

文章编号: 1674-8085(2020)04-0033-05

凹凸土在不同条件下改性后对 Cr^{6+} 吸附性能的研究

*白娟, 张天亚

(安徽新华学院药学院, 安徽, 合肥 230088)

摘要: 通过采用不同的处理方法制备改性凹凸土, 并研究改性后的凹凸土对 Cr^{6+} 的吸附率。在凹凸土进行酸洗和活化的预处理之后, 采用十八烷基三甲基溴化铵(以下简称 OTMAB)对凹凸土用不同的处理方法进行改性。用改性后的凹凸土吸附 Cr^{6+} , 并采用二苯碳酰二肼分光光度法测定吸附率。实验结果表明, 随着 OTMAB 用量的增加改性凹凸土对 Cr^{6+} 的吸附率先增大后减小, 不同的溶剂, 最大吸附率处的 OTMAB 用量不一致。实验最后用 X 射线衍射仪和扫描电镜对每种处理方法中吸附效果较好的凹凸土及原土进行了表征。

关键词: 凹凸土; 改性; 吸附率; Cr^{6+}

中图分类号: TQ630.4

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2020.04.007

ADSORPTION PROPERTIES OF ATTAPULGITE CLAY ON Cr^{6+} MODIFIED UNDER DIFFERENT CONDITIONS

*BAI Juan, ZHANG Tian-ya

(College of Pharmacy, Anhui Xinhua University, Hefei, Anhui 230088, China)

Abstract: Modified attapulgite clay was prepared by different treatment methods, and its adsorption rate on Cr^{6+} was studied. After acid picking and reaction, attapulgite clay was modified with octadecyl trimethyl ammonium bromide (OTMAB). The adsorption rate of modified attapulgite clay on Cr^{6+} was tested by diphenylcarbazide spectrophotometry. The results showed that the adsorption rate of the modified attapulgite clay on Cr^{6+} increased first and then decreased with the increase of the amount of OTMAB. The amount of OTMAB at the maximum adsorption rate varied with different solvents. At the end of the experiment, the attapulgite clay and the modified attapulgite clay having better adsorption effect were characterized by X-ray diffractometer and scanning electron microscope.

Key words: attapulgite clay; modification; adsorption rate; Cr^{6+}

重金属铬 (Cr) 是地球地壳中常见的元素^[1], 存在于大气、水体和自然形成的土壤中。随着铬在制革、染料、电镀和有机合成等行业的广泛应用, 水体、土壤、生物均遭受了不同程度的污染^[2-3]。铬离子在自然界中主要以 Cr^{6+} 和 Cr^{3+} 存在, Cr^{6+} 对生物体毒性很强而 Cr^{3+} 毒性很小^[4]。制革废水、采矿废水、纺织废水等工业废水中均含有不同质量浓度

的 Cr^{6+} , 需要处理后才能排放到水体。目前, 含铬废水的主要处理方法有化学还原沉淀法、离子交换法及反渗透法^[5-7], 以上方法均存在运行费用高等问题。近年来, 吸附法去除重金属离子越来越受研究者关注, 不同的吸附剂如活性炭、金属氧化物、纳米材料^[8-10]等均被应用于含重金属污水的处理中, 选择一种材料成本低廉的吸附剂至关重要。

收稿日期: 2020-03-17; 修改日期: 2020-05-16

基金项目: 安徽省教育厅自然科学研究重点项目 (KJ2019A0873); 安徽省教育厅“六卓越、一拔尖”卓越人才培养创新项目(2018zygc082); 安徽省教育厅基层教研室示范项目 (2019jyssf02)

作者简介: *白娟(1987-), 女, 山东潍坊人, 讲师, 硕士, 主要从事化学与化工材料研究(E-mail: smallbai23@163.com); 张天亚(1995-), 男, 安徽宿州人, 主要从事化工材料及复合材料研究(E-mail: 396199527@qq.com)。

