

文章编号:1001-4373(2007)06-0056-04

含 Cu(II) 废水泡沫分离法处理工艺的优选方法

吕江平, 王九思, 王明权, 胡向南, 王学新

(兰州交通大学 化学与生物工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要:采用离子浮选法、沉淀浮选法、吸附胶体浮选法等方法处理含 Cu^{2+} 废水, 并对它们的效果进行了对比研究; 实验结果表明, 对于含有 10 mg/L Cu^{2+} 模拟废水, 使用阴离子表面活性剂 SDS, 当 $\text{pH}=10$ 时, 鼓气 10 min , Cu^{2+} 的去除率可以达到 94.8% ; 与其它泡沫浮选法相比, 在相同条件下, 离子浮选法去除效果最好; 说明去除 Cu^{2+} 的主要原因是 Cu^{2+} 与 SDS 发生了络合反应。

关键词:泡沫分离; 正交试验; 铜离子; 去除率; 阴离子表面活性剂; 络合反应

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

泡沫分离法是一种新型分离技术, 它是根据表面吸附原理, 借助鼓泡使溶液中的表面活性物质聚集在气-液界面, 随气泡上浮至溶液主体上方, 形成泡沫层, 使泡沫和液相主体分开, 从而达到浓缩表面活性物质(在泡沫层), 净化液相主体的目的。从液相主体中浓缩分离的不仅可以是表面活性物质, 也可以是能与表面活性物质相互亲和的任何物质, 一些颗粒(沉淀微粒或矿石小颗粒)也可以被活性表面物质吸附从溶液中分离出来^[1]。根据欲分离物质与表面活性物质的结合方式、存在状态, 泡沫分离法可分为离子浮选法、沉淀浮选法、吸附胶体浮选法等。

废水中有害物质是以多种形态存在的, 对于不同情况各种浮选法的分离效果是不一样的。本文做了一组正交试验, 分别研究吸附胶体浮选法、离子浮选法、沉淀浮选法对含铜废水的处理效果。

1 实验部分

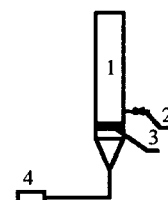
1.1 主要仪器、设备及试剂

721 分光光度计, 酸度计, 气泵, 砂芯漏斗, 磁力搅拌器; 自制泡沫分离塔(直径 30 mm); 0.2% 二乙氨基二硫代甲酸钠溶液、EDTA-柠檬酸铵溶液、 FeCl_3 、十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(LAS)、海藻酸钠。

1.2 实验装置与流程

本实验为间歇操作过程, 每批处理浓度为 10 mg/L 的含 $\text{Cu}(\text{II})$ 模拟废水 50 mL 。通过加盐酸、

氢氧化钠调解溶液的 pH 值。其装置如图 1 所示。



1-泡沫塔; 2-取样口; 3-分布板; 4-气泵
图 1 泡沫分离装置示意图

Fig. 1 Flow sketch map of foam separation

废水中 Cu^{2+} 含量的检测采用可见分光光度法^[2], 在 440 nm 波长处, 以 CCl_4 为参比液进行测量。校准曲线见图 2, 拟合方程为

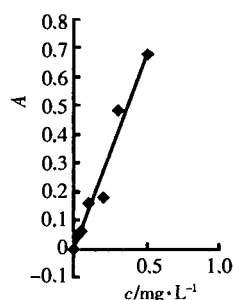


图 2 铜离子浓度校准曲线图

Fig. 2 Cupric ion density calibration

$$A = 1.3706c - 0.0015 \quad r = 0.9802 \quad (1)$$

式中: A 为吸光度; c 为 Cu^{2+} 浓度, mg/L ; 回归线性范围为 $(0.02 \sim 0.60 \text{ mg/L})$ 。采用该方法检测时, 要使用 CCl_4 萃取, 操作步骤较复杂, 对仪器、试剂的要求较苛刻, 因此实验精确度不太理想, 偏离度为 $r =$

