

新疆有机化改性膨润土吸附水中金属离子的研究

贾锦霞, 李玲, 甄卫军, 李振江, 庞桂林
(新疆大学化学与化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:考察了新疆夏子街钠基膨润土及有机化改性膨润土对水溶液中金属离子的吸附能力,重点研究了有机膨润土吸附水溶液中金属离子的工艺条件,以及有机膨润土的粒径和吸附次数对吸附效果的影响。实验表明:有机膨润土对金属离子的吸附能力明显优于原土;溶液的pH值对吸附效果影响较大;有机膨润土的粒径对吸附效果影响较小;有机膨润土对 Cr^{6+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 金属离子的吸附符合吸附等温方程。

关键词:膨润土;有机膨润土;吸附;金属离子

中图分类号:TQ028.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2006)02-0017-05

膨润土(Bentonite)是一种分布广泛的非金属矿产,其主要矿物成分为蒙脱石。蒙脱石是一种含少量碱土金属的含水层状硅酸盐矿物,由两层硅氧四面体片和一层夹于其间的铝(镁)氧(羟基)八面体片构成,属2:1型。在其结构层之间,除水分子外,存在较大半径的阳离子 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等。这些阳离子是可交换的,因此蒙脱石族矿物具有离子交换性、吸水性、膨胀性、触变性、粘结性、吸附性等一系列很有价值的特性^[1,2]。若将膨润土有机化,使较大体积的有机阳离子插入蒙脱石层间,可大大增加膨润土的比表面积,提高膨润土的吸附性能,为在水处理中的应用奠定基础^[3-5]。

本文采用新疆夏子街钠基膨润土为原料进行了有机化改性制备有机膨润土,并考察了有机膨润土对水溶液中金属离子的吸附效果。

1 实验部分

1.1 仪器

恒温水浴锅,搅拌机,多功能振荡器,离心机,721型分光光度计。

1.2 测定方法

Cr^{6+} :二苯碳酰二肼分光光度法,测定波长为540nm。

Hg^{2+} :双硫脲分光光度法,测定波长为490nm。

Cu^{2+} :二乙氨基二硫代甲酸钠萃取光度法,测定波长为440nm。

Zn^{2+} :双硫脲分光光度法,测定波长为535nm。

1.3 材料的制备

采用新疆夏子街钠基膨润土为原料,以十六烷基三甲基溴化氨(CTAB)或十六烷基三甲基氯化铵

The Effect of the Rotation Speed of Drum Magnetic Separator on Magnetic Separation Result

ZHUANG Gu-zhang, KU Jian-gang, ZHANG Wen-bin

(Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: A magnetic separation test for processing Panzhihua iron ores using low-intensity drum magnetic separator was performed. The test results shown that high drum speed of the magnetic separator is beneficial to upgrade of strongly magnetic mineral concentrate in the case of enough magnetic force especially for coarse particles.

Key words: Low-intensity drum magnetic separator; Drum speed; Particle size

收稿日期:2005-07-11

基金项目:新疆自治区2003年科技攻关和重点科技项目(200332108)

作者简介:贾锦霞(1980-)女,硕士研究生,研究方向:化学工艺。

(DI631)作为有机改性剂来制备改性膨润土。首先在一定浓度的膨润土浆液中加入一定量的改性剂,控制温度在 80℃ 左右,反应 1h,然后将有机土洗涤,烘干,过筛,即得到本实验的吸附原材料。

水样:实验室模拟自配含 Cr^{6+} 水溶液, Hg^{2+} 水溶液, Cu^{2+} 水溶液, Zn^{2+} 水溶液。

1.4 吸附实验和结果计算

在 50mL 的碘量瓶中分别加入一定量自制有机土和 25mL 一定浓度的金属离子溶液,用 NaOH 和 HCl 调节 pH 值。在常温条件下振荡吸附 120min,离心分离 15min 后取上层清液^[6,7](必要时进行二次分离),再用相应的方法测定其金属离子的平衡浓度。根据以下公式^[8]计算吸附量和去除率。

$$G = V(C_0 - C_{eq})/m$$

$$R = 100(C_0 - C_{eq})/C_0$$

式中:G——吸附量(mg/g);

