

文章编号:1674-2869(2014)011-0032-05

金属盐类改性累托石的制备及吸附性能

杨光忠,汪 媛,王营茹

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:为得到吸附性能更优的废水处理材料,在最适宜改性条件下采用氯化铁溶液、碳酸锂草酸溶液和焦磷酸钠溶液分别制得铁盐改性累托石、锂盐改性累托石和钠盐改性累托石;取原累托石和三种盐类改性累托石为吸附剂,考察原累托石与改性累托石对亚甲基蓝、甲基紫、孔雀石绿和中性红 4 种染料废水的吸附效果,其中累托石用量 0.1 g,染料废水用量 200 mL 质量浓度为 100 mg/L. 结果表明:3 种盐类改性累托石对 4 种染料废水的去除率和平衡吸附量明显优于原累托石,3 种盐类改性累托石中铁盐改性累托石和锂盐改性累托石吸附效果优于钠盐改性累托石. 对原累托石及 3 种盐类改性累托石进行扫描电镜分析,发现改性后累托石层间距明显增大,且改性过程并未改变累托石的片层结构. 由此可见,盐类改性累托石具有优良的吸附性能,其中铁盐改性累托石和锂盐改性累托石的吸附性能更优.

关键词:累托石;改性;染料废水;吸附

中图分类号:X703

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.011.006

0 引 言

累托石(REC)^[1]是一种天然矿物材料,具有特殊的层状结构^[2]、优良的吸附性能和阳离子可交换性能^[3]. 对累托石进行改性处理能充分利用累托石的优良性能,增加吸附容量. 目前采用的改性方法主要有:酸化改性、高温焙烧改性、钠化改性、柱撑改性和有机改性^[4-5].

关于钠化改性,已经研究了很多. 马文梅等^[6]研究了锂盐改性累托石的吸附性能,王营茹,袁继开^[7]等研究了羟基铁交联累托石的制备及其吸附性能,但是对钠盐改性累托石、锂盐改性累托石和铁盐累托石的吸附性能对比目前还没有研究报道. 本文研究了铁盐、锂盐和钠盐改性累托石对不同染料污染物废水的吸附性能与吸附差异的机理.

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

六联电动搅拌机、真空泵、电热恒温鼓风干燥箱、电子天平、数显恒温油浴锅、雷磁 pH 计、pH 复合电极、可见分光光度计、水浴恒温振荡器、高速离心机.

累托石(产自湖北钟祥)、0.1 mol/L FeCl₃ 溶液、LiCO₃ 与 H₂C₂O₄ · 2H₂O 的质量比为 0.8 : 1

的 LiCO₃ · H₂C₂O₄ 溶液、20 g/L 焦磷酸钠溶液均为分析纯,亚甲基蓝、孔雀石绿、甲基紫、中性红;试验用水为蒸馏水.

1.2 制备方法

1.2.1 铁交联累托石的制备 称取 2 g 累托石放入 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 0.1 mol/L FeCl₃ 溶液,按固液比 1 : 25 加入适量蒸馏水;把盛有样品的烧杯放到六联电动机械搅拌器上,一定温度条件下匀速拌 3 h;把盛有样品的烧杯取出,用蒸馏水洗涤 2~3 次直至上清液无色,这一过程中液固比需保持不变;测定样品上清液 pH 值,加入少量 NaHCO₃,搅拌调节至静置后上清液 pH 值为 7;把盛有样品的烧杯再放到六联电动机械搅拌器上,一定温度条件下慢速拌 2 h;抽滤,取滤饼 80 ℃ 烘干;将烘干后的铁盐改性累托石用研钵研碎,待样品大量制备后,将其混匀,过 0.074 mm (200 目)筛,以备用.

1.2.2 锂盐改性累托石的制备 称取 10 g 累托石于 250 mL 烧杯中,加 100 mL 蒸馏水先调成糊状;用移液管准确移取 25 mL LiCO₃ · H₂C₂O₄ 溶液,再加入 125 mL 蒸馏水,在加入 125 mL 蒸馏水的时候,边加边用玻璃棒搅拌溶液,最后将玻璃棒冲洗干净,保证累托石的量没有减少;将盛有样品的烧杯放入一定温度恒温水浴锅中,于六联电动机械搅拌器上匀速搅拌 3 h;将样品取下,抽

收稿日期:2014-09-25

作者简介:杨光忠(1965-),男,湖北公安人,教授,硕士.研究方向:水污染控制及环境管理.

