

# 13X型沸石净化含铜废水的实验研究

陶红 马鸿文

(中国地质大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

主题词 13X型沸石 废水处理 铜

**提 要** 本文研究了13X型沸石净化含 $\text{Cu}^{2+}$ 废水的主要影响因素、吸附效果、解吸效果及净化机理。结果表明:碱性条件下的去除率略优于其他条件;吸附时间为10 min,吸附基本达饱和;温度从20℃升高到50℃,去除率略有增加,当继续升高到65℃时,去除率下降。在达到国家污水综合排放标准(GB8978-88)前,每克沸石能处理浓度为30 mg/L的废水1471.34 ml,吸附量为43.40 mg/g。用饱和NaCl溶液解吸后的沸石,其吸附率仍达到97.09%。废水净化机理为吸附作用和离子交换作用。实验证明,13X型沸石净化含 $\text{Cu}^{2+}$ 废水具有良好的工业化应用前景。

工业废水中铜的主要来源是清洗金属、电镀浴和漂洗水。电镀工业中所使用的铜只有很少一部分镀在工件上,大部分随水流失。当 $\text{Cu}^{2+}$ 排于环境后,由于不能被生物降解为无害物,而是通过土壤、水、空气,特别是食物链的污染,对人类及其他生物产生很严重的危害。水中 $\text{Cu}^{2+}$ 的浓度为 $0.5 \times 10^{-6}$ 时,水就呈现颜色,超过 $(0.1 \sim 0.2) \times 10^{-6}$ 时就能毒死鱼类。铜对人类的危害主要表现在铜盐能强烈地刺激胃、肠和呼吸道粘膜。例如,硫酸铜进入胃后会立刻引起恶心、呕吐、腹痛、腹泻,严重的能导致贫血及尿毒症<sup>[1]</sup>。因此,我国已将铜及其化合物列入水中优先控制污染物的黑名单<sup>[2]</sup>。本文利用廉价的天然岩石所合成的13X型沸石来净化含 $\text{Cu}^{2+}$ 废水,通过对影响净化效果的因素、吸附效果及其解吸效果的实验研究,为13X型沸石在工业废水处理中的实际应用提供了基础资料。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

13X型沸石是作者利用山西临县紫金山富钾碱性岩合成的。含 $\text{Cu}^{2+}$ 废水用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和去离子水配制而成,所用试剂为分析纯。

### 1.2 实验仪器

主要有:CJJ-781型磁力加热搅拌器、GX-2型原子吸收分光光度计、PHS-3C型酸度计、LD5-10型电动离心机。

### 1.3 实验方法

在烧杯中放入一定量的13X型沸石,加入一定体积一定浓度的含 $\text{Cu}^{2+}$ 废水,磁力搅拌一定时间,静置后离心分离,取上清液用原子吸收分光光度计测定 $\text{Cu}^{2+}$ 的浓度。废水的

第一作者简介 陶红,女,1967年生,矿物学硕士,岩石学博士,主要从事矿物、岩石材料的开发应用研究。

收稿日期 1999-03-23, 改回日期 1999-06-02

pH 值由  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaOH}$  溶液调节。

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响 13X 型沸石去除 $\text{Cu}^{2+}$ 的因素

(1) 吸附时间 在 pH 值为 6.0、 $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 30.85 mg/L、沸石用量为 0.5 g/100 ml 的条件下, 分别做 10 min、20 min、30 min、40 min 的吸附实验, 结果如图 1 所示。当吸附时间为 10 min 时, 去除率达 99%, 吸附基本达饱和, 说明 13X 型沸石净化含  $\text{Cu}^{2+}$  废水的效率很高; 之后, 随着处理时间的增加, 去除率出现变化, 其变化在 96.5% 至 99% 之间, 可能已吸附上去的  $\text{Cu}^{2+}$  被其他更易于被吸附的离子所取代, 或者是测试仪器所造成。所以, 在以下的实验中吸附时间均选为 10 min。

(2) pH 值 在沸石用量为 0.5 g/100ml、吸附时间为 10 min、含  $\text{Cu}^{2+}$  废水的初始浓度为 30.85 mg/L 的条件下, 将溶液的 pH 值分别调为 3.06(酸性)、6.89(中性) 和 10.07(碱性) 进行吸附实验, 结果如图 2 所示。pH 值从 3 升到 7(溶液从酸性到中性), 去除率变化不大; 当 pH 值升到 10(溶液从中性到强碱性) 时, 去除率增加。说明碱性条件下的吸附效果优于其它条件。从实际应用出发, 在进行吸附效果实验中, 仍将废水的 pH 值调为 6 左右(近中性)。

