5640 concentration on extraction efficiency in the sewage sludge bioleachate

结果表明, 随着萃取剂体积分数的增大, Cu 萃取率较高且呈上升趋势, 而 Fe 的共萃率较低, 二者分离效果较好. 综合考虑萃取剂的用量、成本及分离效率, 选择萃取剂浓度为 2% 较适宜。

2.2.4 相比对萃取分离 Cu 与 Fe 的影响

由图 5 可以看出, 相比(O/A) 越大, Cu、Fe 的萃取率也越大. Cu 萃取率从 O/A = 1/4 时的 89.73% 上升到 O/A = 1/3 时的 93.89%, 但此后改变相比, 对 Cu 的萃取率影响不大, 这与前面萃取浓度与萃取率的关系相符, 可能是由于在此萃取条件下, 有机相的饱和 Cu 含量已经超过了沥浸液中的 Cu 含量, 考虑到相比增大时, Fe 的共萃也增多, Cu、Fe 的分离效果反而较差, 因此, 选择相比 O/A = 1/3.

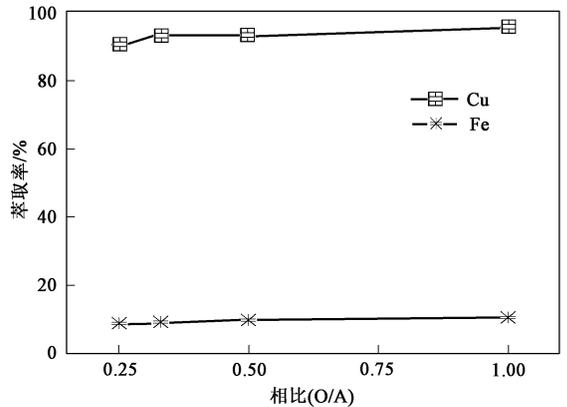


图5 萃取相比(O/A) 对城市污泥生物沥浸液中 Cu、Fe 分离的影响
Fig. 5 Effect of phase ratio (O/A) on Cu/Fe separation in the sewage sludge bioleachate

2.2.5 反萃取中相比对 Cu 反萃效果的影响

结果表明, 随着 O/A 的增大, Cu 反萃取率呈下降趋势, Cu 的反萃取效果就越差, 与前面有些研究者报道的结论一致^[25]. 这可能是由于 O/A 相比越大, 水相硫酸的体积越小, 从有机相中反萃取 Cu 离子就越困难. 当反萃取相比 O/A = 2/1 时, Cu 反萃取率也能达到 83%, 这只是一级反萃取, 如果采用多级反萃取, 效果将会更好, 综合考虑硫酸用量和 Cu 反萃取率, 反萃取相比 O/A 在 2/1 为宜。

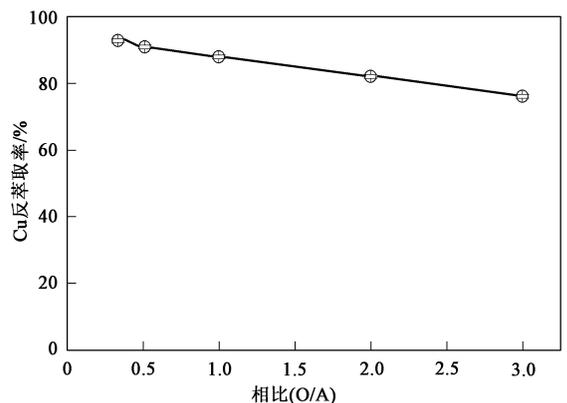


图6 反萃取相比(O/A) 对有机相中 Cu 反萃效果的影响
Fig. 6 Effect of phase ratio (O/A) on the stripping efficiency of Cu²⁺

2.2.6 反萃剂酸度对反萃率的影响

由于湿法冶金中, 硫酸介质中 Cu 的电积生产工艺已经很成熟, 所以选择硫酸溶液作为反萃取剂. 实验表明, 有机相中的 Cu 较容易被硫酸反萃取, 随着反萃剂 H_2SO_4 浓度的增加, Cu 反萃率也逐渐增加. 当硫酸浓度在 1.5 mol/L 时, Cu 的反萃取率已达 80% 以上, 此后, 硫酸浓度的增加, Cu 反萃率的变化不显著, 故反萃取剂硫酸的浓度为 1.5 mol/L .

