

凹凸棒土膜的制备及其离子截留性能

赵紫娟 魏刚 樊保民 赵曦 乔宁*

(北京化工大学 材料科学与工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用固态粒子烧结法在陶土-粉煤灰基体表面制备了纳米级凹凸棒土膜,改善了基体表面形貌,收窄了基体的孔径分布区间。考察了凹凸棒土膜对不同类型离子模拟废水的处理效果,并研究了 pH 值对凹凸棒土膜截留性能的影响。结果表明:涂覆在陶土-粉煤灰基体上的凹凸棒土膜对 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 和 Cl^- 等离子均具有一定的截留效果,特别是对高价阴离子的截留效果优异;不同类型离子模拟废水均在特定 pH 值时出现最低截留率,证明了凹凸棒土膜的截留机理为道南排斥和介电效应,此特定 pH 值即为等电位点,且等电位点随溶液的不同而发生变化。

关键词: 凹凸棒土膜; 固态粒子烧结; 截留率; 道南排斥; 介电效应

中图分类号: TQ174.7

引言

工业生产会产生大量的废水,如离子交换设备的冲洗废水与反洗废水、锅炉定期排污与连续排污废水、污染的凝结水以及工业循环冷却水排污废水等,对这些废水进行有效处理与循环利用是提高资源利用率、减轻环境污染的重要手段。目前,常用的处理方法主要有絮凝沉淀法^[1]、过滤法^[2]和膜处理法^[3]。其中,絮凝沉淀法可以降低废水的浊度、色度,去除有机物和一些重金属离子(汞、镉、铅);过滤法可以有效的对废水进行固液分离,去除水中的固态不溶解污染物。但以上两种方法操作步骤复杂,分离效果有限,且成本较高,相比之下膜处理法能有效降低水溶性的污染物含量、操作方便、成本适宜、能耗低且处理效率高。特别是陶瓷膜材料不仅可抗高温高压、耐酸碱,而且机械强度高,能长期稳定地对不同类型废水进行分离操作,应用范围广。然而,由于废水的组成、pH 值、污染物种类与污染程度各异,往往会对陶瓷膜的分离效果产生影响,甚至会使陶瓷膜破裂失效^[4]。目前对陶瓷膜的研究多集中于处理一些特定组成的废水或电解质溶液,如印染废水^[5]、油田废水^[6]、海水脱盐^[7]等,针

对陶瓷膜材料在不同 pH 值、不同离子种类废水条件下分离效果的系统研究较少。

本文采用固态粒子烧结法在陶土-粉煤灰基体表面制备了凹凸棒土膜,通过对不同离子模拟废水的处理,研究了不同 pH 值下膜对 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 等离子的截留效果,探讨了 pH 值对膜截留效果的影响,并对截留机理进行了分析。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

1.1.1 实验原料

陶土,140 目,山东淄博春秋陶坊;粉煤灰,60 目,国华北京热电厂;凹凸棒土,500 目,安徽光奇矿物有限公司;磷酸三钠,氯化钙,氧化镁,氯化钠,分析纯,北京化工厂;六偏磷酸钠,分析纯,天津化学试剂六厂。

1.1.2 实验仪器

SX2-2.5-12 型箱式马弗炉,北京电炉厂;721S 型紫外-可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;S-4700 型扫描电子显微镜,日本日立公司;D/Max 2500 VB2 + /PC 型 X 射线衍射仪,PHSJ-4A 型,日本 Rigaku 公司;实验室 pH 计,上海精密科学仪器有限公司;Malvern Nano-ZS90 纳米粒度分析仪,英国马尔文公司;膜透过装置,自制,见图 1,在一定压力下,原液经过膜到达出水端。

1.2 制备方法

陶土-粉煤灰基体 详细制备步骤见文献[8]。将陶土、改性粉煤灰和去离子水按一定比例混合,在

收稿日期: 2013-01-02

基金项目: 国家“863”计划(2009AA032802/2009AA032803)

第一作者: 女,1988 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: qiaoning@mail.buct.edu.cn