凹凸棒石黏土^[11] [简称凹土, 分子式大体为 $(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$] 是一种非金属粘土矿, 又名坡缕石或绿坡缕石, 其主要成分凹凸棒石是含水富镁的硅酸盐矿物, 具有独特的层链状晶体结构和十分细小(约 $0.01 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) 的棒状、纤维状晶体形态。近年来, 凹土作为天然廉价吸附剂在环保中应用, 取得一定效果^[12-13]。凹土具有独特的耐温、耐盐碱、分散、特殊的纤维结构等良好的胶体性质、很强的吸附脱色能力、较强的可塑性和黏结力, 应用非常广泛^[14-18]。但凹土是土状集合体, 为致密块体构造, 存在比表面积不够大、无孔洞、吸附能力不强等缺点^[19]。

本文旨在将凹土进行一定的预处理后, 采取不同的处理方法对凹土进行十八烷基三甲基溴化铵(以下简称 OTMAB) 改性, 考察不同 OTMAB 用量下改性凹土对 Cr^{6+} 的吸附效果, 进而探讨能改善凹土原土的吸附缺点的方法, 提高凹土在吸附方面的应用, 为以后凹土在 Cr^{6+} 除去的应用研究提供技术支持。

1 实验准备

1.1 实验试剂与仪器

主要试剂: 凹土(明光市国星凹土有限公司提供)、OTMAB(国药集团化学试剂有限公司生产, 分析纯)、无水乙醇(西陇科学股份有限公司生产, 分析纯)。

主要仪器: 721 型可见分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司); TF-5500 型 X 射线衍射仪(丹东通达科技有限公司); SU1510 扫描电子显微镜(日本日立公司)。

1.2 标准曲线测定

本研究参考了国家标准的二苯碳酰二肼分光光度法^[20-21]来表征改性凹土对 Cr^{6+} 吸附性能的强弱, 并测定了标准曲线^[22]。

1.3 凹土预处理^[22]

将 100 g 凹土原土磨细后溶于 200 mL 配置好的 5 mol/L 的盐酸中, 在 25 °C 恒温下, 用磁力搅拌器中速搅拌 1 h, 反复抽滤洗涤, 直到 pH 为中性左右, 然后 105 °C 烘干。再次研磨过 6 号筛, 在马福炉中 300 °C 火化 2 h 后冷却, 待用。

1.4 凹土钠化

称取 20 g 预处理后的凹土, 溶于 200 mL 去离子水后, 加入 0.8 g 固体 NaCl, 在 25 °C 恒温下, 中档左右的功率搅拌 15 min, 抽滤洗涤, 105 °C 恒温烘干, 研磨粉碎, 过 6 号筛, 装入样品袋中封口, 保存备用。

1.5 凹土改性

(1) 预处理的凹土以水为溶剂的 OTMAB 改性(以下简称 A 处理方法)^[20]

先称取 6 组预处理后的凹土, 每组 3 g。再分别称取凹土质量的 0%、0.5%、1%、2%、3%、4% 的 OTMAB, 将各组 OTMAB 溶于 50 mL 去离子水后, 加入称取的凹土以及搅拌子, 然后于 25 °C 恒温下, 以中档左右的功率搅拌 1 h。反复抽滤洗涤, 105 °C 下烘干, 再次研磨, 过 6 号筛, 装入样品袋中封口, 保存备用。

(2) 钠化^[23]后的预处理凹土以水为溶剂的 OTMAB 改性(以下简称 B 处理方法)

将实验操作步骤(1)中预处理的凹土改为钠化后的凹土, 其余实验操作步骤与(1)相同。

(3) 预处理的凹土以乙醇为溶剂的 OTMAB 改性(以下简称 C 处理方法)

将实验操作步骤(1)中的溶剂水改为无水乙醇, 其余实验操作步骤与(1)相同。

2 吸附率测定

称取 1.5 g 中经过 A、B、C 三种方法处理的改性凹土, 每组每种各 0.5 g 分别和 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Cr^{6+} 溶液 50 mL 放入每个锥形瓶中, 加入搅拌子, 用保鲜膜封口, 在室温下, 中档搅拌 15 min 后, 静置吸附 12 h。称取凹土原土 0.5 g, 放入锥形瓶中, 加入 50 mL 去离子水, 中档搅拌 15 min, 静置 12 h, 作为参比组。待吸附结束后, 将各组混合液分别进行过滤, 每组滤液分别依次加入 0.5 mL 的硫酸溶液和 0.5 mL 的磷酸溶液, 摇匀, 再加入 2 mL 的显色剂, 摇匀。然后于 540 nm 波长处, 测得的各组吸光度。对照标准曲线^[22]的线性关系计算出各组的吸附率。

