

城市污泥中 Cu 回收研究:生物沥浸-溶剂萃取-电积沉 Cu 技术

陈海平, 周立祥*, 王世梅, 梁剑茹

(南京农业大学资源与环境科学学院环境工程系, 南京 210095)

摘要:城市污泥通常含有大量有机质但也存在数量不等有害金属,在不影响污泥有益成分的基础上,去除和回收污泥中金属,既使污泥无害化又产生经济效益,意义重大.针对苏州某工业园区污泥重金属含量较高,研究利用生物沥浸-溶剂萃取-电积技术回收城市污泥中重金属 Cu 的工艺,并探讨了采用 5-壬基水杨醛肟萃取剂 M5640 从城市污泥生物沥浸液中萃取分离 Cu 和 Fe 的最佳工艺参数.结果表明,经过生物沥浸处理 72 h 后,城市污泥中重金属 Cu 溶出率高达 90%.当最佳工艺条件为:萃取剂体积分数为 2%,相比(有机相与水相体积比,以 O/A 表示)为 1/3,沥浸液 pH 为 2.0 时,沥浸液中 Cu 的一级萃取率达到 95%以上,而 Fe 的共萃率低于 10%;反萃取试验结果表明,在反萃取相比为 2/1 的条件下用 1.5 mol/L 硫酸溶液进行反萃取, Cu 的一级反萃取率达到 80.07%;反萃取后的富集 Cu 溶液作为电解液,在槽电压为 2.1 V、电解温度为 55℃条件下电积 6 h, Cu 回收率达到 90%以上.在整个工艺中萃余液和反萃液均可循环利用无废液排放,对含 Cu 高的污泥,利用生物沥浸-溶剂萃取-电积技术回收有良好的应用前景.

关键词:城市污泥; Cu; 生物沥浸; 萃取; 电积; 回收

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)11-3364-07

Recovery of Copper from Sewage Sludge by Bioleaching-Solvent Extraction-Electrodeposition Process

CHEN Hai-ping, ZHOU Li-xiang, WANG Shi-mei, LIANG Jian-ru

(Department of Environmental Engineering, College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Sewage sludge contains not only a lot of organic matter and plant nutrients, but also some harmful metals. Recovery of sludge-born metals for sewage sludge of high metal content is very important for safe reutilization of sewage sludge and for economic consideration. Here, we reported a recovery technique for sludge-born copper using bioleaching-solvent extraction-electrodeposition (L-SX-EW) process through batch experiments. The tested sludge containing 7 432 mg/kg Cu was collected from Suzhou Wastewater Treatment Plant located in industrial zone of Suzhou City, Jiangsu, China. The results showed that more than 90% of sludge-born Cu could be solubilized into aqueous phase within 72 h through bioleaching process. Furthermore, soluble Cu in the form of Cu^{2+} in bioleached sludge filtrate could be concentrated into organic phase through the extracting operation using 2% solvent extractant M5640 under the optimized condition of 1/3 phase ratio (O/A) and pH 2.0, in which Cu^{2+} extraction efficiency reached more than 95%, whereas the co-existing soluble iron extraction efficiency was less than 10%. Stripping results showed that the Stripping rate of Cu was 80.07% when the phase ratio (O/A) was 2/1 using 1.5 mol/L H_2SO_4 as stripping solvent. After the concentrated Cu^{2+} in acidic aqueous phase was electrolyzed for 6 h at 2.1 V bath voltage and 55℃, more than 90% of the Cu^{2+} recovery efficiency was achieved in the form of elemental Cu powder. There wasn't any wastewater generation in this process. Therefore, this L-SX-EW technique exhibited a potential application for the recovery of metal for heavy metal-loaded sludge.

Key words: sewage sludge; copper; bioleaching; extraction; electrodeposition; recovery

城市污水处理厂污泥含有大量的有机质及 N、P 等植物养分,但同时也富集了污水中重金属^[1].在处理一些混流有较大比例工业废水(特别是来自机械行业、IT 行业和电镀行业的废水)的城市污水处理厂中,其城市污泥重金属含量则更高,例如 Cu 可达到数千甚至上万 mg/kg^[2].因此,去除城市污泥中高含量的有毒重金属或者进一步回收高含量的金属,使污泥和回收的金属均资源化利用,意义重大.

本课题组曾系列报道了生物沥浸技术

(bioleaching)在溶出污泥中重金属、杀灭污泥中病原物和促进污泥脱水上的作用功效^[3~6],并通过生产性试验先后处理污泥近 1 000 m³.结果显示,该技术具有不耗酸、运行成本低、重金属溶出效率高(可高

收稿日期: 2008-12-22; 修订日期: 2009-03-02

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z314); 国家自然科学基金项目(20677028)

作者简介: 陈海平(1984~),男,硕士研究生.主要研究方向为固体废物无害化与资源化处理, E-mail: chp256@126.com

* 通讯联系人, E-mail: lxzhou@njau.edu.cn

达 90% 以上)、无二次污染等化学浸提法不可比拟的优点,应用前景广阔.

