

黄药的净化特性研究

徐 劲, 孙水裕, 白书立, 张 萍

(广东工业大学 环境科学与工程学院, 广东 广州 510090)

摘要: 为了查清浮选废水中残余黄原酸盐的净化特性, 通过充气氧化和添加氧化剂(双氧水、次氯酸钠)进行氧化试验, 用粉末活性炭进行吸附试验, 用紫外分光光度法测定黄原酸盐的质量浓度, 研究了黄原酸盐的氧化分解特性以及粉末活性炭对黄原酸盐的吸附特性. 结果表明: 双氧水、次氯酸钠对黄药的氧化效果较好, 粉末活性炭用量越大, 残余黄原酸盐的质量浓度越小.

关键词: 黄药; 净化; 紫外光谱; 氧化

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1007-7162(2005)04-0006-04

黄原酸盐又名黄药, 是铅、锌、铜、镍、钴等有色金属硫化矿及硫铁矿浮选生产中广泛使用的最为有效的捕收剂, 它有一定的毒性, 嗅觉值为 0.005 mg/L , 即使浮选废水中残存极少量的黄药, 也会使周围空气有异味. 另外, 在浮选废水的回用中, 黄药在水中的赋存状态将影响到矿物的选别指标. 因此, 含残留黄药的浮选废水治理是矿山开发中的重要环节, 而摸清黄药的降解特性是浮选废水治理的关键一步, 可以为黄药废水的回用及净化提供科学依据. 本文利用紫外分光光度计来研究黄药的降解谱图, 测定黄药的质量浓度, 探索黄药的氧化及吸附特性, 找出黄药的 COD_Cr 值、质量浓度和氧化剂、活性炭用量的变化规律.

1 试验材料和方法

1.1 试验仪器

pHS-3 型 pH 计; 磁力搅拌器; 光电分析天平; TU-1901 紫外分光光度计; 快速 COD 测定仪.

1.2 试验药剂及试样

丁基黄药的分子结构式^[1]为 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSK}$. 用质量分数为 95% 的丁基黄药 (BuX) 经 CCl_4 提纯后供试验研究用, 其它试剂均为分析纯.

1.3 试验方法

1) 取 80 mL 质量浓度为 125 mg/L 的丁基黄药溶液置于 100 mL 烧杯中;

2) 用氢氧化钠和硫酸调溶液初始 pH 值;

3) 分别加入一定量的氧化剂或一定量的粉末活性炭;

4) 用磁力搅拌器搅拌 5 min, 静置 30 min 后取上清液进行分析;

5) 用紫外分光光度计测定溶液中黄药的紫外谱图, 质量浓度测定为标准曲线法; 用 pH 计测定反应后溶液 pH 值; 用快速 COD 测定仪测定溶液 COD_Cr 值.

收稿日期: 2004-08-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(50274034)

作者简介: 徐劲(1974), 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制技术.

2 试验结果及讨论

2.1 丁基黄药的紫外扫描谱图及标准工作曲线

丁基黄药 (25 mg/L) 的扫描谱图如图 1 所示. 丁基黄药有二个吸收峰, 分别为 301 nm 和 226 nm, 其吸光度之比为 2 1, 选最大吸收峰 301 nm 作为测定丁基黄药质量浓度的特征吸收波长. 配制不同质量浓度的丁基黄药溶液, 测其吸光度, 作质量浓度与吸光度的工作标准曲线见图 2. 当溶液质量浓度较高 (> 25 mg/L) 时, 工作曲线弯曲, 须将溶液稀释一定倍数后测定.

