

沸石去除废水中铅离子的研究

郭小锋, 王三反
(兰州交通大学 环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070)

[摘要]沸石是一种天然、有效、廉价的吸附材料,对铅离子有很强的选择吸附性,在废水处理中具有很好的应用前景。文章主要探讨沸石去除废水中铅离子的机理、影响因素及沸石的改性。

[关键词]沸石; 吸附; 铅离子; 改性; 废水

[中图分类号]X5

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2011)04-0164-02

Study on Removing Lead Ion(II) from Wastewater by Zeolite

Guo Xiaofeng, Wang Sanfan

(School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Zeolite is a natural, effective and cheap adsorption material. Duing to its good property of selective adsorption to lead ion, it had a wide application prospect in wastewater treatment. In the paper, it widely discussed the mechanism of removing lead ion from wastewater by zeolite, influencing factors and the modification of zeolite.

Keywords: zeolite; adsorption; lead ion (II); modification; wastewater

随着社会的发展,大量未经处理的重金属废水直接排入天然水体,造成了巨大的危害。其中重金属铅的污染事故更为突出,仅2010年中国就发生了9起血铅事件。铅离子和可溶性铅盐都是有毒的,能对人体健康和植物生长造成危害。它可毒害人的神经和造血系统,引起痉挛、神经迟钝及贫血等,尤其是影响儿童的发育。所以,中国生活饮用水水质国家标准(GB5749-2006)将铅离子含量调整为0.01 mg/L;对植物的危害主要是通过植物根部吸收进入植物体内,过量则直接影响植物的生长发育,严重时导致植物的枯萎及死亡。同时未经处理的工业废水进入自然水体污染饮用水源,因此工业污染物排放标准(GB25466-2010)将我国工业废水铅离子最高容许排放质量浓度为0.5 mg/L。

针对含铅废水多采用离子交换、化学沉淀、液膜法和生物吸附法等方法处理,但由于其处理费用高、技术难度大及吸附时间长而受到限制。由于沸石独特的结构,它对重金属有很好的去除作用,成为当前环境研究的热点^[1-3]。国外对沸石研究开始涉及到产业化及规模化应用上,国内作了大量关于沸石处理重金属铅离子的实验室研究,但因为沸石产地、材质、试验水质及干扰条件等诸多因素的影响还不够深入。所以,文章主要对沸石去除废水中铅离子的机理、影响因素、沸石的改性以及沸石研究的发展等方面进行探讨,以期对以后的研究及应用提供理论指导和支撑。

1 沸石去除铅离子的机理

1.1 沸石的组成和结构特性

天然沸石是一族含水铝硅酸盐矿物,其主要化学成分是SiO₂,其次是Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO和Na₂O等。天然沸石晶体具有四面体骨架,其中构成沸石晶体的基本结构单元是硅氧(SiO₂)和铝氧(Al₂O₃)四面体。这些硅、铝氧四面体通过处于顶点的氧互相连接起来,由于铝原子是三价,使铝氧四面体带有一个负电荷。为保持电中性,在铝(硅)氧四面体附近必须有一个带正电荷的金属阳离子^[4]。由于沸石的独特的结构特点,使其适合吸附金属阳离子。

1.2 沸石的性能

1.2.1 沸石的吸附性能

在沸石构架中,阴离子晶格上的负电荷与平衡阳离子的正电荷中心在空间上是不重叠的。因此,沸石有较大的静电吸引力,可以通过静电诱导使被吸附的分子极化,而且极性越强的分子越容易被吸附。沸石晶格内有很多大小均一的孔穴和通道,孔穴之间彼此相连,并与外界连通,这决定了沸石具有很好的吸附能力。沸石具有很大的比表面积(400~800 m²/g)^[5],仅次于活性炭(800~1050 m²/g),所以色散力也很强。在色散力与静电力的共同作用下,沸石可用来吸附废水中金属离子。

