

# 酸性氯化亚铁废水的处理与资源化研究

王 猛<sup>1,2</sup> 杨 帆<sup>1</sup> 崔世海<sup>1</sup>

(1. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210046)

(2. 海安县环境监测站, 江苏 海安 226600)

**[摘要]** 应用络合萃取法与沉淀法分离钢丝绳企业氯化亚铁废水中的重金属元素锌与铅, 分析了废水体系中金属离子的存在形态, 探讨了不同实验条件对处理效果的影响, 得出最佳处理工艺条件为: 以甲苯为稀释剂、YF1 为络合剂对重金属元素锌进行萃取分离, 络合剂浓度为 0.5 mol/L, 油水体积比 (O/W) 为 0.4:1, 使用 1 mol/L NaOH 溶液作为反萃剂, 锌离子将以四羟基合锌酸根离子的形式转移到反萃水相中; 同时研究了萃取剂 YF1 萃取锌的机理, 最终萃合物组成为  $(YF1)_2 \cdot H_2ZnCl_4$ ; 选择 YF2 (0.5 mol/L) 作为沉淀剂去除废水中的重金属元素铅, 沉淀剂与废水的最佳体积比为 0.04:1. 处理后的高浓度氯化亚铁溶液中锌与铅的浓度均达到  $10 \times 10^{-6}$  以下, 符合相关企业的质量指标, 从而实现了酸性氯化亚铁废水的治理与资源化.

**[关键词]** 氯化亚铁 络合萃取 沉淀 资源化

**[中图分类号]** X703.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2012)03-0052-04

## Treatment and Utilization of Acidic Ferrous Chloride Wastewater

Wang Meng<sup>1,2</sup>, Yang Fan<sup>1</sup>, Cui Shihai<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

(2. Haian Environmental Monitoring Station, Haian 226600, China)

**Abstract:** Complex extraction and precipitation methods were applied to remove heavy metal elements zinc and lead from ferrous chloride wastewater of wire rope industries. The main forms of metal ions in the wastewater system were analyzed. Certain factors that affected the treating efficiency were also discussed. The optimized conditions were obtained when the concentration of extractant YF1 was 0.5 mol/L, oil-water ratio was 0.4:1,  $Zn^{2+}$  would transferred into back-extraction water in the form of  $Zn(OH)_4^{2-}$  when NaOH liquor (1 mol/L) was selected as back-extraction agent. The mechanism of extracting zinc by YF1 was also studied and the extracted complex was consist of  $(YF1)_2 \cdot H_2ZnCl_4$ . The best volumes ratio of lead precipitation YF2 (0.5 mol/L) and the wastewater was 0.04:1. The concentrations of heavy metal zinc and lead in the ferrous chloride solution were both reduced to below  $10 \times 10^{-6}$ .

**Key words:** ferrous chloride, complex extraction, precipitation, utilization

目前我国市场对钢丝绳的产量具有较高的需求, 据相关报道, 其年产量约为 400 万吨左右<sup>[1]</sup>. 在钢丝绳生产过程中的酸洗工段, 每年将产生近千万吨的强酸性废水. 该废水中含有较高浓度的氯化亚铁 (约 400 ~ 500 g/L), 可作为生产净水剂的基本原料, 但是废水中含有一定量的重金属元素锌与铅, 而用作净水剂生产的氯化亚铁中, 锌与铅的含量通常要求低于  $10 \times 10^{-6}$ , 这使得废水中的氯化亚铁资源不能直接得到有效的综合利用, 目前该废水的有效治理已经成为制约相关企业正常生产的瓶颈问题.

处理重金属废水的方法主要有吸附法<sup>[2]</sup>、渗透萃取法<sup>[3]</sup>、离子交换法<sup>[4]</sup>、生物活性污泥法<sup>[5]</sup>等, 在实际工业应用中, 吸附法受到吸附剂机械强度、吸附容量、脱附再生等因素的制约; 离子交换法通常适用于中性至弱碱性的处理体系; 活性污泥法对低浓度重金属离子具有较好的处理效果; 渗透萃取技术虽能处理高浓度的含锌废水, 但去除率相对较低. 如前所述, 钢丝绳工业废水具有金属离子浓度高、酸性强等特点, 上

收稿日期: 2011-12-05.