值得指出的是,由于多数城市污泥重金属含量并不很高,如多数在我国城镇污水处理厂污染物排放标准(GB 18918-2002)限值以下,污泥中重金属的资源化回收价值相对较小,因此,污泥中重金属溶出进入液相后通常加石灰沉淀使其变成金属泥饼^[7],然后安全处置(如安全填埋).有关城市污泥重金属回收的研究报道在国内外都非常鲜见.然而,在我国某些工业园区,由于城市污水处理厂中混流有大量的工业废水,导致污泥中重金属含量大大超过国家有关标准,其含量可达到回收利用价值.例如,据调查,在江苏苏南地区某些城市污水处理厂 Cu 含量可达 3 000 ~ 15 000 mg/kg^[2],在有中国皮革城之誉的浙江海宁,某些城市污泥 Cr 也可达到上万 mg/kg.这些污泥中金属含量几乎可达到低品位金属矿的水平.对于这些污泥,回收污泥沥浸液中的有价金属不仅可使污泥无害化,还可得到高纯度金属,产生一定经济效益.

在生物湿法冶金中,采用浸出-溶剂萃取-电积法从 Cu 矿中回收得到高纯度 Cu 是一项非常成熟的技术.其基本流程为采用各种浸出手段包括堆浸、生物堆浸、搅拌浸出、加压浸出、地下溶浸等,直接从 Cu 矿石或 Cu 精矿中浸出 Cu,微生物技术使矿石中 Cu 溶出进入液相,然后通过特效的有机萃取剂将水相中 Cu 选择性地萃取(Cu 进入有机相),随后再用酸反萃取(Cu 进入水相)以获得水相中高浓度 Cu,再进一步通过电积技术生产阴极 Cu^[8-11].全世界采用该工艺生产的 Cu 产量在 2003 年已占到世界 Cu

产量的 1/4^[12].但与无机物的金属矿石不同,城市污泥含高量的有机物质(30% ~ 60%),是否也可采用该工艺从城市污泥中回收高纯度的金属 Cu 尚鲜见报道.为此,本研究以苏州某工业园区的城市污泥为对象,分析了污泥中 Cu 生物浸出-溶剂萃取-电积沉 Cu 的可行性,并进一步对各种工艺参数进行了优化.

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试污泥采自苏州某污水处理厂的污泥浓缩池,该污水处理厂长期接受来自于 IT 行业的工业废水.2006 年以前,污泥中金属尤其是 Cu 含量最高时可达 15 000 mg/kg,近年来,由于严格管理,Cu 含量有明显下降,多数在 8 000 mg/kg 以下.本次供试污泥的基本理化性质列于表 1.

用于污泥中重金属生物沥浸的微生物主要为嗜酸性硫杆菌(*Acidithiobacillus thiooxidans* TS6 和 *Acidithiobacillus ferrooxidans* LX5)为主并配合有耐酸性异养菌的专利微生物菌群^[13,14],上述微生物为本实验室分离,并被国家专利局指定的微生物保存中心保藏.

复合硫杆菌的加富、驯化及接种物制备,按参考文献^[15]进行.主要是将工作菌株分别接种到各自培养基中复壮、加富.然后按一定比例接种到预先酸化到 pH = 4 和加入有能源物质的供试污泥中驯化直至 pH 降到 2,反复驯化 3 次,所得酸化的污泥即为经过驯化后的用于生物沥浸试验的接种物,硫杆菌密度大约为 10⁷ CFU/mL.

表 1 供试城市污泥主要理化性质(以干物质计)

Table 1 Primary physicochemical properties of the selected sewage sludge

pH	含固率/%	全 N/%	全 P/%	全 K/%	有机质/%	Cu/mg•kg ⁻¹	Zn/mg•kg ⁻¹	Ni/mg•kg ⁻¹
6.59	2.87	3.77	4.27	0.25	52.18	7 432	712	596

溶剂萃取试验所用萃取剂为 M5640(主要成分为 5-壬基水杨醛肟)^[16-18],购买于洛阳市中达化工有限公司,为工业级产品,含量为 100%;稀释剂为 260 号磺化煤油;反萃取剂为实验室配制的稀硫酸溶液.

