

文章编号:1674-2869(2012)2-0019-05

锂盐改性累托石处理染料废水

马文梅,王营茹,明银安*,廖金阳,李丽荣

(武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074)

摘要:采用锂盐对累托石进行改性,研究其最佳改性条件及吸附亚甲基蓝的热力学和动力学规律.以碳酸锂为改性剂,碳酸锂与草酸用量比为0.8:1,试验出改性的最佳条件为:碳酸锂与累托石质量比为5%,固液比为1:20,改性时间为3 h.改性后累托石对亚甲基蓝溶液的吸附性能明显优于未改性的累托石,吸附量提高了65%;热力学和动力学探究表明,改性累托石对亚甲基蓝的吸附过程符合Langmuir规律,动力学符合Lagergren准二级动力学规律.

关键词:碳酸锂;改性;累托石;亚甲基蓝;热力学;动力学

中图分类号:X703

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.2.004

0 引言

累托石是由二八面体云母和二八面体蒙脱石组成的1:1规则间层矿物^[1-2],这种独特的结构组成使它既继承了膨润土的工艺性能,又具有自身独特的抗高温性能和较低收缩率^[3],还因具有离子交换性、吸附性、亲水性等优良物化性能,使其在环保材料方面得到广泛应用^[4].为了充分利用累托石的各种性质,一般要对其进行改性.改性即基于累托石的阳离子交换吸附性,通过物理化学方法对其进行表面修饰,以生产出性能更优的改性累托石.自1988年Guan等^[5]报道合成了柱撑累托石以来,天然累托石的改性研究得到了国内外的广泛关注^[6-17],改性研究集中在酸化、高温焙烧、钠盐改性、无机柱撑和有机改性,其中钠化改性和无机柱撑改性研究已日趋成熟.陈济美在一篇文章中提到,锂盐改性累托石具备良好的吸附性能^[18],但国内外尚无锂盐改性累托石的正式报道.李静静等用碳酸锂和草酸混合液为改型剂制备出锂基蒙脱石性能较优^[19].湖北钟祥累托石矿床储量和品位均为国内外罕见,是目前全球最具工业价值的累托石矿床.锂盐性质活泼,采用碳酸锂对累托石进行改性,确定工艺参数,并处理染料废水,进行动力学研究,这对其改性研究是一种创新,对其在环境工程方向的应用有新的推进,具有重要的理论和实际意义.

1 材料与方法

1.1 试验材料

主要药剂为碳酸锂,分析纯(上海展云化工有限公司);草酸,分析纯(天津市永大化学试剂有限公司);亚甲基蓝,分析纯(国药集团化学试剂有限公司).

本试验使用的累托石来自湖北钟祥名流累托石科技股份有限公司,为原矿粉碎后过孔径为0.075 mm筛分得到的粉末状累托石,其化学组成见表1^[20].

表1 累托石的化学组成

Table 1 Chemical composition of rectorite

组分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O
$\omega/\%$	43.82	34.25	1.59	3.76	0.93
组分	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	其他	IL
$\omega/\%$	1.54	0.36	2.97	2.87	8.78

试验废水为亚甲基蓝溶液.称取1.000 g亚甲基蓝粉末放入烧杯中,加适量蒸馏水溶解,用1 L容量瓶定容,得到1 000 mg/L的亚甲基蓝溶液.再用移液管取100 mL上述溶液定容至1 L得到100 mg/L的亚甲基蓝溶液.亚甲基蓝在其溶液中主要以分子形式存在.

1.2 试验方法

1.2.1 锂盐改性累托石的制备

称取2 g累托

收稿日期:2012-02-05

基金项目:武汉工程大学校长基金重点项目(2011079)

作者简介:马文梅(1989-),女,宁夏固原人,本科生.研究方向:水污染控制.

指导老师:明银安,女,副教授,博士.研究方向:水污染控制、环境材料.*通信联系人

石放入烧杯中,按一定比例加入碳酸锂和草酸,然后加入适量蒸馏水,将烧杯放置拌器搅拌,再经抽滤后取上层滤渣烘干,经研钵磨成粉末后即得到锂盐改性累托石。

碳酸锂与草酸用量比一般为 0.8:1,目的是将碳酸锂转化为草酸锂。制备过程考虑的因素有碳酸锂与累托石的质量比、固液比和改性时间。

1.2.2 锂盐改性累托石对亚甲基蓝的吸附

取亚甲基蓝溶液于平底烧瓶中,加入改性后的累托石,放到振荡器上振荡一段时间,在平底烧瓶中取少量试样放入离心管中,以 8 000 r/min 的转速离心分离 5 min,取离心后的清液稀释一定倍数,用 722 型可见分光光度计测定其在最大吸收峰 665 nm 处的吸光度,参照亚甲基蓝标准曲线,确定待测液中亚甲基蓝的浓度。

