

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

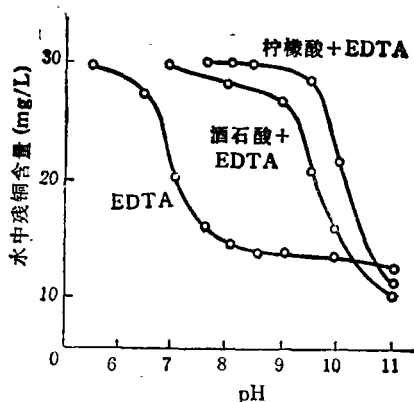


图1 络合铜废水化学沉淀效果

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。

表 2 不同 pH 值时 Cu^{2+} 络合物的条件稳定常数 $\lg K'$ 值

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\lg K'$	3.6	6.3	8.4	10.3	12.3	14.1	15.4	16.3	16.6	16.6	16.1	15.7	15.6	15.6

pH 10—11 条件下沉淀时,出水残铜浓度在 10mg/L 以上,如图 1 所示。可见,采用化学沉淀法处理出水残铜不能达标。其原因是铜在废水中的形态比较复杂,既有游离的 Cu^{2+} 离子,又有 Cu^{2+} 离子与络合剂在碱性条件下发生络合反应生成的铜络合离子。例如当废水中含有 EDTA 时,EDTA 与 Cu^{2+} 离子可生成 CuY^{2-} 、 H_2CuY 等络合物。在此体系中考虑了 EDTA 的酸效应,铜离子的水解效应以及形成酸式或碱式络合物时的混合络合效应时, Cu^{2+} 在不同 pH 时的条件稳定常数如表 2 所示。

从表 2 看出,生成的络合物在中性或碱性溶液中是相当稳定的,因此使铜残留在溶液中。

三、研究方法及其结果

众所周知,EDTA 分子具有六个能供给独对电子的配位原子,一般情况下它能与 1—4 价的金属离子形成 1:1 的螯合物,由于 Cu 与 EDTA 形成络合物 CuY^{2-} 时,其稳定常数 $\lg K = 18.86$,因此采取氧化破络合剂或破络合离子是相当困难的,但可加入无机盐做为凝聚剂,利用其水解后生成的氢氧化物或水解架桥聚合后生成的多核羟基络合物进行吸附网捕共沉而达到除铜的目的。从表 2 可知,在酸性条件下, CuY^{2-} 稳定性较差,离解成游离 Cu^{2+} 离子,因此利用还原剂可将 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ 离子,由于一价铜离子所带电荷少,并且不具有能量较低的空轨道。另外 Cu^+ 属第二类络合物形成体,与 Cu^{2+} 比较不容易与具有配位氮原子的 EDTA 形成稳定的络合物,因此在调 pH 值时可将铜以 Cu_2O 的形式吸附共沉。

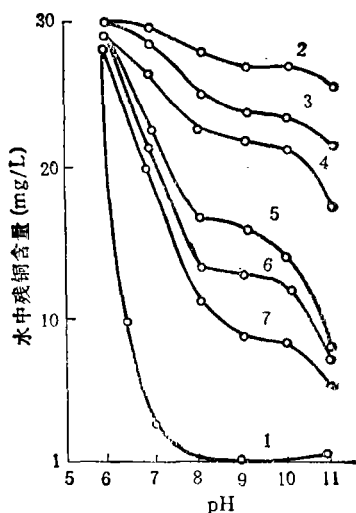


图 2 EDTA 浓度对除铜的影响

1. EDTA = 0 2. EDTA = 136mg/l
3. EDTA = 117mg/l 4. EDTA = 100mg/l
5. EDTA = 78mg/l 6. EDTA = 62mg/l
7. EDTA = 39mg/l

本文以表 1 中废水 1 为对象研究凝聚沉淀法和还原-凝聚法除铜的影响条件,取得了生产应用的良好效果。

(一) 络合剂 (EDTA) 浓度对除铜的影响

从电镀车间排放出的含铜废水中的络合剂浓度很不均匀,因此研究络合剂浓度对除铜效果的影响很有必要,结果如图 2 所示。

从图 2 可知:

1. 含铜废水中不存在络合剂时,控制 pH 8—9 进行化学沉淀,出水残铜浓度在 1mg/L 以下。但当 pH > 10.5 时,因发生了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的再溶解生成羟基铜水合物,从而使出水残铜浓度略有增高。

