

沸石分子筛处理含铬废水研究

江伟武 曾海燕 张小红

(中山大学大气科学系, 广州 510275) (广东工业大学)

摘要 试验了分子筛用量、废水浓度、酸度等因素对除铬效果的影响. 结果表明, 在 $\text{pH}=4\sim 8$, $c(\text{Cr}^{3+})=30\sim 1\,000\text{ mg/L}$ 范围内, 铬去除率大于 99%, 分子筛有较高吸附容量. 同时进行了分子筛再生试验, 铬的洗脱率大于 97%, 分子筛可多次使用.

关键词 分子筛, 除铬, 再生

分类号 X 703

铬是有污染的重金属之一, 在电镀、制革等工业中均有大量含铬废水, 以往多采用离子交换、铬酸钡沉淀等方法^[1,2]处理. 采用天然沸石处理含铬废水的试验研究^[3], 其处理容量(每 g 沸石处理 Cr^{3+} 的质量, mg/g)很低, 仅 2 mg/g , 且未提及回收方法. 沸石分子筛有独特的结构^[4], 但采用沸石分子筛处理含铬废水的研究至今未见报道. 本文以沸石分子筛进行处理含铬废水的研究, 处理容量达 30 mg/g , 在 $\text{pH}=4\sim 8$, $c(\text{Cr}^{3+})=30\sim 1\,000\text{ mg/L}$ 范围内, 铬去除率大于 99%. 同时探讨了再生分子筛及回收铬的方法, 可节约处理剂、回收资源, 并能防止二次污染.

2 实验部分

2.1 主要试剂及材料

沸石分子筛(上海试剂厂): 5A型, 60~80目, 真密度 1.41 g/cm^3 , 堆积密度 0.72 g/cm^3 ; 含铬试验水: 以 2%~25% $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液稀释到约 $2\,000\text{ mg/L}$, 测定准确含量, 再准确稀释到 30, 100, 200, 400, 600, 800, $1\,000\text{ mg/L}$ 等各种浓度; 再生液: 将 60 g NaOH 溶于约 500 mL 水中, 加入 70 mL 30% H_2O_2 , 稀释至 1 L; 显色剂: 二苯基碳酰二胍, AR; 其余试剂均为 AR.

2.2 实验及测定方法

2.2.1 除铬试验 每次取 200 mL 含铬试验水, 加入确定质量的分子筛, 搅拌 20 min, 过滤, 取适量溶液测定铬含量, 计算去除率 (R).

2.2.2 再生试验 按接近饱和和吸附容量 (c_A) 的值, 将 20.0 g 分子筛放于 1 000 mL 含 Cr^{3+} 的试验液中, 搅拌 20 min, 测定出水的铬浓度 ($c(\text{Cr}^{3+})_c$). 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 40.0 mL 为一段收集, 测定总铬浓度.

2.2.3 分析方法 取适量待测液调到酸性, 用 KMnO_4 将 Cr^{3+} 氧化成 Cr^{6+} , 加 NaNO_2 与过量 KMnO_4 反应, 以尿素与过量的 NaNO_2 反应, 在酸性介质中以二苯基碳酰二肼显色, 用分光光度法测定总铬浓度.

3 结果及讨论

3.1 铬的去除及其影响因素

3.1.1 分子筛用量及饱和吸附容量 各取含 Cr^{3+} 400 mg/L 的溶液 200 mL, 分别与不同质量分子筛 (m (分子筛)) 反应, 结果如表 1.

表 1 分子筛用量对去除铬的影响

m (分子筛) /g	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
$c(\text{Cr}^{3+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	400	400	400	400	400	400	400
$c(\text{Cr}^{3+})_c / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	286	182	102	31	3.5	0.4	0.2
$c(\text{Cr}^{3+})_A / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	45.6	43.6	39.7	36.9	31.7	26.6	22.8
$R(\text{Cr}^{3+}) / \%$	28.5	54.5	74.5	92.3	99.1	99.9	99.99

由表 1 可见, 分子筛用量越大, 铬去除率越高, 当 $m(\text{Cr}^{3+})$ 与 m (分子筛) 之比为 32.0 mg/g 时, $R(\text{Cr}^{3+})$ 达 99.9%. 以 m (分子筛) 对 $m(\text{Cr}^{3+})_A$ 作图, m (分子筛) 越大, 对 $c(\text{Cr}^{3+})_A$ 就越小, 将曲线外推至与 Y 轴相交, 即为饱和吸附容量, 为 46.9 mg/g. 在实际操作时, m (分子筛) 应适当, 以便有较高的去除率及尽可能大的吸附容量.

