

Fe-C@CNTs 球团降解含氰废水

郝素菊*, 孙天昊, 张文博, 蒋武锋, 张玉柱

(华北理工大学冶金与能源学院, 现代冶金技术教育部重点实验室, 河北唐山 063009)

摘要:含氰废水对生物和环境危害极大,其排放标准越来越严格。介绍了铁碳微电解法降解含氰废水工艺,考察了 Fe-C@CNTs 球团、Fe-C 球团与铁屑对含氰废水降解率的影响,实验结果表明 Fe-C@CNTs 球团处理含氰废水更为高效。Fe-C@CNTs 球团处理含氰废水时最佳质量浓度为 100 g/L、最佳反应时间为 40 min,在此条件下,Fe-C@CNTs 球团对含氰废水的降解率高达 83.3%。

关键词: Fe-C@CNTs 球团;铁碳微电解;氰化物;废水

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)06-0104-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.06.021

Degradation of cyanide-containing wastewater by Fe-C@CNTs pellets

HAO Su-ju*, SUN Tian-hao, ZHANG Wen-bo, JIANG Wu-feng, ZHANG Yu-zhu

(Ministry of Education Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology, College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China)

Abstract: Cyanide-containing wastewater is very harmful to biology and environment, and the corresponding emission standard is stricter and stricter. This paper introduces the degradation of cyanide-containing wastewater by iron-carbon micro-electrolysis. The degradation rates of cyanide-containing wastewater by Fe-C@CNTs pellets, Fe-C pellets and iron scraps are compared. Experimental results show that Fe-C@CNTs pellets are more efficient in treating cyanide-containing wastewater than other two materials. The optimum dosage and optimum reaction time of Fe-C@CNTs pellets for treating cyanide-containing wastewater is 100 g·L⁻¹ and 40 minutes, respectively. Under these conditions, the degradation rate of cyanide containing wastewater by Fe-C@CNTs pellets is as high as 83.3%.

Key words: Fe-C@CNTs pellets; iron carbon micro-electrolysis; cyanide; wastewater

含氰废水来源于提炼金属、电镀等金属加工工业及化肥厂、选矿厂、焦化厂、钢铁厂等工业生产。氰化物有剧毒,当氰化物随污水排放到自然界中,水体中的动物和植物将难以生存,所以应该重视处理含氰废水问题^[1-3]。目前处理含氰废水的方法主要有化学氧化法、物理化学法、生物处理法、高压水解法、膜分离法及离子交换法等^[4-7]。笔者设计研究了新型 Fe-C@CNTs 球团,利用碳纳米管所具有的结构特性以及优良的导电性优化 Fe-C 球团,增强原铁碳微电解效应,有效去除废水中有机污染物。新型 Fe-C@CNTs 球团具有较强的吸附性能和电化学性能,解决了铁屑生锈钝化的问题,提高了废水处理率,优化了铁碳微电解工艺。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

铁屑取自唐山某钢铁企业; Fe-C@CNTs 球团

是以丙酮为碳源、二茂铁为催化剂,利用催化裂解法在温度为 900℃、丙酮流速为 2 mL/min 的实验条件下制备得到;实验采用天津永大化学试剂生产的 EDTA-2Na 和磷酸。利用 COD 快速测定仪测量废水中的 COD。COD 快速测定仪应用范围广泛,有 45 个水质分析项目,可对水样中 COD、氰化物、总氯、余氯、氨氮等离子浓度进行检测^[8]。可同时多个参数进行测量,方便快捷且容易操作。可应用于室内实验室检测分析,亦可外出携带进行现场监测。

1.2 含氰模拟废水的制备

以铁氰化钾为总氰化物,当总氰化物溶液 pH 小于 2 时,加入磷酸和 EDTA-2Na,可以利用加热蒸馏的方法提取出氰离子。利用 EDTA 的络合能力,与溶液中的金属离子形成稳定的螯合物进而保留金属离子^[9]。氰离子与磷酸提供的氢离子形成氢氰酸,氢氰酸沸点低易蒸馏挥发。

在配置好的铁氰化钾溶液中加入 10% (m/V)

收稿日期:2018-09-15;修回日期:2019-04-10

基金项目:国家自然科学基金(51274084);河北省自然科学基金(E2018209323,E2017209231);华北理工大学项目(GP201507)

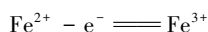
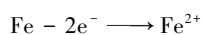
作者简介:郝素菊(1966-),女,博士,教授,主要从事钢铁冶金及资源综合利用方面研究,通讯联系人,sujuh@sina.com。

的 EDTA-2Na 溶液和密度为 1.69 g/mL 的磷酸,并用 1% (m/V) 氢氧化钠溶液做吸收液,对溶液进行加热蒸馏,调节加热功率控制馏出液速度在 2~4 mL/min 内,得到氰离子质量浓度为 0.24 mg/L 的含氰模拟废水。

