

文章编号:1007-2829(2002)03-0067-05

几种新型含氰废水净化剂的研制

许莹

(河北理工学院 材料工程系,河北 唐山 063009)

关键词:净化剂;膨润土;改性;含 CN^- 离子废水。

摘要:用膨润土和高岭土为原料,讨论了膨润土吸附剂的改性方法,制备了系列含氰废水净化剂,进行了废水处理实验,测定了净化后水样含氰量,绘制了净化剂用量与 CN^- 去除率关系曲线。研究发现,经复合改性的膨润土净水效果最好。当投加1%的改性膨润土, CN^- 去除率可达80%以上,并讨论了膨润土的结构与改性机理。为含 CN^- 离子废水处理提供了有价值的参考依据。

中图分类号:TQ 085⁺.4 **文献标识码:**A

0 引言

随着工业的发展,环境与人的关系,污染对人类的危害已得到广泛关注。氰化物作为一种剧毒的污染物,更加威胁着人们的生命安全。它对人体的毒性主要是与高铁细胞色素氧化酶结合,生成氰化高铁色素氧化酶而失去传递氧的作用,引起组织缺氧窒息,在水中氰化物可分为简单氰化物和络合氰化物。其中络合氰化物中的铁氰络合离子非常稳定,没有明显的毒性。但在稀溶液中,经阳光直接照射容易发生迅速的光解作用,产生有毒的 $\text{HCN}^{[1]}$ 。

氰化物的主要污染源是电镀、造气、化工、选矿、炼焦、化肥等工业排放的废水。国家污水综合排放标准规定^[2],污水中氰化物含量不得高于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 。然而上面提到的那些行业的废液或尾矿液中氰化物的含量大多超过这个标准。为了使污水排放达到标准,人们采用了多种方法,如,普鲁士兰法,硫化铁法,酸化—挥发再中和法,生物降解法,离子交换法,以及碱氯化法等^[3],这些方法程度不同地都能降低污水中的含氰量。但它们有的耗费成本太高,有的工艺流程复杂,还有的处理效果不佳,甚至引入新的有害杂质,造成二次污染,所以研制一种成本低,工业生产简便,同时又具有良好的除氰效果的新工艺和新方法迫在眉睫。

我们根据非金属矿高岭土和膨润土的特性对其进行了改性研制工作,制成了几种水净化剂,用它们进行污水净化试验,取得良好的效果。使含有 CN^- 离子的水溶液,经处理后,水质达到国家规定的排放标准。与目前常用的废水处理方法相比,该种污水净化剂具

收稿日期:2001-03-30

作者简介:许莹(1971-),女,河北唐山人,河北理工学院材料系讲师,硕士。

有原料易得,加工简单,成本低廉,实用简便和使用寿命长的优点。

1 实验部分

1.1 实验材料

本实验所用天然膨润土采自内蒙兴和,红色高岭土采自海渤湾。

1.2 废水来源

本实验所用含 CN^- 离子废水是由内蒙古矿产实验研究所提供氰化法提金的工业废水。其平均含氰量在 300~400 mg/g。

1.3 净化剂制备

各种废水净化剂的制备步骤见表 1。

表 1 净化剂的制备方法

| 编号 | 吸附剂 | 制备方法 | 样品水溶液 pH 值 |
|----|-------|---|------------|
| 1# | 原土 | 钙基膨润土,经干烧粉碎,过 60 目筛 | 7 |
| 2# | 酸改性土 | 将 60 目膨润土,浸渍于硫酸或盐酸溶液中,在一定水浴温度下,加热搅拌一定时间,抽滤去液,用蒸馏水将滤液洗至中性,于 150℃ 下干燥,研磨至原粒度,得活性白土。 | 5~6 |
| 3# | 盐改性土 | 将 60 目膨润土平摊在平板上,淋洒少量 FeSO_4 (3#) 或 $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ (4#) 水溶液,边 | 4~5 |
| 4# | | 淋边搅拌,成团,置于密闭容器中,存放两天,后取出,再淋洒 10% H_2SO_4 少量,自然晾干,研磨至原粒度。 | |
| 5# | 复合改性土 | 取活性白土,经盐改性土操作 | 4~5 |
| 6# | 高岭土 | 富含铁元素红色高岭土,经干燥粉碎,过 60 目筛 | 6 |

