

改性累托石对水溶液中 Zn(II) 吸附作用的研究

李俊, 黄韵, 马晓燕

(西北工业大学化学工程系, 陕西 西安 710072)

摘要: 采用天然累托石粘土, 经十二烷基二甲基苄基氯化胺(1227)有机改性后对水溶液中 Zn(II)进行了吸附研究。考察了 pH 值、吸附剂用量、吸附平衡时间等因素对 Zn(II)吸附效果的影响。结果表明, 吸附最佳条件是: pH 为 8, 吸附剂用量 8g/L, 吸附平衡时间 40min。从吸附等量线和吸附等温线得知, 该吸附满足 Freundlich 吸附机理, 在常温下可自发进行, 温度升高对吸附不利。

关键词: 改性累托石; 粘土; Zn(II); 吸附作用

中图分类号: TQ424.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2003)06-0020-04

累托石属层状构造铝硅酸盐粘土矿物, 其晶体结构由钠云母与蒙皂石结构层构成规则混层。结构单元层高 2.47nm, 包含了 4 个硅(铝)—氧四面体晶片, 2 个铝(镁)—氧八面体晶片和 2 个分别对应于钠云母与蒙皂石结构的层间域。其中, 蒙皂石层间域中存在着可交换的水合阳离子(如 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+})和层间水。结构特点决定了其在垂直层面方向上有可膨胀性, 并有较大的内外表面积, 因而具有较强的吸附性能^[1]。累托石经有机改性后层间距变大, 内外表面积增加, 吸附效果更

佳。目前, 改性粘土吸附水溶液中重金属离子研究最多的是膨润土, 而累托石的相关报道相对较少。针对这种情况, 本文研究了经十二烷基二甲基苄基氯化胺(1227)有机改性的累托石对水中 Zn(II)的吸附作用, 并探讨了吸附机理。

1 实验部分

1.1 原料、药剂及实验仪器

累托石采自湖北钟祥。主要药剂有 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯); 成都金山化工试剂

The Factorial Experiment on Activity of Calcined Kaolinite

LIU Kun, PENG Tong-jiang, SUN Hong-juan

(Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan, China)

Abstract: By the way of factorial experiment, authors studied the activity of kaolinite calcined under the condition of low temperature. Experimental results obtained shown that the calcining temperature, calcining time and granularity of kaolinite have different effect on the activity of calcined kaolinite when the calcining temperature was changed in the range of 700°C to 800°C. The most important influencing factor is calcining time, and secondly is granularity of kaolinite.

Key words: Calcined kaolinite; Activity; Factorial experiment

收稿日期: 2003-04-17; 改回日期: 2003-05-06

基金项目: 2003 西北工业大学本科毕业设计重点扶持项目

作者简介: 李俊(1981—), 男, 西北工业大学化学工程系环境科学专业在读本科生。

厂;十二烷基二甲基苄基氯化胺(1227):西安化玻站化学厂;六次甲基四胺:西安化学试剂厂;Na₂EDTA(分析纯):天津市河东区红岩试剂厂。

主要实验仪器为 THZ-82 型恒温振荡器;WFX-Ⅱ型原子吸收分光光度计(中科院地化所赤天光学仪器厂);pHS-3C 型酸度计(上海第二分析仪器厂)。

1.2 实验

1.2.1 有机改性累托石的制备

称取一定量的累托石加水搅拌制浆,并加入 1227,恒温 80~90℃,活化 2h 后,过滤、漂洗、干燥、碾磨得改性累托石。

1.2.2 改性累托石对水溶液中 Zn(II) 的吸附试验

称取一定量有机改性累托石加入预先配制的一定浓度的 Zn(II) 水溶液中,调节 pH 值,在 THZ-82 恒温振荡器中吸附一定时间后,离心,取上层清液,用 EDTA 容量法和原子吸收法测定其中 Zn(II) 含量,计算累托

石的吸附量和对 Zn(II) 的去除率。

2 结果与讨论

2.1 影响改性累托石对水溶液中 Zn(II) 吸附效果的因素

2.1.1 吸附平衡时间的确定

在 $t = 25.3\text{℃}$ 、 $\text{pH} = 4, 6, 8$ 条件下,Zn(II) 的初始浓度为 100mg/L ,控制吸附剂投加量为 4g/L ,考察吸附时间对 Zn(II) 去除率的影响,结果见图 1。可以看出,pH 值对吸附效率有着显著的影响。pH 值较小的情况下,吸附效果很差,达到平衡时最大去除率仅 10%,而在 pH 值较高的情况下,去除率接近 99%。另外,pH 值对吸附平衡时间没有影响,在吸附初始阶段,随吸附时间的延长,Zn(II) 的去除率均逐渐增大,且增加较快,40min 后吸附达到平衡,延长吸附时间 Zn(II) 的去除率基本无变化。因此,吸附时间为 40min 为宜。

