

Study of removing heavy metals from acid mine wastewater with solvent extracting system of Mextral V10–Mextral 973H

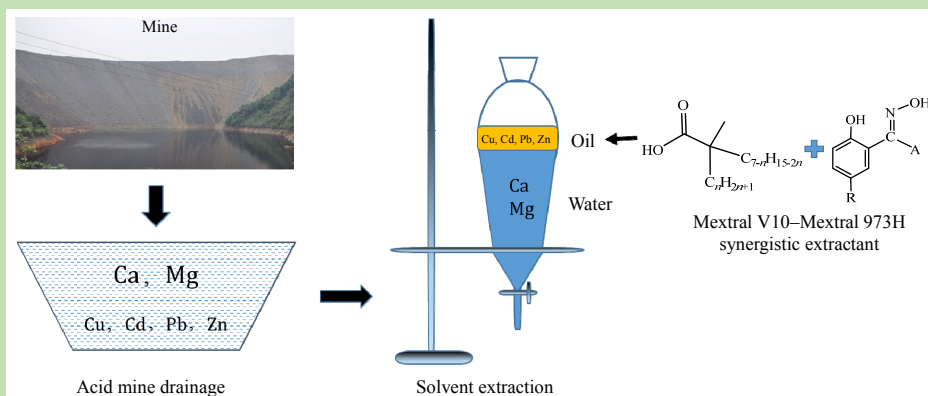
Xiaohui LI^{1,2}, Xianbin AI^{3*}, Yongming WU¹, Xiaoyan SUN^{1,2}

1. Jiangxi Institute of Watershed Ecology, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang, Jiangxi 330096, China

2. Jiangxi Engineering and Technology Research Center for Ecological Remediation of Heavy Metal Pollution, Nanchang, Jiangxi 330096, China

3. Institute of Energy Conversion, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang, Jiangxi 330096, China

Abstract: The mine drainage from mineral and metallurgical processing has complex composition and large amount of water. At present, the effect is not ideal and high cost of heavy metal removal method. In order to solve the problem of heavy metal pollution in mine drainage, a synergistic extraction method



has been developed to remove and recover heavy metals from mine drainage, which could be used to the solution with the high acidity and low heavy metal concentration, and inhibit calcium and magnesium ions enter into extractant. A synergistic extractant of Mextral V10–Mextral 973H was obtained for the effective removal of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} from the acidic wastewater by the analysis of metal extraction pH isotherms, FT-IR spectrum and UV–vis absorption spectra. The volume ratio of organic phase and water phase (O/A), the saponification rate of Mextral V10 and extracting agent concentration has been studied on the effect of metal ions extraction. The extractability percentage of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} and Ca^{2+} were $99.1\% \pm 0.1\%$, $99.9\% \pm 0.02\%$, $99.5\% \pm 0.05\%$, $97.6\% \pm 0.03\%$, $10.11\% \pm 0.1\%$ and $18.3\% \pm 0.05\%$ respectively after sixth extraction continuously under the optimum experimental conditions of 10vol% (Mextral V10 and Mextral 973H) diluted in Mextral DT100 and Mextral V10:Mextral 973H=1:1, the residual concentration of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} in wastewater were 1.720 ± 0.10 , 0.256 ± 0.03 , 0.054 ± 0.01 and 0.929 ± 0.01 mg/L respectively, which were lower than the maximum allowable emission standard value of class I pollutant in GB8978-1996.

Key words: synergistic extraction; heavy metal; Mextral V10; Mextral 973H; acid mine drainage

收稿: 2019-11-07, 修回: 2020-05-22, 网络发表: 2020-06-28, Received: 2019-11-07, Revised: 2020-05-22, Published online: 2020-06-28

基金项目: 江西省重点研发计划(编号: 20171BBH80014; 20192BBF60054); 江西省科技计划(编号: 20151BBG70009)

作者简介: 李晓晖(1985-), 女, 内蒙古自治区呼和浩特市人, 博士, 环境污染控制专业, E-mail: lixiaohui211121@163.com; 艾仙斌, 通讯联系人, E-mail: axbjxas@163.com.

引用格式: 李晓晖, 艾仙斌, 吴永明, 等. Mextral V10–Mextral 973H 体系脱除酸性矿山废水中重金属的研究. 过程工程学报, 2021, 21(4): 488–494.
Li X H, Ai X B, Wu Y M, et al. Study of removing heavy metals from acid mine wastewater with solvent extracting system of Mextral V10–Mextral 973H (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(4): 488–494, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219338.