电积试验在自制的 1L 电解槽中进行,电解槽采用焊接 PVC 板矩形结构,长、宽、高分为 12、10、8 cm.阴、阳极分别采用 Cu 板和石墨片,电解前,先用砂纸仔细打磨,使其表面平整,光滑;然后用水冲洗

干净,并用丙酮和 10% 稀硫酸先后浸泡数 min,除去电极表面油渍及氧化物;最后用蒸馏水清洗,吹干,称重后待用^[19,20].电解温度、槽电压分别由恒温水浴锅(上海亚荣生化仪器厂 B-260)和直流稳压电源(鸿宝 HB-17300SL 3A)控制.

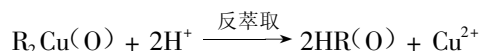
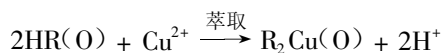
1.2 污泥中 Cu 的生物沥浸试验

根据本课题组的研究结果进行污泥中 Cu 的生物浸出试验^[21].取 50 mL 含有复合硫杆菌接种物放入盛有 250 mL 供试浓缩液态污泥的 500 mL 三角瓶

中,并加 1 g 能源物,三角瓶用 8 层纱布封口,置于 28℃ 往复式摇床中 180 r/min 振荡培养,培养期间采用称量法补充蒸发的水分,共设置 3 个重复.在生物沥浸过程中,每 12h 取样,用 pHs-3C 型 pH 计测定其 pH,随后离心和过滤,用原子吸收分光光度计(Varian 220 Spectr AA)测定滤液中 Cu 的浓度,根据试验前后样品中重金属含量的差值,计算污泥中重金属的浸出率.

1.3 污泥生物沥浸液中 Cu 的萃取与反萃取条件优化试验

萃取剂 M5640 是由 5-壬基水杨醛肟(P50)加入酯类改性剂醛肟型萃取剂,为琥珀色的纯净液体,密度为 0.96 g/mL, Cu-Fe 分离系数(指 Cu 在油水两相的浓度之比除以 Fe 在相同的两相浓度之比) > 2 000.它可在相当宽的 pH 范围内,包括在酸性条件下与 Cu 络合,形成络合物进入 M5640 有机相(萃取过程),而在较强酸度条件下(如酸度在 1 mol/L 以上),络合物解离使 Cu 进入水相(反萃取过程).Cu 的萃取与反萃取可用下式表示:



萃取剂 M5640 对污泥生物沥浸液中 Cu 的络合容量测定:用城市污泥沥浸液分别配制一系列含 Cu 浓度为 0.1、0.2、0.3、0.4 和 0.5 g/L 的富 Cu 溶液(以污泥沥浸液表示),用稀硫酸调节溶液 pH 到 2.0 左右,按上述方法,利用 2% 的 M5640 萃取剂(用 260 号磺化煤油稀释, M5640 的浓度为 M5640 占 M5640 + 稀释剂的体积百分浓度)在相比(有机相体积/水相体积,以 O/A 表示)为 1/4,室温下振荡 3 min 对富 Cu 的城市污泥沥浸液进行萃取,测定萃余液中 Cu 含量.萃取前后沥浸液中 Cu 含量之差为 Cu 与萃取剂络合量.根据等温曲线获得最大的络合容量.为评估生物沥浸液中可溶性有机质(DOM)存在对萃取的可能影响,同时用去离子水配制一系列含 Cu 溶液(以去离子水表示)作为对照处理进行萃取试验.

沥浸液 pH 对污泥生物沥浸液中 Cu 萃取的影响试验:用稀硫酸或稀氢氧化钠溶液调节污泥沥浸液 pH 值为 1.5、2.0、2.5 和 3.0,室温下,将浓度为 2% 的 M5640 萃取剂和浸出液按相比 O/A 为 1/4 分别加入到 250 mL 的分液漏斗中,充分振荡 3 min 后,静置,使萃取反应后的有机相与水相(萃余液)分层,并分别收集有机相和水相.采用原子吸收分光光度计分析水相中 Cu 浓度,邻啡罗琳比色法测定(分光

光度计 UV-754)水相中 Fe 浓度,并计算相应的金属离子萃取率.

萃取剂浓度对萃取污泥生物沥浸液中 Cu 的影响试验:萃取剂浓度设置为 1%、2%、3%、4%、5% 5 个处理,沥浸液 pH 值为 2.0,沥浸液相比 O/A 为 1/4,振荡时间 3 min,其余条件和处理程序同上.

相比对萃取与反萃取效果的影响试验:室温下,将浓度为 2% 的 M5640 萃取剂和浸出液按相比 O/A 为 1/4、1/3、1/2、1/1 分别加入到 250 mL 的分液漏斗中,充分振荡 3 min 后,测定 Cu、Fe 的萃取效率.以相似的方法进行不同相比的反萃取试验,即将络合有 Cu 的萃取液(O)与浓度为 2.0 mol/L 的稀硫酸水溶液(A)按相比 O/A 为 1/3、1/2、1/1、2/1、3/1 分别加入到分液漏斗中,按上法充分振荡、静置分层、测定水相(即反萃取相)中金属离子浓度,并计算金属离子的反萃取率.

