

# 羟基铁交联累托石的制备及其吸附性能

王营茹, 袁继开, 戴彦宏, 牟守文, 夏天明

(武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:**采用氯化铁对累托石进行柱撑改性,研究了最佳改性条件和热力学规律.氯化铁与累托石进行阳离子交换,调节 pH,完成羟基化,制备出羟基铁交联累托石.试验得到的最佳条件为:羟基铁交联 pH=7,氯化铁用量 0.5 mmol/g,液固比 25:1,温度 60 ℃,阳离子交换时间 6 h,羟基铁交联时间 3 h.在此条件下制备的羟基铁交联累托石对亚甲基蓝的吸附量为 163.67 mg/g,吸附量较未改性的累托石有了明显的增加.热力学分析表明:改性累托石吸附亚甲基蓝过程的热力学符合 Langmuir 模式.

**关键词:**氯化铁;羟基铁交联累托石;亚甲基蓝;热力学

**中图分类号:**X703

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2012.12.008

## 0 引 言

累托石(REC)<sup>[1]</sup>作为一种天然矿物材料,具有特殊的层状结构<sup>[2-3]</sup>,具有优良的吸附性能和阳离子可交换性能<sup>[4-5]</sup>.可将其用于污水处理,主要是工业废水处理<sup>[6-10]</sup>.对原累托石进行改性处理能充分利用累托石的优良性能,增加吸附容量.目前采用的改性方法主要有:酸化改性、高温焙烧改性、钠化改性、柱撑改性和有机改性<sup>[11-17]</sup>.其中,无机类柱撑剂中研究较多的有 Al 柱、Zr 柱和 Ti 柱.张立娟等<sup>[18]</sup>探索了无机大分子羟基铁离子与累托石进行交联反应制备铁交联累托石的条件并研究了其对废水中铬(Cr<sup>6+</sup>)的吸附性能.该研究探索了羟基铁交联累托石的制备方法及其利用价值,对累托石的改性研究具有重要意义.其方法是先制备羟基交联剂然后制备交联累托石,这种方法制备铁交联累托石耗时较长,且对于影响铁交联剂制备的主要因素 OH/Fe 不易控制.本文则探索了另一种方法——先进行阳离子交换使 Fe<sup>3+</sup>进入累托石中,然后调节 pH 使已经进入累托石的 Fe<sup>3+</sup>完成羟基化,从而使累托石的可膨胀层被撑开而获得更大的层间距.

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

累托石,购自湖北钟祥名流累托石科技股份有限公司.

### 1.2 试验药品和设备

FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 均为分析纯.六联电动搅拌器、酸度计、真空抽滤机、烘箱、恒温振荡器.

### 1.3 试验方法

**1.3.1 铁交联累托石的制备** 准确称取 2 g 原累托石放入 100 mL 烧杯中,再按一定的比例加入氯化铁,然后按照设定好的液固比加入蒸馏水.匀速(300 r/min)搅拌一定时间,用蒸馏水洗涤 2~3 次直至上清液无色.这一过程中液固比始终不变.然后调节累托石溶液的 pH,再慢速(150 r/min)搅拌一定时间.经抽滤、干燥、研磨得到羟基铁交联累托石.

**1.3.2 铁交联累托石吸附亚甲基蓝** 取 100 mg/L 的亚甲基蓝溶液 200 mL 于平底烧瓶中,加入 0.1 g 的铁交联累托石,恒温振荡 1 h 后取适量溶液于离心管中,以 4 000 r/min 的转速离心 3 min 后,取上清液测其吸光度.

## 2 结果与分析

### 2.1 羟基铁交联累托石的制备

#### 2.1.1 羟基铁交联累托石环境最佳 pH 的确定

氯化铁用量 0.25 mmol/g,液固比 25:1,改性温度为室温,阳离子交换 2 h,羟基铁交联 2 h,在此条件下制备羟基铁交联 pH 分别为 4、5、6、7、8 的羟基铁交联累托石.吸附试验结果如图 1 所示.

收稿日期:2012-11-10

基金项目:武汉工程大学第七届校长基金重点项目

作者简介:王营茹(1972-),女,河北唐县人,副教授,硕士.研究方向:水污染控制技术.

