

沸石分子筛处理含铜废水研究

张小红¹, 江伟武²

(1. 广东工业大学 人事处, 广东 广州 510090; 2. 中山大学 大气科学系, 广东 广州 510275)

摘 要: 试验了不同分子筛用量、废水浓度等因素对除铜效果的影响, 结果表明, Cu^{2+} 的质量浓度在 30~600 mg/L 范围内, 铜去除率大于 99%, 分子筛有较高吸附容量. 同时进行了分子筛再生试验, 铜的洗脱率大于 95%, 分子筛可多次使用.

关键词: 分子筛; 除铜; 再生; 废水处理

中图分类号: X781.1

文献标识码: A

文章编号: 1007-7162(2000)02-0068-03

铜是有严重污染的重金属之一, 在有色冶炼、电镀、电路板等工业中均会产生含铜废水, 以往多采用离子交换、置换、化学沉淀等方法^[1,2]处理. 沸石分子筛有独特的结构^[3], 对阳离子有良好的吸附作用, 曾有采用天然沸石处理含铬废水试验研究的报道, 但处理容量很低^[4], 本课题组也曾经采用沸石分子筛处理含铬废水^[5]. 本文以沸石分子筛进行处理含铜废水的研究, 每克分子筛处理容量高达 42 mg Cu^{2+} ; 在 $\text{pH}=3\sim 6$, Cu^{2+} 的质量浓度为 30~600 mg/L 范围内, 去除率大于 99%. 同时本文探讨了再生分子筛及回收铜的方法, 可节约处理剂、回收资源, 并能防止二次污染.

1 实验部分

1.1 主要试剂及材料

沸石分子筛: 5A 型, 60~80 目, 真密度 1.41 g/cm³, 堆积密度 0.72 g/cm³ (上海试剂厂生产).

含铜试验水: 用 CuSO_4 配制成 Cu^{2+} 的质量浓度约 2 000 mg/L 的水溶液, 测定准确含量, 再准确稀释到 30 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L, 400 mg/L, 600 mg/L 等各种浓度.

再生液: Na_2EDTA 0.200 mol/L.

显色剂: 0.2% 二乙氨基二硫代甲酸钠 (铜试剂).

试剂均为 A. R. 级.

1.2 实验及分析方法

1.2.1 除铜试验

每次取 200 mL 含铜试验水, 加入确定量的分子筛, 搅拌 20 min, 过滤, 取适量溶液测定铜含量, 计算去除率. 公式为:

$$\text{去除率} = \frac{\text{进水中 } \text{Cu}^{2+} \text{ 的质量浓度} - \text{出水中 } \text{Cu}^{2+} \text{ 的质量浓度}}{\text{进水中 } \text{Cu}^{2+} \text{ 的质量浓度}} \times 100\%.$$

收稿日期: 1999-10-28

作者简介: 张小红 (1964-), 男, 副教授; 主要研究方向: 环境保护, 无机非金属材料等.

1.2.2 再生试验

按接近饱和吸附容量的值, 将 10.0 g 分子筛放于 1000 mL 含 Cu^{2+} 的试验液中, 搅拌 20 min, 测定出水的铜含量. 将分子筛沥干, 装于 50 mL 的滴定管中, 底部及顶部各放少量玻璃纤维, 将再生液以 1 mL/min 的速度滴加到分子筛中, 将流出液每 30.0 mL 为一段收集, 测定铜浓度.

1.2.3 分析方法

取适量待测液, 在氨性溶液中 ($\text{pH}=9\sim 10$), 加入显色剂, 摇匀, 四氯化碳萃取后于 440 nm 处测吸光度. 质量浓度的检测下限为 0.01 mg/L, 上限为 2.0 mg/L.

2 结果及讨论

2.1 铜的去除及其影响因素

2.1.1 分子筛用量及饱和吸附容量

各取质量浓度为 400 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液 200 mL, 分别与不同量的分子筛反应, 结果如表 1.

