

粉煤灰和 C_3N_4 复合材料对含铬废水的处理

徐洁, 陈海燕, 王钰

(扬州工业职业技术学院化学工程学院, 江苏 扬州 225127)

摘要:粉煤灰是中国主要的工业废弃物之一,粉煤灰是一种多孔性、具有较大比面积的固体颗粒,具有一定的吸附能力,可用于重金属的处理,起到以废制废的效果。 C_3N_4 作为一种非金属可见光响应新型的光催化剂,在光催化研究方面广泛用于降解重金属废水。本文通过研磨混匀处理制成粉煤灰和 C_3N_4 的复合材料。单因素试验使用粉煤灰和 C_3N_4 复合材料处理含铬废水,并对操作条件进行选择和优化,单因素试验结果表明,当粉煤灰和 C_3N_4 投加量 40 g/L, pH 值 2, 吸附时间 40 min, 吸附剂配比为 C_3N_4 含量为 5% 的条件下, Cr^{6+} 去除率可达 89.2%。对比试验发现粉煤灰和 C_3N_4 复合材料的去除效果优于纯粉煤灰。碱改性粉煤灰的去除率能达到 92% 以上,而粉煤灰和 C_3N_4 复合材料的去除率略低于 90%,进一步研究考虑使用其他方式制备复合材料。

关键词:粉煤灰; C_3N_4 ; 含铬废水

doi: 10. 3969/j. issn. 1000-6532. 2017. 06. 024

中图分类号: TD989; X703 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2017)06-0112-04

环境中铬污染的主要来源有铬矿的采矿场、选矿厂、冶炼电镀工厂、机器制造厂、金属加工厂以及制革、油漆、颜料、印染等行业排出的烟尘或废水^[1]。国内外对处理水中的 Cr^{6+} 的方法大致有以下几种:生物(大多为生化结合)法、化学法、物化法等。粉煤灰是火力发电厂煤粉燃烧后的烟气集中收集的固体废弃物,是中国主要的工业固体废弃物之一^[2]。粉煤灰作为一种多孔性、具有较大比表面积的固体颗粒,作为废水处理中的吸附剂或混凝剂,具有价格低廉的优势,被广泛应用于各种工业废水的处理中,对重金属、磷酸根、悬浮物等有一定的去除效果^[3]。氮化碳(C_3N_4)作为一种非金属可见光响应新型的光催化剂,具有合适的价带位置和独特的电子结构,密度不仅低,而且还具有很高的热稳定性和化学稳定性,生物兼容性好、耐磨性强以及价廉、环保等优点^[4]。在光催化研究方面 C_3N_4 被广泛应用于降解重金属废水,因具有成本低、耗能低、无二次污染等优点^[5]。

1 试验部分

1.1 试剂及材料

重铬酸钾、乙醇、硫酸、盐酸、二苯碳酰二肼、丙酮、氢氧化钠和磷酸均为分析纯。

本试验采用模拟含铬废水:准确称取干燥后的重铬酸钾 0.2829 g,加水溶解后稀释定容至 1 L 容量瓶中,含铬浓度为 100 mg/L,试验时再稀释为铬浓度为 10 mg/L 的溶液。

试验所用粉煤灰取自扬州二电厂,将灰样置于干燥处密闭以供以后试验中所用。试验用 C_3N_4 为实验室合成。

1.2 标准曲线

根据二苯碳酰二肼分光光度法测定废水中六价铬的含量,通过标准曲线法得线性方程为: $y = 0.6688x + 0.0032$, $R^2 = 0.9991$ 。

1.3 试验方法

将粉煤灰过 0.15 mm 筛,在干燥箱中干燥至恒重,温度为 80℃。将干燥后的粉煤灰置于密闭容器中备用。

收稿日期:2016-05-29; 改回日期:2016-06-22

基金项目:江苏省高职院校青年教师企业实践培训资助项目(2016QYSJ064)

作者简介:徐洁(1980-),女,讲师。

将处理后的粉煤灰与 C_3N_4 按照一定比例在瓷研钵中充分研磨并混合均匀,待用。

用重铬酸钾标准溶液配制模拟铬废水(Cr^{6+} 含量为 $40\ \mu\text{g}/\text{mL}$),加入一定质量的粉煤灰和 C_3N_4 复合材料,匀速搅拌一定时间后,静置,取上清液过滤,用二苯碳酰二肼分光光度法测定滤液中的 Cr^{6+} 含量,计算 Cr^{6+} 的去除率。

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰和 C_3N_4 的投加量的影响

取四份各 $50\ \text{mL}$ Cr^{6+} 含量为 $40\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 的模拟铬废水倒入 $100\ \text{mL}$ 的小烧杯中,分别向其中加入 C_3N_4 含量为5%的处理后的粉煤灰和 C_3N_4 复合材料1、2、3和4 g 匀速搅拌 $60\ \text{min}$ 。搅拌后,静置,取上清液过滤,将滤液稀释5倍后,取 $2.5\ \text{mL}$ 于比色管中测其吸光度。查阅标准曲线,可知其中 Cr^{6+} 含量。从而可求得 Cr^{6+} 去除率。吸附时间为 $60\ \text{min}$,吸附效果见图1。

