

铁镍改性膨润土对铬的吸附性能实验

邵红, 孙伶

(沈阳化工学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:以钠基膨润土为原料,制备铁镍交联改性膨润土、铁镍有机复合改性膨润土,并应用于含 Cr^{6+} 模拟废水的处理,探讨了改性膨润土的用量、吸附时间、pH 值等最佳使用条件,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^{6+} 的去除率分别达到了 95% 和 97%。

关键词:铁镍交联改性膨润土; Cr^{6+} 去除率; 吸附

中图分类号:X788 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2006)06-0019-04

膨润土是以蒙脱石为主要成分的黏土,比表面积大,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,这为它们在污水处理中的应用奠定了基础^[1]。铬是一种极其有害的污染物,通常以六价形态的阴离子形式(CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)存在^[2],在水体中富集而造成水体污染,通过食物链危害人体健康,因此对含铬废水的处理已经成为水处理中的研究热点^[3-8]。本文作者在镍钛改性膨润土对 Cr^{6+} 的吸附研究基

础上制备了铁镍无机改性膨润土、铁镍有机改性膨润土并应用于含 Cr^{6+} 废水的处理,获得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验用钠基膨润土取自辽宁黑山,其主要成分见表1(以下称原土)。

含 Cr^{6+} 废水:以优级纯的重铬酸钾配制,使用

表1 原土的化学组成/%

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MnO	H_2O	烧失量
56.40	15.88	4.27	2.22	0.75	2.45	1.60	0.48	0.09	15.49	15.28

浓度 30mg/L。

1.2 实验方法

取 50mL 废水,加入一定量膨润土原土或改性膨润土,调节废水 pH 值,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^{6+} 的浓度,计算 Cr^{6+} 的去除率。

2 改性膨润土的制备

2.1 交联剂的制备

铁交联剂的制备:将一定比例的 NaOH 溶液以 15mL/min 的速度缓慢加入到一定浓度的 FeCl_3 溶液中,调节 $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}] = 2$,在室温下连续搅拌

1.5 ~ 2.0h。

镍交联剂的制备:将一定比例的 NaOH 溶液以 15mL/min 的速度缓慢加入到一定浓度的 NiSO_4 溶液中,调节 $[\text{OH}^-]/[\text{Ni}^{2+}] = 3$,在室温下连续搅拌 1.5 ~ 2.0h。

2.2 无机交联膨润土的制备

取 5g 钠基膨润土制成 50g/L 的黏土料浆,在 60℃ 水浴中搅拌情况下将不同铁镍比交联剂以 15mL/min 的速度滴加到黏土料浆中,并调节 pH 值在酸性条件下,持续搅拌 6h,反应完全后静置 24h、过滤、在 80℃ 下干燥、110℃ 下活化、研磨过 200 目筛,得无机交联膨润土,以下简称无机土。

收稿日期:2005-12-22

作者简介:邵红(1965 -),女,教授,博士,硕士生导师,主要从事环境科学教学与环境污染治理科研工作。

2.3 有机交联膨润土的制备

称取铁镍交联膨润土 5g, 加入到 100mL 的 50g/L 十六烷基三甲基 (CTMAB) — 乙醇溶液中, 60℃ 水浴中搅拌 2h, 产物经过滤, 用 10% 乙醇溶液洗涤 2 遍, 再用蒸馏水洗涤 2 遍, 滤饼在 80℃ 下干燥, 110℃ 下活化, 研磨过 200 目筛, 即得有机交联膨润土, 以下简称有机土。

3 结果与讨论

3.1 单因素影响实验

3.1.1 投加量的影响

按实验方法测定不同投加量下无机土、有机土对废水的处理效果, 结果见图 1。由图 1 可知, 随着铁镍无机交联土和铁镍有机交联土用量的增加, 去除率逐渐增大, 铁镍无机交联土和铁镍有机交联土的用量均为 8g/L 时, 吸附去除率可达 92% 以上, 继续增大用量, 吸附去除效果不明显, 考虑到经济方面的影响, 取吸附剂用量为 8g/L。且铁镍交联土和铁镍有机复合土对铬离子的去除率无明显差别。但吸附效果明显优于原土, 原土对铬离子的去除率仅为 11.13%。

