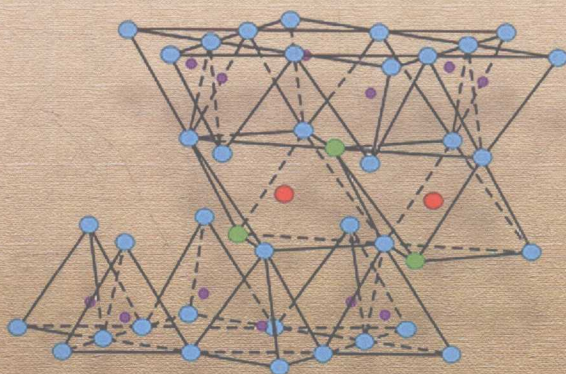


黏土基多孔颗粒材料 吸附净化工业废水研究

Research on Clay-based Porous
Granulation Materials Adsorbing
Industrial Wastewater

王恩文 著



中國農業大學出版社

CHINA AGRICULTURAL UNIVERSITY PRESS

黏土基多孔颗粒材料吸附净化 工业废水研究

Research on Clay-based Porous Granulation
Materials Adsorbing Industrial Wastewater

王恩文 著



中国农业大学出版社

• 北京 •

内 容 简 介

本书系统地研究了基材矿物(蒙脱石、累托石、偏高岭石、石墨等)的物相组成、晶体结构、形貌特征以及物理化学性质,利用焙烧和水热改性法,研究了基材复配比例等工艺条件,制备了5种黏土基多孔颗粒材料(SMA、SMA-V、SMA-N、SMA-HT、MPGM),并通过XRD、SEM、FT-IR及TG/DTG/DSC等手段对材料进行系统表征。采用制备的材料作为吸附剂,系统研究了吸附净化两种工业废水(印染废水及石英纯化废水)的工艺条件。

图书在版编目(CIP)数据

黏土基多孔颗粒材料吸附净化工业废水研究 / 王恩文著. —北京:中国农业大学出版社,2018.7

ISBN 978-7-5655-2058-7

I. ①黏… II. ①王… III. ①黏土矿物-多孔性材料-研究②工业废水处理-研究 IV. ①TB383②X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 170176 号

书 名 黏土基多孔颗粒材料吸附净化工业废水研究

作 者 王恩文 著

策划编辑 梁爱荣

封面设计 郑 川

出版发行 中国农业大学出版社

社 址 北京市海淀区圆明园西路2号

电 话 发行部 010-62818525,8625

编辑部 010-62732617,2618

网 址 <http://www.caupress.cn>

经 销 新华书店

印 刷 涿州市星河印刷有限公司

版 次 2018年8月第1版 2018年8月第1次印刷

规 格 787×1092 16开本 11.75印张 210千字 彩插2

定 价 40.00元

责任编辑 梁爱荣

邮政编码 100193

读者服务部 010-62732336

出版部 010-62733440

E-mail cbsszs@cau.edu.cn

图书如有质量问题本社发行部负责调换

序

黏土基多孔颗粒材料作为无机非金属材料中的新型材料,以其独特的性能在许多重要领域得到了应用并快速发展,如用作催化剂和催化剂载体、吸附剂、离子交换剂、离子导体、电极、传感器和功能材料等。鉴于其优异的吸附性能,黏土基多孔颗粒材料作为一种新型环保材料,用于吸附废水中的有毒有害物质。近年来,黏土基多孔颗粒材料的研究及在废水处理中的应用已成为环境保护、矿物加工和矿物材料多学科交叉的热门研究方向之一,也是国际国内前沿研究课题。

尽管有些黏土基多孔颗粒材料吸附能力还存在不尽如人意的缺陷,但由于原料在自然界分布极为广泛、储量丰富、价格低廉、制备方法简单、离子交换性能和表面吸附性能优越、使用方便等优点,使其极有可能比目前广泛使用的活性炭更有工业实用价值和环境经济意义。随着研究的深入,复合吸附材料的低温再生、脱附污染物,特别是重金属离子和有毒有机物的回收利用等问题将会迎刃而解。

本书全面系统深入地研究了采用具有优良化学活性、吸附性、离子交换等特性的黏土基多孔颗粒为基材,经过矿物结构改造和改性,制备成为轻质、重复利用性好、无二次污染的高效吸附材料 SMA、SMA-V、SMA-N、SMA-HT 及 MPGM,应用于吸附 4 种典型阳离子染料偶氮类[甲基橙(MO)]、吩噻嗪类[亚甲基蓝(MB)]、三苯甲烷类[孔雀石绿(MG)]及碱性吩噻嗪类[中性红(NR)],以及含重金属离子、氟离子工业废水净化过程,并深入系统地研究吸附特性和热力学、动力学等吸附机理。专著出版发行,凝聚了作者多年的潜心研究所付出