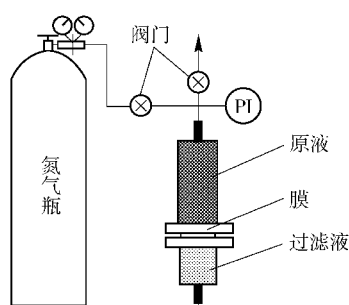


图1 膜透过装置

Fig. 1 The membrane filtration device

磨具中压制成型,干燥,烧结即可。

凹凸棒土膜 凹凸棒土与六偏磷酸钠按质量比 35:1 混合,加入一定量去离子水在磁力搅拌器的一定转速下搅拌 0.5 h,形成固含量(质量分数)为 4% ~ 6% 的悬浮液。将基体单面浸入悬浮液中,镀膜,待其干燥后以 1 °C/min 的速率升温到 800 ~ 850 °C,保温 1 ~ 2 h,自然降温后即得到凹凸棒土膜。

1.3 测试与表征

1.3.1 微观形貌表征

用扫描电子显微镜观测陶瓷基体、陶瓷膜表面形貌及陶瓷膜断面。

1.3.2 XRD 分析

用 X 射线衍射仪测试基体粉末和凹凸棒土粉末的物质结构组成。

1.3.3 孔径分布分析

采用液液排除法^[9]在正丁醇-水体系($\sigma = 1.8$ mN/m)中进行测定。

1.3.4 截留率的测定

磷酸根离子 根据 GB/T 11893—1989 测定磷酸根离子质量浓度。利用膜过滤装置,在 0.3 MPa 的操作压力下,处理质量浓度为 200 mg/L 的 Na_3PO_4 溶液。按照公式(1)计算出截留率 L

$$L = \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中 ρ_0 为待过滤溶液的质量浓度, ρ_1 为过滤后溶液的质量浓度。

钙离子 根据 GB/T 7476—1987 测定钙离子质量浓度。利用膜过滤装置,在 0.3 MPa 的操作压力下,处理质量浓度为 3000 mg/L 的 CaCl_2 溶液,以及质量浓度为 3000 mg/L CaCl_2 和质量浓度为 1000 mg/L MgCl_2 的混合溶液。按照公式(1)计算出截留率。

氯离子 根据 GB/T 15453—2008 测定氯离子质量浓度。在 0.3 MPa 的操作压力下,处理质量浓度为 5000 mg/L 的 NaCl 溶液。按照公式(1)计算出截留率。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷基体与凹凸棒土膜的形貌及组成

2.1.1 表面形貌

陶瓷基体和凹凸棒土膜形貌及膜截面情况如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,在涂膜之前,陶土-粉煤灰基体表面呈现为不连续块状及针状形貌,表面物质形状不均匀、不连续,块与块之间有较大缝隙,这就要求后续镀膜工艺中所用固态粒子不能过细,需要与表面结构相匹配。从图 2(b)可看出,凹凸棒土结构基本都为针状,交叉均匀地陈铺在基体表面,对基体表面的缝隙有很好的修复作用,改善了基体表面性质。从图 2(c)可知,凹凸棒土膜与基体结合紧密,厚度约为 320 μm 。

2.1.2 结构组成

图 3(a)、(b)所示分别为陶土-粉煤灰基体和凹凸棒土膜的 XRD 谱图。从图 3 可以看出。基体的主要矿物组成为石英(SiO_2)和莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$),膜的主要矿物组成为石英(SiO_2)和顽火辉石($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$)。