2. 试验和计算(如表 3)表明: 在相同的 pH 条件下,出水残铜浓度随废水中 EDTA 浓度的增大而增加。当 EDTA 浓度一定时,随

表 3 EDTA 浓度对出水残铜浓度的影响 (pH = 11 时)

EDTA 浓度 (mg/L)		50	80	100	130	150	170
出水残铜 (mg/L)	计算值	7.2	11.6	14.4	18.8	21.7	25.2
	实验值	7.8	13.0	14.8	18.0	22.0	26.0

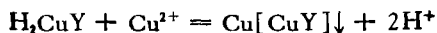
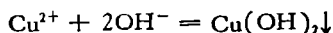
表 4 PH 值对 Ca^{2+} 凝聚除铜的影响 (Ca^{2+} 288mg/L)

反应 pH	5.87	6.25	7.25	7.97	8.35	9.30	9.53	10.07	11.48	12.17
出水残铜 (mg/L)	30.15	29.90	20.60	16.65	15.65	14.15	14.15	14.0	2.65	1.20

表 5 PAC 投加量对沉淀除铜的影响 (pH = 8)

PAC 浓度 (mg/L)	0	115	230	460	575	690	805	920	1150	1380	1840	2070
出水残 Cu(mg/L)	15.75	13.40	12.10	11.65	11.05	10.10	7.75	7.25	4.90	4.00	1.80	0.80

溶液 pH 值的升高产生了下列反应,使出水残铜浓度降低。



(二) 凝聚共沉法除铜效果实验

由于废水中 EDTA 浓度对除铜效果的影响很大,当 EDTA 浓度为 39—136mg/L 时,在任何 pH 值下进行沉淀处理,出水残铜浓度均超标多倍,为此进行了凝聚吸附网捕除铜试验。

1. 投加 CaCl_2 凝聚剂

利用在高 pH 值的条件下,产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Cu}[\text{CuY}]$ 。投加 CaCl_2 凝聚剂,利用其产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的凝聚作用进行吸附网捕沉铜。实验效果如表 4 和图 3 所示。

从试验结果可知,在 pH 为 11—12 和 Ca^{2+} 离子浓度为 1100—1200 mg/L 的条件下,出水残铜浓度达到排放标准。

2. 投加 PAC (聚合氯化铝)凝聚剂

PAC 是废水处理中最常用的凝聚剂,利用其带电荷的多聚体与 CuY^{2-} 发生电中和和卷带架桥作用,使废水中铜进行凝聚共沉。

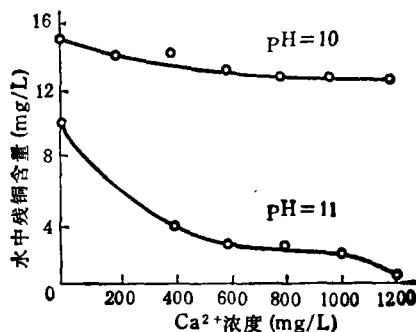


图 3 钙离子浓度对除铜的影响

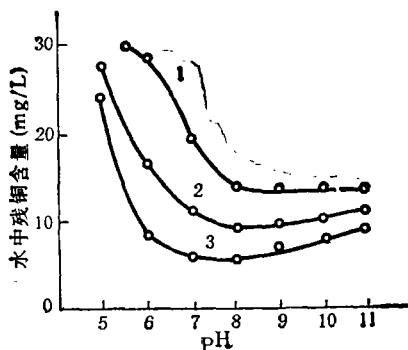


图 4 PAC 凝聚共沉除铜效果

1. PAC 为 0 2. PAC 767 mg/L

3. PAC 767 mg/L + PAM 3ppm

表 6 终点 pH 值对脱铜效果的影响

反应 pH 值	4.28	4.06	4.09	4.01	4.09	4.15	4.07	4.09	4.11	4.23
终点 pH 值	5.13	5.84	6.12	6.50	7.15	7.80	8.30	9.45	10.53	11.83
出水残铜 (mg/L)	21.30	5.10	1.81	1.21	0.41	0.21	0.11	<0.01	<0.01	<0.01

表 7 反应时间选择试验

反应 pH 值	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
终点 pH 值	8.81	8.87	8.83	8.82	8.82	8.83	8.82	8.84
Fe ²⁺ (mg/L)	32	32	32	32	161	161	161	161
反应时间 (min)	5	10	15	20	5	10	15	20
出水残铜 (mg/L)	14.15	13.6	12.1	12.3	8.10	1.10	0.40	0.38

