

$$Q(S_0 - S)/xv = 7.146 \times 10^{-3}S - 2.209 \quad (8)$$

计算其相关系数 $r = 0.986$, 查表得临界相关系数(在置信度 99%, 自由度为 3 下) $\bar{r} = 0.959^{[4]}$, 显然 $r > \bar{r}$, 所以, 式(8)的关系显著, 即式(8)成立。

对式(8)令 $Q(S_0 - S)/xv = 0$ 时, $S = S_n = 309.1 \text{ mgCOD/L}$ 。由于在本试验中, 所用的进水浓度为 1525.5—3511.7 mgCOD/L, 平均进水浓度为 2332.1 mgCOD/L。因此, 最大的 COD 去除率为:

$$E_{\max} = \frac{2332.1 - 309.1}{2332.1} \times 100\% \\ = 86.8\%$$

所以, 从 S_n 和 $E_{\max}$ 的数据可以看到, 酒糟废液经过厌氧发酵后, 其中的可生物降解的有机物大部分(80—90%)被去除了, 但是其好氧可生物降解物质的量仍较多, 而不可生物降解物质的量不多, 使得可望达到的 COD 去除率可达 86.8%。因此, 可以断言, 酒糟废液厌氧发酵后消化液采用好氧活性污泥法处理是可行的。

四、小 结

1. 通过测定废水中不可生物降解物质的量(S_n), 进而计算废水最大的基质去除率, 由

此可以判断废水采用生物处理的可行性及生物降解程度。

2. 废水中不可生物降解物质量可通过生物处理动力学模型的方法求得。

3. 通过试验测定及计算得到: (1) 棉浆造纸黑液当进水 COD 浓度为 10—13(gCOD/L) 时, 其中含有的不可生物(厌氧)降解物质的量为 $S_n = 4.147 \text{ (gCOD/L)}$, 由此, 其最大的 COD 去除率平均可达 63.3%; (2) 酒糟废液经厌氧发酵后的消化液当进水浓度为 1525.5—3511.7(mgCOD/L) 时, 其中含有的不可生物(好氧)降解物质的量为 $S_n = 309.1 \text{ (mgCOD/L)}$, 这样, 其最大的 COD 去除率平均可达 86.8%。

本所生化室林俊、曲英同志参加了部分分析工作, 石道明同志协助参加了试验运行工作, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 顾夏声, 废水生物处理数学模式, 51 页, 清华大学出版社, 北京, 1982 年。
- [2] 周晓俭, 轻工环保, (3), 6(1986)。
- [3] 周晓俭 余贻骥, 水处理技术, 13(3), 166(1987)。
- [4] 曹亮壮 谭锐先, 概率论与数理统计, 268 页, 国防工业出版社, 1982 年。

(收稿日期: 1987 年 9 月 16 日)

活性炭的低温催化氧化再生方法

沈慕仲 王 明 张临阳

(中国科技大学应用化学系)

一、前 言

活性炭对许多有机物有良好的吸附性能, 例如对印染废水有良好的脱色效果。但要将活性炭处理发展成为可行的方法必须解

决再生问题。至今常用的再生方法是热再生, 需要高温(700—900℃), 且控制条件苛刻, 由于高温再生使再生与吸附不能在同一设备中实现, 炭的反复装卸使机械损失增加, 加上炭在高温时的烧蚀, 热再生法耗炭在

7—12%左右。考虑到热再生的缺点,降低再生温度是十分必要的。本工作提出利用催化氧化法再生活性炭。在活性炭上担载一些催化组分以实现低温再生。此种担载活性组分的活性炭应该: 1. 保持较大的吸附容量; 2. 再生温度低; 3. 再生时吸附质氧化而活性炭不烧蚀; 4. 价廉易得。经探索我们用廉价金属氧化物满足了这种要求。