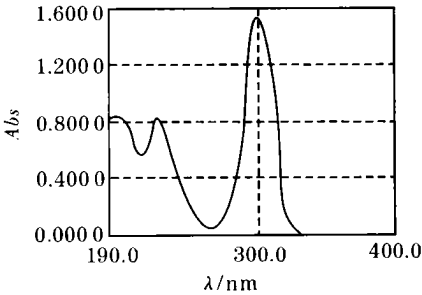


图1 丁基黄药的紫外吸收谱图

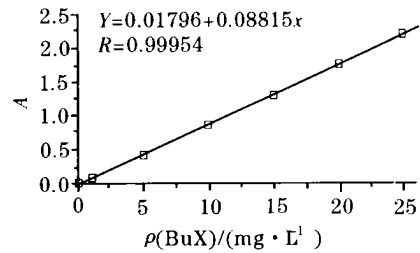


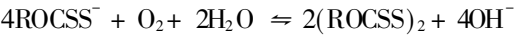
图2 丁基黄药的标准曲线

2.2 充气氧化试验

2.2.1 自然 pH 值条件下的充气氧化试验

在自然 pH 值下用初始质量浓度为 125 mg/L 的丁基黄药进行充气(空气)氧化试验, 充气量为 30 m³/h, 获得不同充气时间后丁基黄药溶液的残余质量浓度及 COD_{Cr} 值, 结果见图 3.

从图 3 可看出, 充气时间增加, 黄药质量浓度逐渐下降, 当充气 20 min 时, 黄药质量浓度下降了 36%, 可见充入空气氧化黄药能起到较好的效果. 在充气过程中, COD_{Cr} 基本不变, 这说明生成的氧化产物对溶液 COD_{Cr} 值也有贡献. 黄药充气可能发生的反应^[1]如下:



单体离子氧化成二聚体分子, 生成的双黄药仍然是 COD 物质. 另外从测得的紫外谱图看, 谱图上除了 301 nm 和 226 nm 的特征吸收峰外, 没有其它特征吸收峰, 即生成的氧化产物并未产生明显的吸收, 因此充气氧化后, 黄药质量浓度下降, 而溶液 COD_{Cr} 值不变.

2.2.2 高 pH 值下的充气氧化试验

实际浮选过程中, 浮选 pH 值常为碱性或强碱性, 加入质量浓度为 0.6 g/L 的氧化钙进行充气氧化试验, 丁基黄药质量浓度为 125 mg/L, 试验结果见图 4.

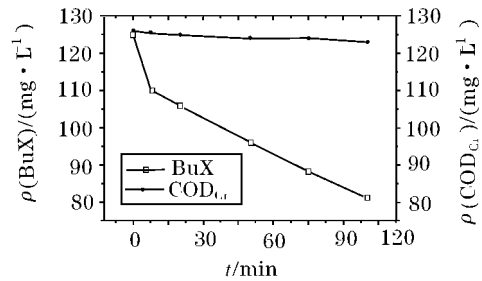


图3 自然 pH 下充气氧化时间对 BuX 质量浓度的影响

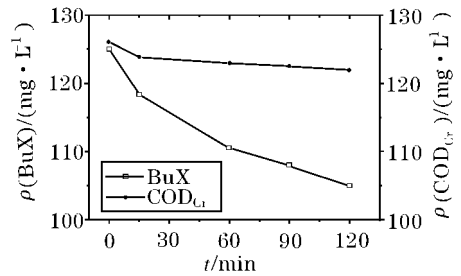


图4 碱性条件下充气时间对氧化的影响

从图 4 中可看出,在高 pH 值下,充气时间增加,黄药的残余质量浓度逐渐下降,当充气达 120 min 时,黄药质量浓度下降了 23%,可见在高 pH 值下充入空气氧化黄药也能起到较好的效果,但在充气过程中,COD_G值基本不变.对比图 3 和图 4 可知,黄药在碱性介质中的氧化效果较中性条件下差,表明黄药在碱性介质中更稳定.

2.3 双氧水氧化丁基黄药实验

2.3.1 pH 值对双氧水氧化 基黄药的影响

双氧水是一种强氧化剂, pH 值对双氧水的氧化能力影响很大,在酸性介质中氧化能力较强, pH 值升高,其氧化能力下降^[2]. 黄原酸是一种弱酸(pKa 在 2~ 3),在强酸性(pH< 3)介质中发生如下的分解反应^[1]: $\text{ROCSSH} \rightleftharpoons \text{CS}_2 + \text{ROH}$,难以考查双氧水在强酸性介质中对丁基黄药的氧化性能,故选定 pH 7 进行双氧水的用量实验.