R——去除率(%);

C_0 ——溶液中离子的初始浓度(mg/L);

C_{eq} ——溶液中离子的平衡浓度(mg/L);

V——溶液的体积(L);

m——膨润土质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 有机膨润土对 Cr^{6+} 的吸附效果

不同改性剂(CTAB 与 DI631)对比实验表明:有机土吸附效果都比较显著,用改性剂 CTAB 制备的有机土对 Cr^{6+} 去除率最高可达到 99.20%,用 DI631 制备的有机土对 Cr^{6+} 去除率最高可达到 97.96%,而膨润土原矿的去除率为 52.40%。以下实验所用有机土均为用改性剂 CTAB 所制备。

2.2 影响吸附效果的因素考察

影响有机膨润土吸附效果的因素较多,但根据资料分析,其主要因素为改性剂 CTAB 的加入量、pH 值和反应时间。因此,选择上述因素进行了三因素三水平正交实验,考察目标为溶液中 Cr^{6+} 的去除率,其因素水平见表 1,正交试验结果见表 2。

通过直观分析,极差 $R_b > R_a > R_c$,可知 pH 值对吸附影响较大,改性剂加入量影响次之,反应时间的影响最小。

2.3 溶液 pH 值对吸附效果的影响

配置初始浓度分别为: $C_{\text{Hg}^{2+}} = 1.0000\text{mg/L}$ 、 $C_{\text{Cr}^{6+}} = 1.0000\text{mg/L}$ 、 $C_{\text{Cu}^{2+}} = 5.0000\text{mg/L}$ 、 $C_{\text{Zn}^{2+}} =$

表 1 正交试验因素水平

水平	A 改性剂加入量 (mmol/100g 土)	B pH 值	C 反应时间 /h
1	120	2	2.5
2	130	1	2.0
3	140	3	1.5

表 2 正交试验结果

试验编号	A	B	C	去除率/%
1	1	1	1	95.20
2	1	2	2	96.40
3	1	3	3	98.40
4	2	2	3	97.00
5	2	3	1	98.00
6	2	1	2	96.40
7	3	3	2	98.80
8	3	1	3	98.28
9	3	2	1	97.68
K_1	290.00	289.88	290.88	
K_2	291.40	291.08	291.60	
K_3	294.76	295.20	293.68	
k_1	96.67	96.63	96.96	
k_2	97.13	97.03	97.20	
k_3	98.25	98.40	97.89	
R	1.58	1.77	0.93	

3.0000mg/L 的金属离子溶液,在室温、有机土 0.1g、前三种金属离子溶液 25mL、锌离子溶液 10mL、反应时间 90min 的条件下,调节溶液的 pH 值分别进行吸附试验,其结果如图 1 所示。由图 1 可知,二价汞离子的吸附最佳 pH 值处在偏酸性,六价铬离子吸附的最佳 pH 值范围也处于偏酸性,二价铜离子的最佳 pH 值为中性,二价锌离子的最佳 pH 值为 4.5~5。

对于重金属离子 Hg^{2+} 、 Cr^{6+} 来说,酸性条件下去除率较高。据相关资料表明:酸化膨润土吸附效果明显优于原矿^[9]。说明在酸性条件下有机膨润土的吸附效果体现了离子交换和表面吸附的协同作用。