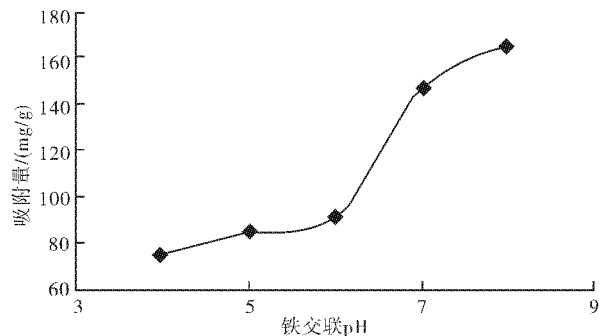


图 1 交联 pH 对累托石吸附量的影响

Fig. 1 The effect of cross-linked pH on the adsorption capacity of rectorite

由图 1 可知,随着羟基铁交联 pH 的上升,吸附量也逐渐上升,而且可以明显的观察到:当羟基铁交联 pH 小于 7 时,吸附量较小,pH 达到 7 时,吸附量明显增大.考虑到碳酸氢钠调节溶液 pH 时所能达到的最大值在 8 左右,故综合考虑选定羟基铁交联累托石最佳 pH 为 7.

**2.1.2 氯化铁最佳用量的确定** 氯化铁用量分别为 0.25、0.35、0.45、0.55、0.65、0.75 mmol/g,液固比 25 : 1,改性温度为室温,阳离子交换 2 h,羟基铁交联 2 h,pH 为 7,在此条件下制备羟基铁交联累托石.吸附试验结果如图 2 所示.

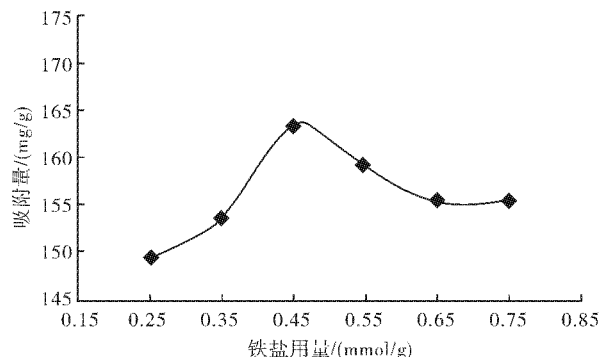


图 2 铁盐用量对累托石吸附量影响

Fig. 2 The effect of dosage of  $\text{FeCl}_3$  on the adsorption capacity of rectorite

由图 2 可知,随着氯化铁用量的增加,累托石吸附量逐渐增大,但到了 0.45 mmol/g 之后,累托石的吸附量缓慢变小.说明氯化铁用量达到 0.45 mmol/g 时铁离子跟累托石中阳离子的交换量达到饱和.铁离子浓度达到某一值时,对阳离子交换有一定的影响.所以综合考虑,铁盐用量在 0.45 mmol/g 与 0.55 mmol/g 之间,故取最佳用量为 0.5 mmol/g.

**2.1.3 最佳改性液固比的确定** 氯化铁用量 0.5 mmol/g,液固比分别为 5 : 1、15 : 1、25 : 1、35 : 1、45 : 1,改性温度室温,阳离子交换 2 h,羟基铁交联 2 h,pH 为 7,在此条件下制备羟基铁交

联累托石.吸附试验结果如图 3 所示.

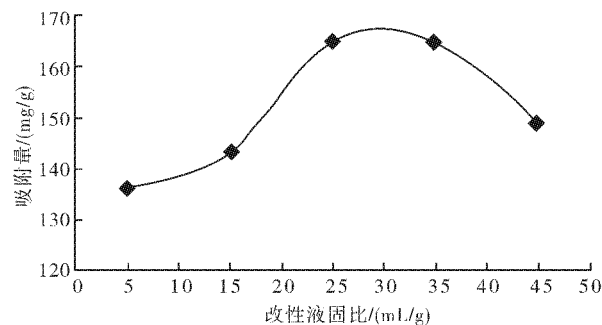


图 3 液固比对累托石吸附量的影响

Fig. 3 The effect of ratio of liquid to solid on the adsorption capacity of rectorite

由图 3 可知,液固比增大,铁交联累托石的吸附量也随着增大,当液固比大于 25 时,改性累托石的吸附量逐渐减小,因为液固比较小时,累托石溶液比较粘稠,反应活性较低,液固比较大时,累托石溶液浓度较小,累托石与氯化铁接触机会变少,阳离子交换量减少,因此选定最佳液固比为 25 : 1.

