

凹凸棒土表面改性及其在废水处理中的应用

孟庆森¹, 石宗利², 王顺花¹

(1. 兰州交通大学材料工程研究所, 兰州 730070; 2. 湖南大学材料学院复合材料研究所, 长沙 410082)

摘要:凹凸棒土是具有独特层链结构的晶质水合镁铝硅酸盐矿物, 具有较大的比表面积, 吸附能力强, 化学稳定性好。本文主要阐述了凹凸棒土的结构组成、改性方法及其吸附性在废水处理中的应用, 并对凹凸棒土研究现存的问题进行了总结, 进而对后续研发方向提出了建议。

关键词:凹土; 改性; 吸附; 应用

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1001-1625(2008)05-0996-04

Attapulgite Surface Modification and Its Application in the Wastewater Treatment

MENG Qing-sen¹, SHI Zong-li², WANG Shun-hua¹

(1. Institute of Materials Science and Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China;

2. Institute of Composite Material, School of Materials, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Attapulgite is crystal hydrated magnesium aluminum silicate with a unique layer chain structure, which has large specific surface area, adsorbent capacity and inert chemical property. The paper reviews type of attapulgite, modification of attapulgite, adsorption and its application in the wastewater treatment, summarizes the problem of recent research of attapulgite, then suggests following research direction.

Key words: attapulgite; modification; adsorption; application

1 引言

凹凸棒石粘土(凹凸棒土, 以下简称凹土)是指以凹凸棒石(坡缕石)为主要组成的一种粘土矿, 在矿物学上属于海泡石族。凹土棒晶是一种天然的一维无机纳米材料, 原料来源广泛, 制备成本低。由于单晶内部是孔道结构, 平行排列的纳米单晶纤维间也自然形成了众多的平行隧道空隙, 因而微米级别凹土内空隙体积占颗粒总体积的30%以上, 内部拥有巨大的比面积, 从而凹土被广泛用于吸附剂、催化剂及载体、钻井泥浆增稠剂、黏结剂、饲料添加剂等^[1]。凹土具有层链状结构, 比表面积高, 吸附性和脱色能力较强, 可以用于水净化及污水处理。本文对凹土表面改性及其吸附性在废水处理中的应用研究进展作了简要介绍, 期望对凹土的开发应用有所帮助。

2 凹土结构及化学组成

1940年Bradley^[2]首先提出凹凸棒石的晶体结构模型, 如图1所示。此后Haden^[3]根据理论计算得出凹

凸棒石内表面积约 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 并对凹土的性能和应用做了系统综述。1969 年 Christ^[4] 进一步验证了 Bradley 的结构模型并提出了更为合理的晶体化学式: $(\text{Mg}_{(5-y-x)} \text{R}_y^{3+} \Delta_z) (\text{Si}_{8-x} \text{R}_x^{3+}) \text{O}_{20} (\text{OH})_2 \cdot \text{E}^{2+}_{(x-y+2z)/2} (\text{H}_2\text{O})_4$ 。其中 R^{3+} 代表 Al^{3+} 和 Fe^{3+} , Δ 代表八面体空位, E^{2+} 代表可交换阳离子。凹凸棒石的晶体结构表现为指向反转的 SiO_4 四面体, 四重链之间通过 Si-O-Si 连接, 链平行于晶体的 c 轴方向。指向相对的硅氧四面体之间通过八面体阳离子连接; 指向相背的硅氧四面体之间形成沿 c 轴方向的孔道。由于晶体结构的制约, 凹凸棒石生长成为纳米棒状晶体形态。凹凸棒石晶体的理论化学式为 $\text{Si}_8\text{Mg}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。表 1 为江苏盱眙天然凹凸棒土的化学成分。

表 1 江苏盱眙天然凹凸棒土的化学成分

Tab. 1 The chemical composition of natural attapulgite

Component	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO	P_2O_5	Loss on ignition
Content/%	53.74	8.85	5.27	0.85	1.43	9.26	1.24	0.09	0.10	0.16	18.20