反萃取剂稀硫酸浓度(酸度)对 Cu 反萃取效果的影响试验:反萃取剂稀硫酸溶液浓度设置为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mol/L,有机相为络合有 Cu 的萃取剂 M5640,相比 O/A 固定为 2/1,按上述方法在分液漏斗中进行反萃取,测定 Cu 的反萃取效率.

1.4 反萃取液中 Cu 的电积试验

将 500 mL 反萃取后的 Cu 富集液倒入电解槽,电解槽置于 55℃ 的恒温水浴锅中恒温,保持阴阳极间距 2.5 cm,控制槽电压为 2.1 V,电积 6 h,每隔 2 h 测量电解液体积,同时取 5 mL Cu 电解液作为待测样品,用原子吸收分光光度计测定溶液中的 Cu^{2+} 浓度,根据处理前后溶液中 Cu^{2+} 的质量浓度,计算 Cu 回收率、电流效率(η)及电耗(W)^[22].

$$\eta = M \times 100\% / (1.1852 \times 10^{-6} \times I \times t) \quad (1)$$

$$W = I \times V \times t \times 10^{-3} / M \quad (2)$$

式中, η 为电流效率,%; M 为实际析出量, t; I 为电流强度, A; t 为析出时间, h; W 为直流电耗, $\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{t}^{-1}$; V 为槽电压, V.

2 结果与讨论

2.1 生物沥浸法对污泥中重金属 Cu 的溶出效果

图 1 反映了生物沥浸过程中城市污泥体系 pH 变化与重金属 Cu 的溶出动态.污泥体系 pH 的下降是生物沥浸中嗜酸性硫杆菌大量繁殖的一大标志,体系 pH 降低的越多,说明生物沥浸作用越强.在振荡培养 12 h 后, pH 就从起始的 6.59 迅速降至 4.91,随后, pH 逐渐降低, 72 h 时就已经降到 2.01,而 96 h 后污泥 pH 仅为 1.53,此时反应结束.

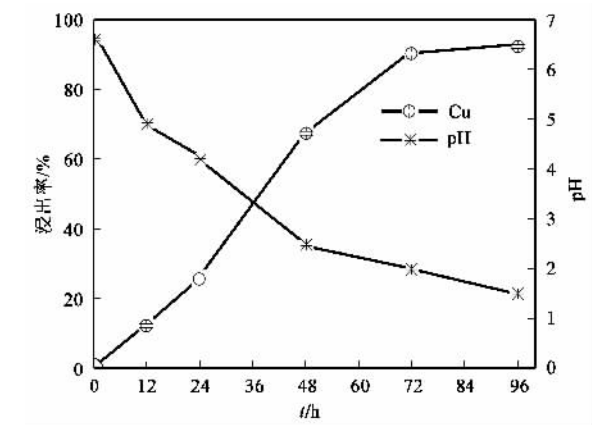


图1 城市污泥生物沥浸过程中 pH 变化与 Cu 的溶出动态
Fig.1 Changes of pH and removal efficiency of Cu from sewage sludge during bioleaching

随着时间的推移,污泥中重金属 Cu 逐渐被溶出,至反应 72 h 时, Cu^{2+} 的溶出率已经达到 90% 以上,且随着时间的推移, Cu^{2+} 的溶出率上升不是很显著,此时污泥体系 pH 值为 2.0 左右,故当城市污泥体系 pH 值下降到 2.0 左右时,生物沥浸溶出 Cu 实验即可结束.另外,从图 1 还可以看出,从 24 h 开始, Cu^{2+} 开始大量溶出,此时污泥体系 pH 为 4.2,这说明城市污泥中金属 Cu 生物溶出的起始阈值为 4.2 左右,这与前面研究者所报道的结果相一致^[21].

经过生物沥浸后,城市污泥中重金属 Cu 去除率高达 93% 以上,符合《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284-84),实现了无害化处理,同时污泥中 N、P、K 等有益成分并没有受到很大的影响^[4],具有农业安全利用的价值.另外,较之生物沥浸处理前污泥液中检测不出 Cu^{2+} 浓度,污泥生物沥浸液中含有大量的 Cu^{2+} ,浓度高达 0.19 g/L,具有进一步资源化回收利用的经济效益.

2.2 污泥沥浸液中 Cu 的萃取与反萃取研究

以城市污泥生物沥浸液为水相原料,浓度为 2% 的 M5640 Cu 萃取剂为有机相,进行选择性的萃取-反萃取回收 Cu 的试验,探讨 2% M5640 萃取剂的饱和含量及各影响因素对萃取分离 Cu 效果的影响.

