

## 试验研究

# 13X 沸石吸附处理水中苯胺的性能及应用

陶红<sup>1</sup>,高廷耀<sup>1</sup>,刘军<sup>2</sup>,高洋<sup>3</sup>

(1. 同济大学城市污染控制国家工程研究中心,上海 200092; 2. 内蒙古第二林业勘察设计院,内蒙古 乌兰浩特 137400; 3. 上海理工大学 城市建设与环境工程学院,上海 200093)

[摘要] 用天然岩石矿物为原料,经过较简单的工艺过程合成 13X 沸石去除水中苯胺。模拟废水的实验结果表明:沸石对苯胺的吸附速率非常快,吸附时间为 10 min 时,吸附基本达饱和;一般当沸石用量为 10 g/L 时,水中苯胺的吸附率达 95%;随着 pH 值的增加,苯胺在沸石上的吸附率减小;温度增加,吸附率有所增加,但常温下,苯胺的吸附率也能达到 93%;13X 沸石对苯胺的最大吸附量可达 10 mg/g,其吸附规律较好地符合 Freundlich 吸附等温式;饱和了苯胺的沸石,用质量分数为 20%、温度为 60 的氯化钠溶液洗脱,解吸率近于 100%,且解吸后的沸石在未经任何处理的情况下仍能吸附苯胺;对实际苯胺废水的处理结果,也表明 13X 沸石不仅可有效地去除苯胺,还可以有效地去除废水中的 SS、COD<sub>Cr</sub>、氨氮及油等。

[关键词] 13X 沸石;吸附;苯胺;废水处理

[中图分类号] X703.1;TQ424.25 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2002)10-0022-04

## Performance of 13X zeolite as adsorbents for the treatment of aniline in water and its application

TAO Hong<sup>1</sup>, GAO Ting-yao<sup>1</sup>, LIU Jun<sup>2</sup>, GAO Yang<sup>3</sup>

(1. National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092, China;  
2. The Second Forest Reconnaissance and Designing Institute of Inner Mongolia, Wulanhaote 137400, China;  
3. College of Urban Construct. and Environ. Eng., Univ. of Shanghai for Sci. and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The primary influential factors, capacities of adsorption and desorption on the treatment of aniline-bearing wastewater using 13X zeolite synthesized from natural rock have been experimentally investigated. The results show that the ratio of adsorption reaches a plateau value when the adsorption time is 10 min. The removal rates of aniline in water is 95% when the ratio of zeolite to wastewater is 10 g/L, with the increase of pH value, the adsorption rate of aniline on zeolite decreases but reached 93% under normal temperature. The saturation adsorbing capacities of aniline is 10 mg/g, and its regularity of adsorption accords with isothermal adsorption model of Freundlich. 13X zeolite can be regenerated by 20% NaCl under 60 without noticeable loss of capacity. In fact, the results of the treatment of aniline-bearing wastewater indicate that 13X zeolite is not only able to remove aniline, but remove SS, COD<sub>Cr</sub>, NH<sub>3</sub>-N and oil very efficiently.

Key words: 13X zeolite; adsorption; aniline; wastewater treatment

苯胺是染料、农药和医药生产中的重要中间体,又是一种难生物降解的有毒物质,我国已将其列入“中国环境优先污染物黑名单”<sup>[1,2]</sup>。目前,国内外治理此类废水的方法主要有化学氧化、光氧化、生物法等。这类处理手段存在氧化剂消耗最大,处理时间长等不足。本项研究所用的 13X 沸石系以廉价的

天然碱性岩为原料,经过较简单的工艺过程合成<sup>[3,4]</sup>,生产成本大大降低。本文通过 13X 沸石对苯胺的吸附及解吸实验的研究,表明采用 13X 沸石处理含苯胺废水,不仅吸附效果好,而且再生能力也强。通过对实际含苯胺废水的处理,可以看出 13X 沸石不但可以去除苯胺,而且还可以有效地去除废

