

镍钛改性膨润土对铬的吸附性能研究

孙伶¹, 邵红¹, 王恩德²

(1. 沈阳化工学院 环境与生物工程学院, 辽宁 沈阳 110021; 2. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 以钠基膨润土为原料, 制备镍钛交联改性膨润土、镍钛有机复合改性膨润土, 并应用于含铬模拟废水的处理。探讨了改性膨润土的用量、pH值、吸附时间等最佳使用条件, 比较了原土、交联改性土、有机复合改性土对铬的吸附效果。结果表明: 改性土的吸附效果明显优于原土, 在最佳实验条件下, 交联改性土、有机复合改性土对Cr(VI)的去除率分别达到了87%和96%。两种改性土对铬吸附行为均符合Langmuir吸附等温方程, 饱和吸附量和Langmuir常数分别为3.1827 mg/g、8.5543 mg/g和3.5007、1.2738。

关键词: 镍钛交联改性膨润土; Cr(VI)的去除率; 吸附

中图分类号: P578.967; O647.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0543-04

The adsorption properties of Ni-Ti modified montmorillonite for Cr(VI)

SUN Ling¹, SHAO Hong¹ and WANG En-de²

(1. College of Environmental and Biological Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110021, China;

2. School of Resource and Civil Engineering, Northeast University, Shenyang 110004, China)

Abstract: Two kinds of modified montmorillonites were synthesized from Na-montmorillonite, namely Ni-Ti-cross-linked-montmorillonite and Ni-Ti-organic compound montmorillonite. Some factors were examined in the experiments of Cr(VI)-bearing wastewater disposal. The feeding amount of modified montmorillonite, the pH of wastewater and the stirring time, and the Cr(VI) removal rate on three kinds of montmorillonites were studied. The results show that the removal rate of Cr(VI) on modified montmorillonite under optimized conditions has reached 87% and 96%, that the adsorption obeys Langmuir adsorption isotherm, and that the saturated adsorption amount and the Langmuir constant are 3.1827 mg/g, 8.5543 mg/g and 3.5007, 1.2738, respectively.

Key words: Ni-Ti-cross-linked-montmorillonite; removal rate of Cr(VI); adsorption

膨润土是以蒙脱石为主要成分的粘土, 比表面积较大, 具有较强的吸附能力和离子交换能力, 改性后的膨润土对重金属离子具有更强的吸附和交换能力(陈林等, 2002), 为其在污水处理中的应用奠定了基础。我国膨润土资源十分丰富, 改性制备并应用于水处理中的研究已成为热点。马勇等(2004)制备了铝钛柱撑系列改性膨润土处理含铬废水, 在Cr(VI)质量浓度为30 mg/L时, 去处率达到94.6%。王永好等(2004)制备的改性膨润土1827具有强吸附Cr(VI)能力, 几乎不受时间和pH的影响, 平均去处率为93%。杨华明(2004)探讨了Ca基膨润土对重金属废水的吸附, 并对含Cr(VI)和Cu(II)的模拟废水进行了吸附实验。笔者在铁钛交联膨润土对Cr(VI)的吸附研究(邵红等, 2004a, 2004b, 2004c)基础上制备了镍钛交联改性膨润土、镍钛有机复合改性膨润土应用于含

铬模拟废水的处理, 并获得了满意的结果。

1 材料与实验方法

1.1 实验原料

实验用钠基膨润土(原土)取自辽宁黑山, 蒙脱石含量为50%~60%, α -方石英和珍珠岩含量25%~35%, 还含有少量石英、类蛋白石、长石、水云母、伊利石、绿泥石、褐铁矿、碳酸盐和有机质。原土的化学组成($w_B/\%$)为SiO₂ 56.40, Al₂O₃ 15.88, Fe₂O₃ 4.27, MgO 2.22, CaO 0.75, Na₂O 2.45, K₂O 1.60, TiO₂ 0.48, MnO 0.09, H₂O 15.49, 烧失 15.28。物化性能见表1。

含Cr(VI)废水由优级纯重铬酸钾配置, 浓度30 mg/L。

收稿日期: 2004-12-19; 修订日期: 2005-05-19

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究计划资助项目(A类)项目(2004D080)