[收稿日期] 2011-01-17

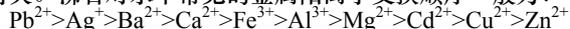
[作者简介] 郭小锋(1984-),男,湖北人,在读硕士研究生,主要研究方向为污水处理。

1.2.2 沸石的离子交换性能

沸石的离子交换性能一般是在水溶液中进行的,反应如下:



式中,Z表示沸石相,S表示溶液相,M²⁺(S)是溶液中取代沸石钠离子Na⁺(Z)的交换离子。沸石的离子交换性能,主要与沸石结构中的硅铝比的高低、沸石孔穴的大小及阳离子性质有关。沸石对水中常见的金属阳离子交换顺序一般为:



根据沸石对金属阳离子的交换顺序,沸石对Pb²⁺是有很好的吸附作用。

1.2.3 沸石的催化性能

沸石具有很大的比表面积,其结晶骨架上和平衡离子上的电荷局部密度高。在骨架上出现的酸性位置,使它具有固体酸性性质,是有效的固体催化剂和载体。沸石催化的许多反应属于正碳离子型,其显著特点是对许多反应都有催化活性^[6],研究表明沸石对Pb²⁺、Cu²⁺、Hg²⁺和Cd²⁺离子等有很好的催化去除效果。

2 沸石去除铅离子的影响因素

已经做了大量关于沸石对铅离子吸附的实验室研究^[7-13],研究表明沸石去除废水中铅离子受到多种因素的影响,主要包括吸附时间、Pb²⁺的初始浓度、pH、沸石的投加量及温度等。

2.1 吸附时间的影响

沸石吸附废水中的Pb²⁺的吸附容量与吸附时间有关。根据Shaobin Wang等^[7]的研究表明,在吸附时间小于100 min时,沸石对Pb²⁺的吸附容量逐渐增大;在两小时左右达到最大值后,随着吸附时间的延长,沸石对Pb²⁺的吸附达到动态平衡状态。同时,沸石对铅的吸附显示出“快速吸附,缓慢平衡”的特点,潘嘉芬等^[8]研究表明,吸附动力学过程符合二级动力学模型(R²=0.9596),吸附等温线符合Langmuir方程。因此,沸石快速吸附的特点,很适合在工程上应用。

2.2 初始浓度的影响

废水中Pb²⁺的去除与Pb²⁺初始浓度有关。郝鹏飞等^[9]研究显示,初始Pb²⁺浓度由0.1 mg/L增加到0.5 mg/L时,吸附容量由9.9 mg/g上升到499.7 mg/g。铅离子吸附容量随着Pb²⁺浓度的增大而逐渐增大,Pb²⁺去除率也逐渐增大,达到一定值后,去除率保持不变,达到动态平衡状态。因此,沸石吸附处理低浓度的含铅废水,需要有效地提高沸石吸附容量,从而适合工程应用。

2.3 pH的影响

pH是沸石吸附铅离子的重要影响因素之一,研究表明^[10-11],当pH小于6时,去除率随着pH的增大而迅速增大;

当 pH 大于 6 时, 去除率增大趋于平缓。可能由于 pH 小于 6 时, 废水中的 H^+ 与 Pb^{2+} 存在竞争, 都能被沸石吸附。随着 pH 的逐渐增大, 废水中的 H^+ 减少, 与 Pb^{2+} 竞争的 H^+ 减少, 这时 Pb^{2+} 的去除率增大幅度较大; 当 pH 大于 6 时, Pb^{2+} 会与水中的 OH^- 结合形成 $Pb(OH)_2$ 沉淀, 也在消耗水中的 Pb^{2+} , 所以这时水中的 Pb^{2+} 去除率还在增大。因此, 沸石适合在弱酸性及中性条件下去除废水中的金属铅离子。

