

斜发沸石负载类水滑石的制备及其对水中重金属离子去除的研究

Preparation of Clinoptilolite-supported Hydrotalcite and Its Removal of Heavy Metal Ions from Water

刘莹

Ying Liu

国能吉林龙华热电股份有限公司吉林热电厂 中国·吉林 吉林 132021

Guoneng Jilin Longhua Thermal Power Co., Ltd. Jilin Thermal Power Plant, Jilin, Jilin, 132021, China

摘要: 天然沸石具有很好的吸附性、离子选择性、催化性、耐酸性、耐辐射性、生物活性、热稳定性等特性,但对阴离子的吸附能力较低,为了对废水中各种污染物处理得较全面,可以将类水滑石负载于其上,制得新型材料,提高处理废水的能力。制得的新型材料可以吸附废水中的重金属离子、阴离子、有机物等对天然水体有害的污染物,提高工业废水的出水水质,使其达到国家规定的排放标准。

Abstract: Natural zeolite having a good adsorption, ion selectivity, catalytic, acid resistance, radiation resistance, biological activity, thermal stability and other characteristics, but natural clinoptilolite anion adsorption capacity is low, in order to handle various pollutants in wastewater more comprehensive, layered double hydroxides can be supported thereon to prepare new materials, improved wastewater treatment capacity. The new material can adsorb heavy metal ions, anions, organics and other pollutants harmful to natural water bodies, improve the effluent quality of industrial wastewater, and make it meet the national discharge standards.

关键词: 沸石; 类水滑石; 吸附; 重金属离子

Keywords: zeolite; hydrotalcite; adsorption; heavy metal ions

DOI: 10.12346/eped.v1i1.6894

1 研究背景及材料简介

近些年来,由于受到人类活动及各种自然过程的影响,很多地区重金属离子的浓度明显高于背景值,对人类健康及生态系统造成严重危害。

天然斜发沸石,具有经济高效、无毒无害的优点,是一种非常优良的水处理材料。斜发沸石,属硅酸盐矿物,其基本结构是 SiO_4 四面体,每个四面体的所有4个角顶都与毗邻的四面体共顶^[1]。四面体有一部分 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代,产生多余的负电荷,因此需要阳离子来中和电性。硅氧四面体沿三维空间作架状连接,形成空间网络,其空间网络结构中具有较大的空腔与孔道^[2],可吸附并贮存大量离子、分子。沸石具有很好的吸附性、离子选择性、催化性、耐酸性、耐辐射性、生物活性、热稳定性等特性。可以很好地吸附去除水中重金

属离子污染物、有机污染物等阳离子污染物,是一种天然廉价的环境矿物材料^[3-5]。

水滑石类化合物(LDHs),是典型的正八面体结构,层间的阴离子平衡了部分二价金属阳离子被三价金属阳离子取代而产生的过剩正电荷。LDHs结构如图1所示,其基本结构是金属-(氢)氧八面体,八面体的中心为金属阳离子,六个顶角为氢氧根粒子,单元晶层面由相邻八面体共用的棱边相互联结形成二维延伸的配位八面体结构层组成,单元晶层之间则通过氢键缔合,层间的缝隙中存在着结晶水和阴离子。层间存在的一些结晶水可以在不破坏层状结构的前提下被除去。由于有多种的二价金属离子和三价金属离子的配对组成和不同的摩尔比,所以层状双金属氢氧化物种类繁多,功能不同。正是由于其多样的性能和特殊的结构,使其在废水处理、离子交换和吸附、光化