注:膨润土与酸溶液的固液比为 1:10;膨润土与盐溶液固液比为 10:1

1.4 污水的处理实验

采用静态吸附实验。先用 KCN 固体配制成含 CN^- 离子浓度为 4.72×10^2 mg/L, pH = 12 的溶液,作为要处理的含 CN^- 污水参照液。称取一定量净化剂置于 250 ml 磨口锥形瓶中,注入 50 ml 待处理含 CN^- 离子溶液,混合均匀后测定并

调节 pH 值,在 HY-4/KS 型调速多用磁力搅拌器中以 180 r/min 搅拌吸附一定时间,静置,取上清液测含 CN^- 离子浓度。

1.5 分析测试

采用 AgNO_3 容量法(以双硫脲做指示剂)测定含 CN^- 离子浓度。得到不同净化剂脱氰效果(表 2)和净化剂用量与 CN^- 离子去除率关系图(图 1)。

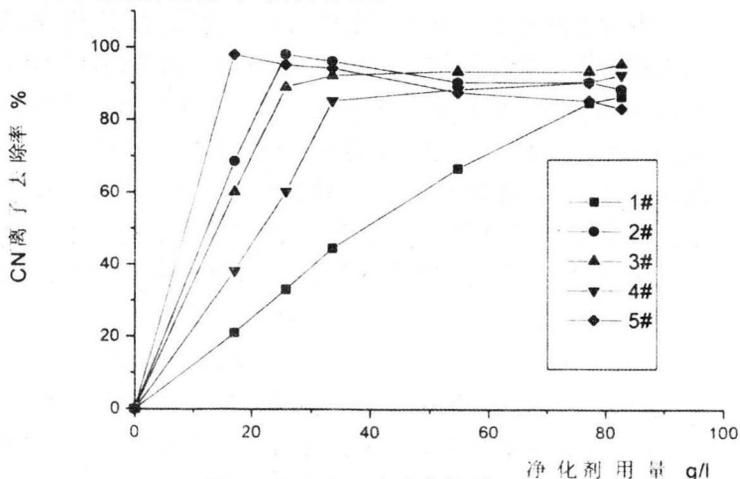


图 1 CN^- 离子去除率关系

表2 不同净化剂的脱氰效果

| 编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| CN ⁻ 吸附率 η : (gCN ⁻ /g净化剂) | 0.005 | 0.015 | 0.010 | 0.009 | 0.030 | 0.013 |

$$\text{CN}^- \text{ 吸附率 } \eta = (C_{0\text{标}} - C) / W \times 0.05 \times 10^{-3}$$