滤,取滤饼 80 ℃ 烘干;将烘干后的锂盐改性累托石用研钵研碎,待样品大量制备后,将其混匀,过 0.074 mm(200 目)筛,以备用。

1.2.3 钠化改性累托石的制备 称取 2 g 累托石放入 50 mL 烧杯中;用移液管准确移取 4 mL 20 g/L 的焦磷酸钠溶液,再加入 6 mL 蒸馏水;将盛有样品的烧杯放入一定温度恒温水浴锅中,改性 12 h;将样品取下,抽滤,取滤饼 80 ℃ 烘干;将烘干后的钠盐改性累托石用研钵研碎,待样品大量制备后,将其混匀,过 0.074 mm(200 目)筛,以备用。

1.2.4 模拟染料废水的制备 取一定量的固体染料药剂(亚甲基蓝、甲基紫、孔雀石绿、中性红)于小烧杯中溶解,移入容量瓶中定容,制成质量浓度为 100 mg/L 的模拟染料废水,留作后续试验备用。

2 试验与结果分析

2.1 改性累托石处理亚甲基蓝

向 4 个 250 mL 的磨口平底烧瓶中分别加入 200 mL 质量浓度为 100 mg/L 的亚甲基蓝溶液,将含亚甲基蓝的废水放至水浴恒温器振荡,控制水温到 20 ℃,再分别加入 0.1 g 的不同累托石,密闭振荡吸附 1 h. 期间每 5~10 min 取少量体积的悬浮液进行高速离心,取上层清液测其吸光度. 试验结果如图 1 所示。

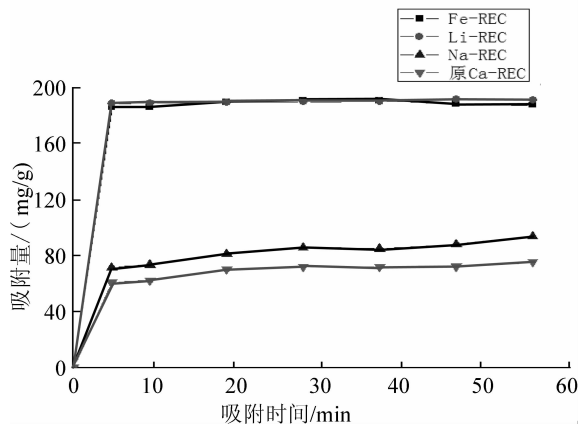


图 1 改性累托石对亚甲基蓝染料废水的处理效果

Fig.1 The adsorption effect of modified rectorite to methylene blue

由图 1 可知,对于亚甲基蓝的处理效果,钠盐累托石比原累托石好,锂盐累托石又远远高于钠盐累托石,铁盐累托石和锂盐累托石处理效果相当.且铁盐累托石和锂盐累托石 5 min 的吸附量就达到了 80% 以上,并且趋于平衡,去除过程较快.原累托石和钠盐累托石前 5 min 吸附也较快,但较铁盐累托石和锂盐累托石迟缓,5~20 min 吸

