

成型膨润土和钛柱撑膨润土对水中 Pb^{2+} 和氯乙酸吸附及再生

陈学青 曹吉林* 侯丽红 谭朝阳
(河北工业大学化工学院,天津 300130)

摘要 针对水中微量铅离子和氯乙酸的脱除,考察了成型膨润土及成型钛柱撑膨润土的吸附性能,得出对铅离子的吸附,成型膨润土、成型钛柱撑膨润土与粉末状活性炭性能相当,而对氯乙酸的吸附前两者要比粉末状活性炭低好多。确定了成型膨润土吸附氯乙酸后可用沸水煮沸 30 min 的方法再生,成型钛柱撑膨润土吸附氯乙酸后,可用 500℃ 焙烧 3 h 的方法再生,再生的膨润土循环使用 3 次后性能降低明显。此外,还测得了成型的膨润土及成型的钛柱撑膨润土吸附铅离子和氯乙酸的等温线,计算出其对铅的最大吸附量分别为 24.33 mg/g 和 15.47 mg/g。

关键词 成型膨润土 成型钛柱撑膨润土 吸附 铅离子 氯乙酸

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)05-0036-05

Sorption of Pb^{2+} and chloroactic in solution on molding bentonite and molding Ti-pillared bentonite and their regeneration

Chen Xueqing Cao Jilin Hou Lihong Tan Zhaoyang
(School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

Abstract In view of the removal of small lead ionic and chloroactic in solution, the adsorption of molding bentonite and molding Ti-pillared bentonite are determined. It is concluded that the adsorption capability of molding Ti-pillared bentonite is equal to active carbon for lead ionic, their adsorption capability for chloroactic is much lower than active carbon. The regeneration mehod of molding benotine is that after adsorption chloroactic is boiled in water for 30 minutes. The regeneration mehod of molding Ti-pillared bentonite is that it is canclined at 500℃ for 3 h. The regenerative molding Ti-pillared bentonite can be used three times and their adsorption capability is reduced significantly after three times. Moreover, the sorption isotherm for chloroacetic acid and lead ionic on molding bentonite and molding Ti-pillared bentonite are determined, the max adsorption mass for lead ionic are 24.33 mg/g and 15.47 mg/g separatively.

Key words molding bentonite; molding Ti-pillared bentonite; adsorption; lead ionic; chloroacetic acid

随着工农业的迅猛发展,化学产品日益剧增,有相当程度的重金属沉积在天然水体中,对水体造成了严重污染。含铅废水主要来源于含铅矿石加工、印染、皮革和化工等行业生产过程中大量排放的废水。铅能够在生物和人体内积聚,造成长期性的危害,是一种毒性极强的致癌物质。铅对水生物的安全浓度是 0.16 mg/L,由于其不能被生物降解,因此各国均将铅列为水中优先控制的污染物^[1]。

氯消毒是饮用水处理中的关键处理单元,有研究表明在氯消毒过程当中,会产生多种卤代的消毒副产物,如氯乙酸和三氯甲烷等。早期消毒副产物的毒理研究偏于三氯甲烷类,最近对氯乙酸的致癌性研究逐渐增加。相对于低沸点,高挥发性的三氯

甲烷而言,氯乙酸具有沸点高致癌风险性大的特点。在消毒副产物的总致癌风险中,氯乙酸的致癌风险占 91.9% 以上,而三氯甲烷的致癌风险只占 8.1% 左右,消毒副产物的致癌风险主要由氯乙酸构成^[2]。

在目前水源水质不断恶化的情况下,如何去除饮用水中氯乙酸类消毒副产物,消除其潜在的健康危害已引起普遍关注。已报道饮用水中卤乙酸产物去除的主要方法有:高级氧化、活性炭吸附、膜分离

基金项目:天津市自然科学基金资助项目(033603211)

