

# 铜氨废水的硫化沉淀浮选及 ORP控制处理技术研究

黄万抚<sup>1\*</sup>, 李睿涵<sup>2</sup>, 黄李金鸿<sup>2</sup>, 胡昌顺<sup>2</sup>, 李柳<sup>2</sup>

(1.江西理工大学研究生院,江西赣州341000;  
2.江西理工大学建筑与测绘工程学院,江西赣州341000)

**摘要:**铜氨溶液在使用过程中常伴有铜氨废水产生,如果不加以处理将会严重污染环境。以氧化还原电位(ORP)控制硫化沉淀和利用沉淀浮选对铜渣进行回收的组合工艺对铜氨废水进行实验研究。结果表明,在pH为11时,ORP与硫化钠加药量、水中残余铜浓度具有高度相关性,利用ORP最大突变点和 $ORP < -500$  mV皆可控制硫化钠加药量,残余总铜质量浓度 $< 0.5$  mg/L;对沉淀物进行浮选,在pH为5~11、异戊基黄药质量浓度为100 mg/L或丁铵黑药质量浓度为160 mg/L、浮选时间为5 min时,均可实现99%以上的铜回收率。回收产品可作为铜精矿销售,实现铜氨废水的资源化利用。

**关键词:**ORP;硫化沉淀;沉淀浮选;铜氨废水

中图分类号:X753

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)12-0107-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.12.022

## Study on sulfide sedimentation flotation of copper ammonia wastewater and ORP control treatment technology

HUANG Wan-fu<sup>1\*</sup>, LI Rui-han<sup>2</sup>, HUANG Li-jin-hong<sup>2</sup>, HU Chang-shun<sup>2</sup>, LI Liu<sup>2</sup>

(1. Graduate School, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;  
2. School of Architectural and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** Experimental study is performed upon copper-ammonia wastewater by using a combined technology that ORP (redox potential) is used to control the sulfide precipitation and precipitation flotation is utilized to recover copper slag. Experimental results show that ORP has a high correlation with the addition amount of sodium sulfide and the residual copper content in water when pH equals to 11. Both the maximum reversal point of ORP and a value of ORP less than  $-500$  mV can be utilized to control the dosage of sodium sulfide, and the residual total copper concentration is less than  $0.5$  mg·L<sup>-1</sup>. As the precipitate is floated, the recovery rate of copper can achieve 99% when pH = 5-11, the concentration of isoamyl yellow is 100 mg·L<sup>-1</sup> or that of butyl ammonium black medicine is 160 mg·L<sup>-1</sup>, and flotation time is 5 min. The recovered products can be sold as copper concentrate to realize the reutilization of copper ammonia wastewater.

**Key words:** ORP; sulfide precipitation; precipitation flotation; copper-ammonia wastewater

氨是一种重要的氮源,但氨过量使用易造成水体富营养化<sup>[1]</sup>。与此同时,由于氨含有孤对电子,易与其他重金属离子形成络合重金属如 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Pb}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ <sup>[2]</sup>。而铜是与人类生产生活密切相关的有色金属,大规模地运用于电气、机械制造、建筑业、国防工业当中。铜的电阻率仅次于银,使其在电气电子工业中应用最广、用量最大,用于各种电缆电线及印刷线路板的制造当中。铜在废水当中一般以铜离子的形式存在,但当废水中含有大量的氨时,会与其发生络合反应生成铜氨络合离子<sup>[3]</sup>。这种离子在水环境中存在稳定,常规中和沉淀法无法有效去除,会给环境带来严重危害。因此研究铜氨络合离子的去除具有重要的现实意义。

硫化沉淀法由于硫化铜溶度积低、易在废水中

沉淀,从而将铜氨废水中的铜去除。但硫化沉淀法形成的CuS颗粒小,有形成胶性溶液的倾向<sup>[4]</sup>。且硫化物本身是一种污染物,同时也没有硫化物在线监测仪器,水中铜本身是波动的,这在一定程度上会影响硫化物的添加量,造成一定程度上的二次污染。另外,氧化还原电位(ORP)反映水中氧化还原能力,在反应终点时,水中铜开始消失,硫离子开始富集,此时氧化还原物质比例发生剧烈变化,故提出利用ORP控制硫化钠加药量。而沉淀浮选法往往应用到选矿行业中,在水处理中沉淀浮选法应用还比较少<sup>[5]</sup>。沉淀浮选法可使重金属沉淀物与液体分离速度加快,且所需面积小,还可选择性回收废水中有用资源,实现资源的重复利用<sup>[6]</sup>。笔者基于ORP控制硫化沉淀,再通过浮选法对硫化沉淀物进行回