(3) 温度 为了考察温度对去除率的影响, 分别在常温(约 20℃)、50℃ 和 65℃ 下进行吸附实验。实验条件为: 含  $\text{Cu}^{2+}$  废水的初始浓度为 30.85 mg/L, pH 值为 6 左右, 沸石用量为 0.5 g/100ml, 吸附时间为 10 min。结果如图 3 所示。温度从 20℃ 升高到 50℃, 去除率略有增加, 当继续升高到 65℃ 时, 去除率下降, 可能是温度升高, 增加了离子的活性, 使已吸附的  $\text{Cu}^{2+}$  又被取代下来。可见, 在实际处理废水时, 可以在常温下进行。

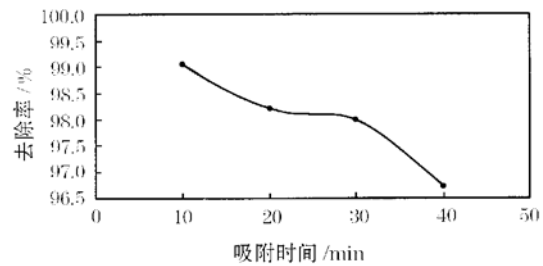


图 1 吸附时间与去除率的关系

Fig. 1 The ratio of removal versus time of adsorption

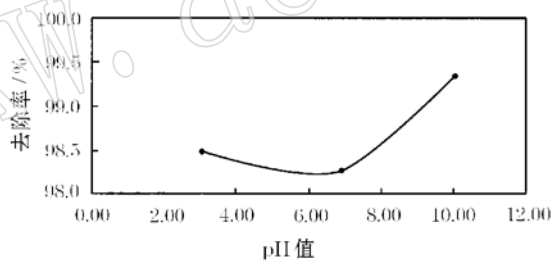


图 2 pH 值与去除率的关系

Fig. 2 The ratio of removal versus pH of wastewater

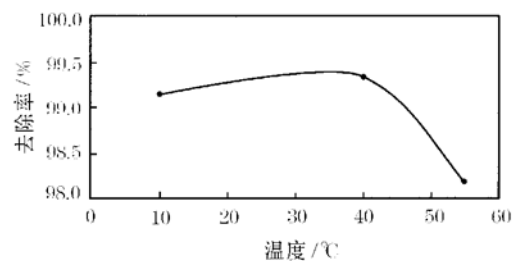


图 3 温度与去除率的关系

Fig. 3 The ratio of removal versus temperature of wastewater

## 2.2 13X 型沸石对含 $\text{Cu}^{2+}$ 废水的净化效果

为了研究 13X 型沸石对含  $\text{Cu}^{2+}$  废水的净化效果, 进行了一定用量的沸石所能处理的(达到含  $\text{Cu}^{2+}$  废水排放标准)最大废水体积量及吸附量的实验。沸石用量为 0.2 g, 废水的初始浓度为 30 mg/L, pH 值近于 6, 处理时间为 10 min。结果如图 4 所示。随着废水体积的增加,

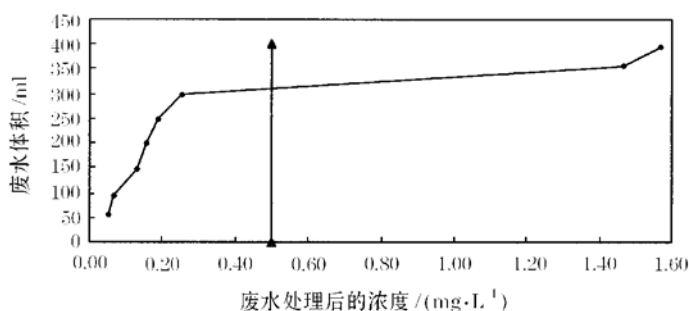


图 4 废水处理后的浓度与废水体积的关系

Fig. 4 The concentration of wastewater after treatment versus volume of wastewater

