

间歇式泡沫分离法处理含铬(VI)废水

矫彩山¹, 丁岩², 尹莉莉²

(1.哈尔滨工程大学核科学与技术学院, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2.哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:采用间歇式泡沫分离法处理废水中的铬(VI)。系统地考察了pH值、表面活性剂加入量以及进水浓度对去除效果的影响。通过正交实验分析,得出进水浓度为10 mg/L,处理量为3L时的最佳工艺条件为:pH值4.0、气量0.9 L/min、表面活性剂浓度300 mg/L,铬(VI)的去除率可达97.80%。

关键词:泡沫分离;铬(VI);表面活性剂

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

文章编号:1000-3770(2008)01-050-03

国内外对含铬废水的处理,主要有铁氧体处理法、亚硫酸盐还原法、吸附法、离子交换法、液膜分离技术等方法^[1-2]。泡沫分离是近年来在分离过程中得到广泛重视的一种新型分离方法,它最早被用于矿物的浮选。该技术是根据表面吸附的原理,通过向溶液鼓泡并形成泡沫层,将泡沫层与液相主体分离,由于表面活性物质聚集在泡沫层内,这样就可以达到浓缩表面活性物质或净化液相主体的目的。被浓缩的物质可以是表面活性物质,也可以是能与表面活性物质相结合的任何物质。它的最大优点在于低浓度下分离特别有效,因此适用于溶液中低组分的分离回收。

本研究采用间歇式泡沫分离法,研究含Cr(VI)废水分离的过程,探讨泡沫分离柱中各种操作参数对处理效果的影响。

1 试验部分

1.1 废水水质

试验所用的模拟废水中的Cr(VI)浓度为10mg/L。试验中通过加NaOH和H₂SO₄溶液调节pH值,模拟废水的加料量均为3L。

1.2 试验装置

试验装置如图1所示,由泡沫分离柱、供气系统和泡沫收集器组成。分离柱为内径80mm、有效高度1m的有机玻璃柱,底部装有气体扩散板。

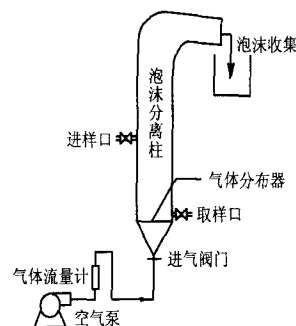


图1 试验装置简图

Table 1 Experimental device

1.3 测定方法及仪器

Cr(VI):二苯碳酰二肼分光光度法,721型分光光度计;pH值:pHS-2型酸度计。

1.4 试验方法

将调节好的含Cr(VI)废水加入泡沫分离柱中,并加入一定量的阳离子表面活性剂,开启空气泵,气体通过气体流量计及进气阀门经由泡沫分离柱底部的气体分布器分散到柱中。泡沫相经泡沫分离柱顶部的弯头溢出并进入收集器,泡沫在收集器中消泡。在溶液基本不再产生泡沫时取样测定溶液主体相中Cr(VI)浓度。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验分析

2.1.1 pH值的影响

溶液的 pH 值对金属离子与表面活性剂的结合形式有很大影响, 考虑到对设备的腐蚀问题, 在 pH 3~9 范围内考察 pH 值对 Cr(VI) 去除效果的影响规律。操作条件为: 气量 0.9 L/min、表面活性剂加入量 300 mg/L, 试验结果如图 2 所示。

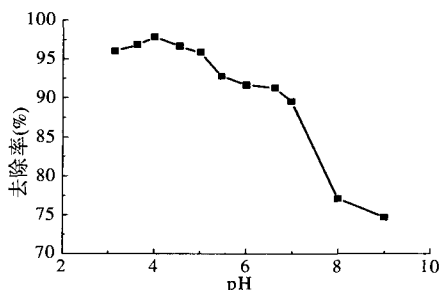


图2 pH值对Cr(VI)去除率的影响

Fig.2 Effect of pH on the Cr(VI) removal efficiency

由图 2 可知, 在酸性范围内对 Cr(VI) 有较高的去除率。这是因为酸性条件下 Cr(VI) 能更多地以 $Cr_2O_7^{2-}$ 形式存在, 表面活性剂与 $Cr_2O_7^{2-}$ 的吸附作用增强。同时泡沫的稳定性也可能受酸值的影响。酸度增强, 表面活性剂起泡更加细密, 气液界面增加, $Cr_2O_7^{2-}$ 能更多地与表面活性剂相吸附。当 pH 值在 3.0~5.0 间变化时, 去除率的变化区间为 95.78%~97.80%。进水 Cr(VI) 浓度为 10 mg/L 时, 处理后水中 Cr(VI) 浓度均小于污水综合排放标准的 0.5 mg/L, 可直接排放。其中 pH 值为 4 时去除率最高为 97.80%。因此, pH 值选用 4 为宜。