3.1.2 铬浓度的影响 固定 $c(\text{Cr}^{3+})$ 与 m (分子筛) 之比为 32.0 mg/g, 以各种含铬浓度的溶液各 200 mL 进行试验, 结果见表 2.

表 2 不同含铬浓度的溶液对去除铬的影响

$c(\text{Cr}^{3+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	30	100	200	400	600	800	1000
$c(\text{Cr}^{3+})_c / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.5	1.4	2.4	3.5	4.9	5.8	6.8
$R(\text{Cr}^{3+}) / \%$	98.3	98.6	98.8	99.1	99.2	99.3	99.3

由表可见, 在实验浓度范围内, 铬去除率稳定, 均比较高. 由于吸附平衡的原因, 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.

3.1.3 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 分子筛进行试验, 结果见表 3.

表 3 酸度对去除铬的影响¹⁾

进水 pH 值	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
$c(\text{Cr}^{3+})_c / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	3.7	2.2	1.3	1.0	0.8
$R(\text{Cr}^{3+}) / \%$	99.1	99.5	99.7	99.8	99.8

1) $c(\text{Cr}^{3+})$ 为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

由表可见,不同的 pH 条件下, $R(\text{Cr}^{3+})$ 稳定,随 pH 升高去 $R(\text{Cr}^{3+})$ 略有提高,因此可在较宽范围内进行废水处理。

3.1.4 温度及接触时间的影响 以水浴控制不同温度,在 15~ 40℃ 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, $R(\text{Cr}^{3+})$ 均在 99.8% 以上,因此在试验其他影响因素时,选择室温及搅拌 20 min 的条件进行。

3.2 铬的回收及分子筛再生

3.2.1 回收率及回收液浓度 以 20 g 分子筛对 1 000 mL $c(\text{Cr}^{3+})$ 800 mg/L 溶液吸附后, $c(\text{Cr}^{3+})_c$ 为 62.1 mg/L, $c(\text{Cr}^{3+})_A$ 为 738 mg。沥干后,分子筛中残留溶液小于 7 mL,残留液中 $m(\text{Cr}^{3+})$ 小于 0.5 mg,相对于 $c(\text{Cr}^{3+})_A$ 可以忽略。洗脱后每段洗出液浓度及洗出率见表 4。

表 4 回收液浓度及回收率

洗出液 $c(\text{Cr}^{3+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	14 500	2 890	519	112	22.6	6.1
洗出量 $m(\text{Cr}^{3+}) / \text{mg}$	580	116	20.8	4.48	0.90	0.24
洗出率 %	78.6	15.7	2.81	0.61	0.12	0.03
累计洗出率 %	78.6	94.3	97.1	97.7	97.8	97.8

由表可见,洗出液浓度逐段下降,1和2段浓度高达 14 500和 2 890 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。

3.2.2 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。

表 5 再生分子筛吸附容量

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

再生后的分子筛因吸附的铬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。

4 结 论

(1) 沸石分子筛对三价铬较强的去除作用,并有较大的吸附容量,按铬与分子筛质量比为 32 mg/g 进行处理,铬的去除率达 99% 以上。

(2) 在废水含铬浓度 30~ 1 000 mg/L, pH= 4~ 8, 及温度 15~ 40℃, 接触时间 10~ 30 min 范围内,对铬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) 废水中铬的浓度最高可富集 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。

参 考 文 献

- 1 顾夏声. 水处理工程. 北京: 清华大学出版社, 1985. 67
- 2 王兆熊, 郭崇涛, 张瑛. 化工环保和三废处理. 北京: 化学工业出版社, 1982. 354
- 3 郑礼胜, 王士龙, 张虹. 用沸石处理含铬废水研究. 环境工程, 1997, 15 (3): 13~ 15
- 4 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗. 分子筛的结构与合成. 吉林: 吉林大学出版社, 1987. 11

The Treatment of Zeolite Molecular Sieve for Chromium Containing Wastewater

Jiang Weiwu Zeng Haiyan Zhang Xiaohong*

Abstract The treatment of chromium-containing wastewater with zeolite molecular sieve were experimentally investigated. The results show that the ratio of removing chromium is greater than 99% under the conditions of pH= 4~ 8 and $c(\text{Cr}^{3+}) = 30\sim 1\ 000\ \text{mg/L}$. Meanwhile, the molecular sieve may be regenerated and the ratio of removing chromium is greater than 97% .

Keywords molecular sieve, regeneration, removing chromium

* Department of Atmospheric Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China