2.1.2 溶液最佳 pH 值的确定

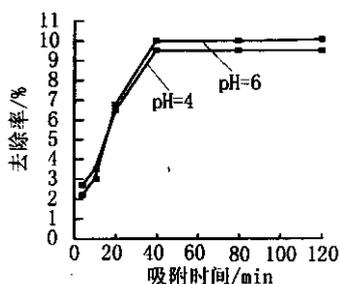
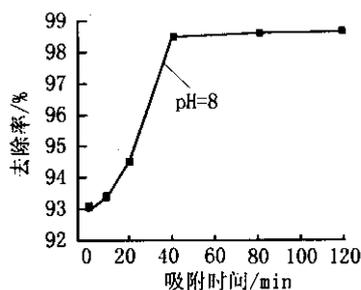


图 1 吸附时间对 Zn(II) 去除率的影响



试验条件为 $t = 25.3\text{℃}$,Zn(II) 的初始浓度为 100mg/L ,吸附剂投加量为 8g/L ,吸附时间为 40min,溶液 pH 值对 Zn(II) 去除率的影响见图 2。

由图 2 可知,当 $\text{pH} < 3$ 时,吸附效果很差,尚不到 10%;当 $3 < \text{pH} < 6.5$,对 Zn(II) 有所吸附,但效果不理想,最大去除率只有 50%左右;当 $6.5 < \text{pH} < 8$,Zn(II) 的去除率迅速增加,最高可达 98.4%;当 $8 < \text{pH} <$

10,去除率基本保持不变;当 $\text{pH} > 10$,Zn(II) 去除率有所下降。造成这种结果的主要原因是:过低 pH 值条件下,溶液中 H^+ 浓度很大,与 Zn(II) 形成了竞争吸附,占据了吸附剂的吸附位,造成对 Zn(II) 不利吸附^[2]; $3 < \text{pH} < 8$ 时,随着 pH 值的增加, H^+ 浓度降低,对 Zn(II) 的竞争吸附逐渐减小,且在 $\text{pH} > 6.5$ 时,有 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀生成,这样在吸附和沉淀的共同作用下,去除率增加较快;过高 pH 条件

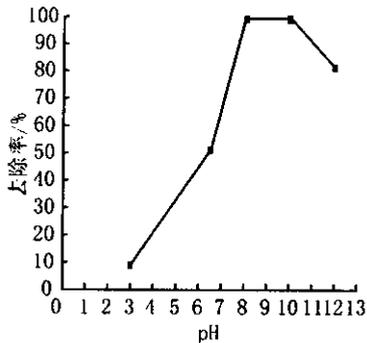


图2 pH 值对 Zn(II)去除率的影响

下, Zn^{2+} 可与 OH^- 形成 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 络离子, 而累托石结构中的蒙皂石层具有层间负电荷, 可将累托石看作是带负电的大分子, 能吸附各种带正电的有机、无机离子, 因而不吸附该络离子, 从而影响了吸附效果。因此, $pH=8$ 是最佳条件。

2.1.3 吸附剂投加量的确定

吸附剂的投加量对吸附效果也有显著影响。在 $t=25.3\text{ }^\circ\text{C}$, $pH=8$, $Zn(II)$ 的初始浓度为 100mg/L , 吸附时间为 40min 的条件下, 考察了吸附剂投加量对 $Zn(II)$ 去除率的影响, 其结果见图 3。

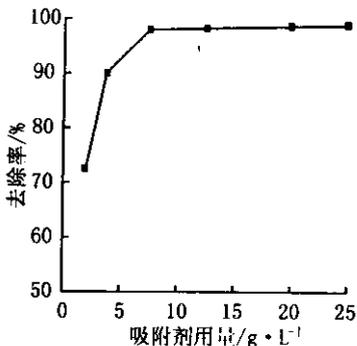


图3 吸附剂用量对 Zn(II)去除率的影响

从图 3 可知, 当吸附剂投加量小于 8g/L 时, 对 $Zn(II)$ 的去除率随投加量的增加而显著增大; 当投加量为 8g/L 时, $Zn(II)$ 的去除率为 98.64% , 溶液中残留的 $Zn(II)$ 为 1.36mg/L , 低于国家规定 (GB8978-1996)

$Zn(II)$ 最高允许排放浓度的一级排放标准 (2mg/L); 投加量大于 8g/L 后, 随着投加量的增大, 去除率几乎无变化。因此, 最佳吸附剂用量为 8g/L 。

2.2 吸附等量线

在 $pH=7$, 累托石投加量为 8g/L , 吸附时间为 40min 的条件下, 改变吸附温度, 测定平衡时溶液中 $Zn(II)$ 的残留浓度。将所得数据取对数, 绘制吸附等量线, 结果见图 4。

