

文章编号: 1673-9469(2012)01-0055-03

改性高岭土吸附城市生活污水中铅的实验研究

张磊磊, 马发韶, 张宁, 程伟, 丁述理
(河北工程大学 资源学院, 河北 邯郸 056038)

摘要: 测试了高岭土去除城市生活污水中铅离子的能力。高岭土用硫酸溶液处理,再用有机硅烷偶联剂 KH580 和 NaOH 进行表面改性。X-射线荧光分析结果显示处理过的样品 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值为 2.6:1,而未处理高岭石两者之比为 1.5:1。改性高岭土吸附试验符合 Shawabkeh-Tutunji 等温吸附模型。在本试验中,改性高岭石表面化学吸附的最大吸附容量为 54.35 mg/g。

关键词: 高岭土; 改性; 吸附; 铅

中图分类号: X703

文献标识码: A

Study on lead in municipal wastewater adsorpted by surface modification of kaoline

ZHANG Lei-lei, MA Fa-shao, ZHANG Ning, CHENG Wei, DING Shu-li
(College of Resource, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China)

Abstract: The kaolinite clay was tested for removal of lead ions from aqueous solution. The samples were washed with sulfuric acid solution followed by chemical surface modification using KH580 and sodium hydroxide. X-ray fluorescence(XRF) results showed that the ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ was 2.8:1 for the treated sample compared to 1.6:1 for the raw one. Different adsorption isotherm models were applied to the experimental data and found that Shawabkeh-Tutunji equation best fit these data adequately. It was also found that chemisorption took place at the surface of the modified kaolinite with maximum adsorption capacity of 54.35 mg/g.

Key words: kaolinite; modification; adsorption; lead

铅是有毒重金属,含铅废水严重危害人体健康和农作物生长,因此含铅废水的处理问题日益引起人们关注。常见的处理方法包括化学沉淀法、离子交换法、反渗透法、膜过滤法和吸附法等,其中吸附法作为一种物理化学方法,以其低成本、高效能、可操作性强的特点被广泛运用。高岭土是具有特殊分子结构及不规则性晶体缺陷的硅铝非晶体材料,对其进行表面改性可以增强吸附性能。翟田涛^[1]研究发现改性高岭土对水中磷具有较好吸附效果,吸附率超过 80%;王小波等^[2]利用恒温振荡试验,研究了酸、碱、盐改性高岭土对水中氮去除效果的影响,结果表明,改性处理后各高岭土对水体中氮吸附速率显著加快;杨翠娜等^[3]

研究发现膨润土具有良好的离子交换性和吸附性,其在重金属废水处理中具有较好的效果;Uzum等^[4]利用液相还原法在高岭石表面合成纳米零价铁,并将改性高岭石用于吸附废水中的 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 。实验结果表明,改性高岭石对 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附效果较好。利用高岭土去除污水中铅的文献较少,本文研究了有机硅烷改性高岭土吸附水中铅的效果及吸附动力学机理,为污水中铅处理提供理论依据。

1 实验材料及仪器

化学试剂:浓硫酸,氢氧化钠,KH580 硅烷偶

收稿日期:2011-10-15

基金项目:国家自然科学基金项目(4107203);河北省自然科学基金项目(D2009000833) 特约专稿

作者简介:张磊磊(1984-)男,河南洛阳人,硕士研究生,主要从事矿产资源勘查与开发研究。

联剂,废水,取自邯郸市滏阳河污水排放口,pH为7.3。

实验仪器:721型可见分光光度计,SX-2型马弗炉,D/MAX2000型X射线衍射仪,JSM6360LV型扫描电子显微镜。

高岭土:苏州高岭土 颜色灰白。

2 改性实验

2.1 酸处理高岭石

取50g高岭土样品与200ml 5M硫酸混合搅拌24h。用蒸馏水清洗样品,同时监测溶液的pH值直到达到6.5。然后把样品放入恒温干燥箱,在105℃烘干2h存储备用。

2.2 偶联剂处理高岭土

取40g酸处理过的样品,加入18g NaOH制成混合液,将200ml H₂SO₄溶液添加到混合液中,在室温下充分搅拌30min。然后再加入176ml硅烷偶联剂KH580,用玻璃棒充分搅拌混合5min。由此产生的凝胶进一步同100ml蒸馏水混合,然后在室温下搅拌1h,静置12h。混合液冷却后放入马弗炉内在530℃高温煅烧6h。所产生的材料冷却到室温,并且用去离子水彻底地清洗以去除反应中多余的NaOH和NaCl,然后在105℃温度下烘干。

