

选冶试验

## 膨润土环境修复材料的制备、表征及应用

祁新萍, 甄卫军, 李振江, 李志娟, 庞桂林  
(新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830008)

**摘要:**利用新疆夏子街钠基膨润土制备膨润土环境修复材料,并用红外光谱(FTIR)、X-射线衍射(XRD)对其进行微观结构表征。FTIR显示有机季铵盐已经插层进入层间;通过XRD分析,其层间距由原土的1.227nm增至3.476nm。同时,研究了其对乌鲁木齐河东污水处理厂城市污水的吸附作用及其影响因素。试验表明,该材料对城市污水COD表现出良好的吸附性能,在pH=4、吸附剂用量为6g/L、搅拌时间为30min的条件下,废水的COD去除率可达80%以上。

**关键词:**膨润土;环境修复材料;表征;吸附;COD

**中图分类号:**TB332 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2006)01-0003-04

膨润土含有的主要矿物学成分为蒙脱石。蒙脱石属于2:1型三层结构的硅酸盐矿物,即由二个硅氧四面体层和一个铝(镁)氧(氢氧)八面体层组成,八面体中有部分铝离子被镁离子置换、四面体中有部分硅离子被铝离子置换,从而产生永久性负电荷,致使膨润土表面带电且具有较强的吸附性及阳离子交换性<sup>[1]</sup>。若将季铵盐插入膨润土的蒙脱石层间,形成有机土,会在有机介质中表现出溶胀性、高分散性和触变性,具有无机土所不具备的疏水亲油性及很强的吸附性<sup>[2]</sup>。因而被广泛应用于很多行业,被称为万用粘土<sup>[3-5]</sup>。目前,改性膨润土作为一种环境修复材料,在处理有机污染物废水、重金属废水、

地下水、饮用水和污染土壤等方面显示了越来越广阔的应用前景<sup>[6]</sup>。

新疆具有储量丰富的膨润土资源。由于夏子街钠基膨润土原矿蒙脱石含量不高,属于中低品位矿,因此主要供配制泥浆土用。本文以新疆夏子街钠基膨润土为原料,经提纯、改性后用来处理城市污水,从而为其在环境修复方面的应用奠定基础。

### 1 实验部分

#### 1.1 原料、药剂及仪器

实验原料为新疆夏子街钠基膨润土,其基本性质见表1~3。

表1 夏子街钠基膨润土化学成分分析结果/%

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	烧失量
60.93	12.00	5.33	2.55	1.56	2.65	2.56	0.57	0.12	0.18	10.92

表2 夏子街钠基膨润土矿物组成/%

蒙脱石	α石英	长石	伊利石	石膏	片沸石
46.8	14.6	12.0	10.5	1.9	14.2

吸附实验采用乌鲁木齐河东污水处理厂的进口水(为该城市污水的汇聚点,未经过任何处理)。其指标为:COD(mg/L),271~600;BOD(mg/L),115.4~285.3;pH值,7.03~7.79。

收稿日期:2005-06-06

基金项目:新疆自治区2003年科技攻关和重点科技项目(200332108)

作者简介:祁新萍(1981-),女,硕士研究生,研究方向:新材料。

表 3 夏子街钠基膨润土基本物化性能

胶质价 /(mL/15g 土)	膨胀容 /(mL/g 土)	膨润值 /(mL/2g 土)	吸蓝量 /(g/100g 土)	pH 值	CEC /(mmol/100g 土)
94.0	11.5	14.0	22.64	7.2~7.5	75.0

主要药剂有十六烷基三甲基氯化铵(分析纯);硫酸银(Ⅲ级纯);硫酸汞(分析纯);硫酸( $\rho = 1.84\text{g/L}$ ,分析纯);重铬酸钾标准溶液( $0.25\text{mol/L}$ );硫酸亚铁铵标准滴定溶液;1,10-菲绕啉指示剂。

主要设备仪器为日本 Mac Scienc 公司 M18XHF22-SRA 型 X 射线衍射仪;德国 BRUKER 公司 EQUINOX55 傅利叶变换红外光谱仪;超级恒温器;JJ-2 增力电动搅拌器;SHB-ⅢS 循环水式多用真空泵;DZF-6020 型真空干燥箱;DF-II 集热式磁力加热搅拌器;PHS-2 精密酸度计。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 膨润土的提纯

