

多孔质沸石颗粒对 Zn^{2+} 离子的吸附特性研究

马万山¹, 杨莹琴¹, 马彦²

(1. 信阳师范学院化学化工学院, 河南 信阳 464000;

2. 后勤工程学院油品应用系, 重庆 400016)

摘要:将天然沸石粉与易燃微粉按一定比例混合, 挤压造粒, 灼烧成多孔质高强度沸石颗粒吸附剂(DKFS)。然后将其用于对 Zn^{2+} 离子的吸附, 试验了溶液 pH 值和 Zn^{2+} 离子的初始浓度对吸附反应的影响。吸附过程符合 Freundlich 吸附等温方程。

关键词:多孔质沸石颗粒; 吸附; Zn^{2+}

中图分类号:TD926.5 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2003)06-0014-04

随着我国化学工业的快速发展, 每年都产生数亿吨的工业废水, 有些废水含有大量的重金属离子, 若直接排入各种水系, 将严重污染我们赖以生存的环境。目前, 开发简便的运行费用低的处理工业废水的新方法和新材料是环境保护领域里重点研究的课题之一。某些非金属矿物具有吸附性和离子交换性,

价廉易得, 将其用于工业废水的处理是当前研究的热点。根据天然沸石的物理、化学性质, 有人已经将其制成各种复合吸附剂或离子交换剂用来处理重金属离子废水。然而, 由于天然沸石的形成条件较为复杂, 孔道往往较小, 吸附量较低, 吸附速率较慢, 这使得天然沸石在处理重金属离子废水方面的应用受

[2] 吴宏海. 高岭土矿物表面改性与应用[J]. 桂林工学院学报, 1996(7): 318~321.

[C]. 河南省国土资源开发利用与保护, 2000, 279~283.

[3] 刘新海, 等. 河南沉积型高岭土矿综合利用研究

Surface Modification of Kaolin and Its Technical Evaluation

LIU Xin-hai^{1,2}, LI Yi-bo²

(1. China University of Geosciences, Wuhan, Hubei, China;

2. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou, Henan, China)

Abstract: The technological process for surface modification of Shanxi Datong kaolin was researched in this article. The modified kaolin is evaluated by some means such as surface contact angle measurement, infra-red spectrum method. The results obtained indicate that the properties of kaolin have been modified effectively. The filling property of the modified kaolin is obviously improved, which has been confirmed by proving tests.

Key words: Kaolin; Surface modification; Rubber; Filling material

收稿日期: 2003-02-20

基金项目: 河南省科技攻关项目(981180103)

作者简介: 马万山(1951—), 男, 副教授, 教研室主任, 主要从事化学化工的教学和研究工作。

到很大的限制。为了改善天然沸石的吸附特性,我们将天然沸石制备成多孔质的沸石颗粒(DKFS)^[1],然后将其用于对 Zn^{2+} 离子的吸附试验,取得了很好的效果,与同种非多孔质的天然沸石相比,具有吸附容量大,吸附速率快等优点。

表 1 天然沸石的化学组成

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	其他
含量/%	73.20	11.40	0.29	2.67	1.05	0.31	2.58	8.15	0.35

后按重量计添加 6%、细度为 200 目的优质煤粉,再加入适量水搅拌均匀,挤压成 $\Phi 3\text{mm}$ 的颗粒,先将其低温烘干,再慢慢将温度升至 $550\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 60min。由于失去结晶水和煤粉的烧蚀成 CO_2 逸出,所遗空间成为微孔,形成表面半陶瓷化的多孔质沸石颗粒,该颗粒表面积为 $1062\text{ m}^2/\text{g}$,抗压强度为 9.13 MPa 。

1.2 实验方法

1.2.1 DKFS 的转型处理

称取 100gDKFS 于 500mL 具塞锥形瓶中,加 1mol/LNaCl 溶液 300mL,搅拌后放置 18h,每隔 2h 在康氏电动振荡器上振荡 1min。然后将 DKFS 水洗至洗液无 Cl^- 离子(用 AgNO_3 溶液检验),于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干(或自然晒干),用塑料袋密封保存备用。

1.2.2 对 Zn^{2+} 离子的吸附试验

称取一定量的 DKFS 于 250mL 具塞锥形瓶内,加入一定浓度的 200mL Zn^{2+} 离子标准溶液,在一定温度下进行吸附,每隔 10min 在康氏电动振荡器上振荡 1min,达到平衡后,取出过滤,根据文献[2]用双硫脲分光光度法测定溶液中残余的 Zn^{2+} 离子浓度,再按下述公式计算吸附量:

吸附量(mg/g)= $(C_0 - C) \times (V/1000)$
式中, C_0 和 C 分别为吸附前后标准溶液 Zn^{2+} 离子的浓度(mg/L), V 为标准溶液的体积(mL)。

1 实验部分

1.1 DKFS 的制备

实验选用河南信阳上天梯优质斜发沸石,原矿样呈灰色,其化学组成如表 1 所示。将优质天然沸石原矿粉碎至 150 目,然

2 结果与讨论

2.1 吸附时间对 Zn^{2+} 吸附量的影响

按实验方法,在 pH 值为 6.5, Zn^{2+} 离子的初始浓度为 250 mg/L 时,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下,用 DKFS 进行吸附,结果见图 1。从图 1 可见,DKFS 对 Zn^{2+} 离子的吸附量随着吸附时间的延长而相应增大,当吸附时间超过 5h 后,若再延长时间,吸附量的增加已不太明显。

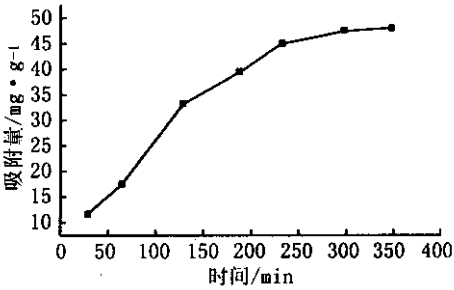


图 1 吸附时间对 Zn^{2+} 吸附量的影响

2.2 初始 pH 值对 Zn^{2+} 吸附量的影响

按实验方法,其他条件同 2.1,初始 pH 值对吸附量的影响见图 2。从图 2 可见,初始 pH 值是影响吸附作用的主要因素,吸附量快速增长的 pH 值范围大致在 2.0 个 pH 值单位,位于 $2.5\sim 4.5$ 之间;大于 5.0 时,在 $5.5\sim 7.5$ 之间,pH 值的影响明显分为两个区间: $\text{pH}<5.0$ 和 $\text{pH}>5.5$ 。在 $\text{pH}<2.5$ 的酸性溶液中,DKFS 对 Zn^{2+} 离子的吸附效率不高,因为在高酸度的溶液中,DKFS 表面主

要是吸附了 H^+ 离子,占据了 Zn^{2+} 离子的吸附点位,大大降低了 DKFS 与 Zn^{2+} 离子的结合能力,因此,起始 pH 值太低,不利于 Zn^{2+} 离子的吸附。当 $pH > 5.5$ ($5.5 \sim 7.5$) 的弱酸性到弱碱性溶液中,DKFS 对 Zn^{2+} 离子的吸附效率又有所增加,其原因是随着 pH 值的增加,水溶液中 H^+ 离子浓度降低,DKFS 对 Zn^{2+} 离子的选择吸附能力增强。另外,在弱酸性特别是弱碱性介质中易发生水解而形成 $Zn(OH)^+$,水解产物的交换亲和力比 Zn^{2+} 离子更大,从而导致了 Zn^{2+} 离子的去除率增大^[3]。若再增高 pH (如大于 7.9), Zn^{2+} 离子还可能部分生成 $Zn(OH)_2$ 沉淀,在本实验所控制的 pH 值条件下,主要是 DKFS 颗粒的吸附作用所致。

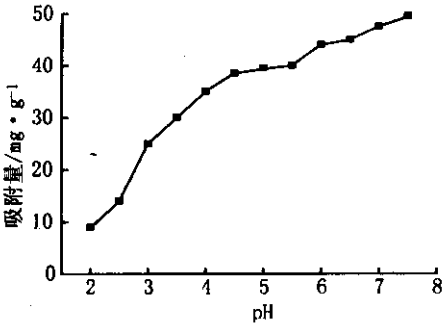


图 2 初始 pH 值对 Zn^{2+} 吸附量的影响

2.3 吸附等温方程

按实验方法,控制初始 pH 值为 6.5,吸附温度为 25℃,吸附时间为 5h,起始 Zn^{2+} 离子浓度 C_0 从 50mg/L 增至 300mg/L,平衡吸附量 m 增加了 7.0 倍,当 $C_0 \leq 250$ mg/L 时, m 与 C_0 成线性关系,可见 DKFS 对 Zn^{2+} 离子的吸附符合 Freundlich 吸附方程^[3]:

$$m = kC_0^{1/n}$$

式中: k, n 为吸附常数,由实验结果求出。25℃时,DKFS 对 Zn^{2+} 离子的吸附常数相应为 $k = 1.95 \times 10^{-1}, n = 1.10$ 。