由表 1 可见, 分子筛用量越大, 铜去除率越高, 当进水含铜量与分子筛用量之比为 32.0 mg/g 时, 铜去除率达 99.4%. 以分子筛用量对吸附容量作图, 如图 1. 由图 1

表 1 分子筛用量对铜去除率的影响				
分子筛用量/g	进水 Cu^{2+} 质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	出水 Cu^{2+} 质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	吸附容量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cu^{2+} 去除率/%
0.5	400	268	52.8	33.0
1.0	400	146	50.8	63.5
1.5	400	59	45.5	85.3
2.0	400	7.6	39.2	98.1
2.5	400	2.3	31.8	99.4
3.0	400	0.5	26.6	99.9

可见, 分子筛用量越大, 对铜的吸附容量就越小, 将曲线外推至与 Y 轴相交, 即为饱和吸附容量, 其值为每克分子筛 53.5 mgCu^{2+} . 在实际操作时, 分子筛用量应适当, 以便有较高的去除率及尽可能大的吸附容量.

2.1.2 铜浓度的影响

固定进水含铜量与分子筛用量之比为 32.0 mg/g, 以各种含铜浓度的溶液各 200 mL 进行试验, 结果见表 2.

由表 2 可见, 在实验浓度范围内, 铜去除率稳定, 均比较高. 由于吸附平稀的原因, 当进水浓度较低时, 出水残留浓度也较低, 去除率却相对较低; 当进水浓度较高时, 出水残留浓度也较高, 去除率却较高. 为了使出水残留浓度低同时有高的去除率, 可用多段或逆流吸附的方法处理.

2.1.3 酸度的影响

将试验溶液各 200 mL 调至各种 pH 值, 分别加 2.5 g 分子筛 图 1 吸附容量与分子筛用量关系进行试验, 结果见表 3.

由表 3 可见, 不同的 pH 条件下, 铜去除率稳定, 随 pH 升高去除率略有提高, 因此可在较宽范围内进行废水处理.

2.1.4 温度及接触时间的影响

以水浴控制不同温度, 在 15~ 40 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, 及控制搅拌时间在 10~ 30 min 范围内, 对结果无大的影响, 去除率均在 99.8% 以上, 因此在试验其他影响因素时, 选择室温 (约 25 $^{\circ}\text{C}$) 及搅拌

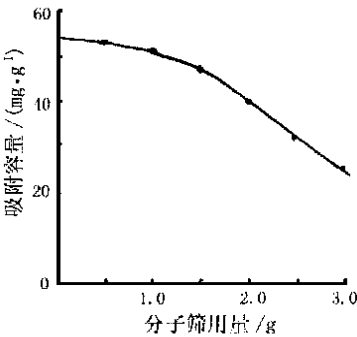


图 1 吸附容量与分子筛用量关系

表 2 铜浓度对铜去除率的影响

进水 Cu^{2+} 质量 浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	出水 Cu^{2+} 质量 浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cu^{2+} 去除 率/%
30	0.5	98.3
100	0.9	99.1
200	1.5	99.3
400	2.3	99.4
600	2.6	99.6

表 3 酸度对铜去除率的影响

进水 Cu^{2+} 质量 浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	进水 pH 值	出水 Cu^{2+} 质量 浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	铜去除 率/%
400	3.0	3.5	99.1
400	4.0	2.3	99.5
400	5.0	1.7	99.7
400	6.0	1.5	99.8

20 min 的条件进行.

2.2 铜的回收及分子筛再生

2.2.1 回收率及回收液浓度

以 10 g 分子筛对 1 000 mL Cu^{2+} 质量浓度为 400 mg/L 的溶液吸附后,出水质量浓度为 30.8 mg/L, 吸附 Cu^{2+} 量应为 $400\text{ mg/L}\times 1\text{L}-30.8\text{ mg/L}\times 1\text{L}=369.2\text{ mg}$. 电干后,分子筛中残留溶液小于 3 mL, 残留液中所含 Cu^{2+} 小于 0.1 mg, 相对于所吸附的 Cu^{2+} 的量可以忽略. 洗脱后每段洗出液浓度及洗出率见表 4.

由表可见, 洗出液 Cu^{2+} 质量浓度逐段下降, 1、2 段质量浓度高达 9 790 mg/L 和 1 660 mg/L, 可以回收利用. 3 段以后浓度较低, 应循环用作再生液, 待浓度提高后再回收.