3 实验结果

经过实验测定, 固液比为 1:100, 吸附时间为 12 h 时, 原土的吸附率为 2.20 %。采用 A、B、C 三种方法处理过的凹凸土的吸附率列于表 1 并绘制如图 1。

表 1 改性凹凸土 Cr⁶⁺ 吸附率结果

Table 1 Adsorption rate results data of attapulgite clay modified

组别	0%	0.5%	1%	2%	3%	4%
A	15.10%	20.10%	42.30%	41%	17.40%	15.30%
B	5.90%	10.30%	12.90%	11.10%	7.50%	2.70%
C	12.60%	18.40%	16%	15.30%	13.30%	11.20%

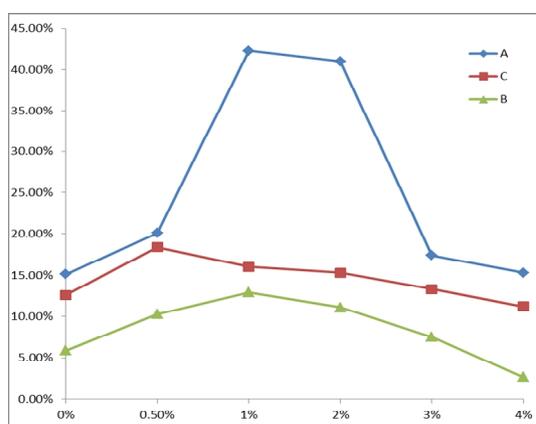


图 1 改性凹凸土 Cr⁶⁺ 吸附率结果

Fig.1 Adsorption rate results data of attapulgite clay modified

4 分析与讨论

从图 1 中可以看出, 改性后的凹凸土对 Cr⁶⁺ 的吸附性能, 随着改性剂 OTMAB 的用量的增大, 先变强后减弱^[20]。这说明: 凹凸土改性时, 改性剂的用量并不是越大越好, 存在最适宜的改性剂浓度。

从图 1 中可以看出, 以无水乙醇为溶剂时, 最大吸附率出现在 OTMAB 与凹凸土质量比为 0.50%; 而以水为溶剂时, 最大吸附率出现在 OTMAB 与凹凸土质量比为 1.00 %。这说明, 采用不同的改性剂, 最适宜的改性剂浓度会发生变化。因此, 在选择改性剂时, 既要注意改性剂的种类, 也要注意改性剂的浓度。

从图 1 中还可以看出, 在相同的质量比的

OTMAB 下, 以水为溶剂的经过预处理的凹凸土吸附效果最好, 以无水乙醇为溶剂的经过预处理的凹凸土吸附效果次之, 以水为溶剂的经过钠化后的凹凸土吸附效果在三者之中是最差的, 但是即使在吸附率最低 (2.70 %) 的情况下仍超过凹凸土原土的吸附率 (2.20 %)。

5 结果表征

为了探讨凹凸土改性前后吸附率改变的原因, 对改性前后的凹凸土用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 进行分析。

5.1 XRD 分析

分别取凹凸土原土和采取三种方法处理后的改性凹凸土试样 (取每种方法吸附结果最好的改性凹凸土), 测试它们的 X 射线衍射峰, 研究凹凸土改性后结构变化情况。经过连续扫描, 得到 XRD 结果如图 2。

