

有机改性膨润土处理含铅废水试验研究

胡杰华¹, 马 龙¹, 江 泓¹, 朱 娜¹, 夏国进²

(1. 厦门紫金矿冶技术有限公司, 福建 厦门 361101;

2. 贵州紫金矿业股份有限公司, 贵州 贞丰 562200)

摘要:考查了影响有机改性膨润土吸附重金属离子铅的主要工艺参数,包括有机土种类、膨润土投加量、搅拌吸附时间,溶液初始 pH 等,通过试验确定的自制有机膨润土 ZJ-4 处理废水中铅的较优条件为:在室温条件下,废水初始 pH 为 4~9, ZJ-4 用量 1.0g/L,吸附时间 15min,另该工艺附加的固液分离时静置沉降时间不少于 5h。同时得出有机改性膨润土铅吸附容量异常的主要原因是部分铅发生了自沉。膨润土深度除铅效果来自铅自沉与膨润土深度吸附两者之间的协同作用。自来水中的大部分铅离子在前 5h 与空气中 CO₂ 等结合,以沉淀形式在溶液中析出。除吸附外,有机土膨润还可充当絮凝剂,将先沉淀的含铅小颗粒卷扫沉降,协同达到深度处理目的。

关键词:有机膨润土;废水;深度处理;吸附;重金属离子

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2013.01.012

中图分类号:TF09 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2013)01-0047-04

膨润土具有优良的吸附性能和离子交换性能^[1],经有机改性后,层间距增大,有效的扩展了膨润土的吸附容量,且层间微环境及表面性质从亲水性变为疏水性,易卷曲成团,利于沉降。膨润土来源丰富、价格低廉,近年来,用膨润土除去废水中的重金属成为人们的一大研究热点^[2],但暂无文献具体分析说明类似试验条件下膨润土吸附容量的巨大差异。王玉洁等^[3]曾简单提到膨润土在除铅时吸附容量变化的原由,笔者在此基础上进行了有机膨润土除铅条件优化,并设计试验考察了铅自沉规律,理清铅自沉与自制有机膨润土深度除铅时的协同关系,说明引起膨润土吸附容量变化的主要原因。

1 试验部分

1.1 原料

ZJ-系列纳米膨润土,利用自有专利技术^[3]先将膨润土纳米化,再经提纯改型、特殊有机复合而成,平均晶片厚度小于 25nm,蒙脱石含量大于 95%,具有良好的分散性能。蒙脱石有机衍生物(米白色粉体),径/厚比为 200, -0.074mm 95%,叠层厚度小

于 25nm,表观密度 0.25~0.35g/cm³,含水量:小于 3%。ZJ 系列有机膨润土主要差别是由于季铵盐有机阳离子中烷基的长短不同或季铵盐用量差异引起的,其 X 射线衍射特征见表 1。

表 1 ZJ-系列纳米膨润土 X 射线衍射特征数据

Table 1 Data for x-ray diffraction characteristics of ZJ-series nano bentonite

产品	ZJ-1	ZJ-2	ZJ-3	ZJ-4	ZJ-5
d001 层间距/nm	2.1	2.4	2.8	3.8	1.5

1.2 试验步骤及检测方法

以某金矿需外排工业水或用硝酸铅、自来水配制出不同浓度含铅液为试验原料。取一定量置于烧杯中,加入适量有机改性膨润土,搅拌 1h,反应完毕,静置 30min 后,取上清液送检,并计算去除率(K)。铅采用原子吸收分光光度法检测,检测依据为 Q/ZJS2.1.113-2009。去除率计算公式如下: $K = \frac{(C_0 - C_1)}{C_0} \times 100\%$,式中 C_0 为处理前水中 Pb²⁺ 浓度为 mg/L, C_1 为处理后水中 Pb²⁺ 浓度为 mg/L。

收稿日期:2012-05-15

基金资助:福建省自然科学基金(2010J06023)

作者简介:胡杰华(1981-),女,硕士,工程师,主要从事湿法冶金、环保化工、功能配合物方面的研究。

2 结果与讨论

2.1 膨润土种类对铅去除率的影响

在自来水中加入一定量的硝酸铅,配制出含铅浓度为 16.2mg/L 的溶液,在有机改性膨润土用量为 2g/L,搅拌吸附时间 1h 的条件下,考查有机膨润土种类对铅去除率的影响,试验结果见表 2。

表 2 有机改性膨润土种类筛选试验

Table 2 Screening test for organic modified

bentonite type

膨润土种类	ZJ-1	ZJ-2	ZJ-3	ZJ-4	ZJ-5
尾液铅含量/mg · L ⁻¹	0.18	0.17	0.13	0.048	0.20

由表 2 可知,经有机改性后,膨润土表面疏水性增强,其过滤性能和沉降性能较原土均有一定程度的改善。在处理高浓度水处理溶液中,只有 ZJ-4 处理后的含铅液能达到国家地表水Ⅲ类水质标准,从表 2 可推断出,有机土对高浓度铅的吸附去除率,基本与层间距成正相关,层间距越大,去除率越高。因此选取 ZJ-4 作为试验对象,进行进一步优化。