**2.1.4 最佳改性温度的确定** 氯化铁用量 0.5 mmol/g,液固比 25 : 1,改性温度分别为:30、40、50、60、70 °C,阳离子交换 2 h,羟基铁交联 2 h,pH 为 7,在此条件下制备羟基铁交联累托石.吸附试验结果如图 4 所示.

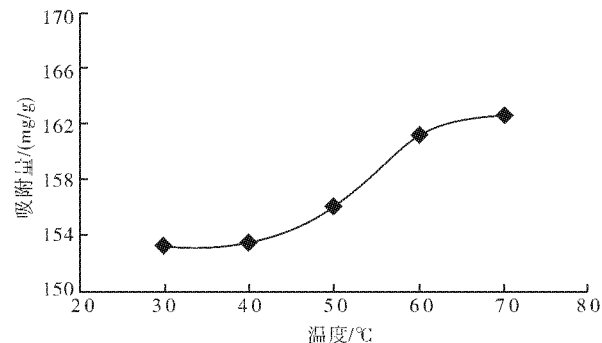


图 4 改性温度对累托石吸附量的影响

Fig. 4 The effect of cross-linked temperature on the adsorption capacity of rectorite

由图可知,随着改性温度升高,改性累托石的吸附量逐渐增加,当改性温度超过 60 °C 后,吸附量的增加量已经比较小,这是因为铁盐与累托石阳离子交换是可逆反应.兼顾经济性,因此选定最佳改性温度为 60 °C.

**2.1.5 最佳改性时间的确定** 氯化铁用量 0.5 mmol/g,液固比 25 : 1,改性温度为 60 °C,阳离子交换时间分别为 2、4、6、8 h,羟基铁交联 2 h,pH 为 7,在此条件下制备羟基铁交联累托石.吸附试验结果如图 5 所示.

由图 5 可知,随着改性时间的增长,改性累托石吸附亚甲基蓝的量缓慢增加,阳离子交换时间

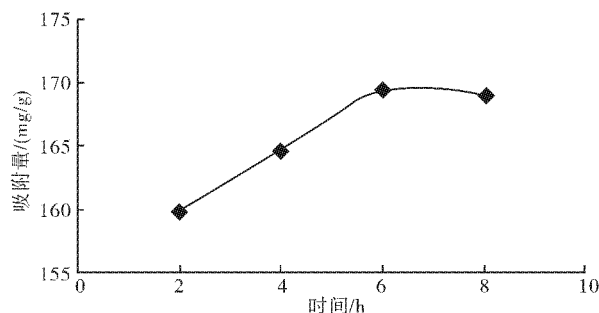


图 5 阳离子交换时间对累托石吸附量的影响

Fig. 5 The effect of cation exchange time on the adsorption capacity of rectorite

达 6 h 后,制得的改性累托石对亚甲基蓝的吸附量趋于恒定.故取阳离子交换时间为 6 h.

将最佳条件下制备的羟基铁交联累托石和未改性累托石,在吸附材料用量 0.1 g,吸附温度 25 ℃,吸附时间 1 h 的条件下,吸附 200 mL 质量浓度为 100 mg/L 的亚甲基蓝溶液的量分别为:163.37 mg/g,85.65 mg/g.可以看出羟基铁交联累托石的吸附性能有了明显的提高.

## 2.2 铁交联累托石吸附亚甲基蓝的热力学分析

2.2.1 吸附等温线 在 35 ℃下,取 200 mL 不同浓度的亚甲基蓝溶液,加入 0.1 g 最佳条件下制备的羟基铁交联累托石,吸附 1 h (达到吸附平衡)后,测得的结果如图 6 所示.