1.3 铁碳微电解法处理含氰废水的原理

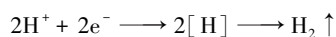
Fe-C@CNTs 球团、Fe-C 球团和铁屑处理含氰废水均基于铁碳微电解原理,以铁为阳极,碳为阴极,在电解质溶液中形成许多微小的原电池。其基本电极反应如下^[10]:

阳极反应:



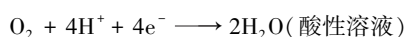
$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$$

阴极反应:

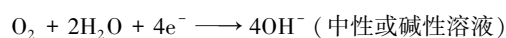


$$E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00 \text{ V}$$

当有 O₂ 时:



$$E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$$



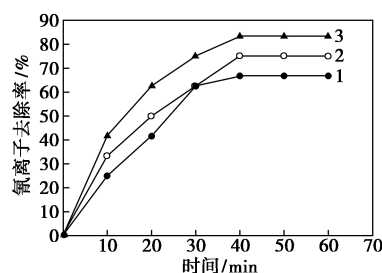
$$E^0(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.40 \text{ V}$$

2 结果与讨论

2.1 不同原料对氰离子去除率的影响

考察了 Fe-C@CNTs 球团、Fe-C 球团和铁屑对模拟废水中氰离子去除率的影响。其中含氰模拟废水的初始质量浓度为 0.24 mg/L,原料质量浓度为 100 g/L,利用 COD 快速测定仪测出含氰模拟废水反应后的质量浓度,进而求得溶液中氰离子的去除率。

不同原料处理含氰模拟废水的反应时间与氰离子去除率关系如图 1 所示。由图 1 可以看出,Fe-C@CNTs 球团去除氰离子的效果最好,Fe-C 球团次之,铁屑最低。处理时间为 10 min 时,Fe-C@CNTs 球团、Fe-C 球团和铁屑处理的含氰废水中氰离子的去除率分别为 41.7%、33.3% 和 25%;处理时间为 20 min 时,3 种原料处理的含氰废水中氰离子的去除率分别为 62.5%、50% 和 41.7%;处理时间为 40 min 时,3 种原料处理的含氰废水中氰离子去除率达到最高,分别为 83.3%、75% 和 66.7%;当处理时间超过 40 min 时,随着反应时间延长氰离子去除率基本无变化。



1—铁屑;2—Fe-C 球团;3—Fe-C@CNTs 球团

图 1 原料种类与氰离子去除率的关系

Fe-C@CNTs 球团扫描电镜照片如图 2 所示。从图 2 中可以看出,Fe-C@CNTs 球团内生成的碳纳米管较多、较长,管径较细且分布均匀,故其具有良好的吸附性能和导电性,铁碳微电解反应最剧烈;铁屑相比于 Fe-C 球团孔隙度较小,吸附能力较差,对氰离子的去除率较低;Fe-C 球团中的铁碳微电解反应进行得较缓慢,且随着反应时间的延长球团内的氰离子分解物也逐渐增多,阻碍了铁与碳之间电流的传递,进而抑制了铁碳微电解反应的进行。Fe-C@CNTs 球团因碳纳米管巨大的比表面积、超强的导电性,使得其与球团中的铁形成的原电池效应也更加显著,故对氰离子溶液中的氰离子有较好的去除效果。

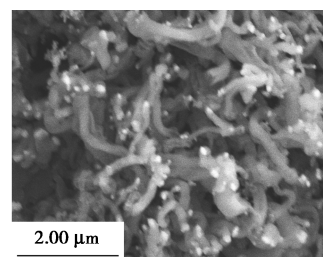


图 2 Fe-C@CNTs 球团扫描电镜照片

2.2 Fe-C@CNTs 球团质量浓度对氰离子去除率的影响

考察了 Fe-C@CNTs 球团质量浓度对模拟废水中氰离子去除率的影响。其中含氰模拟废水的初始质量浓度为 0.24 mg/L,Fe-C@CNTs 的质量浓度分别为 100、50 g/L 和 30 g/L,利用 COD 快速测定仪测出含氰模拟废水反应后的质量浓度,进而求得溶液中氰离子的降解效果。

不同 Fe-C@CNTs 质量浓度处理 0.24 mg/L 的含氰模拟废水的反应时间与氰离子去除率关系如图 3 所示。由图 3 可以看出,处理时间为 10 min 时,Fe-C@CNTs 球团质量浓度为 100、50 g/L 和 30 g/L 时含氰废水中氰离子的去除率分别为