Mextral V10–Mextral 973H 体系脱除酸性矿山废水中重金属的研究

李晓晖^{1,2}, 艾仙斌^{3*}, 吴永明¹, 孙小艳^{1,2}

1. 江西省科学院江西省流域生态研究所, 江西 南昌 330096

2. 江西省重金属污染生态修复工程技术研究中心, 江西 南昌 330096

3. 江西省科学院能源研究所, 江西 南昌 330096

摘 要: 矿山选、冶废水成分复杂、水量大, 目前所用方法对重金属的脱除效果不理想、成本高, 为解决矿山废水重金属污染问题, 开发适用于酸度较高、重金属浓度较低、对钙、镁离子有抑萃作用的协同萃取法脱除并回收废水中的重金属。通过绘制萃取等温线、FT-IR 及紫外吸收光谱对 Mextral V10–Mextral 973H 协同萃取体系进行分析, 研究了萃取剂浓度、有机相和水相体积比(简称相比, O/A)和 Mextral V10 皂化率对废水中重金属分离影响。结果表明, Mextral V10–Mextral 973H 协同萃取体系能有效脱除酸性废水中 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 。在 10vol% (Mextral V10+Mextral 973H)+90vol% Mextral DT100, Mextral V10:Mextral 973H=1:1 的最佳实验条件下连续萃取六次, 萃后废水中 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的萃取率分别为 $99.1\%\pm 0.1\%$, $99.9\%\pm 0.02\%$, $99.5\%\pm 0.05\%$, $97.6\%\pm 0.03\%$, $10.11\%\pm 0.1\%$ 和 $18.3\%\pm 0.05\%$, 废水中残留 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度分别为 1.720 ± 0.10 , 0.256 ± 0.03 , 0.054 ± 0.01 和 0.929 ± 0.01 mg/L, 低于 GB8978-1996 中第一类污染物最高允许排放标准值。

关键词: 协同萃取; 重金属; Mextral V10; Mextral 973H; 酸性矿山废水

中图分类号: TF111

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)04-0488-07

1 前 言

矿业开发带来巨大经济效益的同时, 也带来了严峻的环境问题, 大量酸性废水排放对河内动、植物及沿岸农田危害极大^[1,2], 虽然我国已经在严格整治重金属废水排放问题, 但仍有很多企业处于非正常运行状态^[3,4]。

重金属废水处理方法众多, 但各有利弊, 如化学法处理成本高、效果不稳定^[5,6]; 微生物法和植物修复法虽安全方便, 但微生物和植物对重金属的吸附能力有限, 具有选择性, 难以全面清除重金属污染物^[7-9]; 物理法可从源头上选择性分离重金属, 得到有用的金属产品, 实现重金属的回收和再利用。物理法主要包括离子交换法、吸附法和溶剂萃取法等^[6]。其中溶剂萃取法作为湿法冶金工艺流程中分离金属离子的操作过程, 其技术已发展到较成熟阶段。将溶剂萃取法借鉴到重金属废水处理过程, 能很好的完善重金属废水处理工艺, 加强重金属的分离回收^[10,11]。杜巧云等^[12]研究了 $\text{H}_2\text{R}_2\text{Y}$ 氯仿溶液对铅的萃取行为, 在相比为 1:1、萃取剂浓度为 2×10^{-3} mol/L 时对铅离子萃取效果最佳, 萃取率达 91.6%。张梅^[13]系统研究了三(2-丁基亚甲基胺)氧化磷(NSC)对废水中铅、镉和铜离子去除效果, 对镉、铅的萃取率可达 95%以上。随着不可再生矿产资源的开发利用, 富矿资

源日趋枯竭, 以贫、细、杂为突出特点的难选冶矿石所占比例不断上升, 导致选、冶过程中产生的废水成分复杂, 重金属分离难度增大, 采用单一萃取体系分离效果不佳。在实际生产过程中, 协同萃取技术具有提高萃取速率和萃取选择性, 增强萃合物稳定性, 改善萃合物在有机相中的溶解度等优势^[14,15]。

本工作根据目前酸性矿山废水的污染现状, 开发适用于酸度较高($\text{pH}<2.5$), 重金属浓度较低(<50 mg/L), 并对钙、镁等杂质离子有抑萃作用的协同萃取体系, 该协同萃取体系可直接分离酸性废水中的重金属离子(Cu , Pb , Zn , Cd)与杂质离子(Ca , Mg), 使重金属富集于有机相中, 钙、镁离子残留在水相中, 水相中重金属离子浓度大大降低, 达到了重金属废水的排放标准。

2 实 验

2.1 材料与试剂

硫酸钙、硫酸镁、硫酸铜、硫酸锌、硝酸镉、硝酸钙、浓硫酸和氢氧化钠(分析纯)均购于国药集团化学试剂有限公司。萃取剂 Mextral V10 和 Mextral 973H(结构式见图 1)、稀释剂 Mextral DT100 均购于重庆康普化学工业股份有限公司。