【作者简介】刘莹(1988-),女,硕士,中级职称,从事环境化学研究。

学、催化剂载体、电化学和磁学、医药载体等领域发挥着巨大的作用并具有广泛的应用前景。

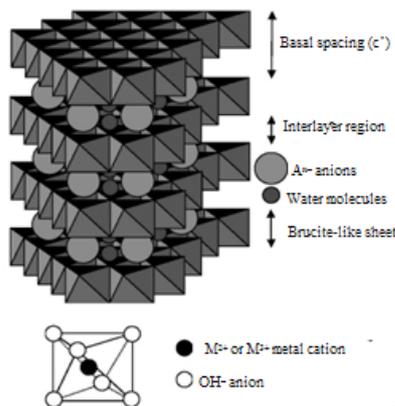


图 1 LDHs 结构

天然斜发沸石对阴离子的吸附能力较低，为了对废水中各种污染物处理得较全面，可以将类水滑石负载于其上，制得新型材料，提高处理废水的能力。

本研究将对阴离子有较好去除效果的类水滑石负载在改性后的斜发沸石上，来增大固液接触面的面积，减少吸附剂之间的堆叠现象，提高单位质量的类水滑石的吸附效率，从而降低成本，促进其在水处理中的应用，同时拓宽斜发沸石在水处理中的应用。研究具有一定的理论意义和实际应用价值。

2 斜发沸石负载类水滑石的制备

2.1 斜发沸石的制备

本实验采用的是共沉淀法制备水滑石，此法是以可溶性金属离子盐与碱溶液反应生成沉淀物，经过滤、洗涤、干燥后制得水滑石。金属离子盐主要采用含 M^{2+} 、 M^{3+} 的硫酸盐、硝酸盐、氯化物等可溶性盐；碱溶液可采用 NaOH、氨水碳酸盐、尿素等。反应过程必须在过饱和状态下进行。共沉淀法是合成水滑石类化合物最常用的方法。此外，还有焙烧还原法、水热合成法、离子交换法，还可以用粉末合成法、电化学法和水解合成法等方法制备水滑石。

①本实验水滑石共制备两种，一是 Mg-Al 水滑石，二是 Zn-Al 水滑石，下面分别介绍一下各种水滑石的配比以及制备所需药品的用量。

第一，Mg-Al 水滑石。

首先 $Mg : Al = 2 : 1$ ， $Al : Fe = 1 : 1$ 一共配制的是 250 mL。

其中所需要的硝酸盐 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = 25.641 \text{ g}$ ， $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = 37.513 \text{ g}$ 。其中所需的碱用量是 $Na_2CO_3 = 10.599 \text{ g}$ ， $NaOH = 4.0 \text{ g}$ 。

第二，Zn-Al 水滑石。

首先 $n(Zn) : n(Al) = 4 : 1$ ，一共配制的是 250 mL。

其中所需要的硝酸盐量是 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = 59.4 \text{ g}$ ，

$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = 18.75 \text{ g}$ 。其中所需的碱用量是 $Na_2CO_3 = 2.65 \text{ g}$ ， $NaOH = 20 \text{ g}$ 。

②实验部分。

实验主要仪器：

1000 mL 大烧杯、500 mL 小烧杯、漏斗、移液管、量筒、锥形瓶、滴定管、容量瓶、试剂瓶、真空烘箱、马弗炉、离心机、电子天平、恒温振荡器、恒温搅拌仪、胶头滴管、洗耳球。

实验主要试剂：

$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 分析纯、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 分析纯、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 分析纯、NaOH、 Na_2CO_3 、 $AgNO_3$ 、NaCl、10% 铬酸甲指示剂。

2.2 类水滑石的制备

2.2.1 Mg-Al 水滑石制备

以常规强碱为沉淀剂共沉淀法合成镁铝水滑石，称取 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = 25.641 \text{ g}$ ， $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = 37.513 \text{ g}$ 。其中所需的碱用量是 $Na_2CO_3 = 10.599 \text{ g}$ ， $NaOH = 4.0 \text{ g}$ 。

将上述盐液、碱液同时逐滴等速滴加到含有一定量的去离子水的 1000 mL 烧杯中，滴至 pH 分别为 10、11、12。在 (55 °C、65 °C、75 °C) 下剧烈搅拌 (3 h、6 h、9 h)，之后在 60 °C 条件下放入到真空烘箱中烘干晶化 24 h，之后取出抽滤，用去离子水反复洗涤至中性，滤饼置于真空烘箱中在 100 °C 下烘干，取出后的样品为水滑石。在将得到的样品在马弗炉中以 550 °C 下焙烧 3 h，得水滑石焙烧产物，将所得样品置于干燥器中备用。

