

物理化学法处理含铜废水及铜二次资源化研究进展^{*}

A Review of Removal of Copper Ion from Wastewater in Physical-chemical Process and Sec-reclamation of Copper Ion

胡钰倩, 胡立嵩, 余训民^{**}

HU Yu-qian, HU Li-song, YU Xun-min

(武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北武汉 430073)

(College of Environment Civil Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, 430073, China)

摘要:综述采用无机吸附剂、有机吸附剂、有机-无机复合材料吸附剂以及生物吸附剂等物理化学方法处理含铜废水及铜二次资源化的研究应用情况。物理化学法处理含铜废水的主要机理为表面能吸附、离子交换、螯合、膜分离、渗透等。物理化学法处理含铜废水具有处理方法简便、吸附剂可重复使用、无二次污染以及铜可回收利用等优点。

关键词:废水 铜离子 吸附剂 资源化 物理化学法

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:1002-7378(2006)03-0223-05

Abstract: The researches and applications of copper ion removal from waste water by physical-chemical process are summarized. These processes include inorganic absorbent, organic absorbent, organic-inorganic compound material adsorption as well as biological absorbent. The main mechanisms in these processes are surface adsorption, ion-exchange, chela gathers, membrane separation and infiltration. The physical-chemical process in the removal of copper from waste water is simple, and the absorbents can be reused. And that can reduce second pollution as well as the copper may be recycled.

Key words: waste water, copper ion, resource reuse, physical-chemical process

金属铜从古至今在国民经济生活中扮演着重要角色。铜对环境的污染,主要来自金属矿开采、冶炼,电子工业、有机合成以及其他工业生产部门产生的固、液废弃物的排放。水体中的铜离子浓度过高会阻碍水体自净,同时对水生动植物产生危害。排入环境中的Cu(II)如果不能被生物降解或转化成无害物,通过水迁移、土壤积累和食物链的累积和放大效应,将对人体产生伤害,导致腹痛、呕吐,甚至是肝硬化

等^[1,2]。我国已将铜及其化合物列入水体优先控制污染物的“黑名单”。鉴于金属铜有较高的经济价值,废水中的铜离子不经回收而排放将会造成很大的资源浪费,在处理含铜废水的同时回收废水中的铜,变废为宝,可以达到金属铜的二次资源化,既有利于环境治理又有利于资源回收。

目前,国内外对含铜废水的处理方法主要有物理方法、化学方法、物理化学方法和生物治理法^[3]。物理化学方法主要通过利用表面能吸附、离子交换、基团螯合、渗透等原理回收废水中的铜离子,其处理废水的运行成本低,操作简单,因而具有较好的工业化应用前景。本文着重就应用无机吸附剂、有机吸附剂、无机-有机复合材料吸附剂及生物材料吸附剂的物理化学方法处理含铜废水的研究应用情况进行

收稿日期:2005-12-22

修回日期:2006-03-20

作者简介:胡钰倩(1981-),女,湖北武汉人,在读硕士研究生,主要从事水污染控制及二次资源化利用研究。

* 湖北省教育厅自然科学基金项目(2003A001)和武汉工程大学博士科研启动基金资助。

** 通讯作者。

综述。

1 无机吸附剂处理含铜废水

无机吸附剂吸附过程发生的推动力是固体表面分子或原子因受力不均衡而具有剩余的表面活性能,水中的铜离子碰撞固体表面时,受到这些不平衡的吸引力而停留在固体表面上,这些吸引力主要是溶质与固体表面的亲和力,溶质与吸附剂之间的静电引力,范德华力或是化学键力。吸附剂的选取是处理过程的关键环节,根据吸附剂制备材料可以将其分为:无机吸附剂和有机吸附剂。吸附过程结束后,吸附剂经过一定处理可以解吸并重复利用,吸附并洗脱的金属铜可以回收作用。

无机吸附剂多呈特殊结构,如片层、纤维状或是多孔结构,具有比表面积大的特点,能吸附水中铜离子的同时还可能吸附其他污染因子,如废水中的有机大分子物质等,同时对废水中存在的金属离子都有吸附性,选择性不高。