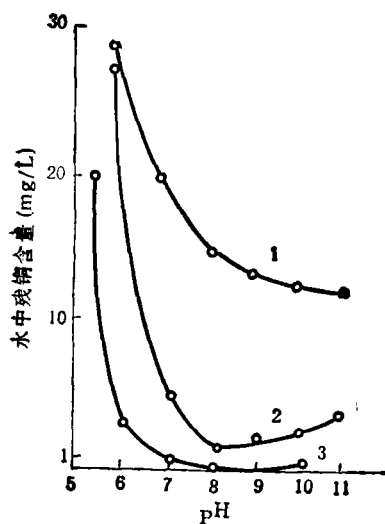


图 5 铁盐凝聚沉淀除铜效果

1. 无添加 2. Fe³⁺ 265mg/l 3. Fe³⁺ 261mg/l

试验结果如图 4 和表 5 所示。

从图 4 和表 5 中可知，在 pH = 7.8—8 和 PAC 投加量为 2070 mg/L 条件下进行凝聚沉淀，出水残铜浓度可达标准。

3. 投加铁盐凝聚剂

本试验选用工业级硫酸亚铁和硫酸铁，试验结果如图 5 所示。当 pH 值为 8—9，

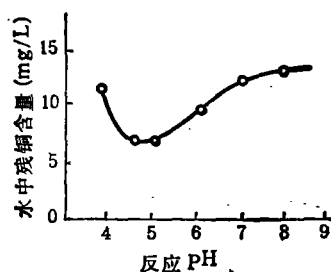


图 6 反应 pH 对除铜效果的影响

Fe³⁺ 投加量为 1400mg/L 时，经凝聚沉淀后出水残铜达到 1mg/L 左右，其中以投加 FeSO₄ 的凝聚效果最佳。

(三) FeSO₄ 法除铜条件研究

在酸性条件下，CuY²⁻ 较易离解为 Cu²⁺ 并析出 EDTA，这时如加入足够量的 Fe²⁺ 离子可以把 Cu²⁺ 还原为 Cu⁺ 离子，而 Cu⁺ 离子在 pH 较高情况时基本不与 EDTA 络合，而是生成 Cu₂O。然后铁的氢氧化物与 Cu₂O 和 Cu[CuY] 一起吸附共沉，从而获得较高的脱铜率。

据上所述，先控制反应 pH 为酸性，终点 pH 为碱性进行 FeSO₄ 还原-凝聚条件试验，获得了满意效果。

表 8 FeSO_4 最佳条件稳定试验效果

编号	项目	反应 pH 值	终点 pH 值	Fe^{2+} (mg/L)	搅拌时间 (min)	出水残铜 (mg/L)
1		4.50	8.54	160	15	0.35
2		4.66	8.50	160	15	0.35
3		4.60	8.48	160	15	0.27
4		4.35	8.52	160	15	0.21
5		4.60	8.50	160	15	0.17
6		4.58	8.60	160	15	0.26

表 9 FeSO_4 法应用结果(反应 pH = 5)

废水名称	进 水 水 质		出 水 水 质		
	Cu (mg/L)	pH	Cu (mg/L)	Fe^{2+} (mg/L)	pH
EDTA、Cu 废水	20	7.5	0.24	0.10	8.5
柠檬酸、Cu 废水	20	7.8	0.08	0.10	8.5

1. 反应 pH 和终点 pH 值的确定

在废水中加入浓度为 8% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液,使废水中的 Fe^{2+} 浓度为 32mg/L,控制终点 pH = 8.5,搅拌 20min,反应 pH 值对水中残铜影响如图 6 所示。当 Fe^{2+} 浓度为 261mg/L 时,终点 pH 值对水中残铜的影响如表 6 所示。

2. 搅拌速度和反应时间的选择

反应时间对脱铜效果的影响如表 7 所示。在反应 pH 值为 4.5—5 条件下,采用先快后慢搅拌 10—15min 为宜。

3. FeSO_4 投加量试验

在最佳反应 pH 和终点 pH 值条件下,控制适宜搅拌时间,进行 FeSO_4 投加量试验,其结果如图 7 所示。

由此可见, FeSO_4 是处理络合铜废水的最优良凝聚剂,只要严格控制反应 pH 为 4.5—5 和出水终点 pH 为 8—9, Fe^{2+} 投加量为 140—160mg/L,就可使出水残铜下降到 1mg/L 以下。从实验室中试最佳条件稳定试验(结果见表 8)和生产性试验结果(见表 9)可见,均获得稳定、良好的除铜效果。