收稿日期:2020-02-02;修回日期:2020-10-19

基金项目:国家自然科学基金项目(41662004)

作者简介:黄万抚(1962-),男,博士后,教授,博士生导师,主要从事膜分离、矿物加工和废水处理技术研究,通讯联系人,sim2008@sina.com。

收,并对废水的沉淀特性进行研究<sup>[7]</sup>。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验材料和仪器

实验材料和仪器分别如表 1、表 2 所示。

表 1 实验所用部分药品

试剂	化学式	纯度	生产厂家
硫酸铜	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	AR	西陇化工股份有限公司
氨水	NH <sub>3</sub>	AR	西陇科学股份有限公司
硫化钠	Na <sub>2</sub> S·9H <sub>2</sub> O	AR	天津市大茂化学试剂厂
盐酸	HCl	GR	西陇化工股份有限公司
氢氧化钠	NaOH	AR	西陇科学股份有限公司
2 号油	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> OH	LP	
异戊基黄药	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCSSNa	LP	
丁铵黑药	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> PSSNH <sub>4</sub>	LP	
铜标液			环境保护部标准样品研究所

表 2 实验所用主要仪器

仪器	型号	生产厂家
纯水系统	实验型	成都唐氏康宁科技发展有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DGG-9240B	上海森信实验仪器有限公司
超声波清洗机	TUC-300	东莞市洁康超声波有限公司
pH 计	PHS-3G	上海仪电科学仪器有限公司
六联搅拌机	HJ-6A	常州朗越仪器制造有限公司
电子天平	AR1140	上海奥豪斯国际贸易有限公司
单槽浮选机	XFD 型	南昌海峰矿机设备有限公司
原子吸收分光光度计	TAS990	北京普析通用仪器有限责任公司

### 1.2 实验方法

铜氨废水配置:称取 0.79 g 硫酸铜溶于水中,再添加 17 mL 氨水(氨氮质量浓度为 176 mg/mL),加水至 1 L,加盐酸调节 pH 至 9,此时溶液呈深蓝色。铜氨溶液中铜质量浓度为 200 mg/L、NH<sub>3</sub>-N 质量浓度为 3 000 mg/L。其他浓度的铜氨废水采用类似方法进行配制,只需改变铜或氨氮质量浓度。

ORP 控制硫化沉淀:称取硫酸铜 0.4 g,添加氨水 17 mL,加水至 1 L,配置出含铜 100 mg/L、NH<sub>3</sub>-N 3 000 mg/L 铜氨废水溶液,再分别用 HCl 或氢氧化钠调节 pH 至 11,然后慢慢添加质量浓度为 7.56 g/L 的 Na<sub>2</sub>S 溶液,待其稳定后分别测定此时溶液的 ORP 和总铜质量浓度。

沉淀浮选:所采用的铜氨废水皆为铜质量浓度为 200 mg/L、NH<sub>3</sub>-N 质量浓度为 3 000 mg/L。取 0.1 L 铜氨废水经 ORP 控制硫化沉淀后,用氢氧化钠或盐酸调节 pH,然后导入浮选槽进行浮选试验,分别加入捕收剂和起泡剂 2 号油半滴,进行浮选。