采用湿法自然沉降进行原矿提纯,提纯后蒙脱石含量大于 60% 以上。

### 1.2.2 膨润土的改性

取一定量的提纯膨润土分散制浆,加入一定量的钠盐,并搅拌均匀,然后在  $60\sim 80^\circ\text{C}$  的温度下高速搅拌并加入一定量十六烷基三甲基氯化铵进行插层反应,反应完全后用去离子水冲洗至无氯根,在  $80^\circ\text{C}$  下烘干,研磨,过 200 目筛,密封备用。

### 1.2.3 对城市污水的吸附处理

取 100mL 原废水,用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{NaOH}$  调 pH,加一定量的有机膨润土,经搅拌,自然沉降,取上清液,采用重铬酸钾法(GB11914-89)测定 COD。考虑到实际应用及成本问题,本次实验未采用离心沉降,而采用自然沉降,且静置时间为 10min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱(FTIR)分析

由于有机土和原土在  $1300\text{cm}^{-1}$  以下的谱图基本一致,因此图 1 只给出了  $1300\sim 4000\text{cm}^{-1}$  内的红外光谱图。图 1 显示两者在  $3446\text{cm}^{-1}$  及  $3620\text{cm}^{-1}$  附近均出现较强的吸收带,分别属于膨润土的层间水和 OH 的伸缩振动带,这说明有机土层间仍然有少量水合物存在。在有机土谱图中,  $1473\text{cm}^{-1}$  及  $2850\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{CH}_2$  的振动吸收,  $2920\text{cm}^{-1}$  处出现 C-H 伸缩振动吸收,而原土在此处无吸收峰。由此

可说明,十六烷基三甲基氯化铵阳离子已经进入膨润土蒙脱石的层间结构<sup>[7]</sup>。

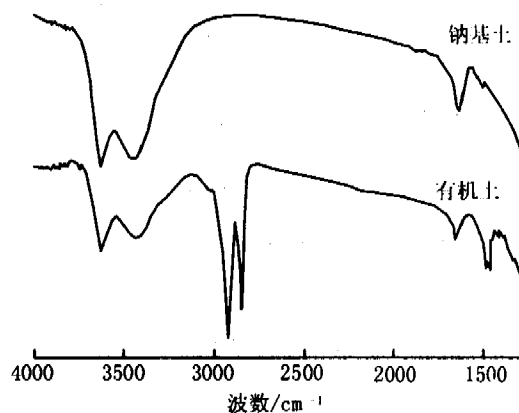


图 1 钠基土和有机膨润土的红外光谱图

### 2.2 XRD 分析

图 2 是钠基土和实验制备的有机膨润土的 X 射线衍射图。由文献[8]知,  $d_{001}$  在  $12\sim 13\text{Å}$  之间为钠蒙脱石的衍射峰,则膨润土原矿为钠基膨润土。根据 Lee, S. Y. 报道<sup>[9]</sup>, 当有  $\text{HDTMA}^+/\text{Br}^-$  以离子对形式存在于蒙脱土层间,其层间距会变大。从图 2 可知,原矿的首峰出现在  $2\theta = 7.2^\circ$ ,  $d_{001}$  值为  $1.227\text{nm}$ ,说明原矿为钠基土;而有机膨润土的首峰在  $2\theta = 2.54^\circ$ ,  $d_{001}$  值为  $3.476\text{nm}$ ,首峰前移。同时,可以看出有机膨润土的  $d_{001}$  值比原矿增加 1.83 倍,进一步证明了季铵盐阳离子已经插入到膨润土的层间结构<sup>[10]</sup>,与红外所得结果相吻合。

### 2.3 有机膨润土的吸附性能

#### 2.3.1 pH 值对吸附性能的影响

固定吸附剂用量为  $4\text{g/L}$ 、搅拌时间为 40min,考察 pH 值对吸附性能的影响,实验结果如图 3。

由图 3 可知:在 pH 值  $2\sim 4$  范围内,COD 的去除率明显增大;之后,趋于平缓;当 pH 值大于 5, COD 的去除率缓慢下降,说明废水偏弱酸性有利于吸附反应。当 pH 值 = 5 时, COD 的去除率最大,达到 65.9%。