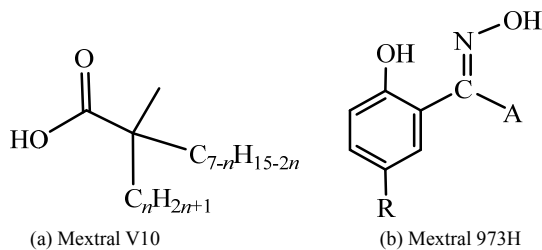


图 1 Mextral V10 和 Mextral 973H 的结构式

Fig.1 Structural formulas of Mextral V10 and Mextral 973H

2.2 实验方法

2.2.1 萃取实验

根据重金属废水的特点,通过实验探索研究 Mextral V10–Mextral 973H 体系对重金属废水中 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的分离,将有机相(组成为复配萃取剂 (Mextral V10+Mextral 973H)+稀释剂 Mextral DT100)和重金属废水按体积比 1:1 加入分液漏斗中,其中 Mextral V10 需进行皂化,以 10 mol/L NaOH 为皂化剂,皂化 60 min。将分液漏斗置于萃取振荡器上振荡,以 150 r/min 振荡速度振荡 5 min,并在室温下进行萃取实验,萃取完成后静置分层,取水相用原子吸收分光光度计测试金属离子含量。研究复配萃取剂浓度为 5%, 10%, 15% 和 20%, 相比 O/A 为 2:1, 1:1, 1:1.5, 1:2 和 1:2.5, Mextral V10 皂化率为 50%, 60%, 70% 和 80% 时,混合萃取剂对溶液中重金属离子(Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+})和杂质离子(Ca^{2+} , Mg^{2+})的萃取分离效果,并确定最佳工艺参数。

2.2.2 连续萃取实验

采用连续萃取实验模拟实际生产过程中酸性重金属废水的萃取过程,将配制好的有机相和重金属废水加入分液漏斗中,置于萃取振荡器上振荡,以 150 r/min 振荡速度振荡 5 min,一次萃取完成后,进行有机相和水相静置分层,取水相测试金属离子组成和含量。将负载金属离子的有机相与蒸馏水以相比为 1:1 混合,洗涤两遍,再将有机相与 180 g/L 硫酸溶液以相比 1:1 混合,反萃出负载有机相中的金属离子,然后用蒸馏水洗涤两遍有机相,对洗涤后的有机相进行皂化,用于第二次萃取实验。以此多次循环有机相,取每次萃后的水相测试金属离子的浓度,分析萃后废水中重金属离子浓度的达标情况,每组连续萃取实验重复 3 次。

2.3 测试手段

用 AA-6880 型原子吸收分光光度计(日本岛津)和 PerkinElmer NexION 1000G 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 美国珀金埃尔默)分析溶液中铜、铅、锌、镉、钙和镁的浓度。

3 结果与讨论

3.1 酸性矿山废水特征

选择具代表性的酸性矿山废水进行现场调研,发现废水中含高浓度的铜和锌(50~200 mg/L),微量的铅、镉及高浓度的钙和镁(>300 mg/L),且酸性较低($\text{pH}<2.5$),高浓度钙、镁对铜、铅和锌等离子体的分离影响极大,配制模拟溶液用于萃取实验,其组成和含量如表 1 所示,溶液 $\text{pH}=1.98$ 。

表 1 模拟溶液中金属离子成分和含量

Table 1 Composition and content of metal ions in simulation solution

Metal ion	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}
Content/(mg/L)	191.1	51.2	319.5	531.2	38.7	53.5