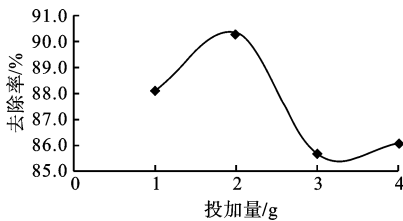


图1 粉煤灰和 C_3N_4 不同投加量的吸附效果

Fig. 1 Effect of different amount of fly ash and C_3N_4 on adsorption

从理论上讲,吸附效果应该与投加量呈正相关的线性关系。原因是投加量越多,对于含 Cr^{6+} 废水的处理效果就会越好。从图1中可以看出,处理效果最好时投加量为 $2\ \text{g}$ 。刚开始随着投加量的增多,去除率也有所增长,但是达到一定程度时,投加量增多,吸附容量也会达到饱和状态,继续增加投加量,处理效果不明显。综合考虑,确定最佳投加量为 $2\ \text{g}$ 。

2.2 pH值的影响

各取六份 $50\ \text{mL}$ Cr^{6+} 含量为 $40\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 的模拟铬废水,再分别投加 $2\ \text{g}$ C_3N_4 含量为5%的处理后的粉煤灰和 C_3N_4 复合材料,倒入 $100\ \text{mL}$ 小烧杯中,用硫酸和氢氧化钠分别调节pH值,匀速搅拌 $60\ \text{min}$ 进行吸附试验。搅拌后,静置,取上清液过滤,将滤液稀释5倍后,取 $2.5\ \text{mL}$ 于比色管中测其吸光度。吸附时间为 $60\ \text{min}$ 。吸附效果见图2。

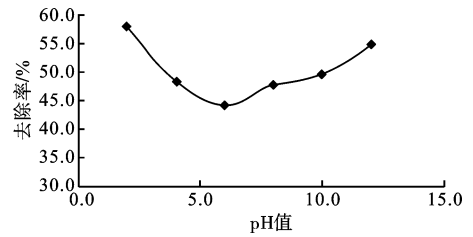


图2 不同pH值条件下的吸附效果

Fig. 2 Effect of different pH value on adsorption

从图2可以看出,pH值为 2.0 时, Cr^{6+} 去除率相对较高,为 58% 。pH值大于 2.0 之后 Cr^{6+} 去除率明显下降,到了 6.0 之后 Cr^{6+} 去除率又开始上升。 C_3N_4 抵抗酸碱,用酸处理后,改变 $g-C_3N_4$ 表面的正负电荷以及增大比表面积,导致较好的吸附效果。在碱性条件下由于静电吸引易吸附废水中 Cr^{6+} 并且粉煤灰颗粒表面羟基中的 H^+ 因发生解离而带负电,易吸附废水中带正电荷的金属离子,所以在碱性条件下吸附效果较好。溶液不调节pH值时,其pH值为 7 。从以上试验的结果看出,在酸性条件下去除率较高,从经济角度出发本试验采用pH值为 2 。

2.3 吸附时间的影响

在较佳粉煤灰和 C_3N_4 投加量和pH值的吸附条件下进行试验,投加 $2\ \text{g}$ C_3N_4 含量为5%的处理后的粉煤灰和 C_3N_4 复合材料倒入 $100\ \text{mL}$ 小烧杯中,再依次分别加入 $50\ \text{mL}$ Cr^{6+} 浓度为 $40\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 的模拟铬废水,匀速搅拌进行吸附试验。分别设置不同的吸附时间搅拌后,静置,取上清液过滤,将滤液稀释5倍后,取 $2.5\ \text{mL}$ 于比色管中测其吸光度。查阅标准曲线,可知其中 Cr^{6+} 含量。从而可求得 Cr^{6+} 去除率。试验结果见图3。

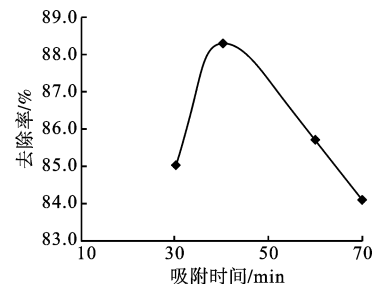


图3 不同吸附时间下的吸附效果

Fig. 3 Effect of different adsorption time

从图3中可以看出,在一定时间内,吸附时间越长吸附效果就越好,在吸附达到 $40\ \text{min}$ 后, Cr^{6+} 去除率已经达到最高,为 88.3% 。在 $40\ \text{min}$ 以后,吸附效果逐渐减小,说明吸附反应在 $40\ \text{min}$ 时已达到了