### 1.3 检测方法和计算方法

实验所用检测方法如表 3 所示。

表 3 实验所用检测方法

序号	检测项目	检测方法
1	总铜	原子吸收分光光度法
2	pH	pH 计

计算方法:

$$\text{总铜去除率} = [(C_0 - C_1)/C_0] \times 100\%$$

式中: C<sub>0</sub> 为原废水中总铜质量浓度, mg/L; C<sub>1</sub> 为沉淀后水中残余铜质量浓度, mg/L。

$$\text{铜回收率} = [(H_0 - H_1)/H_0] \times 100\%$$

式中: H<sub>0</sub> 为原废水总铜质量浓度, mg/L; H<sub>1</sub> 为浮选后水中铜质量浓度, mg/L。

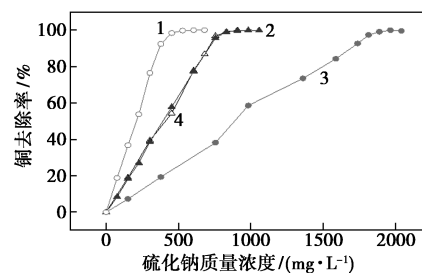
### 1.4 电镀废水排放标准

电镀废水排放标准执行 GB 21900—2008 标准,总铜 ≤ 0.5 mg/L。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 ORP 值与铜氨废水中铜去除率的关系

铜氨溶液中铜去除率随 Na<sub>2</sub>S 质量浓度的变化情况如图 1 所示。从图 1 中可以看出,对于含铜质量浓度为 100 mg/L 的铜氨溶液,当硫化钠的质量浓度为 529.2 mg/L(铜与硫离子当量为 1.4)时,铜的去除率达到了 99.9%;而对于含铜质量浓度为 200 mg/L、氨氮 3 000 mg/L 和铜质量浓度为 200 mg/L、氨氮质量浓度为 500 mg/L 的铜氨溶液,当 Na<sub>2</sub>S 质量浓度为 982.8 mg/L 时,其去除率达到了 99.9%。铜质量浓度为 500 mg/L 所需硫化钠的质量浓度为 2 041.2 mg/L。



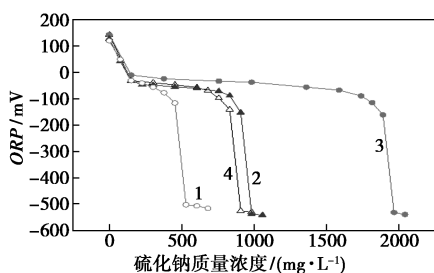
- 1—铜质量浓度为 100 mg/L、氨氮质量浓度为 3 000 mg/L;
- 2—铜质量浓度为 200 mg/L、氨氮质量浓度为 5 000 mg/L;
- 3—铜质量浓度为 500 mg/L、氨氮质量浓度为 3 000 mg/L;
- 4—铜质量浓度为 200 mg/L、氨氮质量浓度为 3 000 mg/L

图 1 硫化钠质量浓度与铜去除率关系

通过铜质量浓度为 200 mg/L、氨氮质量浓度为 3 000 mg/L 与铜质量浓度为 200 mg/L、氨氮质量浓度为 5 000 mg/L 的去除率对比发现,利用硫化沉淀

法基本不受氨氮质量浓度的影响,硫化钠的质量浓度只与总铜质量浓度有关。但硫离子与铜摩尔比为1:1时,不能完全去除水中的铜,总铜质量浓度为200 mg/L、 $\text{Na}_2\text{S}$ 质量浓度为756 mg/L(此时铜与硫化物摩尔比为1)时,残余铜质量浓度为6.568 mg/L;总铜质量浓度为500 mg/L、硫化钠质量浓度为1 890 mg/L时,残余铜质量浓度为4.586 mg/L,这是由于铜与 $\text{S}^{2-}$ 在废水中形成 $\text{CuS}$ 并不是简单的以1:1形式存在。

不同质量浓度的铜氨废水时, $\text{Na}_2\text{S}$ 的质量浓度与ORP值的关系如图2所示。从图2中可以看出,在不加硫化钠时,铜氨废水的ORP在100~150 mV,随着硫化钠的投加,水中ORP开始发生变化,主要表现可分4个阶段:第1阶段,在刚刚投加硫化钠溶液时,水中氧化还原能力发生急剧变化,从氧化性到还原性的转变,即ORP从100 mV变成了负值;第2阶段,随着 $\text{Na}_2\text{S}$ 继续添加,ORP继续缓慢下降;第3阶段,硫化钠投加到一定量时,水中ORP开始迅速降低,从-100 mV降到了-500 mV,这是由于水中铜基本沉淀完全,硫等离子开始富集;第4阶段,随着总铜质量浓度趋近于0,硫离子集聚到一定量时,ORP又开始缓慢的降低,水体呈现出还原能力,ORP达到了-500 mV。结合图2和图3可知,在铜去除率达到99%以上时,ORP都处在突变点且ORP都处于-500 mV。表明ORP与铜去除率有一定关联。