的心血与智慧,以飨读者。除此之外,对进一步完善或推动黏土基多孔颗粒材料深化研究与工业化应用的技术革新必将具有借鉴与促进作用。是黏土基多孔颗粒材料研究领域践行“绿水青山”国策和绿色发展理念的良好开端。

武汉理工大学教授

博士生导师

雷绍民

2018年5月

前 言

21 世纪人类将会迎来一个“新的石器时代”,即非金属矿产深加工材料快速发展的时代。以硅酸盐矿物为代表的非金属矿具有多种特殊性能,特别是具有天然纳米层状结构和有序多孔结构的非金属矿物,由于其高比表面积及表面双电层作用使其具备优良的吸附、离子交换特性;又由于其属热力学不稳定系统而具有化学活性和胶体等特性,在环境净化领域愈来愈成为倍加关注并已显示出不凡的应用前景。

天然矿物吸附材料是当前国内外学者研究环境矿物材料热点课题之一。本书主要选用几种黏土矿物为基材,制备高效复合矿物吸附材料,具有重要理论和实际意义。本书着力对特性矿物进行矿物学分析;重点研究特性矿物改性技术,经过矿物孔道结构改造,增加了晶体缺陷和化学活性吸附位点;采用 XRD、FESEM、SEM、FT-IR、TG/DTG/DSC 等表征分析技术,研究了 4 种黏土基多孔颗粒材料(SMA、SMA-N、SMA-V 及 SMA-HT)对 4 种典型阳离子印染废水,以及一种黏土基多孔颗粒材料(MPGM)对石英纯化废水的吸附行为及其吸附动力学、热力学机理。

本书是在武汉理工大学雷绍民教授的悉心指导下完成,雷老师在书稿撰写过程中对重要章节逐字逐句的修改,倾注了大量的心血,在项目研究方面更是给予了我无限的启发。雷老师严谨的治学态度、务实的工作作风、高尚的师德品质、勇探真知的科学精神深深地激励着我,引导着我,使我受益匪浅。

本书所涉研究内容较多,外业和内业工作量较为繁重,为此特别感谢武汉理工大学资源与环境工程学院宋少先院长、龚文琪教授、彭长琪教授、管俊芳

副教授、李育彪副教授等在书稿撰写过程中的无私帮助,以及“安顺学院农业资源与环境支持学科团队”“安顺学院地理学(一级学科)省级重点支持学科团队”“安顺学院生态农业环境专业(学科)发展团队”的大力支持。

感谢武汉理工大学资源与环境工程学院的刘晓烨、钟乐乐、黄腾、李亮、裴振宇等博士研究生,王欢、曾华东、刘云涛、郭振华、慎舟、陆玉、张世春、黄冬冬、田晶晶、马球林、杨亚运、刘圆圆、姬梦娇、刘莫愁、李阳、臧芳芳、熊康等硕士研究生在实验环节给予的帮助。

限于编者的水平有限,研究深度尚需挖掘,且对研究中所涉科学问题的解释和分析存在诸多不足,书中疏漏在所难免,敬请读者多提宝贵意见。

王恩文

2018年4月

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 矿物吸附材料	1
1.1.2 工业废水	1
1.2 吸附污染物基本原理	3
1.2.1 物理吸附基本原理	3
1.2.2 化学吸附基本原理	4
1.2.3 交换吸附基本原理	5
1.3 矿物吸附材料研究进展	6
1.3.1 自然元素矿物	6
1.3.2 硫化物矿物	7
1.3.3 卤化物矿物	7
1.3.4 氧化物及氢氧化物矿物	8
1.3.5 含氧酸盐矿物	9
1.4 人工合成矿物吸附材料研究进展	13
1.4.1 水热合成法	13
1.4.2 室温合成法	14
1.4.3 微波合成法	15
1.4.4 气相转移法	16
1.5 改性矿物吸附材料研究进展	16
1.5.1 矿物材料插层-吸附技术	17
1.5.2 矿物材料负载-吸附技术	18
1.5.3 矿物材料掺杂-吸附技术	20
1.6 矿物复合材料研究现状	21
1.6.1 纳米矿物材料	21
1.6.2 多矿物复合材料	22