因为通常含有重金属离子的工业废水都是酸性的,所以选用新疆有机膨润土对废水进行处理时,不需要对废水溶液进行酸化预处理。

由二价铜离子的吸附曲线可以看出:去除率随 pH 值的增加而不断增大,在 pH = 7 左右吸附效果最好,在 pH > 7 时,呈较稳定趋势。吸附效果在碱

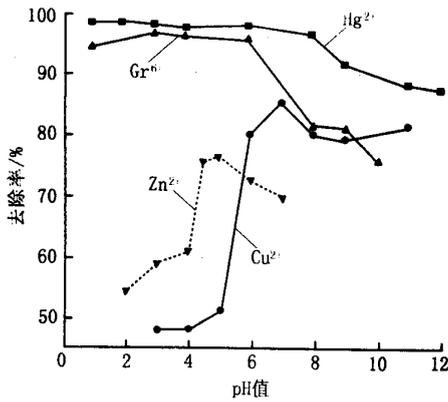


图1 pH值对金属离子吸附作用的影响

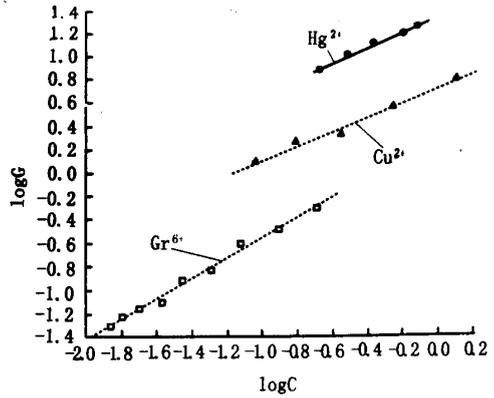


图2 金属离子吸附等温线

性的条件下明显高于酸性条件,分析原因主要是在碱性环境下,部分二价铜离子与氢氧根形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的沉淀,从而有助于溶液中 Cu^{2+} 的去除。

2.4 金属离子浓度对吸附作用的影响

在室温的条件下,固定有机土的加入量、最佳吸附的 pH 值和吸附的时间等条件,对一系列不同浓度的金属离子进行吸附实验,测试在吸附平衡后相对应的溶液中金属离子浓度,将所得数据换算为吸附量。并将金属离子平衡浓度和吸附量各自取对数,分别绘制了 Cr^{6+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附等温线,其结果如图 2 所示。

金属离子在粘土上吸附的等温式一般属于 Langmuir(L)或 Freundlich(F)型^[10],它们可分别表示为:

$$\text{L型: } \frac{1}{G} = \frac{1}{G_0} + \frac{1}{G_0 b c_{\text{eq}}}$$

$$\text{F型: } \log G = \log K + n \cdot \log c_{\text{eq}}$$

式中:G——吸附量,mg/g;

G_0 ——饱和吸附量,mg/g;

c_{eq} ——离子在溶液中的平衡浓度,mg/L;

b——常数;

K, n——经验系数。

三种金属离子按照 F 型计算并绘制的吸附等温线近似成直线,十分吻合 Freundlich 方程(见图 2);按照 L 型计算并绘制的吸附等温线也近似成直线,符合 Langmuir 公式,属于单分子层吸附。考虑到 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 两离子吸附线有重合,在此将 L 型图省略。F 型和 L 型吸附等温线的相关参数见表 3、4。

表 3 F 型吸附等温线相关参数

项目	浓度变化范围/mg · L ⁻¹	K	n	线性相关系数	定量关系式
Cr^{6+}	1 ~ 10	1.9512	0.8555	R = 0.9951	$G = 1.9512C^{0.8555}$
Hg^{2+}	30 ~ 70	20.3986	0.6388	R = 0.9956	$G = 20.3986C^{0.6388}$
Cu^{2+}	5 ~ 25	4.9980	0.5959	R = 0.9926	$G = 4.9980C^{0.5959}$

表 4 L 型吸附等温线相关参数

项目	浓度变化范围/mg · L ⁻¹	回归方程	线性相关系数	饱和吸附量 G_0 /mg · g ⁻¹
Cr^{6+}	1 ~ 10	$G^{-1} = 0.2678C^{-1} + 1.0822$	R = 0.9926	0.9240
Hg^{2+}	30 ~ 70	$G^{-1} = 0.0224C^{-1} + 0.0299$	R = 0.9986	33.4448
Cu^{2+}	5 ~ 25	$G^{-1} = 0.0617C^{-1} + 0.1747$	R = 0.9779	5.7241

通过 Freundlich 吸附等温方程可以得到常数 n 和常数 K,由于常数 n 的大小,反映了吸附量随浓度增加的强度,即浓度对吸附的影响,K 值的大小可大

致判断吸附能力的强弱,因此金属离子浓度对吸附的影响趋势是 $\text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{6+}$;吸附能力是 $\text{Cr}^{6+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ 。