其中 $C, C_{0\text{标}}$ 分别为水样中氰离子的处理后的浓度和初始浓度, W 为 50ml 废水所取用净化剂的用量。

1.6 絮凝剂的选用

我们发现在用活性白土和含铁高岭土做净水实验时,虽然它们能够对氰根起到较好的吸附作用,然而当土的用量减少到一定程度时,由于强碱性的 KCN 溶液与土的晶格充分接触后,产生的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体连同一些细小的土微粒悬浮在溶液中,很难沉降,当然也就造成了分离和排放的困难。所以可以采用一些絮凝剂,破坏胶体加速沉降。一种方法是加入少量铁盐,一般采用 Fe^{3+} 为宜,由于铁盐本身可以与 CN^- 作用,所以少量铁盐的加入,不仅可以破坏胶体体系,沉降速度加快,同时还可以减少净水剂的用量可谓一举两得。我们对此进行了实验,具体做法如下:4 g 2#净水剂处理 200 ml 472 mg/l 的 KCN 溶液,溶液混浊,沉降不完全,溶液中仍有 172 mg/l 游离 CN^- 离子。加入由 0.1g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 配成的溶液体系马上得以沉降完全,吸取上层清液测其含 CN 量为 15 mg/l。也即由于少量 Fe^{3+} 的加入,净化剂的用量几乎减少了一倍。但这种方法的缺点在于铁离子是游离在水中,它与 CN^- 离子形成的铁氰化物只是被吸附在净水剂的表面,这样,溶液中,不可避免地要有少量铁氰化物,造成危害。促使体系胶体沉降的另一种方法为加入有机絮凝剂,如聚丙烯酰胺。具体做法:取其 0.05% 的水溶液(胶状)2 滴加入上述体系中,即使胶体迅速沉降,在溶液的下层形成胶冻状物而不易流动。(所以这种絮凝剂还可用于其它净水剂去污体系中)。

2 结果与讨论

2.1 膨润土的性质

膨润土又名膨润岩,它主要由蒙脱石组成,根据蒙脱石所含可交换阳离子种类,含量和结晶化学的性质等可将膨润土划分为四类,即铝基膨润土,钙基膨润土、钠基膨润土和镁基膨润土^[4]。通常大量存在的是钙基膨润土,其成本也最低,因而我们采用 60 目的钙基膨润土做实验。它的主要化学成分为 $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ 和少量 $\text{FeO}, \text{MgO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{TiO}_2$ 等,它的主要矿物是蒙脱石,蒙脱石的晶体结构属单斜晶系,是由两层 $\text{Si}-\text{O}$ 四面体夹一层 $\text{Al}-\text{O}(\text{OH})$ 八面体组成,为典型的 2:1 型含水 Mg, Al 层状硅酸盐矿物。八面体中通常有 $\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ 等阳离子间进行类质同像置换,且四面体中, Si^{4+} 部分为 Al^{3+} 取代,这些低电价大半径的离子就充当了平衡硅氧四面体上负电荷的作用,且与结构单元层之间作用力较弱从而使层间阳离子有可交换性。同时由于在层间溶剂的作用下可以剥离,分离成更薄的单晶片,使膨润土具有较大的内表面积,这种带电性和较大的比表面积使其具有较强的吸附性^[5]。

2.2 酸溶液活化膨润土

本实验通过选择合适的酸改性剂,及对酸改性温度、时间、浓度等因素与处理效果的

关系进行讨论,分析了酸改性膨润土的机理,结果表明,经酸改性的膨润土的吸附性能比原土提高,采用盐酸改性的吸附剂不如用硫酸改性效果好;在一定温度范围内,酸改性温度对吸附剂处理废水效果影响不大;在一定范围内,随着酸浓度的增加,处理后的膨润土对含 CN^- 废水的去除率增强,当酸度达 0.5 mol/l 后吸附能力随酸度增大基本无变化。经 0.5 mol/l H_2SO_4 在 90°C 下处理 6 小时后的膨润土对含 CN^- 废水的去除率达 $60\% \sim 65\%$ 。

对酸溶液改性膨润土机理可进行以下的分析:酸活化处理可除去分布于膨润土通道中的杂质,如混杂的有机物,孔道得以疏通,有利于吸附质分子的扩散。再者 H 原子半径小于 Na、Mg、K、Ca 等原子的半径,因此体积较小的 H^+ 置换膨润土层间的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子,孔容积得到增大,并削弱了原来层间的键力,层状晶格裂开,孔道被疏通,吸附性能得到提高。