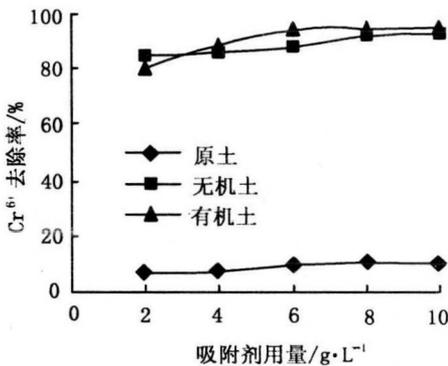


图 1 吸附剂用量对 Cr⁶⁺ 去除率的影响

3.1.2 吸附时间的影响

依据实验方法, 固定吸附剂用量为 8g/L, 改变吸附时间, 考察其对吸附性能的影响, 结果见图 2。由图 2 可以看出, 开始时, 随着吸附时间的延长, 铁镍无机交联土和铁镍有机交联土对 Cr⁶⁺ 的吸附效率逐渐增大, 且分别在 60min 和 40min 时达到吸附平衡, 延长对吸附效率的影响不大。而且从图 2 中也可看出, 改性土对 Cr⁶⁺ 的吸附效果要远好于原土, 原土对铬离子的吸附随着吸附时间的延长变化不大。

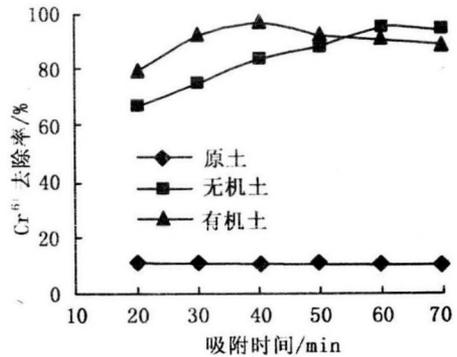


图 2 吸附时间对 Cr⁶⁺ 去除率的影响

3.1.3 pH 值的影响

按实验方法测定不同 pH 下原土、无机土、有机土对废水中 Cr⁶⁺ 的处理效果, 结果见图 3。图 3 表明: 铁镍无机交联土和铁镍有机交联土在酸性环境中比在碱性环境中去除 Cr⁶⁺ 的效果好, 且对 Cr⁶⁺ 的吸附效率要远高于原土, 分别在 pH 为 4 和 5 时, 对铬的去除率达到 95%、97% 以上, pH 继续增加去除率反而急剧下降。即铁镍无机交联土和铁镍有机交联土在酸性范围内有利于吸附的进行。

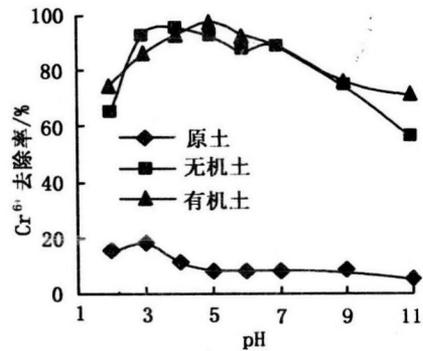


图 3 pH 对 Cr⁶⁺ 去除率的影响

3.2 不同 Cr⁶⁺ 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 Cr⁶⁺ 浓度废水中, 考察 Cr⁶⁺ 初始浓度对去除率的影响, 结果见图 4。从图 4 可以看出, 随着废水中 Cr⁶⁺ 浓度的增加, 原土及改性土对 Cr⁶⁺ 的去除能力逐渐下降, 但在初始浓度为 20 ~ 70mg/L 的范围内, 改性土对 Cr⁶⁺ 均具有较高的去除效果, 吸附性能明显优于原土。

