

凹凸棒石吸附废水中的重金属

樊海明 何少华 周 炆 谷志攀

(南华大学城市建设学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 总结了目前国内凹凸棒石吸附处理含重金属离子废水的研究状况, 分析了 pH 值、吸附时间、金属离子初始浓度、凹凸棒石投加量、改性方法和共存离子对吸附效果的影响, 探讨了吸附机理和等温式, 展望了凹凸棒石吸附重金属的研究前景。

关键词: 凹凸棒石; 重金属; 吸附

中图分类号: X 703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-8550 (2008) 02-0060-02

0 引言

凹凸棒石又称坡缕石, 是一种 2:1 型层链海泡石族的含水富镁、铝的硅酸盐粘土矿物, 其晶体化学式: $Mg_5(H_2O)_4[Si_4O_{10}]_2(OH)_2$, 由相互平行的硅氧四面体双链组成, 两条链则由六配位的镁原子链接。在四面体链条间形成与链平行的通道, 通道中被水分子所填充。在电子显微镜下单个颗粒呈细长的纤维状, 长 $0.1 \sim 1 \mu m$, 凹凸棒石常带少量的负电荷。

凹凸棒石比表面积大、吸附性能良好、来源广、成本低、储量丰富, 其作为吸附剂去除废水中的重金属日益受到关注。

1 凹凸棒石对重金属的吸附效果

据报道^[1~5]: 用硝酸改性制得的凹凸棒石吸附废水中的 Cu^{2+} , 去除率接近 99%, 同时吸附剂的再生实验表明, 复用时吸附量下降平缓, 可重复使用; 用酸和碱活化制得的凹凸棒石吸附 Cr(VI) 效果较好; 吸附含 Ni^{2+} 废水, 在最佳条件下可使废水中 Ni^{2+} 的浓度大幅降低; 采用凹凸棒石动态吸附 Th(IV) 的去除率为 99.8%; 用酸和热处理改性制得的凹凸棒石吸附铀的去除率分别达到 92.8% 和 94.94%、吸附量分别为 37.11 和 37.90 mg/g。

2 凹凸棒石吸附重金属的影响因素

2.1 pH 值

pH 值是影响凹凸棒石吸附效果的一个重要因素。在低 pH 值下, 溶液中存在大量的 H^+ 与重金属离子竞争吸附剂的吸附位置; 而在高 pH 值下主要由于重金属离子以羧基配位离子的形式存在, 多价金属的水解离子比未水解的

更容易被溶液中的固体粒子吸附^[1]。

研究表明, 随着 pH 值的增大, 凹凸棒石表面的负电荷增加, 对 Cd^{2+} 的吸附能力增强, 在中性和碱性条件下, 吸附量增大还与溶液中增多的 OH^- 和 Cd^{2+} 形成镉的氢氧化物有关^[6]。在 pH 值 4~6 用凹凸棒石吸附 Pb^{2+} , 吸附量趋于平稳, 超过此范围又逐渐增加, 因为铅主要呈 Pb^{2+} 离子状态; 当 $pH > 7$ 时 Pb^{2+} 形成氢氧化物沉淀, 此时凹凸棒石对 Pb^{2+} 有吸附、交换和沉淀作用, 致使吸附量逐渐增大^[7]。用凹凸棒石吸附 Cr(VI) 的研究表明, pH 从 7 变为 8 时, 由于 Cr(VI) 在酸性条件下以 $Cr_2O_7^{2-}$ 形式存在, 而在碱性条件下则以 CrO_4^{2-} 形式存在, 使去除率逐渐下降^[2]。

2.2 吸附时间

吸附平衡时间的确定对于实验结果的准确具有一定的影响。用凹凸棒石吸附 Cu^{2+} , 在 60 分钟后吸附达到平衡^[12]; 吸附 Cd^{2+} 20 分钟内产生快速吸附, 此后的去除率没有明显提高^[1]。

2.3 金属离子初始浓度

金属离子初始浓度是影响凹凸棒石吸附的另一个重要因素, 随着初始浓度增大, 其对凹凸棒石吸附点位的竞争增强, 吸附量增加, 但去除率降低。用凹凸棒石吸附 Cd^{2+} , 随着浓度的增大, 凹凸棒石的吸附量逐渐增大, 但去除率却在降低, 即吸附量小于溶液中因 Cd^{2+} 浓度增加而引起 Cd^{2+} 的增加量^[6]; 用凹凸棒石吸附含 Ni^{2+} 废水, 去除率随 Ni^{2+} 初始浓度的增加而降低^[9]。