2.4 沸石投加量的影响

沸石吸附废水中 Pb^{2+} 与沸石的投加量有关。陈国安等^[12] 研究表明, 随着沸石投加量的逐渐增大, Pb^{2+} 的去除率增大, 当沸石投加量达到一定量后, 去除率不会增加, 趋于平衡状态。这是由于投加量较少时, 水中 Pb^{2+} 相对较多, 随着投加量增大, 去除率增大; 当沸石投加量达到一定量后, 废水中的 Pb^{2+} 减少量随沸石的用量增加而变化缓慢, 废水中可吸附的 Pb^{2+} 几乎完全被吸附, 此时吸附达到了动态平衡, 但废水中的 Pb^{2+} 浓度并未降到零。沸石用量增多会使水质产生浑浊, 从而影响水体的浑浊度指标, 增加了后续处理成本。因此, 沸石的投加量应该控制在一个合适的范围内。特别是在动态试验中, 需要根据反应时间来确定水力停留时间, 以此来确定沸石柱的高度。

2.5 反应温度的影响

沸石吸附废水中 Pb^{2+} 与反应温度有关。施平平等^[10] 的研究指出, 当温度高于 20 °C 低于 50 °C 时, 随着温度的升高, 去除率迅速增大; 当温度高于 50 °C 时, 去除率急剧降低。出现这种情况的原因是吸附和解吸是一个动态过程, 当温度低于 50 °C 时, 随着温度的升高, 有利于吸附的进行; 当温度高于 50 °C 时, 被沸石吸附的 Pb^{2+} 又解吸下来, 使得 Pb^{2+} 的去除率急剧下降。李曼尼等^[13] 的研究发现, 沸石吸附铅离子的热力学参数 ΔH^0 在常温下为正值, 沸石吸附铅离子为吸热过程, 因此其吸附效果随温度升高而增大。

2.6 其他因素的影响

沸石吸附废水中铅离子除了以上主要影响因素外, 还受到沸石颗粒大小及沸石的种类的影响。沸石粒径越小, 其比表面积越大, 吸附效果不断增加。但粒径过大, 机械强度较差; 过小时, 在水中易于泄露, 会出现膨胀, 所以沸石粒径要选合适的大小。在我国, 现有的天然沸石超过 40 多种, 其中斜发沸石、丝光沸石的储量很大, 而且其结构中的硅和铝为非骨架硅铝, 因此, 具有价格便宜及热稳定性强等特点, 使其具有较大的使用价值。

3 改性沸石对铅离子的吸附

由于天然沸石的吸附容量有限, 为进一步提高沸石的吸附性能, 天然沸石的改性尤为重要。天然沸石的改性方法主要有酸碱处理、离子交换法及热处理改性等方法。

3.1 酸碱处理改性

酸碱处理改性是沸石改性的方法之一。郝鹏飞等^[9] 指出, 通过用 HCl 对天然沸石进行改性, 处理含铅废水 Pb^{2+} 的去除率达到 99% 以上。颜春香等^[14] 研究了 X 型沸石经碱溶液处理后形成了介孔。碱处理主要是抽提沸石骨架上的硅, 使处理后样品的硅铝比发生变化, 从而改变了 X 型沸石的性能, 使沸石对 Pb^{2+} 吸附性能明显提高。用酸碱对沸石进行改性, 主要的目的是拓宽沸石孔道的有效空间, 降低沸石的硅铝比及增加沸石吸附活性中心, 从而改变沸石的吸附性能。

3.2 离子交换法改性

离子交换法改性通常采用钠盐、钾盐、铵盐等与沸石进行离子交换, 使其中的阳离子置换沸石结构中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等, 得到各种改性沸石。谢华林等^[15] 通过用 NaCl 和 NH_4Cl 浸泡将斜发沸石改性为钠型和铵型沸石, 在静态和动态条件下, 通过对废水中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附研究, 得出 4 种金属离子的去除率均大于 98%。因此, 经过离子交换法改性的沸石对铅离子的去除率明显升高。