收稿日期:2006-09-25; 修订日期:2007-04-01

作者简介:陈学青(1983~),男,硕士研究生,主要从事精细无机化学品制备方面的研究工作。

E-mail:chenxueqing168@126.com

* 通讯联系人,E-mail:caojilin@hebut.edu.cn

技术及光催化技术等^[3-5],但这些方法都各自存在问题。因此,探索一种廉价有效的吸附剂具有十分重要的现实意义。

膨润土是以蒙脱石为主要成分的一类层状硅酸盐粘土,廉价易得,它具有良好的离子交换性、吸附性和较大的内外比表面积。当它被多羟基无机金属离子插层后,得到柱撑膨润土产品。用膨润土及柱撑膨润土作吸附剂除去水中的重金属离子和有机物,国内外在这方面已有不少研究^[6-15],但对脱除水中氯乙酸却未见报道,而且现有的研究都是以粉末状物质作吸附剂,研究结果难以指导实际应用。鉴于此,本文作者对成型膨润土及成型钛柱撑膨润土对水中微量 Pb^{2+} 和氯乙酸吸附进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

实验仪器:EMS-9B 磁力加热搅拌器,北京医用离心机厂生产的 LD5-2A 型离心机,上海实验仪器有限公司生产 501 型超级恒温器,天津通达实验电炉厂生产的 KSW-5-13 型马弗炉。

实验试剂:硝酸铅(分析纯,天津市化学试剂三厂),氯乙酸(分析纯,天津市化学试剂一厂),活性炭粉(分析纯,天津市福晨化学试剂厂)。

膨润土试样取自河北省灵寿县,其化学组成(质量百分比) SiO_2 70%, Al_2O_3 14.35%, Fe_2O_3 1.26%, MgO 4.54%, K_2O 0.31%, Na_2O 1.54%, CaO 1.54%, 灼减量 9.37%。XRD 分析可知蒙脱石(001)晶面的 d 值为 1.51468 nm,说明是钙基膨润土。实验用膨润土是经过湿法提纯的产品,蒙脱石含量 >90%。

1.2 分析方法

Pb^{2+} 的分析采用二甲酚橙作指示剂 EDTA 络合滴定方法;氯乙酸的分析采用中性红作指示剂酸碱中和滴定方法。

1.3 钛柱撑膨润土的制备及成型

膨润土的成型、钛柱撑膨润土制备及成型参照文献[16]。

1.4 吸附实验

为了使成型膨润土吸附剂产品将来应用在家用小型净水装置上,吸附实验模拟家用纯净水过滤装置原理进行:先用脱脂棉置于玻璃漏斗中,再在玻璃漏斗中加入 2 g 成型膨润土或钛柱撑膨润土,然后取 30 mL 硝酸铅标准溶液或氯乙酸溶液,按流速

3 mL/min 速度通过玻璃漏斗进行吸附,滤液反复加入吸附装置中循环吸附,吸附一定时间后取液相分析,计算吸附量。重复上述实验过程,分别不同时间取样分析并计算吸附量。活性炭对 Pb^{2+} 和氯乙酸的吸附同上述操作方法,只是活性炭粉的加入量为 0.2 g。

成型膨润土吸附氯乙酸后采用沸水煮沸 30 min 的方法再生。成型钛柱撑膨润土吸附氯乙酸后,由于采用沸水煮沸方法再生颗粒易破碎,所以采用 500℃ 焙烧 3 h 的方法再生。