取未用酸处理过的高岭土原土,按照上述步骤进行实验,作为比对。

3 结果与分析

3.1 化学成分

原始高岭土样品和硅烷偶联剂KH580处理过(未用水清洗过)的样品的化学分析结果如表1所示。从表中可以看出:未经处理的样品SiO₂和Al₂O₃含量分别为50.8%和30.8%,SiO₂/Al₂O₃比值为1.5。但是这个比率在KH580处理过的高岭土样品中增加到2.6,这证实了此样品中SiO₂的增加量来自硅烷偶联剂KH580。铝硅比例增大将增加表面负性,因此增加高岭土表面吸附容量。

表1 KH580改性前后高岭土样品化学成分

Table. 1 The composition of raw kaolin and modified kaolin by using KH580 %

化学组分	原始样品	KH580处理后样品
SiO ₂	55.9	62.05
Al ₂ O ₃	34.9	21.9
Na ₂ O	0.08	7.05
MgO	0.30	0.02
P ₂ O ₅	0.04	0.01
SO ₃	0.08	2.20
K ₂ O	2.02	1.20
CaO	0.14	0.05
TiO ₂	1.88	1.08
Cr ₂ O ₃	0.03	0.03
Fe ₂ O ₃	3.20	1.64
Cl	0.02	1.74

3.2 零电荷点pH值

零电荷点控制着颗粒表面的电泳流动,使表面总电荷价趋向于零。电荷零点状态下的pH值称为电荷零点pH值,记为pH_{zpc}。

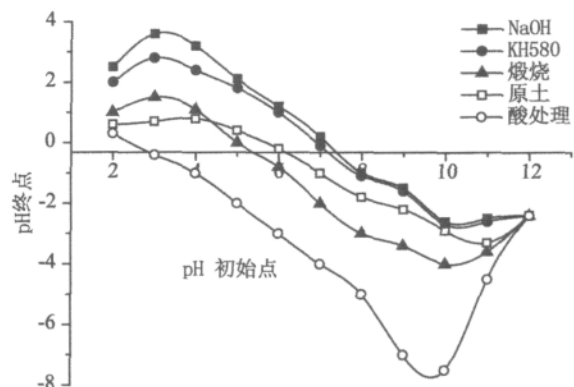


图1 不同高岭石样品的零电荷点

Fig.1 Zero point of charge for different kaolinite sample

图1显示出不同手段处理的高岭土样品的零电荷点溶液pH的差异。未处理的高岭石零电荷点pH为5.5。煅烧后数值降到5.0,用硫酸处理后由于表面氢离子的吸附作用数值变为2.5。当用KH580和NaOH处理时,高岭土样品pH值分别增加到6.9和7.2,这是表面增加更多氧化物的结果。因此,如果包含目标污染物的溶液的pH值超过了高岭石的零电荷点,它的表面将有负电荷网并且显著的显示出阳离子交换的能力,同时如果pH值低于零电荷点,污水中将主要保留阴离子。因此,硫酸处理过的高岭石样品显示出更大地去除溶液中重金属的潜力,然而有机硅烷处理过的样品显示出更大地去除有机污染物的潜力。

3.3 阳离子交换容量

不同高岭石样品阳离子交换容量值显示如图 2。由图可知: 硅烷偶联剂 KH580 处理过的高岭石样品显示最高的阳离子交换量, 其值为 12.7 meq/100g, 煅烧处理过的样品显示出最低值 6.5 meq/100g。这归因于煅烧使可交换原子散失, 高岭石结构破坏。未处理高岭石样品阳离子交换值为 8.7 meq/100g, 这同其它文献记录值是一致的^[5]。酸处理可以过滤掉相关的碱和碱的氧化物, 这导致阳离子交换值降低到 7.2 meq/100g。根据阳离子交换量值以及原始样品和处理过的样品的化学成分, 可以认为钾和铁是原始样品中的可交换离子, 硅烷处理后钠进入结构中。