- 1—铜质量浓度为100 mg/L、氨氮质量浓度为3 000 mg/L;  
2—铜质量浓度为200 mg/L、氨氮质量浓度为5 000 mg/L;  
3—铜质量浓度为500 mg/L、氨氮质量浓度为3 000 mg/L;  
4—铜质量浓度为200 mg/L、氨氮质量浓度为3 000 mg/L

图2 硫化钠质量浓度与ORP变化关系

对于铜和氨氮质量浓度不同的铜氨废水,其初始ORP范围为120~140 mV,随着硫化钠投加,ORP开始随之改变。以含铜质量浓度为200 mg/L、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度为3 000 mg/L的铜氨废水时 $\text{Na}_2\text{S}$ 质量浓度与ORP的变化为例,初始时ORP为142,随着加入硫化钠质量浓度为151.2 mg/L,ORP开始

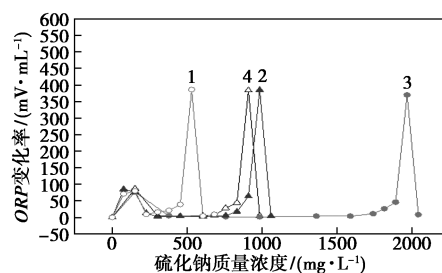
从氧化态向还原态转变;继续投加 $\text{Na}_2\text{S}$ ,ORP开始缓慢降低,但是下降幅度不大,直到加药量要达到12 mL时,水体环境的ORP急剧降低至-526 mV,此后投加硫化钠仍然慢慢降低,但水中ORP下降缓慢。对比含有质量浓度铜为500 mg/L、氨氮质量浓度为3 000 mg/L和铜质量浓度为200 mg/L、氨氮质量浓度为5 000 mg/L发现,即便 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度不同,但是他们的ORP随硫化钠加入量的变化趋势是一致的,不同的是 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度为5 000 mg/L的ORP在硫化钠加入到一定量时,ORP比 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度为3 000 mg/L要高,这与水中氨氮质量浓度更高有关。

## 2.2 ORP控制硫化沉淀的方法

硫化沉淀法在铜氨废水去除铜的过程中,ORP与铜去除率有一定相关性,为了确定ORP可控制硫化钠的加药量,需要一种参数来控制废水中铜的去除率。现根据ORP变化曲线及反应原理提出2种控制方法。

### 2.2.1 利用ORP突变点控制铜的去除

根据硫化沉淀法除铜过程中ORP变化曲线的4个阶段:第1阶段ORP迅速下降,水体从氧化态向还原态发生转变;第2阶段ORP缓慢下降,水体还原能力慢慢提高;第3阶段水体ORP急剧下降且下降幅度比第1阶段更剧烈,水体还原能力迅速提高;第4阶段为二次缓慢下降,水体整体呈现还原能力。其变化率与 $\text{Na}_2\text{S}$ 质量浓度的关系如图3所示。



- 1—铜质量浓度为100 mg/L、氨氮质量浓度为3 000 mg/L;  
2—铜质量浓度为200 mg/L、氨氮质量浓度为5 000 mg/L;  
3—铜质量浓度为500 mg/L、氨氮质量浓度为3 000 mg/L;  
4—铜质量浓度为200 mg/L、氨氮质量浓度为3 000 mg/L

图3 硫化钠质量浓度与ORP变化率关系

由图3可知,在该反应中有2个突变点:第1突变点在硫化钠刚刚加入时,由于硫离子的加入水体环境开始从氧化态向还原态转变;另一突变点可确定水中残余总铜质量浓度,该点可视为反应终点,即体系中铜全部转变为 $\text{CuS}$ 沉淀。在第2突变点,对应铜去除率均达到99%以上,残余总铜质量浓度皆

小于 0.5 mg/L,且波动范围都大于 300 mV/mL。理论条件下,第 2 突变点所对应的硫化钠加药量呈线性关系,2 个突变点对应的铜质量浓度如表 4 所示,可见,利用突变点控制硫化钠的加药量是可行。