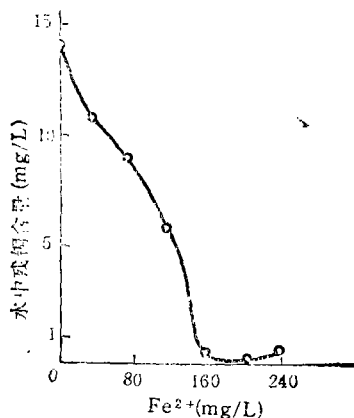


图 7 Fe^{2+} 浓度对除铜效果的影响
(反应 pH = 4.5 终点 pH = 8.5)

四、结 语

1. 对含络合剂 EDTA、柠檬酸和酒石酸铜废水,采用单纯的化学沉淀法或氧化破络剂法的效果很差,而采用还原-凝聚共沉法处理,出水残铜浓度稳定达到排放标准。

2. 本文进行投加不同混凝剂 (CaCl_2 、PAC、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeSO_4) 的对比试验,在各自特定的条件下, (下转第 90 页)

4(80) 国家环境保护局发布《污水综合排放标准》和新修订的《地面水环境质量标准》5(92) 从14届国际植物学大会看环境保护方面植物学研究的动态 5(92) 我国第一座现代化垃圾处理厂在深圳点火运行 5(93) 湿地的开发利用 5(93) 一种新型的二氧化硫气体测定仪 5(94) 欧洲在研究气候变化对农业的影响 5(90) 微量元素不平衡与人体健康 5(26) 煤油炉和木柴壁炉会在室内空气中产生苯并[a]芘 5(94) 远东的水生羊齿植物(*Azolla*)能去除废水中的有害金属 5(37) 防止燃烧高硫煤时形成的化合物的改良新法 5(83) 遗传工程有可能用于清除危险废弃物 5(94) 生活方式对住宅室内空气质量、热环境与健康的影响 5(95) 硒的水化学:生物甲基化证据 5(95) 废水回用是干旱地区的宝贵水资源 6(84) 托尔巴在泰国庆祝“世界环境日”集会上的演说要点 6(84) 全球对流层甲烷持续增加 6(82) 世界最深的深井污水处理厂 6(75) 美国五大湖沿岸侵蚀问题 6(85) 关于臭氧层保护问题 6(85)

(上接第48页)

表 10 凝聚共沉法处理条件及效果

凝 聚 剂	反应 pH 值	终点 pH 值	投加量 (mg/L)	出水残 Cu(mg/L)
CaCl ₂	10.5—11	11—12	Ca ²⁺ +1200	0.98
PAC	7.5—8.5	7.5—8.5	2070	0.88
PAC + PAM3ppm	7.5—8.5	7.8—8.9	1800	0.75
Fe ₂ (SO ₄) ₃	7.5—9	8—9	Fe ³⁺ +1400	1.10
FeSO ₄	4.5—5	8—8.5	Fe ²⁺ +160	0.3—0.56

凝聚共沉效果良好,只要严格控制其运行工艺条件(见表10),就可以使出水残铜稳定达标。

3. FeSO₄ 混凝沉淀法是处理络合铜废水较理想的新工艺。技术可行,经济合理,试剂和动力费为 0.08—0.10 元/m³ 废水。

4. 根据 FeSO₄ 混凝沉淀法对含络合剂 EDTA、柠檬酸、酒石酸铜废水和三乙醇胺镀铜废水试验研究结果均取得良好效果。因而可以认为该工艺对含络合剂的其它重金属离

子废水的处理也具有一定的参考意义。

参 考 文 献

- [1] 小坂幸夫,公害,20(3),7—16 1985.
- [2] R. F. Wing et al., *Plating and Surface Finishing*, 65 (12), 52—57 (1978).
- [3] K. K. Panday, *Water Res.* 19 (7), 866—873 (1985).
- [4] 张仲燕,工业水处理,(5),20—22(1986).
- [5] 华东化工学院编,分析化学,(第二版),人民教育出版社,109—117 页,1982 年.