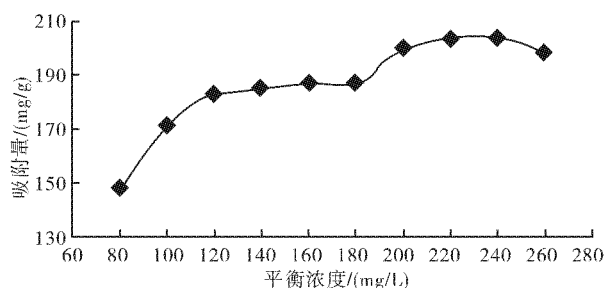


图 6 35 ℃下吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isothermal at 35 ℃

由图 6 中等温线变化趋势可以看出它属典型的“L2”型 Langmuir 曲线,是一种吸附剂表面微孔孔径略大于吸附质分子粒径的单层分子吸附,可运用 Langmuir 方程对吸附过程进行拟合,结果如图 7 所示.

依照 Langmuir 等温式拟合的结果,在 35 ℃下,拟合方程式为: $C/q = 0.0043C + 0.167$ ,相关系数  $R^2 = 0.9915$ .

## 3 结 语

采用氯化铁交联累托石并探究其热力学性能得出以下结论:

a. 最佳改性条件为:氯化铁用量 0.5 mmol/g,

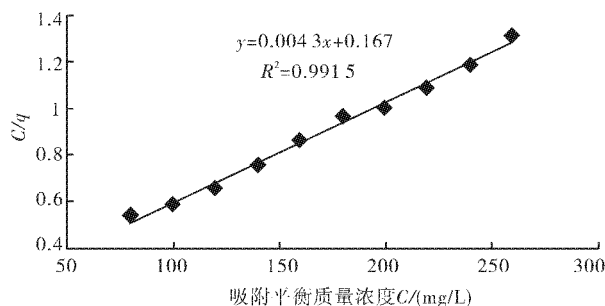


图 7 Langmuir 拟合等温线

Fig. 7 The Langmuir fit isothermal at 35 ℃

液固比 25 : 1,改性温度 60 ℃,阳离子交换时间 6 h,羟基铁交联时间 3 h,pH 为 7.铁交联累托石的吸附性能明显优于未改性累托石,其吸附亚甲基蓝的能力提高了 70%.

b. 热力学分析表明,羟基铁交联累托石对亚甲基蓝的吸附符合 langmuir 模式,属于单分子层吸附.

## 参考文献:

- [1] Brackett R R, Williams J F. Nentonite and Rectorite Two New Minerals of the Kaolinite Groups[J]. Am J Sci, 1891, 42: 11.
- [2] 张荣英, 杨雅秀. 德宝煤系地层中规则混层矿物-累托石的发现[J]. 硅酸盐, 1982, 10(2): 221.
- [3] 张荣英, 吴芳启. 湖北钟祥二叠系泥浆中的累托石[J]. 矿物学报, 1987, 7(2): 113.
- [4] 陈济美. 累托石有关性能与应用初步研究[J]. 地质试验室, 1988, 4(2): 121.
- [5] 陈济美. 累托石的阳离子交换性能及其应用研究[J]. 矿物岩石, 1992, 12(1): 96-101.
- [6] 韩丽, 彭勇, 侯书恩. 累托石的开发利用[J]. 矿产综合利用, 2003, 20(4): 20-22.
- [7] 孙家寿, 张蕾, 陈伟亚, 等. 固定化生物累托石处理分散生活污水的研究(I)-固定化生物累托石制备与表征[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(3): 51-56.
- [8] 孙家寿, 张蕾, 陈伟亚, 等. 固定化生物累托石处理分散生活污水的研究(II)-固定化生物累托石的吸附机理[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(4): 51-53.
- [9] 孙家寿, 张蕾, 陈伟亚, 等. 固定化生物累托石处理分散生活污水的研究(III)-固定化生物累托石污水处理试验[J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31(1): 32-35.
- [10] 孙家寿, 张泽强, 刘羽, 等. 累托石层孔材料处理含铬废水的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 555-558.
- [11] 孙家寿, 张蕾, 陈亚伟, 等. 固定化生物累托石制备与表征[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(3): 51-56.
- [12] 张静, 孙家寿, 陈金毅, 等. 累托石/TiO<sub>2</sub> 复合材料的制备及其光催化性能[J]. 武汉工程大学学报, 2010, 32(9): 58-61.
- [13] 张杰, 胡文祥, 张泽强, 等. 累托石有机改性试验研

