

[8] Opdycke, J. C. et al., *J. Agric. Food Chem.*,
30, 1223(1982).

(收稿日期: 1990 年 3 月 23 日)

含 Cu-EDTA 废水吸附法处理研究

张仲燕 胡龙兴 袁 艳 柳志龙

(上海工业大学)

摘要 用活性炭吸附法对 Cu-EDTA 废水的处理进行了工艺条件研究。结果表明,对含 Cu40mg/L 的络合剂废水,利用络合铜在酸性条件下的不稳定和活性炭表面电荷作用,在 pH = 5—6, 采用活性炭进行搅拌吸附 0.5h, 铜的吸附率可达 98%, 出水残铜稳定在 1mg/L 以下。同时采用 0.5mol/L H₂SO₄ 洗脱回收铜, 且做到活性炭再生使用, 铜的回收率为 98%。为 Cu-EDTA 废水的处理提供了一个经济有效的方法。

关键词: 活性炭吸附法; 含铜络合剂废水。

电镀、冶炼、印刷及电讯器材等行业在生产过程中排出一种含金属络合剂的废水。由于含有各种络合剂而难于处理达标排放, 为此, 对于含络合剂金属离子的废水处理已引起了国内外的重视。研究较多的处理方法有还原凝聚共沉法, 离子交换法, 吸附法和电沉积法等。其中活性炭吸附法是一种值得研究的有效方法。该法具有如下优点: 活性炭耐酸碱, 具有稳定的吸附化学性能; 设备简单; 活性炭可再生使用; 能回收金属; 处理水循环利用; 不产生污泥和二次污染等。本文从理论和实验结合上研究了活性炭吸附法处理 Cu-EDTA(H₄Y) 废水的方法和条件, 做到了铜回收, 处理后排放水中 Cu 和 pH 达到排放标准, 是一种较合理的资源化利用的治理工艺。

一、实验部分

(一) 废水水质及特点

本实验采用的废水是模拟某厂废水而配制的, 其水质如表 1 所示。

在 pH 为 4—5 的废水中, EDTA 与 Cu²⁺ 一般按 $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuY}^{2-} + 2\text{H}^+$ 式生成环螯合物, 当不考虑其它因素影响时,

表 1 实验用废水水质

项 目	Cu	EDTA	pH	总盐量
含 量 (mg/l)	40	116.8	4—5	507

EDTA 与 Cu²⁺ 离子的络合常数为 $\lg K_{\text{稳}} = 18.8$, 由此可知, 铜在该废水中以 Cu²⁺ 离子和铜络阴离子的形式存在, 从而导致废水处理的困难。

(二) 实验方法

本实验每次所用水样为 200—1000ml。所用试剂均为工业级, 活性炭为 CP 型粉状炭, 用 78-1 型磁力搅拌器进行搅拌吸附, 并用 0.05mol/L H₂SO₄ 和 0.2% NaOH 调节 pH, pH 值用 PHS-GD-A 型数字式酸度计进行测量与控制。吸附后滤液采用 Pyeunicam SP9-800 型原子吸收光谱仪分析残铜。

(三) 处理方法及依据

采用化学沉淀法去除络合铜废水中的铜比较困难。沉淀试验结果 (图 1) 表明, 当 pH = 8 时, 不含络合剂的含铜废水, 铜的去除率达 99%, 可以达标排放。而含 Cu-EDTA 废水, 铜的去除率仅为 36.5%。由此可见, 当废水中含有络合剂时, 金属氢氧化物沉淀将

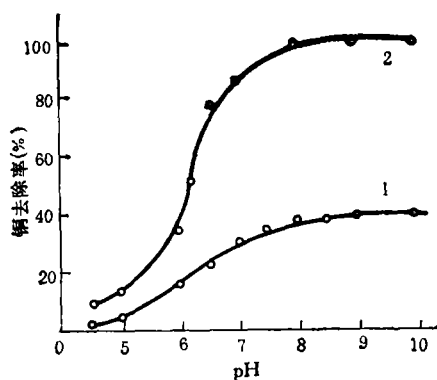


图 1 pH 值与沉淀法除铜的关系
1. 含 Cu-EDTA 废水 2. 含 Cu 废水

受到抑制,而采用活性炭吸附法处理是有效的,其依据为:

1. 铜络合物的形成和稳定性

Cu^{2+} 与 EDTA 络合物的形成和稳定性,既受配位体分子离子化程度和功能团的影响,又与溶液中 pH 值有关。当配位体表现出螯合物特征时,这种络合结构就特别稳定,同时在低 pH 值时,溶液中主要以 Cu^{2+} 和 CuHY^- 两种离子存在,但当 pH 值升高时,大部分 Cu^{2+} 与 EDTA 按 1:1 比例完全螯合成 CuY^{2-} ,因此可以预料金属离子的去除在金属离子络合的 pH 范围内是较有效的。

2. 活性炭的表面相互作用

活性炭是一种含碳量多,分子量大的有机物分子凝聚体,表面上存在大量的含氧基团,如羟基 ($-\text{OH}$)、甲氧基 ($-\text{COH}_3$) 等。当 pH 值较低时,由于上述含氧基团的存在,使微晶分子结构产生的电子云由氧向碳原子方向偏移,使羟基上的氢具有较大的静电引力,因而能吸附 CuHY^- 和 CuY^{2-} 等负离子,形成一个相对稳定结构 $\text{RC}-\text{OH} + \text{CuY}^{2-} \longrightarrow \text{RC}-\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{CuY}^{2-}$ 。随着 pH 升高,水溶液中 OH^- 离子浓度增大,而活性炭上的含氧基团对 OH^- 的吸附性较强,亦可形成一个相对稳定结构 $\text{RC}-\text{OH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{RC}-\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{OH}^-$ 。因此,当

高 pH 值时,存在着 OH^- 和 CuY^{2-} 对活性炭的竞争吸附,使活性炭对铜的吸附明显下降,甚至不吸附。

根据 Cu-EDTA 配位稳定性和活性炭的表面电荷作用,控制一定 pH 值是可以实现铜吸附和洗脱回收铜的。

二、结果与讨论

(一) 吸附工艺条件试验

1. pH 值对吸附的影响

在 1L 废水中加入活性炭 10g 和搅拌吸附 1h 条件下,进行不同 pH 值的吸附试验,其吸附结果如图 2 所示。

从图 2 中可知,铜的吸附率在 $\text{pH} = 5-6$ 时为最好,并呈现峰值。随着 pH 值降低,络合条件稳定常数较小,这时废水中游离 Cu^{2+} 含量增高,同时在 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$ (等电点)[2]情况下,活性炭表面上的负电荷与 H^+ 中和使正电性增强,对 Cu^{2+} 有静电斥力,因而吸附效果不佳,当 pH 值升高至 5—6 时,根据酸效应系数计算可知,EDTA 在溶液中主要是 HY^{3-} 和 H_2Y^{2-} 二种离子,并与 Cu^{2+} 络合成 CuHY^- 和 CuH_2Y 形式,靠活性炭表面正电性产生静电引力吸附络合铜 $\text{RC}-\text{OH} + \text{CuHY}^- \longrightarrow \text{RC}-\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{CuHY}^-$,且在 $\text{pH} = 6$ 时,游离 Cu^{2+} 可以生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,因而使铜的去除率达到最大。当 $\text{pH} > 6$ ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$) 时,条件稳定常数

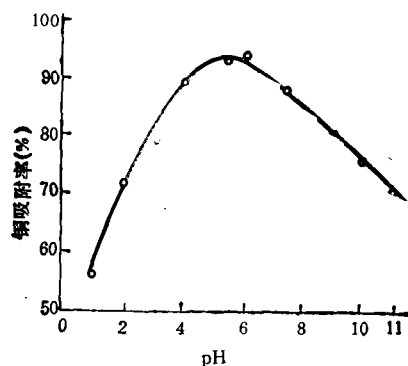


图 2 pH 值对铜吸附的影响

增大,溶液中铜主要以 CuY^{2-} 形式存在,活性炭表面存在着对 OH^- 竞争吸附而使负电性增强,从而对 CuY^{2-} 有静电斥力而使铜吸附率降低。为此,为了提高铜的去除率, pH 值应控制在 5—6 之间为宜。

