

颗粒黏土矿物材料在重金属废水处理中的应用

刘刚伟, 付桂珍

(武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 对颗粒状黏土矿物作为吸附剂在重金属废水中的应用进行了综述, 指出了颗粒状黏土矿物在实际应用中存在的问题, 提出了解决方法, 并展望其应用前景, 认为颗粒状黏土矿物吸附材料将是取代传统废水处理材料的一个理想选择, 必将得到广泛的应用。

关键词: 黏土矿物; 颗粒; 吸附; 重金属废水

中图分类号: TD985

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2008)06-0058-03

Application of Granulated Materials of Clay Minerals on Treatment of Heavy Metal Wastewater

Liu Gangwei, Fu Guizhen

(School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The applications of granulated adsorption materials in heavy metal waste water were summarized. It also pointed out that the existence of the problems and gave some solvents. At the end the applied foreground of granulated adsorption materials were prospected. It will replace the traditional material and play an important role in applying to disposal of heavy metal pollution in the future.

Key words: clay minerals; particles; adsorption; heavy metal wastewater

重金属废水主要来自金属矿山、冶金、电解、电镀、农药、油漆、染料等工业。重金属不能被生物降解为无害物, 它们在水中富集起来造成水体污染, 最终危害人体健康。工业废水中有害的重金属主要是指汞、铬、铅、镉、锌、钴、铜、锰、钛、钒、钼、锑、铋等^[1]。目前已开发应用的含重金属废水处理方法主要有化学沉淀、高分子重金属捕集剂、电解、反渗透、溶剂萃取、离子交换、膜分离、生物处理和其他廉价吸附剂吸附法等。多数技术普遍存在设备复杂、成本高等不利因素, 难以推广利用。而廉价吸附剂一般指只需要

简单处理就可以使用的天然矿物或者工业废物^[2]。其中, 新型价廉的黏土矿物吸附材料的开发应用是目前环境工作者的研究的热点和重点^[3]。本文中对黏土矿物材料在重金属废水中的应用现状进行综述, 并对应用前景及存在的问题进行了分析和展望。

目前重金属废水的处理方法主要有 3 种: 1) 化学法, 是指废水中重金属离子通过发生化学反应去除的方法, 包括中和沉淀法、硫化物沉淀法、铁氧体共沉淀法、化学还原法、电化学还原法、高分子重金属捕集剂法等; 2) 物理法, 指将废水中的重金属在不改变其化学形态的条件下进行吸附、浓缩、分离的方法, 包括离子浮选、吸附、溶剂萃取、离子交换等方法; 3) 生物法, 是借助微生物或植物的絮凝、吸收、积累、富集等作用去除废水中重金属的方法, 包括生物絮凝、生物吸附、植物整治等方法^[4]。

1 黏土矿物概述及吸附机理

黏土矿物主要是由粒径小于 2 μm 的层状硅酸盐矿物组成, 它具有二维网格状延展的 Si—O 四面体骨架。可分为 3 大类, 即高岭石类(由一层硅氧片和一层水铝片组成, 属 1:1 两层型黏土矿物); 蒙脱石类(由两层硅氧片夹一层水铝片结合而成一晶层, 属 2:1 三层型黏土矿物); 伊利石类(由两层硅氧片夹一层水铝片结合而成一晶层, 属 2:1 三层型黏土矿物)。

黏土矿物对重金属污染物的净化机理, 包括黏土矿物的吸附作用及黏土矿物与重金属发生的表面反应两个方面^[5]。黏土矿物的吸附作用包括选择性的吸附和非选择性的吸附。非选择性吸附也称为交换吸附, 属于静电吸附, 受黏土矿物所带的永久电荷量控制, 主要在层状硅酸盐结构单元层之间的空隙进行。离子交换吸附是类质同象替换使矿物形成永久电荷, 为平衡电荷矿物吸附环境中的异号离子的现象。选择性的吸附亦称为专性吸附, 它属于化学吸附, 受可变电荷表面的电量控制^[6]。黏土矿物对重金属的吸附作用, 主要是以重金属离子与羟基发生配

