

改性累托石对废水中 NO_3^- 的吸附性能研究

徐贵钰¹, 殷海青¹, 赵延辉²

(1. 青海民族大学, 西宁 810007; 2. 青海红十字医院, 西宁 810000)

摘要:累托石(REC)经过提纯,利用离子交换性使其负载季铵盐(十六烷基三甲基氯化铵,简称 1631)对其进行改性,制得改性吸附剂(REC-1631),进而用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 对碱性条件下的吸附剂进行磁性处理,制得改性磁性累托石($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{REC}-1631$),并对其结构进行表征,并在不同接触时间、不同浓度 NO_3^- 条件下对水中 NO_3^- 的吸附性能进行研究。实验结果表明:用季铵盐改性处理的累托石(REC)可用于废水处理,且对 NO_3^- 的最大吸附量由改性前的 82.60 mg/g 提高到 102.30 mg/g,吸附效果明显增大,同时使改性累托石具有稳定的磁性,便于回收再利用,其吸附过程可以采用准二级动力学模型和 Langmuir 模型吸附等温线进行描述。

关键词:累托石;改性;吸附

中图分类号:TQ424.2

文献标志码:A

引言

水体中 NO_3^- 可导致人体患多种疾病,由氮所引起的水体富营养化会降低溶解氧浓度,引起一系列环境问题,因此有效地去除废水中的 NO_3^- ,对净化水体、实现氮的循环利用具有重要意义^[1]。据文献报道,常见的去除 NO_3^- 方法主要有化学沉淀法、生物法、离子交换法和吸附法等^[2-4]。化学沉淀法操作简单易懂,但对低浓度硝酸根离子去除能力不高,且沉淀剂易造成二次污染^[5];生物法无污染,耗能低,但其转换作用缓慢,且受温度影响较大,低温情况下处理效率低^[6];离子交换法工艺简单,操作方便,但在处理过程中需对原水进行预处理,并对吸附相进行解吸再生,产生的再生液会造成二次污染^[7-8];吸附法反应过程稳定易控,工艺简单,处理成本较低,吸附剂可再生利用,特别适用于低浓度 NO_3^- 的净化处理而倍受关注^[9],因此,寻找合适的吸附剂是开发新的去除 NO_3^- 工艺的关键所在。

本研究中,选用天然层状硅铝酸盐矿物累托石^[10-11]

(以下简称 REC)为吸附剂,用十六烷基三甲基氯化铵(以下简称 1631)对其进行改性,以提高对 NO_3^- 的吸附能力。REC 是一种有规律层间距的黏土矿物质,由八面体云母和八面体蒙托石按 1:1 比例交替堆垛,这种特殊结构可对其进行轻易插层,且层间阳离子可轻易被有机或无机阳离子进行交换而易被改性,通过改性增加层间距、比表面积和表面电荷数,加大吸附量,提高其吸附性^[12-13]。REC 表面呈负电性,当它被用来吸附 NO_3^- 时,因两者之间存在库伦斥力而使吸附反应较难进行^[14]。本研究中用 1631 对其进行改性,使聚合阳离子能够进入 REC 的层间区域,中和表面负电荷,使其表面呈正电性,从而消除原有库伦斥力,增加对 NO_3^- 的吸附。这种方法可用于废水中 NO_3^- 的吸附处理,也为改性 REC 在农田尾水中氮脱除的应用提供科学依据,减轻水体氮污染,降低水体富营养化程度。

1 实验部分

1.1 实验原料及主要仪器、试剂

原料:天然层状硅铝酸盐矿物累托石。试剂:累托

收稿日期:2016-05-01

基金项目:国家自然科学基金项目(21361021);天津大学-青海民族大学自主创新基金合作项目(2015XZ-0001)

作者简介:徐贵钰(1982-),男,青海互助人,讲师,硕士,主要从事材料化学、盐湖化工方面的研究,(E-mail)qxhy@163.com

石(钠基),十六烷基三甲基氯化铵(AR), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,氨水(25%,AR),乙醇(AR)。仪器:恒温水浴锅(DZKWC,上海申光仪器有限责任公司),高速离心机(TG-160,巩义予华仪器有限责任公司),紫外分光光度计(上海元析仪器有限公司)。