0.980 2,查相关系数临界值表^[3],得 $r_{0.001}(n-2=5) = 0.951 < 0.980 2$,证明线性关系成立,可信度为 99.9%,精度满足要求。

$$R = (c_0 - c_s) / c_s \quad (2)$$

式中: c_0 表示初始料液 Cu^{2+} 浓度,10 mg/L; c_s 表示分离后净化溶液中所含 Cu^{2+} 浓度,mg/L。

2 正交试验和结果讨论

2.1 正交试验^[4]

虽然采用泡沫分离法去除水中铜的影响因素很

多,但是进行正交试验时,不可能也没有必要对每个因素都加以考察.应尽量减少工作量,将重要因素作为考察对象,其余不重要的因素固定在一定范围,使它们对结果的影响保持良好的状态.经过条件实验筛选出捕捉剂(A)、表面活性剂(B)、捕捉剂用量(C)、溶液 pH 值(D)作为正交试验的考察因素,采用四因素三水平的正交试验.依据 $L_9(3^4)$ 正交表安排试验,以去除率为考察目标.正交试验方案及试验结果见表 1.

表 1 第一批正交试验方案及试验结果分析

Tab. 1 Plan of the first batch orthogonal experiment and results analysis

实验	A (捕捉剂)	B (表面活性剂)	C (捕捉剂用量) (铁铜摩尔比)	D (pH 值)	去除率/%
1	1(FeCl ₃)	1(SDS)	3(5 : 1)	2(8)	66.0
2	2(海藻酸钠)	1	1(1 mg/mL)	1(6)	7.6
3	3(0)	1	2(3 : 1)	3(10)	94.8
4	1(FeCl ₃)	2(LAS)	2(3 : 1)	1(6)	51.0
5	2(海藻酸钠)	2	3(3 mg/mL)	3(10)	7.6
6	3(0)	2	1(1 : 1)	2(8)	67.8
7	1(FeCl ₃)	3(0)	1(1 : 1)	3(10)	40.4
8	2(海藻酸钠)	3	2(2 mg/mL)	2(8)	17.6
9	3(0)	3	3(5 : 1)	1(6)	35.0
K_1	157.4	168.4	115.8	93.6	
K_2	32.8	126.4	163.4	151.4	
K_3	197.6	93	108.6	142.8	∑387.8
R	164.8	75.4	54.8	57.8	

从表 1 中试验结果直观来看,第 3 号试验去除率最高, $R=94.8\%$,即 $A_3B_1C_2D_3$ 为可能好条件.已做的 9 个试验只占全部试验的九分之一,即使不改变水平,在排列组合中也可能漏掉一些效果较好的条件.为了展望一下更好的条件,可绘制趋势图、进行极差分析,结果见图 3.根据表 1 中 K_1, K_2, K_3 大小,可以确定出优化条件为 $A_3B_1C_2D_2$,通过 R 可知,各个因素的重要程度为 $A > B > D > C$.

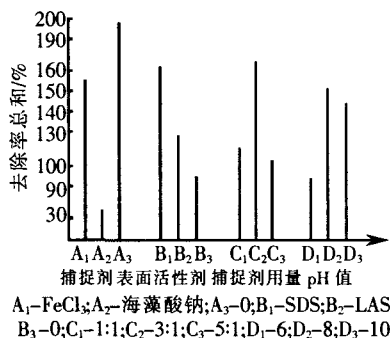


Fig. 3 Factors and target relations

由图 3 可知各因素水平没有取偏.为了提高去除率,进一步做第二批正交试验.将 A, B, C 固定在良好水平,对因素 D(pH 值)的水平重新选取.另外,考虑到各个因素可能产生相互影响,对去除效果较好的第 1 号试验,在最佳 C 值(捕捉剂用量)最佳处(铁铜摩尔比 3 : 1)进行考察.于是得第二批正交试验方案(见表 2).