1.7 矿物吸附材料处理废水存在的主要问题	23
1.8 研究目标、研究内容和拟解决的关键问题	24
1.8.1 研究目标	24
1.8.2 研究内容	24
1.8.3 拟解决的关键问题	25
第2章 基材矿物原料表征及性能分析	26
2.1 主要仪器及原料	26
2.1.1 主要仪器及设备	26
2.1.2 基材矿物原料	27
2.2 膨胀石墨的制备	30
2.3 分析方法	30
2.3.1 XRD 物相分析	30
2.3.2 矿物微形貌特征分析	30
2.3.3 红外光谱特征(FT-IR)分析	31
2.3.4 热学特性分析	31
2.4 基材矿物基材特征	31
2.4.1 蒙脱石	31
2.4.2 累托石	35
2.4.3 偏高岭石	39
2.4.4 石墨	41
2.5 本章小结	45
第3章 黏土基多孔颗粒材料制备及表征	47
3.1 试验主要试剂及仪器	47
3.1.1 主要试剂	47
3.1.2 主要仪器及设备	48
3.2 测试方法	49
3.2.1 孔隙率	49
3.2.2 散失率	49
3.2.3 烧失量	49
3.3 分析方法	50
3.4 单因素矿物颗粒材料制备及其影响分析	50
3.4.1 蒙脱石造粒	50
3.4.2 累托石造粒	51

3.4.3 偏高岭石造粒	52
3.4.4 石墨的活化处理	53
3.5 黏土基多孔颗粒材料的制备	54
3.5.1 富氧焙烧制备 SMA	54
3.5.2 缺氧/无氧焙烧制备 SMA-V/SMA-N	55
3.5.3 水热改性-富氧焙烧制备 SMA-HT	55
3.6 黏土基多孔颗粒材料表征及吸附性能分析	63
3.6.1 特性吸附材料物理性能	63
3.6.2 孔径分布的变化	63
3.6.3 氮气吸附-脱附等温线的变化	64
3.6.4 物相组成及晶体结构变化	65
3.6.5 微形貌结构特征分析	70
3.6.6 红外光谱特征(FT-IR)分析	74
3.7 本章小结	76
第 4 章 4 种阳离子染料吸附应用研究	78
4.1 主要试剂及仪器	78
4.1.1 主要仪器及设备	78
4.1.2 主要试剂	79
4.1.3 试验染料	79
4.2 试验及分析方法	81
4.2.1 吸附性能评价	81
4.2.2 分析方法	82
4.3 结果与讨论	83
4.3.1 4 种阳离子染料最大吸收波长和工作曲线	83
4.3.2 颗粒材料吸附阳离子染料研究	86
4.3.3 焙烧气氛对颗粒材料吸附效果的影响研究	93
4.3.4 水热合成法对颗粒材料吸附效果的影响研究	98
4.4 本章小结	108
第 5 章 阳离子染料吸附作用机理研究	110
5.1 水热改性黏土基多孔颗粒材料 SMA-HT 吸附机理	110
5.2 SMA、SMA-V、SMA-N 吸附机理	112
5.2.1 活性基团调控	112
5.2.2 膨胀石墨含量及其吸附活性调控	113

5.2.3 孔道结构调控	113
5.3 吸附体系平衡点 pH 数学模型	114
5.4 阳离子染料吸附机理	117
5.4.1 吸附等温线分析	117
5.4.2 吸附动力学分析	122
5.4.3 吸附热力学分析	125
5.5 本章小结	129
第 6 章 净化处理石英纯化废水的应用研究	131
6.1 黏土基多孔颗粒材料(MPGM)制备	131
6.2 吸附性能评价	131
6.2.1 重金属离子	131
6.2.2 氟离子	132
6.3 石英纯化废水检测	132
6.3.1 pH	132
6.3.2 重金属离子含量	132
6.3.3 氟离子含量	133
6.4 MPGM 性能表征	133
6.4.1 物理性能	133
6.4.2 形貌结构分析	134
6.4.3 官能团分析	135
6.5 MPGM 净化石英纯化废水中重金属离子研究	136
6.5.1 MPGM 用量影响	136
6.5.2 pH 影响	137
6.5.3 吸附时间的影响	139
6.5.4 脱附再利用分析	140
6.5.5 吸附等温线分析	141
6.5.6 吸附动力学分析	143
6.5.7 吸附热力学分析	144
6.6 MPGM 净化石英纯化废水中氟离子研究	146
6.6.1 吸附剂用量的影响	146
6.6.2 初始 pH 的影响	147
6.6.3 反应时间的影响	147
6.6.4 脱附再利用分析	148