2.2.1 Cu 萃取等温线

萃取等温线是考察萃取剂性能最关键的指标之一,根据 Langmuir 等温线方程拟合萃取平衡等温线,得出,在城市污泥沥浸液(有机环境)和去离子水(无机环境)下的等温线方程式分别为:

$$\frac{1}{q} = 0.8244 + \frac{0.0046}{c}$$

(相关系数 $r = 0.9950$)

$$\frac{1}{q} = 0.7662 + \frac{0.0041}{c}$$

(相关系数 $r = 0.9917$)

式中, q 为平衡时有机相 M5640 上的 Cu 浓度, g/L, c 为平衡时水相中 Cu 浓度, g/L.

从图 2 中可以看出,无机环境下(去离子水配制的 Cu 溶液),2% M5640 的萃取性能要优于在含有 DOM 的城市污泥沥浸液环境下,其饱和 Cu 浓度分别为 1.22 g/L 和 1.15 g/L,与拟合后的萃取等温线方程式相符合.

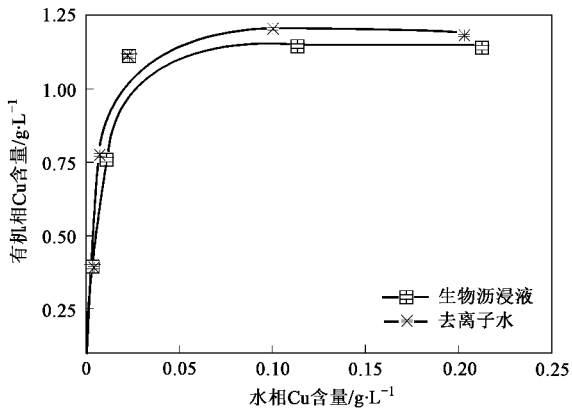


图2 2% M5640 萃取剂在污泥生物沥浸液和去离子水的萃取等温线
Fig.2 Extract isotherm curve of 2% M5640 in the sewage sludge bioleachate and the deionized water

从有机相理论饱和 Cu 浓度来看,二者并无很显著的差异.在实际萃取操作过程中,在水相和油相界面之间,出现乳化现象,影响分相速度,导致相分离困难.这可能是由于浸出液中有有机碳或者固体悬浮物的影响,据报道,当有机碳(腐殖酸钠盐)含量达到 5 mg/L 以上时,就会产生大量的污物^[23].

2.2.2 污泥沥浸液 pH 对萃取效率的影响

由图 3 可知, Cu 和 Fe 的萃取率随着沥浸液 pH 值的增大而增大.当沥浸液 pH 值在 1.5 ~ 2.0 范围内, Cu 的萃取率较高同时 Cu-Fe 的分离系数也较大,当 pH 值增大到 2.5 以后, Cu 的萃取率变化不大,而 Fe 的萃取率上升明显,达到 10% 以上,实验中还发现,此时污泥沥浸液会出现浑浊现象,这可能是由于 Fe^{3+} 的水解反应产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮状物,从而使分相困难,不利于萃取进行^[24].考虑到城市污泥实际生物沥浸过程中,当 pH 下降到 2.0 以下时, Cu 的溶出率已经没有了明显的上升趋势,因此,沥浸液的 pH 值控制在 2.0 左右最佳.

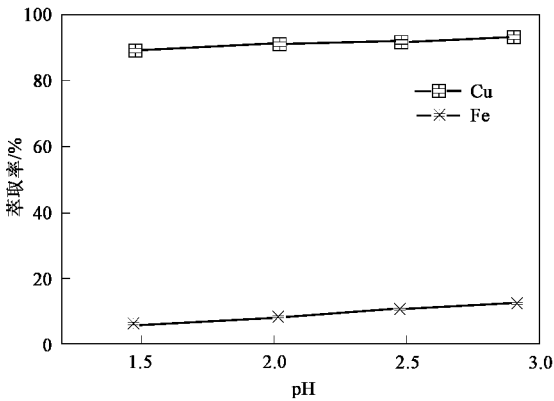


图3 城市污泥生物沥浸液 pH 值对萃取效率的影响
Fig.3 Effect of pH of the sewage sludge bioleachate on extraction efficiency

2.2.3 萃取剂浓度对萃取效率的影响

由图 4 可见,萃取剂体积分数由 1% 增大到 2% 时,Cu 的萃取率迅速从 83.39% 上升到 95.41%,变化幅度较大,此后提高萃取剂体积分数,Cu 的萃取率变化不大,对 Cu 萃取率的影响不是很显著,这可能是由于 1% M5640 Cu 萃取剂的理论饱和 Cu 容量较低,在相比 O/A 为 1/4 的实验条件下,有机相不能完全萃取沥浸液中的 Cu,当萃取剂浓度提高到 2% 或更高浓度时,有机相的饱和 Cu 容量已经超过了沥浸液中的 Cu 含量,故 Cu 萃取率会出现先迅速上升后略有上升的现象.