1.2 样品制备

REC提纯。称取100 g REC,倒入2000 mL量筒,加水配成5%的矿浆溶液,然后静置10 min,待分层后,用吸管吸取上层悬浮液(约1/3),底部残渣继续上述操作,重复3次。将收集的上层悬浮液用真空过滤机分离、烘干,得到提纯累托石。

季铵化有机改性累托石(REC-1631)的制备^[15]。将提纯后的4 g REC溶于200 mL 0.014 mol/L季铵盐(十六烷基三甲基氯化铵,1631)溶液,然后用盐酸和氢氧化钠调pH分别为2.7和13,60 °C恒温水浴振荡12 h,离心洗涤5~6次,烘干,制得三种不同pH的吸附剂,分别标记为2-REC-1631、7-REC-1631、13-REC-1631。

磁性累托石($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{REC}-1631$)的制备^[16]。将在碱性条件下制得的REC-1631、1.65 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.6 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 放入三口烧瓶中,加入20 mL蒸馏水,在氮气保护下恒温(70 °C)水浴并搅拌4 h,直至溶液从黑色变为棕黑色停止反应,冷至室温后用强力磁铁将产物分离。用蒸馏水洗涤三次,然后将所制备的复合

材料放至烘箱,50 °C下干燥,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{REC}-1631$ 。

1.3 表征

X-射线衍射(XRD)法测定累托石层间距。取少量研细的未处理REC粉末及REC-1631,采用D/MAX-2500型衍射仪进行测试。

1.4 NO_3^- 吸附性能测试

利用五种吸附剂(REC、2-REC-1631、7-REC-1631、13-REC-1631和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{REC}-1631$)对水溶液中的 NO_3^- 吸附进行研究。

1.4.1 标准曲线

配制不同浓度 NO_3^- 标准溶液,用紫外分光光度计测定 NO_3^- 的吸光度,确定 NO_3^- 离子的浓度。以蒸馏水为背景液测定各溶液吸光度,并进行线性回归得 NO_3^- 标准曲线方程 $A = 0.09 + 0.673 C$ ($R = 0.9889$)。

1.4.2 NO_3^- 吸附量的测定

称取10 mg吸附剂于20 mL瓶子中,然后移取10 mL、100 mg/L NO_3^- 标准溶液于瓶子中,放入100 rpm摇床中恒温均匀震荡,温度控制在30 °C进行吸附实验。反应开始后每隔一段时间用针管移取上清液并进行稀释相应倍数后测定残余溶液中的吸光度并计算出溶液的浓度以及吸附量,从而得出某一样品在某一温度下的吸附量随时间变化规律。实验测定数据见表1。

表1 REC、REC-1631及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{REC}-1631$ 在 NO_3^- 溶液中吸光度随时间的变化

时间/min	5	10	15	30	60	120
2-REC-1631	0.7108	0.6702	0.6421	0.6032	0.5621	0.5593
7-REC-1631	0.6692	0.6321	0.6001	0.5303	0.4914	0.4843
13-REC-1631	0.6421	0.6135	0.5603	0.5121	0.4685	0.4601
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{REC}-1631$	0.8590	0.8227	0.7978	0.7325	0.6875	0.6790
REC	0.8202	0.8131	0.8021	0.7963	0.7742	0.7751

1.4.3 浓度的影响

称取10 mg吸附剂于20 mL的瓶子中,然后分别移取10 mL浓度为80 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L和500 mg/L的 NO_3^- 溶液于瓶子中,放

入100 rpm振荡器中恒温均匀振荡2 h,温度控制在30 °C进行吸附实验,然后用针管吸取上清液再用0.22 μ 的滤膜过滤,再将滤液稀释不同的倍数之后,测定其吸光度,结果见表2。

表2 REC、REC-1631及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{REC}-1631$ 在不同浓度 NO_3^- 溶液中吸光度的变化

