

Separation and Purification of Zinc(II) and Nickel(II) Ions from Ammonia-Containing Waste Water

YanJun Wang¹, Mengya Pan¹, Zerui Zhang², Jiaquan Wang², Qianfeng Zhang^{1*}

¹Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Ma'anshan Anhui

²School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei Anhui

Email: *zhangqf@ahut.edu.cn

Received: Apr. 23rd, 2019; accepted: May 8th, 2019; published: May 15th, 2019

Abstract

The catalytic components containing multi-metal ions in the industrial ammonification process, usually involved in the combination of zinc and nickel metals/ions. After completion of catalytic reaction, a large amount of zinc(II) ion along with small scale nickel(II) ion is left in the alkaline solution, which must be treated and further recovered. The presented ammonia-containing waste solution was supplied by a local company that produces the diquat chemical intermediate. Zinc powder and nickel(II) dichloride were employed as catalysts in the coupling reaction, of which the zinc(II)- and nickel(II)-ammonia complexes consequently formed. Specially, the high concentration nickel (II) ions would cause great harm to the water environment and ecosystem. Generally, the cost of separation of zinc(II) and nickel(II) ions is relatively high. For these reasons, a practical purification method with good separation effect, low cost and suitable for industrial application is reported for the separation of zinc(II) and nickel(II) ions in the ammonia-containing waste water.

Keywords

Ammonia-Containing Solution, Zinc(II) Ion, Nickel(II) Ion, Separation, Purification

含氨废水中锌离子和镍离子的分离与纯化

王艳君¹, 潘梦雅¹, 张择瑞², 汪家权², 张千峰^{1*}

¹安徽工业大学, 分子工程与应用化学研究所, 安徽 马鞍山

²合肥工业大学, 机械工程学院, 安徽 合肥

Email: *zhangqf@ahut.edu.cn

收稿日期: 2019年4月23日; 录用日期: 2019年5月8日; 发布日期: 2019年5月15日

*通讯作者。

文章引用: 王艳君, 潘梦雅, 张择瑞, 汪家权, 张千峰. 含氨废水中锌离子和镍离子的分离与纯化[J]. 化学工程与技术, 2019, 9(3): 194-197. DOI: 10.12677/hjct.2019.93028

摘要

在工业氨化处理过程需要多金属离子组分的催化组分中, 通常涉及到金属锌与镍的复合使用, 在催化后的碱性溶液中会含有大量的锌、镍离子, 需要进行处理和回收。本文中含氨溶液主要来源于本地某公司生产敌草快中间体时所产生的, 其中在偶联阶段, 使用锌粉、氯化镍等催化剂, 而产生了大量的含锌与镍离子的氨水废液。它们对水环境和生态的危害很大, 且分离成本很高; 因此, 针对氨化废水中的镍与锌离子分离, 提出了一种简便可行、分离效果好、成本低、适合工业化应用的纯化方法。

关键词

含氨溶液, 锌离子, 镍离子, 分离, 纯化

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

敌草快属吡啶类化合物, 是全球仅次于草甘膦和百草枯的第三大灭生性除草剂, 但毒性比百草枯低、除草效果比草甘膦好, 它主要用于阔叶杂草居多地块, 除草效果好且彻底, 而且因其成本小、起效快、污染低, 近些年得到了广泛应用[1]。敌草快的生产工艺主要是用 2-氯吡啶在催化剂作用下偶联生成 2'2'-联吡啶, 2'2'-联吡啶再与二溴乙烷反应而制得, 其中合成 2'2'-联吡啶的生产过程是制备敌草快中心体的关键步骤[2] [3]。在偶联过程中, 使用的催化剂主要是锌粉、氯化镍等, 而催化剂只能使用一次, 且不可重复利用, 为此, 生产过程中会产生大量的多相催化剂组分, 催化剂组分主要含有 Zn^{2+} 与 Ni^{2+} , 离子组分大量分散在含氨的水溶液中[4]。其中镍离子的附加值很高, 但其易对水及生态环境造成金属离子中毒与污染。一方面, 含镍离子的废水排放到环境中, 造成水环境等污染, 对水体中动植物的生长造成严重影响; 另一方面, 镍可以在土壤中富集, 当其超过一定含量, 将使得植物生长缓慢, 并造成重金属中毒等问题。而某公司采用锌镍金属催化生产敌草快中间体, 且生产量达上千吨, 其催化剂用量极大, 因此, 对含氨溶液中锌与镍离子的分离与纯化显得尤为重要, 但是一般工业化分离成本非常高, 因此, 我们必须采用处理成本较低且环保性较好的方法来分离锌与镍离子, 以此降低其对环境及人体造成的危害。该方法首先加热催化废液, 用冷水吸收挥发出来的氨气, 并将所得溶液过滤, 用水洗涤得到的白色沉淀 $Zn(OH)_2$, 然后在滤液中加入 NH_4HCO_3 固体得到 $ZnCO_3$ 沉淀, 最后在滤液中加入 $H_2C_2O_4$ 并搅拌得到 NiC_2O_4 , 最终实现了含氨溶液中锌、镍离子的有效分离。