[基金项目] 上海市高等学校青年科学基金资助项目。

水中的 SS、COD<sub>Cr</sub>、氨氮及油。但由于其他污染物的存在,产生了竞争吸附,使其对苯胺的吸附率降低。

## 1 实验部分

### 1.1 材料及仪器

13X 沸石系笔者合成<sup>[4]</sup>,实验所用试剂均为国产化学纯,模拟废水用苯胺加蒸馏水配制而成,实际苯胺废水取自上海某化工厂。实验仪器有 721 分光光度计,JB - 90 - 2 型定时恒温磁力搅拌器,PHS - 25 型酸度计,800 型离心机,H. H. S8 电热恒温水浴锅,101 - A 型数显电热鼓风干燥箱,JA2003 型电子天平,500 mL 全玻璃回流装置,电炉,干燥器等。

### 1.2 实验方法

吸附及解吸均采用静态实验法,在模拟废水的实验中各取 6 份初始质量浓度为 50 mg/L 的苯胺溶液 50 mL,各加入 0.5 g 沸石,同时开始搅拌,每隔一定时间依次从杯中取上清液离心后分析浓度,绘制吸附速率曲线,将 0.5 g 沸石分别与不同浓度的 50 mL 苯胺水溶液在烧杯中混合搅拌,离心后取上清液测浓度,绘制吸附等温曲线,并考察不同温度、pH 值及用量对吸附率的影响。

实际苯胺废水经简单的预处理以除去明显的悬浮物。在 500 mL 废水中加入 13X 沸石 5.0 g,常温下搅拌 20 min,离心后取上层清液,测定水质指标。

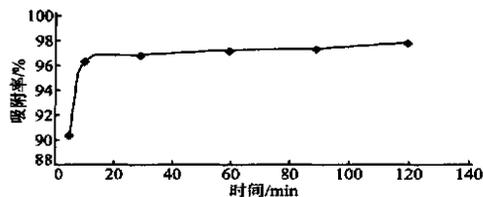
### 1.3 分析方法

苯胺浓度采用萘乙二胺偶氮光度法,COD<sub>Cr</sub>采用重铬酸钾法,氨氮采用纳氏试剂比色法,动植物油采用重量法<sup>[5]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附速率曲线

沸石对苯胺的吸附速率曲线如图 1 所示,沸石对苯胺的吸附非常快,吸附时间为 10 min 时,苯胺去除率达 96%,以后随时间延长,吸附率增加不大,说明吸附已达到平衡,表明沸石可迅速、高效的处理水体中的苯胺。



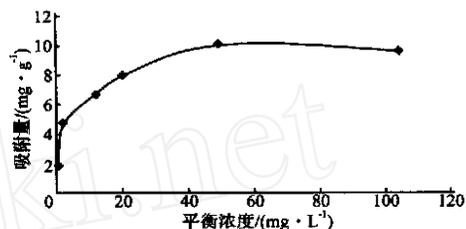
固液质量比 1 100

图 1 吸附速率曲线

### 2.2 吸附等温曲线

吸附等温曲线(图 2)呈明显的非线性特征,表

明 13X 沸石与苯胺之间主要是通过吸附方式发生作用的。从图 2 可见,最大吸附量可达 10 mg/g,这是由于沸石特殊的孔道结构及较大的比表面积,13X 沸石是一种极性吸附剂,与活性炭不同,活性炭的吸附力完全是色散力,沸石的强吸附力是色散力和静电力的加和产生的。由于沸石孔穴中阳离子的存在给出一个强的局部电场,正是由于这种静电力的关系,使得沸石对极性、不饱和及易极化分子具有优先的选择吸附作用。苯胺是极性化合物,能与沸石表面发生强烈的吸附作用。且分子直径适中,可进入沸石的孔道中被吸附。