本工作以吸附染料的活性炭再生为例,表明这种低温催化氧化方法至少对该活性炭的再生是可行的。

二、实验方法

(一) 原料

1. 活性炭: 山西太原新华化工厂产 3[#] 净水炭,使用时粉碎至 40—50 目。

2. 染料: 阳离子红 6BH, 活性黑 KBR, 天津染料厂生产。

(二) 静态吸附实验^[1]

称取不同重量的活性炭(40—50 目),分别加入若干盛有相同体积,相同浓度的染料溶液的锥形瓶中,经常搅拌直至达到吸附平衡,经过滤将活性炭滤出,用 72 型分光光度计测定滤出液的浓度。

设 c_0 为染料溶液的初始浓度; c 为染料溶液的平衡浓度; V 为染料溶液的体积; w 为活性炭重量; 则单位重量活性炭的吸附量为:

$$Q = (c_0 - c) \times V / w \quad (1)$$

由此可得吸附量和染料溶液平衡浓度之间的静态吸附等温线。

(三) 差热分析^[2]:

用国产 CRY-1 型差热分析仪(上海天平仪器厂产品)进行实验,样品重约 10mg,参比物为 γ - Al_2O_3 ,升温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,记录仪走纸速度 300mm/h,差热量程 100mV。

(四) 脉冲催化氧化实验

实验用微反应装置见图 1。反应管内约装 0.2g 样品,在不同温度下以流速为 30ml/min 的高纯氮为载体气,用六通阀脉冲进氧,然

后用 102G 色谱仪(色谱柱: 固定相 TDX-01; 柱长: 0.5m; 柱温 126°C)检测尾气中的氧,根据反应管前后氧分压的变化计算氧化过程中的耗氧量。

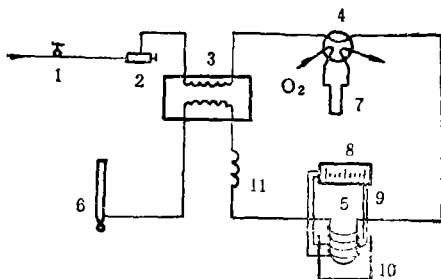


图 1 脉冲催化氧化实验用微反应装置

1. 总压阀; 2. 针形阀 3. 热导池; 4. 六通阀
5. 反应管 6. 皂膜流量计 7. 定量管 8. 控温
仪 9. 热电偶 10. 电炉 11. 色谱柱

在脉冲进氧后,色谱上先后出现三个峰。第一个峰的保留时间和氧气通过色谱柱的保留时间一致,说明是氧峰,第二个峰的保留时间和 CO_2 一致,且都是倒峰,说明反应尾气中有 CO_2 气体;第三个峰和水峰具有相同的保留时间,可见还有水汽生成。随着脉冲进氧次数增加,氧气峰越来越大,直至达一恒定值,其峰面积 A_s 与空白时氧气峰面积 A_0 相等,而 CO_2 和水峰则逐渐减小,直到完全消失,说明在此温度下,反应已趋于完全。该反应过程总的体积耗氧量(标准状态) V_T 应有如下关系:

$$V_T = V_0 / A_s \times \sum_{i=1}^n (A_s - A_i) \quad (2)$$

式中, V_0 为定量管标准体积; A_i 为第 i 次进氧脉冲所对应氧峰面积; A_s 为标志反应完全的氧峰面积; 则单位样品的摩尔耗氧量 M_T 为:

$$M_T = V_T / 22.4 \times w (\text{mol/g}) \quad (3)$$

式中, V_T 为总的体积耗氧量(l); w 为样品量(g)。

(五) 多次吸附再生实验

选用负载有 2% 活性组分的 3[#] 净水炭 20g, 装于内径为 25mm, 长为 125mm 的吸

附柱中,吸附所用染料溶液浓度均为 200mg/L,溶液流速控制为 200ml/h,当出口浓变为 10mg/L 时停止吸附,进行再生。再生条件为:再生温度 300℃ 左右,空气流速 0.5L/min,再生时间由预备实验确定为 80min,此时可保证染料完全氧化。