3 凹凸棒土改性及其吸附性的应用

污水净化的常规方法是经过絮凝、沉淀、过滤和化学处理, 一般能有效地除去大多数污物和杀死大多数微生物, 然而不能很有效地除去诸如激素、农药、病毒、毒素和重金属离子等物质, 这些有害物质留在水源中, 给人造成危害。而凹土可用接触或过滤技术处理水, 消除这些有害物质。凹土在污水处理中的应用对保护环境、保证人类健康是非常必要的, 符合社会发展和提高人民生活水平的需要。无论是在吸附过程中还是在污水处理中, 凹土都可以再生, 它耗能少, 对保护环境非常有利。凹土的吸附性取决于它较大的表面积和表面物理化学结构及离子状态, Barrer 研究了凹土的选择性吸附^[5-6], 发现对下列物质的吸附选择性: 水 > 醇 > 酸 > 醛 > 酮 > 正构的烯烃 > 酯 > 芳香族化合物 > 环烃 > 石蜡, 直链烃比支链烃吸附得快, 吸附选择性对油脂的脱色有重要的作用, 在其它分离过程中也有较大的工业价值。目前常用的凹土改性处理方法主要有: 超声波处理、高温焙烧处理、表面活性剂处理和酸化处理。以下分别介绍上述四种方法改性凹土及其吸附性的应用研究进展。

3.1 超声波处理

天然凹土的阳离子交换能力 (CEC) 是相当低的, 通常在 $50 \text{ mmol}/100 \text{ g}$ 粘土以下, 大多在 $20 \sim 30 \text{ mmol}/100 \text{ g}$ 粘土之间。CEC 值随着粒径的减小而略有增加^[7], 凹土棒晶之间的聚集力是一种较微弱的物理吸附力, 不同于蒙脱土粘土纳米单晶层之间的强大离子键作用, 这就为通过超声波分散获得均匀分散纳米棒晶提供了理论上的可能性, 利用超声波的空化作用以及在溶液中形成的冲击波和微射流, 可以导致分子间强烈的相互碰撞和聚集, 对于液/固相体系起到了很好的冲击作用, 这些碰撞具有足够的能量, 产生强大的剪切作用, 可以快速地将凹土上的棒状晶束或晶束的聚集体打碎, 使纳米棒晶均匀分散。黄健花等^[8] 采用超声波技术, 对凹土进行十八烷基三甲基氯化铵改性, 研究改性凹土对苯酚吸附的工艺条件表明, 采用超声波技术进行凹土的有机改性提高其吸附性能是切实可行的。

3.2 高温焙烧处理

高温焙烧可以脱去凹土中的吸附水、沸石水、部分结晶水以及八面体中的结构水, 造成晶格内部和沸石孔道中断键, 增加活性中心, 使其杂乱堆积的针棒状团变得疏松多孔, 增加孔隙容积和比表面积。但焙烧温度不易过高, 否则会引起凹土孔径塌陷、纤维束堆积, 针状纤维束紧密烧结在一起, 孔隙容积和比表面积减

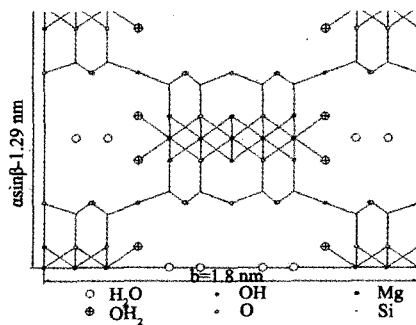


图 1 凹土的晶体结构

Fig. 1 Crystall structure of attapulgite

小,致使吸附能力减弱。王连军等^[9]在处理染化废水中研究发现,高温焙烧土吸附性能及脱色性能优于酸处理过的凹土,酸-热处理土吸附效果并不比热处理土有明显提高,当焙烧温度为420℃时,COD去除率达74%,其改性制备过程简单,成本低,具有工业推广的价值。他们通过再次实验分析得出天然凹土经420℃高温焙烧效果最佳,并且通过比表面测定,扫描电镜,X-射线能谱元素测定等,探讨了凹土的结构与改性机理^[10]。彭书传^[11]采用热活化凹土处理1L印染废水,得出最佳投加量为1.0~1.3g/L,加药10min形成的絮凝体基本与液体分离沉降,COD去除率为74.24%,色度去除率为93.75%,达到较好的处理效果。张如春^[12]选择MgCl₂、AlCl₃、MnSO₄混合作助剂,以400℃温度作为焙烧温度改性凹土处理染料废水,得出最佳工艺条件:投加量为0.05g/mL,在此投加量下吸附时间8min最佳,最佳粒径为0.85~1.8mm,最适宜处理的是酸性染料废水,最佳再生方法为400℃对凹土热再生。裘祖楠等^[13]用自制的凹凸棒石吸附剂处理电泳漆废水,对阳极电泳漆废水的色度和COD都有较好的吸附去除能力,当在50℃下操作时,废水COD值已降至95~106mg/L,基本达到排放标准。该作者同样认为在400℃对凹土热再生效果最佳。

