

ZnO负载活性炭材料对亚铁氰离子的去除性能研究

王晓歌¹, 吴冰², 郭子轩¹, 刘亚芳³, 李斌川¹, 孟伟粉³, 韩庆^{1*}

(1. 东北大学冶金学院; 2. 三门峡职业技术学院; 3. 三门峡市有色金属技术发展中心)

摘要:亚铁氰离子($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)是一种稳定的污染物,长期存在于黄金生产产生的含氰废水中,阻碍了含氰废水的有效治理和达标排放。研究制备了氧化锌(ZnO)负载活性炭材料,探究其对 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的去除性能、吸附机理、吸附产物的热解再生等。结果表明:吸附剂制备的优化条件为焙烧温度550℃、焙烧时间2h、ZnO负载量10%;该吸附剂可实现亚铁氰离子的完全吸附;吸附机理为活性炭表面的ZnO与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 反应生成 $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。吸附产物热解过程中, $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 热分解生成Zn、Fe、C和 N_2 ,未反应的ZnO活性位点重新暴露出来,从而实现吸附剂的再生;在氩气气氛、热解温度为350℃、热解时间为2h条件下,再生吸附剂的吸附效果最佳。

关键词:亚铁氰离子;氧化锌;活性炭;吸附;再生;含氰废水

中图分类号:TD926.5

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2025)04-0102-06

doi:10.11792/hj20250418

引言

含氰废水是氰化提金工艺的产物,也是黄金企业环保工艺的关注重点^[1]。GB 8978—1996《污水综合排放标准》规定,黄金企业排放废水中总氰化合物质量浓度小于0.5 mg/L。面对严格的废水排放标准,实现含氰废水的无害化处理具有重要意义。

对含氰废水中亚铁氰离子($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)的处理方法有化学沉淀法、氧化法、吸附法等^[2]。其中,化学沉淀法如铜盐沉淀法^[3]、锌盐沉淀法^[4]、铁盐沉淀法^[5-6]等常用于处理高浓度废水,但往往无法实现低浓度废水的达标排放。由于 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 十分稳定,故碱性氯化法^[7]、过氧化氢法^[8]、臭氧氧化法^[9-11]、 SO_2 -空气法^[12]等常用含氰废水处理方法对其氧化降解效果微弱^[13]。因此,许多学者采用吸附法去除低浓度 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 。活性炭^[14]、 Al_2O_3 ^[15-16]、黏土矿物^[17]、赤泥^[18]、针铁矿^[19-21]、高炉污泥^[22]等材料都可用于 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的吸附去除。活性炭通常为粉状或颗粒状,具有发达的孔隙结构、较大的比表面积及丰富的表面化学官能团,对许多污染物都有极强的吸附能力^[23]。炭浆法提金的推广,就是活性炭在氰化物吸附方面的应用实例^[24]。但是,活性炭往往存在吸附容量低、再生困难、吸附平衡时间长、选择性不高等缺点。以活性炭为载体负载其他活性物质,是活性炭改性的重要方法^[25]。该方法可改善活性炭的吸附性能,提高其选择性,且

由于活性炭粒度较大,吸附产物易实现固液分离。

本文以活性炭为载体,制备氧化锌(ZnO)负载活性炭材料,用于去除 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$,实现水溶液中总氰化合物质量浓度的达标。此外,探究了吸附剂的再生性能,获得了可循环利用的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 吸附剂。

1 试验部分

1.1 试剂

活性炭,购自福建省鑫森碳业有限公司,纯度 $\geq 99.9\%$,粒度为20~40目。

六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)、亚铁氰化钾($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),均为分析纯试剂,购自中国医药集团有限公司,在使用前不作任何前处理。