基金项目: 国家自然科学基金(21177061).

通讯联系人: 崔世海, 副教授, 研究方向: 污染控制化学. E-mail: cuishihai@njnu.edu.cn

述处理方法难以应用在实际处理过程中. 国内处理此类废水的普遍方法是向废水中投入大量的生石灰, 使其与废水中的盐酸进行中和, 同时将废水中的金属离子以氢氧化物的形式沉淀. 该方法不仅未能回收废水中的氯化亚铁, 同时沉淀剂对体系中的金属离子没有选择性, 在处理过程中产生了大量的固渣, 极大地浪费了资源. 黄健等<sup>[6]</sup>通过对酸洗废酸进行过滤、预热、多级蒸发、焚烧和分离, 将铁元素以氧化铁的形式予以回收; 邱滔等<sup>[7]</sup>应用高温蒸发浓缩废水, 对其中的盐酸和亚铁盐予以回收, 由于需要对强酸性废水采用高温蒸发浓缩, 处理工艺对设备与运行费用具有较高的要求. 本文利用络合萃取法和沉淀法分别对高浓度氯化亚铁废水中的重金属元素锌与铅进行有效分离, 不仅实现了该类废水的治理与资源化, 且在分离过程中无二次污染产生, 同时解决了困扰钢丝绳企业生产的瓶颈问题, 具有良好的经济效益与环境效益.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AVANTA 型原子吸收光谱仪(澳大利亚 GBC 科学仪器公司).

正辛醇、磷酸三丁酯、甲苯及氢氧化钠等试剂均为分析纯(AR); 络合萃取剂由络合剂 YF1 与稀释剂组成, 沉淀剂 YF2 由实验室自配. 所处理的废水由江苏地区某钢丝绳企业提供, 其物质组成见表 1.

1.2 实验方法

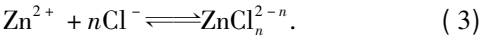
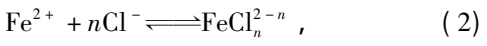
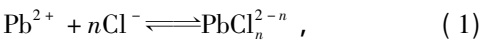
在氯化亚铁酸性废水中加入一定体积的络合萃取剂, 对锌元素进行萃取分离; 在萃取有机相中加入反萃剂氢氧化钠溶液, 则锌离子以四羟基合锌酸根离子的形式转移到反萃水相中; 将沉淀剂加至萃取后的废水中, 过滤分离沉淀得到氯化亚铁溶液, 其工艺流程见图 1.

水相中的锌、铅和铁元素含量由原子吸收光谱法测定, 萃取剂对重金属元素的萃取量由物料衡算计算求得.

2 结果与讨论

2.1 废水体系中金属离子的形态分析

在氯化物中,  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  及  $\text{Zn}^{2+}$  均与氯离子进行配位, 形成配合物:



以上配合物的各级配合稳定常数见表 2.

由络合稳定常数可计算出金属元素在体系中存在的各种形态的分布系数  $\alpha_n$ ,

$$\alpha_n = \frac{\beta_n [\text{Cl}^{-}]^n}{1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [\text{Cl}^{-}]^i}. \quad (4)$$

根据式(4)计算出废水体系中各种金属离子与氯离子形成络合物的形态分布系数, 结果见表 3.

表 3 中的形态分布系数显示, 废水中的锌、铅离子主要以  $\text{ZnCl}_4^{2-}$  和  $\text{PbCl}_4^{2-}$  络阴离子的形式存在, 二价铁主要以  $\text{FeCl}^{+}$  络阳离子的形式存在.