附量仍在缓慢增加,直至 20 min 趋于吸附平衡。

2.2 改性累托石处理甲基紫

向 4 个 250 mL 的磨口平底烧瓶中加入 200 mL 质量浓度为 100 mg/L 的甲基紫溶液,其余步骤同 2.1. 试验结果如图 2 所示。

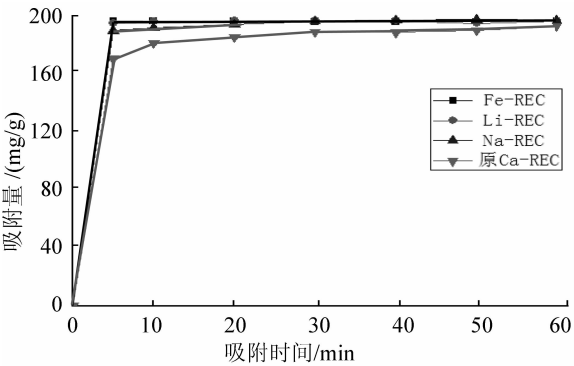


图 2 改性累托石对甲基紫染料废水的吸附效果

Fig.2 The adsorption effect of modified rectorite to methyl violet

由图 2 可知,对于 100 mg/L 的甲基紫 3 种改性累托石的吸附量均略高于原累托石,并且 3 种改性累托石去除甲基紫的过程都很迅速.图 2 中显示钠盐累托石的曲线和铁盐累托石、锂盐累托石的曲线基本重合,能够去除染料废水中 95% 的甲基紫.锂盐、铁盐累托石 5 min 即达到吸附平衡,而原累托石和钠盐累托石在 5~30 min 吸附量仍在缓慢增加,直至 30 min 时达到吸附平衡,吸附曲线趋于水平。

2.3 改性累托石处理孔雀石绿

向 4 个 250 mL 的磨口平底烧瓶中加入 200 mL 质量浓度为 100 mg/L 的孔雀石绿溶液,其余步骤同 2.1. 试验结果如图 3 所示。

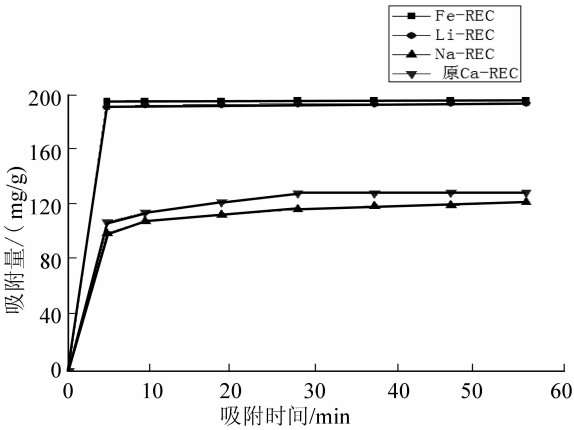


图 3 改性累托石对孔雀石绿染料废水的吸附效果

Fig.3 The adsorption effect of modified rectorite to malachite green

对于孔雀石绿的处理效果,铁盐累托石和锂盐累托石的处理效果同样迅速.钠盐累托石较之原累托石,去除效果略差,但二者的饱和吸附量大小差别不大,说明对于孔雀石绿的处理效果,铁盐

累托石和锂盐累托石处理效果都很好,5 min 时即吸附平衡,吸附量较大,钠盐累托石与原累托石处理效果接近,且 30 min 后方才趋于吸附平衡。

2.4 改性累托石处理中性红

向 4 个 250 mL 的磨口平底烧瓶中加入 200 mL 质量浓度为 100 mg/L 的中性红溶液,其余步骤同 2.1. 试验结果如图 4 所示。

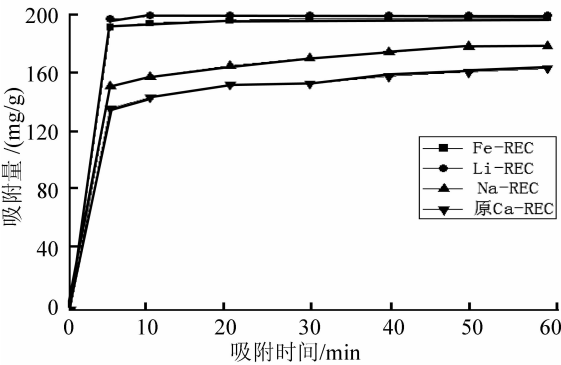


图 4 改性累托石对中性红染料废水的吸附效果

Fig. 4 The adsorption effect of modified rectorite to neutral red

表 1 平衡吸附量和平衡时间

Table 1 Equilibrium adsorption capacity and equilibrium time

吸附剂	平衡吸附量/(mg/g)				吸附平衡时间/min			
	亚甲基蓝	甲基紫	孔雀石绿	中性红	亚甲基蓝	甲基紫	孔雀石绿	中性红
REC	65	188	132	164	20	30	30	60
Fe-REC	170	196	197	198	5	5	5	10
Li-REC	172	196	195	200	5	10	5	10
Na-REC	80	196	120	179	20	30	30	60