作者简介: 孙伶(1977-), 女, 助教, 硕士, 主要从事分析化学教学和水处理科研工作。

表1 原土和改性土的基本性能

Table 1 Properties of original montmorillonite and modified montmorillonite

	pH	胶质价	阳离子交换容量	膨胀倍数	吸蓝量	2θ/°	d_{001}/nm	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
原土	8~9	100 mL/15g	62mmol/100g	15	24.58g/100g	6.33	1.439 0	64.378 5
交联土	-	-	-	-	-	3.828	2.306 6	160.214 8
复合土	-	-	-	-	-	4.909	1.798 8	100.429 1

1.2 改性膨润土的制备

(1) 钛交联剂、镍交联剂的制备见文献(邵红等, 2004a, 2004b, 2004c)。

(2) 镍钛交联土的制备: 将膨润土制成一定质量分数的粘土料浆, 在 60℃ 恒温水浴下搅拌交联反应 6 h, 陈放 24 h, 洗涤, 过滤, 烘干, 活化得交联膨润土产品。

(3) 镍钛有机复合土的制备: 将镍钛交联土配制成不同浓度的悬浮液, 加入有机柱化剂 5% 溴化十六烷基三甲铵 (CTMAB) 的水-乙醇溶液, 使 CTMAB/镍钛交联膨润土 = 0.6 mmol/g, 在 60℃ 下搅拌反应 2 h 后, 冷却到室温, 过滤, 烘干, 活化, 得镍钛有机复合膨润土产品。

1.3 实验方法

在一定浓度废水中, 加入一定量膨润土原土或改性膨润土, 调节废水 pH 值, 在一定温度、速度下搅拌一定时间, 静置, 用二苯碳酰二肼分光光度法测定上层清液中残留的 Cr(VI) 的浓度, 计算 Cr(VI) 的去除率。

2 结果与讨论

2.1 吸附时间对 Cr(VI) 离子去除率的影响

准确移取 50 mL Cr(VI) 浓度为 30 mg/L 的废水, 固定 pH=6, 加入 0.2 g 吸附剂, 改变振荡吸附时间, 考察对 Cr(VI) 吸附性能的影响。原土、镍钛交联土和镍钛有机复合土吸附性能的比较结果见图 1。由图可见, 随着吸附时间的延长, 原土和镍钛有机复合土对 Cr(VI) 的吸附效率增加缓慢, 均在 20 min 时达到吸附平衡。镍钛交联土的吸附效率随时间变化而

显著增加, 在 40 min 时达到饱和。延长对吸附效率的影响不大, 故选择镍钛交联土、镍钛有机复合土的最佳吸附时间分别为 40 min 和 20 min。从图中也可看出改性土对 Cr(VI) 的吸附效果要远好于原土。

2.2 吸附剂用量对 Cr(VI) 离子去除率的影响

改变吸附剂的用量, 考察其对 Cr(VI) 吸附性能的影响, 实验结果见图 2。由图可知, 随着吸附剂用量的增加, Cr(VI) 去除率逐渐增大, 当镍钛交联土、镍钛有机复合土的用量为 12 g/L 8 g/L 时, Cr(VI) 去除率分别达到了最大值, 且二者的吸附效果明显优于原土。考虑到经济方面以及吸附剂用量增大固液分离困难等因素, 取吸附剂用量为 12 和 8 g/L。

2.3 pH 值对 Cr(VI) 离子去除率的影响

pH 值对吸附性能的影响实验结果见图 3。由图可知: 在 pH < 6 时, 镍钛交联土对铬离子的去除率逐渐增大, pH=6 时去除率达最大; 在 pH < 4 时, 镍钛有机复合土对铬离子的去除率逐渐增大, pH=4 时去除率达最大; 继续增大 pH 值, 去除率逐渐降低。故镍钛交联土、镍钛有机复合土在酸性环境中比在碱性环境中去除 Cr(VI) 的效果好。

2.4 不同 Cr(VI) 质量浓度的影响

将原土及改性土(均在最佳使用条件下)应用于不同 Cr(VI) 浓度废水中, 得到不同去除效果, 如图 4 所示。从图 4 可以看出, 随着废水中 Cr(VI) 浓度的增加, 原土及改性土对 Cr(VI) 的去除能力逐渐下降, 但在初始浓度为 20~70 mg/L 的范围内, 改性土对 Cr(VI) 具有较高的去除效果, 吸附性能明显优于原土; 在 Cr(VI) 浓度大于 30 mg/L 范围内时, 改性土对 Cr(VI) 去除能力下降趋势更为明显, 说明改性土对低浓