收稿日期: 2008-03-29, 修回日期: 2008-06-11。

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目, 编号: 02052。

第一作者简介: 刘刚伟(1983-), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境材料。E-mail: veni1983@126.com。

合作用的形式进行的,它对重金属离子的吸附选择性,受矿物的层电荷分布、重金属离子的水化热、电价、离子半径和有效离子半径等因素控制。一般重金属离子的电价越高,半径越小,与黏土矿物间的吸附作用越强^[5]。

2 颗粒吸附材料在重金属废水处理中的应用

天然黏土矿物存在着大量可交换的亲水性无机阳离子,对去除水中重金属离子效果明显。Srivastava等^[7]研究了高岭土对重金属离子的竞争吸附,吸附量大小顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$;而用高岭土吸附几种离子的混合溶液时,吸附量大小顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。但在实际应用中,黏土矿物材料存在着粉状吸附剂很难实现动态吸附,易造成阻塞,使吸附无法进行;静态吸附处理存在着固液分离和再生困难等问题,增大处理费用,甚至导致二次污染^[8]。正是由于粉状非金属吸附材料在废水处理中存在上述问题,国内外不少学者们进行了吸附材料的造粒研究。造粒,即颗粒团聚的方法,是将细小的粉体颗粒加工成适当大小的较大实体的工艺方法。造粒能使颗粒的整体性能得到改善^[9]。

王湖坤等^[10]研究了累托石-粉煤灰颗粒吸附剂制备工艺条件及其去除铜冶炼废水中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的条件。实验结果表明:累托石与粉煤灰的比例为 7:3,另加入 15% 的添加剂(St)和 50% 的水,焙烧温度为 500 °C 时,制成的颗粒吸附剂不仅吸附效果最佳,而且其散失率较低。在不调节铜冶炼工业废水 pH 值的条件下,颗粒吸附剂用量为 0.01 g/mL,作用时间为 60 min,温度为 25 °C(常温)时, $\text{Cu}(\text{II})$ 的去除率达 99.5%,处理后的水符合国家污水综合排放标准(GB8978-1996)一级标准。羊依金等^[11]通过振荡吸附实验,研究了坡缕石-钢渣颗粒吸附剂的制备方法及其在含铜溶液中的吸附特性。结果表明,制备颗粒吸附剂的优化条件为: $m(\text{坡缕石}):m(\text{钢渣})=1:1$,在 400 °C 下焙烧 2 h。颗粒吸附剂对铜的吸附容量高达 169.5 mg/g,吸附等温线属 Langmuir 型。吸附剂的再生实验表明:再生后吸附剂的吸附量下降平缓,可以重复使用。为开发新型廉价高效吸附材料提供了理论依据。王湖坤等^[12]研究了水淬渣-累托石颗粒吸附材料制备工艺条件、再生方法及其去除铜