3.3 改性膨润土对 Cr⁶⁺ 吸附机理初探

3.3.1 pH 的影响

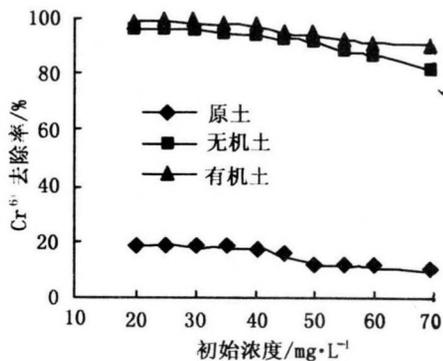


图4 Cr⁶⁺初始浓度对去除率的影响

实验表明:改性土在酸性条件下吸附效果较好。这是因为:膨润土吸附的驱动力源于断键或晶格产生的永久负电荷,膨润土结构中铝氧八面体中Al-O-H是两性的,在强酸性环境中,OH⁻易电离,膨润土表面带负电荷,从而可增加对Cr₂O₇²⁻或CrO₄²⁻的吸附,该吸附主要是靠膨润土的离子交换吸附能力。另外,由于膨润土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Cr³⁺与Al³⁺发生置换,吸附主要是类质同相的取代作用^[6]。

低pH值条件下,Cr⁶⁺以Cr₂O₇²⁻或CrO₄²⁻阴离子存在,膨润土端面离解出更多OH⁻,使表面上的正电荷密集,有利于吸附Cr₂O₇²⁻或CrO₄²⁻阴离子,而且膨润土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,膨润土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^[7]。

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Cr⁶⁺的吸附,且当pH < 2时,溶液H⁺的浓度过大,占去吸附位,不与Cr⁶⁺吸附络合而使吸附交换量降低,不利于Cr⁶⁺吸附。

随着pH值的升高,一方面Cr⁶⁺在膨润土上的吸附速率降低,另一方面溶液中的OH⁻浓度增大,膨润土表面羟基基团与OH⁻的亲合力大于与Cr₂O₇²⁻间的亲合力,使膨润土上的吸附位被OH⁻夺取,结果对Cr⁶⁺的吸附明显下降^[8],而且膨润土在碱性条件下絮凝性下降,固液分离困难。

3.3.2 改性土的影响

铁镍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,从而增大了膨润土的层间距,而层间距的增大有利于CrO₄²⁻或Cr₂O₇²⁻等基团进入层间,增大了吸附剂与含Cr⁶⁺水溶液的有效接触面积,提高了其对Cr⁶⁺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CrO₄²⁻或Cr₂O₇²⁻阴离子形成相对稳定的结构,也有利于对Cr⁶⁺的吸附去除。

铁镍交联土经有机复合改性后对Cr⁶⁺有较好的吸附性能,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膨润土表面形成单层表面活性剂,然后依靠疏水作用与吸附在膨润土表面的活性剂相互作用形成双层表面活性剂层,从而使有机复合膨润土能够有效地去除水中的Cr⁶⁺。

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、Cr⁶⁺的初始浓度对Cr⁶⁺的吸附效率影响很大。

2. 铁镍交联改性膨润土中,当pH=4、土的用量为8g/L、吸附时间为60min、Cr⁶⁺离子浓度为30mg/L时,去除率为95%。

3. 在铁镍有机复合改性膨润土中,当pH=5、土的用量为8g/L、吸附时间为40min、Cr⁶⁺离子浓度为30mg/L时,去除率为97%。

4. Cr⁶⁺初始浓度为20~70mg/L时,改性土对Cr⁶⁺均具有较高的去除效果,吸附性能明显优于原土。

参考文献:

- [1] 陈林, 谭欣, 马红秋, 等. 膨润土的改性及对重金属离子吸附研究进展[J]. 现代化工, 2002, 22(增刊): 88~90.
- [2] 孙家寿, 刘羽, 鲍世聪, 等. 铝锆交联膨润土对废水中铬的吸附研究[J]. 当代化工, 2003, 23(3): 13~14.
- [3] 马勇, 邵红, 王恩德, 等. 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, 2004, 17(4): 48~50.
- [4] 王永好, 陈建中, 高绍康, 等. 表面活性剂改性膨润土吸附Cr(VI)的研究[J]. 福州大学学报, 2004, 32(2): 212~215.
- [5] 邵红, 王冬梅, 李颖慧, 等. 铁硅交联膨润土对Cr⁶⁺的吸附研究[J]. 沈阳化工学院学报, 2004, 18(2): 100~102.
- [6] 付勇, 万朴, 李博文, 等. 有机膨润土处理含铬废水的研究[J]. 西南工学院学报, 2001, 16(2): 65~69.

