

AT-SS 复合颗粒吸附剂的制备 和除铅性能研究

秦 非 许鸥泳

蒋挺大

(南京大学环境科学与工程系, 南京 210093) (中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 通过颗粒吸附剂在含铅溶液中的振荡实验, 研究了凹凸棒粘土(AT)和钢渣(CS)、水泥(SN)、石英砂(SS)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 AT-SS, 混合比为 5:1, 700℃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%. 当 Pb 进样量为 200 mg/L 时, AT-SS 吸附剂在 236 倍床体积之内, 流出液浓度低于排放标准.

关键词 水处理, 吸附剂, 铅.

针对某电池厂废水 Pb 含量 10—50 mg/L, 准溶液.

处理后达标(<1 mg/L)排放的要求, 开展了寻找来源广、价廉、操作性好的吸附剂的研究. 谢维民等^[1]报道用粉末状的 AT-CS(钢渣)吸附剂进行静态吸附 Pb 的实验, 静态饱和吸附容量为 670 mg/g, 但粉末状的吸附剂不适合于工厂的废水处理操作. 本研究报道了用天然富镁硅铝酸盐凹凸棒粘土(AT)-石英砂(SS)新型复合颗粒吸附剂的适宜加工制备条件及其对铅离子的吸附性能, 并对颗粒状成品装柱, 进行动态吸附和脱附再生实验, 为 AT-SS 吸附剂的工业化和废水除铅进行了初步的探索.

1 实验部分

1.1 原料

AT 土取自江苏省六合县小盘山地区, 具有较高的比表面积和优良的吸附性能^[2]. 钢渣来自南京钢厂, 是经适当冷却处理加工的转炉渣, 研细至 160 目备用. 石英砂为化学纯, 粒度 0.05—0.10 mm. 硅酸盐水泥, 标号 425 号.

1.2 贮备液和标准溶液

PbCl₂ 溶于蒸馏水中配制成浓度为 2.0000 g/L 的贮备液. 用此液再配制 1000 mg/L 的标

1.3 仪器

(1) 造粒设备 D-3401 型多功能调速器, S-361 型电动机, 将调速器与电动机连接在一起, 电动机上粘接半径为 10 cm 的表面皿, 仿制工业自动造粒机.

(2) 3200 型火焰原子吸收分光光度计 原子吸收测定条件: 波长 282.8 nm, 电流 6 mA, 增益 3.25.

(3) 石墨炉原子吸收分光光度计 测低铅含量用.

1.4 颗粒吸附剂的制作

在配料的初选中用不同比例 CS、SS、SN 与 AT 混合手工制作颗粒, 首先检验强度和吸附量, 在筛选的基础上, 选用 AT-SS 作机械造粒.

将 AT-SS、AT-CS 和 AT-SN 按设计的比例混合, 分别置于选粒器的表面皿中, 调节转速, 边加料边喷水, 自动生成大量小球, 过筛, 制成直径为 0.5—1.0 mm 的小球. 晾干, 调节马福炉电压为 50—80 V, 逐步升温, 约

1℃/min 至 700℃，焙烧 2 h 后备用。

1.5 静态吸附

在 100 ml 的具塞三角瓶中加入 50.0 ml 由贮备液配制的不同浓度的 Pb 溶液和 100±0.5 mg 吸附剂，置于恒温振荡器内，在 20℃，170 r/min 进行振荡吸附反应 1 h。反应结束后，用滤纸过滤分离，起始的 5—10 ml 滤液弃去，所余溶液在原子吸收分光光度计上测量 Pb 离子浓度。

1.6 动态吸附

在内径为 2.2 cm 的筒形滴液漏斗中，装入 6 g 吸附剂，高度为 2 cm，液面高度保持 4 cm，调节活塞，使流速恒定。每隔一定时间取样。

1.7 再生回收

吸附柱达到最大吸附量后，用浓度为 3 mol/L 的 HNO₃ 洗脱。

1.8 分析测试

火焰原子吸收分光光度法，标准曲线浓度范围 3.0—50.0 mg/L。

石墨炉原子吸收分光光度法，在 0—150 μg/L 范围内作标准曲线，但通过衰减可扩大到 600 μg/L 内直接测量。对 0.5—5.0 mg/L 浓度溶液则预先稀释。

2 结果与讨论

2.1 Pb 吸收标准曲线

取 12.5 ml 浓度 1000 mg/L 的 Pb 标准溶液于 250 ml 容量瓶中，用蒸馏水定容。从中分别取出 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 8, 10, 20, 30, 40, 50 ml 置于 50 ml 容量瓶中，加 2 滴 1% 的 HNO₃，用蒸馏水定容。浓度分别为 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 8, 10, 20, 30, 40, 50 mg/L。