#### 2.3.2 搅拌时间对吸附性能的影响

固定吸附剂用量为  $4\text{g/L}$ 、pH = 5,考察搅拌时间

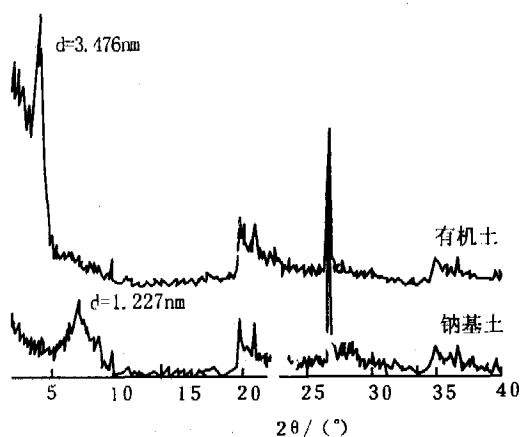


图 2 钠基土和有机膨润土的 X 射线衍射图

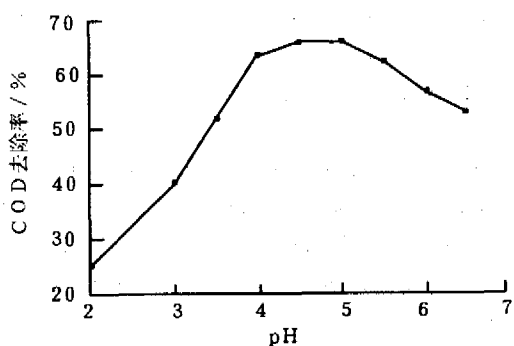


图 3 pH 值对 COD 去除率的影响

对吸附性能的影响,实验结果如图 4。

由图 4 可知:在搅拌时间为 0~20min 内,COD 的去除率随搅拌时间的增加而增加;当搅拌时间在 20~40min 内,COD 的去除率基本不变,说明有机膨润土对 COD 的吸附达到平衡,吸附量已趋于饱和;40min 以后,COD 的去除率略有下降趋势,可能是出现了脱附。当搅拌时间为 30min 时,COD 的去除率最大,达 65.82%。

### 2.3.3 吸附剂用量对吸附性能的影响

固定搅拌时间为 40min、pH = 5,考察吸附剂用量对吸附性能的影响,实验结果如图 5。

由图 5 可知:当吸附剂用量在 2~6g/L 时,COD 的去除率明显增大;当大于 6g/L 时,COD 的去除率变化趋于平缓,说明已接近饱和和吸附。当吸附剂用量为 10g/L 时,COD 的去除率最大,为 77.56%。

### 2.3.4 吸附性能正交试验

为考察一定条件下,各反应因素对有机膨润土吸附性能的影响,进行了三因素三水平正交实验,其因素水平见表 4,实验结果见图 6。图 6 中 1~9 为

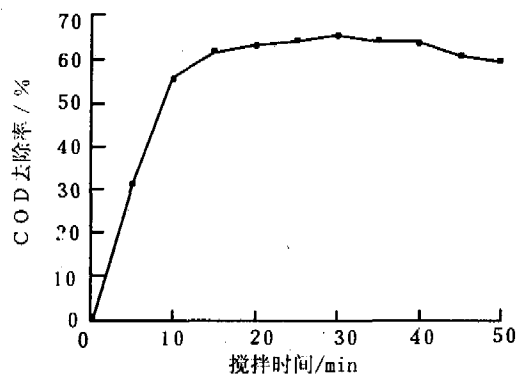


图 4 搅拌时间对 COD 去除率的影响

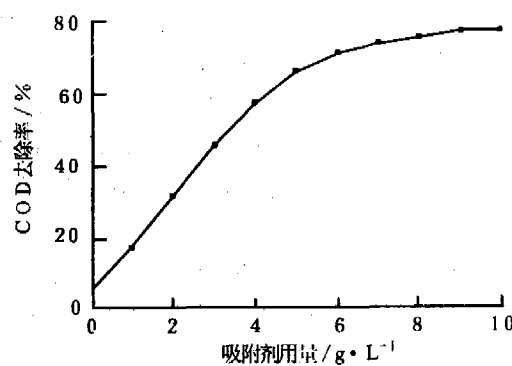


图 5 吸附剂用量对 COD 去除率的影响

表 4 正交实验因素及水平

水平	A pH 值	B 搅拌时间/min	C 吸附剂用量/g·L <sup>-1</sup>
1	2	30	2
2	4	20	4
3	6.5	10	6

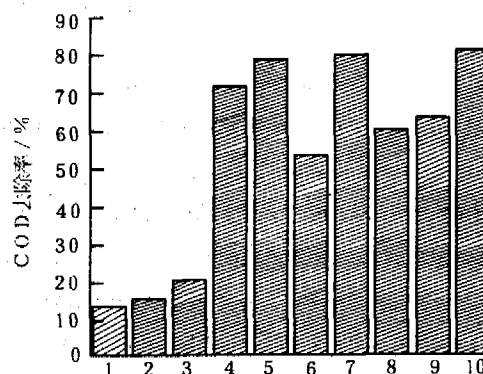


图 6 正交实验结果

实验序号,10 为最佳条件下的验证实验。由图 6 可以看出,10 号实验其 COD 去除率最高,达 80.03%。并由实验结果得知:在各因素中 pH 值的影响最大,