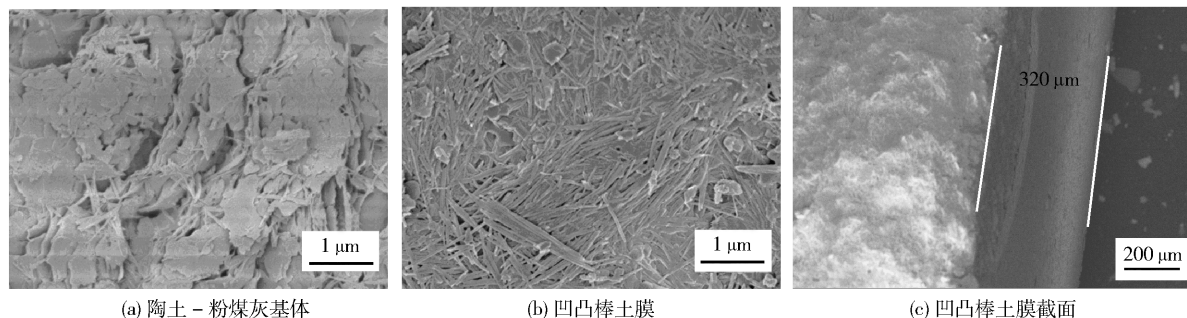


图2 陶土-粉煤灰基体以及凹凸棒土膜表面和截面 SEM 图

Fig. 2 SEM images of the clay-fly ash support, the attapulgite ceramic membrane cross-section

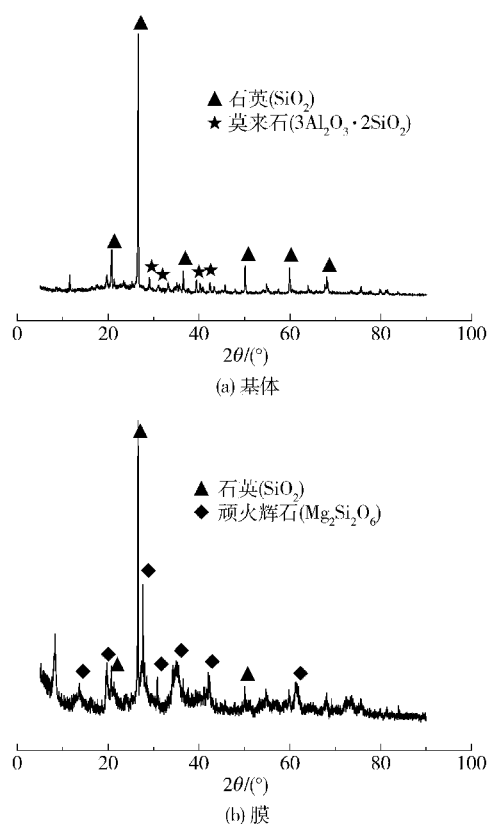


图3 陶土-粉煤灰基体和凹凸棒土膜的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of clay-fly ash support and the attapulgite membrane

2.1.3 孔径分布

图4为凹凸棒土膜的孔径分布,由图4可知,凹凸棒土膜的孔径分布在5~17 nm。孔径为7 nm左右时,孔的数量增多,绝大多数集中于7~14 nm,孔径分布区间较窄,表明膜孔分布均匀。

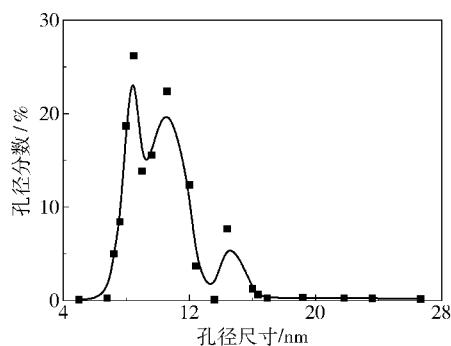


图4 凹凸棒土膜的孔径分布

Fig. 4 Pore size distribution of the attapulgite membrane

2.2 凹凸棒土膜对不同离子的截留性能

多数陶瓷膜通过筛分效应可分离粒径比膜孔径大的粒子^[10]。但 PO_4^{3-} (离子半径 0.223 nm, 水合半径 0.339 nm)、 Ca^{2+} (离子半径 0.123 nm, 水合半径

0.260 nm)、 Cl^- (离子半径 0.181 nm, 水合半径 0.195 nm) 的半径明显小于膜的孔径^[11], 所以膜对这些离子的截留并不是筛分效应。

2.2.1 磷酸根离子

图5为凹凸棒土膜在不同 pH 值时对 PO_4^{3-} 的截留率。pH > 4 时, 截留率随 pH 值的增大而增加, pH < 4 时, 截留率随 pH 值的减小而增加。