三、实验结果和讨论

(一) 担载活性组分的 3[#] 净水炭的吸附性能

以 3[#] 净水炭为基础,担载催化活性组分,活性组分含量分别为 2%, 6%, 10%。对于活性黑染料,室温下静态吸附等温线见图 2。由图 2 可见,在较高浓度下,随着活性组分的增加,吸附能力有所下降,但在低平衡浓度下,担有活性组分的活性炭其吸附容量反大于纯活性炭。由表 1 可见,担有活性组分后,每克炭的表面积下降,可见其吸附能力有所下降,但由于表面性质的改变,催化组分同时也增强了染料分子与表面的亲和作用,因而低浓度时吸附量反有所增大,而高浓度时,表面性质的下降起控制作用。

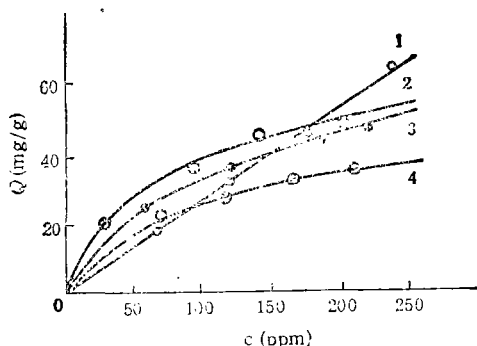


图 2 不同活性组份含量附载活性炭的吸附等温线
1. 0% 2. 2% 3. 6% 4. 10%

(二) 活性炭吸附染料前后的差热特征

1. 3[#] 净水活性炭的结果

3[#] 净水炭在吸附染料前及吸附有阳离子艳蓝 RL, 活性黑 KBR 后的差热结果示于图 3。吸附量为 30mg/g, 在 100℃ 左右有一吸热峰, 系活性炭内部水分蒸发吸热所致。对于吸附前的纯炭来说, 在 480℃ 有一急剧放热现象, 取出样品证实是活性炭在空气中燃烧。在吸附上述染料后, 起燃温度提前至 435℃ 开始, 表明吸附染料活性炭的起燃较纯活性炭容易。

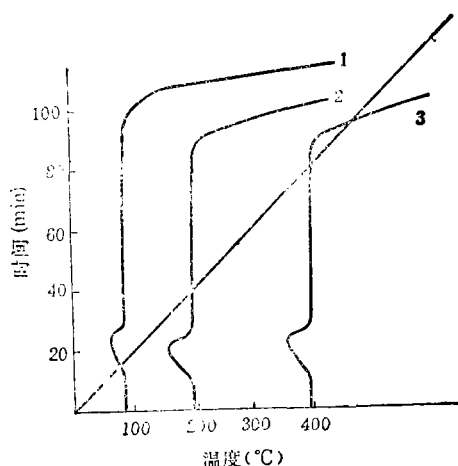


图 3 3[#] 净水炭吸附不同染料后的差热曲线

1. 3[#] 净水活性炭 2. 3[#] 净水炭吸附阳离子艳蓝
3. 3[#] 净水炭吸附活性黑

2. 担载活性组分的 3[#] 净水炭的差热特征

3[#] 净水炭在担载活性组分后, 除了在 100℃ 的脱水吸热峰与纯炭相同外, 起燃温度也随活性组分的担载量的增加而减低, 差热曲线参见图 4, 数据列于表 2。这表明, 活性组分促进氧化, 在此降低了活性炭本身的起

表 1 不同活性组分含量的 3[#] 净水炭的比表面积变化及吸附等温式中常数项的变化

活性组分含量(%)	0	2	6	10	15	20
比表面积 (m^2/g)	870	790	650	570	490	370
吸附方程式 $Q = Kc^a$	$1.26c^{0.70}$	$5.62c^{0.43}$	$3.09c^{0.51}$	$1.66c^{0.59}$	/	/