2.3.2 双氧水用量实验

在 pH 7 条件下加入不同量的双氧水氧化丁基黄药以确定双氧水的最佳用量,实验结果见图 5.从图 5 可看出,当双氧水质量浓度在 0~ 22.5 mg/L 时,用量增加,残余黄药的质量浓度和溶液 COD_{Cr}值均下降,两者存在一致对应性.当双氧水增加到 22.5 mg/L 后,进一步增加双氧水质量浓度,虽然黄药的质量浓度呈下降趋势,但溶液 COD_G值成直线上升趋势,这表明双氧水氧化效果较好.当双氧水质量浓度增大后,对 COD_G的去除效果应该更好.由于双氧水既有氧化性也有还原性,当双氧水过量后,干扰 COD_G的测定,故造成 COD_G值直线上升.

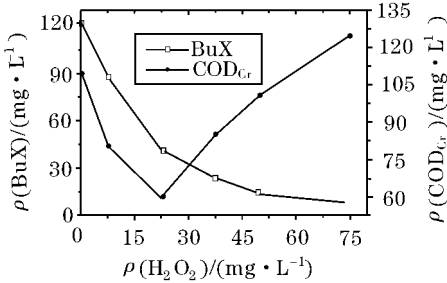
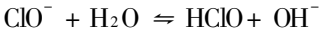


图 5 双氧水用量对氧化效果的影响

2.4 次氯酸钠氧化丁基黄药实验

2.4.1 pH 值对次氯酸钠氧化 基黄药的影响

NaClO 的氧化性主要是 ClO^- 在水溶液中水解产生次氯酸:



次氯酸有很强的氧化性, pH 值对次氯酸的产生有很大影响,酸性越强,氧化能力越强,但在强酸性介质中,生成的次氯酸分解也快^[3],因此酸性不能太大.由于调节 pH 值须加入大量的酸,实际处理成本过高,因此本实验选定在 pH 7 条件下考查次氯酸钠用量对氧化效果的影响.

2.4.2 次氯酸钠用量实验

在 pH 7 条件下加入不同量的次氯酸钠分别氧化黄药以确定次氯酸钠的最佳用量,实验结果见图 6.从图 6 可看出,随着次氯酸钠用量的增大,丁基黄药质量浓度和溶液 COD_G下降很快;当次氯酸钠用量增加到 625 mg/L 后,丁基黄药质量浓度下降很少,再增大次氯酸钠用量的作用不大,而溶液 COD_G反而迅速上升,这与双氧水氧化黄药的特征很相似,是由于过量的次氯酸钠对 COD_G的测定造成的干扰所至.因此次氯酸钠的最佳用量在 600 mg/L 左右.

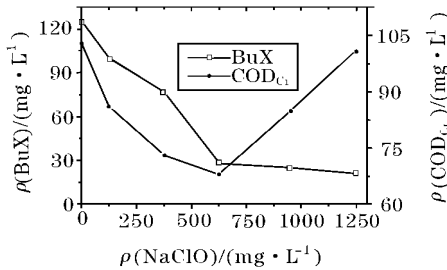


图 6 次氯酸钠用量对氧化效果的影响

2.5 粉末活性炭吸附丁基黄药实验

2.5.1 pH 值对粉末活性炭吸附 基黄药的影响

在不同的 pH 值下,用粉末活性炭吸附丁基黄药以确定吸附的最佳 pH 值,粉末活性炭的用量为 125 mg/L,实验结果见图 7.从图 7 可看出,随着 pH 值增大,黄药的质量浓度与 COD_{Cr} 值略有上升.这可以用活性炭的 ζ 电位^[4]来解释:大部分活性炭的 ζ 电位对 pH 值有一定的依存性;在中性及碱性溶液中,活性炭的 ζ 电位为负值,当 pH 值升高时,ζ 电位的绝对值越大;黄药在中性及碱性溶液中离解为阴离子^[1],同电荷相斥.因此随着 pH 值升高,活性炭的吸附量会有所下降;降低 pH 值,活性炭吸附性能会增强,但调节 pH 值要消耗大量的酸,故选择适宜的 pH 7.

2.5.2 活性炭用量实验

在 pH 7 条件下加入不同量的粉末活性炭分别吸附黄药以确定粉末活性炭的最佳用量.实验结果见图 8.从图 8 可看出,随着粉末活性炭用量的增大,溶液黄药及 COD_{Cr} 呈直线下降趋势.只要活性炭用量足够,可以完全去除黄药,当活性炭用量为 375 mg/L 时,黄药质量浓度及 COD_{Cr} 值均低于 10 mg/L.这表明用粉末活性炭处理黄药废水更为简单易行.