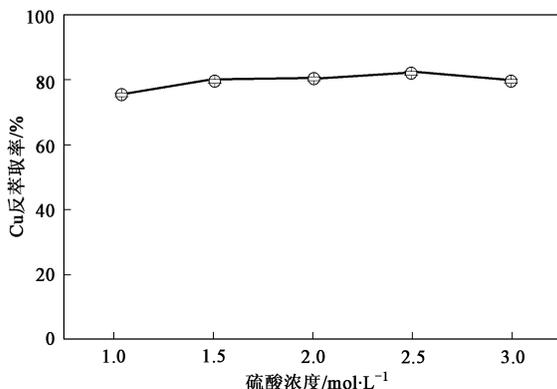


图 7 反萃剂硫酸浓度对有机相中 Cu 反萃取效果的影响

Fig. 7 Effect of the concentration of stripping solvent

(H_2SO_4) on the stripping efficiency of Cu^{2+}

在最佳萃取-反萃取 Cu 的工艺条件下进行 Cu 富集试验, 采用多级反萃取, 即可获得浓度为 2.5 g/L 左右的富集 Cu 溶液, 较之原先的沥浸液中 Cu 浓度 (0.19 g/L) 提高了 13 倍之多.

值得指出的是, 萃取后 pH 低于 2.0 时仍有较多硫杆菌的酸性贫 Cu 萃余液可返回到污泥生物沥浸单元中循环使用, 以浸提下一批次污泥中重金属; 而反萃取后的有机相或油相则又可作为下一批次的生物沥浸液中 Cu 的萃取剂, 电积后的电解液可循环到反萃取阶段作为反萃取剂, 因此整个工艺无废水产生, 完全实现闭路循环, 不会产生二次污染的风险.

2.3 电积回收 Cu 的效果

将富集 Cu 溶液作为电解液, 阳、阴极分为石墨和 Cu 板, 在槽电压为 2.1 V , 反应温度为 55°C 的条件下进行电积回收 Cu 试验. 从表 2 可以看出, 电解反应开始时, Cu^{2+} 的浓度迅速下降, 在 2h 时, Cu 的回收率就已达到 36.73%, 但随着时间的延长, 电解液中 Cu^{2+} 的浓度下降速度变慢, Cu 的回收率上升缓慢, 在 6h 时达到 91.59%. 这与法拉第电解定律相符合, 即物质的去除量与电解时间成正比.

电积结束后, 阴极上附着一层亮红色的金属 Cu 粉, 电积 6h 后, 可获得 1.10 g 高纯度的 Cu, 并且电

流效率达到 77.34%, 电耗为 $2290 \text{ kW}\cdot\text{h/t}$, 依试验结果计算, 具有一定的经济效益, 并且与从氧化 Cu 矿回收 Cu 所需的直流电耗 $1800\sim 1900 \text{ kW}\cdot\text{h/t}^{[25]}$, 相差不多, 这说明通过电沉积法回收反萃取液中的 Cu 是可行的.

表 2 电积法回收反萃液中金属 Cu 的动态变化

Table 2 Copper recovery efficiency during Electrodeposition

项目	时间/h			
	0	2	4	6
电解液 Cu 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2405	1585	857.5	256
电解液体积/L	0.500	0.480	0.435	0.395
Cu 回收率/%	0	36.73	68.98	91.59

3 结论

(1) 利用复合嗜酸性硫杆菌对含 Cu 的城市污泥进行生物沥浸处理 72h 后, 污泥体系的 pH 值下降到 2.0 左右, 同时污泥中 Cu 的溶出率也达到 90% 以上, 沥浸液中 Cu 浓度为 0.19 g/L , 具有进一步回收利用的价值, 此后, 随着 pH 值的下降, Cu 的溶出率并无显著的上升趋势.

(2) 采用萃取剂 M5640-磺化煤油体系萃取分离污泥沥浸液中 Cu 时, 在沥浸液 pH 值为 2.0, 萃取相比 O/A 为 1/3、萃取剂浓度为 2% 的条件下, 可以有效分离 Cu 和 Fe, Cu 萃取效率可达 95% 以上. 后续采用硫酸为反萃剂可将有机相中 Cu 反萃取到水相中, 在反萃取时相比 O/A 为 2/1 及硫酸浓度为 1.5 mol/L 的条件下, 反萃效果最好.