表 2 不同含量活性组分的活性炭的起燃温度

活性组分含量 (%)	0	2	6	10	15	20	25	30
起燃温度(°C)	485	350	320	280	260	240	230	230

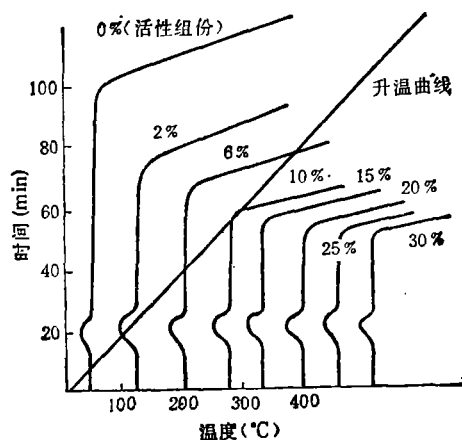


图 4 担载活性组份后活性炭的差热曲线

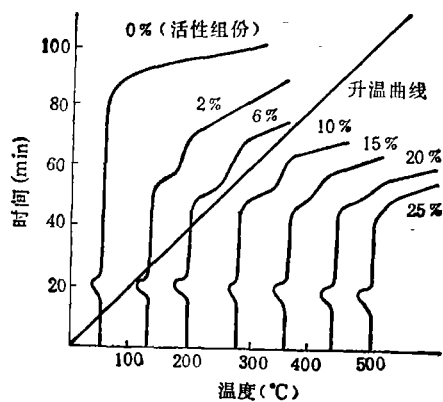


图 5 担载活性组份的活性炭吸附染料后的差热曲线

燃温度。

3. 担载活性组分的 3[#] 净水活性炭吸附染料后的差热特征

差热曲线参见图 5。由图 5 可见, 吸附染料后的活性炭其差热曲线和未吸附染料的活性炭差热曲线有所不同。除了在 100°C 左右有一脱水峰和较高温度时活性炭燃烧放热峰外, 在放热峰起始处还有一过渡弯曲部分。这表示了两种不同类型的放热过程。另外,

活性组分负载量不同, 放热的起始温度也不一样。含量增高, 放热起始温度降低, 最后也达到 230°C 左右的恒定值。具体数据列于表 3。

表 3 含不同活性组分的活性炭
吸附染料后的起燃温度

活性组分含量 (%)	0	2	6	10	15	20	25
起燃温度(°C)	430	260	250	240	230	230	230

由表 2、表 3 的数据作图得图 6。由图 6 可明显看到, 活性组分既对染料又对活性炭燃烧, 氧化起催化促进作用。但这种作用, 由于对象不同, 具有不同的催化作用机制。这种差别, 随活性组分的增加而逐渐趋于一致, 而在低含量时, 两者有较大的差别。其含量为 2% 时, 差别显著。两者起燃温度相差达 90°C 左右。因此, 可以预计, 在比较低的染料起燃温度下, 由于燃烧速度较为缓和, 可以通过控制再生温度, 避免活性炭烧失。

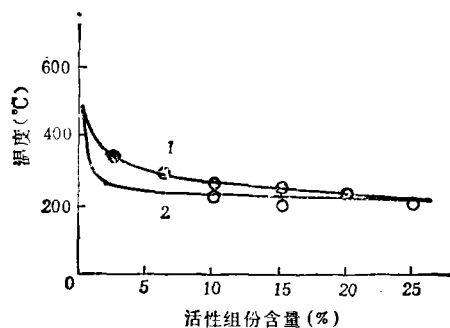


图 6 不同活性组分含量担载活性炭的起燃温度

1. 活性炭起燃温度 2. 染料起燃温度

(三) 脉冲催化氧化再生实验

反应温度与单位样品耗氧的关系见图 7, 由图 7 可见, 当温度在 200°C 以下时, 基本上不发生氧化反应, 而当温度升至 260°C 时, 每克样品耗氧量显著增大。随着温度升高, 耗氧量也随之增大。当温度高于 300°C 时, 耗氧量急剧升高, 此时活性炭已参与氧化燃烧反应。该结果与上述差热分析结果相当吻