固液质量比 1 100

图 2 吸附等温线

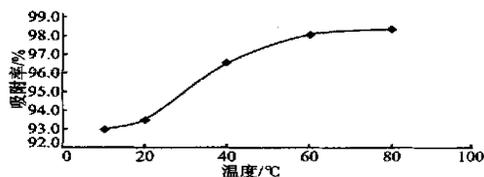
常用弗兰德利希(Freundlich)吸附等温式描述吸附容量  $q_e$  与吸附平衡时溶液质量浓度  $C$  的关系,来比较不同温度、溶液质量浓度时吸附剂的吸附容量,即:

$$q_e = KC^n$$

式中, $q_e$  为吸附容量,mg/g; $K$  为与吸附比表面积、温度有关的系数; $n$  为与温度有关的常数, $n > 1$ ; $C$  为吸附平衡时的溶液质量浓度,mg/L。由实验数据,用图解法求出  $K$  为 63.0、 $n$  为 3.5,其相关系数  $r$  为 0.96,说明 13X 沸石吸附苯胺的规律较好地满足 Freundlich 吸附等温式。

### 2.3 温度对吸附性能影响

由图 3 可见沸石对苯胺的吸附率随温度的增加而增加,这是因为苯胺微溶于冷水,随着温度升高,苯胺在水中的溶解度也不断增加,与水分子的亲合力大大增加。由于沸石晶格中存在剩余电荷,表面有极性,易于吸附亲水性物质,故随着温度升高,苯胺的吸附率相应提高。



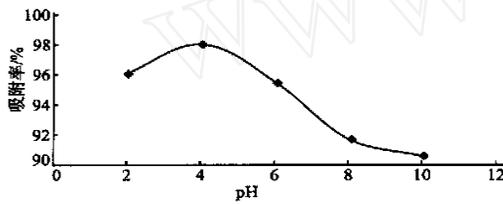
固液质量比 1 100

图 3 温度对吸附率的影响

从图 3 还可看出,即使在常温下,苯胺的吸附率也能达到 93%,说明常温下沸石也能有效去除水中的苯胺。

2.4 pH 值对吸附率的影响

由图 4 可见,pH 值为 4 时吸附率最大,以后随着 pH 值的增加,苯胺在沸石上的吸附率减小,这是由于苯胺属弱酸性离子化合物,在一定的 pH 值范围内发生部分离子化,水溶液中存在有离子和非离子两种形态,当 pH 值降低时,溶液中 H<sup>+</sup> 浓度增加,化合物的非离子形态所占的比例相对增大,非离子形态具有极高的疏水性,与离子形态相比更容易被沸石的疏水表面所吸附。当 pH 值达到 10 时,苯胺几乎已全部呈离子形态,致使吸附率大大降低,但 pH 为 2 时反而比 pH 为 4 的吸附率低,则是因为强酸性条件下,存在过多的氢离子,由于氢离子的半径比苯胺的半径小,优先进入 13X 沸石的孔道中,降低了苯胺的吸附率。

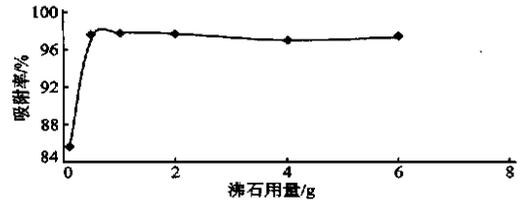


固液质量比 1:100

图 4 pH 值对吸附率的影响

2.5 沸石用量对吸附率的影响

从图 5 可见苯胺的吸附率随沸石用量的增加而提高,一般当沸石用量为 10 g/L 时,水中苯胺的吸附率达 95%,此后,随着用量增加吸附率虽有增加,但增加率很小,说明吸附已达饱和。所以,从经济角度出发,在实验中选用 10 g/L 沸石。