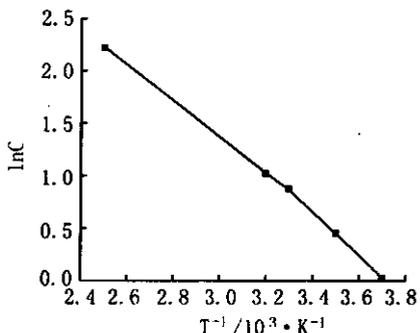


图4 吸附等量线

从图 4 可知, $\ln C$ 与 T^{-1} 呈一定的线形关系, 说明符合温度系数法公式: $\ln C = \Delta H/RT - 2.303\Delta S/R$, 经对所得点进行回归处理, 得方程 $\ln C = -1.80 \times 10^3/T + 6.70$ 。由图中直线的斜率和截距分别可得 $\Delta H = -14.96\text{kJ/mol}$, $\Delta S = -24.19\text{J/mol}$, 由热力学公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 求得常温 ($t=25.3\text{ }^\circ\text{C}$) 下 $\Delta G = -7.74\text{kJ/mol} < 0$, 因此该吸附在常温下能自发进行。同时, $\Delta H < 0$, 说明该吸附为放热反应; $\Delta S < 0$, 即吸附反应熵值变小。再由公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 知, 随温度的升高, ΔG 变大, 不利于吸附。

2.3 吸附等温线

在 $pH=8$, $t=25.3\text{ }^\circ\text{C}$, 吸附剂投加量为 8g/L , 吸附时间为 40min 的条件下, 考察 $Zn(II)$ 的初始浓度为 $125, 100, 75, 50, 25\text{mg/L}$ 时, 各试验点在达到吸附平衡时 $Zn(II)$ 残留浓度和吸附剂对 $Zn(II)$ 的吸附量。将所得数据取对数, 绘制吸附等温线得图 5。

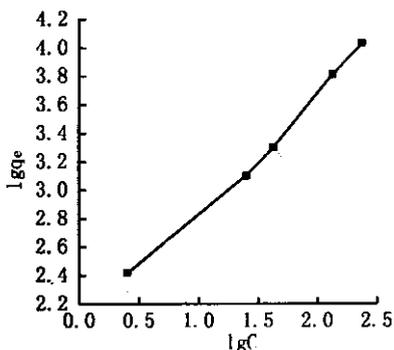


图 5 吸附等温线

由图 5 可看出,该有机改性累托石对 Zn(II) 的平衡吸附量与平衡浓度的对数关系成直线,符合 Freundlich 等温吸附方程,即

$$\lg q_e = 0.79 \lg C + 2.07$$

The Adsorption of Zn(II) by Modified Rectorite from Aqueous Solution

LI Jun, HUANG Yun, MA Xiao-yan

(Northwest Polytechnical University, Xi'an, Shanxi, China)

Abstract: The adsorption of natural rectorite clay modified by dodecyl benyl dimethyl ammonium chloride (1227) for Zn(II) from aqueous solution was investigated. Several influencing factors such as the pH value, the amount of adsorbent and the time of adsorption equilibrium were examined. The experimental results showed that the optimum condition is pH 8, adsorbent dosage 8g/L, equilibrium time 40min. Furthermore, authors also examined the adsorption isostere and the adsorption isotherm by means of adsorption mechanism research. Results show that the adsorption process can be performed under atmospheric temperature and may be described by Freundlich adsorption equation.

Key words: Modified rectorite; Clay; Zn(II); Adsorption

《中国锰业》(季刊)2004 年征订启事

《中国锰业》创刊于 1983 年,系原国家科委批准,以报道锰矿、冶金辅料的地质、采矿、选矿、烧结、冶金和轻工锰制品、电池原材料和相关行业的应用技术、生产技术和科研成果为主,适当介绍国外经验与动态;辟有综合评述、研究论文、生产技术、经验交流、国外动态、企业追踪、简报、信息等栏目。本刊除出版印刷版外,还有电子版和网络版。

《中国锰业》大 16 开,每期订价 5.0 元,全年 4 期共 20.00 元,邮发代号:42—115,全国各地邮局均可订阅,也可与编辑部直接联系补订。本刊辟有广告业务,愿竭诚为您提供服务。

地址:湖南省长沙市麓山路 148 号 邮编:410006 联系人:周柳霞

电话:0731—8854217 Http://www.ChinaMn.com.cn Email:Mn1999@263.net

3 结 论

通过有机改性累托石对水溶液中 Zn(II) 进行吸附的试验研究得知,在最佳吸附条件下,有机改性累托石对 Zn(II) 的去除率可达到 98% 以上,低于国家规定(GB8978—1996)Zn(II) 最高允许排放浓度的一级标准。Zn(II) 吸附等量线表明,该吸附在常温下能自发进行,温度越低,越有利于吸附。从 Zn(II) 吸附等温线可知,该吸附满足 Freundlich 吸附机理。

参考文献:

- [1]江涛,刘源骏主编.累托石[M].武汉:湖北科学技术出版社,1989,53.
- [2]曹明礼,等.改性膨润土对水溶液中 Zn(II) 吸附作用的研究[J].非金属矿,2001,24(6):46.