注: REC 为原累托石,Fe-REC 为铁累托石,Li-REC 为锂累托石,Na-REC 为钠累托石。

由表 1 可知,在相同条件下,相比原累托石,改性累托石的平衡吸附量大,吸附平衡时间短,对染料废水的脱色率增大、处理效率提高了;3 种改性累托石中,铁累托石和锂累托石对染料的吸附量大,吸附时间短,处理效果好。

3 吸附差异机理研究

3.1 改性累托石的 SEM 表征

扫描电镜采用的测试条件:选用 SEI 模式进行扫描;加速电压为 30 kV;高度为 15~17 mm;分辨率 SS 像素为 30;放大倍数为 2 万倍。图 5 为 SEM 图,其中图 5A 为原累托石 2 万倍的 SEM 图;图 5B 为钠盐累托石 2 万倍时的 SEM 图;图 5C 为锂盐改性累托石 2 万倍时的 SEM 图;图 6D 为铁盐改性累托石 2 万倍时的 SEM 图。

放大至 2 万倍时,从图 5A 可以看出,未改性的原累托石呈片层结构,层与层之间为紧密叠加

由图 4 可以看出,对于中性红的处理效果,铁盐累托石和锂盐累托石的处理效果迅速,5 min 时即已达到吸附平衡,且对 100 mg/L 的中性红吸附率达到 95% 以上。钠盐累托石较之铁盐、锂盐两种改性累托石,去除效果略差,但与原累托石相比,吸附量更高,且 60 min 以前钠盐累托石和原累托石吸附量一直都有缓慢增加,直至 60 min 方达到吸附平衡。说明对于中性红的吸附,铁盐累托石和锂盐累托石吸附效果都很好,能很快彻底去除,钠盐累托石处理效果次之,原累托石处理效果最差。

2.5 对比分析结果

综合分析 4 种吸附剂处理 4 种不同的染料废水的数据,各种染料废水浓度均为 100 mg/L,处理量均为 200 mL,吸附剂投加量均为 0.1 g,处理温度 20 ℃。结合 4 个曲线图,找出各吸附剂处理各种染料废水的平衡浓度和吸附平衡时间,见表 1。

排布结构,层间存在微小间隙,根据图中标尺,粗略估算其层间距为 0.01~0.1 μm,累托石片层结构较碎小且不十分平整,呈一定扭曲弧度。

从图 5B 可以看出,钠化改性累托石片层较为平滑,根据图中标尺,估算其层间距大约为 0.3~0.5 μm,但并不是所有区域都具备较大层间距,这说明累托石钠化过程并不十分彻底,未被钠化部分仍与原累托石层间距近似相同。

从图 5C 中可看出,锂盐改性累托石具备更大的层间距,根据图中标尺,其层间距大约为 1~1.5 μm,但片层结构不平滑,仍与原累托石相似具有一定扭曲弧度。

从图 5D 可以看出,铁盐改性累托石片层呈破碎状,与原累托石相似,但没有像原累托石具有扭曲弧度。其层间距介于钠盐累托石和锂盐改性累托石之间,根据图中标尺估算,其层间距约为 0.5~1 μm。