天然存在的一些无机物具有很好的吸附性,用于含铜废水的处理都取得了一定成绩。我国的研究人员采用含有磷酸盐的土壤作为二次吸附剂处理含铜废水取得了较好的效果,而再生过程中洗脱液中铜离子浓度较高,且洗脱液中的成分单一,有利于铜的二次资源化利用^[4,5]。再如沸石和海泡石都是自然界存在的无机物,经过预处理后都可用于吸附金属离子。沸石分子具有独特的结构^[6],沸石处理含铜废水在国内外都有报道^[7,8]。将沸石经过晶化、灼烧等工艺处理后制成纳米 X 型沸石,这种吸附剂在 pH 值为 5.0、温度为 25℃、吸附时间为 10 min 情况下,铜离子的去除率可以达到 99.65%,最大吸附容量为 101.4 mg/L,吸附饱和后采用 Na₂EDTA 溶液洗脱即可使吸附剂再生^[9]。而天然海泡石是一种纤维状的多孔镁质硅酸盐,独特的结构使得其具有较大的表面积和较强的离子交换能力,由于其吸附机理比较复杂,解吸比较困难,除了对 Cu²⁺ 有吸附能力外,对 Pb²⁺、Cd²⁺ 等多种重金属都有很强的吸附作用,常温下对这些金属离子的吸附率均在 98% 以上^[10]。海泡石对金属铜离子的选择性不强,可用于处理成分复杂的含各种重金属离子的废水。

由于工业废水中成分复杂,含铜废水中往往还含有其他金属离子,但有回收价值的多为贵金属 Cu、Ag、Au 等,使用无机吸附剂能同时吸附处理废水中的几种金属离子,能同时回收多种有价金属。

2 有机吸附剂处理含铜废水

有机吸附剂是通过有机合成,将活性基团架接在高分子骨架上的吸附剂。有机吸附剂上的活性基团与水中的铜离子发生离子交换或是产生螯合作用,从而使铜离子从废水中脱离,达到净化的目的。有机吸附剂又可以分为离子交换纤维,合成树脂以及离子交换膜^[11]。其中合成树脂已经在锅炉用水软化处理等行业有了较为广泛的应用。

2.1 离子交换纤维

离子交换纤维是一种纤维状物质,通过离子交换达到去除铜离子的目的。其表面积比离子交换树脂的粒状和离子交换膜的薄膜体要大得多,因而其吸附和再生的时间比较短。但是离子交换纤维的合成工艺复杂,投资成本高。

2.2 合成树脂

合成树脂多呈球形颗粒,由于具有在处理过程中受到的水流阻力小、交换速度快、机械强度高、操作简单、选择性高、解吸容易和可再生循环使用等优点,已在工业上得到广泛应用。其中螯合树脂是一类能与金属离子形成螯合物的交联功能高分子材料^[12],其原理是在高分子骨架上接入一些有特殊功能的基团,在这些特殊功能的基团中一般含有孤对电子的 O、N、S、P 等原子,能与金属离子之间形成稳定的配位键^[13],从而将金属离子从废水中去除。在这类树脂结构中如果含有吡啶、吡咯等结构,将对铜离子具有很好的捕集功能。如聚[吡咯-2,5-二(3-羟基-4-甲氧基苯甲烷)]^[14]和 4-氨基吡啶树脂^[15]都是利用其结构中具有孤对电子的氮原子与铜离子之间的螯合作用形成类卟啉结构,达到捕集 Cu²⁺ 的目的。这类树脂吸附温度范围均在室温范围内,但是吸附达到平衡时间较长,均大于 20h。同样 5-溴吡啶偶氮-H 螯合树脂对铜离子也有良好的吸附性,循环再生能力强,多次再生后铜的回收率仍可达 94% 以上,但偶氮类螯合树脂也都存在着机械强度差,吸附和解吸速率慢等问题^[16]。聚苯乙烯-三乙醇胺树脂对铜离子的平衡吸附浓度可以达到 2.20 mmol/g 树脂,使用 20% HCl 对树脂进行解吸,脱附率可以达到 96.25%,但是,洗脱液中的铜离子浓度被稀释,富集效果较差^[17]。