2.2.2 Zn-Al 水滑石制备

以常规强碱为沉淀剂共沉淀法合成锌铝水滑石，称取 59.4 g 的六水合硝酸锌和 18.75 g 九水合硝酸铝 [$n(Zn) : n(Al) = 4 : 1$] 配制成 250 mL 硝酸盐水溶液，另取 20 g 的 NaOH 和 2.65 g Na_2CO_3 配制成 250 mL 碱溶液，一共配制 9 组这样的混合盐溶液和碱溶液。将上述盐液、碱液同时逐滴等速滴加到含有一定量的去离子水的 1000 mL 烧杯中，滴至 pH 分别为 10、11、12。在 (55 °C、65 °C、75 °C) 下剧烈搅拌 (3 h、6 h、9 h)，之后在 60 °C 条件下放入到真空烘箱中烘干干燥晶化 24 h，之后取出抽滤，用去离子水反复洗涤至中性，滤饼置于真空烘箱中在 100 °C 下烘干，取出后的样品为水滑石。在将得到的样品在马弗炉中以 550 °C 下焙烧 3 h，得水滑石焙烧产物，将所得样品置于干燥器中备用。

2.3 斜发沸石负载类水滑石的制备

本实验采用两种方案对沸石进行负载改性：负载 Mg-Al 水滑石，负载 Zn-Al 水滑石。

2.3.1 负载 Mg-Al 水滑石

称取 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = 25.641 \text{ g}$ ， $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = 37.513 \text{ g}$ 配制成 450 mL 硝酸盐水溶液，再量取 $Na_2CO_3 = 10.599 \text{ g}$ ， $NaOH = 4.0 \text{ g}$ 配制成 250 mL 碱溶液。将 20 g 钠改性沸石加入装水 100 mL 的 1000 mL 烧杯中，同时往烧杯中

用滴管缓慢滴加混合硝酸盐水溶液和混合碱溶液 (pH 保持 9~9.5), 在水浴锅中保持 65 °C 搅拌 30 min, 取出, 将材料在室温下陈化 24h, 并用滤纸进行过滤, 用去离子水洗至中性, 在 100 °C 烘箱中烘干, 制得灼烧前的新材料。再将新材料在 550 °C 条件下灼烧 3h, 制得灼烧后的新材料, 将所得样品置于干燥器中备用。

2.3.2 负载 Zn-Al 水滑石

称取 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O=59.4$ g, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O=25$ g 配制成 450 mL 硝酸盐水溶液, 再量取 $Na_2CO_3=3.533$ g, $NaOH=21.3$ g 配制成 250 mL 碱溶液。将 20 g 钠改性沸石加入装水 100 mL 的 1000 mL 烧杯中, 同时往烧杯中用滴管缓慢滴加混合硝酸盐水溶液和混合碱溶液 (pH 保持 9~10), 在水浴锅中保持 60 °C 搅拌 20 min, 取出, 将材料在室温下陈化 18 h, 并用滤纸进行过滤, 用去离子水洗至中性, 在 60 °C 烘箱中烘干, 制得灼烧前的新材料。再将新材料在 550 °C 条件下灼烧 3 h, 制得灼烧后的新材料, 将所得样品置于干燥器中备用。

3 新材料对水中重金属离子去除效果的研究

3.1 新材料投加量对实验的影响

分别投加 1 g、2 g、3 g、4 g、5 g、6 g、7 g、8 g 斜发沸石负载类水滑石处理浓度为 40 mg/L 的待测液 100 mL, 测得原水的 pH 为 5, 处理结果如表 1 和图 2 所示。