其次是吸附剂用量,搅拌时间的影响最小,其最佳方案为  $A_2B_1C_3$ , 即  $pH = 4$ 、搅拌时间为 30min、吸附剂用量为 6g/L。

### 3 结 论

1. 以新疆夏子街中低品位钠基膨润土制得的有机膨润土层间距达 3.476nm。红外光谱图显示有机土存在明显的有机吸收峰,证明季铵盐阳离子已经进入膨润土层间。XRD 图证明膨润土改性后,季铵盐进入层间使其层间距离明显增大,比原土增大 1.83 倍。

2. 采用有机膨润土吸附处理乌鲁木齐河东污水处理厂的城市废水,可取得满意的结果。在  $pH = 4$ 、吸附剂用量为 6g/L、搅拌时间为 30min 的条件下,废水的 COD 去除率可达 80.03%。处理后的废水无色,无味,符合我国城镇污水处理厂污染物排放标准。

3. 膨润土环境修复材料的研究开发,对于拓宽膨润土资源的应用领域及提升其附加值奠定了一定的技术基础。

#### 参考文献:

[1] 陈志勇,李玉玲,张志扬,姜克阁. 有机膨润土制备及其

结构性能分析[J]. 非金属矿,2002,25(5).

- [2] 陈艳玲,郭锋,严嘉. 16312 有机改性膨润土制备、应用及其性能表征[J]. 非金属矿,1999,22(6).
- [3] 刘福生,彭同江,陈取锋. 四川三台有机膨润土制备实验研究[J]. 矿产综合利用,2002(1).
- [4] 王贵领,赵经贵,孙鹏. 利用拜泉膨润土制备有机膨润土的研究[J]. 非金属矿,2003,26(2).
- [5] 张术根,谢志勇,申少华. 膨润土高层次开发利用研究新进展[J]. 中国非金属矿工业导刊,2002(1).
- [6] 樊丽萍,赵林,刘应春. 有机膨润土对油田废水中聚丙烯酰胺的去除研究[J]. 化工环保,2004,24(1).
- [7] Marek Majdana, Oksana Maryuka, Stanislaw Pikusa, et al. Equilibrium, FTIR, scanning electron microscopy and small wide angle X-ray scattering studies of chromates adsorption on modified bentonite, Journal of Molecular Structure 740 (2005) 203 ~ 211.
- [8] 栾文楼,李明路. 膨润土的开发利用[M]. 北京:地质出版社,1998.
- [9] Lee, S. y.; Kim, S. J. Expansion of Smectite by Hexadecyltrimethylammonium. Clay Clay Miner. 2002,50,435 ~ 445.
- [10] J. Y. Lee, H. K. Lee, Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites, Materials Chemistry and Physics 85(2004) 410 ~ 415.

## Preparation Characterization and Application of Bentonite Environment Rehabilitation Materials

Qi Xin-ping, ZHEN Wei-jun, LI Zhen-jiang, LI Zhi-juan, PANG Gu-lin  
(Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang, China)

**Abstract:** Using Na-bentonite in Xinjiang Xiazijie as raw materials, the environment rehabilitation material was prepared and characterized by X-ray diffraction and FTIR spectra. The FTIR spectrogram showed that the organic reagent( quaternary ammonium salt) had intercalated into the layers of bentonite; the spacing of layers of bentonite was increased from 1.277nm to 3.476nm observed by XRD. At the same time, the adsorption and influence factors of the organo-bentonite during the course of treating municipal sewage in Urumqi East River Sewage Plant were studied. It was shown that the adsorption of this material is excellent. Under the optimal conditions of  $pH = 4$ , the dosage of adsorbent is 6g/L and stirring time is 30min, the removal percentage of COD existed in sewage is over 80%.

**Key words:** Bentonite; Environment rehabilitation material; Characterization; Adsorption; COD