2.2 溶液初始 pH 对铅去除率的影响

配制出原液含铅 20.9mg/L, pH 约为 6.5,并用稀硝酸或氢氧化钠溶液调节溶液 pH。常温下,氢氧化铅溶度积较小,不考虑活度等其他影响因素,在 ZJ-4 用量 2g/L,搅拌吸附时间 1h 的条件下,考查溶液初始 pH 值对铅去除率的影响,试验结果见图 1。

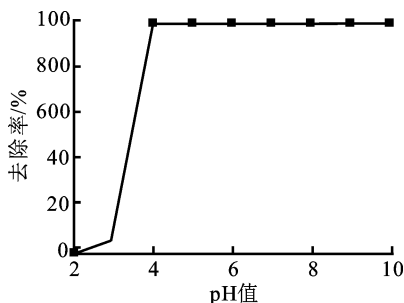


图 1 铅去除率随 pH 变化曲线

Fig. 1 Curve of lead removal rate as the change of pH

由图 1 可看出,随 pH 升高,铅去除率增大。当 pH>4 时,铅去除率大于 99%。这与 ZJ-4 的结构有关,酸性大时,一部分离子半径较小的 H⁺ 占据了膨润土表面负电荷的吸附位点,故有机改性土在强酸环境中表面正电性较大,影响重金属离子进入膨润土间隙。因此有机膨润土 ZJ-4 除铅的较适宜 pH

范围为 4~9。

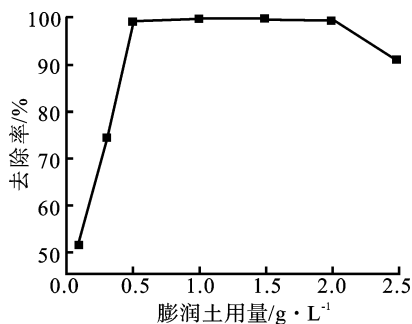


图 2 铅去除率随膨润土用量变化曲线

Fig. 2 Curve of lead removal rate as the change of bentonite dosage

2.3 膨润土用量对铅去除率的影响

配制出原液含铅 20.9mg/L, 溶液 pH (6.5 左右), 吸附时间固定为 1h, 考查膨润土用量对铅去除率的影响, 试验结果见图 2。从图 2 可得, 当 ZJ-4 用量在 0.5~2.0g/L 时, 铅去除率变化不大, ZJ-4 用量超过 2.0g/L 时, 去除率有所降低。主要由于膨润土除铅主要由铅自沉、膨润土吸附和膨润土充当絮凝剂卷扫沉淀三方面共同作用, 用量过大, 不利于沉降, 因此铅去除率不变或反而升高。较小的膨润土用量, 有利于它在大规模工业化中实际应用的可能, 选择膨润土用量为 1.0g/L。

2.4 吸附时间对铅去除率的影响

自配液含铅 20.9 mg/L, 膨润土用量 1.0g/L, pH 约 6.5 的条件下, 考查吸附时间对铅去除率的影响, 试验结果见图 3。

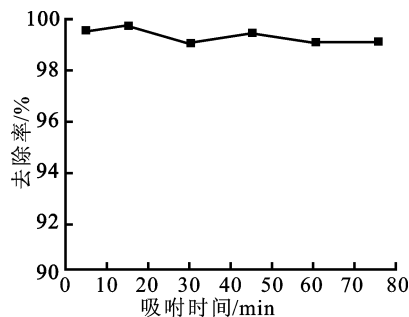


图 3 铅去除率随吸附时间变化趋势

Fig. 3 Trend of lead removal rate as the change of adsorption time

由图 3 可以看出, 膨润土吸附铅速率快, 基本可以在 15min 内完成, 并且可使溶液达标。说明膨润土吸附主要还是一种表面作用与浅层离子间的交换

作用,吸附速率较大。

2.5 铅在溶液中的自沉规律

在考察膨润土用量条件试验时,发现即使不添加膨润土,高浓含铅度废水仍保持较高的铅去除率,经探讨笔者认为不加膨润土,铅的去除源于铅自沉。室温下, PbCO_3 和 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的溶度积小,空气中的二氧化碳不断溶解于水,使溶液中的铅不断沉淀析出,降低原液自由铅的浓度。以 PbCO_3 为例进行说明。

根据亨利定律,水中 H_2CO_3 浓度 $[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx [\text{CO}_2(\text{aq})] = 10^{-5} (\text{mol/L})$,