1.2 方法

采用浸渍法制备吸附剂。将活性炭与不同浓度的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合均匀,于60℃干燥12h。所得样品在氩气气氛下焙烧一定时间即可得到试验所用吸附剂。改变ZnO负载量、焙烧温度和焙烧时间来探究其对吸附剂吸附性能的影响。亚铁氰离子去除试验在恒温水浴振荡器或机械搅拌反应器中进行,改变pH、吸附剂添加量、初始总氰根离子质量浓度、反应温度和反应时间,探究其对总氰根离子去除率的影响。吸附产物的再生试验在充满氩气气氛的管式炉内进行,改变热解温度和热解时间,探究再生吸附剂

收稿日期:2024-10-20; 修回日期:2024-11-12

基金项目:三门峡市2022年科技攻关项目(2022002001)

作者简介:王晓歌(1996—),女,博士研究生,从事含氰废水资源化处置研究工作;E-mail:wsg18437955208@163.com

*通信作者:韩庆(1975—),男,教授,从事冶金环保研究工作;E-mail:hanq@smm.neu.edu.cn

对 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的吸附性能。

1.3 检测与表征

使用流动注射分析仪检测溶液中总氰根离子质量浓度。X射线衍射仪(Bruker, D8 ADVANCE)用于材料的物相分析,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。采用扫描电子显微镜(ZEISS, sigma500)配合能谱分析仪(Bruker, XFlash6130)对吸附剂的形貌和表面元素分布进行表征。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的制备

在ZnO负载量为10%、焙烧温度为 550°C 、焙烧时间为2h的基础上,探究了不同条件下所制备吸附剂对亚铁氰离子的去除性能。吸附试验中,初始总氰根离子质量浓度为 50 mg/L 、pH值为7、吸附剂添加量为 1 g/L 、反应时间为24h,试验结果如图1所示。由图1可知:随着ZnO负载量的增加,处理后溶液中总

氰根离子质量浓度呈先下降后上升的趋势;在ZnO负载量为10%时,总氰根离子去除效果最佳。随着ZnO负载量的提高,吸附剂提供的活性位点增多,因此总氰根离子去除量增加;然而过多的负载量可能造成ZnO团聚,导致活性位点减少,反而降低了去除率。随着焙烧温度的上升,溶液中总氰根离子质量浓度呈先下降后上升的趋势;在焙烧温度为 550°C 时,溶液中总氰根离子质量浓度降至最低。焙烧温度的变化影响ZnO在活性炭表面的分散程度和稳定性,适宜的焙烧温度有助于ZnO均匀且牢固地负载在活性炭上,形成稳定的活性界面,有效去除溶液中的总氰根离子。随着焙烧时间的延长,溶液中总氰根离子质量浓度呈先下降后上升的趋势,并在2h时去除效果最佳。这是由于焙烧时间太短,ZnO未能充分附着和分散在活性炭表面,而较长的焙烧时间可能会改变ZnO在活性炭表面的分散状态和稳定性。