2.4 凹凸棒石投加量

合理的凹凸棒石投加量可提高其经济效率。用凹凸棒石吸附 Cr(VI) 研究表明^[2], 当初始浓度为 10 mg/L、投加量在 20 g/L 以下时, 去除率随投加量增加而上升较快, 当投加量超过 20 g/L 后, 去除率变化缓慢; 用凹凸棒石吸附 Cd^{2+} ^[1], 当初始浓度为 10 mg/L、投加量在 40 g/L 以下时, Cd^{2+} 的去除率随投加量增加而上升较快, 当投加量超过 40 g/L 后, 吸附率虽有上升, 但幅度较小^[1]。

收稿日期: 2007-10-25

作者简介: 樊海明 (1981-), 男 (汉族), 陕西西安人, 南华大学城市建设学院 2006 级在读研究生, 主要从事水和废水处理研究工作。

2.5 改性方法

天然凹凸棒石的吸附能力相对较弱,使用时需要改性。常用的改性方法有活化处理、负载化合物法、酸碱改性法及离子改性法等。

高温焙烧改性凹凸棒石吸附 Ni^{2+} , 提高了 Ni^{2+} 吸附效果^[3]。将壳聚糖负载凹凸棒石上进行改性吸附 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} , 结果表明^[10]: 负载壳聚糖的质量分数为 0.04 后, 对 Cd^{2+} 去除率最大可达到 91%、 Pb^{2+} 的去除率也达到 75%。用不同浓度磷酸改性凹凸棒石吸附废水中的 Pb^{2+} , 改性后比表面积增大, 去除率接近 99%^[12]。用 Keggin 离子改性凹凸棒石吸附废水中 Cr(VI) , 对水溶液中 CrO_4^{2-} 和 HCrO_4^- 的吸附性能良好^[11]。改性凹凸棒石对几种重金属的吸附效果见表 1。

表 1 改性凹凸棒石吸附重金属的条件与吸附量

预处理方法	pH	吸附的重金属	用土量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	吸附时间/min	金属离子初始浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	吸附量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
酸处理 400℃焙烧	5	Pb^{2+}	70	40	200	26
300℃焙烧	—	Ni^{2+}	40	60	71	1.75
酸活化	6.5	Cr^{6+}	20	20	10	0.41
盐酸处理	5	Cd^{2+}	40	20	10	0.25
盐酸处理	—	Cr^{3+}	30	240	50	1.39
硝酸处理	4	Cu^{2+}	30	20	100	3.3
硫酸处理	9	Cu^{2+}	10	60	10	8.65
Keggin*离子改性	7	Cr(VI)	10	90	10	3.59

注: * 在不同的 pH 条件下, AlCl_3 水溶液产物不是 Al(OH)_3 沉积, 而是复杂的聚合阳离子, Keggin 离子 $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)_{12}]^{7+}$ 是其中的一种。

2.6 共存离子

溶液中共存金属离子与被吸附的金属离子竞争吸附点位, 从而对吸附效果产生了影响。研究 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 对凹凸棒石吸附 Cd^{2+} 的影响, 结果发现^[6]: 不加入离子时, 去除率均比加入时要高; 并且随 Cd^{2+} 初始浓度的增加, Cd^{2+} 与凹凸棒石表面的碰撞机会增多, 减小了 3 种电解质对吸附的影响; Ca^{2+} 的影响比 Na^+ 和 K^+ 大, Na^+ 和 K^+ 对凹凸棒石吸附 Cd^{2+} 的影响相差很小。电解质 NaCl 和 NaAC 对凹凸棒石吸附 Zn^{2+} 的影响^[13]: 1) 阳离子 Na^+ 的竞争吸附, 减少了凹凸棒石对重金属离子的吸附; 2) 阴离子 Cl^- 和 AC^- 对重金属离子的络合作用, 提高了凹凸棒石对重金属离子的吸附能力。