若 $\text{pH}_2\text{CO}_3 = 5$, 而 $K_{a,1} = 10^{-6.3}$, $K_{a,2} = 10^{-10.3}$, 其中, $K_{a,1}$, $K_{a,2}$ 分别为 H_2CO_3 一、二级解离常数,

$$\text{则 } [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a,1} K_{a,2} [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{10^{-6.3} \times 10^{-10.3} \times 10^{-5}}{[\text{H}^+]^2} = 21.6 - 2\text{pH}^{[4]}$$

经检测自来水的 pH 为 6.5, 可算出 $[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-8.6} = 2.51 \times 10^{-9} \text{mol/L}$ 。

$$[\text{Pb}^{2+}] = 20 \times 10^{-3} / 207.21 = 9.6 \times 10^{-5} \text{mol/L}$$

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 2.51 \times 10^{-9} \times 9.6 \times 10^{-5} = 2.4 \times 10^{-13} >$$

$$K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3) = 7.4 \times 10^{-14}$$

上述溶液属稀溶液,故计算时忽略了离子强度等的影响。计算结果证实了自来水中的二氧化碳能与铅离子结合生成碳酸铅沉淀析出,而有机膨润土疏水性强,其长链分子能将小颗粒沉淀卷扫^[5],尾液铅含量明显减低,因此有机膨润土的吸附容量会出现较大变动^[6]。

为考查铅的自沉规律,明确废水处理工艺中所需的静置时间,设计试验:取三个烧杯,按化学计量称硝酸铅,分别加去离子水和自来水溶解,加自来水的两个烧杯中一个补加 2mL 硝酸溶液,再分别转入三个 100mL 容量瓶中,摇匀,隔段时间检测铅含量的变化,结果见图 4。

图 4 说明,含铅约 20mg/L 的溶液,在去离子介质中,前 5h 铅发生一定程度的自沉,约 11.5% 在这段时间沉淀,5h 基本达到平衡;在自来水并加硝酸保护的介质中,铅基本不发生自沉;在自来水介质,但不加硝酸保护溶液中,前 5h 铅自沉现象明显,约 60% 的铅可以自沉,5h 后铅自沉速率变缓。这说明没有硝酸保护情况下,自来水中大部分铅以沉淀析出。故对应工艺需加上一段静置时间,静置时间设定为 5h,此段时间也为固液分离静置时间所需。

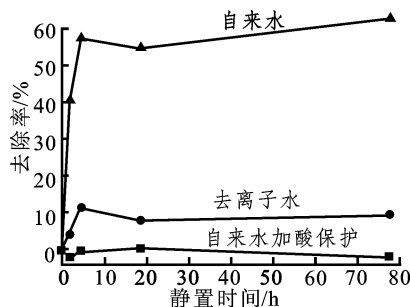


图 4 铅去除率随静置时间变化趋势

Fig. 4 Trend of lead removal rate as the change of standing time

静置后,尾液加酸保护,以避免因自沉引起的检测结果偏差。从自来水和去离子水两种不同介质平衡时铅的浓度看,自来水中溶解的二氧化碳比去离子水中大,这可能与去离子水的结构有关系。

2.6 ZJ-4 处理某矿山外排工业废水试验

取某金矿需外排工业水,含铅约 6mg/L,因真实水样已放置半年,铅发生自沉,实测铅浓度小于 0.5mg/L,故按化学计量 20mg/L 加入硝酸铅,配制完毕,废水实测含铅 7.28mg/L, pH=6.01。ZJ-4 用量 1.0g/L,吸附时间 15min,静置 5h,进行平行验证试验,测得尾液铅含量分别为 0.021mg/L 和 0.016mg/L,这充分表明该金矿实际废水,按化学计量配制 20mg/L 的铅溶液,在自沉和 ZJ-4 吸附的共同作用下,尾液铅浓度可以达到国家地表水Ⅲ类水质标准,铅可有效去除。

3 结 论

(1) 有机改性膨润土 ZJ-4 能通过表面吸附和浅层离子交换深度处理废水中的铅。

(2) 有机改性膨润土异常的铅吸附容量变化,源于铅的自沉与膨润土深度吸附两者的协同作用。

(3) 自来水中的大部分铅离子在前 5h 与空气中 CO_2 等结合,以沉淀形式在溶液中析出。加入有机土既可以起到深度除铅效果,还可充当絮凝剂角色,将先沉淀的含铅小颗粒卷扫沉降。

(4) 用有机膨润土 ZJ-4 处理某金矿外排工业废水除铅较优条件为:室温,废水初始 pH 为 4~9, ZJ-4 用量 1.0g/L,吸附时间 15min,另该工艺附加的固液分离时静置沉降时间应不少于 5h。

(下转 57 页)