对于二价锌离子来说,经计算浓度 3 ~ 50mg/L 范围内,吸附量的对数与平衡浓度的对数不符合吸附等温方程。

2.5 有机土吸附能力的测定

将 0.5g 的有机土投入到 25mL 浓度为 1mg/L 的 Cr⁶⁺ 溶液中,调节到最佳 pH 值,振荡 2h 左右,离心分离取上层清液测定其平衡浓度,计算相应的去除率;然后将离心沉下的有机土再重新加入 25mL 浓度为 1mg/L 的 Cr⁶⁺ 溶液中,如此反复吸附。吸附次数和去除率的关系见图 3。由图 3 可以看出:有机土对 Cr⁶⁺ 的去除率随吸附次数的增加而降低。但每两次吸附之间去除率下降不超过 7%。吸附 11 次后,溶液平衡浓度小于 0.5mg/L,可达到一类污染物最高允许排放标准。

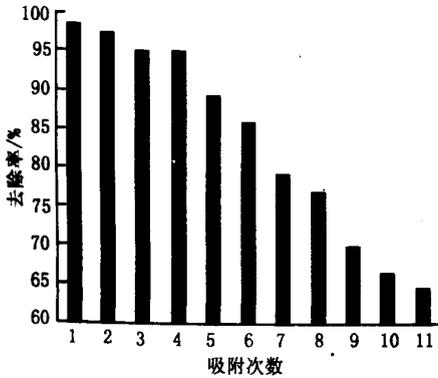


图 3 有机膨润土吸附次数与去除率的关系

2.6 有机土粒径对吸附作用的影响

将分别过 200、160、120、65 目筛以及粒径较大未过筛的有机膨润土 0.5g,分别投入到 10mg/L 的六价铬离子溶液中,在最佳的吸附工艺条件下,考察吸附效果,结果见表 5。由表 5 可以看出:除没有过筛的有机膨润土,其去除率为 95.80% 外,其余各粒径有机膨润土去除率之间相差不到 1%,均分布在 98% ~ 99%。可见,有机土粒径对吸附六价铬离子影响不大。如果应用于工业,则无需对有机土的粒径进行处理就可直接使用,显然,这一点对于有机土应用于工业废水的大批量处理具有很重要的意义。对此课题,我们正在进行研究。

2.7 有机膨润土与原土吸附效果的比较

分别取 C_{Hg²⁺} = 1.0000mg/L、C_{Cr⁶⁺} = 1.0000mg/L、C_{Cu²⁺} = 5.0000mg/L、C_{Zn²⁺} = 3.0000mg/L 金属离子溶液,在最佳 pH 值、反应时间等条件下,用膨润

表 5 有机土粒径对吸附作用的影响

粒径/目	去除率/%
未过筛	95.80
65	98.08
120	98.16
160	98.60
200	98.84

土原土和经有机改性的有机土分别对各金属离子做吸附实验,其结果见表 6。由表 6 可知,有机膨润土与原土相比去除率均大幅度提高。

表 6 有机膨润土与原土吸附效果的比较

金属离子	去除率/%	
	有机土	原土
Cr ⁶⁺	96.56	52.40
Hg ²⁺	98.45	50.27
Cu ²⁺	85.20	41.46
Zn ²⁺	76.30	30.12

3 结 论

1. 以十六烷基三甲基溴化氨(CTAB)和十六烷基三甲基氯化铵(D1631)对新疆夏子街钠基膨润土进行有机化改性后,对水溶液中 Cr⁶⁺、Hg²⁺、Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 等金属离子的去除率都比原土有显著提高。

2. 三因素三水平的正交试验结果表明:溶液 pH 值对吸附效果影响较大,有机土与改性剂配比影响次之,反应时间的影响最小。

3. 有机膨润土对 Cr⁶⁺、Hg²⁺、Cu²⁺ 的吸附作用在所取金属离子浓度范围内符合吸附等温方程,但对 Zn²⁺ 离子的吸附作用不符合吸附等温方程。

4. 金属离子浓度对有机膨润土吸附效果的影响趋势是 Hg²⁺ > Cu²⁺ > Cr⁶⁺;有机膨润土对金属离子吸附能力大小是 Cr⁶⁺ > Hg²⁺ > Cu²⁺。

参考文献:

[1] 施和平,吴瑞凤,杨威. 蒙脱石的开发与应用[J]. 内蒙古石油化工,2004(3):32~34.