6.6.5 吸附等温线分析	149
6.6.6 吸附动力学分析	150
6.7 本章小结	150
第 7 章 结论及展望	152
7.1 结论	152
7.2 创新点	154
7.3 展望	154
参考文献	155
缩略语说明	175

第1章 绪 论

1.1 研究背景

1.1.1 矿物吸附材料

矿物吸附材料是环境矿物材料的一个重要分支,是矿物学、矿物加工、材料学、环境科学、生物学等多学科交叉的一个新兴研究方向,是由一种或多种矿物及其改性产物经特定工艺技术制备的,与生态环境具有良好协调性或直接具有吸附目标污染物和修复生态环境功能的一类物质。功能主要是利用天然矿物原料的表面效应(Wang,2011;Huang,2012)、孔道效应(Aivalioti,2012;Zhao,2013)、离子交换效应(Lü,2012)、水合效应(Salles,2013;Wang,2013)、半导体效应(陈晔,2010;温艳媛,2011)、纳米效应(Wu,2013;郭亚丹,2014)等特性净化环境。

然而,单一矿物的吸附能力有限,一般选择那些吸附性能良好、无放射性、不易水解和挥发且没有二次污染的无机非金属矿物作为基材,经过定向改性制备成复合矿物吸附材料用于净化环境污染物(雷绍民,2013;王红宇,2014;张永利,2013;Han,2012)。其中的关键性问题是达到高效的吸附活性及循环使用活性。

1.1.2 工业废水

随着我国经济建设飞速发展,矿产资源综合开发利用以及工业化进程带来的环境恶化问题日益突出,影响生态平衡并直接威胁人类生产与生活、动植物繁衍息等(如重金属离子及有机染料等对水体、土壤的污染)。我国的各类主要环境污染物均居世界首位,其中水环境污染问题尤为突出。2010年,我国300多座城市由于地下水体污染而导致供水紧张。据预测,我国缺水高峰将在2030年左右出



现。但另一方面,我国废水的排放量却以 6% 的速度逐年递增(如图 1-1 所示),造成 90% 左右流经城市的河道受到污染,75% 的湖泊富营养化,从而导致我国主要的江、河、湖(库)、海及地下水中相应的污染指标居高不下,严重地影响了我国生态环境和经济可持续发展。本书所研究的印染废水及石英纯化废水的污染情况如下:

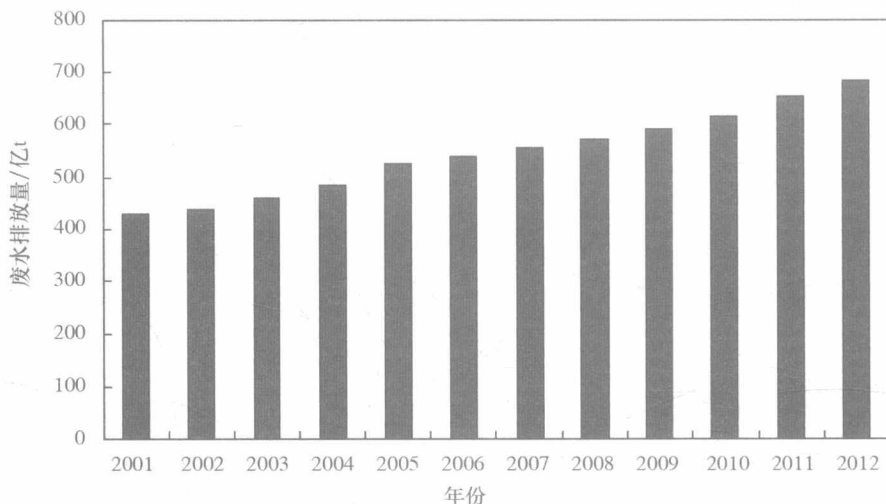


图 1-1 我国废水总排放量(2001—2012)

Fig. 1-1 Total drainage of wastewater in China (2011—2012)

来源于 2001—2012 年《中国环境公报》

1. 印染废水

我国由于染料废物所造成的水体污染占废水排放总量中相当大的比重。染料废物所造成的水体污染主要来自纺织印染、皮革、化妆品、造纸、食品及塑料等工业(Bellir, 2012),其中仅纺织行业排放的印染废水达到 $(3\sim4)\times 10^6$ t/d。目前,我国印染废水回用率不到 7%,若按 1 t 印染废水污染 20 t 清洁水推算(林俊雄, 2007; 李青, 2011),每年由于染料所带来的水体污染将为 200 亿~270 亿 t,约占废水总排放量的 1/3。

