

文章编号: 1673-9981(2019)04-0295-04

酸改性高岭土对 Cr(VI) 印染废水的吸附性能研究^{*}

郭春芳¹, 张 明²

1. 山东轻工职业学院, 山东 淄博 255300; 2. 山东华伟银凯建材科技股份有限公司, 山东 淄博 256410



摘要:通过电子扫描电镜(SEM)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)表征酸改性高岭土,并分别研究了平衡时间、高岭土用量、pH 值对 Cr(VI)在酸改性高岭土上吸附性能的影响。结果表明,酸改性高岭土对 Cr(VI)具有较强的吸附能力,在 Cr(VI)初始浓度为 9.375×10^{-3} g/L 的情况下,4 h 时达到吸附平衡;高岭土浓度在 0.75 g/L 时,吸附效果好;Cr(VI)在膨润土上的吸附受 pH 值影响较大,pH 值在 6.0~7.0 时去除率达到最大值 95.5%。高岭土对 Cr(VI)的吸附等温线表明,高岭土吸附能力随着温度的升高而增大,其吸附是吸热过程。

关键词:酸改性高岭土;吸附;印染废水

中图分类号:X52

文献标识码:A

我国铬盐生产消费量大,对水体、土壤、动植物及人体健康都造成严重危害,其中六价铬(Cr(VI))毒性最大,六价铬化物具有强氧化作用,水溶性强,对皮肤和粘膜有刺激腐蚀作用,又是一种常见的致敏、致畸致癌物质。铬污染的主要来源在矿山、冶金、电镀、油漆、皮革、染料等行业。目前,处理含铬废水的方法主要有化学还原、生物、电解和吸附等,但这些方法均存在流程长、成本高、操作复杂及易产生二次污染等缺点。近年来,众多研究人员^[1-14]开始关注利用天然矿物处理印染废水中的重金属离子,并取得一定成果,产生了一定的经济效益和社会效益。天然矿物因其成本低、效果好、无二次污染,对印染废水中重金属离子的处理具有广阔的应用前景。

高岭土是我国一种储量极为丰富的天然黏土矿物,其易悬浮于水中,具有良好的可塑性、高粘结性、抗酸溶性等理化性质。高岭土主要由微片状、管状、叠片状等高岭石簇矿物组成,同时还有蒙脱石、伊利石、石英和长石等伴生矿物。高岭石属于三斜晶系的硅酸盐矿物,其片层带负电性,能吸附水中带正电荷

的离子和微粒,是一种非常有效的重金属离子吸附剂。以酸改性高岭土为吸附剂,研究了其对含铬废水的处理效果。

1 实验

1.1 原料与仪器

原料:高岭土(分析纯,迈斯特化工助剂有限公司),重铬酸钾(优级纯),浓硫酸、浓盐酸、浓磷酸、氢氧化钠、二苯碳酰二肼(均为分析纯)。

仪器:1800 紫外可见分光光度计(上海美谱达),TG16-WS 台式高速离心机(湖南湘仪集团仪器厂),pHS-3D 型 pH 计(上海精密科学有限公司),FA2004B 型电子天平(上海精密科学有限公司),FEI Quanta 450 型扫描电子显微镜(美国 FEI 公司),Vector-22 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 PE 公司)。

1.2 制备酸改性高岭土样品

将一定量的高岭土浸渍于预先配制好的 30%

收稿日期:2019-01-09

*基金项目:淄博市重点研发计划项目(2018kj010126);山东轻工职业学院院级课题(2018GC02)。

作者简介:郭春芳(1977-),女,山东齐河人,讲师,硕士,主要从事化工教学与科研,Email: guochunfang77@126.com

通讯作者:张明(1982-),男,汉,山东潍坊人,高工,从事新材料合成及应用研究,Email: zm0715@163.com

的硫酸溶液中,在 60 °C 的水浴加热,搅拌 2 h 后真空抽滤,蒸馏水洗涤,干燥,研磨后装瓶备用.即制得酸改性高岭土样品.