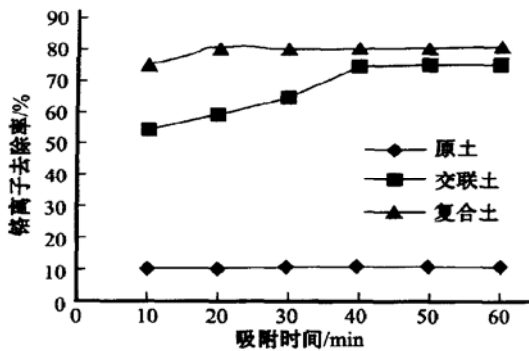


图1 吸附时间对铬离子去除率的影响
Fig. 1 Effects of different lengths of time on Cr(VI) removal rate

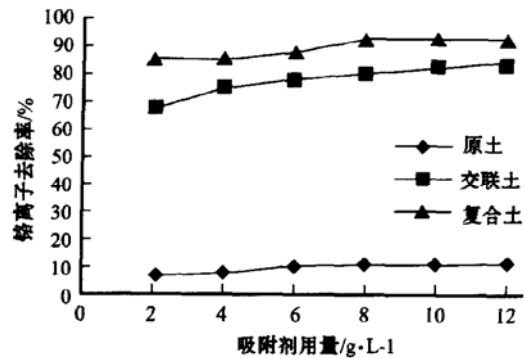


图2 吸附剂用量对铬离子去除率的影响
Fig. 2 Effects of different adsorbent amounts on Cr(VI) removal rate

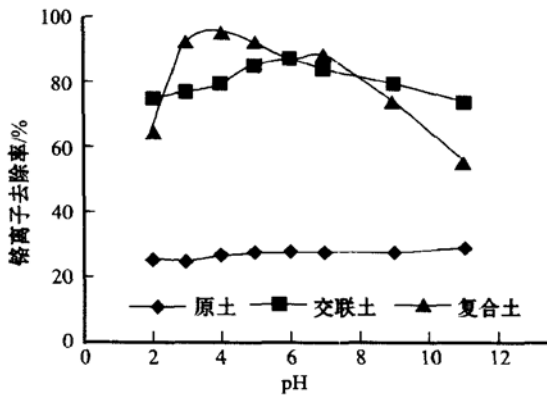


图 3 pH 对铬离子去除率的影响

Fig. 3 Effects of pH values on Cr (VI) removal rate

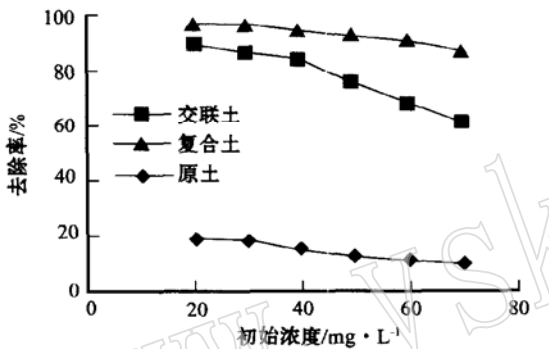


图 4 铬离子初始浓度对去除率的影响

Fig. 4 Effects of original concentration on Cr (VI) removal rate

度的 Cr(VI) 废水具有较高的吸附去除能力。

2.5 改性膨润土等温吸附实验

于室温,在吸附剂处理 Cr(VI) 最佳条件下,改变废水的铬离子浓度进行吸附实验。以平衡浓度 C_e 为横坐标,以吸附量 G 为纵坐标做吸附等温线(图 5)。由图 5 可以看出,镍钛交联土、镍钛有机复合土对 Cr(VI) 的吸附符合 Langmuir 吸附等温方程:其中 Langmuir 常数 $A_{\text{镍钛}} = 3.5007$, $A_{\text{镍钛有机}} = 1.2738$,饱和吸附量 $G_{\text{镍钛}}^0 = 3.1827 \text{ mg/g}$, $G_{\text{镍钛有机}}^0 = 8.5543 \text{ mg/g}$ 。

3 改性膨润土对 Cr(VI) 吸附机理初探

3.1 pH 的影响

pH 值对各改性土吸附性能的影响见图 3。实验表明:改性土在酸性条件下吸附效果好,这是因为:蒙脱石吸附的驱动力源于断键或晶格产生的永久负电荷,蒙脱石结构中铝氧八面体中 $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$ 是两性的,在强酸性环境中, OH^- 易电离,