染料虽然给人类社会带来色彩斑斓的世界,但印染废水危害也极大(Gupta, 2009; Tsai, 2010; Ahmad, 2010; Casieri, 2008; Buluta, 2008): ①破坏水生生态系统。由于染料溶于水后即便浓度较低,其色度普遍较高,排入水体将造成水体透光率的降低,而影响水生生态系统的光合作用及其他物质能量交换作用等。②具有较强的环境累积效应。主要是因为工业印染废水中染料成分较为复杂、有机组分含量高又难以生物降解,并具有一定的抗光解性和抗氧化性。③具有极强的生物

毒性和“三致效应”。这主要是因为染料多为偶氮类、蒽醌类、噻嗪类、三苯甲烷类、硝基类、亚硝基类等物质所致。因此,印染废水的治理刻不容缓、意义重大。

由于印染废水的可生化性差,在水中形成水合离子半径为 10^{-12} m 数量级的污染物。而传统的物理、化学及生物方法对于此类污水的去除率非常低,达不到预期效果,因而人们不断尝试新的治理方法,如光催化法(Meng, 2003; 甘慧慧, 2013)、膜分离法(Haritash, 2009; 郝继华, 1993)、高能物理处理法(谢雷, 2007; 万建信 2011)、超声波气振法(吴文军, 1994; Jothiramalingam, 2009)、MBR 法(Kim, 2011; 蒋华兵, 2010)及 UASB 法等(邱丽娟, 2009; Mu, 2007)。从处理效果看,无论是传统方法还是新工艺处理这类废水,均有其局限性,要么治污效率不高,要么是治污产污,不能从根本上解决日益加剧的环境污染问题。

2. 石英纯化废水

石英纯化废水是制备现代高科技领域不可替代的多功能材料——超高纯石英的过程中原料纯化所产生的工业废水,为复杂体系的重金属离子及氟离子污染水体。若直接排放,势必将对动物、植物及人体都造成危害(陈军 2004; 褚启龙, 2011; 刘春早, 2012; 张亚楼, 2012)。虽然目前对含重金属离子或氟离子废水的处理大多采用中和沉淀法将污染离子以沉淀形式析出,并作为危险废弃物填埋进专门的场所(雷绍民, 2013),但仍存在一定的安全隐患,且关于此类废水的吸附净化研究鲜见报道。

综上所述,本书利用几种黏土矿物作为基材,以印染废水和石英纯化废水为研究对象,有针对性地制备了几种可再生利用的高效吸附黏土基多孔颗粒材料,探讨其净化的技术与吸附机制,以期后续制备一种可高效循环利用的矿物基吸附材料并用于净化复杂体系污染水体奠定理论基础。

1.2 吸附污染物基本原理

吸附材料能有效地从流体中吸附某些成分的吸附质,一般具有以下特点:易于制造成型、良好的机械强度、较大的比表面积、适宜的孔结构及表面结构、可循环再利用等。吸附是指吸附材料与流体接触时,流体中某一种或多种组分在吸附材料表面产生积蓄的现象。

吸附主要有物理吸附、化学吸附和交换吸附等 3 种类型。

1.2.1 物理吸附基本原理

物理吸附(如图 1-2 所示)亦称为范德华吸附,它是由吸附质和吸附分子间作

用力,即范德华力(包括色散力、取向力和诱导力)所引起的。其主要吸附规律包括以下 5 种情形(刘大中,1999;Zhang,2013;Burde,2007):

(1)吸附质与极性吸附材料均为极性,则偶极力、诱导力、色散力都存在;

(2)吸附质与吸附材料极性相反,则一定存在诱导力和色散力;

(3)吸附质和吸附材料的极性不大或均为非极性分子,则物理吸附中起主导作用的力为色散力;

(4)若当含有极性分子的吸附质与带静电荷的吸附材料表面相互作用,使二者的电子结构发生变化而产生偶极矩时,则在物理吸附中起主导力作用的可能为定向力和诱导力;

(5)有时吸附材料表面与吸附质分子之间发生的物理吸附以氢键的形式表现。

总之,这 3 种类型的力的比例大小,决定于相互作用分子的极性和变形性。极性越大,偶极力的作用越重要;变形性越大,色散力就越重要;诱导力则与这两种因素都有关。实验证明,对大多数分子来说,色散力是主要的;只有偶极矩很大的分子(如水),取向力才是主要的;而诱导力通常是很小的。