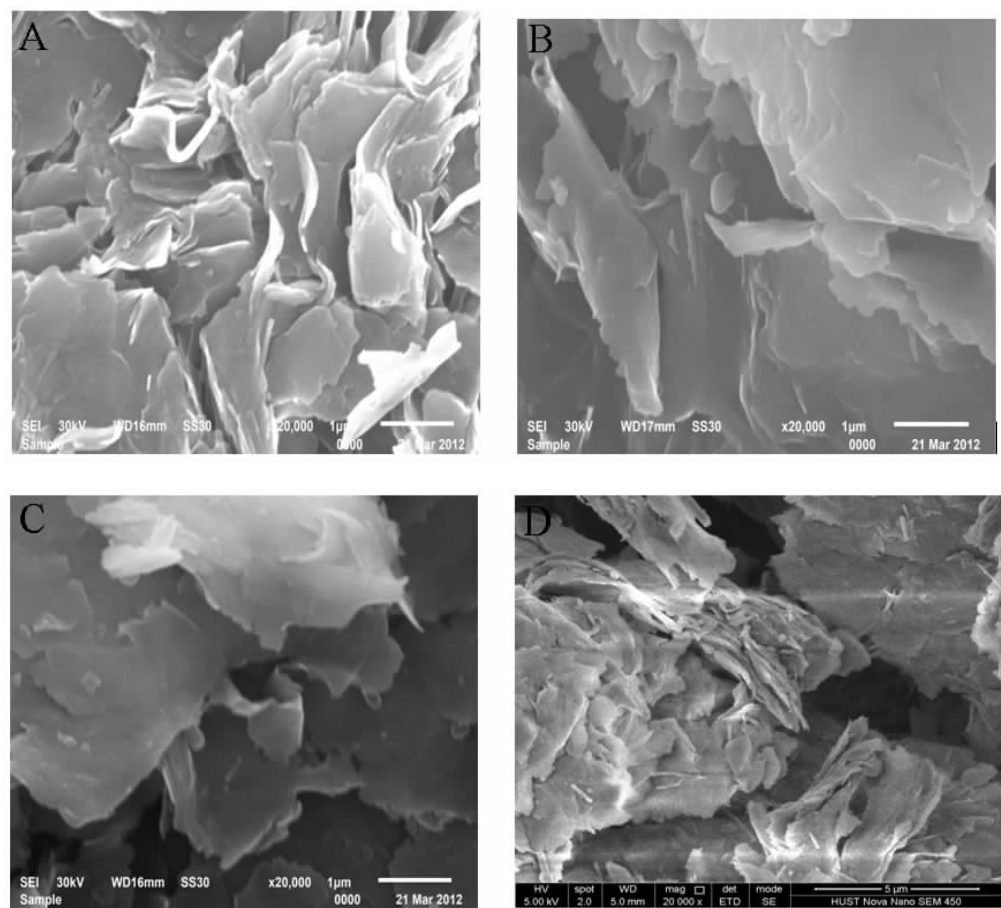


图 5 各累托石的 SEM 照片
Fig. 5 The SEM of all rectorite

对比图 5A、5B、5C 和 5D,即原累托石、钠盐累托石、锂盐改性累托石和铁盐改性累托石的 SEM 图,不难看出钠盐、锂盐和铁盐改性均能使累托石的层间距增大,其中锂盐改性后层间距变化最为明显,铁盐层间距变化也较大;而钠化改性可使累托石的片层更加光滑平整,锂盐改性后片层仍具有一定扭曲弧度,铁盐改性后表面片层结构较碎小。

3.2 吸附差异机理研究

影响累托石吸附的因素有:吸附剂的比表面积、孔径和吸附质的颗粒大小. 扫描电镜对改性累托石进行的表征结果表明,改性后的累托石比原累托石具有更大的层间距,改性剂已经进入累托石的层间,舒展程度更大,轮廓外形更柔和,连续性更好,改性土的层间距、比表面积发生了不同程度的变化. 经改性后的累托石层间距变大,对染料分子的吸附量普遍增加. 且铁盐累托石和锂盐累托石比钠盐累托石层间距更大,能有效吸附染料分子的比表面积更大,所以在相同条件下铁盐、锂盐累托石对染料分子的吸附量就更大,吸附速率更快。

4 结 语

本文探究了改性累托石对小分子染料废水的处理效果及机理,得到以下结论:

- a. 原累托石和 3 种改性累托石处理不同的染料废水试验结果表明,在相同条件下,改性累托石的吸附性能明显优于原累托石,改性后累托石对染料的吸附量增大,吸附速率提高。
- b. 对比 3 种改性累托石对不同染料废水的处理效果,铁盐、锂盐累托石的处理效果明显优于钠盐累托石。
- c. 通过累托石的扫描电镜 (SEM) 测试分析,发现改性累托石的层间距较原累托石都有明显增大,其中锂盐改性累托石层间距增加最多,铁盐改性累托石次之,这就是不同累托石对染料废水的吸附量存在差异的原因。