表 4 突变点对应铜质量浓度

初始铜质量浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	突变点铜 质量浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	铜去 除率	硫化钠 质量浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )
100	0.256	0.9970	529.2
200(氨氮质量浓度为 3000 mg/L)	0.368	0.9980	907.2
200(氨氮质量浓度为 3000 mg/L)	0.026	0.9990	982.8
500	0.345	0.9999	1965.6

### 2.2.2 利用 ORP 值控制铜去除

除了利用突变点外,如图 3 所示,硫化钠质量浓度与 ORP 变化相关,经过第 3 阶段 ORP 迅速降低后,第 4 阶段 ORP 缓慢下降,其下降速率只与 Na<sub>2</sub>S 质量浓度有关。即可通过寻找合适的 ORP 终点来控制硫化钠的质量浓度。铜去除率与 ORP 对应关系如表 5 所示。由表 5 可知,当初始铜质量浓度为 100~500 mg/L,对应 ORP 为 119~142 mV,浮动范围为 23 mV;随着 Na<sub>2</sub>S 的添加,铜去除率达到 50% 时,其 ORP 为 -38~-56 mV,波动值为 -18 mV;当铜去除率达到 90% 时,其 ORP 为 -70~-91 mV;当铜去除率达到 99% 时,ORP 为 -531~-538 mV,波动为 7 mV。由此可知,尽管初始时铜质量浓度与氨氮质量浓度各不相同,但其整体 ORP 相接近,当添加硫化钠时,其 ORP 下跌明显,对应 ORP 变化的第 1 个阶段,平均为 178 mV;当铜去除率从 90% 提高到 99% 时,ORP 下降幅度很大,平均下降幅度为 454 mV,所处第 3 阶段即为反应的终点。综上所述,通过控制 ORP 小于 -500 mV 可以保证铜去除率达到 99%。这与丁治元等<sup>[8]</sup>利用硫化钠处理含砷

表 5 铜去除率所对应 ORP

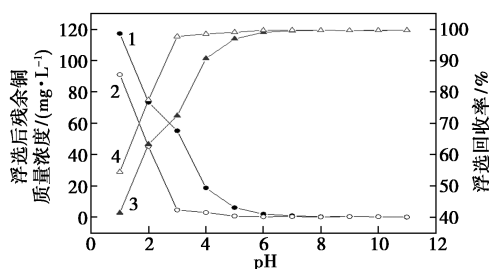
初始铜质量浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	初始 ORP/ mV	铜去除率	铜去除率	铜去除
		50% ORP 对应值/ mV	90% ORP 对应值/ mV	99% ORP 对应值/ mV
100	119	-41	-72	-538
200(氨氮质量浓度为 5000 mg/L)	142	-48	-91	-531
200(氨氮质量浓度为 5000 mg/L)	127	-56	-70	-538
500	142	-38	-90	-532

废水,将 ORP 控制在 50~70 mV 之间可以控制砷铜沉淀在 99% 以上结果是一致的。

### 2.3 沉淀浮选硫化铜

#### 2.3.1 浮选 pH 的影响

取 100 mL 含铜质量浓度 200 mg/L 的铜氨废水经过 Na<sub>2</sub>S 充分沉淀后倒入浮选槽,分别用异戊基黄药 100 mg/L 和丁铵黑药 160 mg/L 作为捕收剂,调节 pH,半滴 2 号油作起泡剂,浮选 5 min,考察 pH 对浮选回收率的影响,结果如图 4 所示。