废水体积为 50 mL

图 5 沸石用量对吸附率的影响

2.6 苯胺的解吸实验

为了进一步考查 13X 沸石工业应用的可行性,进行了解吸效果的实验。先将 0.5 g 沸石放入质量浓度为 50 mg/L 的苯胺溶液中进行吸附实验,吸附时间为 10 min。吸附后的沸石在温度为 15、40、60 下,用质量分数分别为 10%、20%、30% 的氯化钠溶液洗脱,洗脱时间为 10 min。然后将解吸后的沸石不经任何处理,立即进行第 2 次吸附实验,条件与第 1 次相同,再用同样的氯化钠溶液进行第 2 次解吸实验,时间仍为 10 min。结果见表 1。

从表 1 可见:第 1 次解吸实验,苯胺的解吸率均

表 1 13X 沸石解吸实验的结果

NaCl 质量分数	15			40			60		
	处理次数	吸附率/%	解吸率/%	处理次数	吸附率/%	解吸率/%	处理次数	吸附率/%	解吸率/%
10%	第 1 次	95.38	89.41	第 1 次	95.38	89.77	第 1 次	95.38	93.70
	第 2 次	93.99	86.00	第 2 次	92.91	88.00	第 2 次	91.40	91.32
20%	第 1 次	95.38	94.62	第 1 次	95.38	95.73	第 1 次	95.38	97.89
	第 2 次	94.90	89.87	第 2 次	96.90	90.12	第 2 次	94.43	96.00
30%	第 1 次	95.38	89.55	第 1 次	95.38	89.11	第 1 次	95.38	94.20
	第 2 次	94.33	88.00	第 2 次	91.90	86.88	第 2 次	92.98	92.00

大于 90%,解吸后的沸石对苯胺的吸附率基本上达 90%,说明沸石的重复利用性较好。实验结果表明,氯化钠洗脱液的浓度及温度对解吸率有较大的影响,当氯化钠质量分数为 20%、温度为 60 时,洗脱效果最好。

2.7 13X 沸石处理含苯胺废水初探

在 500 mL 苯胺废水中,加入 5.0 g 沸石,常温下搅拌 15 min,离心后取上层清液,测定水质主要指标。结果如表 2 所示,可见沸石不但可以去除苯胺,而且还可以有效地去除废水中的 SS、COD<sub>Cr</sub>、氨氮及油,但由于其他污染物的存在,产生了竞争吸附,使沸石对苯胺的吸附率降低。

表 2 13X 沸石净化苯胺废水的结果

项目	苯胺/(mg L <sup>-1</sup> )	pH 值	SS/(mg L <sup>-1</sup> )	COD <sub>Cr</sub> /(mg L <sup>-1</sup> )	氨氮/(mg L <sup>-1</sup> )	油/(mg L <sup>-1</sup> )
原水	15.3	7.5	44.8	435.7	20.5	32.8
处理后的水	3.3	8.0	5.1	93.7	3.3	8.4
去除率/%	78.4	—	88.6	78.5	83.9	74.3

### 3 结论

(1) 沸石对苯胺的吸附速率非常快, 吸附时间为 10 min 时, 苯胺的去除率达 96%, 可见 13X 沸石可用于水体中苯胺的迅速、高效的处理。

(2) 13X 沸石对苯胺的最大吸附量达 10 mg/g, 其吸附规律较好地符合 Freundlich 吸附等温式。

(3) 沸石对苯胺的吸附, 随温度的增加而有所增加, 但即使在常温下, 苯胺的吸附率也能达到 93%, 说明常温下沸石也能有效去除水中的苯胺。

(4) pH 值对吸附率有较大的影响, 随着 pH 值的增加, 苯胺在沸石上的吸附率减小。

(5) 水中苯胺的吸附率随沸石用量的增加而提高, 一般当沸石用量为 10 g/L 时, 水中苯胺的吸附率达 95%, 吸附已达饱和。

(6) 用氯化钠溶液洗脱苯胺, 其两次解吸率均为 90%, 解吸后的沸石对苯胺的吸附率基本上达 90%, 说明沸石的重复利用性较好。当氯化钠质量分数为 20%、温度为 60 °C 时, 洗脱效果最好。