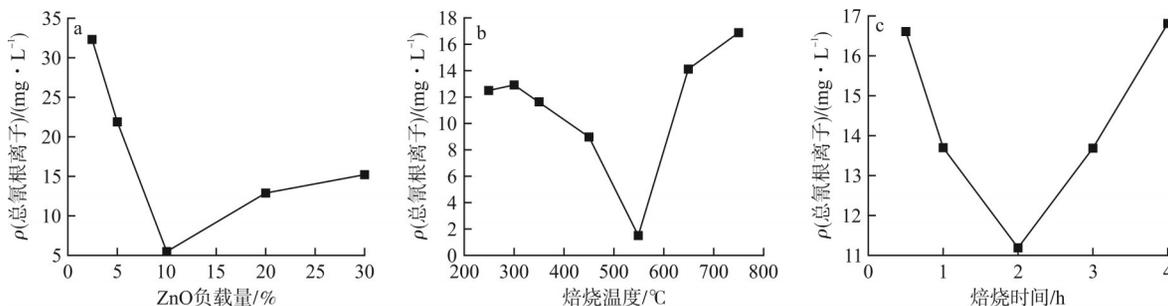
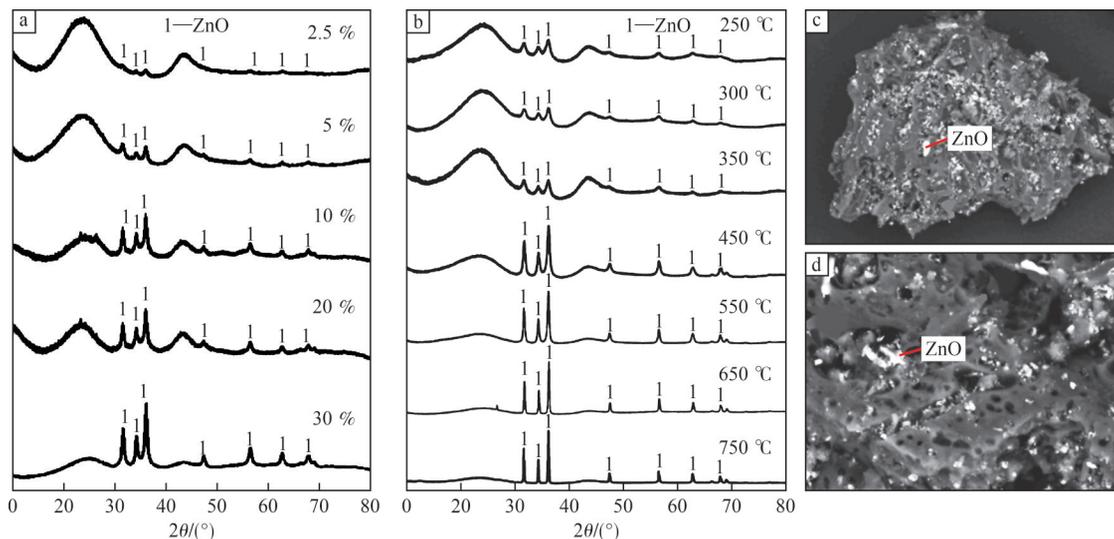


图1 不同制备条件对吸附剂吸附性能的影响

Fig. 1 Effect of different preparation conditions on the adsorption performance of adsorbents

对不同ZnO负载量和焙烧温度条件下所得吸附剂进行了XRD表征,结果如图2所示。由图2可知:所有样品在 $2\theta=25^\circ$ 附近均出现了碳的特征馒头峰。在 33.2° 、 34.6° 、 36.8° 左右出现了ZnO的特征峰,表明ZnO成功负载在了活性炭上。随着ZnO负载量和焙

烧温度的升高,ZnO衍射峰强度逐渐增强。对去除效果最佳的吸附剂(ZnO负载量10%、焙烧温度 550°C 、焙烧时间2h)进行了扫描电镜(SEM)分析,ZnO颗粒成功负载在活性炭表面及空隙中(如图2-c、d所示)。



a—不同ZnO负载量下吸附剂的XRD谱图 b—不同焙烧温度下吸附剂的XRD谱图 c、d—优化制备条件下吸附剂的SEM谱图

图2 吸附剂表征

Fig. 2 Characterization of adsorbent

2.2 亚铁氰离子的吸附去除

在吸附剂添加量为 1 g/L、初始总氰根离子质量浓度为 50 mg/L、室温、pH=7、水浴振荡 24 h 的基础上,分别改变溶液 pH、吸附剂添加量、初始总氰根离子质量浓度、反应温度、反应时间,探究亚铁氰离子的去除性能,结果如图 3 所示。由图 3 可知:随着 pH 的升高,溶液中总氰根离子质量浓度逐渐升高,吸附剂的去除性能逐渐减弱。不同 pH 下, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的存在形态会发生变化,活性炭和 ZnO 负载层的表面电荷性质也会发生变化。当 pH 较低时,活性炭和 ZnO 表面带正电,更容易吸附带负电的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$;而随着 pH 升高,表面可能会逐渐变为负电性,此时由于静电