1—异戊基黄药浮选后废水中铜质量浓度;  
2—黑药浮选后废水中铜质量浓度;3—异戊基黄药浮选铜回收率;4—黑药浮选铜回收率

图 4 浮选效果与 pH 的关系

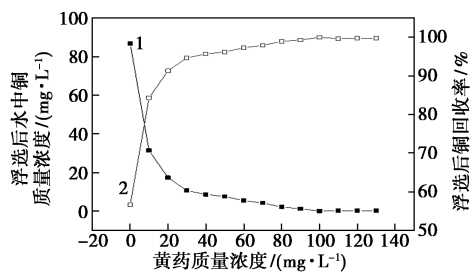
从图 4 中可以看出,捕收剂为异戊基黄药时,铜的沉淀产物在 pH 1~5 范围内浮选,其浮选回收率与 pH 呈正相关,在浮选 pH 为 1 时,铜回收率仅 41.4%;当 pH 为 5 时其回收率增加至 96.9%;在 pH 5~7 时其回收率仍在慢慢升高,回收率从 96.9% 升至 99.5%;当浮选 pH 为 7~11 时,铜的回收率变化不大,在 99.8% 附近波动。而丁铵黑药在 pH 为 1 时其浮选回收率比异戊基黄药作捕收剂时高,为 54.5%,且在 pH 为 3 时,其浮选后铜回收率可以达到 97.7%,随着 pH 增加其回收率基本保持稳定,都在 99.6% 以上。根据异戊基黄药的理化性质,异戊基黄药在强酸环境中会分解成醇和 CS<sub>2</sub>,导致在 pH 低时,异戊基黄药的浮选效率比丁铵黑药低,而丁铵黑药比异戊基黄药更稳定,这就造成了在 pH 为 3 时其浮选效率远远高于异戊基黄药<sup>[9]</sup>。

综合比较可知,异戊基黄药和丁铵黑药对铜的硫化产物具有优秀的捕收效果,但他们的捕收规律不一致。异戊基黄药在强酸条件下会分解失效,要在靠近中性的水环境中才有良好的捕收效果,而丁铵黑药对水环境的酸碱度要求更小,在 pH 为 3 时,其捕收铜的硫化沉淀可以达到 97.7%,有更强的 pH 适应性。

#### 2.3.2 捕收剂质量浓度的影响

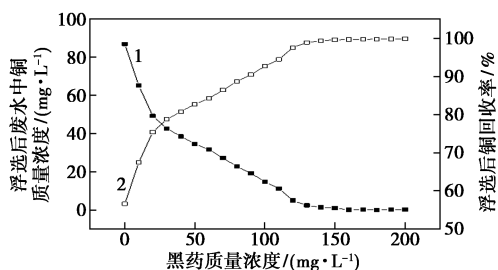
取 100 mL 含铜质量浓度为 200 mg/L 的铜氨废

水经  $\text{Na}_2\text{S}$  充分沉淀后倒入浮选槽,分别用异戊基黄药和丁铵黑药作捕收剂,调节 pH 至 11,半滴 2 号油作为起泡剂,浮选 5 min,不同质量浓度捕收剂与铜回收率的关系分别如图 5 和图 6 所示。



1—浮选后水中铜质量浓度;2—浮选后铜回收率

图 5 异戊基黄药质量浓度对铜硫化产物浮选效果的影响



1—浮选后水中铜质量浓度;2—浮选后铜回收率

图 6 丁铵黑药质量浓度对铜硫化产物浮选效果的影响

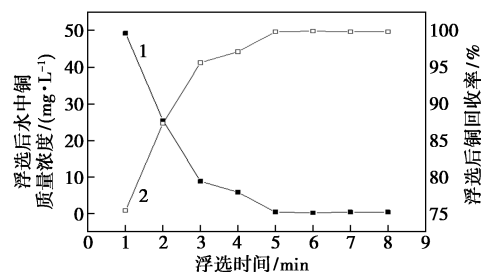
由图 5、图 6 中可以看出,异戊基黄药和丁铵黑药对铜的硫化产物浮选的回收率皆是先随着捕收剂质量浓度的增加而增大,但是到了一定量时回收率基本保持一致。铜沉淀物在异戊基黄药质量浓度为 100 mg/L 浮选后,其废水浮选后的铜质量浓度为 0.042 mg/L,回收率高达 99.9%;而丁铵黑药捕收效果比异戊基黄药更差,丁铵黑药质量浓度达到 160 mg/L 时,其废水中的铜质量浓度才可以小于 0.5 mg/L。

添加捕收剂改善铜硫化产物表面的疏水性,加入捕收剂的量过少,会使硫化产物不能完全与起泡剂结合成浮体,随着捕收剂质量浓度的增加,硫化产物对捕收剂吸附完全,其已经完全产生疏水性,这时铜回收率达到最大,达到饱和。继续添加捕收剂,其回收率不会进一步升高反而会浪费药剂增加成本且造成环境污染。综合比较发现,异戊基黄药和丁铵黑药的捕收能力基本一致,但是丁铵黑药要比异戊基黄药的捕收效率差。