分别制作火焰和石墨炉原子吸收标准曲线(图 1 和图 2)。

2.2 原土的吸附性能

未处理的 AT 原土粉末 A(150 目以下)；用 H⁺ 置换的 AT 原土 B(3 mol/L 的 H₂SO₄ 浸泡 480 min，蒸馏水冲洗至 pH7，105℃ 烘干)；用 NH₄⁺ 置换的 AT 原土 C(在 pH7 的 0.1 mg/L 的 NH₄Ac 缓冲溶液中置换)对高浓度(300 mg/L)

Pb 溶液吸附与 pH 有关(表 1)。

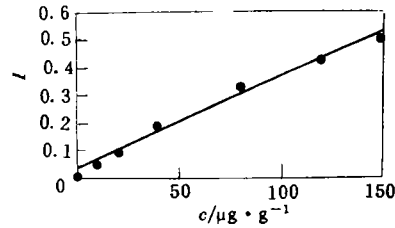


图 1 火焰原子吸收法标准曲线

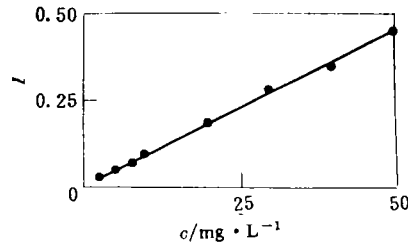


图 2 石墨炉原子吸收标准曲线

表 1 不同处理对吸附量的影响/%

吸附剂	pH 值		时间/h				
			0.5	1	2	3	4
A	不控制	6	85.9	87.1	87.8	88.6	90.8
	控制	7	94.4	95.9	96.1	96.7	97.3
B	控制	3	87.4	87.1	83.3	87.1	86.3
	控制	7	89.9	90.1	89.9	89.9	89.2
C	缓冲	7					38.9

表 1 表明，延长吸附时间能增加吸附量，中性溶液比酸性溶液有利于吸附；其次，用 H⁺ 置换(B)，不能增加吸附量；而用 NH₄⁺ 置换后(C)，吸附量明显下降，这是由于 NH₄⁺ 参加了竞争吸附。所以，使用这种缓冲溶液并不合适。

2.3 颗粒吸附剂的筛选

表 2 中的 A' 是原土造粒，D 是 A 与 NH₄Cl 交换后作为原料与其它组分混合造粒，E 是 B 与 NH₄Cl 交换后作为原料与其它组分混合造粒，F 是 AT+SS。

A'、D、E、F 均制成小球，700℃ 烧结，实验前后调 pH 约为 7。

表 2 表明，无论何种处理都不显著改变吸附率，关键是颗粒强度，至少在装柱或用酸洗脱回收时不会因挤压而散掉。AT 与 SS 或 AT

表 2 吸附剂的筛选

标号	成 分	硫酸/3mol·L ⁻¹	硬 度	焙 烧	吸附率/%
A'	AT	遇酸即散	大	变色	99.5
D	A-NH ₄ Cl/钢渣(1:1)	浸泡不散	大	变色	99.7
	A-NH ₄ Cl/水泥(5%)	遇水即散			
	A-NH ₄ Cl/水泥(15%)	见酸即散	较大	不变色	99.4
	A-NH ₄ Cl/水泥(25%)	见酸即散	较大	不变色	99.9
E	B-NH ₄ Cl/钢渣(1:1)	浸泡不散	大	变色	99.5
	B-NH ₄ Cl/水泥(5%)	见酸即散	较大	不变色	99.5
	B-NH ₄ Cl/水泥(15%)	见酸即散	较大	不变色	99.9
	B-NH ₄ Cl/水泥(25%)	见酸即散	较大	不变色	99.4
F	A/石英砂(5:1)	浸泡不散	大	不变色	100

与 CS 混合造出的颗粒强度较好.

2.4 焙烧温度对吸附剂性质影响

表 2 的结果是在焙烧温度为 700℃时烧结的,降低焙烧温度后 AT、AT+SS 和 AT+CS 1)的颗粒强度列于表 3.

表 3 焙烧温度对吸附剂性质影响

组成	温度/℃	硬度	硫酸/3 mol·L ⁻¹	焙烧
AT	100	较大	酸泡即散	不变色
	300	较大	酸泡即散	不变色
	700	大	酸泡即散	变色
AT+SS(5:1)	100	小	遇水即散	不变色
	300	较大	振荡后碎	不变色
	700	小	酸泡不散	变色
AT+CS(1:1)	100	小	遇水即散	不变色
	300	较大	振荡后碎	不变色
	700	大	酸泡不散	不变色

表 3 表明,焙烧温度最好不要低于 700℃.

2.5 颗粒吸附剂的吸附平衡实验

取 300 mg/L 的 Pb 溶液(低于 300 mg/L, pH 值对吸附影响不大),以 100 mg 颗粒吸附剂(AT-CS 和 AT-SS)进行吸附时间的实验,结果列于表 4.