2.1.2 表面活性剂加入量的影响

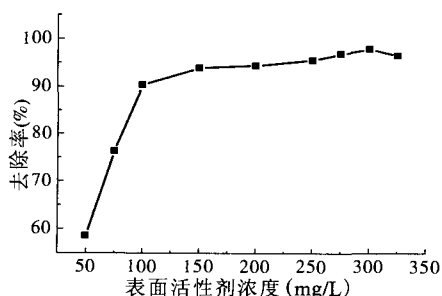


图3 表面活性剂浓度对Cr(VI)去除率的影响

Fig.3 Effect of surfactant concentration on the Cr(VI) removal efficiency

采用某种阳离子表面活性剂, 与含 Cr(VI) 废水同时加入到泡沫分离柱中。在 pH 值为 4、气量为 0.9 L/min 的操作条件下, 考察表面活性剂的浓度对 Cr(VI) 去除率的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 当表面活性剂浓度为 100 mg/L

时, Cr(VI) 的去除率可达 90%; 当表面活性剂浓度为 150 mg/L 时, Cr(VI) 的去除率达到 95.5%, 出水满足污水综合排放标准; 当表面活性剂的浓度在 150~300 mg/L 之间变化时, 去除率虽有所提高但变化不大; 表面活性剂的浓度高于 300 mg/L 时, Cr(VI) 的去除率又有所降低。

由此可见, 表面活性剂浓度太低时, 由于不足以产生足够的气液界面而不能实现有效的分离, Cr(VI) 的去除率较低; 表面活性剂的浓度太高, 则会导致重铬酸根与表面活性剂形成的配合物同自由表面活性剂在气液界面上位置的竞争, 使 Cr(VI) 的去除率降低, 也有可能在配合物外围再形成一层表面活性剂层, 憎水的非极性部分同配合物相接, 亲水的极性基团朝向主体溶液, 每单位泡沫中铬离子含量减少, 使 Cr(VI) 的去除率下降^[9]。因此, 表面活性剂的浓度应控制在 150~300 mg/L 之间, 以 300 mg/L 时的效果最佳。

2.2 正交试验分析

正交试验采用静态反应, 考察 pH 值、气量和表面活性剂浓度对 Cr(VI) 去除率的影响。设计因素和水平的取值见表 1, 试验结果及分析见表 2。

表1 因素与水平表

Table 1 Factors and levels

因素	pH值(A)	气量(L/min)(B)	表面活性剂浓度(mg/L)(C)
水平 1	4.00	0.9	250
水平 2	3.50	0.95	300
水平 3	4.50	1.0	275

表2 正交试验结果及分析

Table 2 Results and analysis of orthogonal experiment

实验编号	A	B	C	空白	去除率 (%)
1	1	1	1	1	94.76
2	1	2	2	2	95.24
3	1	3	3	3	93.72
4	2	1	2	3	94.93
5	2	2	3	1	92.21
6	2	3	1	2	92.37
7	3	1	3	2	94.49
8	3	2	1	3	91.31
9	3	3	2	1	94.62
K_{1j}	283.72	284.18	278.44	281.59	$T = \sum_{i=1}^9 Y_i = 843.66$ $\bar{y} = \frac{T}{9} = 93.74$
K_{2j}	279.51	278.76	284.79	282.1	
K_{3j}	280.42	280.71	280.42	279.96	
R_j	4.21	5.42	6.35	2.14	
因素主次顺序	C B A				
最优方案	C ₂ B ₁ A ₁				

结果表明, 泡沫分离法能很好地去除废水中的 Cr(VI), 其中表面活性剂浓度是主要影响因素, 其次为气量和 pH 值。对最优方案进行验证试验, 去除率为 97.80%, 高于正交试验中的最高去除率 95.24%,