表 1 废水中各种物质的含量

Table 1 The concentrations of compounds in the wastewater

物质	HCl	FeCl <sub>2</sub>	Pb 元素	Zn 元素
含量	5% ~ 15%	455 ~ 465 g/L	2.8 ~ 3.2 g/L	0.8 ~ 1.0 g/L

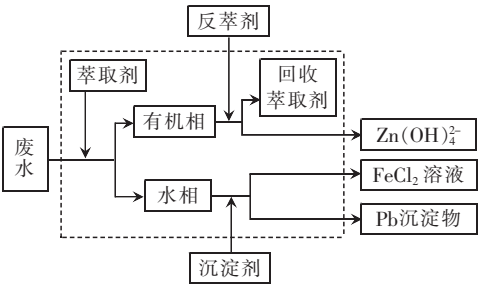


图 1 氯化亚铁酸性废水的处理工艺流程图

Fig.1 Treatment process of acidic ferrous chloride wastewater

表 2  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  及  $\text{Zn}^{2+}$  与氯离子形成配合物的累积稳定常数

Table 2 Cumulative stability constants of metal complexes

Me	$\beta$			
	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$
$\text{Pb}^{2+}$	41.687	275.423	50.119	39.811
$\text{Fe}^{2+}$	2.291			
$\text{Zn}^{2+}$	2.692	4.074	3.388	1.585

表 3  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  及  $\text{Zn}^{2+}$  的各级氯离子络合物形态分布系数

Table 3 Distribution coefficients of lead, ferrous and zinc chlorion complexes

配合物	$\alpha_n$	配合物	$\alpha_n$
$\text{Pb}^{2+}$	0.000 0	$\text{FeCl}^{+}$	0.919 7
$\text{PbCl}^{+}$	0.005 5	$\text{Zn}^{2+}$	0.000 7
$\text{PbCl}_2$	0.180 1	$\text{ZnCl}^{+}$	0.008 8
$\text{PbCl}_3^{-}$	0.163 8	$\text{ZnCl}_2$	0.066 5
$\text{PbCl}_4^{2-}$	0.650 6	$\text{ZnCl}_3^{-}$	0.276 7
$\text{Fe}^{2+}$	0.080 3	$\text{ZnCl}_4^{2-}$	0.647 3

注: 基于废水体系中氯离子浓度为 5 mol/L.

## 2.2 萃取法分离废水中的锌元素

### 2.2.1 稀释剂的选择

分别以正辛醇、甲苯与磷酸三丁酯为稀释剂, YF1 作为络合剂, 配制络合剂浓度为 0.5 mol/L 的萃取剂, 在油水体积比( O/W) 为 0.5:1 的条件下对重金属锌进行萃取分离, 结果见表 4 所示.

表 4 不同稀释剂对锌的萃取性能

Table 4 Extraction efficiency of different diluting agents

稀释剂	正辛醇	甲苯	磷酸三丁酯
锌剩余浓度/ppm	82.9	8.7	9.2
锌萃取率/%	91.71	99.13	99.08

表 4 中的结果显示, 3 种稀释剂中, 由正辛醇与络合剂 YF1 组成的萃取剂对锌的萃取效果略低, 其余两者的萃取效果没有明显差别. 由于磷酸三丁酯在强酸性条件下的水溶性明显高于甲苯, 故实验中选择甲苯作为稀释剂对重金属锌进行萃取分离.

### 2.2.2 络合剂浓度对锌分离效果的影响

配制不同浓度的 YF1 - 甲苯络合萃取剂, 以 0.5:1 的油水体积比分别萃取氯化亚铁废水, 萃取结果如表 5 所示.

表 5 不同络合剂浓度对萃取效果的影响

Table 5 Influence of complexing agent concentration on the extraction efficiency

络合剂浓度/mol/L	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
锌萃取率/%	40.15	59.68	82.39	99.13	99.14	99.01

从表 5 可以看出, 萃取剂对重金属的萃取率随络合剂浓度的提高而增大, 当络合剂浓度高于 0.5 mol/L 后, 萃取率略有下降, 其原因是络合剂的粘度较大, 浓度过高导致萃取有机相与水相的分离困难, 因此选择适宜的络合剂浓度为 0.5 mol/L. 实验结果同时表明, 水相中的铅和铁元素的浓度在萃取前后几乎不变, 说明络合剂 YF1 对锌离子具有很高的选择性.