2. 吸附速度

在控制每升废水加入 10g 活性炭和控制 pH = 6 条件下,进行了吸附时间试验,其结果如图 3 所示。

试验结果表明: 活性炭吸附速度相当快,在 5—30min 内铜的吸附率可达 90—92%,同时吸附率并不随时间的延长而明显增加。一般说来,吸附速度是受膜扩散和孔隙扩散速度所限制。因此,本实验采用粉状活性炭进行搅拌吸附,有利于膜消除和孔隙扩散而加快了吸附速度。

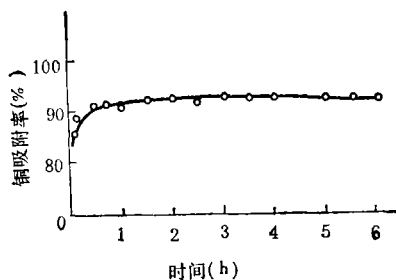


图 3 活性炭吸附速度

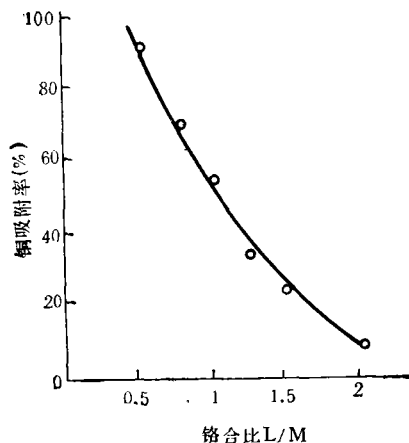


图 4 络合比 (L/M) 对吸附率的影响

3. 络合比对吸附的影响

采用 EDTA 与铜不同摩尔络合比(L/M)为水样,在 1 升废水加入 10g 活性炭,控制 pH = 6 和搅拌吸附 30min 条件下,试验了络合比对吸附的影响(如图 4 所示)。

从图 4 中可知,吸附率随着络合比的增加而降低。当 L/M = 0.5 时,由于溶液中主要是 Cu^{2+} 存在,发生吸附和沉淀共同作用,使铜的去除率提高。当 EDTA 过量时,存在着竞争性吸附而降低了铜的吸附率。由此可见,对 L/M = 0.5—1 的络合铜废水采用活性炭吸附法处理是有效的。

4. 活性炭用量的确定

为了达到回收铜和残铜达标排放,进行了活性炭用量试验,其结果如表 2 所示。

表 2 活性炭用量试验

编号	吸附条件			出水水质		吸附率 (%)
	活性炭用量 (g/L 废水)	pH	时间 (min)	pH	Cu (mg/L)	
1	2.5	6.0	30	6.07	15	64.4
2	5	6.0	30	6.09	10.6	74.9
3	7.5	6.0	30	6.07	6.91	83.6
4	10	6.0	30	6.07	3.77	91.1
5	12.5	6.0	30	6.05	2.61	93.8
6	15	6.0	30	6.08	1.38	96.7
7	17.5	6.0	30	6.07	0.95	97.7
8	18	6.0	30	6.06	0.92	97.9
9	20	6.0	30	6.07	0.56	98.7
10	22.5	6.0	30	6.09	0.22	99.5

从表 2 中可知,活性炭用量增加对于降低残铜是有利的,但从经济和环境效益综合考虑,选用 1L 废水加入 17.5—20g 活性炭,既可获得铜吸附率为 98%、又可以使出水残 Cu 达到 $\leq 1\text{mg/l}$ 的良好效果。