3 吸附机理与吸附等温式

3.1 吸附机理

凹凸棒石对重金属离子的吸附机理一般有表面络合、金属离子与凹凸棒石八面体阳离子的置换、离子电性吸附、凹凸棒石诱导金属离子水解沉淀等^[14]。

用凹凸棒石吸附 Cu^{2+} 的机理主要是其表面水化诱导的

Cu^{2+} 水解作用及与水解胶体颗粒静电相互作用^[14]; 吸附 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的结果表明, 凹凸棒石表面水化诱导重金属离子水解作用及与水解胶体颗粒静电相互作用是吸附重金属离子的主要机理^[13]; 吸附中低放核素 Sr 、 Cs 是凹凸棒石具有吸着某些阴离子和阳离子、并把这些离子保持交换状态的能力, 从而达到吸附去除重金属的目的^[15]。

3.2 吸附等温式

凹凸棒石的吸附等温式一般符合 Freundlich 和 Langmuir 方程: 凹凸棒石对 Cd^{2+} 的吸附符合 Freundlich 和 Langmuir 方程^[6]; 对 Pb^{2+} 的吸附符合 Freundlich 方程^[7]; 对 Cu^{2+} 的吸附符合 Freundlich 和 Langmuir 方程^[8]; 磷酸改性凹凸棒石对 Pb^{2+} 的吸附符合 Langmuir 方程^[12]。

4 结语

用凹凸棒石处理重金属废水具有以下优点: 1) 储量丰富, 价格低廉; 2) 制备过程简单; 3) 性能稳定; 4) 吸附效率高。因此, 凹凸棒石在重金属废水处理中将发挥越来越重要的作用。目前, 国内利用凹凸棒石吸附处理重金属废水还处在实验室阶段, 在实际应用中的研究较少。今后的研究重点应放在: 1) 深入研究吸附机理; 2) 将实验的成果应用到实际的环保治理中; 3) 研究经济实用的再生方法, 提高重复使用率。

参考文献:

[1] 王红艳. 硝酸改性凹凸棒石粘土及吸附 Cu^{2+} 的工艺研究[J]. 《工业用水与废水》, 2005 (4): 59~61.
[2] 邓爱军. 凹凸棒石吸附水中 Cr(VI) 的研究[J]. 《安徽化工》, 1999 (3): 15~16.
[3] 申华, 杨卫东, 石中亮. 凹凸棒石粘土吸附剂处理含镍(II)废水的研究[J]. 《辽宁化工》, 2005 (5): 187~189.
[4] 蔡龙飞, 陈国树. 凹凸棒石粘土动态法分离钼(IV)的研究[J]. 《江西科学》, 2003 (2): 84~86.
[5] 张金流. 凹凸棒粘土对铀吸附性能的研究[J]. 《净水技术》, 2006 (2): 66~68.
[6] 戴荣玲, 章钢娅, 胡钟胜等. 凹凸棒石粘土对 Cd^{2+} 的吸附作用及影响因素[J]. 《非金属矿》, 2003 (2): 84~86.
[7] 宋金如, 罗明标, 王黎. 凹凸棒石吸附铅的性能及含铅废水处理研究[J]. 《东华理工学院学报》, 2006 (1): 74~78.
[8] 彭书传, 李辉夫, 陈天虎. 纯凹凸棒石吸附 Cu^{2+} 的实验研究[J]. 《安徽农业大学学报》, 2005 (2): 212~215.
[9] 张宇, 赵剑英. 凹凸棒石处理含镍废水的研究[J]. 《江苏化工》, 1997 (1): 48~49.
[10] 殷竞洲, 杨文澜, 夏士朋. 壳聚糖改性凹凸棒土对重金属离子的吸附[J]. 《化工环保》, 2007 (3): 276~279.
[11] 王萍, 李国昌. Keggin 离子改性凹凸棒石对废水中六价铬的吸附研究[J]. 《非金属矿》, 2006 (6): 46~49.
[12] 周守勇, 薛爱莲, 张艳等. 磷酸改性凹凸棒粘土对 Pb^{2+} 的吸附研究[J]. 《环境污染治理技术与设备》, 2006 (5): 31~34.
[13] 史晓莉. 凹凸棒石表面特性及其与重金属离子的界面作用[D]. 合肥: 合肥工业大学资源与环境工程学院, 2005, 45~48.
[14] 陈天虎, 史晓莉, 彭书传等. 水悬浮体系中凹凸棒石与 Cu^{2+} 作用机理[J]. 《高校地质学报》, 2004 (3): 386~390.
[15] 易发成, 李玉香, 钱光人等. 凹凸棒石粘土对中低放核素 Sr 、 Cs 的吸附研究[J]. 《矿产综合利用》, 2002, 1: 16~20.