(收稿日期:1987 年 9 月 28 日)

Academia Sinica, Beijing)

Zinc is an important element for life. Studying its background values in aquatic environment is significant for evaluation of water quality. This work describes that zinc contents in water samples taken from Xiangjiang River in Hunan Province and from the rivers in Beijing-Tianjin area have been analysed by flame AAS. The distribution types of background values of zinc were handled by mathematical statistic method. The results show that the background values of zinc in the waters above mentioned are in normal ranges compared with world levels. The chemical speciation of zinc in water and sediments of Xiangjiang River were studied as well. ASV-labile zinc in dissolved zinc were found as predominant forms in water. The bound to Fe-Mn oxides are major speciations of Zn in the sediments except residual. The background values of zinc and its different species in water are mainly affected by its geochemical character and environmental factors. (See pp. 30—33)

Effects of Alkali and Alkaline Earth Groups of Population Growth of *Chlamydomonas Reinhardtii*

Shi Jinyuan *et al.* (Department of Tech. Physics, Peking University); Li Yunzhen (Department of Biology, Peking University)

The influence of alkali and alkaline earth group elements of different concentrations on the population growth of green algae that is employed as a biological model. A certain regularity between biological effects of the elements and their position in the periodic table has been discussed. *Chlamydomonas reinhardtii* were cultured in the solution containing some inorganic salts. Based on relation rate of proliferation (R) on each element of IA and IIA Groups, the stimulating concentrations (when $R > 100\%$) and inhibitory concentrations (when $R < 100\%$) have been obtained. The results show that the toxicity of the elements on the algae will increase with the increase of their atomic number (Z) in the same group except Li and Mg. (See pp. 33—35)

Determination of the Quantity of Nonbiodegradable/Nonremoval Substances in Industrial Wastewater

Zhou Xiaojian (Environmental Protection Institute of the Ministry of Light Industry, Beijing)

According to the kinetics of biological process, this paper has proposed the determination of the quantity of nonbiodegradable substances in wastewater, which is then applied to the process of an anaerobic treatment and an aerobic treatment respectively. The results are as follows:

(1) In the anaerobic treatment of cotton pulp black liquor with an UASB reactor, when the COD concentration of the influent is 10—13g/L, the concentration of nonbiodegradable substances, through measuring and calculating, is 4.147g COD/L. Thus, the average value of the maximum COD removal is 63.3%. Meanwhile, in the

batch experiment of the anaerobic treatment of cotton pulp black liquor, the result obtained in the same way is the maximum COD removal can be 63.9%, which further supports this result.

(2) As for the wine lees with the activated sludge process, the average value of the maximum COD removal can be expected to be 86.8%. (See pp. 36—39)

A Study on the Conditions for Treating Wastewater Containing Copper Complex by Reduction-Coagulation Method

Zhang Zhongyan, Yu Shouhui and Zhu Rongfen (Shanghai University of Industrial Technology, Shanghai)

The conditions for treating copper-containing complex wastewater by Fe^{2+} reduction coagulation have been studied. In the mean time, coprecipitation with other inorganic coagulants [CaCl_2 , PAC, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] has been discussed. The results in lab and productive experiments show that when EDTA citric acid or tartaric acid exists in wastewater, the effect of single chemical precipitation on removing copper is very poor. As the unstability of complex copper in acidic solution, Cu^{2+} can be reduced to be Cu^+ with Fe_2^+ at $\text{pH}=4.5-5$, and then by increasing pH to 8—9, coprecipitation will take place. In this way the residual copper in outflow is always less than 1mg/L. Thus, an economical and efficient technology will be presented for treating of copper-containing complex wastewater. (See pp. 44—48)

Simultaneous Determination of Cobalt, Nickel, Copper, Zinc and Cadmium Using Kalman Filtering Spectrophotometry

Li Zhiliang (Hunan University, Changsha) and Shi Leming (China University of Sciences and Technology, Hefei)

A method for simultaneous determination of cobalt, nickel, copper, zinc and cadmium by Kalman Filtering Spectrophotometry has been proposed based on their chelate-forming reactions with 5-Br-PADN in the presence of Tween—80. Satisfactory results were obtained for the analysis of synthetic and river water samples by the method. (See pp. 56—57)

Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in the Environment

Kang Junxing and Bao Zhicheng (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing)

Because of the extreme toxicity of some of the polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF), the concerns for the health hazards of exposure to PCDD and PCDF led to growing studies of PCDD and PCDF. The purpose of this review is to provide the information of toxicity, construction, major sources, pollution and human professional exposure of PCDD and PCDF. The current status of PCDD and PCDF in China was also discussed primarily in this article. (See pp. 59—67)