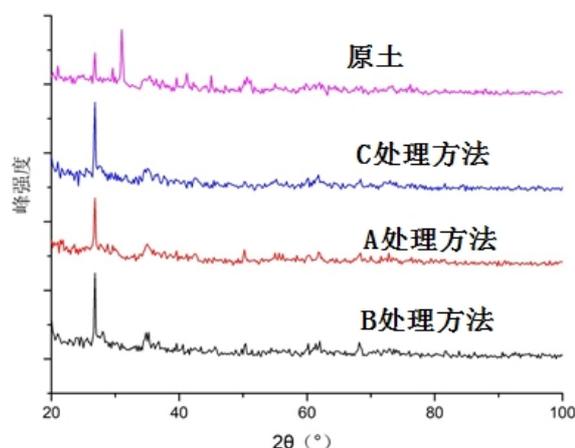


图 2 凹凸土原土及其改性后的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of attapulgite clay and attapulgite clay modified

由图 2 可以看出, 在凹凸土原土中有两个强峰, 说明凹凸土原土中可能存在两种不同的晶体结构, 另外还有很多小杂峰, 说明凹凸土原土中存在很多杂质。在改性后的凹凸土谱图中, 小杂峰明显减少, 说明经过处理后的凹凸土杂质减少。比较改性前后的 XRD 图可以看出, 对凹凸土进行改性后, 凹凸土的衍射峰位置没有发生显著的变化, 说明改性剂并没有引起凹凸土晶体结构的重组, 但是强峰由两个变为一个, 并且是原先峰值较大的峰消失了,

这说明在经过改性剂改性后凹凸土的晶体结构有了一定的优化。对比三种改性后的凹凸土相同峰位的强峰处, A 方法的峰形最好, C 方法的次之, B 方法的最差, 与吸附效果相一致。

5.2 SEM 分析

对凹凸土原土和采取三种方法处理后的改性凹凸土试样(取每种方法吸附结果最好的改性凹凸土), 分别进行电镜扫描, 得到结果如图 3。

由电镜照片可知, 凹凸土原土的结构是类似于块状结构的晶体, 结构比较紧凑。而经过改性后的凹凸土, 结构变得比较疏松, 块状减小, 混乱度增加。考虑可能的原因有两个: 一是改性的过程中去除了部分杂质; 二是改性后打断和分散了凹凸土内部结构, 从而使得凹凸土的比表面积增大, 达到改性效果。

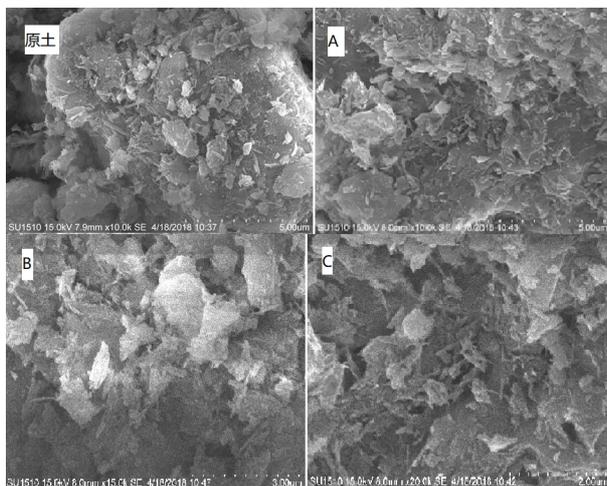


图 3 凹凸土原土及其改性后的电镜扫描图

Fig.3 SEM images of attapulgite clay and attapulgite clay modified

6 小结

通过本研究可以看出, 经过处理后的凹凸土能显著增加其吸附率, 这对后续研究凹凸土应用提供了有力的理论支撑。另外, 改性的凹凸土对 Cr^{6+} 的吸附性能, 除了与改性剂 OTMAB 的用量有关, 与改性剂的溶剂以及凹凸土处理方法都有关系, 这说明不同的改性条件对凹凸土的吸附性能是有影响的, 在改性凹凸土使用时, 需要先进行实验确定最优条件, 才能进一步利用。同时因为受仪器与时间的影响, 未能探究更多的关于不同改性条件处

理的凹凸土对 Cr^{6+} 的吸附性能。本研究还可以有更广阔的研究空间, 比如改变固液比、改变 OTMAB 改性时所采用的溶剂种类以及改变吸附时间等, 有待今后深入探讨。

参考文献:

- [1] Dahab O A, Al-Madfa H. Chromium distribution waters and sediments of the eastern side of the qatari peninsula[J]. Science of the Total Environment, 1997, 196(1):1-11.
- [2] Gao B, Gao L, Xu D Y, et al. Assessment of Cr pollution in tributary sediment cores in the three gorges reservoir combining geochemical baseline and insitu DGT[J]. Science of the Total Environment, 2018, 628/629:241-248.
- [3] 陈艺敏, 陈建福. 荔枝壳对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附性能研究[J]. 井冈山大学学报: 自然科学版, 2015, 36(3):49-53.
- [4] 陈勇, 王清森, 张浩凡. 铬污染土壤处理中的铬含量及形态变化[J]. 化工环保, 2017, 36(3):335-339.
- [5] 张志军, 刘东飞, 覃静, 等. 化学沉淀—微滤法处理含铬电镀废水实验研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(12):70-72.
- [6] Alvarado L, Torres J R, Chen A. Integration of ion exchange and electro-deionization as a new approach for the continuous treatment of hexavalent chromium waste water[J]. Sep. Purif. Technol, 2013, 105(10):55-62.
- [7] 刘国昌, 冯世业, 李浩, 等. 离子交换耦合膜分离技术回用电镀废水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 技术研究[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(4):240-243.
- [8] 谢好, 宋卫军. 薏米壳生物炭的制备及其对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附性能[J]. 化工环保, 2017, 38(5):525-532.
- [9] 万晶晶, 郭楚玲, 涂志红, 等. 黄铁矿对水中六价铬的吸附去除[J]. 化工环保, 2016, 36(5):506-510.
- [10] Pajput N N, Monk J, Hung F R. Ionic liquids confined in a realistic activated carbon model: a molecular simulation study[J]. J Phys. Chem. C, 2014, 118(18):1540-1553.
- [11] Salem A, Akbari S. Removal of lead from solution by combination of natural zeolite-kaolin-bentonite as a new-cost adsorbent[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 174:619-628.
- [12] 刘云, 陈捷, 马毅杰. 酸化凹凸棒石黏土对废水中 Cr^{6+} 的吸附及其应用研究[J]. 非金属矿, 2007, 30(4):60-63.

- [13] 戴荣玲,章钢娅,胡钟胜,等.凹凸棒石黏土对 Cd^{2+} 的吸附作用及影响因素[J].非金属矿,2006,29(5):47-49.
- [14] LEE K,ASHER S A.Photonic crystal chemical sensors: pH and ionic strength[J].Journal of the American Chemical Society,2000,122(39):9534-9537.
- [15] 周巍,刘洪,徐婷婷,等.玛雅蓝研究进展[J].淮阴工学院学报,2014,23(3):1-6.
- [16] 徐世希,欧阳丽娜,丁劲松.凹凸棒石黏土及其应用进展[J].中南药学,2009,7(6):441-445.
- [17] 王一中,董华,余鼎声.尼龙6/凹凸棒土纳米级复合材料的合成[J].合成树脂及塑料,1997(2):16-18.
- [18] 王萍.凹凸棒石/丁苯橡胶纳米复合材料制备及其性能[J].非金属矿,2004,27(6):8-10.
- [19] 王鑫,吴诗敏,万弋,等.多孔结构凹土制备及甲醛吸附性能研究[J].非金属矿,2019,42(1):104-106.
- [20] 严虎,徐晓萍,朱莉.二苯碳酰二肼分光光度法测定固体废物中六价铬的不确定度评定[J].化工管理,2017,36(12):125-128.
- [21] 魏江存,陈勇,谢臻,等.紫外-可见分光光度法测定生大黄和醋大黄的总蒽醌含量[J].井冈山大学学报:自然科学版,2017,11(6):88-92.
- [22] 白娟,张天亚.以水为溶剂的 OTMAB 改性凹土对 Cr^{6+} 吸附性能研究[J].黑河学院学报,2020,11(3):178-181.
- [23] 徐媛媛.凹凸棒石黏土对水溶性染料的脱色作用研究[D].无锡:江南大学,2007.