斥力作用,亚铁氰离子的去除能力可能会减弱或发生竞争性去除现象。此外,pH 过低时,HCN 挥发会造成去除率较高。ZnO 在酸碱条件下的溶解损失,会造成吸附性能的下降。综合考虑,最佳 pH 值为 5~7。随着吸附剂添加量的增加,总氰根离子去除率逐渐上升,在吸附剂添加量增加至 2.5 g/L 后,总氰根离子质量浓度不再发生明显改变。随着初始总氰根离子质量浓度的增加,吸附后溶液中总氰根离子质量浓度也相应增加,总体吸附容量呈现先增大后趋于饱和的趋势。总氰根离子质量浓度随着反应温度升高逐渐升高,去除性能逐渐变差,表明常温是适合亚铁氰根离子去除的温度。

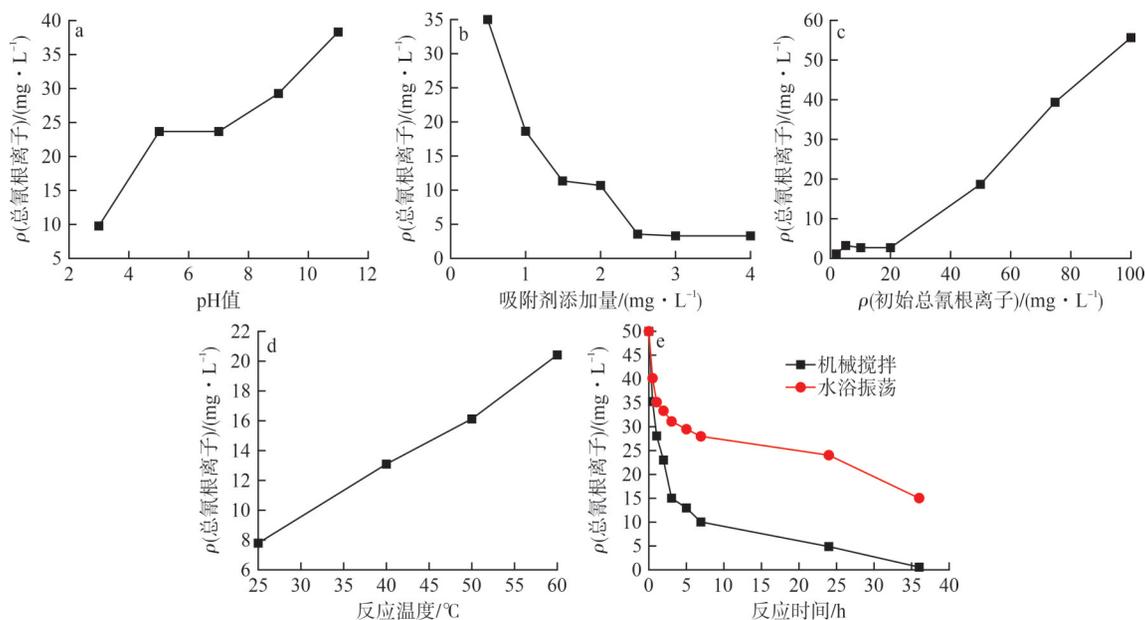


图 3 不同试验条件对吸附性能的影响

Fig. 3 Effect of different experimental conditions on adsorption performance

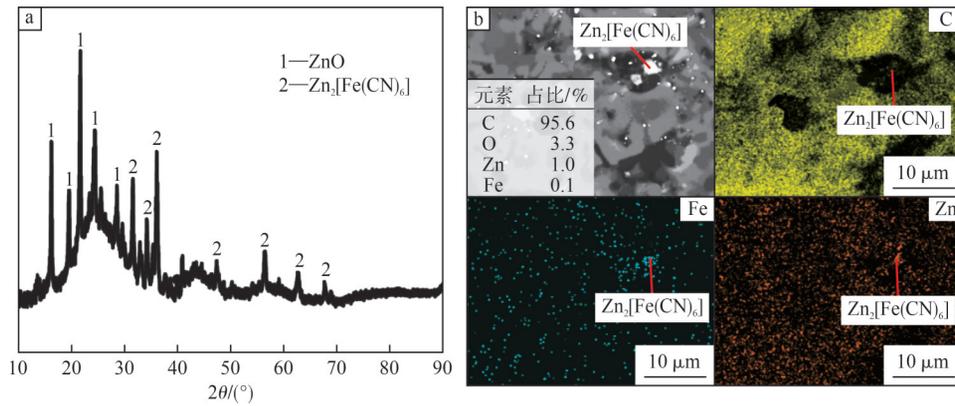
为了实现水溶液中总氰根离子达标,进一步延长反应时间,并对比在水浴振荡和机械搅拌条件下亚铁氰离子的去除效果,结果如图 3-e 所示。反应初期,由于吸附位点丰富,吸附过程较快;随着反应时间延长,吸附速率逐渐变慢。机械搅拌的处理效果明显优于水浴振荡处理,反应 35 h 后,机械搅拌条件下总氰根离子完全去除,满足污水综合排放标准。

对最佳条件(机械搅拌、吸附剂添加量为 2.5 g/L、初始总氰根离子质量浓度为 50 mg/L、室温)下所得的吸附产物进行了 XRD 和 SEM 表征,结果如图 4 所示。由图 4 可知:XRD 谱图观测到了 ZnO 和 $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的特征峰;SEM 谱图中也显示了 $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的存在,表明吸附剂成功吸附了 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 。吸附机理为 $\text{Zn}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。

