

镍离子和铜离子沉淀浮选试验研究

陶有胜

(厦门大学环科中心, 厦门 361005) (成都科技大学环境科学与工程系, 成都 610065)

朱联锡

张克仁

(地矿部郑州矿产综合利用研究所, 郑州 450006)

摘要 本文对镍离子和铜离子的单一离子沉淀浮选、混合离子沉淀浮选进行了试验研究。结果表明,在多种金属离子的混合沉淀浮选过程中,金属间具有活化作用和载体浮选作用。这对沉淀浮选法在废水处理中的应用具有重大实际意义。

关键词: 沉淀浮选, 镍离子, 铜离子, 电冶废水

电冶和电镀行业在生产过程中产生大量含重金属废水。由于这类废水中重金属离子的浓度通常较低 ($< 5\text{g/L}$), 常用的溶液分离和净化技术处理这类废水, 在净化效率、综合利用及经济效益方面都还存在着比较多的问题^[1,2]。近年来沉淀浮选法处理这类废水, 被认为是一种较有前途的方法, 如目前 Cu、Ni、Co、Zn、Pb、Ag 等金属离子的单一沉淀浮选试验, 均取得了较好的效果^[1-8]。但还未见有多金属离子的混合沉淀浮选与单一金属离子沉淀浮选性能的对比研究报道。由于实际废水常常含多种金属离子, 因此进行多金属离子的混合沉淀浮选与单一金属离子沉淀浮选性能的对比研究十分必要。

1 试验部分

1.1 试验装置

Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 单一离子沉淀浮选和混合离子沉淀浮选试验及实际电冶废水的沉淀浮选试验均在装有布气扩散器的气浮柱 ($\Phi 2.7\text{cm} \times 75\text{cm}$) 中进行。

1.2 试验材料

气浮剂: AS(配成 1% 浓度使用), AS 是一种阴离子型表面活性剂;

pH 调整剂: NaOH 或精制石灰;

试样: Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的标准溶液分别由硫酸盐配制而成; 实际废水取自某电冶厂废水贮蓄池。

1.3 分析方法

Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的分析采用原子吸收光谱法 (PE-4000AA); pH 值用 pHB-4 pH 计测量 (上海雷磁仪器厂)。

1.4 试验方法

试样先用 NaOH 或精制石灰调节 pH 值, 然后加入 1% 的气浮剂 AS, 在搅拌调浆一定时

间后,全部转入气浮柱中,充气浮选,泡沫加以回收,处理水取样化验

2 结果与讨论

2.1 单一金属离子沉淀浮选

根据某电冶厂实际废水的年统计资料,单一金属离子按其年平均值分别配成标准溶液: Ni^{2+} , 350mg/L; Cu^{2+} , 30mg/L。单一金属离子的沉淀浮选试验结果见表 1 表 2 和表 3

表 1 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 单一离子沉淀浮选 pH 值影响试验

pH	7.0	7.5	8.2	9.2	10.5
Ni 回收率 (%)		7.93	56.09	99.43	99.78
Cu 回收率 (%)	63.73	70.11	84.93	89.02	90.20

表 2 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 单一离子沉淀浮选气浮剂用量影响试验

AS 用量 (mg/L)	0	25	50	100	150	200
Ni 回收率 (%)	0	68.95	81.12	88.05	92.50	99.43
Cu 回收率 (%)	0	76.54	90.93	92.01	94.93	

表 3 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 单一离子沉淀浮选气浮时间影响试验

气浮时间 (min)	0	0.5	1	2	4	6
Ni 回收率 (%)	0		75.00	97.30	98.13	99.73
Cu 回收率 (%)	0	78.54	94.30	96.33	96.97	

由表 1 可知, Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 单一离子沉淀浮选具有不同的适宜 pH 值。在试验范围内,分别为大于 9.2 和大于 8.2 单一金属离子沉淀浮选适宜 pH 值范围与金属离子沉淀率同 pH 值的关系相一致。只有当金属离子从液相转变为沉淀固相,才能通过沉淀浮选有效地去除或回收。由表 2 和表 3 可知, Ni^{2+} 的沉淀浮选较佳气浮剂用量和气浮时间分别为 100–150mg/L 和大于 6min; Cu^{2+} 的沉淀浮选较佳气浮剂用量和气浮时间分别为 50–100mg/L 和大于 4min。从表 1–表 3,可以明显看出 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 具有不同的沉淀浮选性能。事实上,由于气浮剂 AS 与 Cu^{2+} 所形成难溶盐的溶度积比气浮剂 AS 与 Ni^{2+} 形成难溶盐的溶度积小三个数量级,根据浮选溶度积规则, Cu^{2+} 的沉淀浮选性能更好。但因为在试验中 Cu^{2+} 的浓度较低,沉淀颗粒细,只有增大气浮剂用量和增加气浮时间,才能强化其沉淀浮选性能。

2.2 多金属离子混合沉淀浮选

多金属离子混合沉淀浮选模拟水样中同时含 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 两种重金属离子,其浓度分别为 350mg/L 和 30mg/L。在用 NaOH 或精制石灰调浆后,产生共沉淀,于是进行共沉淀浮选。多金属离子混合(共)沉淀浮选试验结果见表 4 表 5 和表 6

表 4 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 混合(共)沉淀浮选 pH 值影响试验

pH	7.5	8.4	9.4	10.5
Ni 回收率 (%)	15.46	61.70	99.75	99.79
Cu 回收率 (%)	73.21	90.02	99.63	99.67

表 5 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 混合(共)沉淀浮选气浮剂用量影响试验

AS用量 (mg/L)	0	12.5	25	50	100
Ni回收率 (%)	0	43.00	97.11	97.97	98.67
Cu回收率 (%)	0	45.77	98.60	100.00	100.00