1.3 铬吸附实验

向离心管中依次加入一定量的 Cr(VI) 溶液和不同量的高岭土悬浮液,加入一定量的 pH 储备液调节溶液的 pH 值,盖紧盖子,置于振荡器上振荡吸附后,8000 r/min 下离心 10 min,取上清液,参照 GB/T7467-1987《水质六价铬的测定二苯碳酰二肼分光光度法》测定 Cr(VI) 的浓度.

Cr(VI) 去除率 R 以吸附前、后体系中 Cr(VI) 质量浓度变化来表征,公式如下:

$$R = (1 - C_{eq}/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中 C_0 为吸附前 Cr(VI) 质量浓度, g/L; C_{eq} 为吸附后上清液中 Cr(VI) 质量浓度, g/L.

2 结果与讨论

2.1 酸改性高岭土的表面特征

图 1 为酸改性高岭土的 SEM 及 FTIR 谱图.从图 1(a) 可见,酸改性高岭土表面存在大量微管状和

微片,有疏松的堆积结构,高岭土的这种结构使其具有高比表面积,高吸附性;由图 1(b) 可见:谱图中 3552~3608 cm^{-1} 处为结构配位水和表面吸附水的 H-O 键伸缩振动吸收峰, H-O 吸附于高岭土表面与重金属离子形成配位键以除去; 1621 cm^{-1} 处为结构配位水和表面吸附水的 H-O 键的弯曲振动吸收峰,而 1153, 1097 和 812 cm^{-1} 处为高岭土的特征吸收峰, 660, 601 和 469 cm^{-1} 附近分别为 Al-O-Si 和 Si-O-Si 的弯曲振动吸收峰,这些官能团有利于对重金属离子的吸附.

2.2 吸附时间对去除率的影响

向离心管中分别加入浓度为 0.01 g/L 的 15 mL 的 Cr(VI) 溶液及浓度为 4 g/L 的 1 mL 的高岭土悬浮液, Cr(VI) 的初始浓度为 9.375×10^{-3} g/L, 高岭土浓度为 0.25 g/L, 调节 pH 值至 5.50, 混合均匀后,置于振荡器上分别振荡 1~6 h 后离心,取上层清液,用 1800 型紫外可见分光光度法测定 Cr(VI) 浓度.图 2 为酸改性高岭土对 Cr(VI) 去除率随时间变化曲线.由图 2 可知,在吸附时间为 4 h 时达到最大吸附平衡.因此其余单因素实验均选用 4 h 作为吸附时间.

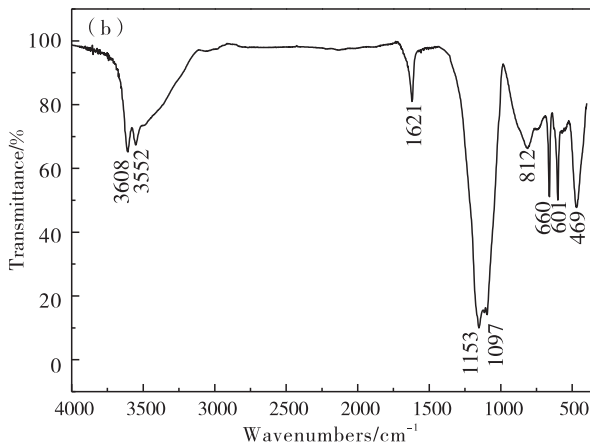
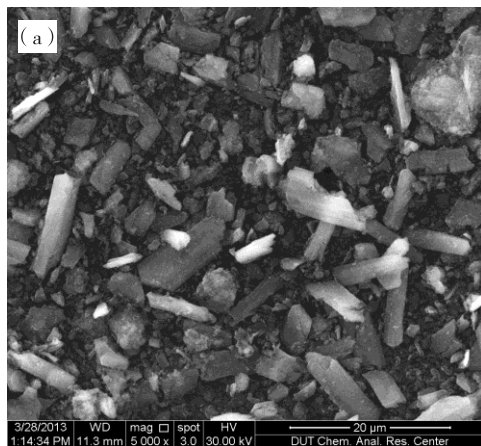