### 2.2.3 油水体积比对萃取效果的影响

配制 0.5 mol/L 的络合萃取剂, 以不同的油水体积比分别萃取氯化亚铁废水, 萃取结果见图 2. 从图 2 可以得出, 萃取率随油水体积比的增加而增大, 当该比值超过 0.4:1 时, 油水体积比的增大对分离效果已无明显影响, 因此实验中选择 0.4:1 为适宜油水体积比.

### 2.2.4 萃取剂的再生与循环使用

根据  $Zn^{2+}$  在碱性条件下易与  $OH^-$  形成四羟基合锌酸根离子, 利用络合萃取过程的 pH 值摆动效应<sup>[8-9]</sup>, 向 200 mL 负载重金属元素锌的有机相中加入 1 mol/L 的反萃剂 NaOH 溶液, NaOH 溶液体积对反萃效果的影响见图 3.

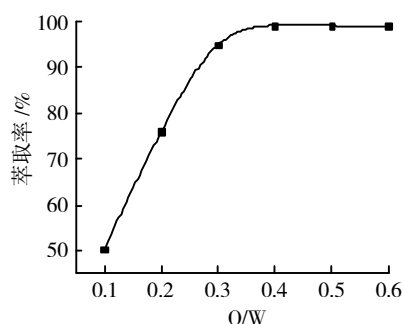


图 2 不同 O/W 对萃取效果的影响

Fig.2 Effect of O/W on the extraction efficiency

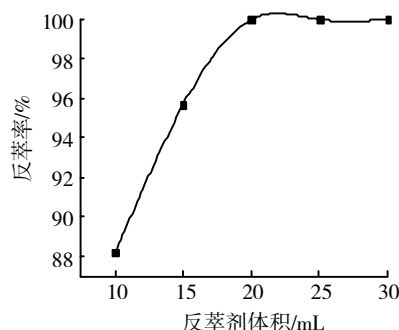


图 3 反萃剂体积对反萃效果的影响

Fig.3 Dependency of NaOH quantity on the back-extraction

由图 3 可知, 反萃率随着反萃剂体积增大而提高, 当反萃剂的加入体积达到 20 mL 时, 其反萃率已达 100%, 此时反萃剂与原废水体积比为 0.04:1. 将反萃后的再生萃取剂进行循环使用, 数十次的实验结果表明, 再生萃取剂对锌离子的萃取效果未发生明显下降.

### 2.2.5 络合剂 YF1 对锌的萃取机理

由于废水中含有较高浓度的氯离子, 表 5 中  $Zn^{2+}$  与其形成配合物的形态分布系数数据显示, 水相中锌元素主要以四氯合锌酸根离子形式存在. 在萃取过程中, 络阴离子  $ZnCl_4^{2-}$  不断进入有机相, 使得式(3)

中平衡反应不断向右进行,最终重金属锌元素从废水中成功分离。

假设萃取反应为:



则

$$K = \frac{[(\text{YF1})_n \cdot \text{H}_2\text{ZnCl}_4]}{[\text{YF1}]^n \cdot [\text{ZnCl}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2} = D \cdot \frac{1}{[\text{YF1}]^n \cdot [\text{H}^+]^2}, \quad (6)$$

$$D = K \cdot [\text{YF1}]^n \cdot [\text{H}^+]^2, \quad (7)$$

即

$$\log D = n \log [\text{YF1}] + \text{常数}. \quad (8)$$

式中  $\rho$  代表萃取剂相; a 代表水相;  $[\text{YF1}]$  为络合剂 YF1 在萃取相中的浓度 (mol/L);  $[\text{ZnCl}_4^{2-}]$  为被萃物  $\text{ZnCl}_4^{2-}$  的浓度 (mol/L);  $[(\text{YF1})_n \cdot \text{H}_2\text{ZnCl}_4]$  为萃合物  $(\text{YF1})_n \cdot \text{H}_2\text{ZnCl}_4$  在有机相中的浓度 (mol/L);  $K$  为萃取平衡常数;  $D$  为萃取反应平衡后锌元素在萃取有机相与水相中的浓度分配比。