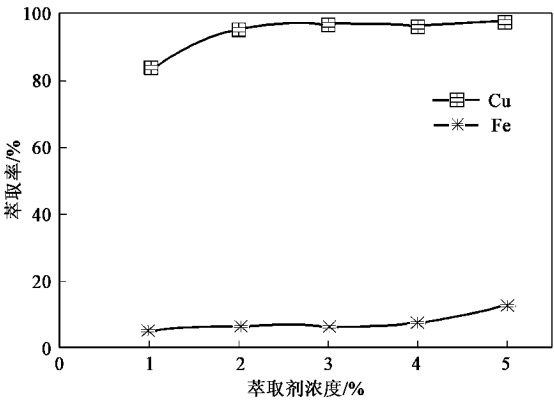


图4 萃取剂 M5640 浓度对城市污泥生物沥浸液中 Cu 萃取效率的影响
Fig.4 Effect of extractant M5640 concentration on extraction efficiency in the sewage sludge bioleachate

结果表明,随着萃取剂体积分数的增大,Cu 萃取率较高且呈上升趋势,而 Fe 的共萃率较低,二者分离效果较好.综合考虑萃取剂的用量、成本及分离效率,选择萃取剂浓度为 2% 较适宜.

2.2.4 相比对萃取分离 Cu 与 Fe 的影响

由图 5 可以看出,相比(O/A)越大,Cu、Fe 的萃取率也越大.Cu 萃取率从 O/A = 1/4 时的 89.73% 上升到 O/A = 1/3 时的 93.89%,但此后改变相比,对 Cu 的萃取率影响不大,这与前面萃取浓度与萃取率的关系相符,可能是由于在此萃取条件下,有机相的饱和 Cu 含量已经超过了沥浸液中的 Cu 含量,考虑到相比增大时,Fe 的共萃也增多,Cu、Fe 的分离效果反而较差,因此,选择相比 O/A = 1/3.

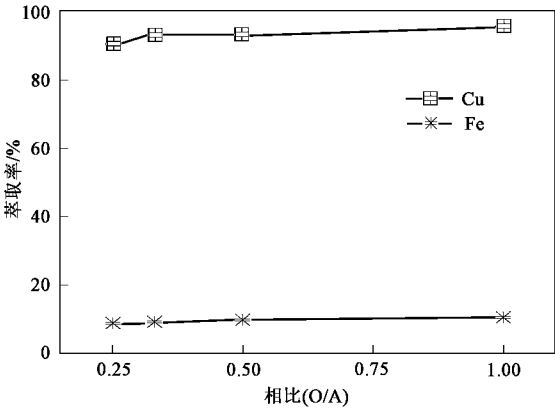


图5 萃取相比(O/A)对城市污泥生物沥浸液中 Cu、Fe 分离的影响
Fig.5 Effect of phase ratio (O/A) on Cu/Fe separation in the sewage sludge bioleachate

2.2.5 反萃取中相比对 Cu 反萃效果的影响

结果表明,随着 O/A 的增大,Cu 反萃取率呈下降趋势,Cu 的反萃取效果就越差,与前面有些研究者报道的结论一致^[25].这可能是由于 O/A 相比越大,水相硫酸的体积越小,从有机相中反萃取 Cu 离子就越困难.当反萃取相比 O/A = 2/1 时,Cu 反萃取率也能达到 83%,这只是一级反萃取,如果采用多级反萃取,效果将会更好,综合考虑硫酸用量和 Cu 反萃取率,反萃取相比 O/A 在 2/1 为宜.

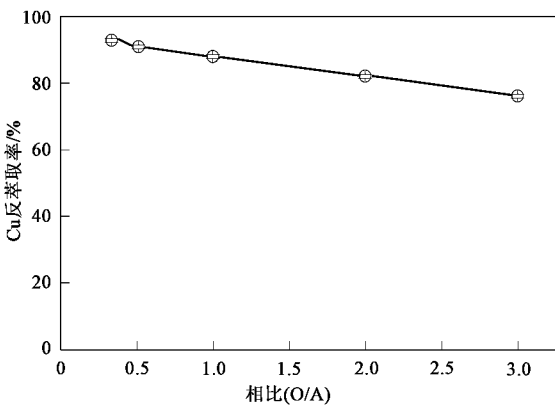


图6 反萃取相比(O/A)对有机相中 Cu 反萃取效果的影响
Fig.6 Effect of phase ratio (O/A) on the stripping efficiency of Cu²⁺

2.2.6 反萃剂酸度对反萃率的影响

由于湿法冶金中,硫酸介质中 Cu 的电积生产工艺已经很成熟,所以选择硫酸溶液作为反萃取剂.实验表明,有机相中的 Cu 较容易被硫酸反萃取,随着反萃剂 H₂SO₄ 浓度的增加,Cu 反萃率也逐渐增加.当硫酸浓度在 1.5 mol/L 时,Cu 的反萃取率已达 80% 以上,此后,硫酸浓度的增加,Cu 反萃取率的变化不显著,故反萃取剂硫酸的浓度为 1.5 mol/L.