### 2.3.3 浮选时间对浮选回收率的影响

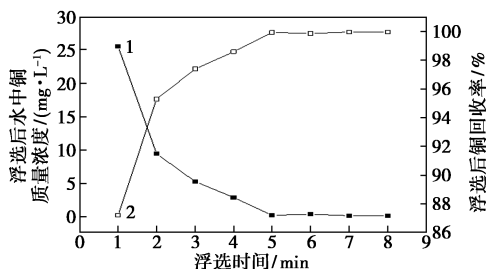
取 100 mL 含铜质量浓度为 200 mg/L 的铜氨废

水经过  $\text{Na}_2\text{S}$  充分沉淀后倒入浮选槽,分别用异戊基黄药 100 mg/L 和丁铵黑药 160 mg/L 作为捕收剂,调节 pH 至 11,半滴 2 号油作为起泡剂,2 种捕收剂浮选时间对铜回收率的影响分别如图 7、图 8 所示。



1—浮选后水中铜质量浓度;2—浮选后铜回收率

图 7 异戊基黄药浮选时间对铜硫化产物浮选效果的影响



1—浮选后水中铜质量浓度;2—浮选后铜回收率

图 8 丁铵黑药浮选时间对铜硫化产物浮选效果影响

由图 7、图 8 中可以看出,浮选刚开始时,铜的硫化产物相对较多,其与 2 号油产生的气泡碰撞的概率更大,铜回收率随着时间的增加明显变大,而随着硫化产物不断浮选出来,相对于水中沉淀不断减少使其回收率缓缓变慢。浮选时间过短会造成浮选不完全,延长浮选时间,回收率也不会继续增加反而会增加浮渣的含水率。综上所述,浮选 5 min 时,铜回收率达到最大值。

## 3 结论

(1) 采用硫化沉淀浮选法处理铜氨废水,其处理后废水总铜质量浓度  $< 0.5$  mg/L,达到电镀废水 GB 21900—2008 排放标准。

(2) 基于 ORP(氧化还原电位)控制硫化沉淀对铜氨废水铜去除表明:在 pH 为 11 时 ORP 与硫化钠质量浓度、水中残余铜质量浓度具有高度相关性,利用 ORP 最大突变点和  $ORP < -500$  mV 皆可控制硫化钠质量浓度,去除率  $> 99\%$ ,残余总铜质量浓度  $< 0.5$  mg/L。

(下转第 115 页)