表 2 第二批正交试验方案

Tab. 2 Plan of the second batch orthogonal experiment

实验	A (捕捉剂)	B (表面活性剂)	C (捕捉剂用量) (铁铜摩尔比)	D pH 值	去除率/ %
1	3(0)	1(SDS)	1(1 : 1)	7	39.5
2	3(0)	1(SDS)	1(1 : 1)	8	75.5
3	3(0)	1(SDS)	1(1 : 1)	12	92.4
4	1(FeCl ₃)	1(SDS)	1(3 : 1)	8	1.2

2.2 实验结果讨论

2.2.1 Fe(OH)₃ 胶体吸附浮选对 Cu²⁺ 浓度影响

在表 1 中,第 1,4,7 号试验采用胶体浮选法,在

第 1,4,7 号 3 组试验中存在荷正电的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,但它们的效果并不是很好, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 强的胶体吸附能力并没有表现出来.这是因为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体带正电, Cu^{2+} 也带正电,两者相斥, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体吸附能力较强的固定层周围几乎没有 Cu^{2+} ,处于吸附能力较弱的扩散层附近存在少量 Cu^{2+} ;同时,虽然 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 胶体也带正电,但是由于溶液中存在一定数量的负离子,加上溶液中各种分子、离子的剧烈碰撞,使得 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 胶体的双电层厚度减薄,两种胶粒在相互碰撞时,克服了两之间水化层的能峰,使水化层减薄、破裂,接触距离变得很小,范德华力作用强于静电斥力,两者便产生了强烈的吸附作用,从而粘附在一起,以表面活性剂(此时表面活性剂起稳定气泡作用)为媒介同气泡结合浮出水面,从而降低了水中 Cu^{2+} 浓度.

在表 2 中,第 4 号试验也采用胶体浮选法,但第 4 号试验结果表明,废水中 Cu^{2+} 的去除率几乎为零,试验中还发现分离塔泡沫层表面附着有许多红色 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀. Cu^{2+} 去除效果差,可能因为当 $\text{pH}=8$,铁铜摩尔比为 3:1 时,SDS 与 $\text{Fe}(\text{III})$ 反应较完全,没有多余的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体和阴离子表面活性剂来吸附水中的阳离子.此时, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体与 SDS 的作用力强于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的作用,同时, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体对 SDS 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附产生了抑制作用,使得水中的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 几乎全部被除去,而 Cu^{2+} 的浓度几乎没有多大变化.由此可知,SDS 对离子、分子及微粒的吸附具有选择性.

2.2.2 离子浮选对 Cu^{2+} 浓度的影响

在表 2 中,第 1,2,3 号试验采用离子浮选法,第 1,2,3 号试验废水中 Cu^{2+} 的去除率随 pH 值的增大而增大,这是因为当 pH 值较大时,SDS 能与 Cu^{2+} 发生络合反应,显著降低了 Cu^{2+} 浓度.在表 1 第 3 号试验中,使用表面活性剂 SDS, $\text{pH}=10$, $R=94.8\%$,在表 2 第 3 号试验中,使用表面活性剂 SDS, $\text{pH}=12$, $R=92.4\%$,这两个试验条件相似(C 的影响程度最小可不考虑), Cu^{2+} 的去除效果相差不大,进一步表明,阴离子表面活性剂与 Cu^{2+} 发生了络合反应.在表 1 第 6 号试验中,使用表面活性剂 LAS, $\text{pH}=8$, $R=67.8\%$,在表 2 第 2 号试验中,使用表面活性剂 SDS, $\text{pH}=8$, $R=75.5\%$, Cu^{2+} 的去除效果稍有差异,可能是由于使用的表面活性剂不同,络合反应速度及反应平衡常数不同造成的,使用 SDS 效果较好.

在表 2 第 1 号试验中,使用表面活性剂 SDS,

$\text{pH}=7$, $R=39.5\%$,虽然当 $\text{pH}=6.9$ 时, Cu^{2+} 可完全沉淀^[5],但是第 1 号试验中 Cu^{2+} 的去除率并不高(仅为 39.5%),而当 $\text{pH}>10$ 时效果较好,这表明 Cu^{2+} 的去除主要是由于 Cu^{2+} 与 SDS 发生了作用,SDS 对 Cu^{2+} 的作用强于对 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 胶体的作用.