表 1 新材料投加量对铬去除效果的影响

新材料用量 (g)	原水 pH	原水 Cr^{6+} (mg/L)	出水 pH	出水 A	出水 Cr^{6+} (mg/L)	去除率 (%)
1	5	40	9.3	1.274	1.179	97.05
2	5	40	9.3	1.121	1.045	97.38
3	5	40	9.5	0.994	0.892	97.77
4	5	40	9.1	0.971	0.915	97.71
5	5	40	9.1	0.902	0.855	97.86
6	5	40	9.3	0.902	0.855	97.86
7	5	40	9.5	0.901	0.854	97.87
8	5	40	9.9	0.901	0.854	97.87

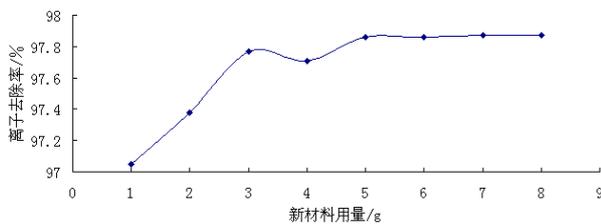


图 2 新材料投加量对铬去除效果的影响

由图 2 可知, 随着新材料用量增加, 六价铬的去除率升高, 当沸石用量超过 5 g 后, 去除率变化不大, 基本保持在

97% 以上, 出水六价铬浓度能够达标排放。为保证有较好的处理效果, 下面的实验选择沸石用量为 5.0 g。

3.2 反应时间对实验的影响

控制新材料投加量为 5.0 g, 改变反应的接触时间, 分别为 5 min、10 min、10 min、15 min、20 min、25 min、30 min、35 min、40 min。测出不同接触时间的实验的结果如表 2 和图 3 所示。

表 2 接触时间对铬去除效果的影响

时间 (min)	原水 pH	原水 Cr^{6+} (mg/L)	出水 pH	出水 A	出水 Cr^{6+} (mg/L)	去除率 (%)
5	5	40	10.5	1.422	1.309	96.73
10	5	40	10.4	1.312	1.211	96.97
15	5	40	10.4	0.984	0.927	97.68
20	5	40	10.5	0.941	0.889	97.78
25	5	40	10.5	0.899	0.852	97.87
30	5	40	10.5	0.897	0.851	97.87
35	5	40	10.5	0.902	0.855	97.86
40	5	40	10.5	0.896	0.851	97.87

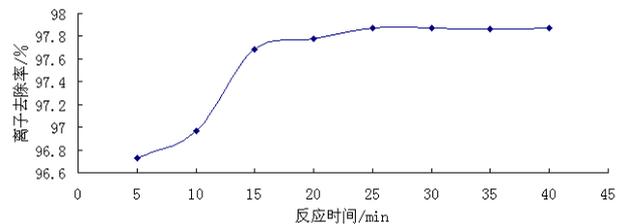


图 3 接触时间对铬去除效果的影响

由图 3 可知, 新材料对六价铬的吸附都较为迅速, 接触时间大于 20 min 时六价铬的去除率均达 97% 以上, 处理后的废水六价铬浓度均达国家污水排放标准, 为保证有较好的去除效果, 下面的实验选择接触时间为 25 min。

3.3 反应温度对实验的影响

控制新材料投加量都为 5.0 g, 沸石与待测液接触时间都为 25 min, 分别改变反应的温度条件为 20 °C、25 °C、30 °C、35 °C、40 °C、45 °C、50 °C。在其他条件相同的情况下测出不同温度时的实验结果, 如表 3 和图 4 所示。

表 3 反应温度对铬去除效果的影响

温度 (°C)	原水 pH	原水 Cr^{6+} (mg/L)	出水 pH	出水 A	出水 Cr^{6+} (mg/L)	去除率 (%)
20	5	40	10.5	0.891	0.845	97.89
25	5	40	10.5	0.889	0.844	97.89
30	5	40	10.4	0.889	0.844	97.89
35	5	40	10.5	0.886	0.841	97.90
40	5	40	10.5	0.895	0.848	97.88
45	5	40	10.5	0.901	0.854	97.87
50	5	40	10.5	0.899	0.852	97.87