- 究[J]. 武汉化工学院学报, 2005, 27(2): 35-37.
- [14] 管俊芳, 于吉顺, 陆琦, 等. 锆基柱撑蒙脱石矿物材料的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2006, 28(7): 33-35.
- [15] 马文梅, 王营茹, 明银安, 等. 锂盐改性累托石处理印染废水[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(2): 19-22.
- [16] Sun Kou M R, Mendioroz S, Guijarro M I. A thermal study of Zr-pillared montmorillonite[J]. *Thermochimica Acta*, 1998, 323: 145-157.
- [17] Wang Wenbo, Wang Aiqin. Characterization and properties of superabsorbent nanocomposites based on natural guar gum and modified rectorite[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 77(4): 891-897.
- [18] 张立娟, 秦海燕, 孙家寿, 等. 羟基铁交联累托石吸附重金属离子  $\text{Cr}^{6+}$  的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2004, 30(6): 330-333.

## Preparation and adsorption performance of hydroxy-ferrum cross-linked rectorite

WANG Ying-ru, YUAN Ji-kai, DAI Yan-hong, MOU Shou-wen, XIA Tian-ming

(School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Hydroxy-ferrum rectorite was prepared by using  $\text{FeCl}_3$  as the cross-linking agent, and the best modifying conditions and absorption principle of thermodynamics for methylene blue trihydrate were studied. Hydroxyl-ferrum cross-linked rectorite was prepared through regulating pH after cation exchanged between  $\text{FeCl}_3$  and rectorite. The best modifying conditions of rectorite were as follow: the cross-linked pH 7,  $\text{FeCl}_3$  0.5 mmol/g, the ratio of liquid to solid 25 : 1, the cross-linked temperature 60 °C, the cation exchange time 6 h, the pillared time 3 h. The hydroxy-ferrum cross-linked rectorite prepared with the best condition has better adsorption capability than original rectorite, the adsorption quantity for methylene blue trihydrate reaches 163.67 mg/g. Thermodynamic analysis shows that isothermal adsorption law of hydroxy-ferrum cross-linked rectorite for methylene blue trihydrate accords with Langmuir model.

**Key words:**  $\text{FeCl}_3$ ; hydroxy-ferrum cross-linked rectorite; methylene blue trihydrate; thermodynamic.

本文编辑: 龚晓宁



(上接第 27 页)

## Precipitating treatment of vanadium contained waste water by using ferrous sulfate

GUAN Hong-liang, CAO Yan-lan, GU Yi-ya, LI Cai-xia, WANG Xin-lin, HE Dong-sheng, YU Xun-min

(College of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** A treatment technique for dealing with the vanadium contained water was developed according to the water's properties. Ferrous sulfate was utilized as reducing agent to reduce high valence vanadium, and its oxidization could react with the reducing product to precipitate vanadium in different valence. Under the alkaline condition, the formed  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  and  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  could be used as flocculant to accelerate the precipitation, thus vanadium in the waste water was removed. The reaction time, stirring speed, pH of waste water and the amount of  $\text{FeSO}_4$  were examined on the removing effect of vanadium, meanwhile the removing mechanism was also discussed. It is found that when the waste water is 50 mL (V: 167.7 mg/L), 19 mL 5 000 mg/L of  $\text{FeSO}_4$  is added to the water and after reaction for 30 min at stirring speed 100 r/m, then NaOH is used to modulate the pH to 9.0 of the water, the removing rate for vanadium is up to 96%.

**Key words:** vanadium contained waste water; ferrous sulfate; precipitation method; redox reaction

本文编辑: 龚晓宁