2 结果与讨论

2.1 Pb^{2+} 的吸附

图 1 和图 2 成型钛柱撑膨润土和成型膨润土对不同浓度硝酸铅溶液的吸附实验结果,从图中可知,

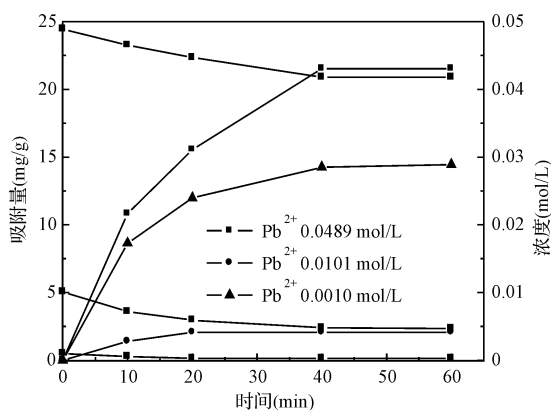


图 1 成型钛土对水溶液中 Pb^{2+} 的吸附

Fig. 1 Adsorption of Pb^{2+} on molding Ti-pillared bentonite in solution

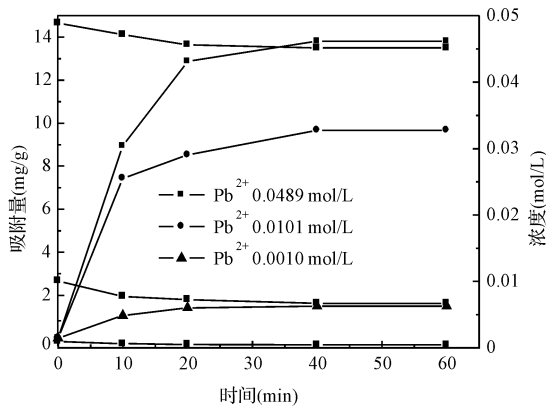


图 2 成型膨润土对水溶液中 Pb^{2+} 的吸附

Fig. 2 Adsorption of Pb^{2+} on molding bentonite in solution

两者的吸附平衡时间为 60 min, 前者的吸附性能比后者强, 其吸附量随着当溶液中铅离子浓度的升高而增加, 但初始溶液中铅离子浓度高, 所得处理液中铅离子浓度也高。

图 3 和图 4 分别是 25℃ 条件下, 将 2 g 的成型膨润土或成型钛柱撑膨润土放入一系列 30 mL 浓度约为 0.0010、0.0100、0.0300 和 0.0500 mol/L 的 Pb(NO₃)₂ 溶液中进行吸附实验, 测得 Pb²⁺ 的吸附等温线。

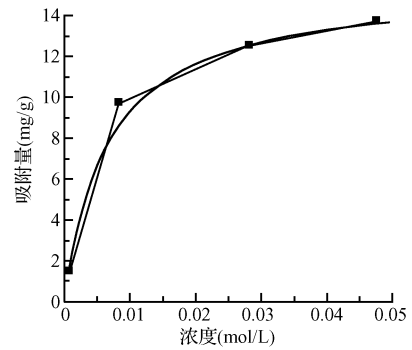


图 4 成型钛土 Pb²⁺ 吸附等温线

Fig. 4 Sorption isotherm for Pb²⁺ on molding Ti-pillared bentonite

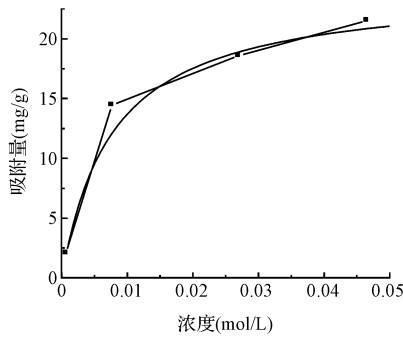


图 3 成型膨润土 Pb²⁺ 吸附等温线

Fig. 3 Sorption isotherm for Pb²⁺ on molding bentonite

采用朗哥缪尔吸附方程 $C_{eq}/Q = 1/(KQ_{max}) + C_{eq}/Q_{max}$ 对图 3 和图 4 的实验数据进行拟合, 得到成型膨润土的平衡吸附方程为: $C_{eq}/Q = 0.04110 + 0.0003200/C_{eq}$, 相关系数为 $R = 0.9916$; 成型钛柱撑膨润土的平衡吸附方程为: $C_{eq}/Q = 0.06462 + 0.0004300/C_{eq}$, 相关系数为 $R = 0.9948$. 计算可得成型膨润土的铅离子最大吸附量为 24.33 mg/g; 成型钛柱撑膨润土的铅离子最大吸附量为 15.47 mg/g。