2.3 吸附剂再生

吸附产物上的亚铁氰离子在高温下分解后可转化为无害的产物,进而实现吸附剂的再生。在氩气气

氛、热解温度为 350 ℃、热解时间为 2 h 的基础上,改变试验条件,获得不同的再生吸附剂。对吸附产物在不同热解温度下的热解产物进行了 XRD 检测,结果如图 5 所示。由图 5 可知:热解温度较低时, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 没有完全热解,样品中的 $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 特征峰十分明显。随着热解温度升高至 350 ℃, $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的特征峰完全消失,取而代之的是 ZnO 的衍射峰。随着热解温度升高至 550 ℃, ZnO 的衍射峰呈增强趋势。但是,750 ℃ 的热解产物中没有 ZnO 的特征峰,只有 Fe 的特征峰,这是由于 $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的热分解产物具有较强的还原性,不仅将 Fe(II) 还原为 Fe 单质,而且将 ZnO 还原为 Zn 单质,而大量 Zn 单质挥发。文献[26]中指出, $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的热分解会首先生成 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_2$, 如式(1)所示;随后继续分解生成 Zn、Fe、C 和 N_2 等,如式(2)~(4)所示。热解温度较低时,吸附产物中发生的总化学反应方程式如式(5)所示。热解温度较高时, $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的热分解产物会将吸附剂