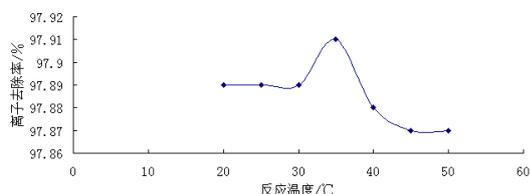


图 4 反应温度对铬去除效果的影响

由图 4 可知, 温度从 20 °C 变到 50 °C 过程中, 废水对铬的去除率在逐渐增加, 但总体变化值较小。去除率都在 97.87% 和 97.91% 之间增加。因此, 在 25 °C, 沸石用量为 5.0 g, pH 值为 5, 接触时间为 25 min 的条件下, 去除率已达到 97% 以上, 因此实验在室温下进行处理便可达到很好的效果。

3.4 原水 pH 对实验的影响

调节原水 pH, 以原水 pH 条件为变量, 其他条件为: 新材料投加量为 5.0 g, 反应接触时间为 25 min, 反应温度为实验室室温。在不同的原水 pH 条件下测得实验结果, 如表 4 和图 5 所示。

表 4 原水 pH 对铬去除效果的影响

原水 pH	原水 Cr ⁶⁺ (mg/L)	出水 pH	出水 A	出水 Cr ⁶⁺ (mg/L)	去除率 (%)
1	5	2.3	0.869	0.826	97.94
2	5	2.6	0.877	0.833	97.92
3	5	3.4	0.883	0.838	97.91
4	5	4.1	0.887	0.842	97.90
5	5	5.2	0.891	0.845	97.89
6	5	6.4	0.882	0.838	97.91
7	5	7.1	0.893	0.847	97.88
8	5	8.3	0.892	0.846	97.89
9	5	9.4	0.974	0.917	97.71
10	5	10.5	1.212	1.126	97.19

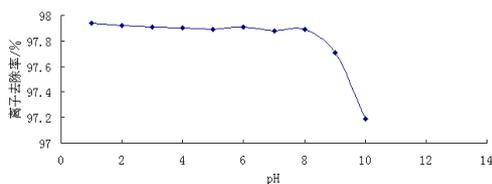


图 5 原水 pH 对铬去除效果的影响

由图 5 可知, 随着原水 pH 值的升高, 铬的去除效率在逐渐下降, 当 pH 大于 8 后, 去除率明显下降。在综合考虑原水 pH 以及实际去除效果后, 应选择 pH 值在 4 和 6 之间, 该区间的操作性和去除效果都比较理想。

4 结论

①沸石以负载类水滑石可以有效地去除废水中的重金属离子。斜发沸石负载类水滑石去除废水中的重金属离子的优化 pH 值为 4~6。

②温度对斜发沸石负载类水滑石去除废水中的重金属离子的影响不大。

③斜发沸石负载类水滑石去除废水中重金属离子的反应时间大于 25 min 为宜。

④斜发沸石负载类水滑石的制备过程中, 一定要保持 pH 为 9~10 的碱性环境之中, 且要控制滴加的速度。

⑤灼烧后的斜发沸石负载类水滑石的吸附量比未灼烧的吸附量增大。

⑥斜发沸石负载类水滑石后对重金属离子的吸附量会降低, 但同时又能吸附废水中的阴离子, 故在去除含重金属离子的废水中有良好的实际应用前景。

参考文献

- [1] 郝丽娟, 刘莹, 吕洪滨. 层状双金属氢氧化物的制备及其在处理阴离子污染物方面的应用[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(8): 6.
- [2] 詹天荣, 侯万国. 层状双金属氢氧化物在绿色材料领域的应用[J]. 化学通报, 2010(7): 606-615.
- [3] 周友飞, 隋铭皓, 盛力. 层状双金属氢氧化物在有机物污染吸附方面的应用[J]. 水处理技术, 2012, 38(11): 1-7.
- [4] 刘欣. 焙烧水滑石对水中无机阴离子的吸附研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [5] 李长龙, 李天舒, 刘丹, 等. 焙烧碳酸型 MgAl 水滑石在含氯废水处理中的应用[J]. 沈阳化工大学学报, 2010, 24(2): 118-121.