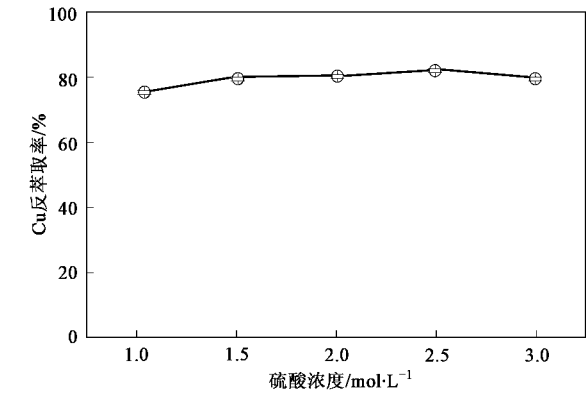


图 7 反萃剂硫酸浓度对有机相中 Cu 反萃取效果的影响

Fig.7 Effect of the concentration of stripping solvent (H₂SO₄) on the stripping efficiency of Cu²⁺

在最佳萃取-反萃取 Cu 的工艺条件下进行 Cu 富集试验,采用多级反萃取,即可获得浓度为 2.5 g/L 左右的富集 Cu 溶液,较之原先的沥浸液中 Cu 浓度(0.19 g/L)提高了 13 倍之多.

值得指出的是,萃取后 pH 低于 2.0 时仍有较多硫杆菌的酸性贫 Cu 萃余液可返回到污泥生物沥浸单元中循环使用,以浸提下一批次污泥中重金属;而反萃取后的有机相或油相则又可作为下一批次的生物沥浸液中 Cu 的萃取剂,电积后的电解液可循环到反萃取阶段作为反萃取剂,因此整个工艺无废水产生,完全实现闭路循环,不会产生二次污染的风险.

2.3 电积回收 Cu 的效果

将富集 Cu 溶液作为电解液,阳、阴极分为石墨和 Cu 板,在槽电压为 2.1 V,反应温度为 55℃ 的条件下进行电积回收 Cu 试验.从表 2 可以看出,电解反应开始时,Cu²⁺ 的浓度迅速下降,在 2h 时,Cu 的回收率就已达到 36.73%,但随着时间的延长,电解液中 Cu²⁺ 的浓度下降速度变慢,Cu 的回收率上升缓慢,在 6 h 时达到 91.59%.这与法拉第电解定律相符合,即物质的去除量与电解时间成正比.

电积结束后,阴极上附着一层亮红色的金属 Cu 粉.电积 6 h 后,可获得 1.10 g 高纯度的 Cu,并且电

流效率达到 77.34%,电耗为 2 290 kW·h/t,依试验结果计算,具有一定的经济效益,并且与从氧化 Cu 矿回收 Cu 所需的直流电耗 1 800 ~ 1 900 kW·h/t^[25],相差不大,这说明通过电沉积法回收反萃取液中的 Cu 是可行的.

表 2 电积法回收反萃液中金属 Cu 的动态变化

项目	时间/h			
	0	2	4	6
电解液 Cu 浓度/mg·L ⁻¹	2 405	1 585	857.5	256
电解液体积/L	0.500	0.480	0.435	0.395
Cu 回收率/%	0	36.73	68.98	91.59

3 结论

(1)利用复合嗜酸性硫杆菌对含 Cu 的城市污泥进行生物沥浸处理 72 h 后,污泥体系的 pH 值下降到 2.0 左右,同时污泥中 Cu 的溶出率也达到 90% 以上,沥浸液中 Cu 浓度为 0.19 g/L,具有进一步回收利用的价值,此后,随着 pH 值的下降,Cu 的溶出率并无显著的上升趋势.

(2)采用萃取剂 M5640-磺化煤油体系萃取分离污泥沥浸液中 Cu 时,在沥浸液 pH 值为 2.0、萃取相比 O/A 为 1/3、萃取剂浓度为 2% 的条件下,可以有效分离 Cu 和 Fe,Cu 萃取效率可达 95% 以上.后续采用硫酸为反萃剂可将有机相中 Cu 反萃取到水相中,在反萃取时相比 O/A 为 2/1 及硫酸浓度为 1.5 mol/L 的条件下,反萃效果最好.