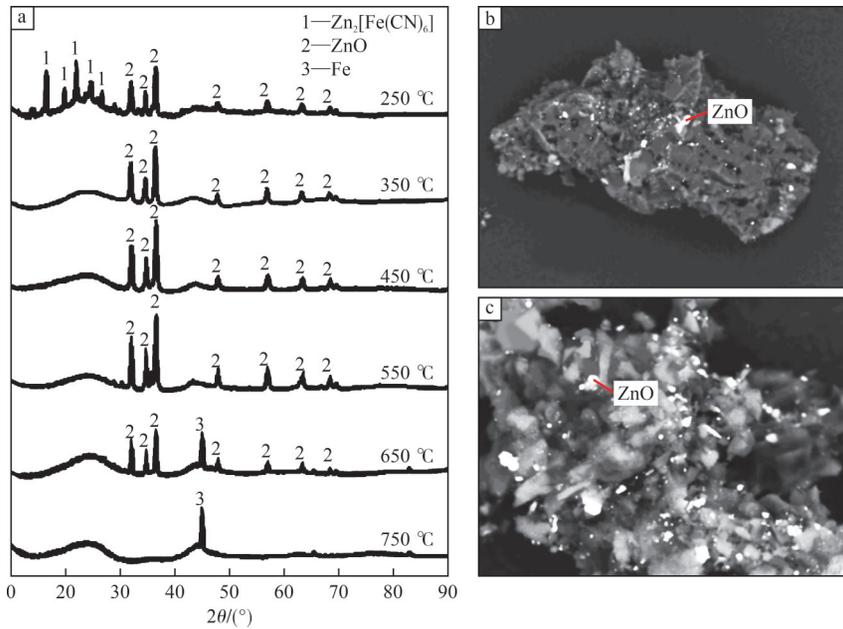
a—XRD 谱图 b—SEM 谱图

图 4 吸附产物表征

Fig. 4 Characterization of adsorption products

上未反应的 ZnO 还原,如式(6)~(8)所示。此时 XRD 谱图中只有 Fe 的衍射峰,再生吸附剂对 [Fe(CN)₆]⁴⁻

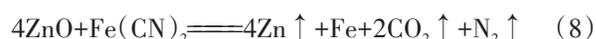
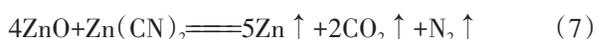
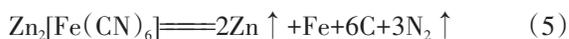
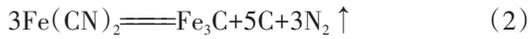
吸附效果极差。



a—XRD 谱图 b,c—SEM 谱图

图 5 再生吸附剂的表征

Fig. 5 Characterization of regenerated adsorbent



对去除效果最佳的热解产物(热解温度为 350 °C, 热解时间为 2 h)进行了扫描电镜表征,如图 5-b、c 所示。热解产物与吸附剂的形貌较为相似,表面仍含有大量 ZnO,这也是热解产物具有较高吸附性能的原因。

2.4 再生吸附剂性能

在再生吸附剂添加量为 1 g/L、初始总氰根离子质量浓度为 50 mg/L、室温、反应 24 h 条件下,探究其吸附性能,试验结果如图 6 所示。由图 6 可知:随着热解温度的升高,再生吸附剂对总氰根离子的去除性能呈先上升后下降的趋势。这是由于温度过低时, Zn₂[Fe(CN)₆]未完全分解;温度过高时, ZnO 结构遭到破坏,影响其吸附性能。随着热解时间的延长,总氰根离子的去除率呈增长趋势,表明延长热解时间有利于提高再生吸附剂的吸附性能。这是由于充足的热解时间可以确保更多的亚铁氰离子被彻底分解转化为无害产物。此外,长时间的热解还可能对 ZnO 负载活性炭的结构产生影响,如增强其孔隙结构的开放