2.3 盐溶液活化膨润土

通过铁盐改性膨润土的实验,我们发现其吸附性能比原土有提高, CN^- 离子去除率由改性前 20% 提高到 50%。在一定浓度范围内,盐浓度增加并不能明显提高 CN^- 离子去除率,可见盐的浓度越大,其活化效果不一定越好。根据改性实验结果, Fe^{2+} 溶液或 Fe^{3+} 溶液改性浓度可选 10% 即可。盐溶液对膨润土的改性机理可作如下解释,由于经 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 改性,这些低电价更大半径(较 Ca^{2+})离子和结构单元层间作用力更弱更易剥离形成单晶片,从而具有更大的比表面积使其具有很强的吸附能力,同时,由于 CN^- 本身与铁易生成络合物,进入层间结构,以造成更好的去除效果。这也是我们选用铁盐溶液作为活化盐溶液的原因^[6]。

2.4 复合活化膨润土

通过对活化白土再进行盐活化,发现其吸附去除 CN^- 能力又有提高,这一点从上面两种活化机理可以得到依据。

2.5 高岭土的性质

高岭土的化学成分主要是 SiO_2 、 Al_2O_3 和 H_2O 它具有从周围介质中吸附各种离子及杂质的性能。这些性能的优劣主要取决于高岭土的主要矿物成分。由于 CN^- 离子能与铁离子结合成很稳定的铁氰化物,所以,如果在高岭土的晶格中含有铁离子,必定会对消除溶液中 CN^- 做出更大的贡献。同时,由于形成的铁氰化物进入晶格,而不会游离在水溶液中而造成二次污染。实验表明,所采用的含铁量较高的红色高岭土具有较好的吸附性能。

2.6 净化剂粒度

在实验中,注意到水净化剂的粒度越小,则其比表面积越大,吸附能力越强。然而,吸附剂的粒度太小,也会造成沉降困难,给实际操作带来困难。因此,粒度要选择适当。工业生产中,应用 40 ~ 60 目即可。

2.7 pH 值

在实验过程中,所配 KCN 溶液的 pH 值为 12,净化剂的 pH 为 3 ~ 7。这样最后处理的水样的 pH 为 8 ~ 10,从而符合废水排放标准。同时,由于 HCN 是很弱的酸,所以, CN^- 离子极易结合 H^+ 而释放出 HCN。所以在工业处理废水时,首先用 NaOH 固体,调废水

pH 为 12 左右,再进行净化处理。

3 结论

本实验制备的 6 种污水净化剂,对污水中 CN^- 离子的脱除效果好,使处理后的水质达到国家排放标准。该净水剂具有原料易得,制备方法简单,成本低,效果好的特点,很有推广应用价值。

参考文献:

- [1] 水和废水监测分析方法编写组. 水和废水监测分析方法(第3版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,1989
- [2] GB8978-88. 国家污水综合排放标准[S].
- [3] 冶金工业部长春黄金研究所. 黄金生产的环境保护[M]. 北京:冶金工业出版社,1985.
- [4] 王鸿禧. 膨润土[M]. 北京:地质出版社,1980.
- [5] 赵东源. 天然蒙脱土对印染废水吸附的研究[J]. 环境污染与防治,1993,15(5):23-25
- [6] 国家建材局地研所情报室. 非金属矿产资源与开发利用概况. 非金属矿开发,1995(54):2-5

The experimental study of new types of water purification agents for cyanide - containing waste water

XU Ying

(Department of Material, Hebei Institute of Technology,
Tangshan Hebei 063009, China)

Key words: bentonite, modify; water purification agent; cyanide - containing wastewater

Abstract: A series of water purification agents using bentonite and kaolin as raw materials deals with the method of modifying natural bentonite absorbent. The Crude water from factory is treated by using these water purification agents. Simulating the processing conditions in resolution of KCN, the CN^- of the remainder is determined, and the related curve of the feeding amount of the water purification agent corresponding to the removal is drawn, The results show the effect of the composited modifying bentonite is the best. When 1% of this agent is used, CN^- can be removed from wastewater by 80%. And the structure of bentonite and the mechanism for its modification are studied. This research provides valuable experimental data for modifying bentonite and applying them in treating cyanide - containing wastewater.