2.2 氯乙酸的吸附

成型膨润土、成型钛柱撑膨润土对不同浓度氯乙酸吸附的实验结果如图 5 和图 6 所示。

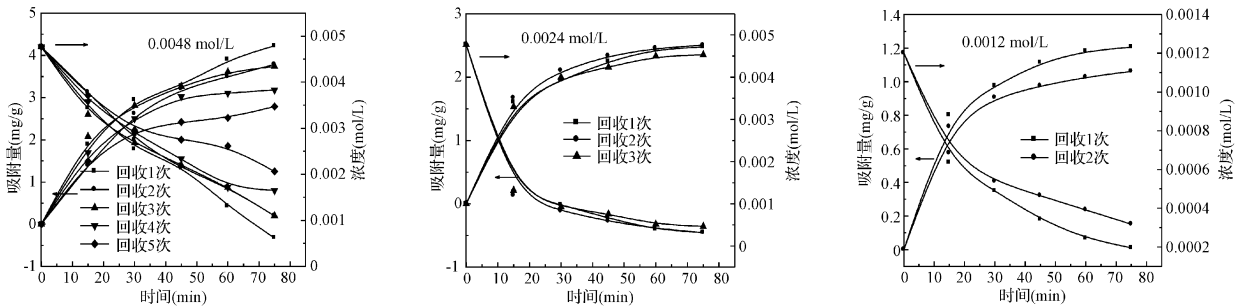


图 5 成型钛土对不同浓度氯乙酸的吸附

Fig. 5 Sorption for different concentration chloroacetic acid on molding Ti-pillared bentonite

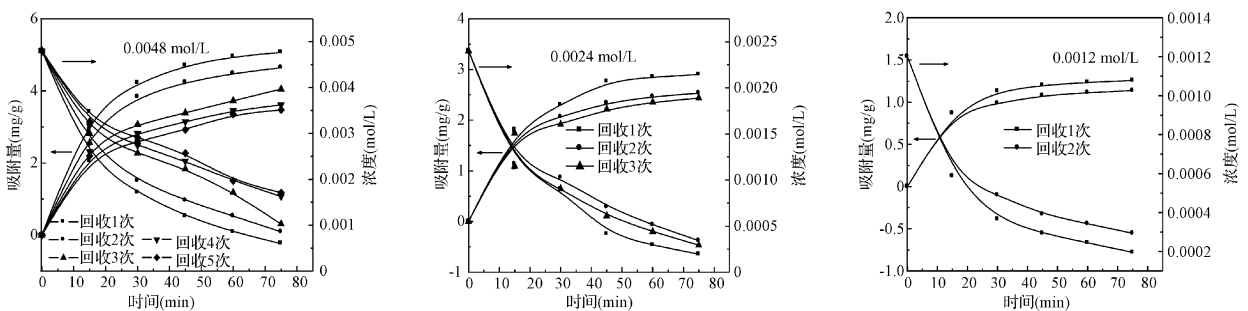


图 6 成型膨润土对不同浓度氯乙酸的吸附

Fig. 6 Sorption for different concentration chloroacetic acid on molding bentonite

从图可以看出,在氯乙酸浓度相同条件下,成型钛柱撑膨润土的吸附性能比成型膨润土要高。当水溶液中氯乙酸浓度提高时,两者的吸附量均和处理后溶液中氯乙酸浓度呈现逐渐增加的趋势。成型膨润土、成型钛柱撑膨润土吸附氯乙酸后再生循环使用 3 次后吸附性能下降明显。

图 7 和图 8 分别是在室温条件下,将 2 g 的成型膨润土或钛柱撑膨润土分别放入一系列 30 mL 浓度约为 0.0100、0.0050、0.0025 和 0.0012 mol/L 的氯乙酸溶液中进行吸附实验,吸附 75 min 达到吸附平衡后,测得的吸附氯乙酸等温线。