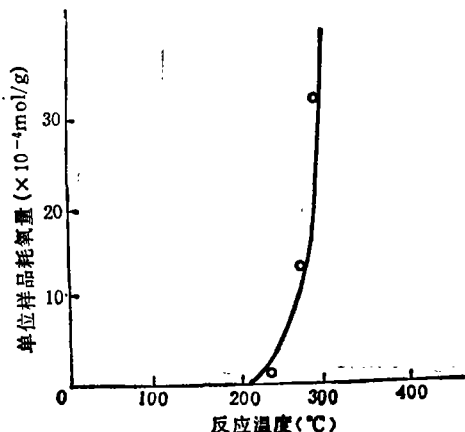


图 7 不同温度下脉冲氧化反应单位样品耗氧量曲线

合。

根据活性黑染料分子结构^[3],可以推算,当染料完全氧化时,染料分子与氧分子的摩尔比约为 1:26。而所装样品,每克活性炭上吸附的染料量约为 75 mg,其平均分子量为 668,故含染料 $1.14 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 。当完全氧化时,需耗氧气约 $29.4 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 。由图 7 可见,当反应温度为 300°C 时,耗氧量接近此值。由于染料先于活性炭氧化,因此,可以认为在 300°C 左右的温度时,染料可完全氧化而活性炭不会有太多的燃蚀。

(四) 多次吸附再生实验

实验分别对吸附能力较好的阳离子红染料和吸附能力相对较弱的活性黑染料进行三次吸附、再生实验,发现再生活性炭的吸附能力和比表面积不受影响。为此选用阳离子红染料进行 16 次吸附再生,活性炭量从原有的 20g 减少到 15g。经计算,每次再生时的平均炭耗为 1.8%。而据文献报道^[4,5],一般活性炭经过再生炭耗为 7—12%。由此可见,催化氧化再生方法既降低了再生温度,节约了能耗又大大减少了炭耗。另外,从图 8 可见,活性炭经多次再生后,柱吸附量也有下降的趋势。第一次吸附量为 420mg,经十六次再生后,第十七次吸附量为 320mg。假设每次再生后吸附量下降率 x 相等,则根据以下的算式:

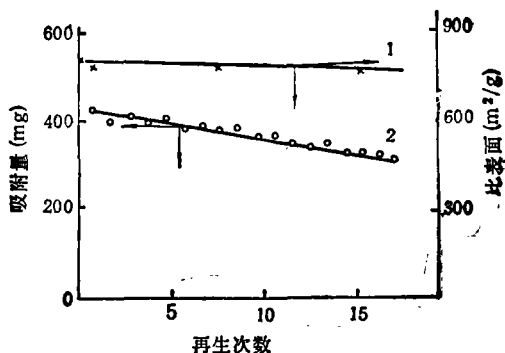


图 8 活性炭经多次吸附再生后吸附量、比表面的变化

1. 比表面变化曲线 2. 吸附量变化曲线

$$420(1-x)^{16} = 320 \quad (4)$$

可以求得下降率 x 为 1.7%,其值与上述的炭耗率相当接近。另外经过十七次吸附、再生后,其比表面变化也不大。因而,可以认为,吸附量的下降,主要归结于活性炭的炭耗,而活性炭本身的吸附性能变化不是很大。

四、结 论

(一) 在活性炭上担载催化活性组分,在染料浓度较高时,吸附容量随担载活性组分含量增加而减少,但在低染料浓度时,含有活性组分的活性炭对染料的吸附能力则优于纯活性炭。