以络合剂 YF1 浓度的对数值对萃取分配比的对数值作图,如图 4 所示,所得直线斜率即为式 (5) 中的  $n$  值。

图中直线回归方程为  $\log D = 2.03 \log [\text{YF1}] + 0.9683$ , 相关系数为 0.9466,由此可确定萃合物的组成为  $(\text{YF1})_2 \cdot \text{H}_2\text{ZnCl}_4$ 。

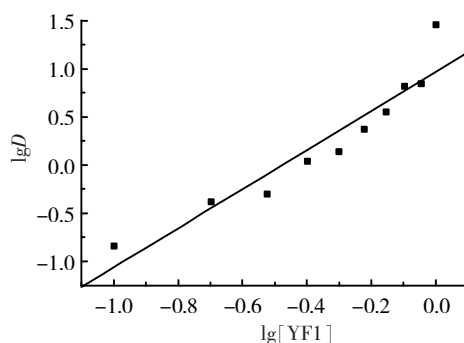


图 4 YF1 浓度对萃取分配比的影响

Fig.4 Effect of YF1 concentration on distribution ratio

### 2.3 沉淀法去除废水中的铅元素

目前用于去除水中铅离子的沉淀剂多为可溶性氢氧化物、硫酸盐及碳酸盐类<sup>[10,11]</sup>,氢氧化物与碳酸盐对铅离子的分离要求体系酸度较低,废水中具有较高浓度的盐酸,难以直接加入该类沉淀剂,如对废水中的盐酸进行中和处理,不仅消耗大量的碱性物质,同时亚铁离子在中性或碱性条件下易转化为铁离子,并使其以氢氧化铁的形式沉淀(氢氧化铁的溶度积常数  $K_{sp}$  仅为  $2.79 \times 10^{-39}$ );另外高浓度的氯离子易与铅离子形成配合物,使得硫酸盐沉淀剂的处理效果较差。实验所选择的沉淀剂 YF2 与铅离子和亚铁离子均能形成沉淀,但 2 种沉淀的  $K_{sp}$  相差 10 个数量级以上,因此,实验中选用对铅离子具有高效性与高选择性的 YF2 作为沉淀剂,对铅离子进行沉淀分离,沉淀剂 YF2 的浓度为 0.5 mol/L,其使用量对处理效果的影响见表 6(以体积为 500 mL 的原废水计算)。

表 6 沉淀剂体积对铅去除效果的影响

Table 6 Dependency of YF2 quantity on the removal of lead

沉淀剂体积/mL	5	10	15	20	25
铅去除率/%	34.68	69.37	99.74	99.73	99.62
二价铁损失率/%	0.001	0.0001	0.0002	0.14	0.28

从表 6 可以看出,随着沉淀剂体积的增大,铅离子的去除效果逐渐增强。当沉淀剂加入体积增加至 20 mL 时,重金属铅的去除率已达到 99.7% 以上,此时在水体中其含量小于  $8 \times 10^{-6}$ 。当沉淀剂体积继续增大时,铅的去除率没有明显变化,而二价铁离子的损失量逐渐增大,这是因为当溶液中铅离子含量降低到一定数值时,沉淀剂转而与亚铁离子形成沉淀,因此选择最终沉淀剂与废水的最佳体积之比为 0.04:1。

## 3 结论

(1) 废水经络合萃取法和沉淀法处理后,体系中氯化亚铁含量高于 440 g/L,重金属锌和铅的比重含量分别低于 0.03% 和 0.035%,符合氯化亚铁溶液用作净水剂生产的标准,可用于高效净水剂三氯化铁、聚合氯化铁等生产中。