性,提高比表面积,使得吸附和催化位点更加有效,进

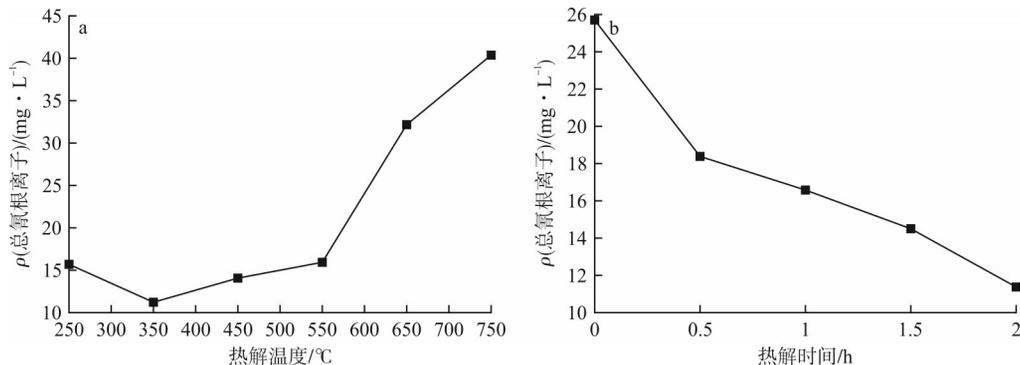


图6 热解条件对再生吸附剂性能的影响

Fig. 6 Effect of pyrolysis conditions on the performance of the regenerated adsorbent

3 结论

研究制备了ZnO负载活性炭材料,探究其对亚铁氰离子的吸附性能。结果表明:

1) ZnO负载活性炭材料制备的最佳条件为:焙烧温度550 $^{\circ}\text{C}$ 、焙烧时间2 h、ZnO负载量10%。

2)在吸附剂添加量为2.5 g/L、初始总氰根离子质量浓度为50 mg/L 、室温、 $\text{pH}=7$ 、机械搅拌35 h条件下,吸附剂可实现亚铁氰离子的完全去除。吸附机理为: $\text{Zn}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。

3)在氩气气氛下350 $^{\circ}\text{C}$ 热解2 h,可实现吸附剂的再生。

4)吸附产物热解反应的化学方程式为: $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightleftharpoons 2\text{Zn} \uparrow + \text{Fe} + 6\text{C} + 3\text{N}_2 \uparrow$, ZnO活性位点重新暴露出来,使得再生吸附剂具有较高的吸附性能。

[参考文献]

- [1] LARRABURE G, RODRÍGUEZ-REYES J C F. A review on the negative impact of different elements during cyanidation of gold and silver from refractory ores and strategies to optimize the leaching process[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 173: 107194.
- [2] 谢锋, 杨志伟, 王伟, 等. 黄金矿山含氰废水净化与回收工艺研究进展[J]. *黄金*, 2023, 44(4): 80-85.
- [3] 单召勇, 杨海江, 刘旭坤, 等. 铜盐沉淀法处理高浓度含氰废水的试验研究[J]. *黄金*, 2022, 43(7): 84-87.
- [4] LI M X, LI B C, CHEN J S, et al. Purifying cyanide-bearing wastewaters by electrochemical precipitate process using sacrificial Zn anode[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 284: 120250.
- [5] GHOSH R S, DZOMBAK D A, LUTHY R G. Equilibrium precipitation and dissolution of iron cyanide solids in water[J]. *Environmental Engineering Science*, 1999, 16(4): 293-313.
- [6] YU X, XU R, WEI C, et al. Removal of cyanide compounds from coking wastewater by ferrous sulfate: Improvement of biodegradability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302: 468-474.
- [7] ÁLVAREZ-BENITO M L, OCAMPO-LAZCARRO X, GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ A G, et al. Kinetic study and numerical validation of the cyanide neutralization process using alkaline chlorination[J]. *ECS Transactions*, 2021, 101(1): 383-392.
- [8] PUEYO N, RODRÍGUEZ-CHUECA J, OVELLEIRO J L, et al. Limitations of the removal of cyanide from coking wastewater by treatment with hydrogen peroxide[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2016, 227(7): 222.
- [9] 尚会建, 蒋梁鹤, 允川, 等. 活性炭催化臭氧氧化处理含氰废水的试验研究[J]. *黄金*, 2011, 32(3): 56-59.
- [10] 王洪凯, 董嘉宁, 孙宏志, 等. $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化处理含氰废水[J]. *中国资源综合利用*, 2023, 41(1): 21-26, 30.
- [11] 吴铃, 楚金澄, 李延吉. 臭氧氧化法处理含氰废水工艺的系统优化[J]. *黄金*, 2016, 37(7): 69-75.
- [12] OLESON J L, LIN H K, WALSH D E. Modeling of SO_2 /air cyanide destruction process[J]. *Minerals and Metallurgical Processing*, 2005, 22(4): 199-204.
- [13] 廖金阳. 湖北某银矿含氰废水的处理研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2015.
- [14] 周虹励. 纳米铁改性玉米秸秆生物炭对水体中氰化物的吸附行为及其机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2022.
- [15] BUSHEY J T, DZOMBAK D A. Ferrocyanide adsorption on aluminum oxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 272(1): 46-51.
- [16] 邓歆. 针铁矿和三水铝石对亚铁氰离子的吸附行为及其机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
- [17] KANG D H, SCHWAB A P, JOHNSTON C T, et al. Adsorption of iron cyanide complexes onto clay minerals, manganese oxide, and soil[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2010, 45(11): 1391-1396.
- [18] DEIHIMI N, IRANNAJAD M, REZAI B. Equilibrium and kinetic studies of ferricyanide adsorption from aqueous solution by activated red mud[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 227: 277-285.
- [19] 杜玲. 铁氰离子在针铁矿表面吸附行为及吸附机制探究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
- [20] 王斐. (亚)铁氰络合物的热降解机制及其在针铁矿-腐殖酸表面吸附络合行为研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2020.
- [21] RENNERT T, MANSFELDT T. Sorption of iron-cyanide complexes on goethite in the presence of sulfate and desorption with phosphate and chloride[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(3): 745-751.
- [22] RENNERT T, MANSFELDT T. Sorption and desorption of iron-cyanide

