

[编者按]

本刊自本卷 3 期至 6 期,在“博士后论坛”栏目中陆续刊登一组论文.这些论文是应《环境与资源——2001 年中国博士后学术研讨会》组委会的要求,从此次研讨会论文集中选出的.



博士后论坛

文章编号 0253-2468(2002)-03-0408-04

中图分类号:X703

文献标识码:A

13X 分子筛处理含苯胺废水的实验研究

陶 红¹,周仕林¹,高廷耀² (1. 上海理工大学 城市建设与环境工程学院,上海 200093;2. 同济大学城市污染控制国家工程研究中心,上海 200092)

摘要 :以天然岩石矿物为原料,经过较简单的工艺过程合成的 13X 沸石分子筛用于吸附水中苯胺的实验研究,结果表明:分子筛对苯胺的吸附速率非常快,吸附时间为 10min 时,吸附基本达饱和;一般当分子筛用量为 10 g/L 时,水中苯胺的去除率达 95%;随着 pH 值的增加,苯胺在分子筛上的吸附率减小;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 分子筛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,饱和了苯胺的分子筛,用质量浓度为 20%、温度为 60℃ 的氯化钠溶液洗脱,解吸率近于 100%,且解吸后的分子筛在未经任何处理的情况下仍能吸附苯胺,说明采用 13X 分子筛处理含苯胺废水,不仅吸附效果好,而且再生能力也强,为实际处理含苯胺废水提供了可行性依据.

关键词 :13X 分子筛;吸附;苯胺;废水处理

Experimental research on treatment of aniline-bearing wastewater using 13X molecular sieves

TAO Hong¹,ZHOU Shilin¹,GAO Tingyao² (1. College of Urban Construct. and Environ. Eng., Univ. of Shanghai for Sci. and Technology, Shanghai 200093;2. National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200093;3. National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200093)

Abstract :The primary influential factors, capacities of adsorption and desorption on the treatment of aniline-bearing wastewater using 13X molecular sieves synthesized from natural rock were experimentally investigated. The results showed that the ratio of adsorption reached a plateau value when the adsorption time was 10 min. The removal rates was 95% when the ratio of molecular sieves to wastewater was 10 g : 1 L and increased with decreasing pH, increased with increasing temperature, but reached 93% under normal temperature. The saturation adsorbing capacities of aniline was 10 mg/g, and regularity of adsorption accorded with isothermal adsorption model of Freundlich. Spent 13X molecular sieves could be regenerated by 20% NaCl under 60℃ without noticeable loss of capacity. Experimental researches indicate that 13X molecular sieves is suitable for the purification of phenol-bearing wastewater.

Keywords :13X molecular sieves; aniline; adsorption; wastewater treatment

苯胺是染料、农药和医药生产中的重要中间体.但是,苯胺是一种难生物降解的有毒物质,

收稿日期 2002-01-25

基金项目 上海市高等学校青年科学基金资助

作者简介 陶 红(1967—),女,博士(现在同济大学城市污染控制国家工程研究中心做博士后)

毒性很大,通过皮肤和吸入蒸汽被人体很快吸收,会产生紫斑症.我国已将其列入“中国环境优先污染物黑名单”^[1,2].因此,国内外对含苯胺废水的治理日益重视.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量大、处理时间长等不足.由于污染治理本身不能带来经济效益,所以在进行污染治理时除了强调治理效果外,治理的费用则是最重要的.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^[3,4],生产成本大大降低,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,为实际处理含苯胺废水提供了可行性依据.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

实验所用试剂均为国产化学纯,废水样系用苯胺加蒸馏水配制而成.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,HH-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.

1.2 实验方法

吸附及解吸均采用静态实验法,各取 6 份初始浓度为 50 mg/L 的苯胺溶液 50 mL,各加入 0.5 g 分子筛,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 分子筛分别与不同浓度的 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.

1.3 分析方法

苯胺浓度采用萘乙二胺偶氮光度法测定^[5].

2 结果与讨论

2.1 吸附速率曲线

13X 分子筛对苯胺的吸附速率曲线如图 1 所示,从图中可见分子筛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%,以后随着时间延长,吸附率增加不大,说明吸附已达到平衡,由此可知 13X 分子筛可用于水体中苯胺的迅速、高效的处理.

2.2 吸附等温曲线

吸附等温曲线(图 2)呈现出明显的非线性特征,这表明 13X 分子筛与苯胺之间主要是通过吸附方式发生作用的.从图中可见最大吸附量可达 10 mg/g,这一方面是由于 13X 分子筛特殊的孔道结构及较大的比表面积,13X 分子筛是一种极性吸附剂,与活性炭不同,活性炭的吸附力完全是色散力,分子筛的强吸附力是色散力和静电力的加和产生的.由于分子筛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,使得分子筛对极性、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,能与分子筛表面发生强烈的吸附作用.且分子直径适中,可进入分子筛的孔道中被吸附.

在水和废水处理中通常用弗兰德利希(Freundlich)吸附等温式描述吸附容量 q_e 与吸附平衡

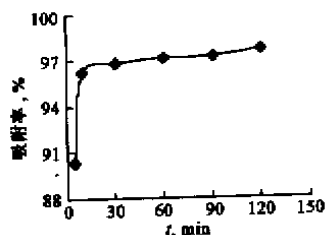


图 1 吸附速率曲线
(固液比 1:100)

Fig.1 Adsorption rate curve

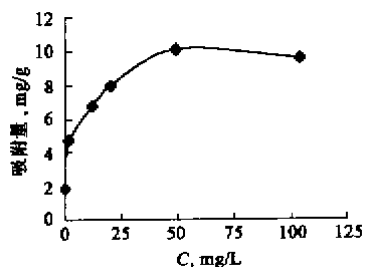


图2 吸附等温线(固液比 1:100)