5. 吸附等温线和饱和吸附量的测定

用活性炭 4g 依次加入含 Cu 30mg/L 的废水 200ml,控制 pH=6 和搅拌吸附 30min,经沉淀后分析上清液的残铜含量。图 5 所示为 c/c_0 (出水残铜与进水铜浓度之比) 与处

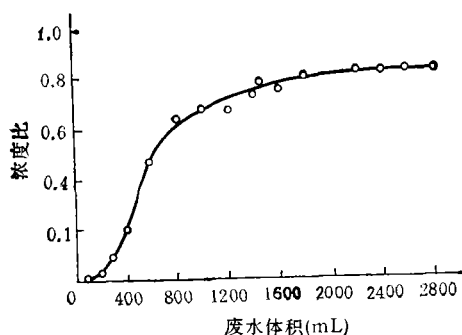


图 5 活性炭吸附饱和和穿透曲线

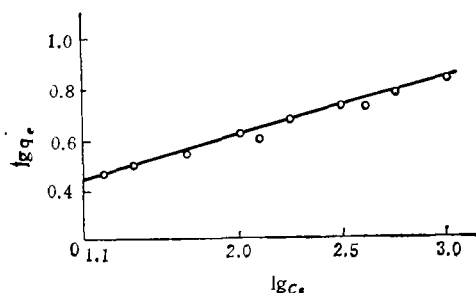


图 6 Freundlich 吸附等温线

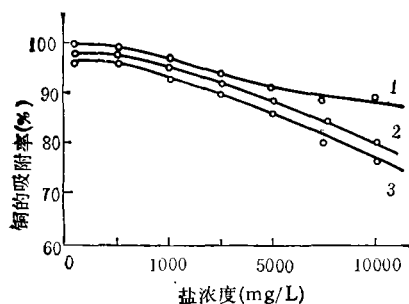


图 7 盐存在对吸附的影响

1. Na_2SO_4 2. CaCl_2 3. NaCl

理废水量的关系,当 $c/c_0 = 0.8$ 左右,吸附达到饱和,从而计算出活性炭饱和吸附铜量为 6.2mg/g 。

本实验采用 Freundlich 等温式 $q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}}$ 进行了吸附等温线试验,如图 6 所示。从吸附等温线中可得饱和容量为 7mg/g 左右,与饱和吸附量测定试验结果基本相符,同时由 Freundlich 等温线知斜率不大,故活

性炭吸附是适合于处理低浓度废水的。

6. 盐的存在对吸附的影响

废水中往往存在某些盐类污染物,这些盐类既有相互诱发吸附和独立吸附的可能性,也有可能干扰吸附作用,本文研究了废水中 NaCl 、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 等盐存在对吸附的影响,其结果如图 7 所示。

从图 7 中可知,当盐浓度 $< 1000\text{mg/l}$ 时对铜吸附影响不大,当盐浓度 $> 1000\text{mg/l}$ 时影响显著,且氯化物比硫酸盐影响要大。

(二) 洗脱再生条件

表 3 吸附稳定试验效果

编号	吸附条件			出水水质		吸附率 (%)
	活性炭量 (g/L 废水)	pH	时间 (min)	pH	Cu (mg/L)	
1	20	6	30	6.08	0.92	97.7
2	20	6	30	6.07	0.84	97.9
3	20	6	30	6.07	0.78	98.1
4	20	6	30	6.09	0.80	98.0
5	20	6	30	6.08	0.96	97.6

在控制最佳吸附条件进行稳定效果试验(如表 3 所示)而获得的荷铜活性炭,采用化学法进行洗脱再生,并主要对洗脱剂的选择及浓度,洗脱时间和活性炭再使用效果进行试验研究。

1. 洗脱工艺条件选择

采用 H_2SO_4 、 HCl 、 NaOH 为洗脱剂进行对比试验表明,用 0.5mol/L H_2SO_4 作为洗脱剂为宜。对于含 $\text{Cu} 30\text{mg/L}$ 的 1L 废水经过吸附后荷铜活性炭的洗脱时间和洗脱剂体积等工艺条件及试验效果如表 4 所示。