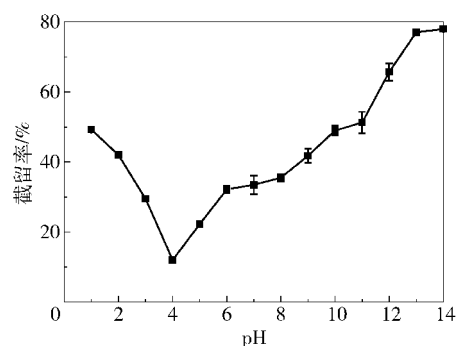


图5 不同 pH 值时凹凸棒土膜对磷酸根离子的截留率 (含误差)

Fig. 5 The relationship between retention ratio of PO_4^{3-} and pH (including error bars)

在溶液中, 凹凸棒土膜会与离子 (PO_4^{3-} 、 OH^- 等) 发生物理吸附与解吸作用, 从而使其表面产生电势成为荷电膜, 其晶体结构中有 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 等, 其中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 可与溶液中的阳离子置换, 但是 Na^+ 的交换比较困难, 所以导致膜内的 Na^+ 浓度小于膜外 (即溶液中) 的 Na^+ 浓度, 因此形成了道南效应^[12]。当 pH < 4 时, 膜表面带正电荷, 而且正电荷随 pH 值的减小而增加, 会对溶液中的正离子 (Na^+) 产生排斥, 为了保持电荷平衡, 溶液中的负离子 (PO_4^{3-}) 被截留; 当 pH > 4 时, 膜晶格中的正离子吸引溶液中的负离子 (PO_4^{3-}), 使膜表面带负电荷, 如图6所示, 膜内 PO_4^{3-} 浓度大于膜外, 这会进一步排斥溶液中 PO_4^{3-} 进入膜和透过膜, 介电效应^[13]促成了 PO_4^{3-} 的高截留率。此外, 随着 pH 值的增加, 溶液中 OH^- 的浓度增加, 这进一步加强了介电效应。

由图5可知, 在 pH = 4 ± 0.3 时, 膜对 PO_4^{3-} 截留率最低, 由此, pH = 4 ± 0.3 是膜在这个条件下的等电位点, 这时膜表面正、负电荷平衡, 净电荷为零。图7中不同 pH 值时 Na_3PO_4 溶液的 zeta 电位曲线能进一步证明凹凸棒土膜在这个条件下的等电位点是 pH = 4 ± 0.3。虽然在等电位点时, 膜表面不带电荷, 但是在酸性条件下, 膜孔内会有少量的 H^+ , 它

会排斥溶液中的 Na^+ 透过膜, 为了保持溶液的电中性, PO_4^{3-} 被截留了。这就是 $\text{pH} = 4$ 时, 膜对 PO_4^{3-} 离子的截留率依然很高的原因。

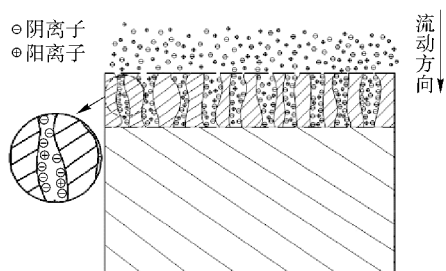


图6 pH 值大于4时离子排斥机理示意图

Fig. 6 Diagram of the mechanism of rejection by membrane ($\text{pH} > 4$)

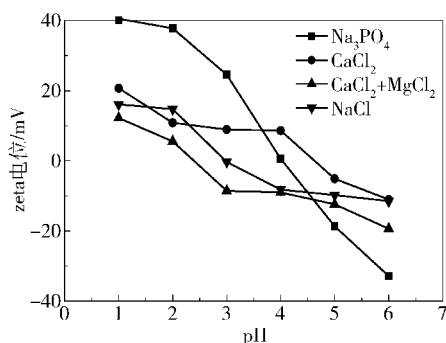


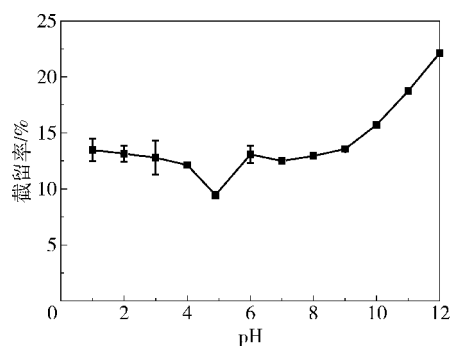
图7 不同 pH 值下凹凸棒土膜的 zeta 电位

Fig. 7 The relationship between the zeta potential of the attapulgite membrane and pH