(二) 在活性炭上担载有催化活性组分后,可以降低染料及活性炭本身的起燃温度。未吸附染料的纯活性炭起燃温度为 485°C,而加入 2% 的催化活性组分后,降至 350°C。当活性炭吸附染料后,起燃温度为 430°C,担载 2% 的催化活性组分的活性炭吸附染料后,起燃温度则降为 260°C。

(三) 担载有活性组分的活性炭吸附染料后,染料氧化起燃温度明显低于活性炭的再生起燃温度,在活性组分含量为 2% 时,差值为 90°C。因而有可能使染料氧化,而活性炭不烧蚀,实现活性炭的再生。

(四) 附载 2% 活性组份的 3[#] 净水炭在 300°C 左右进行催化氧化再生。十六次再生

实验结果表明,每次再生的炭耗约为1.8%,远低于通常热再生时的炭耗,再生后的活性炭其吸附能力基本不受影响。表明了此方法是经济可行的再生方法。

参 考 文 献

【1】 Weye W.A., *J. Coll. Chem.*, 6(5), 389-405

(1951).

- 【2】 刘金香,石油化工,9(12),730(1980).
 【3】 沈阳化工研究院染料情报组,染料品种手册,第167—265页,沈阳化工研究院出版,沈阳,1978年.
 【4】 [美] J. W. 哈斯勒,林秋华译,活性炭净化,第194页,中国建筑工业出版社,北京 1980年.
 【5】 [苏] H. B. 凯里泽夫,顾志刚等译,吸附技术基础,第348页,国营新华化工厂设计研究所出版,太原,1983年.

(收稿日期:1987年9月28日)

还原-凝聚法处理络合铜废水条件研究

张仲燕 余守慧 朱蓉芬*

(上海工业大学)

一、前 言

电镀生产实践表明,络合剂铜电镀由于镀件质量稳定、光泽而得到应用。有些工厂往往采用 EDTA、柠檬酸和酒石酸等络合剂进行酸性镀铜或三乙醇胺碱性镀铜,从而产生了大量含铜的络合剂废水。

此种废水由于含有多种络合剂,处理难度较大,国内外对其处理方法进行了大量的研究。其中应用较多的是螯合树脂离子交换法,该法适合于处理含高铜的废水,并可回收铜和回用部分处理水。但存在着投资较大、管理较复杂,出水残铜不够稳定的缺点。对于含低铜络合剂废水的治理目前仍处于研究阶段,其中氧化-凝聚法,还原-凝聚法和凝聚共沉法治理含络合剂铜废水已引起国内外的重视。本文研究了使用还原-凝聚共沉法处理含 EDTA、柠檬酸和酒石酸的铜废水获得了良好效果,为含低铜的络合剂废水提供了一种经济有效的处理新工艺。

二、废水成份和性质

本实验使用的废水是模拟络合剂铜电镀

厂排放出的漂洗水配制的,其成份如表1所示

表1 络合剂镀铜废水成份

编号	Cu (mg/L)	EDTA (mg/L)	柠檬酸 (mg/L)	酒石酸 (mg/L)	pH
1	30	80	—	—	4—6
2	30	80	47	—	4—6
3	30	80	—	45	4—6

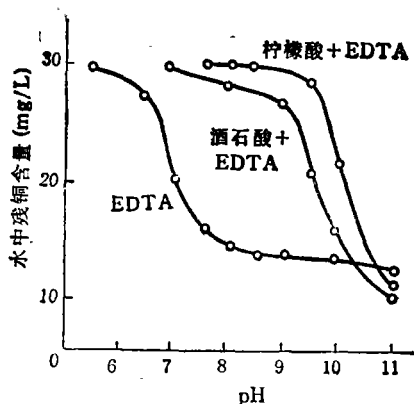


图1 络合铜废水化学沉淀效果

试验表明,采用化学沉淀除铜,当废水在

* 研究生王英华参加试验工作。