3.2 Mextral V10–Mextral 973H 体系萃取分离废水中重金属

图 2(a)为 Mextral 973H 萃取等温线,实验中 Mextral 973H 浓度为 10 vol%, O/A=1:1,实验温度为室温。由图可知, Mextral 973H 对金属离子的萃取顺序为 $\text{Cu}^{2+}>\text{Pb}^{2+}>\text{Zn}^{2+}>\text{Ca}^{2+}>\text{Cd}^{2+}>\text{Mg}^{2+}$ 。当 $\text{pH}<4.5$ 时, Mextral 973H 只能将 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 从混合溶液中分离出来;当 $\text{pH}>4.5$ 时,随 pH 值升高, Zn^{2+} 和 Ca^{2+} 逐渐进入有机相,得到 $\text{pH}_{50}^{\text{Cd}}$ (萃取率为 50% 时的 pH 值,即半萃取率)=6.26, $\text{pH}_{50}^{\text{Zn}}=5.32$ 和 $\text{pH}_{50}^{\text{Ca}}=5.18$, 计算得到 $\Delta\text{pH}_{50}(\text{Ca}-\text{Ca})=1.08$, $\Delta\text{pH}_{50}(\text{Zn}-\text{Ca})=0.14$ 。Mextral 973H 萃取 Ca^{2+} 能力大于 Cd^{2+} , 且 Ca^{2+} 与 Cd^{2+} , Zn^{2+} 的半萃取率相差很小,仅采用 Mextral 973H 单一萃取体系无法实现混合溶液中 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的有效分离。图 2(b)实验中设定混合萃取体系中 Mextral V10 的皂化率为 70%, 萃取剂浓度为 10 vol%, O/A 为 1:1。结果表明 $\text{pH}<4$ 时, Mextral V10–Mextral 973H 将 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 从混合溶液中分离出来,随 pH 值升高, Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 逐渐被萃取进入有机相;当 pH 值达 6.5 时, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 达到较好的分离效果,此时 $\Delta\text{pH}_{50}(\text{Ca}-\text{Cd})=1.34$, $\Delta\text{pH}_{50}(\text{Ca}-\text{Zn})=1.60$, 且 $\Delta\text{pH}_{50}^{\text{Mg}}>7.2$, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 易于与 Mg^{2+} 分离,可知混合萃取体系与单一 Mextral 973H 体系相比, Mextral V10–Mextral 973H 混合萃取剂明显增强了溶液中 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的分离效果,在平衡 $\text{pH}=6.5$ 时,可将溶液中 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 分离,说明 Mextral V10–Mextral 973H 体系对溶液中 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的分离具有协同萃取作用。

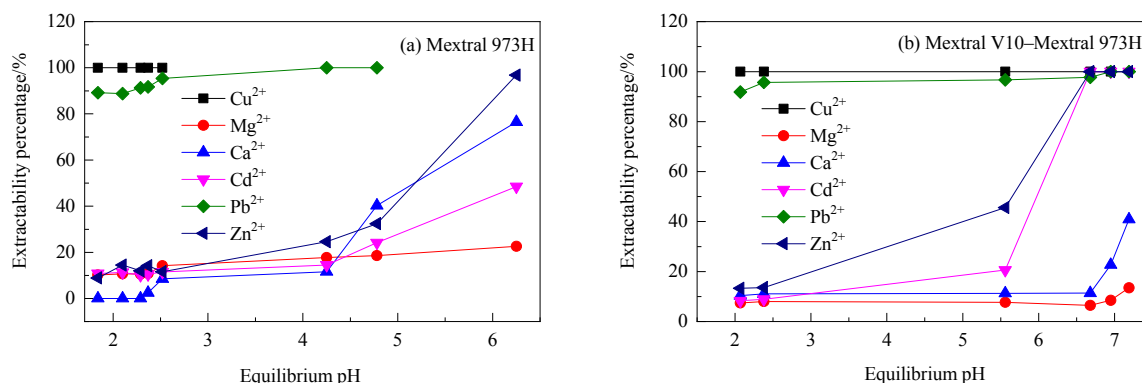


图2 Mextral 973H 和 Mextral V10-Mextral 973H 体系的萃取等温线

Fig.2 Metal extraction pH isotherms with Mextral 973H and Mextral V10-Mextral 973H

对 Mextral V10, Mextral 973H 和 Mextral V10-Mextral 973H 有机相进行红外光谱分析, 结果如图3所示。3408~2800 cm^{-1} 范围内存在-OH 和-NH 的伸缩振动, 1621.8 cm^{-1} 处为 C=N 的吸收峰, 1700.9 cm^{-1} 为 C=O 的伸缩振动吸收峰, 在 1376.9 和 1459.8 cm^{-1} 处为 C=O 的吸收峰, 在 1265.1 和 1168.7 cm^{-1} 处为 C-O-C 的吸收峰^[16,17]。Mextral V10-Mextral 973H 混合有机相呈现出明显与 Mextral V10 相同的特征吸收峰, 混合有机相对金属离子萃取顺序与 Mextral V10 相同^[18], 但其增大了 $\Delta\text{pH}_{50(\text{Cd}-\text{Ca})}$ 和 $\Delta\text{pH}_{50(\text{Zn}-\text{Ca})}$, Mextral V10-Mextral 973H 体系可有效分离溶液中 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 与 Ca^{2+} , Mg^{2+} , 该体系为协同萃取体系。