- complexes in deposited blast furnace sludge [J]. *Water Research*, 2002, 36(19): 4 877-4 883.
- [23] 杨莹, 陈慧宇, 李芬, 等. 废气中高效吸附氨材料研究进展 [J/OL]. 哈尔滨理工大学学报, 1-10 [2024-10-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/23.1404.N.20240405.1709.010.html>.
- [24] 梁佑贵. 炭浆法提金银后硝酸铜溶液置换试验探索 [J]. 世界有色金属, 2020(10): 159-160.
- [25] 冯博, 文洋, 刘丽, 等. 介孔活性炭制备、改性及吸附废水中重金属进展 [J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(1): 333-346.
- [26] MIKHAIL S A, TURCOTTE A M, MCNAMARA V M. A thermoanalytical study of the decomposition of a cyanide precipitate in inert and reducing atmospheres [J]. *Thermochemical Acta*, 1991, 178: 213-221.

Study on the removal efficiency of ZnO-loaded activated carbon for ferrocyanide ions

Wang Xiaoge¹, Wu Bing², Guo Zixuan¹, Liu Yafang³, Li Binchuan¹, Meng Weifen³, Han Qing¹

(1. School of Metallurgy, Northeastern University; 2. Sanmenxia Polytechnic;
3. Sanmenxia Nonferrous Metal Technology Development Center)

Abstract: Ferrocyanide ions ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$), a stable pollutant in cyanide-containing wastewater from gold production, hinder effective wastewater treatment and compliant discharge. This study developed zinc oxide (ZnO)-loaded activated carbon materials to investigate their removal efficiency, adsorption mechanisms, and pyrolytic regeneration for adsorption products of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Results show that optimal preparation conditions include a roasting temperature of 550 °C, roasting time of 2 h, and ZnO loading of 10 %. Complete adsorption can be achieved with the adsorbent. The adsorption mechanism involves the reaction of ZnO on the activated carbon surface with $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ to form $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. During pyrolysis regeneration of adsorption products, $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ decomposes into Zn, Fe, C, and N_2 , while unreacted ZnO active sites are re-exposed, enabling adsorbent regeneration. Regenerated adsorbents exhibit optimal performance when the pyrolysis temperature is 350 °C and the pyrolysis duration is 2 h under argon atmosphere.

Keywords: ferrocyanide ion; zinc oxide; activated carbon; adsorption; regeneration; cyanide-containing wastewater