从表 4 可知,洗脱剂体积为吸附液 20% 条件下进行洗脱 30min,可获得铜回收率为 98% 的良好效果。

2. 再生活性炭使用效果

洗脱铜的活性炭循环再用于处理络合铜废水,同样获得了良好的吸附效果(如表 5 所示)。

表 4 洗脱剂体积及洗脱时间的选择*

编号	洗脱剂体积 (ml)	洗脱时间 (min)	铜回收率 (%)
1	500	10	79
2	500	15	93
3	500	30	94
4	500	60	88
5	500	120	80
6	500	180	68
7	400	30	97.7
8	400	30	98.4
9	200	30	98.8
10	200	30	98.4
11	100	30	91.6

* 洗脱剂为 H_2SO_4 , 浓度 $0.5mol/L$.

表 5 再生活性炭吸附效果*

编号	活性炭量 (g/L 废水)**	出水 pH	出水 Cu (mg/L)	吸附率 (%)
1	20	6.05	0.88	97.8
2	20	6.07	0.84	97.9
3	20	6.08	0.88	97.8
4	20	6.05	0.87	97.8

* 吸附条件: $pH = 6$, 时间 30min

** 每次实验补充 0.4g 新鲜活性炭

三、结 论

1. 采用简单的化学沉淀法处理 Cu-EDTA 废水不能使排放水中铜达标, 而只要严格控制 pH 在 5--6 和一定的活性炭量条件下, 利用铜络合物特性和活性炭的表面电荷形式进行活性炭吸附法处理, 可以使铜的吸附率为 98%, 同时使出水残铜稳定达标和处理水回用, 因此是一种处理络合铜废水较理想的工艺。

2. 对含铜的活性炭采用 $0.5mol/L H_2SO_4$ 洗脱再生, 可以回收铜, 且回收率为 97--98%, 同时可做到活性炭再生使用。经估算, 处理一吨废水可以盈利 0.08 元, 因此具有较高的环境效益和一定的经济意义。

参 考 文 献

- [1] 吉田久良等, 水处理技术, 21(3), 9(1980).
- [2] Bhattacharyya, D. and Cheng, C.Y.R., *Environmental Progress*, 6(2), 110(1987).
- [3] 张仲燕等, 环境科学, 9(6), 44(1988).

(收稿日期: 1989 年 10 月 19 日)

粉煤灰资源化利用趋势灰色预测

徐 忠

(能源部电力环境保护研究所)

摘要 运用灰色系统原理, 对上海地区粉煤灰的排放及各项利用进行了分析, 提出该地区粉煤灰综合利用趋势的预测模型; 在此基础上对 1990 年、1995 年和 2000 年该地区粉煤灰综合利用状况进行了各项预测分析; 为电厂规划和管理及粉煤灰资源开发利用提供了必要的理论依据。

关键词: 灰色系统; 粉煤灰利用; 预测。

灰色系统^[1,2] (Grey Systems) 理论自提出后已较广泛地应用于各个领域^[3], 灰色系统在建模、控制、预测等方面的思路和方法有其明显的优点。本文应用灰系理论, 对粉煤灰资源利用进行预测探讨。

电厂粉煤灰排放及资源化利用趋势预测是电力规划及环境治理中不可缺少的重要部分, 其排灰及利用总量是一个综合性环境统计指标, 它与当地的经济水平, 技术水平、管理措施等诸因素有关, 要准确定量地描

The Transport and Fate of ^{14}C -cypermethrin in A Microcosm under the Laboratory Conditions. Zhou Zhenhui (Institute of Entomology, Academia Sinica, Shanghai): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(5), 1990, pp.2—6

The aim of the experiments is to study mass balance of ^{14}C -cypermethrin in a close ecosystem by observing metabolism, degradation and distribution of the pesticide. The microcosm was set up in a 30 cm-desiccator with 15 one-week-old maize plants and 15 earthworms (*Eisenia foetida*) in the sandy loam soil containing 5.5ppm pure ^{14}C -cypermethrin.