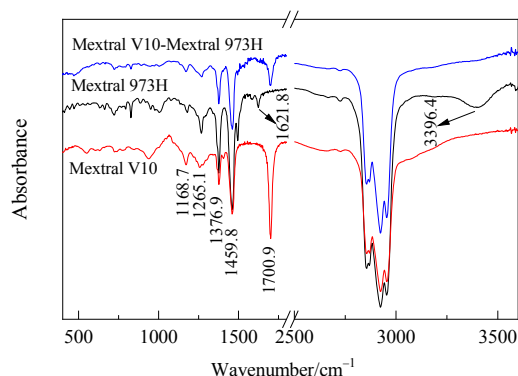


图3 有机相红外光谱测试结果

Fig.3 FT-IR spectra of organic phase

图4 为有机相的紫外-可见光光谱测试结果, Mextral V10 吸收峰在 240 和 305 nm, Mextral 973H 吸

收峰位置在 245, 295 和 360 nm, Mextral V10-Mextral 973H 的吸收峰位置在 240, 295 和 350 nm, 与 Mextral 973H 相比混合有机相吸收峰位置蓝移, 可能与 Mextral V10 中碳链增强了光谱能量有关。

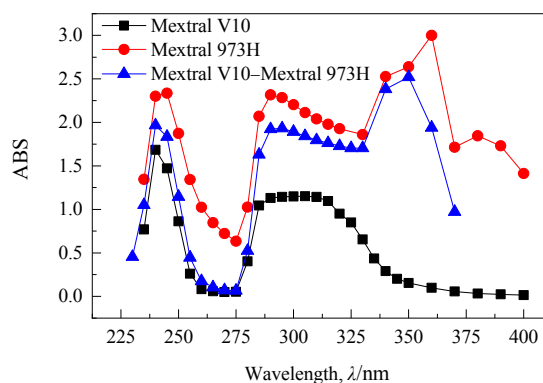


图4 有机相的紫外-可见光光谱

Fig.4 UV-vis absorption spectra of organic phase

3.3 Mextral V10-Mextral 973H 协同萃取分离废水中重金属的条件试验

图5 为不同萃取剂浓度下, Mextral V10-Mextral 973H 体系对金属萃取率的影响, 实验中 Mextral V10:Mextral 973H=1:1, Mextral V10 皂化率为 70%, O/A 为 1:1。由图可知, 萃取剂浓度为 5vol% 时, Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 无法与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 分离; 当萃取剂浓度增加到 10vol% 时, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 可以与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 分离, 继续提高萃取剂浓度, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 萃取率逐渐增大, 溶液中 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 分离效果变差。

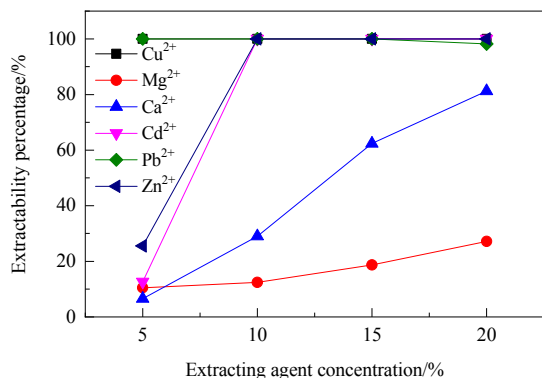


图 5 Mextral V10-Mextral 973H 体系萃取剂浓度对不同金属离子萃取率的影响

Fig.5 Effect of extracting agent concentration of Mextral V10-Mextral 973H system on the extractability percentage of different metal ions

图 6 所示为 Mextral V10-Mextral 973H 体系中不同 Mextral V10 皂化率对混合溶液中不同金属离子萃取率的影响, 实验中 Mextral V10:Mextral 973H=1:1, 萃取剂浓度为 10vol%, O/A=1:1。由图中可知, 当 Mextral V10 皂化率达 70%时, 混合溶液中的 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的分离效果最佳。

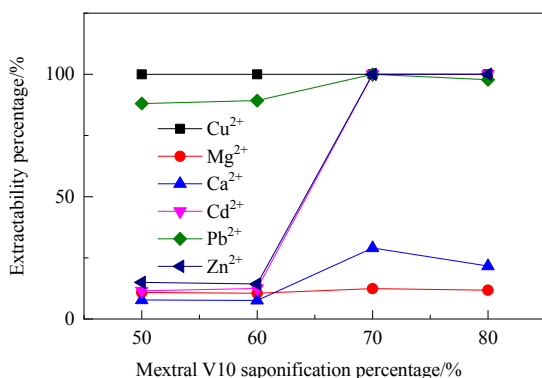


图 6 Mextral V10-Mextral 973H 体系中 Mextral V10 皂化率对不同金属离子萃取率的影响

Fig.6 Effect of Mextral V10 saponification percentage of Mextral V10-Mextral 973H system on the extractability percentage of different metal ions