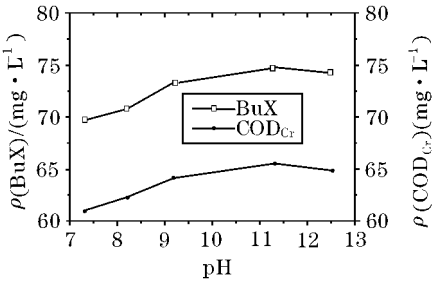


图 7 pH 值对吸附的影响

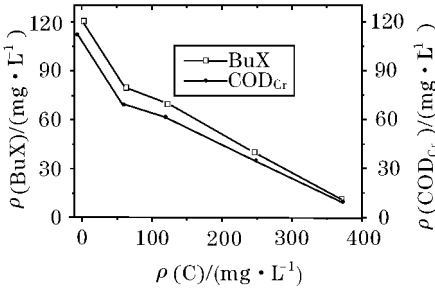


图 8 活性炭用量的影响

3 结论

- 1) 在中性及碱性条件下充气氧化黄药有一定作用,充气时间达 100 min 时,黄药的去除率均高于 20%,可考虑在加氧化剂的同时通入一定量的空气,对黄药的氧化分解有促进作用.
- 2) pH 值为 7 左右时,双氧水和次氯酸钠仍然具有很强的氧化能力,用来氧化选矿废水中的残余黄药能获得很好的处理效果.
- 3) 双氧水用量为 150 mg/L 时,黄药的去除率达到 88%;次氯酸钠双用量为 625 mg/L 时,黄药的去除率达到 76%.次氯酸钠的氧化效果不如双氧水,且用量为双氧水的 4 倍左右.在氧化过程中,溶液 COD_{Cr} 值随氧化剂用量的加大出现一个极小值后又持续上升,这是由于氧化剂过量后对 COD_{Cr} 值测定的干扰所致.
- 4) 在中性及碱性介质中,粉末活性炭用量越大,丁基黄药的质量浓度和 COD_{Cr} 越低.当粉末活性炭的用量为 375 mg/L 时,黄药的去除率达到 92%.

参考文献:

[1] 朱玉霜,朱建光. 浮选药剂的化学原理[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1996. 12-18.
[2] 雷乐成,汪大 . 水处理高级氧化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2001. 220-223.
[3] 程建中,何永亮,赵明,等. 次氯酸钠催化氧化法处理十二碳硫醇恶臭污水[J]. 城市环境与城市生态,2001, 14 (2): 32-33.
[4] 立本英机,安部郁夫. 活性炭的应用技术[M]. 南京:东南大学出版社,2002. 19-21.

(下转第 17 页)

[5] 陈运中. 甘薯脯加工[J]. 食品工业, 1994, (1): 17-18.

[6] 天津轻工业学院, 无锡轻工业学院合编. 食品工艺学(上册) [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1995.

Study on Preserved Sweet Potatoes with Ginger Flavor

WU Ya-hong, YAN Yun-hua, SA Wei

(Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Abstract: Preserved sweet potatoes with ginger flavor are made of fresh ginger and sweet potatoes as main materials. Researches are carried out on technological process of coloring, hardening and flavoring. The products have unique flavor and are rich in nutrition. The best recipe is as follows: 0.3% sodium bisulfite, 0.5% alum, 9% fresh ginger, 0.03% citric acid and an amount of sugar.

Key words: sweet potato; fresh ginger; preserved sweet potatoes

(上接第 9 页)

Study on Purification Characteristics of Butyl Xanthate

XU Jin, SUN Shu-yu, BAI Shu-li, ZHANG Ping

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology,
Guangzhou 510090, China)

Abstract: In order to understand the purification characteristics of butyl xanthate, this paper investigates the oxidation, decomposition and adsorption of butyl xanthate. In oxidation tests, air is puffed and oxidants (H_2O_2 and $NaClO$) are added. In addition power activated carbon is used as an absorbant. The concentrations are measured by using UV spectrum method. The results indicate that H_2O_2 and $NaClO$ effectively oxidate butyl xanthate and the more the amount of power activated carbon the less the concentration of butyl xanthate.

Key words: xanthate; purification; UV-spectrum; oxidation