吸附平衡,如果再延长吸附时间,没有实际意义。综合考虑,设置 40 min 为较佳吸附时间。

2.4 吸附剂配比的影响

取四份各 50 mL Cr⁶⁺ 含量为 40 μg/mL 的模拟铬废水倒入 100 mL 的小烧杯中,分别向其中加入 2gC₃N₄ 含量分别为 3%、4%、5% 和 6% 的处理后的粉煤灰和 C₃N₄ 复合材料,匀速搅拌 60 min。搅拌后,静置,取上清液过滤,将滤液稀释 5 倍后,取 2.5 mL 于比色管中测其吸光度。查阅标准曲线,可知其中 Cr⁶⁺ 含量。从而可求得 Cr⁶⁺ 去除率。吸附时间为 60 min,吸附效果见图 4。

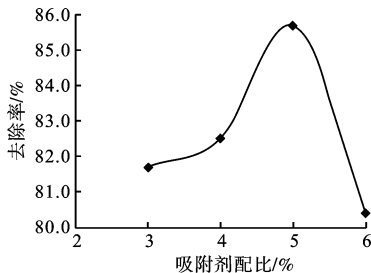


图 4 不同吸附剂中 C₃N₄ 含量的吸附效果

Fig. 4 Effect of different content of C₃N₄ in different adsorbent

从图 4 中可以看出,C₃N₄ 的配比为 5% 时处理含 Cr⁶⁺ 废水的去除率最高,为 85.7%。C₃N₄ 和粉煤灰复合材料质量相同时,随着 C₃N₄ 的比例增加,Cr⁶⁺ 去除率逐渐增加,配比为 5% 时去除率达到最高。继续增加 C₃N₄ 比例,由于吸附剂的主要成分粉煤灰数量的减少,吸附效果明显下降。从经济的角度出发,获得 C₃N₄ 的成本较高,粉煤灰较廉价,确定选择 5% 配比的复合材料。

2.5 粉煤灰和 C₃N₄ 复合材料与单一粉煤灰的吸附效果的比较

为了了解粉煤灰和 C₃N₄ 联合使用与单一粉煤灰在废水中六价铬的去除方面相比是否具有优势,进行对比试验。

在室温下,加入 50 mL 模拟铬废水(Cr⁶⁺ 含量为 40 μg/mL),分别将 2gC₃N₄ 含量为 5% 的处理后的粉煤灰和 C₃N₄ 复合材料和单一粉煤灰加入 100 mL 小烧杯中,调节 pH 值为 2,匀速搅拌进行吸附试验,在反应进行到不同时间点取样测定水中六价铬的含量。试验结果见图 5。

从图 5 中可以看出,粉煤灰与 C₃N₄ 对废水中六价铬的去除率比单一粉煤灰的高。粉煤灰对六价铬的最大去除率是 86.1%,在相同的吸附条件下,粉

煤灰与 C₃N₄ 的最大去除率 89.2%。通过对比粉煤灰和 C₃N₄ 复合材料和纯粉煤灰对六价铬的去除效果可以看出,粉煤灰与 C₃N₄ 联合处理的吸附能力较好,处理效果稳定。这个对比试验选择粉煤灰和 C₃N₄ 复合材料 pH=2 的最佳条件下进行吸附试验,而碱改性粉煤灰的较佳 pH 值是 14,两者的吸附 pH 条件不同,所以选择和单一粉煤灰进行比较。碱改性粉煤灰的去除率能达到 92% 以上,而粉煤灰和 C₃N₄ 复合材料的去除率略低于 90%。复合材料的制备只是简单的研磨混匀处理,进一步研究可以考虑球磨机或加入胶黏剂等其他方式制备复合材料进行吸附试验研究。

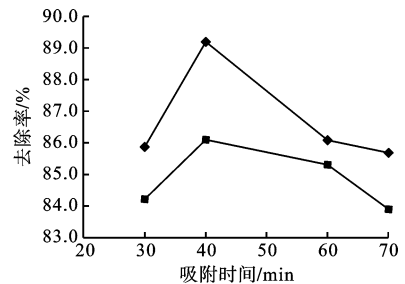


图 5 粉煤灰和 C₃N₄ 复合材料和单一粉煤灰对六价铬去除效果比较

Fig. 5 Comparison of removal effect of Cr(VI) with fly ash and C₃N₄ Composites and singly fly ash

3 结 论

(1) 单因素试验数据最终确定最佳吸附条件为:粉煤灰和 C₃N₄ 投加量为 40 g/L, pH 值 2, 吸附时间 40 min, 吸附剂配比为 C₃N₄ 的含量为 5%。在此条件下 Cr⁶⁺ 去除率可达 89.2%。

(2) 比较粉煤灰和 C₃N₄ 复合材料与单一粉煤灰对废水中六价铬的去除效果。结果发现粉煤灰和 C₃N₄ 复合材料的去除效果优于单一粉煤灰。

(3) 碱改性粉煤灰的去除率能达到 92% 以上,而粉煤灰和 C₃N₄ 复合材料的去除率略低于 90%。复合材料的制备只是简单的研磨混匀处理,进一步研究可以考虑球磨机或加入胶黏剂等其他方式制备复合材料进行吸附试验研究。

参考文献:

[1] 沈黎,孙勇,翁家峰,等. 膜电解法处理模拟含铬废水 [J]. 云南化工,2010,37(1):25-27.