吸附过程考虑的因素有改性累托石的投加量、吸附时间、吸附温度和亚甲基蓝的浓度。

2 结果与讨论

2.1 锂盐改性累托石制备的最佳工艺条件

2.1.1 碳酸锂与累托石质量比的影响 制备碳酸锂与累托石的质量比分别为 1%、2%、3%、4%、5%、6% 的改性累托石,固液比为 1:25,改性时间为 3 h,碳酸锂与草酸比为 0.8:1,室温。用制得的锂盐改性累托石分别吸附 200 mL 质量浓度为 100 mg/L 的亚甲基蓝溶液 1 h。测定结果如图 1 所示。

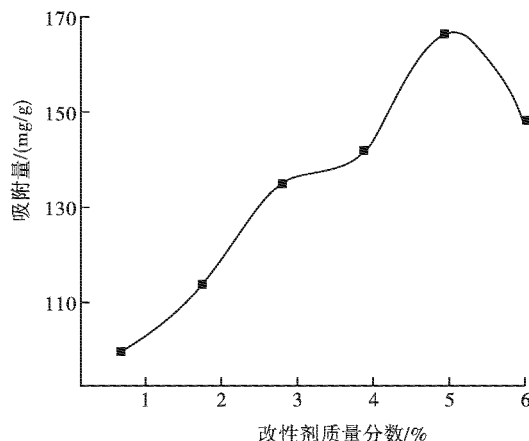


图 1 不同碳酸锂用量累托石的吸附量

Fig. 1 Adsorption capacity of rectorite at different dosage of lithium carbonate

由图 1 可知,随着碳酸锂与累托石质量比的增大,吸附量也增加,但质量比超过 5% 后吸附量又回落,这是因为随着锂盐质量的增加,锂离子与累托石中的钙、镁离子的交换逐渐趋于饱和,故最佳质量比为 5%。

2.1.2 固液比的影响 制备固液比分别为 1:10,1:15,1:20,1:25,1:30 和 1:35 的改性累托石,碳酸锂与累托石的质量比为 5%,改性时间 3 h,碳酸锂与草酸比为 0.8:1,室温。然后用它们分别吸附 200 mL 质量浓度为 100 mg/L 的亚甲基蓝溶液 1 h。测定结果如图 2 所示。

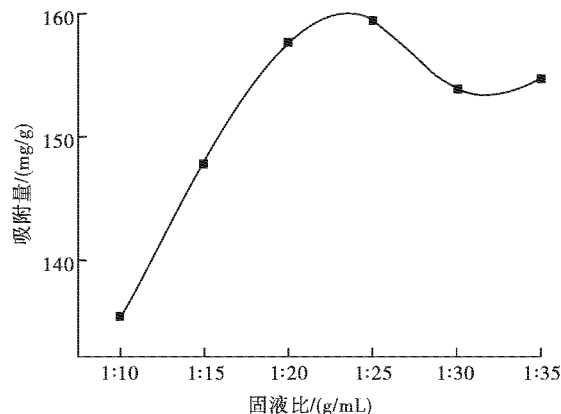


图 2 不同固液比累托石的吸附量

Fig. 2 Adsorption capacity of rectorite at different ratio of solid to liquid

如图 2 所示,随着固液比的增加,改性累托石的吸附量逐渐增加;在固液比为 1:20 和 1:25 之间,吸附量达到最大,且二者吸附量相差甚小,不到 2 mg/g;固液比大于 1:25 后,随着固液比增加,吸附量降低,并且,固液比过大时,溶液的流动性差,搅拌不均匀,减少了累托石与氯化锂之间的接触机会。考虑经济原因,节省原材料,最佳固液比取 1:20。

2.1.3 改性时间的影响 制备改性时间分别为 1、2、3、4、5 和 6 h 的改性累托石,碳酸锂与累托石的质量比为 5%,固液比为 1:20,碳酸锂与草酸比为 0.8:1,室温。然后用它们分别吸附 200 mL 质量浓度为 100 mg/L 的亚甲基蓝溶液 1 h。测定结果如下图 3 所示。

由图 3 可知,随着改性时间的增加,改性累托石的吸附量越来越大,吸附效果也越来越好,但是吸附量的增加量逐渐减小,超过 3 h 后,变化甚微,这是因为随着时间的增加,离子交换逐渐趋于饱和,考虑经济性,故最佳改性时间取 3 h。