处理后的浓度也增大。当废水体积小于 250 ml 时, 处理后的浓度小于 0.5 mg/L, 即达到国家污水综合排放标准 (GB8978 - 88)。为了精确确定一定量的沸石在达到排放标准前, 所能处理的最大体积量, 求出该曲线的趋势线方程为:  $Y = 92.465 \ln X + 358.36$ , 其中  $Y$  表示废水处理量(单位为 ml);  $X$  表示废水处理后的浓度(单位为  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。将排放标准浓度代入趋势线方程, 得 13X 型沸石最多能处理废水的量。经计算, 每克沸石能处理浓度为 30 mg/L 的含  $\text{Cu}^{2+}$  废水 1 471.34 ml, 使其达到国家污水综合排放标准, 此时, 13X 型沸石的吸附量为 43.40 mg/g。

## 2.3 13X 型沸石的解吸效果

为了进一步考察 13X 型沸石处理含  $\text{Cu}^{2+}$  废水工业化应用的可行性, 进行了解吸效果实验。先将 1.00 g 沸石放入 1 000 ml 浓度为 30 mg/L 的含  $\text{Cu}^{2+}$  废水中进行吸附实验, 吸附时间为 10 min。吸附后的沸石用 90~100 °C 饱和 NaCl 溶液 100 ml 进行洗脱, 洗脱时间为 10~15 min。然后, 将解吸后的沸石不经任何处理, 立即进行第二次吸附实验, 条件与第一次相同, 再用 90~100 °C 饱和 NaCl 溶液 120 ml 进行第二次解吸实验, 时间仍为 10~15 min。结果如表 1 所示。第一次吸附率为 99.83%, 用 100 ml 饱和 NaCl 溶液清洗后, 可将 99.07% 的已吸附上去的  $\text{Cu}^{2+}$  解吸下来, 洗脱液中  $\text{Cu}^{2+}$  的高度集中, 对回收铜非常有利。解吸后的沸石第二次吸附率仍达到 97.09%, 解吸率为 69.31%。说明沸石的解吸效果较好, 可以重复使用。然而, 有关沸石的再生处理及经济评估还有待于深入研究。

表 1 13X 型沸石的解吸实验结果

Table 1 The experimental results of desorption of  $\text{Cu}^{2+}$  on 13X zeolite

处理次数	吸附率/%	吸附量/( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	解吸量/( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	解吸率/%
第一次	99.83	29.95	29.67	99.07
第二次	97.09	29.13	20.19	69.31

近年来, 不断见到有关用经改性的天然粘土矿物来处理重金属废水的报道, 如沈学优等通过膨润土、高岭土、伊利石处理水中重金属的研究, 发现膨润土的效果最好<sup>[3]</sup>。高效江等用改性的麦饭石处理重金属离子并与活性炭作比较, 发现麦饭石对实际废水净化效果较好, 但不及活性炭的处理效果<sup>[4]</sup>。活性炭的最大优点是吸附容量大, 一般吸附材料难以与其相

比<sup>[4]</sup>。表 2 是本次实验结果与参考文献[3]、[4]中实验结果的对比。由该表可见,用 13X 型沸石处理含  $\text{Cu}^{2+}$  废水,其效果明显优于常用的活性炭和经改性的天然粘土矿物。加之本项研究所用的 13X 型沸石是用天然岩石经较简单的工艺所合成,成本较低,所以,用 13X 型沸石净化含  $\text{Cu}^{2+}$  废水具有良好的工业化应用前景。

表 2 13X 型沸石与其他吸附剂处理废水的效果比较

Table 2 Comparison of the effects of wastewater treatment between 13X zeolite and other adsorbents

样品名称	废水的初始浓度 /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	处理时间 /min	每克样品处理 废水的量/ml	处理后的浓度 /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
膨润土	25	10	250	0.75
活性炭	10.26	15	100	0.5
13X 型沸石	30	10	1471	0.5