(7) 通过对实际含苯胺废水的处理, 结果表明

13X 沸石不但可以去除苯胺, 而且还可以有效地去除废水中的 SS、COD<sub>Cr</sub>、氨氮及油。但由于其他污染物的存在, 产生了竞争吸附, 使沸石对苯胺的吸附率降低。

#### [参考文献]

- [1] 化学工业出版社编委. 中国化工产品大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 67—74.
- [2] 金相灿. 有机化合物污染化学——有毒有机物污染化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990: 136.
- [3] 陶红, 马鸿文. 钾长石合成 13X 沸石的实验研究[J]. 无机材料学报, 2001, 16(1): 63—67.
- [4] 陶红, 马鸿文. 假白榴石响岩合成 13X 沸石实验研究[J]. 非金属材料, 2000, (4): 13—15.
- [5] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 第 2 版(修订本). 北京: 高等教育出版社, 1996: 378—405.

[作者简介] 陶红(1967—), 1999 年毕业于中国地质大学(北京), 上海理工大学城建学院讲师, 现在同济大学做博士后。联系电话: 021 - 65569764。

[收稿日期] 2002 - 06 - 24

(上接第 21 页)

酒精废液焚烧处理的研究和技术引进, 以彻底解决糖蜜酒精废液的污染问题。

### 4 结论

(1) 焚烧法是一种将废液处理与资源回收利用相结合能彻底治理糖蜜废液的方案。

(2) 废液焚烧应结合废液循环利用技术, 对酒精生产工艺作适当的改造, 以最大限度减少废液处理量。

(3) 废液焚烧不能简单的用快装锅炉, 要用专门的废液焚烧设备。如液体喷射焚烧炉和流化床焚烧炉。

#### [参考文献]

- [1] 李胜超. 当前我区甘蔗糖厂酒精废液几种处理方法的调查[J]. 广西轻工业, 1999, (3): 43—46.
- [2] 谭子心, 陈四海, 来光亚, 等. 我国糖厂酒精废液综合治理的技术进展[J]. 广西轻工业, 1997, (3): 3—6.
- [3] 贺延龄. 废水的厌氧处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998:

331—336.

- [4] 苏毅. 印度、巴西糖厂酒精废液处理技术简介[J]. 广西蔗糖, 1999, (2): 57—60.
- [5] 钟春芳. 锅炉水膜除尘器处理酒精废液工艺的理论探讨[J]. 广西蔗糖, 1999, (2): 43—44.
- [6] 别如山, 扬勋丹, 李季, 等. 国内外有机废液的焚烧处理技术[J]. 化工环保, 1999, 19(3): 148—153.
- [7] 冯惠玲, 马建平. 酒精废液浓缩与蔗渣掺混进锅炉燃烧技术[J]. 广西蔗糖, 1999, (3): 36—37.
- [8] 曾廷华, 严建华, 蒋旭光, 等. 造纸污泥的流化床焚烧技术研究[J]. 浙江大学学报, 1999, 33(3): 254—258.
- [9] John M V, Dachun G, Geoffrey D S. Field investigation of the temperature distribution in a commercial hazardous waste slagging rotary kiln[J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30(10): 3 053—3 060.

[作者简介] 黄志甲(1963—), 1993 年毕业于北京科技大学, 硕士, 现为同济大学在读博士, 副教授。电话: 021 - 65984243, E-mail: huangzhijia99@hotmail.com。

[收稿日期] 2002 - 04 - 06

工业 ISFET pH 传感器技术综述和应用——SHANE FILER and FARD AHMAF. IWC - 2000 - 49

自 20 世纪 20 年代以来, pH 的测定一直采用玻璃电极和

某些类型的参比电极。采用工业 ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistors) pH 测定技术与传统的玻璃电极技术相比表现出明显的优点。(纪永亮供稿)