2.2.2 再生分子筛的吸附容量

分子筛经多次吸附——再生的过程, 结果见表 5. 再生后的分子筛因吸附的铜有少部分未能洗脱等原因, 使吸附容量有所下降, 但二次再生以后下降较小, 趋于稳定, 经四次再生后吸附容量仍可达初次使用的 90% 以上. 说明分子筛是可以再生循环使用的.

表 4 回收液 Cu^{2+} 质量浓度及 Cu^{2+} 回收率

洗出液 Cu^{2+} 质量 浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	洗出量 /mg	洗出率 /%	累计洗 出率/%
9 790	294	79.6	79.6
1 660	49.8	13.5	93.1
291	8.37	2.36	95.5
47.7	1.43	0.39	95.9
7.3	0.22	0.06	95.9

表 5 再生分子筛的 Cu^{2+} 吸附容量

	初次 使用	一次 再生后	二次 再生后	三次 再生后
Cu^{2+} 吸附 量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	36.9	34.2	33.9	33.7
Cu^{2+} 相对吸 附量/%	100	92.7	91.9	91.3

3 结论

①沸石分子筛对二价铜有较强的去除作用, 并有较大的吸附容量, 按铜与分子筛质量比为 32 mg/g 进行处理, 铜的去除率达 99% 以上.

②在废水含铜质量浓度为 30~ 60 mg/L, pH= 3~ 6, 及温度 15~ 40 ℃, 接触时间 10~ 30 min 范围内, 对铜的去除率无大的影响, 故可在较宽的范围使用.

③分子筛可再生, 吸附量下降较平缓, 故可重复使用.

④废水中铜的浓度最高可富集 10~ 100 倍, 洗脱液浓度较高, 有利于回收利用, 同时, 可防止二次污染.

(下转第 81 页)

- [6] R Chan, M Ng. Conjugate Gradient Method for Toeplitz Systems[J]. SIAM Review. 1996, (38) : 427-482.
- [7] G Ammar, W Gragg. Superfast Solution for Real Positive Definite Toeplitz Systems[J]. SIAM J. Matrix Anal. Anal. App. 1988, (9) : 61-76.

A New Preconditioner for Image Restoration

ZENG Wen-qu¹, WEN You-wei², SUN Hai-wei³

(1. Postgraduate Education Office; 2. Dept. of Computer and Engineering;

3. Dept. of Mathematics & Physics, GDUT, Guangzhou 510090, China)

Abstract: A new preconditioner is proposed in the preconditioned conjugate gradient method (PCG) for solving the problem arising from image restoration. The condition number of the new preconditioned system is proved to be much less than the original one. Numerical results show that the new method is better than the classical PCG.

Key words: preconditioner; preconditioned conjugate gradient method; condition number; Toeplitz matrix image restoration

(上接第 70 页)

参考文献:

- [1] 顾夏声. 水处理工程[M]. 北京: 清华大学出版社, 1985. 67.
- [2] 王兆熊, 郭崇涛, 张瑛[M]. 化工环保和三废处理. 北京: 化学工业出版社, 1982. 354.
- [3] 徐如人, 庞文琴, 屠坤岗[M]. 分子筛的结构与合成. 吉林: 吉林大学出版社, 1987. 11.
- [4] 郑礼胜, 王士龙, 张虹[J]. 用沸石处理含铬废水研究. 环境工程, 1997, 13(3) : 13-15.
- [5] 江伟武, 张小红, 曾海燕[J]. 分子筛处理含铬废水. 中山大学学报, 1998, 37(增 2) : 153-156.

Study on the Treatment of Copper Containing Wastewater with Zeolite Molecular Sieve

ZHANG Xiao-hong¹, JIANG Wei-wu²

(1. Office of Personnel, GDUT, Guangzhou 510090, China;

2 Dept. of Atmospheric Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The treatment of copper- containing wastewater with zeolite molecular sieve were experimentally investigated. The results show that the ratio of removing copper is greater than 99% in the range of pH= 3 ~ 6 and the mass concentration of Cu^{2+} = 30~ 600 mg/ L. Meanwhile, the molecular sieve can be regenerated manytimes and the ratio of removing copper is greater than 95%.

Key words: molecular sieve; removing copper; regenerate; wastewater treatment