(下转第 61 页)

- [4] 王昉,李钢,周林,等. 米力农的差示扫描量热分析与热重分析[J]. 药学与临床研究, 2008, 16(1): 8-10.
- [5] 陈和生,邵景昌. 聚丙烯酰胺的红外光谱分析[J]. 分析仪器, 2011(3): 36-40.
- [6] 贾润萍,黄茂松,张英强. 高聚物修饰 CNTs 改性含氟聚氨酯的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2011, 39(7): 45-46.
- [7] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Materials Science and Engineering, 2002, R37: 129-281.
- [8] Katagiri G, Ishida H, Ishitani A. Raman spectra of graphite edge planes[J]. Carbon, 1988, 26: 565-571.
- [9] 籍康,赵杰,高蓉,等. 共焦显微拉曼在司法鉴定中甄别印章的应用[J]. 南京师大学报:自然科学版, 2009, 32(3): 56-60.
- [10] 籍康,赵杰. 共焦显微拉曼光谱对签字笔字迹形成时间的研究[J]. 南京师大学报:自然科学版, 2010, 33(4): 68-71.
- [11] 林海波,徐晓轩,王斌,等. 共焦显微拉曼光谱深度剖析法在笔迹鉴定中的作用[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(1): 51-53.
- [12] 常建平,薛理辉. 碳素墨迹中石墨粒度的 Raman 光谱研究[J]. 武汉工业大学学报, 2000, 22(4): 25-27.
- [13] 丁佩,梁二军. 碳纳米管拉曼光谱研究新进展[J]. 光散射学报, 2001, 13(3): 167-178.

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第 55 页)

(2) 选择以甲苯为稀释剂、YF1 为络合剂的萃取体系,对氯化亚铁酸性废水进行锌的萃取分离,其最佳萃取条件为络合剂浓度为 0.5 mol/L, O/W 比为 0.4:1, 处理后的水相中锌元素含量低于  $10 \times 10^{-6}$ , 其去除率高于 99%; 通过 NaOH 溶液的反萃,再生络合萃取剂可进行循环使用.

(3) 选择浓度为 0.5 mol/L YF2 对铅离子进行分离去除,处理后废水中铅元素含量低于  $10 \times 10^{-6}$ .

#### [参考文献]

- [1] 李宗伟,刁国旺,何成达. 钢丝绳企业污水资源回收回收型处理的方法: 中国 200810243490.2 [P]. 2009-06-17.
- [2] Alvarez M T, Crespo C, Mattiasson B. Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids[J]. Chemosphere, 2007, 66: 1677-1683.
- [3] Carrera J A, Muñoz E, Bringas E. Influence of operation variables on the recovery of zinc from spent pickling effluents using the emulsion pertraction technology[J]. Desalination, 2009, 245: 675-679.
- [4] Zhang Q R, Pan B C, Zhang W M. Selective removal of Pb(II), Cd(II), and Zn(II) ions from waters by an inorganic exchanger  $Zr(HPO_3)_2$  [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170: 824-828.
- [5] Gökhan Ekrem Üstün. Occurrence and removal of metals in urban wastewater treatment plants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172: 833-838.
- [6] 黄健. 酸洗废水再生方法: 中国 200810093213. [P]. 2008-11-19.
- [7] 邱滔,范正明. 盐酸酸洗钢板废液的处理方法: 中国 01108273.9 [P]. 2001-11-14.
- [8] 张瑾,戴猷元. 络合萃取的“摆动效应”及应用[J]. 现代化工, 1999, 19(3): 8-10.
- [9] 张瑾,戴猷元. 络合萃取技术及其应用[J]. 现代化工, 2002, 2: 19-22.
- [10] 黄海啸. 钢丝绳酸洗磷化废水处理工艺改进[J]. 工业用水与废水, 2007, 38(6): 65-66.
- [11] 马小军. 冶炼厂酸性生产废水处理方法对比研究与工艺[J]. 中国科技信息, 2011, 10: 31.

[责任编辑: 顾晓天]