## 参考文献

- [1] Fox M A, Dulay M T. Heterogeneous photocatalysis [J]. Chem Rev, 1993, 93(1): 341-357.
- [2] Li L, Yan J, Wang T, et al. Sub-10 nm rutile titanium dioxide nanoparticles for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production [J]. Nat Commun, 2015, 6: 5881-5891.
- [3] Minabe T, Tryk D A, Sawunyama P, et al.  $\text{TiO}_2$ -mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds [J]. J Photoch Photobio A, 2000, 137(1): 53-62.
- [4] Herrmann H J. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants [J]. Catal Today, 1999, 53(1): 115-129.
- [5] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  surfaces: Principles, mechanisms, and selected results [J]. Chem Rev, 1995, 95(3): 735-758.
- [6] Liu S, Yu J, Jaroniec M. Tunable photocatalytic selectivity of hollow  $\text{TiO}_2$  microspheres composed of anatase polyhedra with exposed {001} facets [J]. J Am Chem Soc, 2010, 132: 11914-11916.
- [7] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films [J]. Nature, 1991, 353: 737-740.
- [8] Habisreutinger S N, Schmidt-Mende L, Stolarczyk J K. Photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  on  $\text{TiO}_2$  and other semiconductors [J]. Angew Chem Int Ed, 2013, 52(29): 7372-7408.
- [9] Ma Y, Wang X, Jia Y, et al. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations [J]. Chem Rev, 2014, 114: 9987-10043.
- [10] Liu M, Qiu X, Miyauchi M, et al. Energy-level matching of Fe(III) ions grafted at surface and doped in bulk for efficient visible-light photocatalysts [J]. J Am Chem Soc, 2013, 135: 10064-10072.
- [11] Borgarello E, Kiwi J, Graetzel M, et al. Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles [J]. J Am Chem Soc, 1982, 104: 2996-3002.
- [12] Chen X, Burda C. The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped  $\text{TiO}_2$  nanomaterials [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130: 5018-5019.
- [13] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293: 269-271.
- [14] Sakthivel S, Kisch H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide [J]. Angew Chem Int Ed, 2003, 42: 4908-4911.
- [15] Xiao Y F, Liu S. Research progress on photocatalytic activity of silica-modified titanic oxide [J]. Inorg Chem Industry, 2007, 39(9): 5-9.
- [16] Vinodgopal K, Bedja I, Kamat P V. Nanostructured semiconductor films for photocatalysis. photoelectrochemical behavior of  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  composite systems and its role in photocatalytic degradation of a textile azo dye [J]. Chem Mater, 1996, 8: 2180-2187.
- [17] Xu Anwu, Gao Y, Liu H Q. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticle [J]. J Catal, 2002, 207(2): 151-157.
- [18] Song K Y, Park M K, Kwon Y T, et al. Preparation of transparent particulate  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  and  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  films and their photocatalytic properties [J]. Chem Mater, 2001, 13: 2349-2355.
- [19] Wang C, Shao C, Zhang X, et al.  $\text{SnO}_2$  Nanostructures- $\text{TiO}_2$  nanofibers heterostructures; controlled fabrication and high photocatalytic properties [J]. Inorg Chem, 2009, 48: 7261-7268.
- [20] Jiao Y C, Zhu M F, Chen F, et al. La-doped titania nanocrystals with superior photocatalytic activity prepared by hydrothermal method [J]. Chin J Catal, 2013, 34(3): 585-592.
- [21] 康巧梅, 洪臣熙.  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  的制备及其光催化性能 [J]. 化工环保, 2015, 35(4): 432-437.
- [22] Yuan W J, Zhou Y M. Reasons for aggregation of nanoparticles and solutions [J]. Mater Rev, 2003, 22(3): 59-61. ■

(上接第 111 页)

(3) 利用捕收剂浮选分离铜的沉淀产物, 结果发现, 异戊基黄药和丁铵黑药都可浮选硫化沉淀物, 浮渣铜品位为 47.5%。在强酸条件下, 丁铵黑药捕收性能比异戊基黄药捕收性能更好, 在弱酸和碱性条件下, 异戊基黄药的捕收性能更好。在 pH 5~11 条件下, 异戊基黄药质量浓度为 100 mg/L、丁铵黑药质量浓度为 160 mg/L、浮选时间为 5 min 时, 均可以实现对铜回收率达到 99% 以上。

## 参考文献

- [1] Kassotaki Elissavet, Buttiglieri Gianluigi, Ferrando-Climent, et al. Enhanced sulfamethoxazole degradation through ammonia oxidizing bacteria co-metabolism and fate of transformation products [J]. Water Res, 2016, 94: 111-119.
- [2] Kravtsov V I, Astakhova R K, Tsventarnyi E G, et al. Electroreduction of ammonia and hydroxyammonia complexes of divalent metals; Effect of the ligand concentration and the EDL structure [J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2002, 38(2): 157-164.
- [3] Havelcová Martina, Mizera Jiří, Sykorová Ivana, et al. Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(1): 559-564.
- [4] 刘文伟. 浅探印制线路板生产中含 Cu 废水的处理技术 [J]. 海峡科学, 2010, (6): 83-84.
- [5] 黄万抚, 王淑君. 硫化沉淀法处理矿山酸性废水研究 [J]. 环境工程学报, 2004, 5(8): 60-62.
- [6] 黄万抚, 王淑君. 硫化沉淀浮选法处理矿山酸性废水及回收有用金属的研究 [J]. 金属矿山, 2004, (S): 534-537.
- [7] 邵宇航. PCB 废水破络预处理控制及对 AAS-BAF 工艺处理效能的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [8] 丁治元, 周兴芳.  $\text{Na}_2\text{S}$  法处理含砷废酸的生产实践 [J]. 硫酸工业, 2000, (4): 41-44.
- [9] 胡为柏. 浮选 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986. ■