蒙脱石表面带负电荷,从而可增加对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 或 CrO_4^{2-} 的吸附,吸附主要是靠蒙脱石的离子交换吸附能力。由于蒙脱石在四面体和八面体内可以发生类质同相置换,且程度很大,故六价铬向三价铬转化后,可使 Cr^{3+} 与 Al^{3+} 发生置换,吸附主要是类质同相的取代作用(付勇等,2001)。

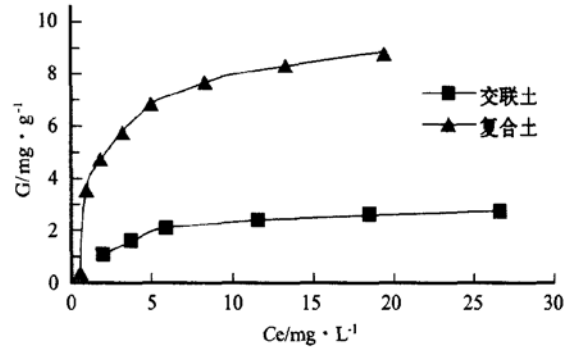


图 5 改性膨润土等温吸附线

Fig. 5 Isotherms of modified montmorillonites

低 pH 值条件下, Cr(VI) 以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 或 CrO_4^{2-} 阴离子存在,蒙脱石端面离解出更多 OH^- ,使表面的正电荷密集有利于吸附 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 或 CrO_4^{2-} 阴离子,而且蒙脱石在酸性条件下凝聚性强,吸附后絮凝沉降易分离。酸性介质中的 H^+ 能中和吸附反应释放的 OH^- ,从而有利于吸附平衡向右移动,促进吸附反应的进行。此外,蒙脱石颗粒表面还可以形成水合氧化物覆盖层,也有利于络合吸附重金属离子(宋和付等,2001)。

但酸性过大时,八面体中的阳离子开始溶出,使晶体结构发生塌陷,孔隙率及比表面积减小,不利于 Cr(VI) 的吸附,且当 $\text{pH} < 2$ 时,溶液 H^+ 的浓度过大,占去吸附位,不与 Cr(VI) 吸附络合而使吸附交换量降低,不利于 Cr(VI) 吸附。

随着 pH 值的升高,一方面 Cr(VI) 在蒙脱石上的吸附速率降低,另一方面溶液中的 OH^- 浓度增大,蒙脱石表面羟基基团与 OH^- 的亲合力大于与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 间的亲合力,使蒙脱石上的吸附位被 OH^- 夺取,结果对 Cr(VI) 的吸附明显下降(孙胜龙等,1999),而且蒙脱石在碱性条件下絮凝性下降,固液分离困难。

3.2 改性土的影响

镍钛交联土多聚羟基钛离子和多聚羟基镍离子以 OH^- 基脱水缩合而结合在一起,使交联柱多聚羟基离子体积增大,从而增大了蒙脱石的层间距,层间距的增大有利于 CrO_4^{2-} 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等基团进入层间,增大了吸附剂与含 Cr(VI) 水溶液的有效接触面积,提高了其对 Cr(VI) 的吸附去除率。另外交联土表面所含的羟基基团具有较大的静电引力,与 CrO_4^{2-} 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 阴离子形成相对稳定的结构,也有利于对 Cr(VI) 的吸附去除。

镍钛交联土经有机复合改性后对 Cr(VI) 有较好的吸附

效果,这主要是由于十六烷基三甲基溴化铵表面活性剂首先通过离子键在蒙脱石表面形成单层表面活性剂,然后依靠疏水作用与吸附在蒙脱石表面的活性剂相互作用形成双层表面活性剂层,这一层有反离子平衡,从而使有机复合膨润土能够有效地去处水中的Cr(VI)。

4 结论

(1) 改性膨润土对铬的吸附效果明显好于原土,改性土的用量、pH值、Cr(VI)的初始浓度对Cr(VI)的吸附效率影响很大。

(2) 在镍钛交联改性膨润土中,当pH=6,土的用量为12 g/L,吸附时间为50 min, Cr(VI)初始浓度为30 mg/L时,去除率为87%。

(3) 在镍钛有机复合改性膨润土中,当pH=4,土的用量为8 g/L,吸附时间为20 min, Cr(VI)初始浓度为30 mg/L时,去除率为96%。

(4) 实验表明镍钛交联改性膨润土、镍钛有机复合改性膨润土对Cr(VI)的吸附等温线均符合Langmuir吸附等温方程,饱和吸附量分别为3.1827 mg/g和8.5543 mg/g, Langmuir常数为3.5007和1.2738。

我国膨润土资源丰富,各个省区均有分布,探明储量居世界前列,但开发利用程度低。本文的实验结果经进一步研究有望在水处理中得到更广泛的应用。

References

Chen Lin, Tan Xin, Ma Hongqiu, *et al.* 2002. Modification of bentonite and advances in adsorption of heavy metal cations by it [J]. *Modern Chemical Industry*, 22: 88~90 (in Chinese).