图 7 为 Mextral V10-Mextral 973H 协同萃取体系在不同 O/A 下对金属离子萃取率的影响, 实验中有有机相 Mextral V10:Mextral 973H=1:1, 萃取剂浓度为 10vol%, Mextral V10 皂化率为 70%。由图可知, O/A=2:1 时, 混合溶液中的 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 完全被萃取进入有机相, 但 Ca^{2+} , Mg^{2+} 萃取率也较高, 约 80% Ca^{2+} 和 70% Mg^{2+} 进入有机相, 在该相比条件不能实现 Cu^{2+} , Pb^{2+} ,

Cd^{2+} , Zn^{2+} 与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的分离。随 O/A 比值减小, Ca^{2+} , Mg^{2+} 萃取率降低, 当 O/A=1:1.5 时, Ca^{2+} , Mg^{2+} 的萃取率均低于 10%, 其他重金属离子几乎被完全萃取, 该条件下 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 分离效果最佳。继续降低 O/A 值, Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 萃取率明显下降, 不能实现 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 分离。

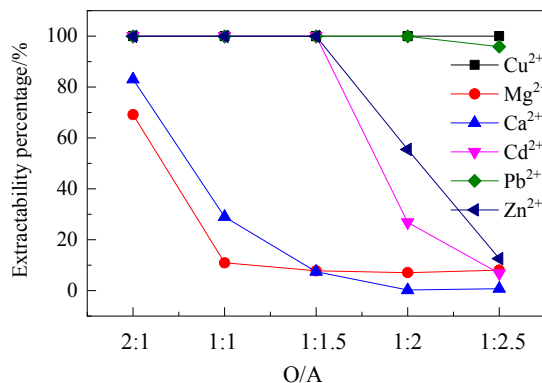


图 7 Mextral V10-Mextral 973H 体系水相 O/A 对不同金属离子萃取率的影响

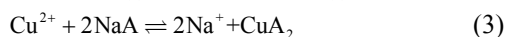
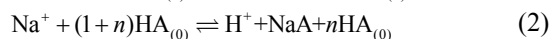
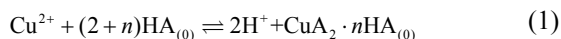
Fig.7 Effect of the O/A ratio of Mextral V10-Mextral 973H system and aqueous phase on the extractability percentage of different metal ions

3.4 Mextral V10-Mextral 973H 体系萃取机理

使用 Mextral V10-Mextral 973H 协同萃取体系对废水中重金属离子萃取分离实验结果进行萃取机理分析, 由图 6 实验结果可知, 当 Mextral V10 皂化率 $\leq 60\%$ 时, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 被萃取进入有机相, 此时, Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 残留在水相中未被萃取。由于 Cu 和 Pb 元素外层电子结构及其配合物稳定性的影响^[19,20], Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 首先与 Mextral V10 中的 Na^{+} 进行交换, 以 Cu^{2+} 萃取为例, 重金属离子与 Mextral V10 发生的萃取反应如式(1)~(3)所示, 在该皂化率条件下, 可被应用于与 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 发生离子交换的 Na^{+} 数量很少, 而 Mextral V10 中其余含氧基团以 $-\text{COOH}$ 形式存在, Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 需要与 H^{+} 进行交换, 才能被萃取, 由于受 H^{+} 浓度的影响, 反应受到抑制, 所以当 Mextral V10 皂化率 $\leq 60\%$ 时, Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 萃取率很低。随 Mextral V10 皂化率提高, Mextral V10 中有更多的 Na^{+} 可以与 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 发生离子交换, 此时 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 被萃取进入有机相。Mextral V10-Mextral 973H 协同萃取体系对 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 萃取主要通过与 Mextral V10 中皂化 Na^{+} 交换完成。

金属离子与萃取剂配合物稳定性常数的差异是决定其选择性的重要因素, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 与羟肟类萃取剂形成配合物稳定性常数高于 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} , 且 Pb^{2+} 与羟肟形

成配合物的稳定性高于与 Cu^{2+} 形成配合物的稳定性^[19], 所以 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 优先被萃取, 萃取反应如式(4)所示。 Cu^{2+} , Pb^{2+} 与 $\text{HR}_{(0)}$ 形成配合物的同时会释放 H^+ , 也会抑制协同萃取体系对 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的萃取, 通过调节 Mextral V10 皂化率达到 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 被萃取进入有机相的条件。