合成树脂也可用自然界中天然多糖以及含有多功能基的衍生物制备,如壳聚糖和改性淀粉等。壳聚糖是一种多糖化合物,其来源广泛、无毒害、可生物降解。在壳聚糖分子内接入含有硫脲基和羧基的活

性基团,可制成与金属离子形成配位键的螯合树脂,此种树脂对废水中铜离子的吸附率可以达到98.1%^[18]。海藻酸钠也是一种多糖化合物,具有很好的稳定性、成膜性和成球性,是优良的吸附剂原料,用其制成的吸附剂对低浓度的含铜废水(如 Cu^{2+} 浓度为40 mg/L),去除率达到99.5%,处理后水中残余 Cu^{2+} 浓度远远低于国家污水综合排放标准中 Cu^{2+} 的最高允许排放质量浓度^[19]。可将海藻酸钠用于含铜废水的二次吸附,其吸附机理包括了化学吸附、离子交换吸附和螯合作用,因而吸附达到平衡的时间较快,但也使得其解析存在着较大的难度。对改性淀粉进行研究表明^[20],它也能与水中的 Cu^{2+} 形成配位吸附。用废报纸中的纤维素制作的螯合树脂也可用于含 Cu^{2+} 废水的处理,处理后的树脂解析较为容易,采用柠檬酸洗脱使其再生,树脂经过多次重复使用后对 Cu^{2+} 的吸附率仍大于85%^[21]。

离子交换树脂处理含铜废水,其处理原理主要是离子交换。目前市场上的离子交换树脂产品一般较适于处理浓度低于200 mg/L的含铜废水,并且有不少性能较为突出的产品。对于阳离子交换树脂,在多种金属离子共存的环境下会对铜离子与树脂之间的离子交换产生影响^[22],树脂在处理过程中的选择性不佳。而选择性树脂对水中的某些离子有优先交换的能力,因而出现了专用于 Cu^{2+} 的吸附树脂。

2.3 离子交换膜

膜分离法是利用特殊的薄膜对液体中的某些成分进行选择性的渗透。膜分离过程不会产生相变,分离效率高,使用范围广。离子交换膜主要是一种聚电介质,在分子骨架上带有若干可交换活性基团,这些活性基团在水中电离成电离符号不同的两个部分,固定基团和解离基团。人们利用螯合树脂制成填充膜用以处理含铜废水已有报道^[23]。由于膜的表面积比球状的树脂大,故其处理性能优于树脂。如D418螯合树脂填充聚砜平板滤膜,可处理高pH值、高浓度、高吸附温度的含铜废水^[23]。离子交换膜对 Cu^{2+} 的萃取和反萃取可同级进行,运行过程中膜无需再生,因此有大规模工业应用的前景。

2.4 其他有机吸附剂

近年来,表面模板金属离子印迹树脂与微球的研究成为新的热点,它处理含量金属离子的废水具有很高的选择性^[24]。早在1994年有人对铜离子模板高分子三乙烯四胺型络合吸附剂处理含重金属离子的废水进行了研究^[25],研究表明这种模板型吸附剂选择吸附性能高,能吸附水中极其微量的铜离子。

而近几年关于球形铜离子模板缩聚物^[26]和以铜离子为模板的褐藻酸凝胶^[27]作为新型吸附剂的研究也有突破,这种新型吸附剂是利用 Cu^{2+} 作为凝胶模板,使褐藻多糖线性高分子在 Cu^{2+} 存在下交联凝固,用酸洗出 Cu^{2+} ,但在碱性条件下,其稳定性降低,因而使用时受到pH值影响较大。