冶炼工业废水中重金属的条件。试验结果表明,累托石与水淬渣的比例为 1:1,另加入 10% 的添加剂(IS)和 50% 的水,焙烧温度为 400 °C 时,制成的颗粒吸附材料体积密度为 1.06 kg/m³,显气孔率为 62.29%,吸水率为 58.82%,抗压强度为 2.22 MPa,吸附效果好,散失率较低。在未调节铜冶炼工业废水 pH 值的条件下,颗粒吸附材料用量为 0.05 g/cm³,反应时间为 40 min,吸附温度为 25 °C(常温)时, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的去除率分别为 98.2%、96.3%、78.6%、86.2%、64.2%,处理后的水符合国家污水综合排放标准(GB8978-1996)一级标准。颗粒吸附材料对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 有很好的选择性。吸附饱和的颗粒吸附材料用 1 mol/L 氯化钠溶液再生效果好。该颗粒吸附材料具有分离容易、可重复使用、处理效果好、应用前景广阔的优点。马万山等^[13-16]将天然沸石粉与易燃微粉按一定比例混合,挤压造粒灼烧成多孔质高强度沸石颗粒吸附剂。然后将其分别用于对 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 的吸附,并分别试验了酸度、浓度、接触时间等因素对各个吸附性能的影响,绘制的吸附等温线均能较好地符合 Freundlich 吸附等温方程。李增新等^[17-19]根据天然沸石的离子交换特性,利用壳聚糖在酸性溶液中带有的正电荷,将 80 目天然沸石与 90% 脱乙酰度壳聚糖的 0.5% 醋酸溶液混合,使壳聚糖负载在天然沸石上,制成颗粒吸附剂,用于吸附溶液中的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 。结果表明:在最佳吸附条件下,即壳聚糖与天然沸石质量比为 1:20,颗粒吸附剂用量为 15 g/L,废水中 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 质量浓度分别为不大于 300、300、100 mg/L, pH 值为 6~8、6~8 及 4~4.5,吸附平衡时间为 8 h,3 种金属离子的去除率均达到 99%。与活性炭吸附法相比,天然沸石-壳聚糖复合吸附剂吸附效果相近,成本仅为其 1/6。与单一的天然沸石或壳聚糖相比,该吸附剂对重金属离子的吸附能力强,成本低。秦非等^[20]通过颗粒吸附剂在含铅溶液中的振荡实验,研究了凹凸棒土和钢渣、水泥、石英砂制得的多种复合颗粒吸附剂的除铅性能及制备条件,确定出最佳颗粒吸附剂为凹凸棒土-石英砂,混合比为 5:1,700 °C 下焙烧 120 min。对铅的静态吸附容量高达 500 mg/g 以上,动态吸附容量为 60 mg/g。在 1.5 mL/min 的流速下,穿透时间为 20 h,洗脱回收率为 48.3%。用凹凸棒土-石英砂制作颗粒吸附剂对工业废水进行处理,具有良好的前景。

3 结语

颗粒吸附材料虽能简化工艺,有效地解决回收问题,但在实际应用中存在不少困难,主要表现在:1)实验室用颗粒材料处理模拟废水或其它废水的研究较多,而处理实际工业废水的研究很少;2)关于粉状非金属吸附材料在一定介质条件下对模拟废水中多种等浓度重金属离子的竞争吸附/解吸实验研究较多,有关颗粒非金属吸附材料对重金属离子的竞争吸附/解吸实验研究方面的报道很少;3)关于非金属吸附材料处理含重金属废水静态实验研究较多,动态研究较少,进行吸附动力学研究较少;4)对颗粒剂吸附后的解吸、再生研究及吸附后的重金属资源的回收利用研究很少。

因此,选择合适的固化剂、粘结剂及造孔剂,加强黏土矿物的造粒研究,解决固液分离问题,找到合适的再生方法,探索合适的脱附剂,以便回收重金属,重复利用吸附剂,降低成本将成为下一步研究主要解决的问题。我国黏土资源十分丰富,随着人们对黏土矿物净化重金属污染机理的深入认识,以及黏土矿物加工改性技术的不断开发和应用,颗粒状黏土矿物吸附材料将是取代传统废水处理材料的一个理想选择,必将得到广泛的应用。

参考文献(References):

- [1] 王忠安. 膨润土吸附废水中重金属离子的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2003.
- [2] 羊依金, 张雪乔, 邹长武. 矿物材料在重金属废水处理中的应用[J]. 四川有色金属, 2006(1): 36-42.
- [3] 王湖坤, 龚文琪. 黏土矿物材料在重金属废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2006, 26(4): 4-7.
- [4] 王艳秋. 造粒赤泥吸附剂对重金属离子的吸附作用研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2007.
- [5] 王锐刚, 张雁秋. 黏土矿物治理重金属污染的机理及应用[J]. 中国

矿业 2007, 16(2): 103-105.