致 谢

感谢武汉工程大学化学与环境工程学院对本研究提供的实验平台。

参考文献:

- [1] BRACKETT R R, WILLIAMS J F. Nentonite and rectorite two new minerals of the kaolinite groups [J]. *Am J Sci*, 1891, 42:11.
- [2] 张荣英, 杨雅秀. 德宝煤系地层中规则混层矿物—累托石的发现[J]. *硅酸盐*, 1982, 10(2):221.
ZHANG Rong-ying, YANG Ya-xiu. The discovery of rectorite-mixed layer mineral in Debao strata[J]. *The Silicate*, 1982, 10(2):221. (in Chinese)
- [3] 陈济美. 累托石有关性能与应用初步研究[J]. *地质试验室*, 1988, 4(2):121.
CHEN Ji-mei. Preliminary study on rectorite performance and application [J]. *Geological Laboratory*, 1988, 4(2):121. (in Chinese)
- [4] 张静, 孙家寿, 陈金毅, 等. 累托石/ TiO_2 复合材料的制备及其光催化性能[J]. *武汉工程大学学报*, 2010, 32(9):58-61.
ZHANG Jing, SUN Jia-shou, CHEN Jin-yi, et al. Preparation of rectorite/ TiO_2 composite and photocatalytic property [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2010, 32(9):58-61. (in Chinese)
- [5] 张杰, 胡文祥, 张泽强, 等. 累托石有机改性试验研究[J]. *武汉化工学院学报*, 2005, 27(2):35-37.
ZHANG Jie, HU Wen-xiang, ZHANG Ze-qiang, et al. Study on rectorite organic modification [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2005, 27(2):35-37. (in Chinese)
- [6] 马文梅, 王营茹, 明银安, 等. 锂盐改性累托石处理印染废水[J]. *武汉工程大学学报*, 2012, 34(2):19-22.
MA Wen-mei, WANG Ying-ru, MING Ying-an, et al. Lithium salt modified rectorite for dyeing wastewater treatment [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2012, 34(2):19-22. (in Chinese)
- [7] 王营茹, 袁继开, 戴彦宏, 等. 羟基铁交联累托石的制备及其吸附性能[J]. *武汉工程大学学报*, 2012, 34(12):28-31.
WANG Ying-ru, YUAN Ji-kai, DAI Yan-hong, et al. Preparation and adsorption performance of hydroxy-ferrum cross-linked rectorite [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2012, 34(12):28-31. (in Chinese)

Preparation and adsorption performance of metal salt modified rectorite

YANG Guang-zhong, WANG Yuan, WANG Ying-ru

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: To get wastewater treatment materials with better adsorption performance, the three kinds of salt modified rectorite of ferric, lithium and sodium were prepared by using ferric chloride, lithium carbonate, oxalic acid and sodium pyrophosphate solution under the most suitable modification condition; the raw rectorite and the three kinds of salt modified rectorite were used as adsorbents to treat dye wastewater containing methylene blue, methyl violet, malachite green and neutral red with rectorite dosage of 0.1 g, dye wastewater dosage of 200 mL and dye wastewater concentration of 100 mg/L. The results show that the removal rate and the equilibrium adsorption capacity of the three kinds of salt modified rectorite on the four dye wastewater are much better than those of the raw rectorite; the adsorption effect of ferric salt modified rectorite and lithium salt modified rectorite on the four dye wastewater are better than that of sodium salt modified rectorite. After scanning electron microscope analyses of the raw rectorite and the three kinds of salt modified rectorite, results show that the inter-layer spacing of the three kinds of salt modified rectorite becomes much larger than that of the raw rectorite and the modified process doesn't change the structure of rectorite. This implies the adsorption performance of the three kinds of salt modified rectorite is excellent; moreover, the adsorption performance of ferric and lithium salt modified rectorite is better than that of the sodium salt modified rectorite.

Key words: rectorite; modify; dye-wastewater; adsorption

本文编辑: 龚晓宁