表 4 吸附时间曲线/%

时间/h	0.25	0.5	1.0	1.5	2.5
AT-CS(1:1)	99.1	99.5	99.2	99.7	99.3
1 mol/L 酸泡 8 h	99.5	99.6	99.1	99.7	99.8
AT-CS(5:1)	99.2	99.2	99.2	99.5	99.3
1 mol/L 酸泡 8 h	99.2	99.2	99.2	99.2	99.2

表 4 表明,吸附能很快达到平衡,而且颗粒用酸置换后再吸附的能力没有下降.

2.6 颗粒吸附剂对 Pb 的吸附等温线

用静态方法获得在 20℃时的吸附等温线,结果如图 3. 其中 AT-CS(1:1), AT-SS(5:1).

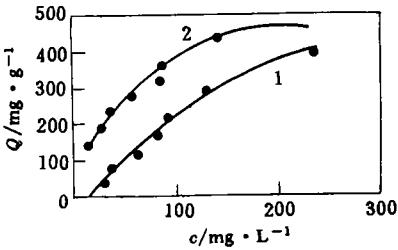


图 3 吸附等温线

1. AT-CS 2. AT-SS

图 3 可见,AT-SS 的吸附效果比 AT-CS 强,饱和吸附容量能达到 500 mg/g,AT-CS 只有 400 mg/g.

2.7 穿透曲线

实验的流速为 1.5 ml/min,根据柱的尺寸,则为 3.95 L/min·m²,进样 Pb 的浓度 200 mg/L,床体积 7.60 ml,质量 6.0 g. 穿透曲线如图 4.

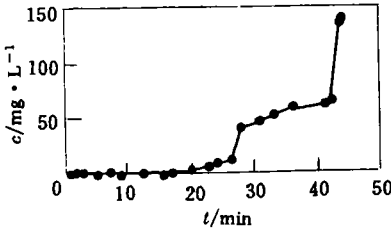


图 4 AT-SS 穿透曲线

以排放标准 1.0 mg/L 为依据,穿透吸附容量为 60 mg/g,达标流出液体积与床体积之比

为 236.85。动态吸附容量与静态吸附等温线所得吸附容量相符合。可见在 1.5 ml/min 的流速下的动态吸附过程中,颗粒状吸附剂对 Pb 的吸附也基本达到平衡。工厂处理废水的速度可以更快一些。

2.8 再生回收实验

以 Pb 的初始浓度为 200 mg/L, 流量为 10 ml/min 作穿透曲线; 选用 3 mol/L 的 HNO_3

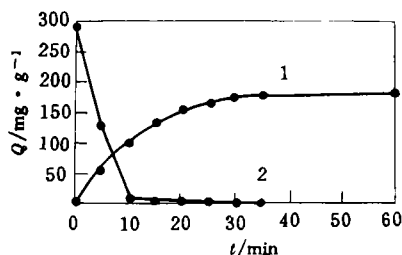


图 5 AT-SS 穿透-洗脱曲线

1. 穿透 2. 洗脱

作洗脱剂, 流量为 10 ml/min 作洗脱曲线, 其结

果见图 5。

洗脱曲线下包线面积和穿透曲线上包至 200 mg/g 的面积为再生回收率, 约为 48.3%。图 5 可以清楚地看到其面积比率。

3 结论

AT-SS 颗粒吸附剂具有良好的稳定性和除铅效果, 通过吸附实验得到吸附剂的适宜制作条件为: AT/SS 为 5:1, 700℃ 焙烧 2 h。在静态吸附实验中, Pb 吸附量可达 500 mg/g 以上, 反应 15 min 之内即可达到平衡。在动态吸附实验中, 吸附容量约为 60 mg/g, 穿透时间为 20 h, 回收率为 48.3%。用 AT-SS 制作颗粒吸附剂对工业废水进行处理, 具有良好前景。

参 考 文 献

- 1 谢维民等. AT-CS 吸附剂及其除铅性能研究. 上海环境科学, 1993, 6(12): 15
- 2 Haden W L. Eng. Chem., 1967, 59(9): 58

欢迎订阅《环境科学文摘》

《环境科学文摘》是国家环保局主管, 由中国环境科学院主办的国内唯一的环境科学文献资料的检索刊物(1982 年创刊)。在第五届全国科技文献检索期刊评比中获一等奖。本刊报导国内外多种期刊中有关环境科学的最新文献资料, 可及时向读者提供环境科学发展的新动向。主要内容有: 环境科学基础理论、环境保护管理、环境污染及其防治、三废处理与综合利用、环境质量评价与环境监测等。本刊是环保部门的领导干部, 管理人员, 科研、设计、生产企业及大专院校等广大环保工作者必不可少的参考

