

废水中铜氨络合物的处理



废水中铜的起源

- 含铜废水主要来自印刷电路板、金属的漂洗和电镀、纸浆制作等行业。过量的铜会产生危害并有致突变作用，用含铜废水浇灌农田，铜可在土壤和农作物内累积，产生危害。为了控制铜等重金属对水体的污染，保护地面水和地下水水质的良好状态，我国政府制定了统一的污水排放原则，其中总铜的一级排放原则为0.5mg/L，二级原则为0.1mg/L，三级原则为0.2mg/L（对于一切排污单位）。



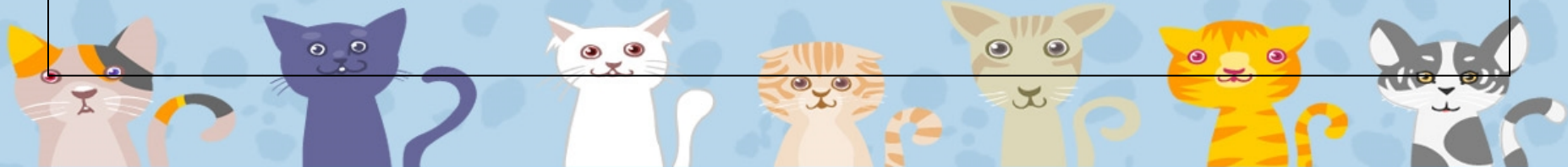
铜氨络合物概念：

- 在硫酸铜溶液中加入浓氨水，首先析出浅蓝色的碱式硫酸铜沉淀，氨水过量时此沉淀溶解，同步形成四氨合铜(II)络离子。铜氨络合物较稳定，不与稀碱液作用。而且能够利用它在乙醇溶液中溶解度很小的特点来取得硫酸四氨合铜(II)的晶体。但假如络离子所处的络合平衡在一定条件下被破坏，伴随络合平衡的移动，铜氨络离子也要离解。



含铜废水处理措施

- 1.化学沉淀法
- 2.电解法
- 3.吸附法
- 4.离子互换法
- 5.焦磷酸铜废水处理
- 6.置换法
- 7.氰化含铜废水处理

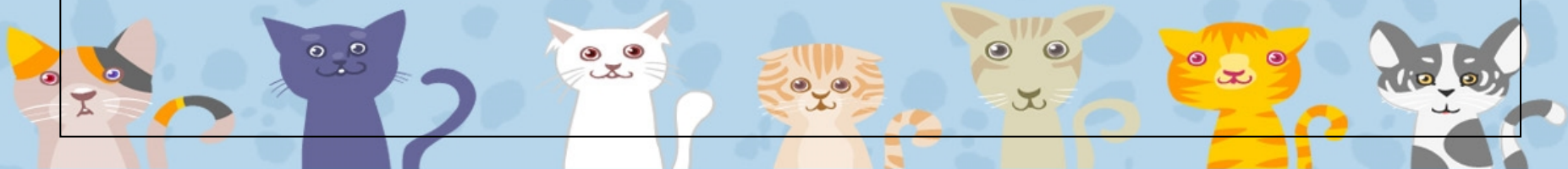


沉淀法

- 化学沉淀法：一般酸性含铜污水经调整pH值后，再经沉淀过滤，能到达出水含铜 $<0.5\text{mg/L}$ 。
- 化学法处理含铜镀废水优点：技术成熟、投资少、处理成本低、适应性强、管理以便、自动化程度高等
- 化学法处理含铜镀废水缺陷：产生含重金属污泥，若污泥没有得到妥善的处理还会产生二次污染



- 用化学法处理含铜废水，首先必须**破除络合剂**，使铜以离子形式存在于清洗废水中，不然会形成铜络合物，处理后的出水铜含量依然很高，其次固液分离效果对出水铜含量影响较大，所以设计处理工艺时要加重力澄清池和砂滤，这么占地面积就很大，另外，只有pH值控制合适，澄清池设计合理，沉渣沉淀性能良好或用过滤进行三级处理，出水铜含量才干稳定到达**0.5mg/L**下列。



铜氨络离子的破络措施

1. 硫化物沉淀法:

- 重金属离子与 S^{2-} 易于形成难溶或者不溶沉淀物，加入 Na_2S 可使废水中的重金属离子完全沉淀下来。如 CuS 的溶度积 ($K_{sp}=6.3 \times 10^{-36}$) 的对数值 ($\lg K_{sp}(CuS)=35.2$) 远远不小于 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 和 $EDTA-Cu$ 离解常数的对数值 ($[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的稳定常数的对数值为 $\lg K_{稳}=12.59$, $EDTA-Cu$ 的稳定常数为 $\lg K_{稳}=18.80$)，所以加入 Na_2S 能够破络，形成 CuS 沉淀。但是 CuS 有形成胶性溶液倾向（能透过滤纸），需要添加**絮凝剂**使之形成大的絮体共同沉降下来。采用此措施处理 PCB 络合废水，往往因为沉淀池沉淀效果不好，使出水不能稳定达标。另外，因为没有硫化物在线监测仪器，工程上往往需要过量投加 Na_2S ，过量的 S^{2-} 使废水产生恶臭，需要添加**亚铁盐**使之沉淀下来，不然会造成二次污染。

- **2.重金属捕集剂法:**

- **重金属捕集剂**是一种水溶性的能与多种重金属形成稳定不溶物的螯合物。利用重金属捕集剂与铜离子结合成更稳定的螯合物，形成沉淀清除。韩旻等研究开发了一种新型有机高分子重金属捕集剂（**DTCR**），在pH为7、**DTCR/FeCl₃**为14，搅拌时间为**40min**条件下，铜的清除率高达**99.8%**，不受共存络合物的影响。利用重金属捕集剂处理措施络合铜废水操作简便，但是重金属捕集剂一般**价格较高，处理成本较高。**



- **硫酸亚铁法：**
- 因为在**酸性条件**下，EDTA-Cu的稳定常数不大于EDTA-Fe³⁺的稳定常数（pH=4，EDTA-Cu的稳定常数的对数值lgK_稳=10.2，EDTA-Fe³⁺的稳定常数的对数值lgK_稳=14.7），所以，向PCB络合废水中加入Fe³⁺能够将Cu²⁺置换出来，即将络合态铜离子转化成游离态铜离子，然后调高废水的pH值，能够将Cu²⁺完全沉淀下来。在实际的工程中加入的是**硫酸亚铁**，在酸性条件下，经过**机械或空气**的搅拌，部分Fe²⁺氧化成Fe³⁺，经过Fe³⁺置换出EDTA-Cu中的Cu²⁺，然后加入NaOH调高pH值至9左右，生成Cu(OH)₂、Fe(OH)₃、Fe(OH)₂沉淀，利用Fe(OH)₃生成的矾花较大，吸附性较强，沉淀速度较快，加紧铜的清除。此法在工程上成功的案例较多，出水总铜普遍低于0.5mg/L，但也有其缺陷：**加药量较大，产生的污泥较多。**

- 3.氧化还原法

- **氧化法**：向废水中添加**强氧化剂氧化铜的配位离子**，使 Cu^{2+} 释放出来，然后加**碱**沉淀之。常用的氧化剂有 NaClO 、Fenton试剂等。彭义华采用Fenton试剂氧化法处理线路板沉铜车间排放的含EDTA-Cu废水，得出最佳反应条件： pH 值为3左右，反应时间1h， $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}=2.0$ ， FeSO_4 投加量10g/L，到达了清除络合铜离子并降低了COD的目的。采用氧化破络法不但能将 Cu^{2+} 沉淀下来，还降低了废水的COD和 $\text{NH}_3\text{-N}$ ，**简朴易行**，但是需要投加的**氧化剂量比较大**，**药剂费用较高**，**厂家极少采用**。



- **铁粉还原法：**
- 在**酸性条件**下，向废水中投加化学活性较高的**铁粉**作为还原性物质，置换出铜，然后升高pH值，生成**Fe(OH)₃和铜共沉淀**，到达清除铜的目的。胡惠康等采用铁粉对高浓度络合态铜离子废水做了预处理研究，利用铁粉的**电化学氧化还原反应、置换还原反应、物理吸附以及絮凝共沉**等作用，将络合态铜解离清除，铜总清除率可达**99.6%**，并得出铁粉粒度、投加量、停留时间以及中和pH是主要的影响原因。艾翠玲等对铁屑固定床法处理电镀重金属废水的工艺设计和原理进行了论述，并核实了处理成本，核实成果能够看出此法具有省水、省电等优点。铁粉还原法在工程上利用的较少，主要是**产生的污泥量较大，置换塔内铁粉轻易结块造成沟流等。**



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/945142230314011340>