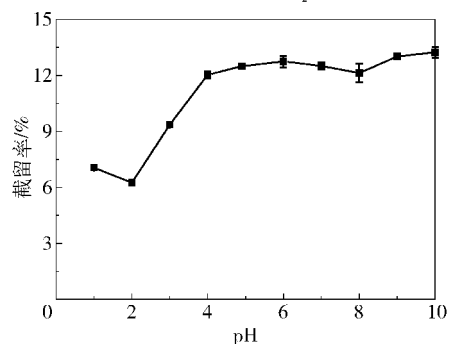
2.2.2 钙离子

图8是凹凸棒土膜在不同 pH 值以及有 Mg^{2+} 存在时对 Ca^{2+} 的截留情况, 由于 $\text{pH} > 12$ 时, Ca^{2+} 会沉淀, 所以本文测试了 pH 值在 1 ~ 12 范围内的情况。从图8(a)中可以看出, 膜对只含有 Ca^{2+} 溶液的截留率在 9.5% ~ 27%。 $\text{pH} < 4.9$ 时, 截留率随 pH 的减小而逐渐增加, $6 < \text{pH} < 9$, 截留率变化不大, $\text{pH} > 9$ 时, 截留率随 pH 的增大而逐渐增大。

由于道南效应, 膜表面晶格中的 Ca^{2+} 会排斥溶液中 Ca^{2+} , 而且膜所带的正电荷随 pH 值的减小而增加, 膜对 Ca^{2+} 的排斥增大, 所以 $\text{pH} < 4.9$ 时, 膜对 Ca^{2+} 的截留率逐渐增大。当 $6 < \text{pH} < 9$ 时, 膜对 Ca^{2+} 的截留率基本保持在 12.5% ~ 13.5%。由于使用的是盐酸和氢氧化钠调节 pH 值, pH 值在 6 到 9 之间时, 极少量的 Na^+ 进入膜内, 改变了膜表面的电荷, 从而对 Ca^{2+} 的截留产生了一定影响。文献[13]表明, Ca^{2+} 在不同浓度的中性钠盐溶液中的截留率与阳离子只是 Ca^{2+} 的溶液相比会降低, 这解释



(a) 3000 mg/L CaCl_2 溶液



(b) 3000 mg/L CaCl_2 和 1000 mg/L MgCl_2 混合溶液

图8 不同 pH 值时凹凸棒土膜对钙离子的截留率 (含误差)

Fig. 8 The relationship between the retention rate of Ca^{2+} and pH (including error bars)

了本文中截留率基本不变的现象。当 $\text{pH} > 9$ 时, 膜表面晶格中阳离子吸引溶液中阴离子而使负电荷的增加远大于 Na^+ 进入膜内引起膜表面电荷的改变, 膜表面的净电荷还是负电荷, 由于介电效应, 膜对 Cl^- 的排斥力增大, 使 Cl^- 的截留率增加, 溶液为了保持电中性, 所以 Ca^{2+} 的截留率也逐渐增大。不仅其他阳离子的存在会改变 Ca^{2+} 的截留率, 而且阴离子也会影响 Ca^{2+} 的截留率, 随着 Cl^- 浓度的增加, Ca^{2+} 的截留率也会下降^[13]。由于使用的为高浓度的 CaCl_2 溶液, 所以膜对 Ca^{2+} 的截留率在 30% 以下。

膜在处理 3000 mg/L 的 CaCl_2 溶液时, $\text{pH} = 4.6 \pm 0.3$ 时截留率最低, 可以认为是膜在该条件下的等电位点。图7中不同 pH 值时 CaCl_2 溶液的 zeta 电位曲线能进一步证明凹凸棒土膜在这个条件下的等电位点是 $\text{pH} = 4.6 \pm 0.3$ 。