图 1 酸改性高岭土的 SEM 及 FTIR 谱图

(a) SEM 图; (b) FTIR 谱图

Fig. 1 SEM and FTIR images of acid-modified kaolin sample

(a) SEM images ; (b) FTIR images

2.3 高岭土浓度对去除率的影响

向离心管中加入 0.01 g/L 的 Cr(VI) 溶液 15 mL 后,分别再加入 2, 4, 8, 12, 16 和 18 g/L 的高岭土悬浮液 1 mL, Pb(II) 的初始浓度仍为 $9.375 \times$

10^{-3} g/L, 高岭土浓度分别为 0.125, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 和 1.125 g/L, 调节 pH 值至 5.50, 混合均匀后,振荡 4 h 后离心,取上清液,用 1800 型紫外可见分光光度法测定 Cr(VI) 浓度.图 3 为不同高岭土

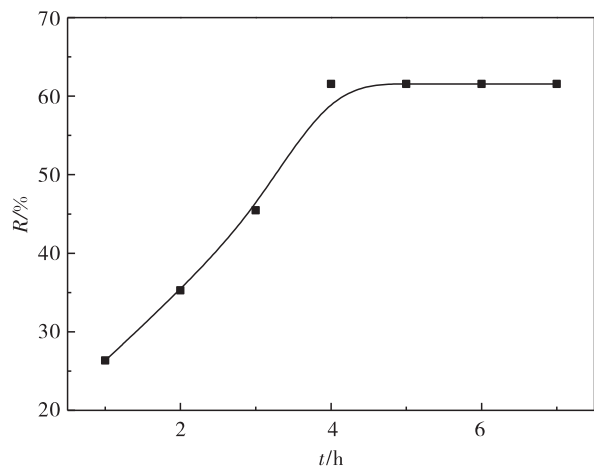


图 2 酸改性高岭土对 Cr(VI) 去除率随时间变化曲线

Fig. 2 Curve of acid-modified kaolin on the adsorption of Cr(VI) with different time

浓度对 Cr(VI) 去除率的变化曲线. 从图 3 可见, 高岭土对 Cr(VI) 的去除率随其浓度的增加而增加. 当高岭土浓度 ρ 小于 0.75 g/L 时, 去除率随其浓度的增大而快速增加; 当 ρ 大于 0.75 g/L 时, 去除率稍有增减但变化不大. 因此, 其余单因素实验选用 0.75 g/L 作为高岭土浓度.

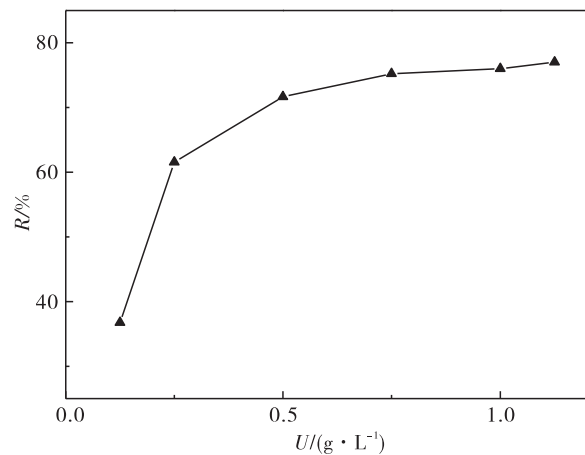


图 3 不同高岭土浓度对 Cr(VI) 去除率的变化曲线

Fig. 3 Variation of Cr(VI) removal rate with different acid-modified Kaolin concentration