水淬含钛高炉渣中硅酸解行为的研究

严芳, 李春, 梁斌

(四川大学化工学院, 四川 成都 610065)

摘要:对水淬含钛高炉渣中硅的酸解行为进行了研究。主要考察了硫酸浓度、反应温度及渣酸比等因素对硅溶解和析出的影响,并对酸浸渣进行了表征。研究表明:采用20%硫酸分解高炉渣时,生成的水合二氧化硅在溶液中具有很高的过饱和和稳定性;当酸浓度增至30%时,随着浸出的进行,溶解的硅逐渐析出;而当采用50%硫酸时,硅在整个浸出过程中均不进入溶液。硅的上述溶析行为可能与体系中离子强度的快速变化、生成硫酸钙的水合结晶以及溶液中氢离子的极强的水化能力、催化聚合作用等因素有关。

关键词:含钛高炉渣;水淬;硅;酸解

中图分类号:TF111.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2006)06-0022-05

我国攀枝花地区蕴藏丰富的钒钛资源,其中钛主要以钛铁矿的形式存在,经选矿后约有54%钛进入铁精矿,在随后的高炉炼铁中,钛基本上进入高炉渣。攀钢每年大约要排放300万t这种含钛22%~23%的高炉渣,30多年来高炉渣已堆积了5000多万t,大量高炉渣堆积如山,不仅占用了大量的土地,而且污染了环境^[1]。多年来,对含钛高炉渣中钛资源的回收利用进行了大量的工作^[1-10],但是因种种原因都未能工业化。

近年来我们对经水淬后的含钛高炉渣的酸解行为进行了系统的研究,提出了包括水淬、两段浸取及机械活化等先进组合工艺。首先将高炉渣进行水淬,使其转变成为具有非晶态结构的、高活性的固体

物料;采用5%~35%硫酸进行选择性的浸出(一段浸出),绝大部分可溶杂质进入溶液中,所得钛液可生产粗钛白;再将35%~60%硫酸与所得富钛浸渣配成的浆料,在机械球磨条件下进行酸解反应(二段磨浸),得到杂质含量较低的钛液,经水解可制得符合国标GB1706-93中优级品的颜料钛白。同时,该工艺中由于将二段水解副产的废硫酸循环用于一段浸出,可以显著降低硫酸的消耗。目前该技术已申请国家专利。

在研究中我们发现,如果一段酸解条件控制不好,大量的硅会进入到溶液中,严重影响粗钛白粉的质量, SiO_2 含量最高时竟达到51.3%。在湿法冶金中采用酸法处理含硅矿物时硅或多或少要进入溶

[7]宋和付,陈安国,夏畅斌. 膨润土吸附去除 Zn^{2+} , Cd^{2+} 的研究[J]. 材料保护,2001,34(9):40~41

[8]孙胜龙,赵明. 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,1999,25(5):344~349

Adsorption of Cr^{6+} by Fe-Ni Modified Montmorillonite

SHAO Hong, SUN Ling

(Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: Two kinds of modified montmorillonites were synthesized from Na-montmorillonite, which are Fe-Ni-cross-linked-montmorillonite and Fe-Ni-organic compound montmorillonite. Some factors such as feeding amount of modified montmorillonite, stirring time and pH of wastewater ect. were examined and the Cr^{6+} removal rates on three kinds of montmorillonites were compared. The results showed that the removal rates of Cr^{6+} on both modified montmorillonite at optimum conditions have reached 95% and 97% respectively.

Key words: Fe-Ni-cross-linked-montmorillonite; Removal rate of Cr^{6+} ; Adsorption

收稿日期:2006-01-18

作者简介:严芳(1980-),女,硕士研究生,化学工艺专业。