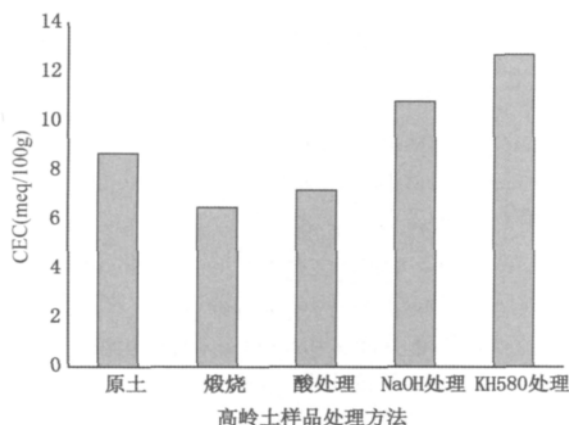


图2 不同高岭土样品阳离子交换容量值

Fig. 2 Values of cation exchange capacity for different samples of kaolinite

3.4 等温吸附

图 3 显示了不同处理方法的高岭石样品铅离子吸附等温线。可知当铅在溶液中的平衡浓度是 131.3 mg/L 时, 硅烷 KH580 处理过的高岭土样品的最大吸附量为 53.7 mg/g, 未处理高岭土吸附量是 12.3 mg/g。这些等温线同等温吸附模型方程匹配, 可以发现: 未处理高岭土对铅的吸附过程可用 BET 型吸附等温线很好的模拟。当 $R^2 = 0.998$ 时, Shawabkeh - Tutunji 方程最能代表有机硅烷处理样品的回归系数, 平方差为 0.98 和 0.97 时, 吸附量分别为 47.463 mg/g 和 86.238 mg/g。利用这些吸附等温线模型分析可以得出: 铅化学吸附发生在处理过的高岭石表面, 而物理吸附发生在原始高岭石表面。利用 Langmuir 方程的 Q 参数得到铅单层的最大吸附容量, 可以发现硅烷处理样品最大吸附容量为 54.351 mg/g, 未处理高岭石是

13.32 mg/g。

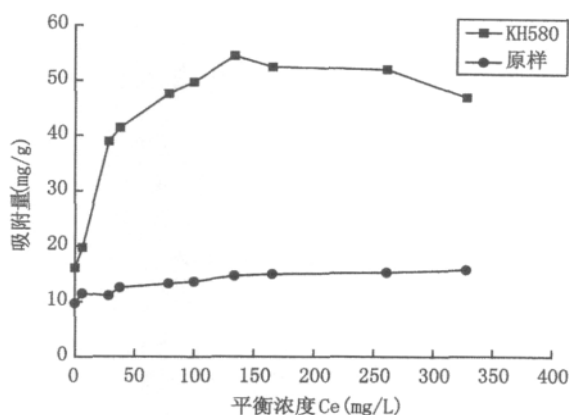


图3 不同高岭土样品的铅离子吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherm for Pb²⁺ by different types of kaolinite samples

4 结论

(1) 用硅烷偶联剂 KH580 处理过的高岭土相比于天然高岭土, 提高了 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值和表面积, 增加了高岭土表面吸附容量。

(2) 改性高岭土对铅的吸附符合 Shawabkeh - Tutunji 吸附等温线, 高岭土对铅的吸附以化学吸附为主, 主要发生在颗粒表面, 活性高岭土表面不可逆的化学吸附增强了水溶液中铅的去除能力。

(3) 改性高岭土对污水中的铅具有较好的去除效果, 高岭土表面对铅的最大吸附能力是 54.35 mg/g。

参考文献:

- [1] 翟由涛. 改性高岭土对水中磷的吸附行为研究 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38(28): 84-85.
- [2] 王小波, 王艳, 卢树昌, 等. 改性高岭土对水体中氮磷去除效果的研究 [J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(9): 1784-1788.
- [3] 杨翠娜. 膨润土在污水处理中的应用研究进展 [J]. 河北化工, 2008, 31(12): 20-23.
- [4] UZUM C, SHAHWAN T, EROGLU A E, et al. Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu^{2+} and Co^{2+} ions [J]. Appl Clay Sci, 2009, 43(2): 172-181.
- [5] MOHAPATRA D, MISHRA D, CHAUDHURY G R, et al. Arsenic adsorption mechanism on clay minerals and its dependence on temperature [J]. Korean J Chem Eng, 2007, 24(3): 426-430.

(责任编辑 马立)