The results indicated that cypermethrin residues was absorbed in the maize roots, but very little was to be migrated to the leaves. After two weeks, the major product in the maize plants was the bound compounds which contained 81.81%; the amount of metabolic products in the earthworms was 72.40%; parent of cypermethrin in soil 68.74%. In soil main product 3-phenoxy-benzaldehyde was degraded by splitting of chain ester and 4'-methoxy-compound was formed by hydroxylation and methoxylation at 4'-carbon atom.

Key Words: ^{14}C -cypermethrin, fate, transport, soil, plant.

Persistence and Movement of Tricyclazole in the Rice-Water-Soil System of Rice Fields. Xiao Yunxiang, Chen Hexin, Fan Defang (Institute of Environmental Toxicology of Pesticides, Zhejiang Agricultural University, Hanzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(5), 1990, pp. 6—12

Reported in this paper is the residues and variations of tricyclazole in the rice-water-soil system of rice fields in Zhejiang Province by means of field tests and simulation. The results showed that the adsorption curves of three kinds of soil conformed to Freundliche adsorption equation. Xiaoshan loamy silt had less adsorption ability of tricyclazole than the other two soils. In the pot tests, there existed obvious differences of its leaching ability between loamy silt and silty loam with same eluting water volume. In practically applied dosages, tricyclazole was able to leach down to ground water. Its leaching ability in the soils followed this order: loamy silt > silty loam > clay loam. It could move laterally to the ponds around by flowing water. Rice plants adsorbed tricyclazole from soil-water system, and a very remarkable relationship appeared between its amount taken up by rice plants and its concentrations in water (at 0.01 level). In this research, the tricyclazole residues were determined by using GC-FPD (S-Mode)

after the samples of soils and rice plants had been purified by coagulation.

Key Words: tricyclazole, soil persistence, residue.

Preliminary Study of the Kinetics of Photodecomposition of Benzamide, 2-chloro-N((4-chlorophenyl) amino) carbonyl) under Simulated Atmospheric Conditions. Liu Guoguang, Jin Zuliang, Xu xiao-bai (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(5), 1990, pp. 12—16

The kinetics of photodecomposition of benzamide, 2-chloro-N(((4-chlorophenyl)amino)carbonyl) under simulated atmospheric conditions has been preliminarily studied in this paper. The rate constants and half-lives of this compound in nitrogen, oxygen and air have been determined. The statistical treatment of experimental results indicates that the photoreaction in nitrogen and air is of the first order, while in oxygen is closer to that of the second order.

Key Words: kinetics of photoreaction, benzamide.

Activated Carbon Process for Treatment of Wastewater Containing Cu(II) and EDTA. Zhang Zhongyan, Hu Longxing, Yuan Yan, Liu Zhilong (Shanghai University of Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(5), 1990, pp. 16—20

In this paper the treatment of wastewater containing Cu(II) and EDTA with activated carbon adsorption has been examined. The characteristics of unstability of Cu(II) chelate of EDTA in acid medium and the surface charge of activated carbon were utilized in the process. It was found that, after 30 minutes of mixing wastewater containing Cu 40 mg/L and complexing agent EDTA at pH 5—6, 98% of Cu(II) was adsorbed by the activated carbon and remainder Cu(II) concentration in the treated wastewater was less than 1mg/L. It was also found that the adsorbed Cu(II) could be eluted from the activated carbon with 0.5 mol H_2SO_4 solution, and the recovery of Cu was 98% and the spent activated carbon could well be regenerated. The experimental results demonstrated that this treatment process was an economical and effective process.

Key Words: activated carbon adsorption, copper, copper chelate of EDTA, wastewater treatment.

Grey Prediction for Utilization of Fly-Ash Resources in Shanghai Area. Xu Zhong (Institute of Environmental Protection for Electric Power,