- [6] 刘云, 吴平霄. 黏土矿物与重金属界面反应的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 7(1): 17-21.
- [7] SRIVASTAVA P, SINGH B, ANGOVE M. Competitive adsorption behavior heavy metals on kaolinite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 290: 28-38.
- [8] 谢晓凤, 王京刚. 黏土矿物材料在水处理中的应用[J]. 国外金属选矿, 2002(1): 22-25.
- [9] 余佳. 蒙脱土颗粒吸附剂制备及其吸附水中氨氮的试验研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005.
- [10] 王湖坤, 龚文琪, 莫峰. 累托石-粉煤灰颗粒吸附剂的制备及除铜性能[J]. 环境工程, 2006, 24(6): 59-61.
- [11] 羊依金, 李志章, 张雪乔, 等. 坡缕石-钢渣颗粒吸附剂处理含铜离子废水的研究[J]. 工业水处理, 2006, 26(11): 32-35.
- [12] 王湖坤, 龚文琪, 张志娟. 水淬渣-累托石颗粒吸附材料的制备及应用[J]. 离子交换与吸附, 2007, 23(4): 297-306.
- [13] 马万山, 许春萱, 郭鹏. 多孔质天然沸石颗粒吸附剂对铜离子的吸附性能及再生研究[J]. 非金属矿, 2002, 25(3): 46-47.
- [14] 马万山, 杨莹琴, 马彦. 多孔质沸石颗粒对 Zn^{2+} 离子的吸附特性研究[J]. 矿产综合利用, 2003(6): 14-16.
- [15] 杨莹琴, 马稳, 马万山. 多孔质天然沸石颗粒吸附剂对铜离子的吸附及再生[J]. 非金属矿, 2004, 27(4): 44-48.
- [16] 马万山, 李玉玲, 杨莹琴. 天然沸石颗粒吸附剂对 Cr^{3+} 的吸附性能及再生研究[J]. 化工矿物与加工, 2006(3): 13-15.
- [17] 李增新, 梁强, 段春生, 等. 天然沸石负载壳聚糖去除废水中铜离子的研究[J]. 非金属矿, 2007, 30(1): 57-59.
- [18] 李增新, 王明国, 张道来, 等. 天然沸石负载壳聚糖吸附溶液镉(II)的研究[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(2): 43-45.
- [19] 李增新, 梁强, 薛淑云, 等. 天然沸石负载壳聚糖吸附废水中铅离子的研究[J]. 现代化工, 2006, 26(2): 174-177.
- [20] 秦非, 许欧泳, 蒋挺大. AT-SS 复合颗粒吸附剂的制备和除铅性能研究[J]. 环境科学, 1996, 17(4): 47-50.
- [21] 吴宏海, 刘佩红, 张秋云, 等. 高岭土对重金属离子的吸附机理及其溶液的 pH 条件[J]. 高校地质学报, 2005, 11(1): 85-91.
- [22] 杨胜利, 费晓华. 海泡石处理含铜废水技术研究[J]. 化工矿物与加工, 2004(9): 16-18.
- [23] 杜冬云, 王代芝, 周嫻. 膨润土对醋酸锌溶液中 Fe^{3+} 的吸附作用研究[J]. 无机盐工业, 2003, 35(5): 27-28.

(上接第 50 页)

2) 零时刻两个纳米颗粒绕其质心运动时的旋转角频率只能取一系列不连续的量子化值, 它与纳米颗粒所处的量子态有关;

3) 零时刻两个纳米颗粒绕其质心运动时的轨道速度只能取一系列不连续的量子化值, 它与纳米颗粒所处的量子态有关。

参考文献(References):

- [1] 姜迅东, 李林, 胡荣泽. 量子引力场中纳米颗粒的量子理论[J]. 中国粉体技术, 2007, 13(4): 17-19.
- [2] 姜迅东, 李林, 胡荣泽. 氢原子的量子理论[J]. 东北大学学报, 2006, 27(9): 1 059-1 062.
- [3] 褚圣麟. 原子物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992: 39-40.