由此确定最优方案是 pH 值为 4.00、气量为 0.9 L/min、表面活性剂浓度为 300 mg/L。

2.3 进料浓度的影响

在最优方案的操作条件下,考察进料 Cr(VI) 浓度的变化对其去除率的影响,结果如图 4 所示。

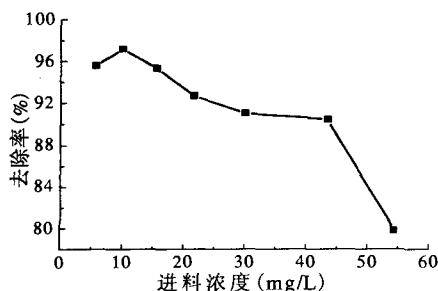


图4 进料浓度对 Cr(VI) 去除率的影响
Fig.4 Effect of feed concentration on the Cr(VI) removal efficiency

由图 4 可知,在进料浓度很低时,提高溶液浓度,去除率增大;但浓度升至 10 mg/L 时,再增加溶液浓度,残留溶液浓度也增大,去除率就会有所降低。这是因为低浓度时,Cr(VI)在气-液界面的吸附量与浓度呈线性关系,并随浓度的增大而增大;当浓度较高时,表面吸附趋于饱和,表面吸附量随浓度增加缓慢^[4]。而且在实验中观察到进料 Cr(VI) 浓度高于 50 mg/L 时,形成的泡沫不细密且不稳定;增加进料浓度,泡沫的含水量也会随之增大。因此,进料 Cr(VI) 浓度为 10 mg/L 时去除效果最佳。

2.4 动力学分析

控制试验条件,pH 值为 4.0、气量为 0.9 L/min、表面活性剂浓度为 300 mg/L,进水 Cr(VI) 浓度为 10 mg/L,间隔一定的时间取样测定 Cr(VI) 浓度。Cr(VI) 的去除率随时间的变化曲线如图 5 所示。

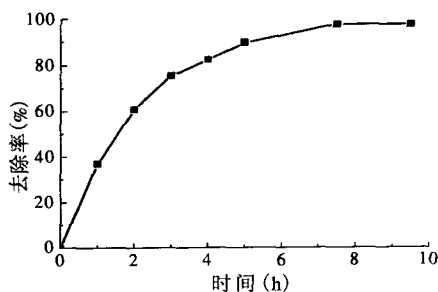


图5 Cr(VI) 去除率随时间的变化曲线
Fig.5 Cr(VI) removal efficiency changing with time

由图 5 可知,反应刚开始时,由于浓度梯度较大,反应动力较大,导致去除率随时间变化快。在反应进行 3h 以后,已经去除了大部分的 Cr(VI),浓

度梯度变小,去除率随时间的增长变得缓慢。

为进一步研究动力学级数,将 r ($r = \lg \frac{C_0}{C}$) 对时间 t 作图,结果如图 6 所示。式中, C_0 和 C 分别为 Cr(VI) 初始浓度和 t 时刻浓度。根据一级动力学公式 $\lg C_0 - \lg C = \frac{k}{2.3}t$,若是一级动力学过程,则 r 对时间作图将得到一条直线。从图 6 可以看出:泡沫分离方法处理铬的过程符合一级动力学的特征,其等效速率常数 $k=0.4064$,等效速率方程为 $\nu_A=0.4064C_A$, ν_A 为 Cr(VI) 的去除速率, C_A 为 Cr(VI) 的浓度。

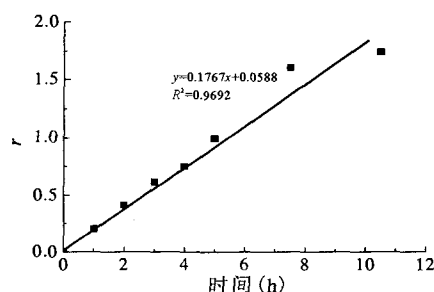


图6 动力学曲线
Fig.6 Kinetic curve

3 结论

考察了 pH 值、阳离子表面活性剂浓度、进料 Cr(VI) 浓度变化对 Cr(VI) 去除率的影响规律。分析发现,在酸性范围内对 Cr(VI) 有较高的去除率,进料 Cr(VI) 浓度高于 50 mg/L 形成的泡沫不稳定,Cr(VI) 的去除率较低。

泡沫分离法能有效地去除废水中的 Cr(VI)。通过正交分析,确定最佳工艺条件是为 pH 值 4.0、气量 0.9 L/min、阳离子表面活性剂浓度 300 mg/L,当进水 Cr(VI) 浓度为 10 mg/L 时,最佳操作条件下 Cr(VI) 的去除率可达 97.80%。

泡沫分离方法处理铬的过程是一级动力学过程,其等效速率常数 $k=0.4064$,等效速率方程为 $\nu_A=0.4064C_A$ 。

参考文献:

- [1] 陈惠国.试论我国电镀废水治理的五个阶段[J].工业水处理,1989,5(3):3-6.
- [2] 刘军坛.电镀废水处理技术的发展[J].化工时刊,1996,10(9):3-6.
- [3] 陶中东,黄颂安.泡沫分离方法回收钕[J].化工时刊,2003,17(9):3-4.
- [4] 谢继宏,程晓鸣,邓修.大豆蛋白质的泡沫分离研究 I[J].华东理工大学学报,1997,23(3):270.