41.7%、33.3%和 20.8%;处理时间为 20 min 时,Fe-C@CNTs 球团质量浓度为 100、50 g/L 和 30 g/L 处理的含氰废水氰离子去除率分别为 62.5%、50%和 42.8%;处理时间为 40 min 时,含氰废水中氰离子去除率达到最高;当处理时间超过 40 min 时,随时间延长氰离子去除率基本无变化,其去除率分别为 83.3%、79.2%和 70.8%。在 Fe-C@CNTs 球团的质量浓度为 100 g/L 时,Fe-C@CNTs 球团的氰离子去除率最高,质量浓度降低,溶液中氰离子的去除率也随之降低。质量浓度为 100 g/L 时,Fe-C@CNTs 球团处理含氰废水 40 min 时的去除效果高达 83.3%。

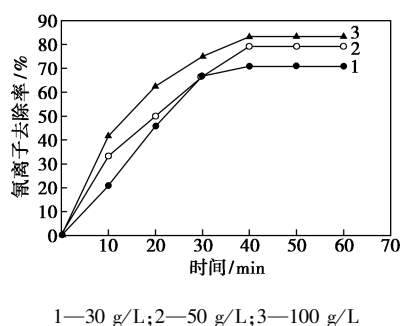


图 3 Fe-C@CNTs 球团质量浓度对氰离子去除率的影响

2.3 反应时间对氰离子去除率的影响

实验原料为 Fe-C@CNTs 球团,考察反应时间对含氰模拟废水中氰离子去除效果的影响。按照不同的反应时间处理质量浓度为 0.24 mg/L 的含氰模拟废水,原料的质量浓度为 100 g/L,利用 COD 快速测定仪测出含氰模拟废水反应后的质量浓度,进而求得溶液中氰离子的去除率,实验结果如图 4 所示。

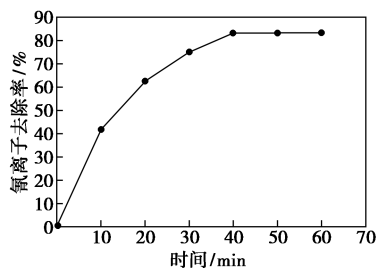


图 4 反应时间与氰离子去除率的关系

由图 4 可以看出,随着反应时间的不断延长,含氰模拟废水中氰离子的去除率逐渐升高,当反应时间超过 40 min 后氰离子去除率将不再变化。原因是随着反应时间的延长 Fe-C@CNTs 球团内形成的原电池电子移动的速率降低,铁碳微电解反应逐步

趋于平缓。当反应时间为 0~10 min 时,原电池的原阳极不断地得失电子,溶液中的氧化还原反应进行得较剧烈,故此时氰离子溶液中氰离子的去除效果好。此外,Fe-C@CNTs 球团具有一定的吸附能力,随着反应时间的延长,球团吸附的离子逐渐增多并达到饱和;且溶液中的氰离子分解物逐渐扩散到 Fe-C@CNTs 球团的内部,阻碍了铁与碳之间的电解能力,抑制了铁碳微电解反应的进行,故到处理废水的后期,溶液中氰离子的去除率提高不明显;且反应时间过长时,使得 Fe-C@CNTs 球团中的铁过量消耗,造成了铁的浪费,最终导致处理成本的增加。故从高效节能的角度考虑,Fe-C@CNTs 球团处理 0.24 mg/L 的含氰模拟废水的最佳反应时间为 40 min。

3 结论

(1)对比 Fe-C@CNTs 球团、Fe-C 球团和铁屑处理含氰模拟废水,结果表明,Fe-C@CNTs 球团对模拟废水中氰离子去除效果最好,去除率为 83.3%。

(2)Fe-C@CNTs 球团质量浓度为 100 g/L 时处理含氰废水的最佳反应时间为 40 min。

参考文献

- [1] 周国秦.危险化学品安全技术全书[M].北京:化学工业出版社,1999:7.
- [2] 中华人民共和国环境保护部.GB 21900—2008 电镀污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2008-06-25.
- [3] 国家环境保护局.GB 8978—1996 污水综合排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,1996-10-04.
- [4] Akcil A. Destruction of cyanide in gold mill effluents: Biological versus chemical treatments [J]. *Biotechnology Advances*, 2003, 21 (6): 501-511.
- [5] 郑道敏,方善伦,李嘉.含氰废水处理方法的进展[J]. *无机盐工业*, 2002, 34(4): 16-18.
- [6] 薛文平,薛福德,姜莉莉,等.含氰废水处理方法的进展与评述[J]. *黄金*, 2008, 29(4): 45-50.
- [7] 任小军,李彦锋,赵光辉,等.工业含氰废水处理研究进展[J]. *工业水处理*, 2009, 29(8): 1-4.
- [8] 李子芬.COD 快速测定方法的应用[J]. *工业水处理*, 2007, 27 (10): 64-66.
- [9] 程艳,高静,徐红纳,等.螯合剂 EDTA 简介[J]. *化学教育*, 2009, 30(5): 4-6.
- [10] 宋永辉,雷思明.含氰废水的电化学处理技术研究进展[J]. *黄金科学技术*, 2016, 24(4): 137-143. ■