综上所述,得到制备锂盐改性累托石的最佳工艺条件:碳酸锂与累托石质量比为 5%,固液比为 1:20,改性时间为 3 h。

2.2 改性前后累托石吸附量的比较

在 32℃ (室温),分别用 0.1 g 最佳条件下制备的累托石和 0.1 g 累托石原样吸附 200 mL 质量浓度为 100 mg/L 亚甲基蓝溶液 1 h。吸附量的测定结果如表 2 所示。

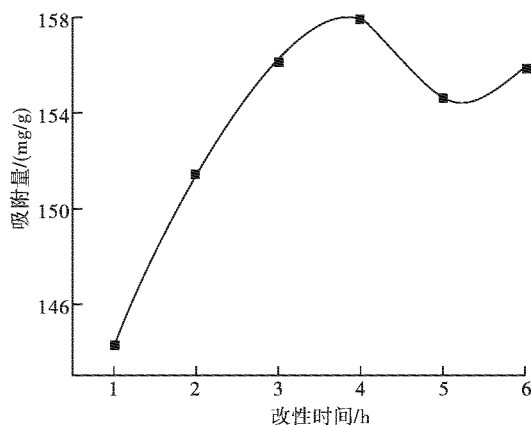


图3 不同改性时间累托石的吸附量

Fig.3 Adsorption capacity of rectorite at different modified time

由表2可知,在同等条件下,锂盐改性后累托石吸附量增加了约65%,说明改性累托石的吸附性能明显优于未改性的累托石。

表2 改性前后累托石的吸附量

Table 2 Adsorption capacity of original and modified rectorite

温度/℃	未改性累托石吸附量/ (mg/g)	改性累托石吸附量/ (mg/g)
32	95.572 42	157.086 9

2.3 改性累托石吸附亚甲基蓝的热力学和动力学分析

2.3.1 吸附等温线 分别在35和45℃下,向不同浓度的亚甲基蓝溶液中加入0.1 g最佳条件下制备的累托石,吸附1 h后,测得的结果如下图4所示。

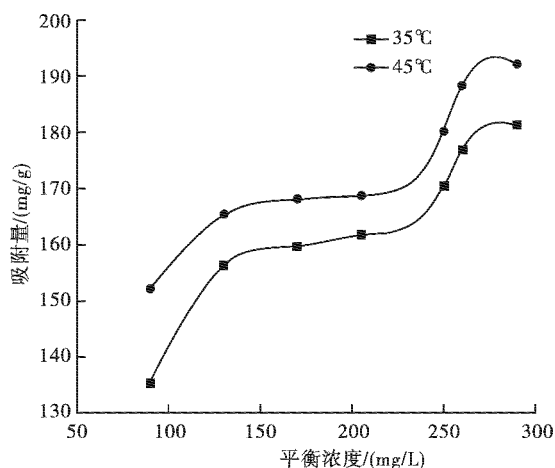


图4 不同温度下的吸附等温线

Fig.4 Adsorption isothermal at different temperature

依 Giles 等对吸附等温线的分类,图4中等温线趋势属典型的“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尺寸的单层分子吸附,可运用 Langmuir 方程对吸附过程进行拟合,结果如图5和表3所示。

由表3可知用 Langmuir 吸附等温方程拟合有较好的拟合度,从而验证了上述吸附为单分子层吸附。

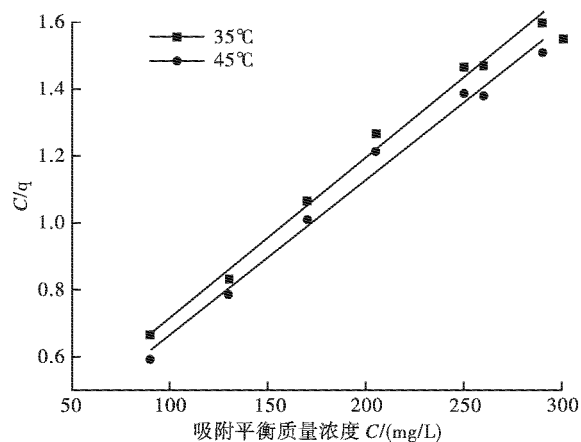


图5 Langmuir 拟合等温线

Fig.5 The Langmuir fit isothermal at different temperature

表3 按 Langmuir 等温式拟合的结果

Table 3 The results according to Langmuir fit isothermal

温度/ ℃	$1/q_0b$	$1/q_0$	相关 系数 r	方程式
35	0.236 2	0.004 8	0.991 7	$C/q = 0.236 2 + 0.004 8C$
45	0.199 3	0.004 7	0.986 0	$C/q = 0.199 3 + 0.004 7C$

