

活性炭-铁氧体处理延吉市嘎呀河水的研究

赵思涵

吉林省水利水电勘测设计研究院

DOI:10.12238/hwr.v6i10.4609

[摘 要] 为了探讨 Ca^{2+} 、 NO_3^- 等干扰离子对延吉市嘎呀河水中重金属铜、铬离子去除率的影响,试验采用了铁氧体法与活性炭-铁氧体法,并计算了各种干扰离子的干扰率。实验数据采用SPSS20.0进行分析,研究表明,活性炭-铁氧体法比铁氧体法去除铜、铬离子效果更好,且硝酸根、钙离子对去除废水中重金属离子均有很强干扰作用。

[关键词] 活性炭-铁氧体法; 嘎呀河水; 铜离子; 铬离子

中图分类号: TU **文献标识码:** A

Study on the Treatment of Gaya River in Yanji City with Activated Carbon-ferrite

Sihan Zhao

Jilin Provincial Water Conservancy and Hydroelectric Power Investigation, Design and Research Institute

[Abstract] In order to explore the influence of Ca^{2+} , NO_3^- and other interfering ions on the removal rate of heavy metal copper and chromium ions in the Gaya River of Yanji City, the ferrite method and activated carbon-ferrite method were used in the test, and the interference rates of various interfering ions were calculated. The experimental data were analyzed by SPSS20.0. The research results showed that the activated carbon-ferrite method was better than the ferrite method in removing copper and chromium ions, and nitrate and calcium ions had a strong interference effect on the removal of heavy metal ions in wastewater.

[Key words] activated carbon-ferrite method; Gaya River; copper ion; chromium ion

嘎呀河水中铬离子主要来源于电镀、电子、化工、制革等行业^[1]。目前,含铬废水的处理方法主要有电解法、吸附法^[2]、化学还原沉淀法^[3]、生物法^[4]。铬含量的测定采用二苯碳酰二肼分光光度法^[5]。高浓度含铜河水灌溉农田,不仅会造成水稻和大麦生长不良,还会污染粮食籽粒^[6]。用铁氧体法处理含铜河水过程中,产生的铜铁氧体是一种硬磁材料,可用于电信器件中的录音器和各种仪表的磁芯。

铁氧体是由铁和其他金属组成的具有磁性且有不同晶体结构的复合金属氧化物,它有比较高的导磁率和电阻率,是重要的磁性介质^[7]。用来制备铁氧体的原材料很容易获得,且具有合成方法成熟,化学性质稳定,表面活性大,吸附性能好,粒度均匀,磁性强等优点。利用铁氧体法处理嘎呀河水后,一些金属离子会以络合物的形式存在于废水中,活性炭能吸附金属离子络合物,回收重金属。另外,活性炭成本低廉,经济实惠,且活性炭操作方便,不会产生二次污染问题,应用于处理高浓度的含重金属废水中,可行性很高。因此活性炭-铁氧体法是一项值得研究的新处理工艺。

Ca^{2+} 、 NO_3^- 等常见离子可能对河中重金属离子的去除过程起干扰作用。故本试验主要采用实验室配置硫酸铜、重铬酸钾溶

液,模拟含铜、铬离子的嘎呀河水,对活性炭-铁氧体法与铁氧体法的去除率,以及 Ca^{2+} 、 NO_3^- 等离子的干扰效果进行了探讨。

1 实验部分

1.1 实验背景

嘎呀河是图们江的最大支流^[8]。伴随着地区经济的蓬勃发展,图们江流域水质不断下降。嘎呀河干流受城市和造纸厂污水排放的影响,水体受到严重污染,水质类别劣于V类,达不到汪清、图们市工业、农业用水地表水功能区IV的水质目标^[9]。

1.2 铁氧体法处理含重金属离子废水的原理

铁氧体是由 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 以及少量其他二价或三价金属离子形成的复合磁性氧化物^[10],化学通式为 MFeO_4 。通过向含重金属离子的河水中投加 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,并用NaOH调节pH,使金属离子取代铁氧体品格中 Fe^{2+} 的位置,从而形成尖晶型复合铁氧体晶体析出,并通过固液分离的方法,使河水中重金属离子得到去除。

1.3 实验方法

总述: 取含铜、铬离子的废水各20ml分别装在2个烧杯中,用 H_2SO_4 溶液和NaOH溶液调节pH,将含铜、铬废水调节为9。按

$n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{M}^{2+})=10:1$ 投加硫酸铁及硫酸亚铁于各河水中。(若在此时加入0.2g活性炭,则为活性炭-铁氧体法,不加入活性炭则为铁氧体法。)使其充分反应后,静置,过滤并将滤渣烘干至恒重,再进行称量,并用分光光度计测定浓度,记录数据。

实验1:在取河水于烧杯中后,加20ml氯化钙溶液于烧杯中,后续如总述描述。实验2:将实验1中20ml氯化钙溶液改为20ml硝酸钠溶液,其余相同。实验3(参比试验):如总述描述则为参比试验。

1.4铜、铬离子含量的测定

(1)用二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法测量废水中铜含量:

水样加浓硝酸后加热预处理,加入EDTA-柠檬酸铵-氨水混合溶液和氯化铵缓冲溶液,摇匀,用氨水调节pH至8-8.5,加入5.0ml0.2%二乙基二硫代甲酸钠溶液摇匀,静置。准确加入10ml四氯化碳,振荡器振荡4min静置,使其分层。取有机相在440nm波长下,以四氯化碳作为参比液,测量吸光度。

表1 铜离子浓度与对应吸光度表

浓度C	0.0	0.2	0.5	0.6	0.8	1.0	1.2
吸光度A	0.000	0.018	0.041	0.054	0.069	0.078	0.099

(2)用二苯碳酰二肼分光光度法测铬离子含量:

在酸性介质中,六价铬离子与二苯碳酰二肼发生氧化还原反应,反应生成三价铬-二苯卡巴腴紫红色络合物,最大吸收波长为540 nm左右。测定总铬时,用高锰酸钾将水样中的三价铬氧化为六价铬,过量的高锰酸钾用亚硝酸钠分解,过剩的亚硝酸钠再用尿素分解,然后加入二苯碳酰二肼显色。

表2 铬离子浓度与对应吸光度表

浓度C	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
吸光度A	0.013	0.057	0.087	0.121	0.161	0.202

2 结果与分析

2.1在含铜河水中各干扰离子对去除率的影响结果分析

(1)在pH、投料比、温度均相同情况下, Ca^{2+} 作为干扰离子, Ca^{2+} 与 Cu^{2+} 的去除率关系:

表3 Ca^{2+} 与 Cu^{2+} 的去除率关系

	D_1	M_1	D_2	M_2	D_3	M_3	D_4	M_4
1	1.5126	0.1240	1.6126	0.1223	0.8012	0.1823	1.5121	0.1403
2	1.5147	0.1242	1.6147	0.1235	0.8024	0.1826	1.5173	0.1407
3	1.5107	0.1239	1.6107	0.1219	0.8015	0.1821	1.5098	0.1401
平均值	1.5127	0.1240	1.6127	0.1226	0.8017	0.1823	1.5131	0.1404

D_1 : 铁氧体法参比试验中铁氧体沉淀质量; M_1 : 铁氧体法参比试验中沉淀后上层溶液吸光度; D_2 : 活性炭-铁氧体法参比试验中铁氧体沉淀质量; M_2 : 活性炭-铁氧体法参比试验中沉淀后上层溶液吸光度; D_3 : 铁氧体法中加入钙离子后铁氧体沉淀重量; M_3 : 铁氧体法中加入钙离子沉淀后上层溶液吸光度; D_4 : 活性炭-铁氧体法中加入钙离子后铁氧体沉淀重量; M_4 : 活性炭-铁氧体法中加入钙离子沉淀后上层溶液吸光度。

(2) NO_3^- 作为干扰离子, NO_3^- 与 Cu^{2+} 的去除率关系:

表4 NO_3^- 与 Cu^{2+} 的去除率关系

	D_1	M_1	D_2	M_2	D_3	M_3	D_4	M_4
1	1.5126	0.1240	1.6126	0.1223	1.0863	0.1586	1.1823	0.1543
2	1.5147	0.1242	1.6147	0.1235	1.0941	0.1588	1.1841	0.1540
3	1.5107	0.1239	1.6107	0.1219	1.0924	0.1585	1.1824	0.1538
平均值	1.5127	0.1240	1.6127	0.1226	1.0910	0.1586	1.1829	0.1540

(此表中符号的意义与表3中各符号意义对应相同)

由表3-表4可知,在含铜河水中,加入活性炭后与铁氧体共同作用,形成活性炭-铁氧体法,产生的铁氧体沉淀质量明显比铁氧体法单独作用增多,且加入 Ca^{2+} 、 NO_3^- 后产生的铁氧体沉淀质量减少。故此实验得出:活性炭-铁氧体法比铁氧体法更利于去除河水中 Cu^{2+} ,去除率更高; Ca^{2+} 、 NO_3^- 会抑制 Cu^{2+} 的去除。(活性炭-铁氧体法处理 Cu^{2+} 时 Ca^{2+} 干扰率为46.21%, NO_3^- 干扰率为25.61%;铁氧体法处理 Cu^{2+} 时 Ca^{2+} 干扰率47.06%, NO_3^- 干扰率27.89%)说明干扰离子对使用铁氧体法和活性炭-铁氧体法去除铜离子的干扰作用很大。

根据晶体结构理论,离子半径介于0.6—1.0I的二价金属离子,都有可能取代 Fe^{2+} ,进入铁氧体晶格中而不改变晶格结构,钙离子半径为1.14I,显然高于这一临界值,初步推测钙离子会附着在铁氧体晶格表面,阻挡铜离子进入晶格,从而降低铜离子的去除率;对于硝酸根,由于硝酸根带负电荷,铜离子带正电荷,初步推理,硝酸根与铜离子结合,使部分铜离子无法进入铁氧体晶格,从而留在废水中。干扰离子干扰铜离子去除率的具体原因,需要进一步的实验研究。