有机吸附剂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,使得废水中的有价成分能够充分富集回收。

3 无机-有机复合材料吸附剂处理含铜废水

无机-有机复合材料是功能材料研究中很重要的一类聚合物。通过对无机物质的改性,接枝有机高分子化合物,改变自然态无机聚合物的内腔和通道的尺寸与形状,从而调节这些化合物的物理特性^[28]。改性途径主要有两种^[29]:一是对高聚物基材表面进行化学修饰,即在基材表面进行衍生、光放电、化学反应等从而引入活性基团或螯合剂;二是将高聚物基材与其它化学物质进行交联、接枝共聚,从而提高整体材料的化学结构,最终提高重金属离子吸附性能。这类聚合物具有许多特殊的性能,在新功能材料,如选择性催化、分子识别、可逆性主客体分子(离子)交换、超高纯度分离、生物传导材料、光电材料、磁性材料和芯片等新材料开发中显示了诱人的应用前景。此类化合物具有丰富的配位键,利用化学成键、胶结作用^[30]吸附水中的金属离子。

许多自然状态下就存在的无机物质,如沸石、膨润土、凹凸棒石粘土、累托石等都具有分子筛或是纤维状结构,在有机废水的处理已有较为深入的研究。通过对其进行有机改性,使其具有较高的选择性,对废水中的 Cu^{2+} 有较强的吸附功能。这种新型的吸附剂原料来源广泛,在含铜废水的处理过程中具有高选择性,高洗脱率和高再生性,成为资源化重金属废水的研究热点。

4 生物材料吸附剂处理含铜废水

生物材料吸附是一种较新的技术,具有原材料易得、廉价、不产生二次污染和吸附容量大等特点。生物材料吸附一般仅指非活性微生物的吸附作用^[31]。生物细胞吸收金属的方式有两种过程^[6]:一是活细胞体的主动吸收,另一种是通过细胞壁上或是细胞内的化学基团与金属螯合而进行被动吸收。前者是生化反应,后者则是采用物理化学吸附原理。

前者可以采用活性菌种,如活性污泥^[32]对金属离子废水进行处理,是生物处理。后者采用藻类、菌种或是植物^[33],通过物理、化学吸附或是通过沉降、晶体化作用沉积于细胞表面,是生物吸附过程,不包括生物的新陈代谢和物质的主动运输过程。

将活生物体用于处理含铜废水已有前例。从温州东方集团电镀厂废水池淤泥中分离得到的抗铜细菌为铜绿假单胞菌,对10~80 mg/L浓度的含铜废水处理效果较好^[34]。此外中国科学院研发的高效微生物菌剂治理电镀废水已经获得成功,并进行了工业化应用^[35]。同样,植物对Cu²⁺也有约束力,如苜蓿^[36],大部分品种的苜蓿对铜离子都有的束缚能力,而苜蓿吸附的铜离子用0.1 mol/L的HCl即可洗脱。但高浓度重金属离子对活生物毒性作用使其应用受到了限制。

由于死的生物比活性微生物更易保存,铜离子的生物吸附剂的发展逐渐会从活的微生物向死亡的微生物发展。生物吸附现象在某种程度上会自然发生,因此可以选择高效的有生物吸附作用的微生物菌体作为天然吸附剂。Mo Sheng^[37]于1990年对藻类去除水中铜离子进行研究,在吸附和积累重金属离子方面,死亡的海藻比活细胞和组织更有效,吸附容量更大。不论是利用活性微生物还是死亡的微生物处理含铜废水,生物材料吸附剂能实现其应用价值,必须具有较好的物理性质和化学稳定性。另外,要实现菌体颗粒化或固定化,如生物膜^[38]等,这样将活性成分固定于载体上,才能使生物吸附材料像树脂那样可以进行大规模的工业应用。

5 结束语

资源、环境与可持续发展,是当今世界各国共同关注的重大问题。十五期间,国家提倡资源的综合利用。采用物理化学方法处理含铜废水,在废水得到治理的同时,又能充分回收其中的有价成分,变废为宝,在提倡环保与资源化的今天,资源化吸附剂的研发具有广阔的市场前景。基于含铜废水物理化学处理技术及处理材料的研究开发现状,作者认为今后应在以下几个方面作大量的研究与探索工作:(1)针对所需处理废水的特性选择原料来源广,性价比高的处理剂;(2)开发新的合成技术和工业生产技术,合成并生产出高选择性、高吸附率、高解析率、高强度和低成本含铜废水处理材料;(3)探明动力学吸附机理、吸附条件、工艺参数等,确定动力学吸附公式,明确吸附、解析条件以及处理材料的最佳工艺参