资料, 是各级科技图书馆、资料室必备的检索工具。为方便读者查询, 本刊于年末第六期刊登本年度的主题索引。本刊为双月刊, 全国各地邮局发行, 邮发人 2-620。单位或个人可到当地邮局订阅, 也可直接向编辑部订阅。本刊还同时发行以磁盘为载体的《环境科学文摘》。欢迎订阅

编辑部地址: 北京安外北苑中国环科院信息所

邮编: 100012

联系人: 张维利 **电话:** 64232255 转 465

Sci., **17**(4), 1996, pp. 39—40

To study an interaction between *S. obliquus* and N-(2, 4-dimethylphenyl)-N'-methylformamide, a standard method of algal bioassay for evaluating the toxicity of toxic chemicals was applied and 96 h-EC₅₀ of N-(2, 4-dimethylphenyl)-N'-methylformamide on inhibition of *S. obliquus*'s growth was calculated as 6.5 mg/L. It was found that N-(2, 4-dimethylphenyl)-N'-methylformamide can not be biodegraded by *S. obliquus* at the initial concentration of 2, 4 and 8 mg/L respectively.

Key words: *Scenedesmus obliquus*, N-(2, 4-dimethylphenyl)-N'-methylformamide, algal bioassay, biodegradation.

A Study on the Selective Inhibition of Immobilized Acetyl Cholinesterases of Different Biosources by Organophosphorus insecticides.

Yu Xiaoying (Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(4), 1996, pp. 41—43

The enzyme electrode method was used to study the selective inhibition of acetyl cholinesterases (AChE) extracted from three different biosources by organophosphorus insecticides. It was found that the inhibition extent of AChE by DDVP follows the order of fly, electric fish, chicken liver. In addition the capacity of five kinds of insecticides to selective inhibition AChE extracted from electric fish was studied. It was found that 9.8×10^{-8} mol/L phoxim is sufficient enough to inhibit 10% of AChE's mobility of electric fish. The detection limits of various kind of insecticides are also presented in this paper. The experiment also showed that in the range of 20—45°C temperature would exert almost no influence on the mobility of AChE. The optimum pH value, ionic strength and the mechanism of selective inhibition which affect the mobility of AChE were discussed.

Key words: organophosphorus insecticides, acetyl cholinesterases, selective inhibition, enzyme electrode.

Research of Upflow Solid Reactor (USR) Treating Chicken farm wastewater at Anaerobic Digestion Condition. Zhou Mengjin et al. (Dept. of Biology, Capital Normal University, Beijing 100037); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(4), 1996, pp. 44—46

The paper presents the result of Chicken farm

wastewater anaerobic digestion in upflow solid reactor (USR) at 35°C. The influent concentration was as follows: COD: 41900—61500 mg/L, SS: 50—60 g/L, TVA: 3174 mg/L, pH = 6.61. After 67 days of USR proceeding, the loading rate of USR reached to 10.45 g/(L·d), gas production rate achieved 4.88 L/(L·d), and average amount of CH₄ was 59.75% in which, the COD removing rate increased to 86.62%. At 5 days of HRT, the SRT was 24.8 d, SS removing rate was 66.16%.

Key words: upflow solid reactor (USR), Chicken farm wastewater, anaerobic digestion.

Preparation of Compound Granulated Adsorbent of Attapulgit and Studies on Its Adsorbability to Lead.

Qin Fei, Xu Ouyong (Dept. of Environ. Sci. and Eng., Nanjing University, Nanjing 210093), Jiang Tingda (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(4), 1996, pp. 47—50

The granulated adsorbent of Attapulgit (AT) with some additive which includes cement (SN), quartz sands (SS) and steel crumbs (CS) was researched in order to produce a practical adsorbent for removal of lead in the waste water. The manufacture progress of granulated adsorbent and its adsorbability were discussed in detail. Optimum adsorbent is AT-SS among adsorbent of AT-SS, AT-SN and AT-CS. It has a capacity of adsorbing lead of 500 mg/g under the static conditions and of 60 mg/g under the dynamic conditions when it was manufactured at a AT-SS mixing ratio of 5 : 1 and by roasting at a temperature of 700°C for 120 min. The penetration time is 20 h and the regeneration rate is 48.3% with the current velocity of 1.5 ml/min. The Pb concentration of effluence is lower than standard within 236 times bed volume at the intake concentration of 200 mg/L.

Key words: wastewater treatment, adsorbent, lead, attapulgit, cement, quartz sands, steel crumbs.

Effect of Nitrate on Acclimatic Process for Terephthalic Acid Anaerobic Degradation. Li Xiaoming et al. (Dept. of Biotechnology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(4), 1996, pp. 51—53

Nitrate can promote the acclimatic process for