3.3 表面活性剂处理

粒子在不同pH值下Zeta电位不同,当溶液pH值大于等电点时,粉体表面带负电荷,可吸附阳离子表面活性剂,pH值小于等电点时,粉体表面带正电荷,可吸附阴离子表面活性剂,且溶液pH值偏离等电点越多,粒子表面电荷越多,吸附量也越大,凹凸棒土等电点pH值在3左右,故通常情况下带负电,极易吸附阳离子改性剂。因此,选用有机阳离子表面活性剂与凹凸棒土层间的Na⁺、Ca²⁺等进行离子交换,使其表面吸附有机化基团,加强与高聚物的亲和性。文献报道过的改性剂主要有:十八烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十二烷基二甲基苄基氯化铵、乙醇胺、三乙醇胺,硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂等^[14]。黄健花等^[15]通过对比实验选择十八烷基三甲基氯化铵改性凹土,并得出改性的优化工艺条件为:十八烷基三甲基氯化铵的添加比例为35mmol/100g,超声波处理时间10min,屏极电流0.5A。在此条件下,苯酚去除率是酸处理凹土去除率的80倍以上,是经过1h搅拌处理有机改性凹土去除率的1.5倍。王瑛等^[16]用聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMAAC)改性凹土吸附微污染水中苯酚,研究发现当苯酚浓度为10mg/L,PDMAAC改性凹土投加量为40g/L,在20℃、pH=6~8、吸附时间40min的条件下,苯酚最大去除率可达89%,水中残留的苯酚浓度≤0.3mg/L,低于国家规定的一级排放标准。吸附饱和后的PDMAAC改性凹土可用氢氧化钠进行再生,并可重复使用,且对苯酚的吸附去除率没有明显下降。

3.4 酸化处理

酸化处理使凹土的物化性能发生改变,活性增强。在酸化过程中,不同的酸度对凹土的结构性能影响是不同的,低浓度盐酸活化时,纤维束间的解聚、非吸附性杂质(如碳酸盐矿物)粒间胶结物的分解是主要的,晶体比表面积的增加使得吸附力大大提高。凹土经不同浓度盐酸处理后,比表面积增加,即使使用1.0mol/L盐酸处理,晶体的比表面积也会增加很多。高浓度盐酸处理时,H⁺对八面体阳离子由外向内的依次交换,八面体中阳离子逐步甚至完全被取代,但H⁺并非完全占据置换阳离子的八面体位,而是较多地与原配位阳离子中对应的O⁻结合,构成Si-OH,在凹土八面体中阳离子被完全析出之前,凹土仍保持着原来的晶体结构,当HCl的浓度达到7.0mol/L时,八面体阳离子完全溶解,晶体结构塌陷,并转变为SiO₂晶体,同时仍保持原凹土的纤维状结构形态。此时Si-OH表面官能团增多,增强了其表面性能^[17]。仰榴青^[18]用1,2,3,4,5mol/L盐酸处理凹土,处理时间为1h,由于处理前后凹土的比表面积变化不大,认为凹土对盐酸具有一定的稳定性,可见≤5mol/L浓度盐酸对凹土处理的效果并不理想。而Barrios等^[15]用1,3,5,7mol/L盐酸处理了凹土,时间为1h,研究发现,随处理浓度的增加,凹土的比表面积也随之增加,但7mol/L盐酸处理反而会导致比表面积降低,该作者认为是酸浓度过高使凹土新产生的孔隙被杂质封闭所致。在此基础上,代伟伟^[19]选定6mol/L盐酸处理凹土研究发现,盐酸改性处理可使凹土内部细长而致密有序的晶束被打断、破碎和分散,微晶表面粗糙度增大,杂质如钙、镁、锰被大量去除,比表面积和中孔容积都有明显的提高,大孔、微孔容积减小,原土和改性凹土的孔几乎都在介孔(2~50nm)范围。陈天虎^[20]通过原土和不同方法改性凹土吸附对比实验研究首次发现1mol/L磷酸改性凹土对染料和酚类物质吸附效果最好。王红艳等^[21]用不

同浓度硝酸活化改性凹凸棒土吸附剂处理含铜废水,研究了硝酸浓度、改性凹凸棒土用量、吸附时间、pH 值等对改性凹凸棒土吸附去除 Cu^{2+} 效果的影响,得出经 4 mol/LHNO_3 改性处理后凹凸棒土吸附能力最好,凹凸棒土加入量为 30 g/L ,水样 $\text{pH}=4$,超声搅拌 20 min ,废水中 Cu^{2+} 的吸附率接近 99% 。并且他们又研究了硝酸浓度、改性凹凸棒土用量、吸附时间、pH 等对改性凹凸棒土吸附去除 Hg^{2+} 效果的影响,通过分析得出经 4 mol/LHNO_3 改性处理后的凹凸棒土吸附能力最好,凹凸棒土加入量为 25 g/L ,水样 $\text{pH}=3$,超声搅拌 30 min 条件下,废水中 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附率接近 98% [22]。