数;(4)创建新的技术手段和多种技术的联合使用,提高处理技术抗冲击能力,简化工业应用程序,提高实际应用的可行性;(5)将现有的技术成果转化成实用技术,解决其中一系列工程技术问题,推广可行性强、运行成本低的科技成果。

参考文献:

- [1] 张剑波,王维敬,祝乐. 离子交换树脂对有机废水中铜离子的吸附[J]. 水处理技术,2001,27(1):29-32.
- [2] FAWZI BABAT. Competitive adsorption of phenol, copper ions and nickel ions on to heat-treated bentonite [J]. Adsorption Science and Technology,2002,20(2):33-37.
- [3] 张景来,王剑波,常冠钦,等. 冶金工业污水处理技术及工程实例[M]. 北京:化学工业出版社,2003:22-40,244-260.
- [4] ZHUO DAIHUA,DONG YUANYAN. Effects of phosphata on kinetics of Cu²⁺ secondary adsorption in soils[J]. Pedosphere,1995,5(2):143-149.
- [5] LI XUEYUAN,DONG YUANYAN,LUO HUO-TING. Effects of phosphate adsorption-desorption and availability of Cu and Zn ions in ultisols and alfisols[J]. Pedosphere,2000,10(4):355-362.
- [6] ZHAO YAPING,GAO TINGYAO,JIANG SHANGYING,et al. Ammonium removal by modified zeolite from municipal wastewater [J]. Journal of Environmental Sciences,2004,16(6):1001-1004.
- [7] RUBIO J,TESELE F. Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation [J]. Minerals Engineering,1997,10(7):671-679.
- [8] BRIGATTI M F,FRANCHINI G,FRIGIERI P,et al. Treatment of industrial wastewater using zeolite and sepiolite, natural microporous materials [J]. Canadian Journal of Chemical Engineering,1999,77(1):163-168.
- [9] 施平平,王银叶. 纳米X型沸石制备以及对含铜废水处理[J]. 安全与环境学报,2004,4(1):80-82.
- [10] 胡忠宇,罗道成,易平贵,等. 改性海泡石对电镀废水中Pb²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺的吸附[J]. 材料保护,2002,35(5):45-46.
- [11] 赵振业,黄君礼,傅家漠. 离子交换膜处理电镀废水[J]. 水处理技术,2001,27(6):341-344.
- [12] HIOMU I,HIROYUKI S,TSUNEEHIRO Y,et al. Collection of metal ions on chelate resins of malonic acid dihydrazides-formaldehyde series [J]. Chem Soc Jpn,1995(3):198.
- [13] XIONG CHUNHUA,WANG YONG-JIANG,SHI LINMEI. Studies on adsorption behavior and