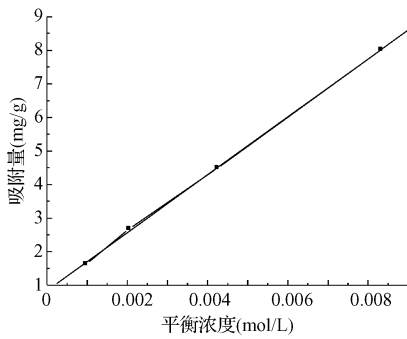


图 7 成型膨润土氯乙酸吸附等温线
Fig. 7 Sorption isotherm for chloroacetic acid on molding bentonite

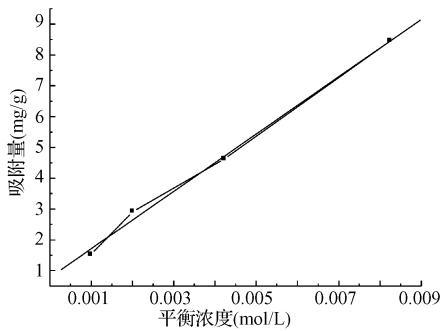


图 8 成型钛土氯乙酸吸附等温线
Fig. 8 Sorption isotherm for chloroacetic acid on molding Ti-pillared bentonite

图 7 成型膨润土吸附氯乙酸的线性模拟方程为: $Q_{eq} = 0.8384 + 869.2C_{eq}$, 相关系数为 $R = 0.9998$, $SD = 0.0674$; 图 8 成型钛柱撑膨润土吸附氯乙酸的线性模拟方程为: $Q_{eq} = 0.7795 + 930.7C_{eq}$, 相关系数为 $R = 0.9979$, $SD = 0.2056$, 可见成膨润土和成型钛柱撑膨润土对氯乙酸的吸附量随浓度的增大

而增大,且成型钛柱撑膨润土的吸附量随浓度增加的速度大于成型膨润土。

2.3 成型钛土和成型膨润土与活性炭吸附性比较

从图 9 和图 10 可以看出,对铅离子的吸附成型膨润土、成型钛柱撑膨润土与粉末状活性炭性能相当,而对氯乙酸的吸附前两者远低于粉末状活性炭。其原因:一是氯乙酸在水中电离度很小,近似中性物质,活性炭是非极性物对中性物质有较好的吸附效果,而膨润土是极性物质吸附以离子交换吸附为主;二是粉末状活性炭要比成型膨润土和成型钛柱撑膨润土的比表面大很多。但是从实际应用考虑,成型膨润土廉价可重复使用,也非常易于分离,而且粉末

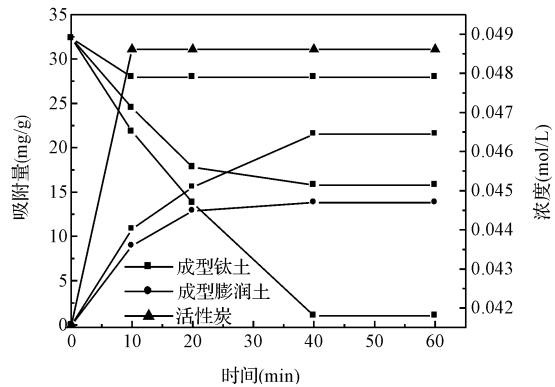


图 9 活性炭与成型钛土和成型膨润土吸附铅离子(0.0489 mol/L)对比

Fig. 9 Adsorption of Pb²⁺ (0.0489 mol/L) on active carbon compare with molding Ti-pillared bentonite and molding bentonite