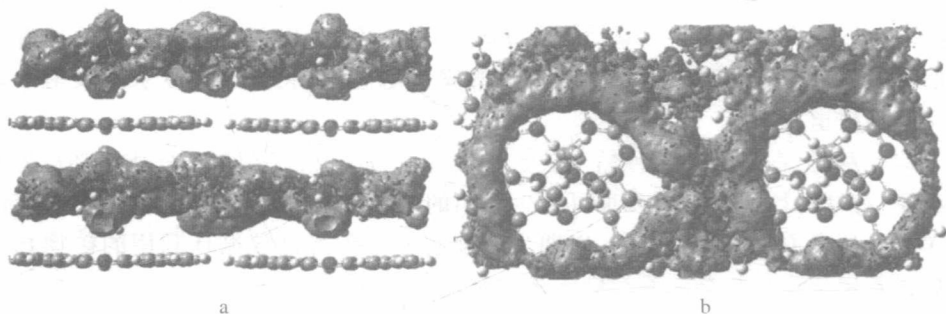


图 1-2 吸附材料物理吸附示意图(a. 孔道纵剖面图, b. 孔道横截面图)

Fig. 1-2 Schematic diagram of physical adsorption for sorbing material

(a. longitudinal plan of porous channel, b. cross section view of porous channel)

1.2.2 化学吸附基本原理

化学吸附(如图 1-3 所示),是指吸附质与吸附材料之间发生化学反应,形成牢固的吸附化学键和表面络合物。其主要吸附机理可分 3 种情况(刘大中,1999;江赓,2003;王艳,2012;Elliot,1986):

(1)气体或液体等流体物质失去电子带正电荷,吸附材料得到电子带负电荷,带正电荷的气体或液体等流体物质吸附到带负电荷的吸附剂表面上;

(2) 吸附材料失去电子带正电荷, 气体或液体等流体物质得到电子带负电荷, 带负电的气体或液体等流体物质吸附到带正电荷的吸附材料表面上;

(3) 吸附材料与气体或液体等流体物质共用电子对成共价键或配位键, 如: 流体物质在金属表面上的吸附就往往是由于流体物质分子的电子与金属原子的 d 电子形成共价键, 或流体物质分子提供一对电子与金属原子成配位键而吸附的; 又如: 在金属氧化物表面, 若流体物质分子的电子亲和势大于金属氧化物的电子脱出功时, 则金属氧化物能给流体物质分子电子, 后者就以负电荷形式吸附; 反之则会有带正电荷的流体物质吸附。

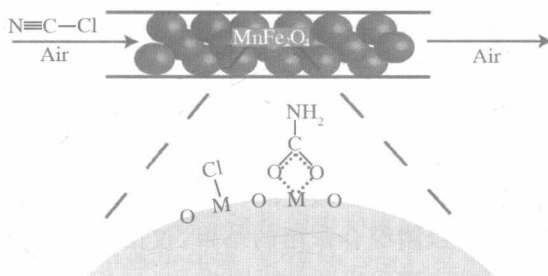


图 1-3 化学吸附示意图

Fig. 1-3 Schematic diagram of chemical adsorption

1.2.3 交换吸附基本原理

交换吸附(如图 1-4 所示), 是指流体吸附质的离子由于静电引力作用聚集在吸附材料表面的带电点上, 并置换出原先固定在这些带电点上的其他离子的现象(李强, 2004; An, 2010; Ioannidis, 2001)。

离子交换法起初是从植物根部的营养物质传递的原理中借鉴来, 用于降低废水中 Na^+ 的浓度而发展起来的。例如: 阳离子交换设备可以降低煤层气产出水中的金属离子含量。离子交换设备的吸附特性和饱和性质是设计所需要置换的离子和设备流程的基础。离子交换树脂利用 H^+ 交换阳离子, 而以 OH^- 交换阴离子; 以包含 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ 制成的阳离子交换树脂会以 H^+ 交换碰到的各种阳离子(如 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+}) (任晓晶, 2012)。同样的, 以包含季铵盐的 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ 制成的阴离子交换树脂会以 OH^- 交换碰到的各种阴离子(如 Br^- 、 Cl^-)。从阳离子交换树脂释放出的 H^+ 与从阴离子交换树脂释放出的 OH^- 相结合后生成纯水(Suzuki, 1979; Kammerer, 2011; Hux, 1984)。