(3) 以石墨为阳极, Cu 板为阴极, 在槽电压为 2.1 V , 极距为 2.5 cm , 电解温度为 55°C 条件下, 对富 Cu 的反萃取液电积 6h, 即可回收高达 91% 的高纯度 Cu. 因此, 生物沥浸溶出-溶剂萃取-电积法对处理含 Cu 较高的城市污泥有潜在的应用价值, 既可使污泥无害化又可从污泥中回收有价金属, 值得深入探索.

参考文献:

- [1] Brown M J, Lester J W. Metal removal in activated sludge: The role of bacterial extracellular polymer [J]. Water Res, 1979, 13: 817-837.
- [2] 郑翔翔, 崔春红, 周立祥, 等. 江苏省城市污水处理厂污泥重金属含量与形态研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5): 1982-1987.
- [3] 周立祥, 王良梅. 污水污泥中重金属的细菌淋滤效果研究[J]. 环境科学学报, 2001, 21(4): 504-506.
- [4] 周立祥, 方迪, 周顺桂, 等. 利用嗜酸性硫杆菌去除制革污泥中铬的研究[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 62-66.
- [5] 郑冠宇, 王世梅, 周立祥. 污泥生物沥浸处理对病原物的杀灭效果影响[J]. 环境科学, 2007, 28(7): 1539-1542.

- [6] 王电站,周立祥,何锋.生物淋滤法提高制革污泥脱水性能的研究[J].中国环境科学,2006,26(1):67-71.
- [7] 廖岳华,周立祥,刘秀海,等.制革污泥生物沥浸液中铬回收的方法与效果研究[J].环境工程学报,2007,1(10):104-107.
- [8] 吕文东,郝志峰,王继民.湿法炼铜中的萃取剂[J].广东有色金属学报,2004,14(2):114-118.
- [9] Swanson R R. Compositions containing phenolic oximes and certain alpha-hydroxy aliphatic oximes [P]. US Pat: 3592775, 1971-07-31.
- [10] Mackay K D, Sienakoski. Solvent extraction [P]. EP: 0085522, 1983-10.
- [11] 李继璧.国内铜湿法冶金工艺应用现状[J].湿法冶金,2007,26(1):13-16
- [12] 刘大星.湿法炼铜的发展与前景[J].有色金属再生与利用,2005,(5):34-36.
- [13] 周立祥,周顺桂,王世梅,等.制革污泥中铬的生物脱除及其对污泥的调理作用[J].环境科学学报,2004,24(6):1014-1020.
- [14] Zhou S G, Zhou L X, Wang S M, *et al.* Removal of Cr from tannery sludge by bioleaching method [J]. J Environ Sci, 2006, 18(5):885-890.
- [15] 周顺桂,周立祥,方迪,等.黄铁矿与硫粉配合提高污泥重金属的淋滤效果[J].中国环境科学,2004,24(1):110-114.
- [16] 陈淑萍,赖绣华,郭其章.M5640和Tn从酸浸液中萃取铜试验研究[J].矿冶工程,2007,27(1):61-63.
- [17] 吴芳,吕军.铜萃取剂M5640从硫酸镍溶液中分离Cu的应用研究[J].五邑大学学报,2004,18(1):25-27,40.
- [18] Alguacil F J, Cobo A, Abriso M. Copper separation from nitrate/nitric acid media using Acorga M5640 extractant Part I: solvent extraction study [J]. Chem Eng J, 2002, 85:259-263.
- [19] 朱福良,张峰,樊丁,等.铜电解精炼工艺[J].兰州理工大学学报,2007,33(2):9-12.
- [20] 董云会,林建新.硫脲的吸附行为及其对铜电沉积的影响[J].合肥工业大学学报(自然科学版),1999,22(1):98-102.
- [21] 李超,周立祥,王世梅.复合硫杆菌生物浸出污泥中重金属的效果及与pH和ORP的关系[J].环境科学学报,2008,28(6):1155-1160.
- [22] 胡渊明,马春来.降低铜电解直流电耗的生产实践[J].有色矿冶,2006,22(4):61-63.
- [23] 肖立.铜萃取过程产生污物的原因分析[J].湿法冶金,1998,(4):29-33.
- [24] 侯新刚,哈敏,薛彩虹.溶剂萃取法铜铁分离的研究[J].甘肃科技,2008,24(4):37-39.
- [25] 彭滨.从电镀污泥中回收铜和镍[J].广东化工,2005,(12):59-60.
- [26] 谢福标.氧化铜矿搅拌浸出-萃取-电积的生产实践[J].矿冶,2001,10(2):45-49.