工业用水多为天然水, 其中含有 Mg^{2+} , 因此讨论 Mg^{2+} 存在时对 Ca^{2+} 截留率的影响是必要的 (实验水样中 Mg^{2+} 浓度远大于天然水中的量是为了放大 Mg^{2+} 的影响)。由于 $\text{pH} > 10$ 后会出现 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 因此只测试了 pH 值从 1 到 10 范围内的截留

率。从图8(b)中可以看出,在 $\text{pH} = 4 \sim 10$ 附近时膜对钙离子的截留率基本稳定在 $11\% \sim 13\%$ 。 $\text{pH} = 2.2 \pm 0.2$ 是等电位点,这时凹凸棒土膜对 Ca^{2+} 的截留率最低。从图7中也可知,当 $\text{pH} = 2.4$ 时,膜的 zeta 电位点为 0,可知 Mg^{2+} 的加入改变了凹凸棒土膜的等电位点,使等电位点向 pH 值更小的范围移动,这与微孔的氧化铝-氧化钛无机膜选择吸附 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子会改变膜的等电位点的结论^[14]一致,这就说明等电位点会随着实验条件变化而改变。通过纵向对比可知,当 MgCl_2 存在时,凹凸棒土膜对的 Ca^{2+} 截留率降低,这一方面因为 Cl^- 浓度增大使 Ca^{2+} 截留率降低,另一方面也因为 Mg^{2+} 的存在也影响了 Ca^{2+} 的截留率。

2.2.3 氯离子

图9是膜在不同 pH 值时对 Cl^- 的截留情况, $\text{pH} = 3 \pm 0.2$ 时的截留率最低,说明凹凸棒土膜的等电位点在这种情况下是 $\text{pH} = 3 \pm 0.2$ 。从图7也可看出 $\text{pH} = 3$,膜的 zeta 电位为 0。由图9可知,膜对 Cl^- 的最大截留率小于 5% 。因为 Cl^- 水合半径相对于 Ca^{2+} 来说要小,所以它是一种穿透能力较强的离子,因此,膜对 Cl^- 的截留率较低。当 $\text{pH} < 3$ 和 $\text{pH} > 3$ 时的截留机理同凹凸棒土膜对 PO_4^{3-} 的相似。

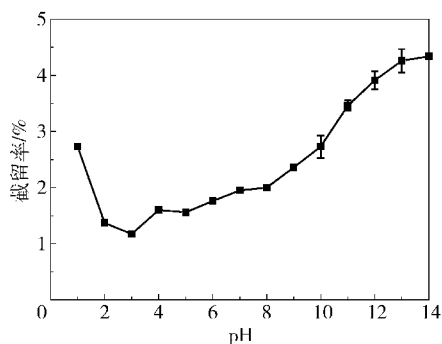


图9 不同 pH 值时凹凸棒土膜对氯离子的截留率 (含误差)

Fig. 9 The relationship between retention rate of Cl^- and pH (including error bars)

3 结论

(1)凹凸棒土膜可采用固态粒子烧结法在陶土-粉煤灰基体表面制得。所得膜表面平整均匀,厚度约在 $320 \mu\text{m}$,主要矿物组成为石英 (SiO_2) 和顽火辉石 ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$),孔径分布为 $5 \sim 17 \text{ nm}$ 。

(2)凹凸棒土膜对高价阴离子 (PO_4^{3-})、一价阴

离子 (Cl^-) 和二价阳离子 (Ca^{2+}) 均有截留作用,尤其对高价离子 (PO_4^{3-}) 的截留作用突出;道南排斥与介电效应是膜的主要截留机理。

(3)在处理含不同离子或离子浓度不同的溶液时,凹凸棒土膜的等电位点会发生变化。对同一种离子,膜的等电位点也会因溶液中存在其他竞争离子而发生变化。

参考文献:

- [1] Li G B, John G. Flocculation and sedimentation of high-turbidity waters [J]. Water Research, 1991, 25 (9): 1137-1143.
- [2] 刘精今, 张惠英. 直接过滤工艺处理锅炉湿法除尘废水 [J]. 工业用水与废水, 2001, 32 (1): 34-36.
Liu J J, Zhang H Y. Treatment of wastewater from wet-method dedusting of boiler by direct filtration process [J]. Industrial Water and Wastewater, 2001, 32 (1): 34-36. (in Chinese)
- [3] 王罗春, 蒋爱国, 李新学, 等. 化学预处理-膜法处理电厂锅炉 EDTA 清洗废水的研究 [J]. 华东电力, 2007, 35 (6): 50-52.
Wang L C, Jiang A G, Li X X, et al. Treatment of boiler cleaning waste of EDTA by membrane technology with chemical pretreatment [J]. East China Electric Power, 2007, 35 (6): 50-52. (in Chinese)
- [4] Xu P, Zeng G M, Huang D L, et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review [J]. Science of the Total Environment, 2012, 424: 1-10.
- [5] 赵宜江, 嵇鸣, 张艳, 等. 氢氧化镁吸附-陶瓷膜微滤对印染废水脱色的研究 [J]. 膜科学与技术, 2000, 20 (1): 41-45.
Zhao Y J, Ji M, Zhang Y, et al. Studies on decolorization of dyeing and printing wastewater by ceramic membrane microfiltration combined with adsorption of magnesium hydroxide [J]. Membrane Science and Technology, 2000, 20 (1): 41-45. (in Chinese)
- [6] Ebrahimi M, Willershausen D, Ashaghi K S, et al. Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient oil-field produced water treatment [J]. Desalination, 2010, 250 (3): 991-996.
- [7] Xu J, Chang C Y, Gao C J. Performance of a ceramic ultrafiltration membrane system in pretreatment to seawater desalination [J]. Separation and Purification Technology, 2010, 75 (2): 165-173.
- [8] 徐珊珊, 魏刚, 张晓丰, 等. 陶土-粉煤灰基吸附性陶瓷基体的制备及其吸附性能 [J]. 北京化工大学学报:

- 自然科学版, 2012, 39(4): 42–46.
- Xu S S, Wei G, Zhang X F, et al. Preparation and adsorption property of an adsorption clay-fly ash ceramic support [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2012, 39(4): 42–46. (in Chinese)
- [9] Jakobs E, Koros W J. Ceramic membrane characterization via the bubble point technique[J]. Journal of Membrane Science, 1997, 124(2): 149–159.
- [10] Duek A, Arkhangelsky E, Krush R, et al. New and conventional pore size tests in virus-removing membranes [J]. Water Research, 2012, 46(8): 2505–2514.
- [11] Tansel B, Sager J, Rector T, et al. Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes [J]. Separation and Purification Technology, 2006, 51(1): 40–47.
- [12] Sarkar S, Sengupta A K, Prakash P. The donnan membrane principle: Opportunities for sustainable engineered processes and materials[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4): 1161–1166.
- [13] Kaewsuk J, Lee D Y, Lee T S, et al. Effect of ion composition on nanofiltration rejection for desalination pretreatment[J]. Desalination and Water Treatment, 2012, 43(1/2/3): 260–266.
- [14] Szymczyk A, Pierre A, Reggiani J C, et al. Characterisation of the electrokinetic properties of plane inorganic membranes using streaming potential measurements [J]. Journal of Membrane Science, 1997, 134(1): 59–66.

Preparation of an attapulgite membrane and its rejection performance for various ions

ZHAO ZiJuan WEI Gang FAN BaoMin ZHAO Xi QIAO Ning

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A nanoscale attapulgite membrane has been prepared on the surface of a clay-fly ash substrate by a solid state sintering process, which improved the surface morphology and narrowed the pore size distribution of the substrate. The performance of the attapulgite membrane was tested with various samples of simulated wastewater and the relationship between pH and retention rate was investigated. The results showed that the membrane had a reasonable retention for Ca^{2+} , PO_4^{3-} and Cl^- , with a particularly good performance for highly charged anions. Each simulated wastewater sample demonstrated a minimum retention at a specific pH value, showing that the rejection mechanism for the attapulgite membrane involved both Donnan and dielectric effects. The pH value for minimum retention corresponds to the isoelectric point and it varied with liquid composition.

Key words: attapulgite membrane; solid state sintering process; retention rate; Donnan effect; dielectric effect