式中, $\text{HA}_{(0)}$ 表示 Mextral V10, $\text{HR}_{(0)}$ 表示 Mextral 973H。

3.5 Mextral V10-Mextral 973H 体系连续萃取分离

模拟实际生产过程中酸性重金属废水的萃取过程进行连续萃取实验, 采用的有机相体系为 10vol% (Mextral V10+Mextral 973H)+90vol% Mextral DT100, Mextral V10:Mextral 973H=1:1, 共连续萃取 6 次, 实验结果如图 8 所示。图 8 为连续 6 次萃取过程中溶液中 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的萃取率情况。由图可知, 连续萃取六次后有机相对溶液中重金属离子的萃取分离效果仍良好, 第 6 次萃取后 Mextral V10-Mextral 973H 体系对 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的萃取率分别为 $99.1\% \pm 0.1\%$, $99.9\% \pm 0.02\%$, $99.5\% \pm 0.05\%$, $97.6\% \pm 0.03\%$, $10.11\% \pm 0.1\%$ 和 $18.3\% \pm 0.05\%$, 萃后溶液中残留的 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度分别为 1.720 ± 0.10 , 0.256 ± 0.03 , 0.054 ± 0.01 和 0.929 ± 0.01 mg/L, 萃取效果良好。GB8978-1996 中第一类污染物最高允许排放标准值为溶液中总铜 ≤ 5.0 mg/L, 总锌 ≤ 2.0 mg/L, 总镉 ≤ 0.1 mg/L 和总铅 ≤ 1.0 mg/L, 采用 Mextral V10-Mextral 973H 协同萃取体系萃取后溶液中铜、锌、铅和镉浓度均低于

最高允许排放标准值, 该研究具有良好的环境效益。另外, 有机相中重金属可通过反萃-富集等技术分离、纯化获得金属产品, 也具有一定的经济效益。

4 结论

为解决酸性矿山废水重金属污染问题, 开发适用于酸度较高、对钙、镁离子有抑萃作用的协同萃取体系脱除废水中的重金属离子, 通过绘制萃取等温线、FT-IR 和紫外吸收光谱等分析研究, 得出以下结论:

(1) Mextral 973H 体系无法通过一步萃取有效分离溶液中的 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 与 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mextral V10-Mextral 973H 萃取体系明显增强了 Cd^{2+} , Zn^{2+} 与 Ca^{2+} 的分离效果, 具有协同萃取作用。

(2) Mextral V10-Mextral 973H 体系对重金属离子最佳分离参数为: 当初始溶液 pH 值为 1.98, Mextral V10:Mextral 973H=1:1, 复配萃取剂浓度为 10vol%, Mextral V10 皂化率为 70%, 相比 O/A=1:1.5, 此时溶液中 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的分离效果最佳。

(3) 通过模拟矿山废水连续萃取实验研究表明, 采用 Mextral V10-Mextral 973H 体系萃取分离矿山废水中重金属离子时, 萃后溶液中残留的 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度分别为 1.720 ± 0.10 , 0.256 ± 0.03 , 0.054 ± 0.01 和 0.929 ± 0.01 mg/L, 废水中铜、铅、锌等重金属浓度低于 GB8978-1996 中第一类污染物最高允许排放标准值。

参考文献

- [1] 何江, 王新伟, 李朝生, 等. 黄河包头段水-沉积物系统中重金属的污染特征 [J]. 环境科学学报, 2003, 23(1): 53-57.
He J, Wang X W, Li C S, et al. Pollution character of heavy metals in the water-sediment system from Baotou section of the Yellow Reiver [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2003, 23(1): 53-57.
- [2] Omar R, Anwar J, Yasin Z, et al. Reuse of mining wastewater in agricultural activities in Jordan [J]. Environment, Development and Sustainability, 2009, 11: 695-703.
- [3] 王松, 谢洪勇. 硫化法处理酸性含重金属废水技术现状及发展 [J]. 当代化工, 2018, 47(6): 1272-1278.
Wang S, Xie H Y. Present situation and development of acid metal-containing wastewater treatment by sulfuration method [J]. Contemporary Chemical Industry, 2018, 47(6): 1272-1278.
- [4] 吴义千, 占幼鸿. 矿山酸性废水源头控制与德兴铜矿杨桃坞、祝家废石场和露天采场清污分流工程 [J]. 有色金属, 2005, 57(4): 101-105.
Wu Y Q, Zhan Y H. AMD control from source and water sewage separation project in Yangtaowu, Zhujia waste rock yards and open pit of Dexing copper mine [J]. Nonferrous Metals, 2005, 57(4): 101-105.
- [5] 张鑫, 张焕祯. 金属矿山酸性废水处理技术研究进展 [J]. 中国矿业, 2012, 21(4): 45-48.