表 6 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 混合(共)沉淀浮选气浮时间影响试验

气浮时间 (min)	0	1	2	4	6
Ni回收率 (%)	0	88.02	98.92	99.68	99.77
Cu回收率 (%)	0	89.50	99.68	99.93	100.00

从表 4-表 6 首先可以发现当 pH 值大于 9.4 后, Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 在相同的浮选条件下, 回收率几乎相同, 即有相同的可浮性。多金属离子混合(共)沉淀浮选存在一个较佳的 pH 值。对于 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 混合(共)沉淀浮选较佳 pH 值为 9.4。其次, 对比表 4-表 6 与表 1-表 3 可知, 在相同的浮选条件下, 多金属离子混合(共)沉淀浮选各金属回收率比单一金属离子沉淀浮选回收率高得多。很显然, 多金属离子混合(共)沉淀浮选只需少量气浮剂即获得较高的金属回收率, 所需药剂量反而较单一金属离子沉淀浮选少, 为 25-50mg/L。多金属离子混合(共)沉淀浮选时间也缩短, 只需 2-6min。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀均为无定形态, 由于 Cu^{2+} 沉淀浮选性能更好, 所以 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 共沉淀后, Cu^{2+} 对 Ni^{2+} 的沉淀浮选产生了活化作用, 使混合浮选效果得到提高。其原因是 Cu^{2+} 改变了 Ni^{2+} 沉淀的表面化学特性, 使得在气浮剂 AS 作用下, 其表面疏水性增加。此外, 由于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 难溶颗粒的首先存在, 它为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的沉淀提供了核心, 有助于颗粒的增长和沉淀更完全, 从而也使沉淀浮选效率得到提高。另外, 高浓度金属离子沉淀对微量或低浓度金属离子沉淀有载体作用, 因此多金属离子混合(共)沉淀浮选具有“载体浮选”作用。这里 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀即是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀的载体, 所以在 AS 用量超过 50mg/L 时, Cu^{2+} 的回收率达到 100.00%, 这在 Cu^{2+} 单一离子沉淀浮选中不能得到。由此可见, 多金属混合(共)沉淀浮选对去除或回收废水中总金属十分有利。

2.3 实际电冶废水的沉淀浮选

实际电冶废水的主要污染物组成如表 7 所示。在模拟废水试验研究基础上, 确定沉淀浮选法处理实际电冶废水的条件为: pH 值 9.4, AS 用量 50mg/L, 气浮时间 6min。试验结果如表 7 所示。

表 7 沉淀浮选法处理实际电冶废水

指标	原废水 (mg/L)	处理水 (mg/L)	回收率 (%)	备注
pH	1.8	9.2		
Ni	194	0.95	99.51	Ni Cu Co 总金属回收 率为 99.38%
Cu	2987	0.40	98.66	
Co	0.631	0.040	93.66	

结果表明, 沉淀浮选法处理实际电冶废水结果与多金属离子混合(共)沉淀浮选结果相一致。沉淀浮选法处理含重金属实际废水得到了满意的结果。

3 结论

在 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 混合(共)沉淀浮选过程中, Cu^{2+} 对 Ni^{2+} 的沉淀浮选具有活化作用, 而 Ni^{2+}

对 Cu^{2+} 的沉淀浮选具有“载体浮选”作用,即 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 混合(共)沉淀浮选有共沉混浮作用。

Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的单一离子沉淀浮选存在不同的较佳 pH 值,而混合(共)沉淀浮选则存在一个共同的较佳 pH 值。在相同的浮选条件下, Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 混合(共)沉淀浮选比单一离子沉淀浮选效果好。可以认为 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 混合(共)沉淀浮选性能较单一离子沉淀浮选性能好。

含 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 模拟废水和实际电冶废水沉淀浮选试验结果表明,多金属离子的混合(共)沉淀浮选对废水中总金属的去除或回收十分有利。这对沉淀浮选法在废水处理中的应用具有重大实际意义。

参 考 文 献

- 1 Venbakm C, *et al*, J Environ Eng, 1992, 118(6): 923- 948
- 2 Sergiusz Basak, *et al*, J Chem Tech Biotechnol, 1986, 36 557- 561
- 3 孙一平,朱锡海,水处理技术,1993, 19(1): 38- 41
- 4 SE Ghazy, Separation Sci and Tech, 1994, 29(7): 935- 941
- 5 Jurkiewicz K, *et al*, J Colloid Interface Sci, 1990, 139(1): 117- 127
- 6 Jurkiewicz K, J Miner Process, 1992, 29(1- 2): 1- 15
- 7 M A Kabil, Fresenius J Anal Chem, 1994, 348(3): 246- 247
- 8 CS Lao, *et al*, Separation Sci and Tech, 1993, 28(7): 1395- 1408

AN EXPERIMENTAL STUDY OF THE PRECIPITATION- FLOTATION OF NICKEL ION AND COPPER ION

Tan Yousheng

(Center for Environ Sci Res, Xiamen Univ, Xiamen 361005)

Zhu Lianxi

(Dept of Envir Sci and Eng, Chengdu Univ of Sci and Tech, Chengdu 610065)

Zhang Keren

(Zhengzhou Inst of Multiprup Utiliz of Miner Resour, Zhengzhou 450006)

Abstract An experimental study was completed on single metal ions precipitation-flotation and multi-metal ions coprecipitation-flotation of Ni^{2+} and Cu^{2+} . The results showed that activatin and carrier-flotation existed among metals in multi-metal ions coprecipitation-flotation. These are of great practical significance because they are beneficial to precipitation-flotation for treating waste water.

Key words precipitation-flotation, nickel ion, copper ion, electrometallurgical wastewater