Fig.2 Isothermal adsorption curve

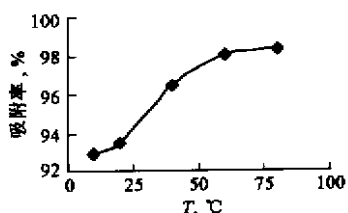
图3 温度对吸附率的影响
(固液比 1:100)

Fig.3 Effect of temperature on adsorption

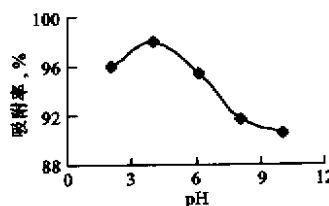
图4 pH值对吸附率的影响
(固液比 1:100)

Fig.4 Effect of pH value on adsorption

时溶液浓度 C 的关系, 来比较不同温度和不同溶液浓度时吸附剂的吸附容量, 即 $q_e = KC^{\frac{1}{n}}$. 式中, q_e ——吸附容量 (mg/g), K ——与吸附比表面积、温度有关的系数, n ——与温度有关的常数, $n > 1$, C ——吸附平衡时的溶液浓度 (mg/L).

根据实验数据, 用图解方法求出 $K = 63.0$, $n = 3.5$, 其相关系数 $r = 0.96$, 说明 13X 分子筛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

根据实验数据绘出温度对吸附性能影响的曲线(图3), 由图中可看出分子筛对苯胺的吸附率随温度的增加而有所增加, 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, 与水分子的亲和力大大增加. 13X 沸石分子筛由于晶格中存在剩余电荷, 使其表面有极性, 易于吸附亲水性物质, 所以随着温度升高, 苯胺的吸附率相应提高. 从图中还可看出, 即使在常温下, 苯胺的吸附率也能达到 93%, 说明常温下分子筛也能有效去除水中的苯胺.

2.4 pH 值对吸附率的影响

pH 值对分子筛吸附苯胺的影响如图4所示. 由图可见 pH 值为 4 时吸附率最大, 以后随着 pH 值的增加, 苯胺在分子筛上的吸附率减小, 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^+ 离子浓度增加, 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分子筛的疏水表面所吸附. 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 分子筛的孔道中, 降低了苯胺的吸附率.

2.5 分子筛用量对吸附率的影响

分子筛用量对吸附率的影响如图5所示, 从图中可见水中苯胺的吸附率随分子筛用量的增加而提高, 一般当分子筛用量为 10 g/L 时, 水中苯胺的去除率达 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 分子筛.

2.6 苯胺的解吸实验

为了进一步考查 13X 分子筛工业应用的可行性, 进行了解吸效果的实验. 先将 0.5 g 分子筛放入浓度为 50 mg/L 的苯胺溶

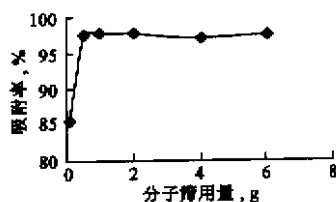
图5 分子筛用量对吸附率的影响
(废水体积为 50 mL)

Fig.5 Effect of dosage on adsorption

液中进行吸附实验 ,吸附时间为 10 min. 吸附后的分子筛分别用温度为 15℃、40℃、60℃ ,质量浓度分别为 10%、20%、30% 的氯化钠溶液洗脱 ,洗脱时间为 10 min. 然后将解吸后的分子筛不经任何处理 ,立即进行第二次吸附实验 ,条件与第一次相同 ,再用同样的氯化钠溶液进行第二次解吸实验 ,时间仍为 10 min. 结果见表 1.

从表中可见 :第一次解吸实验 ,苯胺的解吸率均大于 90% ,解吸后的分子筛对苯胺的吸附率基本上达 90% ,说明分子筛的重复利用性较好 .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 ,当氯化钠质量浓度为 20%、温度为 60℃时 ,洗脱效果最好 .

表 1 13X 分子筛解吸实验的结果

Table 1 The results of desorption of aniline on 13X molecular sieves

NaCl 浓度 , %	NaCl 温度								
	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	第一次	95.38	89.41	第一次	95.38	89.77	第一次	95.38	93.70
	第二次	93.99	86.00	第二次	92.91	88.00	第二次	91.40	91.32
20	第一次	95.38	94.62	第一次	95.38	95.73	第一次	95.38	97.89
	第二次	94.90	89.87	第二次	96.90	90.12	第二次	94.43	96.00
30	第一次	95.38	89.55	第一次	95.38	89.11	第一次	95.38	94.20
	第二次	94.33	88.00	第二次	91.90	86.88	第二次	92.98	92.00

3 结 论

(1) 分子筛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 分子筛可用于水体中苯胺的迅速、高效的处理 .(2) 13X 分子筛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 .(3) 分子筛对苯胺的吸附 ,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% ,说明常温下分子筛也能有效去除水中的苯胺 .(4) pH 值对吸附率有较好的影响 ,随着 pH 值的增加 ,苯胺在分子筛上的吸附率减小 .(5) 水中苯胺的吸附率随分子筛用量的增加而提高 ,一般当分子筛用量为 10 g/L 时 ,水中苯胺的去除率达 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% ,解吸后的分子筛对苯胺的吸附率基本上达 90% ,说明分子筛的重复利用性较好 .当氯化钠质量浓度为 20%、温度为 60℃时 ,洗脱效果最好 .

参考文献 :

[1] 化学工业出版社编委会 .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 分子筛的实验研究 [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 分子筛实验研究 [J].非金属矿 ,2000 (4) :13—15

[5] 国家环保局水和废水监测分析方法编委会 .水和废水监测分析方法 (第三版) [M].北京 :中国环境科学出版社 ,1998