Fu Yong, Wan Pu, Li Bowen, *et al.* 2001. A Study on the Disposing of Waste Water with Cr⁶⁺ Using Organized Bentonite [J]. *Journal of Southwest Institute of Technology*, 16(2): 65~69 (in Chinese).

Ma Yong, Shao Hong, Wang Ende, *et al.* 2004. Study on the treatment of wastewater containing Cr(VI) by Al-Ti pillared modified montmorillonites [J]. *Research of Environmental Sciences*, 17(4): 48~50 (in Chinese).

Shao Hong, Wang Ende, Ma Yong, *et al.* 2004a. An experimental study of synthesis and application of Al-Ni pillared montmorillonite [J]. *Acte Petrologica et Mineralogical*, 23(2): 181~185 (in Chinese with English abstract).

Shao Hong, Wang Dongmei, Li Yinghui, *et al.* 2004b. Studies on Fe-Si Cross-linked Bentonite adsorbing Cr⁶⁺ in Imitated Wastewater [J]. *Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology*, 18(2): 100~102 (in Chinese).

Shao Hong, Wang Dongmei, Li Yinghui, *et al.* 2004c. Study on treatment of papermaking wastewater by modified montmorillonites [J]. *Environmental Science & Technology*, 27(3): 63~64 (in Chinese).

Song Hefu, Chen Anguo, Xia Changbin. 2001. Study on the Adsorption of Zn²⁺, Cd²⁺ Ions with Activated Bentonite [J]. *Materials Protection*, 34(9): 40~41 (in Chinese).

Sun Shenglong and Zhao Xiaoming. 1999. Modified montmorillonite (Mt) absorbing Cr(VI) and study of its mechanism [J]. *Technology of Water Treatment*, (25): 344~349 (in Chinese).

Wang Yonghao, Chen Jianzhong, Gao Shaokang, *et al.* 2004. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption on modified bentonite [J]. *Journal of FuZhou University*, 32(2): 212~215 (in Chinese).

Yang Huaming, Zhang Hua, Zhang Xiangchao, *et al.* 2004. Investigation on preparation of Ca-bentonite sorbent for heavy metals wastewater treatment [J]. *Metal Mine*, 339: 57~59 (in Chinese).

附中文参考文献

陈林, 谭欣, 马红秋, 等. 2002. 膨润土的改性及对重金属离子吸附研究进展 [J]. *现代化工*, 22: 88~90.

付勇, 万朴, 李博文, 等. 2001. 有机膨润土处理含铬废水的研究 [J]. *西南工学院学报*, 16(2): 65~69.

马勇, 邵红, 王恩德, 等. 2004. 铝钛柱撑系列改性膨润土处理含铬废水的应用研究 [J]. *环境科学研究*, 17(4): 48~50.

邵红, 王恩德, 马勇, 等. 2004a. 铝镍柱撑改性膨润土处理两种模拟废水的实验研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 23(2): 181~185.

邵红, 王冬梅, 李颖慧, 等. 2004b. 铁硅交联膨润土对Cr⁶⁺的吸附研究 [J]. *沈阳化工学院学报*, 18(2): 100~102.

邵红, 王冬梅, 李颖慧, 等. 2004c. 改性膨润土处理造纸废水的研究 [J]. *环境科学与技术*, 27(3): 63~64.

宋和付, 陈安国, 夏畅斌. 2001. 膨润土吸附去Zn²⁺, Cd²⁺的研究 [J]. *材料保护*, 34(9): 40~41.

孙胜龙, 赵明. 1999. 钠铝改造型膨润土对溶液中Cr(VI)吸附作用研究 [J]. *水处理技术*, (25): 344~349.

王永好, 陈建中, 高绍康, 等. 2004. 表面活性剂改性膨润土吸附Cr(VI)的研究 [J]. *福州大学学报*, 32(2): 212~215.

杨华明, 张华, 张向超, 等. 2004. Ca-基膨润土制备重金属废水吸附剂的研究 [J]. *金属矿山*, 339: 57~59.