### 3 13X 型沸石净化含 $\text{Cu}^{2+}$ 废水的机理

13X 型沸石之所以能有效地去除废水中的  $\text{Cu}^{2+}$ ,根本原因是其具有特殊的晶体结构。沸石具有很大的比表面积,表面可以吸附大量的  $\text{Cu}^{2+}$ 。尤其是在沸石的晶体结构中,部分四价硅被三价铝所取代,导致负电荷过剩,一价或二价阳离子如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等补偿过剩电荷,这些阳离子存在于 13X 型沸石的大孔洞(0.9 nm)中,它们可与别的离子发生交换反应,使得 13X 型沸石具有大的交换容量(见表 3)。当沸石与  $\text{Cu}^{2+}$  接触时,沸石孔洞中的这些阳离子就与  $\text{Cu}^{2+}$  发生离子交换,达到去除废水中  $\text{Cu}^{2+}$  离子的目的。

表 3 不同矿物的阳离子交换容量(CEC)

Table 3 The capacity of exchangeable cations of several minerals

矿物名称	交换容量 ( $\text{meq}\cdot 100\text{g}^{-1}$ )	矿物名称	交换容量 ( $\text{meq}\cdot 100\text{g}^{-1}$ )	矿物名称	交换容量 ( $\text{meq}\cdot 100\text{g}^{-1}$ )
13X 型沸石*		纯斜发沸石 <sup>[6]</sup>	220	云母粘土矿物 <sup>[7]</sup>	10~ 40
合成样品	268.75~ 300.91	蛭石 <sup>[7]</sup>	100~ 150	绿泥石 <sup>[7]</sup>	10~ 40
上海试剂五厂产品	253.88	蒙脱石 <sup>[7]</sup>	80~ 150	坡缕石 <sup>[7]</sup>	20~ 30
P 型沸石 <sup>[5]</sup>	263.6	膨润土 <sup>[3]</sup>	74.64	高岭土 <sup>[3]</sup>	6.45
纯丝光沸石 <sup>[6]</sup>	270	准埃洛石 <sup>[7]</sup>	40~ 50	伊利石 <sup>[3]</sup>	3.26

\* 测试单位及测试者:中国地质大学(北京)化学分析室 陈洁。

在 pH 值较低时,溶液中的铜呈离子状态,由于  $\text{H}^+$  浓度较高, $\text{H}^+$  对  $\text{Cu}^{2+}$  存在着竞争吸附,故去除率较低。当溶液的 pH 值升高,且铜仍以离子状态存在时, $\text{H}^+$  的影响减弱,这时主要体现为沸石对  $\text{Cu}^{2+}$  的交换吸附性能。当 pH 值进一步升高时,溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  形成难溶的氢氧化物,此时沸石的加入不仅起到交换吸附作用,还起到晶种作用,加速了氢氧化物沉淀物的沉降,并在沉降中发生共沉淀作用,进一步吸附携带  $\text{Cu}^{2+}$  沉降下来,所以,去除率增大(图 2)。由于溶液中存在着多种离子, $\text{Cu}^{2+}$  的去除率除与沸石本身的性能有关外,还与这些离子的物理化学性质有关,这就导致了沸石净化含铜废水机理的复杂性。随着废水处理时间的延长,原来已被吸附的  $\text{Cu}^{2+}$  有可能又被其他更易于被吸附的离子交换下来。所以,在进行废水处理时,处理时间不宜过长,10 min 即可。

## 4 结 论

(1) 影响 13X 型沸石去除  $\text{Cu}^{2+}$  的主要因素有废水的 pH 值、吸附时间和温度。碱性条件下的去除率略优于其他条件; 吸附时间为 10 min 时, 吸附基本达饱和; 温度从 20 °C 升高到 50 °C, 去除率略有增加, 当继续升高到 65 °C 时, 去除率下降。

(2) 每克沸石能处理浓度为 30 mg/L 的废水 1 471.34 ml, 使其达到国家污水综合排放标准, 吸附量为 43.40 mg/g。性能优于活性炭和经改性的粘土矿物。