2.4 pH 值对去除率的影响

向离心管中均加入 15 mL 的 0.01 g/L 的 Cr(VI) 离子溶液和 12 g/L 的高岭土悬浮液 1 mL, 调节 pH 值在 2.00~9.00 之间, 混合均匀后, 振荡 4 h, 离心, 取上清液, 测定 Cr(VI) 浓度. 图 4 为 pH 值

对 Cr(VI) 在高岭土上去除率的变化曲线. 从图 4 可见: 当 pH 值在 2~5.5 时, Cr(VI) 的去除率随 pH 的升高而增加; 当 pH 值在 6.0~7.0 时, 去除率随 pH 的升高而维持在最大值 95.5% 左右; 当 pH > 7.0 时, Cr(VI) 的去除率随 pH 的升高而快速减少, 高岭土的吸附效果明显降低.

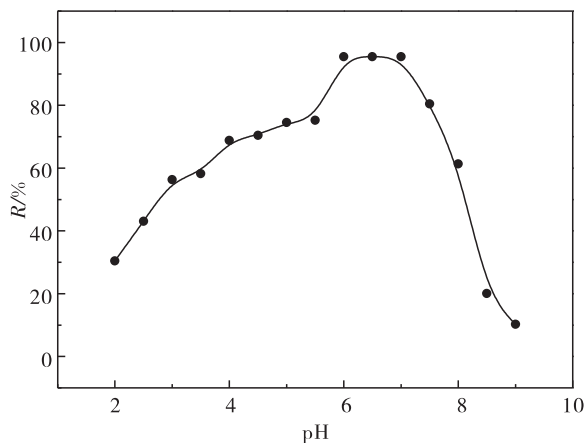


图 4 pH 值对 Cr(VI) 在高岭土上去除率的变化曲线

Fig. 4 Variation of pH value on the removal rate of Cr(VI) on kaolin

2.5 Cr(VI) 在酸改性高岭土上的吸附等温线

图 5 Cr(VI) 在高岭土上的吸附等温线. 从图 5 可见, 相同条件下, 高岭土对 Cr(VI) 的吸附量随着温度的升高而增大. 实验结果说明, 温度升高时高岭土对 Cr(VI) 的吸附能力更强, 而温度低时吸附能力则会减弱. 这表明, 酸改性高岭土对 Cr(VI) 的吸附是吸热过程.

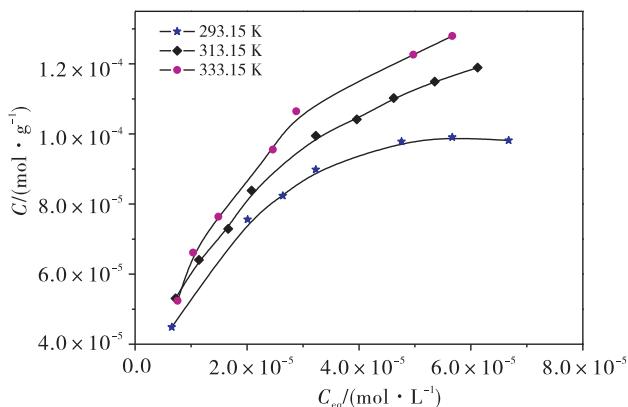


图 5 Cr(VI) 在高岭土上的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms of Cr(VI) on acid-modified kaolin at different temperatures

3 结 论

(1) 通过对酸性高岭土 SEM 和 FTIR 图谱分析,可知高岭土土表面存在大量微管状和微片,有疏松的堆积结构,具有高比表面积,高吸附性,其表面含有大量 H—O 官能团,对重金属离子具有良好的吸附能力。

(2) 高岭土对 Cr(VI)的吸附受吸附时间、高岭土浓度及 pH 值影响。高岭土对 Cr(VI)的吸附速率快,4 h 达到吸附平衡;当 pH 值为 6.0~7.0,高岭土浓度为 0.75 g/L 时,去除率达到最大值 95.5%。