2.2在含铬河水中各干扰离子对去除率的影响结果分析:

(1) Ca^{2+} 作为干扰离子, Ca^{2+} 与 Cr^{6+} 的去除率关系:

表5 Ca^{2+} 与 Cr^{6+} 的去除率关系

	D_1	M_1	D_2	M_2	D_3	M_3	D_4	M_4
1	1.0552	0.1274	1.7326	0.0940	0.5675	0.1538	1.5212	0.1283
2	1.0496	0.1289	1.7296	0.1022	0.5885	0.1573	1.5224	0.1296
3	1.0506	0.1296	1.7314	0.0929	0.5786	0.1562	1.5195	0.1287
平均值	1.0521	0.1270	1.7312	0.0964	0.5942	0.1564	1.5210	0.1289

(此表中符号的意义与表3中各符号意义对应相同)

(2) NO_3^- 作为干扰离子, NO_3^- 与 Cr^{6+} 的去除率关系:

表6 NO_3^- 与 Cr^{6+} 的去除率关系

	D_1	M_1	D_2	M_2	D_3	M_3	D_4	M_4
1	1.0552	0.1274	1.7326	0.0940	0.5872	0.1563	1.5839	0.1094
2	1.0496	0.1289	1.7296	0.1022	0.5609	0.1587	1.5828	0.1087
3	1.0506	0.1296	1.7314	0.0929	0.6076	0.1592	1.5809	0.1108
平均值	1.0521	0.1270	1.7312	0.0964	0.6021	0.1575	1.5825	0.1096

(此表中符号的意义与表3中各符号意义对应相同)

由表5-表6可知,在含铬河水中,加入活性炭后与铁氧体共同作用,形成活性炭-铁氧体法,产生的铁氧体沉淀质量明显比铁氧体法单独作用增多,且加入 Ca^{2+} 、 NO_3^- 后产生的铁氧体沉淀

质量减少。故此实验得出: 活性炭-铁氧体法比铁氧体法更利于去除河水中 Cr^{6+} , 去除率更高; Ca^{2+} 、 NO_3^- 会抑制 Cr^{6+} 的去除。(活性炭-铁氧体法处理 Cr^{6+} 时 Ca^{2+} 干扰率为33.21%, NO_3^- 干扰率为20.33%; 铁氧体法处理 Cu^{2+} 时 Ca^{2+} 干扰率42.35%, NO_3^- 干扰率30.43%。)

3 结论

(1) 活性炭-铁氧体法比铁氧体法处理含重金属的废水效果更好, 更利于去除废水中重金属离子, 去除率更高。

(2) 硝酸根、钙离子对于去除废嘎呀河水中重金属离子均有很强干扰作用, 明显会抑制河水中铜、铬的去除。

(3) 在含铜废水中, 活性炭-铁氧体法处理重金属离子是各种离子干扰率为: 钙离子46.21%, 硝酸根25.61%。(铁氧体法处理重金属离子是各种离子干扰率为: 钙离子47.06%, 硝酸根27.89%。)

(4) 在含铬废水中, 活性炭-铁氧体法处理重金属离子是各种离子干扰率为: 钙离子33.21%, 硝酸根20.33%。(铁氧体法处理重金属离子是各种离子干扰率为: 钙离子42.35%, 硝酸根30.43%。)

[参考文献]

[1] 余淦申, 郭茂新, 黄进勇. 工业废水处理及再生利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.

[2] 费锡智, 张琪, 杨茹. 火电厂脱硫废水处理工程实例[J]. 水处理技术, 2015, 41(5): 128-131.

[3] 周文龙, 汪晓军. 两级A/O-Fenton-BAF工艺处理垃圾渗滤液[J]. 中国给水排水, 2011, 27(10): 40-41, 46.

[4] 石林, 段睿, 杨翠英. 常温还原铁氧体法处理含铬废水[J]. 环境工程学报, 2015, 9(8): 3883-3888.

[5] 彭素英, 夏德强, 冷宝林. 铁氧体共沉淀法处理含铬废水的研究[J]. 广东化工, 2016, 43(17): 164-165.

[6] 段睿, 王立和, 杨翠英. 常温中和铁氧体法处理高浓度含铜废水的研究[J]. 工业水处理, 2013, 33(5): 53-56.

[7] 齐新宇. 磁性铁氧体材料对染料废水的吸附去除应用研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2016.

[8] 李连侠, 满卫东, 李春景, 等. 图们江主要支流生态环境需水量研究[J]. 东北师大学报(自然科学版), 2016, 48(1): 128-132.

[9] 金哲, 金海龙, 朴明世, 等. 嘎呀河水资源现状分析[J]. 东北水利水电, 2010, (11): 35-36.

[10] 常军霞, 王三反, 陈霞. 铁氧体共沉淀法处理含 Ni^{2+} 废水的研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(3): 46-48.

作者简介:

赵思涵(1994--), 女, 满族, 吉林长春人, 硕士研究生, 研究方向: 环境科学、水利。