- mechanism of Copper (II) onto amino methylene phosphonic acid resin[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2003, 19(3): 366-369.
- [14] 卢正险, 延卫, 丁书将. 聚[吡咯-2,5-二(3-羟基-4-甲氧基苯甲烷)]的吸附性能研究[J]. *化学通报*, 2004(1): 60-63.
- [15] 莫建军, 施林妹, 熊春华. 4-氨基吡啶树脂吸附铜的研究[J]. *丽水师范专科学校学报*, 2002, 24(2): 29-30.
- [16] 彭雪娇, 林海禄, 周法连, 等. 5-溴吡啶偶氮-H螯合树脂的合成及其吸附铜离子的性能研究[J]. *华东地质学院学报*, 2003, 26(1): 78-81.
- [17] 俞善信, 王彩荣, 张中华, 等. 聚苯乙烯-三乙醇胺树脂对铜离子的吸附[J]. *湖南师范大学学报*, 1999, 22(4): 57-60.
- [18] 刘辉. 交联壳聚糖的合成及其对 Cu^{2+} 的去除效果[J]. *山西大学学报*, 2004, 27(3): 268-272.
- [19] 朱一民, 沈柏岩, 魏德洲. 海藻酸钠吸附铜离子的研究[J]. *东北大学学报*, 2003, 24(6): 589-592.
- [20] 相波, 李久义, 倪亚明. DTC 改性淀粉对铜离子吸附性能的研究[J]. *有色金属*, 2003, 55(4): 54-56.
- [21] 杨冬梅, 徐素英, 刘克庭. 利用废报纸合成树脂并提取废水中的铜离子[J]. *大连轻工业学院学报*, 2002, 21(2): 99-101.
- [22] FOTOVAT A, NAIDU R. Ion exchange resin and MINTEQA2 speciation of Zn and Cu in alkaline sodic and acidic extracts[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1997, 35(4): 711-726.
- [23] 裴广玲, 杜启云, 成国祥. 螯合树脂填充膜的制备以及对铜(II)的吸附研究[J]. *膜科技与技术*, 2001, 21(5): 14-19.
- [24] YOSHIDA M. Metal-imprinted microsphere prepared by surface template polymerization and application to chromatography[J]. *J Poly M Sci, Part A: Poly m Chem*, 2000(38): 689-696.
- [25] 王补森, 丁泽仁, 李文兰, 等. 新型络合吸附剂的研究(V)——铜离子模板高分子三乙烯四胺型络合吸附剂的合成和特性[J]. *离子交换与吸附*, 1994(1): 26-31.
- [26] 王旭东, 何锡文, 郭洪声, 等. 球形铜离子模板缩聚物的制备及其选择吸附性能[J]. *分析化学*, 2000, 28(7): 805-809.
- [27] 邬建敏, 王永尧, 杨晨磊. 以铜离子为模板的褐藻酸凝胶对铜离子的选择性富集研究[J]. *分析化学*, 2002, 30(12): 1414-1417.
- [28] MA HAIRUI, WANG YAOYU, LIU PING, et al. Two novel Copper(II) complexes with a novel ligand 2,4-Di(2-aminopyridine)-6-methylpyrimidine[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2005, 21(3): 365-367.
- [29] 黄美荣, 彭前云, 李贵新. 聚合吸附剂的改性以及对重金属离子的吸附性能[J]. *曲阜师范大学学报*, 2005, 31(1): 64-69.
- [30] TAHA A A, MAREI M G, D E ABDEL-KHALEK. Effect of some heterocyclic derivatives on the removal of copper ions from wastewater by Cementation[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2004, 20(5): 539-546.
- [31] 韩润平, 石杰, 李建军. 生物材料对重金属离子的吸附富集作用[J]. *化学通报*, 2000(7): 25-28.
- [32] XIE BING, KANG KYOUNG-SOON. Uptake of copper ion by activated Sludge and its bacterial community variation analyzed by 16s rDNA[J]. *Journal of Environmental Science*, 2003, 15(3): 328-333.
- [33] NI CAIYING, CHEN YINGXV, LIN QI, et al. Subcellular localization of copper in tolerant and non-tolerant plant[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, 17(3): 452-456.
- [34] 董新娇, 林晓华, 周仕官. 铜绿假单细胞对 Cu^{2+} 的吸附条件及动力学初步研究[J]. *江西科学*, 2002, 20(2): 85-89.
- [35] 吴乾菁. 微生物治理电镀废水的研究[J]. *环境科学*, 1997, 18(5): 47-50.
- [36] SHAO JIANZHENG, YUN FENGHE, YUSUKE ARAKAWA, et al. A copper-deficiency-induced root reductase is different from the iron-deficiency-induced one in red clover[J]. *Plant and Soil*, 2005, 273(1-2): 69-96.
- [37] MO SHENG, JAMES A HOLCOME. Reconcentration of copper on alage and determination by slurry graphite furnace adsorption spectrometry[J]. *Anal Chem*, 1990, 62(18): 1994-1997.
- [38] ZHANG JING, JIANG WU, LI XINGANG, et al. Sorption kinetic analysis for the removal of Copper(II) by using biofilm[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2005, 13(1): 135-139.