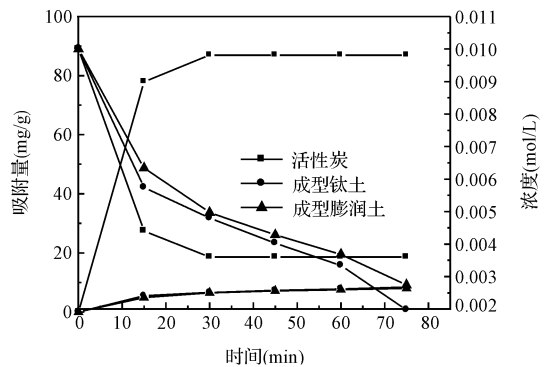


图 10 活性炭与成型钛土和成型膨润土吸附氯乙酸(0.0098 mol/L)对比

Fig. 10 Adsorption of chloroacetic acid (0.0098 mol/L) on active carbon compare with molding Ti-pillared bentonite and molding bentonite

状活性炭价高不便分离。

3 结 论

(1) 成型膨润土和成型钛柱撑膨润土对铅离子的吸附性能与活性炭相当,但是成型钛柱撑膨润土成本低,易于实际应用。在实验浓度范围内,成型膨润土和成型钛柱撑膨润土的铅离子最大吸附量分别为 24.33 mg/g 和 15.47 mg/g。

(2) 成型膨润土吸附氯乙酸后用沸水煮沸 30 min 可再生,成型钛柱撑膨润土吸附氯乙酸后,可在 500℃ 下焙烧 3 h 再生。再生的成型膨润土和成型钛柱撑膨润土可循环使用 3 次,性能降低不明显。

参 考 文 献

- [1] 王代芝,姬艳萍. 酸改性膨润土处理含铅废水的研究. 中国非金属矿工业导刊, **2005**(2):44~46
- [2] 张晓健,李爽. 消毒副产物的总致癌风险的首要指标参数-卤乙酸. 给水排水, **2000**,26(8):1~6
- [3] 王占生,刘文君. 微污染源饮用水处理. 北京:中国建筑工业出版社, **1999**. 61~69
- [4] 张少芳. 我国饮用水处理技术探讨. 陕西环境, **2003**, 10(2):25~27
- [5] 凌定勋,罗建中,孙国胜. 微污染水处理技术进展. 人民珠江, **2003**, (3):76~78
- [6] Srinivasan K. R., Fogler H. S. Use of inorgan-organ-clay in the removal of prionrity pollutants from industry water: Adsorption of benzeopyrene and chlorophenols from aqueous solution. *Clays and Clay Miner*, **1990**,28(3):287~293
- [7] 李梦耀,刘建. 膨润土的改性研究及其应用. 长安大学学报(地球科学版), **2003**,25(2):76~78
- [8] 李益民,朱利中. 有机膨润土的吸附性能研究. 水处理技术, **1996**,22(2):107~111
- [9] 吴平宵,张慧芬,郭九皋,等. 无机-有机柱撑蒙脱石对苯酚的吸附. 地球化学, **1999**,28(1):58~69
- [10] 顾曼华,沈小强. 有机膨润土吸附硝基苯的性能及其在废水处理中的应用. 水处理技术, **1994**,20(4):236~240
- [11] 郭梅,马毅杰,韩和平. 膨润土对 Pb^{2+} 的吸附性能及影响吸附的主要因素. 环境科学学报, **2000**,20(5):654~656
- [12] 苏红玉,王强. 有机膨润土对重金属离子的吸附性能研究. 新疆有色金属, **2003**, (3):24~26
- [13] 孙家寿,刘羽,鲍世聪,等. 铅铝交联膨润土对废水中铬的吸附研究. 非金属矿, **2000**,23(3):13~14
- [14] 曹明礼,彭先佳,刘世珍,等. 羟基铝柱撑蒙脱石对水溶液中 Cr^{6+} 吸附作用的研究. 中国矿业, **2003**, 12(11):44~45
- [15] 马小隆,刘晓明. 钙基膨润土的改性方法及对 Pb^{2+} 吸附性能的研究. 有色矿冶, **2005**, (4):44~47
- [16] 庞秀,曹吉林,谭朝阳,等. 膨润土及柱撑膨润土的成型及其结构变化. 中国非金属工业导刊, **2006**, (4):24~27