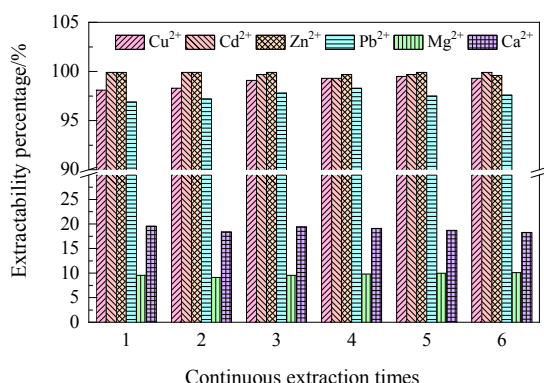


图8 连续萃取实验中金属离子萃取率

Fig.8 The extractability percentage of metal ions in continuous extraction test

- Zhang X, Zhang H Z. Progress in research of metal mine acid wastewater treatment [J]. China Mining Magazine, 2012, 21(4): 45–48.
- [6] 马前, 张小龙. 国内外重金属废水处理新技术的研究进展 [J]. 环境工程学报, 2007, 1(7): 10–14.
- Ma Q, Zhang X L. Advances in new technology for heavy metal wastewater treatment at home and abroad [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 1(7): 10–14.
- [7] 白院生, 葛海香, 韩玉林, 等. 轮叶狐尾藻对水体重金属铅污染的耐性研究 [J]. 北方园艺, 2018, 42(1): 104–109.
- Bai Y S, Ge H X, Han Y L, et al. Study on tolerance of *Myriophyllum verticillatum* linn of heavy metal lead pollution [J]. Northern Horticulture, 2018, 42(1): 104–109.
- [8] 林海, 陈思, 董颖博, 等. 黑藻、狐尾藻对重金属铅、镉、铬、钒污染水体的修复 [J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(1): 178–186.
- Lin H, Chen S, Dong Y B, et al. Phytoremediation on heavy metal-polluted water of Pb, Cd, Cr and V by *Hydrilla verticillata* and *Myriophyllum verticillatum* [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(1): 178–186.
- [9] 张晓梅, 毕诗杰, 苏红, 等. 羊栖菜对水环境中 Cd^{2+} 的吸附特性 [J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(1): 211–221.
- Zhang X M, Bi S J, Su H, et al. Adsorption characteristics of *Sargassum fusiforme* on cadmium ion in water environment [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(1): 211–221.
- [10] 邱胤轩, 杨丽梅, 黄松涛, 等. 协同萃取法分离和回收废水中重金属离子的研究现状 [J]. 稀有金属, 2015, 39(8): 749–758.
- Qiu Y X, Yang L M, Huang S T, et al. Progress in separation and recycle of heavy metal from wastewater by synergistic solvent extraction method [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2015, 39(8): 749–758.
- [11] Cheng C Y, Urbani M D, Houchin M. Manganese separation by solvent extraction in nickel laterite processing [C]//International Laterite Nickel Symposium 2004. North Carolina: TMS, 2004: 429–447.
- [12] 杜巧云, 王建革, 张桂英, 等. $\text{H}_2\text{R}_2\text{Y}$ /氯仿系统萃取铅的研究 [J]. 化学试剂, 2005, 27(6): 358–360.
- Du Q Y, Wang J G, Zhang G Y, et al. Study on extraction of lead(II) using $\text{H}_2\text{R}_2\text{Y}-\text{CHCl}_3$ [J]. Chemical Reagents, 2005, 27(6): 358–360.
- [13] 张梅. 三(2-丁基亚甲基胺)氧化磷萃取重金属离子的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2015: 12–60.
- Zhang M. Study on the extraction of heavy metal ions by Tri-(2-butylamino)methyl phosphineoxide [D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2015: 12–60.
- [14] Cheng C Y. Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime [J]. Hydrometallurgy, 2006, 84: 109–117.
- [15] Makrlík E, Vaňura P, Selucký P. Synergistic extraction of calcium and strontium into nitrobenzene by using hydrogen dicarbollylcobaltate and dodecaethylene glycol [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, 295(3): 2215–2220.
- [16] Dong W K, Tong J F, Sun Y X, et al. Studies on mono and dinuclear bisoxime copper complexes with different coordination geometries [J]. Transition Metal Chemistry, 2010, 35(4): 419–426.
- [17] Dong W K, Wang G, Gong S S, et al. Synthesis, structural characterization and substituent effects of two copper(II) complexes with benzaldehyde ortho-oxime ligands [J]. Transition Metal Chemistry, 2012, 37(3): 271–277.
- [18] Li X H, Ai X B, He L, et al. Solvent extraction separate of zinc and cadmium from magnesium and calcium in sulfuric acid medium by mixing extractants [J]. Journal of Central South University, 2017, 24(10): 2253–2259.
- [19] 马荣骏. 萃取冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 444–454.
- Ma R J. Extraction metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 444–454.
- [20] Zhu Z, Zhang W, Cheng C Y. A synergistic solvent extraction system for separating copper from iron in high chloride concentration solutions [J]. Hydrometallurgy, 2012, 113/114: 155–159.