(3) 解吸后的沸石的吸附率仍达到 97.09%, 表明其重复使用性较好。

(4) 13X 型沸石净化废水的机理主要为吸附作用和离子交换作用。

综上所述, 13X 型沸石净化含  $\text{Cu}^{2+}$  废水具有良好的工业化应用前景。但有关沸石的再生处理及经济评价尚待深入研究。

### 参 考 文 献

- 1 王绍文. 重金属废水的危害及防治. 金属世界, 1997, (5): 12~ 13.
- 2 周文敏. 水中优先控制污染物黑名单. 中国环境监测, 1991, 16(4): 101.
- 3 沈学优, 陈曙光, 王 焯. 不同粘土处理水中重金属的性能研究. 环境污染与防治, 1998, (3): 15~ 18.
- 4 高效江, 戎秋涛. 麦饭石对重金属离子的吸附作用研究. 环境污染与防治, 1997, (4): 4~ 7.
- 5 叶裕中, 王鹤寿, 方 群. 人工合成 P 型沸石对  $\text{NH}_4^+$  交换特性研究. 上海环境科学, 1996, 15(1): 15~ 17.
- 6 张铨昌, 杨华蕊, 韩 成. 天然沸石离子交换性能及其应用. 北京: 科学出版社, 1986.
- 7 任磊夫. 粘土矿物与粘土岩. 北京: 地质出版社, 1992.

## Experimental Research on the Application of 13X Zeolite to the Purification of $\text{Cu}^{2+}$ -bearing Wastewater

Tao Hong, Ma Hongwen

(School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083)

**Key words:** 13X zeolite; wastewater treatment; copper

### Abstract

The primary influential factors, capacities of adsorption and desorption and mechanism for the purification of  $\text{Cu}^{2+}$ -bearing wastewater by using 13X zeolite were experimentally investigated. The results showed that the optimal pH for the removal of  $\text{Cu}^{2+}$  was 7~ 10 (alkalinity), the ratio of adsorption reached a plateau value when the adsorption time was 10 min. and increased with increasing temperature and reached a plateau value at 50 °C. The volume of treated wastewater that contained 30 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  by using 1 g zeolite was 1 471.34 ml, and the adsorption capacity was 43.40 mg/g. The concentration of wastewater after treatment attained

the national standard of drainage water. Spent 13X zeolite could be regenerated by saturated solution of NaCl without noticeable loss of capacity. Adsorption and ion exchange made up the major mechanism for the purification of wastewater. Experimental researches indicate that 13X zeolite is suitable for the purification of  $\text{Cu}^{2+}$ -bearing wastewater.

## 会议 消息

### 德匈奥三国联合矿物学大会在维也纳举行

德匈奥三国联合矿物学大会(Min. Wien, 1999)于1999年8月28日至9月1日在奥地利维也纳大学地球科学中心举行。该大会由德国、匈牙利和奥地利三国的矿物学协会联合主办,承办单位为维也纳大学岩石学研究所和矿物学结晶学研究所。与会者来自德、奥、匈、瑞士、瑞典、捷、俄、西、意、法、英、中、日、土、南非等33个国家和地区。我国有4人参加,包括谢先德、宋学信、杨祖铭和陈鸣,他们均作了学术演讲。

会议科学议程包括:

(1) 大会报告8个,即:“喀尔巴阡—潘诺尼亚地区岩浆成因原生石榴石”(T. Weiszbürg);“单晶的穆斯堡尔谱学”(C. A. McCammon);“平衡相图:关于地质温度计和地质压力计的新旧思维”(Ch. de Capitani);“天然沸石中的温致脱水作用”(G. Artioli);“同位素地球化学的新进展”(K. Mezger);“环境矿物学的基础理论、任务和目标:研究方向定位”(W. Koensler);“西阿尔卑斯的中温热液金矿床”(L. W. Diamond)和“地球科学研究中的光学光谱”(U. Halenius)。

(2) 分组研讨会8个,即:岩石学、地球化学、矿物学、结晶学、应用矿物学、矿物物理、环境矿物学和矿床学。

(3) 专题讨论会6个,即:矿物表面科学、冲击矿物学、流体包裹体、高技术材料、矿物谱学和考古学。

(4) 学习班1个,即:地质学。

在分组研讨会和专题讨论会上作报告的有231人,论文展讲219篇。

(5) 会后地质旅行,共有2条路线,考察地区分别为匈牙利 Transdanubia 地区和奥地利的东阿尔卑斯地区。

在大会开幕式上,戈尔德施密特奖获得者、德国基尔大学的 B. Winkler 博士和马查茨基奖获得者、奥地利格拉茨大学的 R. Abart 教授分别以《计算矿物学》和《根据岩石学和同位素证据解释同变质流体流和物质搬运》为题作了学术演讲。此外, J. Zemann 教授在开幕式上作了“维也纳大学矿物学发展历史”的报告。

下一届德匈奥三国联合矿物学大会将于2001年在德国海德堡召开。