3.3 热处理改性

热处理改性在不破坏沸石结构的基础上, 可以提高沸石活性, 增强其离子交换性能和吸附性能。热处理改性主要采用焙烧的方法, 其主要目的是清除沸石孔穴和通道中的有机物等。根据汤泉等^[16] 研究表明, 热处理改性温度一般控制在 350~580 °C 之间, 焙烧时间为 90~120 min。但王维清^[17] 等通过热处理斜发沸石研究发现, 当热处理温度低于 400 °C 时, 斜发沸石的结构未遭到破坏; 当温度高于 600 °C 时, 其结构开始遭到破坏;

经 1000 °C 煅烧后, 结构完全遭到破坏。因此, 在沸石的热改性过程中, 温度控制在 400 °C 左右可以提高沸石去除铅离子的效果。

除了以上的常见改性方法外, 还有骨架改性和表面活性剂改性, 经过改性后沸石对废水中铅离子去除效果大大提高。

4 结论

铅污染事件是当前中国环境问题的热点, 沸石对水中铅离子的吸附受到多种因素的影响, 包括吸附时间、铅离子的初始浓度、温度、pH 以及沸石的投加量或吸附柱高等。沸石的推广应用关键在于沸石的改性, 沸石改性的方法主要有酸碱处理、离子交换法、热处理改性以及其他的改性方法。

参考文献

- [1] 宝迪, 张树芳, 王永军. 天然沸石处理含铅、镉废水的试验研究[J]. 内蒙古石油化工, 2003, (29): 5-7.
- [2] E Erdema, N Karapinar, R Donat. The removal of heavy metal cations by natural zeolites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, (280): 309-314.
- [3] 李虎杰, 田煦, 易发成. 活化沸石对 Pb^{2+} 的吸附性能研究[J]. 非金属矿, 2001, 24(2): 49-51.
- [4] 李增新, 李相仁. 天然沸石在环境污染治理中的应用进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 4(3): 18-22.
- [5] 方火明. 改性沸石对水中铅的去除技术研究[J]. 同济大学硕士论文, 2008.
- [6] Luiz C A Oliveiraa, Diego I Petkowicz, Alessandra Smaniotto. Natural zeolite: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water[J]. Water Res, 2004, (38): 3699-3704.
- [7] Shaobin Wang, Eko Ariyanto. Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, (314): 25-31.
- [8] 潘嘉芬, 卢杰. 天然斜发沸石吸附废水中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的试验研究[J]. 金属矿山, 2009, (1): 135-138.
- [9] 郝鹏飞, 梁靖, 钟颖. 改性沸石对含铅废水的处理研究[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(6): 106-108.
- [10] 施平平, 刘金泉, 王银叶, 等. 纳米 X-型沸石制备及其对含铅废水处理[J]. CHEMICAL INDUSTRY AND ENGINEERING, 2005, 22(3): 182-186.
- [11] Sevgi Kocaoba, Yüksel Orhan, Tanil Akyüz. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite[J]. Desalination, 2007, (214): 1-10.
- [12] 陈国安. 沸石处理重金属离子废水的试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2001, (16): 17-19.
- [13] 李曼尼, 杨睿媛, 吴瑞凤. 天然斜发沸石上 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 与 Cu^{2+} 的水热离子交换[J]. 石油化工, 2001, (30): 421-424.
- [14] 颜春香, 姚建峰, 张利雄. 碱处理对 X 沸石孔结构影响的研究[J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(4): 703.
- [15] 谢华林, 李立波. 改性沸石对重金属离子吸附性能的试验研究[J]. 非金属矿, 2005, 28(1): 46-48.
- [16] 汤泉, 陈南春. 天然沸石改性方法的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(14): 439-441.
- [17] 王维清, 和丽丽, 冯启明. 热处理温度对斜发沸石结构及其载 Pb^{2+} 量的影响[J]. 非金属矿, 2007, 30(1): 7-10.

(本文文献格式: 郭小锋, 王三反. 沸石去除废水中铅离子的研究[J]. 广东化工, 2011, 38(4): 164-165)

《广东化工》 欢迎投稿
《广东化工》 欢迎刊登广告
投稿邮箱: www.gdchem.com
编辑部电话: 020-83302517