以下,同时 pH 值迅速上升;在 4~10h,在 3h 的反硝化结束时开始曝气,溶解氧逐渐上升,同时 pH 短暂上升后逐渐下降,表明氨氮被硝化,曝气结束时,DO 达到最高 6.0mg/L 以上,而 pH 值则维持在 6.8 左右;在 11~12h 沉淀和滗水期间,DO 迅速下降至 1.0mg/L 以下,而 pH 略降低至 6.7 左右。

4 工程投资及运行费用

本污水处理工程处理能力为 4000 m³/d,所采用的构筑物和设备已在表 2 中列出,工程总投资为 1298 万元。总装机容量为 743.8kW,运行容量约为 533.4 kW,合计用电量为 10155.8 kWh/d,只考虑水费,药剂费和电费,污水处理直接运行费用约为 1.36 元/m³。

5 结 论

本污水处理工程的调试结果表明,应用 SBR 工艺处理赖氨酸废水是可行的,对有机物和氨氮均达到良好且稳定的处理效果,在进水有机物(COD)浓度为 2000 mg/L、氨氮为 300 mg/L,COD 和氨氮

的平均去除率分别为 96.1%和 95.8%,处理后的出水达到国家新建的一级排放标准。

参考文献:

- [1] 周秀芹.全球赖氨酸生产发展近况[J].发酵科技通讯,2005,34(3):49.
- [2] 庄镇民.赖氨酸废水的处理和氨回收[J].化工环保.2001,21(5):258-263.
- [3] 陆绪红,周蕾,杨玉兵,等.赖氨酸生产废液的回收利用方法:中国,1745648[P].2006-03-15.
- [4] 国家环保局.水和废水监测分析方法(第三版)[M].北京:中国环境科学出版社,1997:245-247.
- [5] Akunna J C, Bizeau C, Moletta R. Denitrification in anaerobic digesters:possibilities and influence of wastewater COD/N-NO_x ratio[J].Environ Technol.,1992,13:825-836.
- [6] Abufayed A A, Schroeder E D. Kinetics and stoichiometry of SBR/denitrification with a primary sludge carbon source[J].Water Pollut Control Fed.,1986,58:398-405.
- [7] 胡纪萃,周孟津,左剑恶,等.废水厌氧生物处理理论与技术[M].北京:中国建筑工业出版社,2002:1-4
- [8] (日)宗宫 功.污水除磷脱氮技术[M].张荪楠,吴之丽,译,北京:中国环境科学出版社,1987.

DESIGN AND COMMISSIONING OF A LYSINE WASTEWATER TREATMENT PROJECT

HU Bin¹, LIU Jun-xing¹, MA Lin², YING Pei-yu², TANG Yi²

(1. Graduate University of the Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China;

2. Beijing JJJ Environmental Technology Co., Ltd, Beijing 100083, China)

Abstract: This paper introduces a project of lysine wastewater treatment with SBR reactors. Under the conditions of influent COD and NH₃-N being about 2000 mg/L and 300 mg/L respectively, the effluent COD and NH₃-N reached to below 100 mg/L and 15 mg/L, meeting the national discharge standard. The project's results provide a reference for similar wastewater treatment.

Key word: lysine wastewater; SBR and wastewater treatment

(上接第 52 页)

TREATMENT OF WASTEWATER CONTAINING CHROMIUM (VI) BY INTERMITTENT FOAM FRACTIONATION

JIAO Cai-shan¹, DING Yan², YIN Li-li²

(1. Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

2. Department of Environmental Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: An experiment for chromium (VI) removal from aqueous solutions was done by intermittent foam fractionation. The effect of pH value, surfactant dosage and influent concentration on the removal results was investigated systematically. Through orthogonal analysis, it was showed that, when the influent concentration and treating amount were 10 mg/L and 3L respectively, the optimal technological conditions are: pH 4.00, aerating amount 0.9 L/min and surfactant concentration 300 mg/L, Cr (VI) removal rate under such optimal conditions reached to 97.80%.

Key words: foam fractionation ;chromium(VI);surfactant