4 结 语

目前,凹凸棒土吸附剂的应用研究范围已经涉及到室内空气和工业废气净化,印染、皮革、电镀及钢铁等行业废水治理,生活污水、污染河水及综合废水的治理,虽然已经取得一定实效,但理论研究深度不够,技术不成熟,尚不能推广应用。凹凸棒土应制成什么形状用于治污的难题现在仍没有解决,理论研究和应用研究脱节。要进行凹凸棒土的深度开发应用须对凹凸棒土的吸附机理、吸附动力学及改性方法等基础理论深入研究,从根本上解决凹凸棒土应用中存在的问题。生产高附加值凹凸棒土产品,进行凹凸棒土的深加工是我国凹凸棒土发展的方向。

参 考 文 献

- [1] 曲成东,田明,冯予星,等.凹凸棒土/聚合物复合材料研究进展[J].合成橡胶工业,2003,26(1):1-4.
- [2] Bradley W F. The structural scheme of attapulgite[J]. *Am Miner*,1940,25(6):405-410.
- [3] Haden W L. Attapulgite: Its properties and applications[J]. *Indus. and Eng. Chem*,1967,5(9):58-69.
- [4] Christ C L. Palygorskite: New X-ray data[J]. *Am Miner*,1969,54(1-2):198-205.
- [5] Barrer R M, Mackenzie N. Sorption by attapulgite. I Availability of intracrystalline channels[J]. *J Phys Chem*,1954,58(7):560-568.
- [6] Barrer R M, Mackenzie N, Macleod D. Sorption by attapulgite. II Selectivity shown by attapulgite, sepiolite, and montmorillonite for n-paraffins[J]. *J Phys Chem*,1954,58(7):568-572.
- [7] Caldwell O G, Marshall A. Study of some chemical and physical properties of the clay minerals nontronite, attapulgite and saponite[J]. *Missouri Univ Agr Exp Sta Research Bull*,1942,354.
- [8] 黄健花,王兴国,金青哲.超声波处理凹凸棒土的有机改性研究[J].中国油脂,2005,30(2):2830.
- [9] 王连军,黄中华,孙秀云,等.改性凹凸棒土处理染化废水研究[J].南京理工大学学报,1998,22(3):240-243.
- [10] 王连军,黄中华,孙秀云.凹凸棒土的改性研究[J].上海环境科学,1999,18(7):315-317.
- [11] 彭书传.凹凸棒土复合净水剂处理印染废水[J].环境导报,1997,(4):19-20.
- [12] 张如春.改性凹凸棒土对染料废水脱色初步实验[J].广州环境科学,2007,22(3):6-9.
- [13] 裘祖楠,沈祖勤,詹洪新.凹凸棒石处理电泳漆废水研究[J].上海环境科学,1994,13(11):10-13.
- [14] 马玉恒,方卫民,马小杰.凹凸棒土研究与应用进展[J].材料导报,2006,20(9):43-46.
- [15] 黄健花,王兴国,金青哲,等.超声波有机改性凹凸棒土的苯酚吸附性能研究[J].环境污染治理技术与设备,2005,6(9):25-28.
- [16] 王瑛,谢刚.改性凹凸棒土吸附微污染水中苯酚的实验研究[J].甘肃科学学报,2006,18(1):111-113.
- [17] Barrios M S, Gonzalez V F, Rodriguez A V. Acid activation of a palygorskite with HCl: development of physico-chemical, textural and surface-properties[J]. *Appl Clay Sci*,1995,10(3):247.
- [18] 仰榴青.国产凹凸棒土的研究[J].江苏理工大学学报,1995,16(1):58.
- [19] 代伟伟,刘义新.安徽明光凹凸棒土盐酸改性前后的矿物学特征及其孔结构[J].矿物学报,2005,25(4):393-398.
- [20] 陈天虎.改性凹凸棒土粘土吸附性能对比实验研究[J].工业水处理,2000,20(4):27-29.
- [21] 王红艳,赵宜江,张莉莉,等.改性凹凸棒土粘土吸附工艺的研究[J].电镀与环保,2005,25(4):35-37.
- [22] 王红艳,张莉莉,张艳,等.酸处理对凹凸棒土表面及其吸附 $\text{Hg}(\text{II})$ 的影响[J].应用化工,2005,34(2):94-96.