(3) 同样实验条件下,高岭土对 Cr(VI)的吸附能力随着温度的升高而增大,这表明酸改性高岭土对 Cr(VI)的吸附是吸热过程。

参考文献:

- [1] 王绍文,姜凤有. 重金属印染废水治理技术 [M]. 北京:冶金工业出版社,1993:4-11.
- [2] 孙家寿,吴晓云. 膨润土对铬、磷的吸附性能研究[J]. 非金属矿,1992(3):33-35.
- [3] 李小燕,于荣,李慧霞. 高岭土对废水中 Cu^{2+} 吸附性能的实验研究[J]. 铀矿冶金,2009,29(4):214-218.
- [4] 胡志勇,何少华,尹萌,等. 高岭土吸附废水中的重金

属[J]. 矿业工程,2007,5(3):60-62.

- [5] 沈学优,陈曙光,王焯,等. 不同粘土处理水中重金属的性能研究[J]. 环境污染与防治. 1998,20(3):15-18.
- [6] 郭春芳. 膨润土对印染废水中 Pb(II)的吸附性能研究[J]. 印染助剂,2015,32(12):11-14.
- [7] 郭春芳. 高岭土负载 ZrO_2/ZnO 纳米复合粉体制备及光催化应用[J]. 材料研究与应用,2015,9(3):162-165.
- [8] 郭春芳. 凹凸棒土对废水中 Pb(II)吸附的初步研究[J]. 印染助剂,2013,30(7):36-38.
- [9] 谈辉明,杨启文. 重金属印染废水处理技术的现状与展望[J]. 环境科学与技术. 1997(1):35-37.
- [10] 周祥. 蒙脱土表征和对重金属离子镍 Ni(II)的吸附研究[D]. 合肥:中国科学院等离子体物理研究所,2007.
- [11] 陈勇生,孙启,俊陈钧,等. 重金属的生物吸附技术研究[J]. 环境科学进展,1997,5(6):34-43.
- [12] 邵大冬,许笛,王所伟. pH 值和离子强度对放射性核素镍在 MX-80 黏土上的吸附影响和模型研究高岭土膨润土对 Cr(VI)和 Th(IV)的吸附行为研究[J]. 中国科学 B 辑:化学,2008,38(11):1025-1034.
- [13] 徐航,李梅,于天龙. 不同反应器形式下纳米 ZnO 光催化降解活性红[J]. 河南科技大学学报:自然科学版,2014,35(1):97-100.
- [14] 贾艳萍,姜成,郭泽辉,等. 印染废水深度处理及回用研究进展[J]. 纺织学报,2017,38(8):172-180.

Study on the adsorption of acid-modified kaolin on Cr(VI) printing and dyeing wastewater

GUO Chunfang¹, ZHANG Ming²

1. Shandong Silk Textile Vocational College, Zibo 255300, China; 2. Shandong Huawei Yinkai Building Materials Co., Ltd, Zibo 256410, China

Abstract: Scanning electron microscopy (SEM) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to characterize acid-modified kaolin. The effects of equilibrium time, amount of kaolin, and pH value on the adsorption performance of Cr(VI) on acid-modified kaolin were studied. The results showed that acid-modified kaolin has a strong adsorption capacity for Cr(VI). When the initial concentration of Cr(VI) is 9.375×10^{-3} g/L, the adsorption equilibrium is reached at 4 h. The concentration of kaolin is 0.75 At g/L, the adsorption effect is good. The adsorption of Cr(VI) on bentonite is greatly affected by the pH value, and the removal rate reaches a maximum of 95.5% when the pH value is 6.0~7.0. The adsorption isotherm of Cr(VI) by kaolin shows that the adsorption capacity of kaolin increases with increasing temperature, and its adsorption is an endothermic process.

Key words: Acid-modified Kaolin; adsorption; printing and dyeing wastewater