2.4 DKFS 的再生利用

将吸附过 Zn^{2+} 离子的 DKFS 先用水洗

涤 2 次,分别用 NaCl 和 HCl 溶液浸泡 18h,每隔 2h 搅拌一次,然后捞出,用水洗至无氯离子(用 $AgNO_3$ 溶液检验),烘干,称取一定量按实验方法再做对 Zn^{2+} 离子的吸附实验,结果见表 2。

表 2 DKFS 的再生及对 Zn^{2+} 的吸附性能

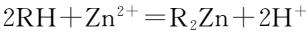
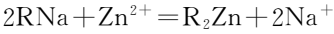
再生剂	HCl		NaCl	
浓度 / (mol · L ⁻¹)	0.5	1.0	0.5	1.0
吸附量 / (mg · L ⁻¹)	43.1	44.7	44.0	45.9

注:被吸附溶液的 Zn^{2+} 离子浓度为 250mg/L, pH 为 6.5,温度为 25℃。

考虑到再生剂的废液对环境的影响,我们认为选用 1.0mol/L NaCl 作为再生剂更合适。

2.5 DKFS 吸附 Zn^{2+} 离子的机理分析

DKFS 吸附 Zn^{2+} 离子的机理兼具吸附与离子交换,以离子交换为主。DKFS 的晶体结构与所有架状铝硅酸盐一样,都是由 $[SiO_4]$ 和 $[AlO_4]$ 四面体以角顶相互连接成架状^[4],其过剩电荷由 $K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ 等阳离子补偿,用 NaCl 或 HCl 溶液转型处理后,阳离子被 Na^+ 或 H^+ 取代,在溶液中, Na^+ 或 H^+ 可与 Zn^{2+} 离子交换,其交换反应可由下式表示:



式中,R 代表 SiO^- 基团。

2.6 DKFS 与普通天然沸石粉对 Zn^{2+} 离子吸附效率的比较

分别称取 5 份 DKFS 和 5 份普通天然沸石粉(100 目),在同样条件下,分别对 Zn^{2+} 离子做吸附试验,将它们的平均吸附效率进行比较,结果表明 DKFS 是普通天然沸石粉的 2.9 倍。

3 结 论

DKFS 具有较大的孔道,表面积大,强度较高,是 Zn^{2+} 离子的有效吸附剂。DKFS 对

煅烧高岭土活性的析因实验分析

刘琨, 彭同江, 孙红娟

(西南科技大学矿物材料及应用研究所, 四川 绵阳 621002)

摘要:利用析因实验方法,对低温煅烧的高岭土因受热的差异而对其活性所造成的影响进行了试验研究。结果表明,当煅烧温度在 700~800℃内变化时,不同的煅烧温度、煅烧时间和高岭土原土粒度对煅烧高岭土的活性都有影响,但程度不同,影响最大的是煅烧时间,其次是原土粒度和煅烧温度。

关键词:煅烧高岭土; 活性; 析因实验

中图分类号:TF046 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2003)06-0017-04

1 引言

高岭土的低温煅烧温度为 600 ~

1000℃^[1]。在此温度下煅烧的高岭土,其结构中羟基全部脱出,而新的稳定相(莫来石、石英等)又尚未形成,其中的 Si 和 Al 的溶出

Zn²⁺离子的吸附主要是离子交换和表面络合吸附共同作用的结果。在吸附 Zn²⁺离子时,DKFS 比普通天然沸石粉的吸附效率高。工业应用时,可采用吸附柱的形式进行动态吸附,以便 DKFS 的再生利用。

参考文献:

[1]马万山,严泽群.多孔质沸石颗粒对 Ni²⁺的吸附性能及再生研究[J].非金属矿,2001,24(4):45.

[2][波]Z·钹钦科.元素的分光光度测定[M].北京:地质出版社,1983,507.

[3]陈静生.环境地球化学[M].北京:海洋出版社,1990,218.

[4]姚名斌,朱志昂.物理化学教程(下册)[M].长沙:湖南教育出版社,1986.

[5]中科院大连化学物理研究所分子筛组编著.沸石分子筛[M].北京:科学出版社,1978,13.

Research on the Adsorption Property of Porous Granular Zeolite for Zn²⁺

MA Wan-shan¹, YANG Ying-qin¹, MA Yan²

(1. Xinyang Teachers College, Xinyang, Henan, China;

2. Logistical Engineering College of PLA, Chongqing, China)

Abstract: According to proper ratio, the natural zeolite powder was mixed with a combustible powder. The mixture produced can be transformed into high-strength porous zeolite particles by way of extrusion, moulding and burning processes. This material obtained can be used as a novel adsorbent for zinc ions. The effect of pH value and initial concentration of zinc ions on adsorption reaction was investigated.

Key words: Porous zeolite particle; Adsorbent; Zinc ion