(3)以石墨为阳极、Cu 板为阴极,在槽电压为 2.1 V,极距为 2.5 cm,电解温度为 55℃ 条件下,对富 Cu 的反萃取液电积 6 h,即可回收高达 91% 的高纯度 Cu.因此,生物沥浸溶出-溶剂萃取-电积法对处理含 Cu 较高的城市污泥有潜在的应用价值,既可使污泥无害化又可从污泥中回收有价金属,值得深入探索.

参考文献:

[1] Brown M J, Lester J W. Metal removal in activated sludge: The role of bacterial extracellular polymer [J]. Water Res, 1979, 13: 817-837.

[2] 郑翔翔,崔春红,周立祥,等.江苏省城市污水处理厂污泥重金属含量与形态研究[J].农业环境科学学报,2007,26(5):1982-1987.

[3] 周立祥,王艮梅.污水污泥中重金属的细菌淋滤效果研究[J].环境科学学报,2001,21(4):504-506.

[4] 周立祥,方迪,周顺桂,等.利用嗜酸性硫杆菌去除制革污泥中铬的研究[J].环境科学,2004,25(1):62-66.

[5] 郑冠宇,王世梅,周立祥.污泥生物沥浸处理对病原物的杀灭效果影响[J].环境科学,2007,28(7):1539-1542.

[6] 王电站,周立祥,何锋.生物淋滤法提高制革污泥脱水性能的研究[J].中国环境科学,2006,26(1):67-71.

[7] 廖岳华,周立祥,刘秀海,等.制革污泥生物沥浸液中铬回收的方法与效果研究[J].环境工程学报,2007,1(10):104-107.

[8] 吕文东,郝志峰,王继民.湿法炼铜中的萃取剂[J].广东有色金属学报,2004,14(2):114-118.

[9] Swanson R R. Compositions containing phenolic oximesand certain alpha-hydroxy aliphatic 6oximes [P]. US Pat: 3592775, 1971-07-31.

[10] Mackay K D, Sierakoski. Solvent extraction [P]. EP: 0085522, 1983-10.

[11] 李继璧.国内铜湿法冶金工艺应用现状[J].湿法冶金,2007,26(1):13-16

[12] 刘大星.湿法炼铜的发展与前景[J].有色金属再生与利用,2005,(5):34-36.

[13] 周立祥,周顺桂,王世梅,等.制革污泥中铬的生物脱除及其对污泥的调理作用[J].环境科学学报,2004,24(6):1014-1020.

[14] Zhou S G, Zhou L X, Wang S M, *et al*. Removal of Cr from tannery sludge by bioleaching method [J]. J Environ Sci, 2006, 18(5):885-890.

[15] 周顺桂,周立祥,方迪,等.黄铁矿与硫粉配合提高污泥重金属的淋滤效果[J].中国环境科学,2004,24(1):110-114.

[16] 陈淑萍,赖绣华,郭其章.M5640 和 Tn 从酸浸液中萃取铜试验研究[J].矿冶工程,2007,27(1):61-63.

[17] 吴芳,吕军.铜萃取剂 M5640 从硫酸镍溶液中分离 Cu 的应用研究[J].五邑大学学报,2004,18(1):25-27,40.

[18] Alguacil F J, Cobo A, Alonso M. Copper separation from nitrate/nitric acid media using Acorga M5640 extractant Part 1: solvent extraction study [J]. Chem Eng J, 2002, 85:259-263.

[19] 朱福良,张峰,樊丁,等.铜电解精炼工艺[J].兰州理工大学学报,2007,33(2):9-12.

[20] 董云会,林建新.硫脲的吸附行为及其对铜电沉积的影响[J].合肥工业大学学报(自然科学版),1999,22(1):98-102.

[21] 李超,周立祥,王世梅.复合硫杆菌生物浸出污泥中重金属的效果及与 pH 和 ORP 的关系[J].环境科学学报,2008,28(6):1155-1160.

[22] 胡渊明,马春来.降低铜电解直流电耗的生产实践[J].有色矿冶,2006,22(4):61-63.

[23] 肖立.铜萃取过程产生污物的原因分析[J].湿法冶金,1998,(4):29-33.

[24] 侯新刚,哈敏,薛彩红.溶剂萃取法铜铁分离的研究[J].甘肃科技,2008,24(4):37-39.

[25] 彭滨.从电镀污泥中回收铜和镍[J].广东化工,2005,(12):59-60.

[26] 谢福标.氧化铜矿搅拌浸出-萃取-电积的生产实践[J].矿冶,2001,10(2):45-49.