磷化废水治理的试验研究

路善伟 贺 宪

(中冶北方工程技术有限公司, 辽宁 鞍山 114001)

摘要: 采用化学沉淀法处理磷化废水、酸洗及磷化废液, 方法简单、处理效果较好、消耗药剂少、经济效益较高, 并在研究基础上提出了磷化废水处理的工艺流程。

关键词: 磷化废水; 石灰乳; 聚丙烯酰胺; 化学沉淀

中图分类号: X 703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-8550 (2008) 02-0062-02

0 引言

把钢铁零件放入磷酸盐溶液中浸泡, 使金属表面获得一层不溶于水的磷酸盐薄膜, 该过程叫作磷化处理。磷化膜是黑色金属最普遍的保护层, 磷化在钢铁零件的防腐蚀方面具有重要作用。磷化处理所需用的设备简单、操作方便、成本低、生产效率高, 因此在一般机械工业中普遍采用该法处理机械零件。

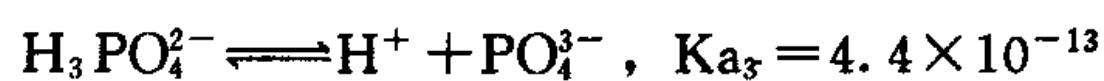
磷化废水除了含有酸、碱、重金属离子外, 还含有大量的磷化物。磷化物是水的重要污染源, 其最明显的后果是引起水体的富营养化及湖泊的沼泽化, 因此磷化水必须治理。

磷化采用的工艺是碱洗除油、热水漂洗、冷水漂洗; 然后酸洗除锈, 再经二次冷水漂洗; 最后磷化。磷化过程中主要产生4种废水: 1) 每天排放一槽热漂洗水, pH 9~10; 2) 每天排放一槽冷漂洗水, pH 3~4; 3) 每两个月排放一次酸洗废液, pH 1~2; 4) 每月排放一次磷化废液, pH 2~3。

废水经治理后应达到: pH 6~9、 $Zn^{2+} \leq 5 \text{ mg/L}$ 、 $PO_4^{3-} \leq 10 \text{ mg/L}$ 。

1 基本原理

PO_4^{3-} 能与许多金属离子, 如 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Zn^{2+} 等生成沉淀。沉淀的生成与 PO_4^{3-} 的浓度有关, 而 PO_4^{3-} 浓度与溶液的 pH 值有关。磷酸属于中强酸, 在水中分3步解离:



如果以 δ_0 、 δ_1 、 δ_2 和 δ_3 分别表示 H_3PO_4 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 分布系数, 则:

$$\delta_0 = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_{a1} \cdot [H^+]^2 + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}$$

$$\delta_1 = \frac{K_{a1} \cdot [H^+]^2}{[H^+]^3 + K_{a1} \cdot [H^+]^2 + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}$$

$$\delta_2 = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [H^+]}{[H^+]^3 + K_{a1} \cdot [H^+]^2 + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}$$

$$\delta_3 = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1} \cdot [H^+]^2 + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}$$

从上述分布系数式可知, PO_4^{3-} 的浓度随 pH 升高而增大, 只要调整合适的值, 会产生如下沉淀:



收稿日期: 2007-10-21

作者简介: 路善伟 (1964-), 男 (汉族), 辽宁海城人, 中冶北方工程技术有限公司高级工程师。

Adsorption of heavy metals from wastewater on attapulgite

FAN Hai-ming, HE Shao-hua, ZHOU Yang, GU Zhi-pan

(Nanhua University, Hengyang 421001, China)

Abstract: The research actuality of using attapulgite for the disposal of heavy metal wastewater at home was generalized. The influences of pH, adsorption time, initial heavy metals concentration, attapulgite dosage, modified ways and existing ions are analyzed. The adsorption mechanisms and isotherms of attapulgite are discussed. Furthermore, prospects of attapulgite research in disposal of heavy metal wastewater were forecasted.

Key words: attapulgite; heavy metal; adsorption