2. 试验部分

2.1. 主要原料与仪器

原料: 草酸、碳酸氢铵固体(均为工业级产品)。

仪器: pH 计(PHS-25 型实验室 pH 计); 电子天平(新光 Shinko AB323C); 集热式加热器(DF-II 集热式磁力加热搅拌器)。

2.2. 原液物理与化学性质

原液物理性质: 催化废液为黄色透明液体, 有明显的刺激性氨味; 溶液的密度约为: 1.14 克/立方厘米

米(25℃); 用 pH 计(PHS-25 型实验室 pH 计)测定废液的 pH ≈ 11.05。

原液化学性质: 利用定性分析方法, 在大量的 NH_4^+ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中测定, 原液含有 SO_4^{2-} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cl^- 等阴阳离子。通过原子吸收方法可得 Ni^{2+} 的含量为 1.22 g/L, Zn^{2+} 的含量为 132.87 g/L, 利用离子色谱测得 SO_4^{2-} 的含量为 135.4 g/L, Cl^- 含量为 4.36 g/L。

结合对原液的物理及化学性质分析, 可以推断原液主要化合物组分包含: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4Cl 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$ 以及大量游离态的氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。

2.3. 原液中锌与镍离子分离试验

试验步骤:

1) 各取 100 mL 原液分别置于 5 个 250 mL 三角烧瓶中, 使用集热式加热方式加热各原液沸腾 30 分钟, 并用冷水吸收因加热而逸出的氨气。

2) 将步骤 1) 所得溶液过滤, 并用水充分洗涤所得白色沉淀 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 五组实验的平均耗水量为 30 mL, 将其干燥并称重, 计算 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的平均质量及平均产率。

3) 向步骤 2) 所得各滤液中分别加入 2.1 g 的碳酸氢铵(NH_4HCO_3) 固体并搅拌, 直至溶液中生成的沉淀质量无明显变化, 将沉淀 ZnCO_3 用水充分洗涤, 五组实验的平均耗水量为 100 mL, 将其干燥并称重, 计算 ZnCO_3 的平均质量及平均产率。

4) 向步骤 3) 所得各滤液中分别加入 0.43 g 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 固体并搅拌 10~15 分钟, 直至溶液中生成的沉淀质量无明显变化, 将其过滤并用水充分洗涤生成的浅绿色沉淀 NiC_2O_4 , 将得到的 NiC_2O_4 干燥并称重, 计算 NiC_2O_4 的平均质量及平均产率。

3. 原液中锌与镍离子分离试验数据分析

以 100 mL 原液得到五组实验数据如表 1。

Table 1. The mass and rate of recovery zinc(II) and nickel(II) ions

表 1. 锌(II)、镍(II)离子的回收质量及回收率

| 组别 | $\text{Zn}(\text{OH})_2$ | | ZnCO_3 | | NiC_2O_4 | |
|-----|--------------------------|--------|-----------------|--------|--------------------------|--------|
| | 质量(g) | 回收率(%) | 质量(g) | 回收率(%) | 质量(g) | 回收率(%) |
| 1# | 9.128 | 8.01 | 4.802 | 4.21 | 0.520 | 0.46 |
| 2# | 9.302 | 8.16 | 4.798 | 4.21 | 0.531 | 0.47 |
| 3# | 9.256 | 8.12 | 4.792 | 4.20 | 0.524 | 0.46 |
| 4# | 9.358 | 8.21 | 4.805 | 4.21 | 0.518 | 0.45 |
| 5# | 9.235 | 8.10 | 4.813 | 4.22 | 0.529 | 0.46 |
| 平均值 | 9.255 | 8.12 | 4.802 | 4.21 | 0.524 | 0.46 |