2.2.3 沉淀浮选对 Cu^{2+} 浓度的影响

在表 1 中,第 9 号试验采用特殊的沉淀浮选法,既没有加捕捉剂也没有加表面活性剂,仅仅鼓泡 10 min, Cu^{2+} 的去除率却能达到 35%.这是因为,溶液中有憎水性较强的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 胶体生成,容易与空气直接结合逸出水面,随着气泡的破灭而散失在空气中.如果在其中加入 SDS,去除率可提高到 39.5%.可见,表面活性剂不仅具有稳定气泡的作用,还有捕集阳离子的作用.

3 结语

1) 阴离子表面活性剂 SDS 对离子、分子及微粒的吸附具有选择性,条件不同,选择性强弱不同,尤其当 pH 值变化时,选择性变化较明显. SDS、LAS 均可与 Cu^{2+} 可发生络合反应,其中 SDS 与 Cu^{2+} 的络合,随着 pH 值的增大,反应趋于完全,当 $\text{pH}=10$ 左右时,反应效率最高,之后,随着 pH 值的增大有所下降趋势.

2) 在沉淀浮选中,不加 SDS 时, Cu^{2+} 的去除率能达到 35%,加 SDS 时,去除率能达到 39.5%,说明 SDS 具有捕集阳离子的作用.

3) 由正交试验可知,去除铜的影响因素显著程度为 A(捕捉剂) $>$ B(表面活性剂) $>$ D(pH 值) $>$ C(捕捉剂用量);对浓度为 10 mg/L 的含 $\text{Cu}(\text{II})$ 模拟废水,采用离子浮选法除铜的最佳操作条件为:使用 SDS 作为表面活性剂,当 $\text{pH}=10$ 时,鼓气 10 min,能达到去除率为 94.8%的较好效果.

4) 相同条件下,对浓度为 10 mg/L 含 $\text{Cu}(\text{II})$ 模拟废水进行处理, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附胶体浮选法去除率为 66.0%,离子浮选法为 94.8%,沉淀浮选为 39.5%,可见,离子浮选法去除效果最好.

参考文献:

- [1] 陶中东,黄颂安.泡沫分离方法回收钪[J].化工时刊,1997,17(9):23-26.
- [2] 国家环境保护总局,水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法[M].第 4 版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [3] 罗旭.化学统计学基础[M].沈阳:辽宁人民出版社,

1985. [4] 中国现场统计研究会三次设计组,全国总工会电教中心. 正交法和三次设计[M]. 北京:科学出版社,1987.
- [5] 邵利芬,杨玉杰,姚曙光,等. 含铜电镀废水处理技术研究进展[J]. 工业用水与废水,2007,38(3):13-15.

Optimal Method of Foam Separation Processing Craft in Waste Water Containing Cu(II)

Lu Jiangping, Wang Jiushi, Wang Mingquan, Hu Xiangnan, Wang Xuexin

(School of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: In this paper, in the waste water containing Cu(II) with 10mg/L, the removal result of Cu(II) is studied by using ion flotation, precipitation flotation or adsorbing colloid flotation. The experimental results reveal that the Cu(II) removal can attain a ratio of 94.8% when SDS is added, pH is kept 10 and pumping air is stayed for 10 minutes in foam separation tower. Comparing with other foam separations, the removal of ion flotation is the best. It shows that complexing reactions occurring between SDS and Cu(II) is the main reason why Cu(II) in bearing water is low.

Keywords: foam separation; orthogonal experiment; Cu(II); rate of elimination; anionic surfactant; complexing reactions

(上接第 55 页)

Filling Choosing Study on Treatment of Bathing Wastewater with Bio-contact Oxidation

Fu Xiaoyong¹, Chen Xuemin¹, Xu Shenghui¹, He Jie², Su Libin¹, Qin Shang¹

(1. School of Environmental Science and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China;

2. Beijing Academy of Environmental Sanitation and Scientific Design, Beijing 100028, China)

Abstract: The soft fibre filling and soft foam filling are taken as preparing filling in filling choosing study of treatment of bathing wastewater with bio-contact oxidation. The method of active sludge biofilm is applied to analyse the influent factor in the course of film cultivation. Finally through comparing the condition of the most optimal retention time—wastewater dispose guideline, the soft foam filling is chosen as the final dynamic experimental filling.

Keywords: bathing wastewater; bio-contact oxidation; filling; biofilm growing