2.3.2 吸附动力学 分别在10、20、30、45、60、90、120、180、240、300、360 min时取样测量. 试验结果如图6所示。

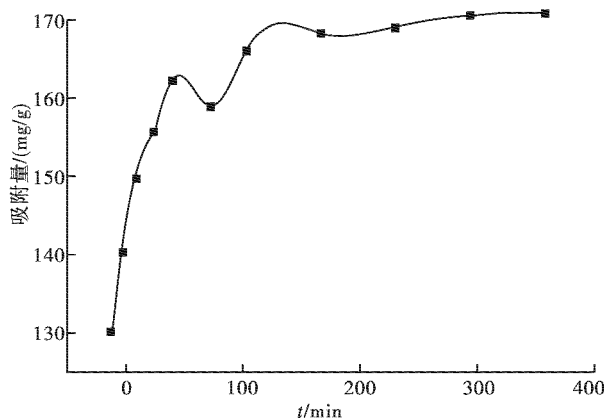


图6 不同吸附时间改性累托石的吸附量

Fig.6 The adsorption capacity of modified rectorite at different adsorption time

由图6可知,在吸附初始阶段,吸附速率较快,前60 min脱色率达75.8%,吸附量为162.2 mg/g,占吸附平衡量的95%,60 min后,吸附速率逐渐减小,3 h后达到吸附平衡,吸附量为168.3 mg/g. 综合考虑各种因素,选取吸附速率较快的时间60 min作为本试验的吸附时间。

为了找出符合改性累托石吸附亚甲基蓝过程的动力学规律,采用 Lagergren 准一级、准二级吸

附速率模型、Langmuir 模型和 Elovich 模型对锂盐改性累托石吸附亚甲基蓝的动力学过程进行拟合,结果表明,Lagergren 准二级线性方程的拟合系数 $R^2 = 0.999\ 89$,明显高于其它动力学模式,能准确地描述锂盐改性累托石对亚甲基蓝吸附的动力学过程,方程式为:

$$t/q_t = 0.028\ 26 + 0.005\ 78\ t \quad (1)$$

其拟合图形如图 7 所示。

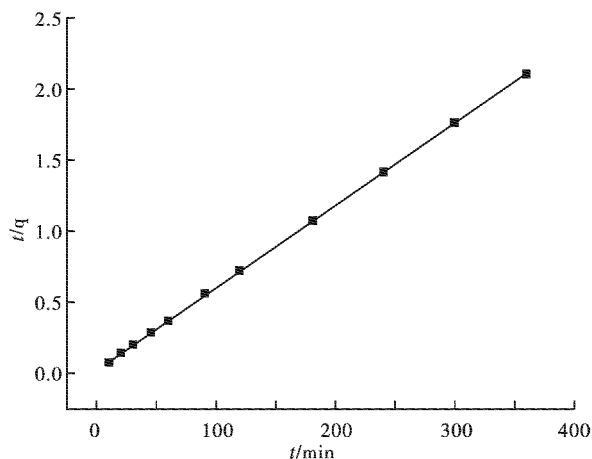


图 7 Lagergren 准二级动力学拟合

Fig. 8 The fitting of Lagergren second order equation

3 结 语

采用碳酸锂改性累托石,在碳酸锂与草酸用量比为 0.8:1 时,改性的最佳条件为:碳酸锂与累托石质量比为 5%,固液比为 1:20,改性时间为 3 h.改性后累托石对亚甲基蓝溶液的吸附性能明显优于未改性的累托石,吸附量提高了 65%;对其热力学和动力学探究表明,改性累托石对亚甲基蓝的吸附符合 Langmuir 吸附等温式,属单分子层吸附,吸附动力学规律符合 Lagergren 准二级吸附速率模型.吸附后累托石可通过离心或过滤的方法分离,造粒累托石可通过沉淀分离,再经煅烧处理后回用,亦可制砖作建材等。

参考文献:

- [1] Bailly S W. Nomenclature for Regular Inter - Stratifications[J]. Amer Mineral,1982,61:394.
- [2] 江涛,刘源骏. 累托石[M]. 武汉:湖北科学技术出版社,1989.
- [3] 秦海燕. 累托石矿物材料在环境领域的研究进展[J]. 铜业工程,2007,(1):59-61.
- [4] 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.
- [5] Guan Jing Jie, Min Enze, Yu Zhi Qing. Class of pillared interlayered clay molecular sieve products with regularly interstratified mineral structure: US, 4757040 [P]. 1988-07-12.
- [6] Tan X L, Chang P P, Fan Q H, et al. Sorption of Pb (II) on Na - rectorite: Effects of pH, ionic strength, temperature, soil humic acid and fulvic acid [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008,328(1/2/3):8-14.
- [7] Tan Xiao Li, Chen Chang Lun, Yu Shao Ming, et al. Sorption of Ni^{2+} on Na - rectorite studied by batch and spectroscopy methods[J]. Applied Geochemistry,2008,23(9):2767-2777.
- [8] Ma Xiao Yan, Qu Xiao Hong, Zhang Qi Lu, et al. Analysis of interfacial action of rectorite/thermoplastic polyurethane nanocomposites by inverse gas chromatography and molecular simulation [J]. Polymer, 2008, 49(16):3590-3600.
- [9] Huang Yun, Ma Xiao Yan, Liang Guo Zheng, et al. Adsorption of phenol with modified rectorite from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 141(1/2/3):1-8.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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(Ⅳ)—固定化生物累托石处理生活废水的反应动力学[J]. 武汉工程大学学报,2009,31(3):49-51.
- [14] 段颖珊,陈云,张文蓉,等. Cu_2O /累托石纳米复合材料处理模拟染料废水试验[J]. 武汉工程大学学报,2011,33(9):64-67.
- [15] 李念,彭梦,李宛怡,等. Cu_2O /累托石纳米复合材料的制备及 XRD 表征[J]. 武汉工程大学学报,2010,32(1):87-89,110.
- [16] 陈云,王营茹,孙家寿,等. 改性累托石吸附处理亚甲基蓝机理研究[J]. 武汉工程大学学报,2011,33(9):68-71.
- [17] 陈云,王营茹,孙家寿,等. 改性累托石吸附处理染料模拟废水的试验[J]. 武汉工程大学学报,2011,33(8):82-85.
- [18] 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.
- [19] 李静静,吕宪俊. 锂基蒙脱石制备工艺研究[J].

非金属矿, 2006, 29(6): 29-31.
[20] 孙家寿, 张蕾, 陈伟亚, 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.

Dye wastewater treatment by rectorite modified by lithium

MA Wen-mei, WANG Ying-ru, MING Yin-an, LIAO Jin-yang, LI Li-rong

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

Abstract: Experiment was done to modify rectorite by lithium. Study was made on the best modifying conditions and adsorption principle of thermodynamics and dynamics for methylene blue trihydrate, which was an innovation for modifying of rectorite, and could give a new push to application in environment engineering. With lithium carbonate as modifying thing and the dosage ratio of lithium carbonate to oxalic acid being 0.8 to 1, many experiments were done to make out the best modifying conditions of rectorite, the mass ratio of lithium carbonate to rectorite was 5 percent, the ratio of solid to liquid was 1 to 20, the modifying time was 3 hours. Rectorite modified by lithium (Rec-Li) had better adsorption capability than original rectorite in evidence, and the adsorption quantity of Rec-Li had been raised 65 percent for methylene blue trihydrate. Study on thermodynamics and dynamics shows that isothermal adsorption law of Rec-Li for methylene blue trihydrate can well be described by Langmuir model, and adsorption kinetics law conforms to the fitting of Lagergren second order equation.

Key words: lithium carbonate; modify; rectorite; methylene blue trihydrate; thermodynamics; dynamics

本文编辑: 张 瑞

☆

(上接第13页)

Research progress and prospects in catalytic reduction of nitrogen oxides

YANG Sai-lan, ZHONG Xin, QIN Fan, CHEN Rong

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education and Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The research progress in catalytic reduction of nitrogen oxides (NO_x) by different kinds of catalysts, including metal, metal oxide and composited catalysts was summarized. Metal-bismuth oxide nanocomposites were also proposed to be obtained by doping novel metal nanoparticles such as Ag, Au, Pt, Pd and Rh on Bi_2O_3 nanomaterials, and applied for NO_x reduction. The large quantities of the oxygen vacancies in Bi_2O_3 crystal structure and the high catalytic activity of metal nanoparticles would benefit to improve the catalytic activity of Bi_2O_3 on NO_x reduction and reduce the cost of catalyst. To seek for the best metal- Bi_2O_3 nanocomposite with highest catalytic activity and great potential applications in industry, the effect of different components of composited materials, metal loading amount, reaction temperature and the kinds of reducing agents on the performance of NO_x reduction were also investigated.

Key words: nitrogen oxides; catalytic reduction; bismuth oxide; metal; nanocomposites

本文编辑: 张 瑞