[2] 冯安生,余丽秀. 蒙脱石有机化改性研究进展及评价[J]. 矿产综合利用,2004(2):32~35.

[3] 张富韬,方少明,松全元. 膨润土在废水处理中的应用综述[J]. 工业水处理,2003,23(6):11~13.

[4] T. Vengris, R. Binkiene, A. Sveikauskaite. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent Applied Clay Science,2000.

红柱石矽线石矿物陶瓷蓄热材料的性能

王雪松, 李朝祥, 樊远, 黄若诚

(安徽工业大学冶金与资源学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要:根据蓄热式加热炉的生产实际,通过比较蓄热材料中各种矿物组成的性质差异,选择了红柱石、矽线石为骨料,配加 α - Al_2O_3 、镁砂,经过合适的成型和烧结工艺,制作成蓄热陶瓷球。用水骤冷实验法测试不同配方制作的陶瓷球在高温下的抗热震性能和用坩埚法测试陶瓷球抗 Fe_2O_3 、 FeO 渣侵蚀性能。结果表明:以红柱石为骨料,适当添加 α - Al_2O_3 的蓄热球抗热震性能较好,急冷急热次数平均达到20次;以矽线石为骨料,适当添加镁砂粉的蓄热球抗渣性能较好。

关键词:陶瓷球; 红柱石; 矽线石; 抗热震性; 抗渣性

中图分类号:TB34 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2006)02-0021-05

蓄热式加热炉是近年来发展起来的一种新式加热炉,由于蓄热式加热炉节能效果特别显著,可达20%~50%,而且可以显著减少 CO_2 和 NO_x 的排放,因此这类加热炉受到了冶金行业的极大重视。与一般的加热炉相比,蓄热式加热炉的燃烧方式、换

热方式、换热介质等方面都发生了重大变化,炉型结构也因此发生了变化。根据蓄热式加热炉的结构特点,需要开发新的耐火材料,以满足蓄热式加热炉炉膛内通道较多、结构复杂、施工困难、烘烤困难的特点^[1-3]。

- [5] O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini, E. Mentasti. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances[J]. Water Research, 2003, 37: 1619~1627.
- [6] 朱利中, 戚群, 沈学优, 沈小强, 胡建中. 有机膨润土吸附苯胺的性能及其在水处理中的应用[J]. 环境污染与防治, 1994(12).
- [7] 朱利中, 李益民, 张建英, 王珏. 有机膨润土吸附水中萘

- 胺、萘酚的性能及其应用[J]. 环境科学学报, 1997, 17(4): 445~449.
- [8] 王凯雄. 水化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [9] 陈林, 谭欣, 马红钦, 赵林. 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: 88~90.
- [10] 杭瑚, 胡博路, 马兵, 赵小凡, 余季金. 膨润土吸附一絮凝法处理污水中的重金属离子[J]. 环境科学研究, 1994(1).

Adsorption of Heavy Metal Ions in Water with Xinjiang Organobentonite

JIA Jin-xia, LI Ling, ZHEN Wei-jun, LI Zhen-jiang, PANG Gui-ling
(Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang, China)

Abstract: In this paper, the adsorption effect and optimum condition for adsorption of heavy metal ions in water with Xinjiang local bentonite and organobentonite were studied, the influence of heavy metal ion concentration in water, organobentonite particle size and adsorption number of times on the adsorption effect was examined. It was shown that the effect of adsorbing heavy metal ions from water with organobentonite was obviously compared to bentonite. The effect of the pH value of solution on the adsorption was maximal, the influence of organobentonite particle size was less than that of bentonite, the logarithm adsorption isotherm of organobentonite was almost in line with heavy metal ion concentration in water. The adsorption isotherm was in accord with Freundlich equation.

Key words: Bentonite; Organobentonite; Adsorption; Heavy metal ion

收稿日期: 2005-07-19

作者简介: 王雪松(1966-), 男, 副教授, 主要从事冶金耐火材料的研究。