由得到的五组实验数据可计算得出:

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的平均质量为 9.255 克, 平均产率为 8.12%; ZnCO_3 的平均质量为 4.802 克, 平均产率为 4.21%; NiC_2O_4 的平均质量为 0.524 克, 平均产率为 0.46%。

4. 分离纯化的成本分析

由实际生产可知, 投入的成本主要有工业用水、 NH_4HCO_3 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、能耗、劳工成本, 产出产品主要有 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 ZnCO_3 、 NiC_2O_4 。按照工业处理 1 吨原液计算, 投入的成本主要有工业用水、 NH_4HCO_3 、

Table 2. The summary of investment and producing costs (calculation based upon one ton waste water)**表 2.** 投入成本分析汇总(按平均 1 吨原液计算)

| 消耗品 | 消耗量(吨) | 单价(元/吨) | 合计(元) |
|--|--------------------------|---------------|-------|
| 工业用水 | 2.19 | 2.48 | 5.5 |
| NH ₄ HCO ₃ | 18.42 × 10 ⁻³ | 23,200 | 428 |
| H ₂ C ₂ O ₄ | 3.78 × 10 ⁻³ | 27,600 | 105 |
| 能耗 | / | / | 400 |
| 劳工成本 | 2 人/天 | 100 元/天 | 200 |
| 总计 | | 1138.5 | |

Table 3. The profitability summary of recovery products (calculation based upon one ton waste water)**表 3.** 产出产品总收益分析汇总(按平均 1 吨原液计算)

| 产品 | 收回总量(吨) | 单价(元/吨) | 合计(元) |
|---------------------------------|--------------------------|-------------|-------|
| Zn(OH) ₂ | 81.17 × 10 ⁻³ | 13,500 | 1096 |
| ZnCO ₃ | 42.12 × 10 ⁻³ | 66,000 | 2780 |
| NiC ₂ O ₄ | 4.63 × 10 ⁻³ | 250,000 | 1158 |
| 回收氨水 | 1.27 | 1000 | 1270 |
| 总计 | | 6304 | |

H₂C₂O₄、能耗、劳工成本, 总计 1138.5 元; 而产出的产品主要有 Zn(OH)₂、ZnCO₃、NiC₂O₄, 加上回收的氨水, 收益共计有 6304 元。详细可见表 2 投入成本分析汇总和表 3 产出产品总收益分析汇总。通过对分离纯化的成本分析对比可知, 该方案具有可观的经济效益, 另外, 最终的分离和进一步纯化的 Zn(OH)₂、ZnCO₃、NiC₂O₄ 三种金属化合物产品中, 相互之间没有明显的混杂, 而且其纯度经重结晶后均可达到 98% 以上, 并且该方案已经运用到了实际生产过程中, 其优势已经得到验证并在进一步地放大。

原液中大部分的金属离子和其他离子均可得到有效的处理和回收再利用, 最后排放的少量废水中镍离子的含量小于 20 ppm (经丁二酮肟检测, 均低于其检测限范围内), 锌离子的含量小于 30 ppm (经铬黑 T 检测, 均低于其检测限范围内), 均可达到国家环保的排放要求。

因此, 该方法解决了含氨废水中锌与镍离子的分离问题, 其工艺方法简便可行、分离效果好、成本低, 适合工业化应用, 具有一定的推广价值。

基金项目

校企产学研联合科技攻关项目。

参考文献

- [1] 安亚杰. 被推上“风口浪尖”的敌草快[J]. 营销界(农资与市场), 2017(23): 28-36.
- [2] 张一宾, 钱虹. 从百草枯的禁限到含吡啶基除草剂的开发[J]. 精细与专用化学品, 2016, 24(1): 11-16.
- [3] 刘善和, 葛九敢, 等. 一种合成敌草快的方法[P]. 中国 CN 103030639 A, 2013-04-10.
- [4] 刘善和, 张千峰, 赵强, 等. 氨化催化废液中锌离子和镍离子的分离与纯化方法[P]. 中国 CN 103880061 A, 2014-06-25.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2161-8844，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：hjcet@hanspub.org