NO_3^- 浓度/(mg/L)	80	100	200	300	400	500
2-REC-REC	0.5432	0.5593	0.6682	0.7354	0.7510	0.7793
7-REC-1631	0.4769	0.4843	0.5699	0.6842	0.7198	0.7465
13-REC-REC	0.4483	0.4605	0.5871	0.6719	0.6961	0.7214
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{REC}-1631$	0.6702	0.6791	0.7019	0.7421	0.7657	0.7925
REC	0.7702	0.7751	0.8087	0.8215	0.8379	0.8454

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射(XRD)法表征

REC和季铵盐改性REC的X射线衍射图如图1所

示。由图1可知,REC的R(001)衍射峰分别移动到 $2\theta = 3.12^\circ$ 、 $2\theta = 2.88^\circ$ 和 $2\theta = 2.75^\circ$,REC-1631的R(001)面网对应的衍射峰尖锐,其层间距d001分别扩大为2.83 nm、3.06 nm和3.21 nm,可见改性后累

托石层间距明显增大,说明季铵盐成功进入累托石层间,撑开了累托石的片层,累托石的季铵化过程是成功的。

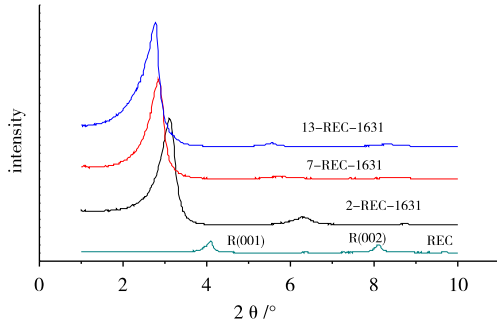


图 1 REC 与 REC - 1631 的 X 射线衍射图

2.2 接触时间和 pH 对硝酸根 (NO₃⁻) 吸附的影响

REC、REC - 1631 与 Fe₃O₄/REC - 1631 对 NO₃⁻ 的吸附量 (q) 随时间的变化曲线如图 2 所示。由图 2 可知,在前 30 min 吸附速度较快,当由 30 min 延长到 120 min 时,吸附量增幅缓慢,几乎达到平衡;另外,在不同 pH 值下处理得到的 REC 在同一时间内的 q 值大小为:13 - REC - 1631 > 7 - REC - 1631 > 2 - REC - 1631,即碱性条件下改性处理的 REC 对 NO₃⁻ 吸附量大于中性和酸性;同样可以看出,Fe₃O₄/REC - 1631 > REC,即做磁化处理后 q 值略有下降,但与原 REC 相比,q 值增大。

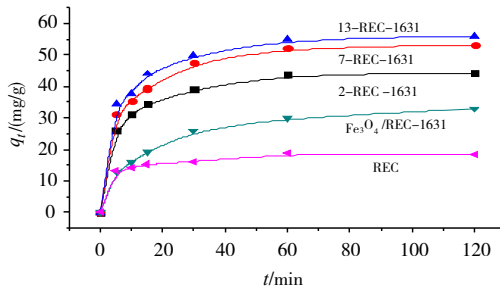


图 2 REC、REC - 1631 与 Fe₃O₄/REC - 1631 吸附量随时间的变化曲线

2.3 NO₃⁻ 浓度对吸附量的影响

吸光度的大小,反映了吸附处理后滤液中 NO₃⁻ 浓度的多少,即吸光度越大,说明滤液中剩余的 NO₃⁻ 越多,吸附剂的吸附量也就越小,反之越大。从表 2 数据可知,在 30 °C 恒温 and 吸附时间相同条件下,吸附剂 REC、REC - 1631 与 Fe₃O₄/REC - 1631 对 NO₃⁻ 的吸附量均随 NO₃⁻ 浓度的增大而减小,且在浓度为 80 mg/L ~ 200 mg/L 之间的吸附量减小比较快,200 mg/L ~ 500 mg/L 的浓度范围内吸附量减小幅度很缓慢,说明该吸附剂适

用于低浓度条件下的 NO₃⁻ 的吸附。另外,在同一浓度条件下,吸附剂吸附能力依次为:13 - REC - 1631 > 7 - REC - 1631 > 2 - REC - 1631 > Fe₃O₄/REC - 1631 > REC,说明改性吸附剂的吸附能力都大于未做改性吸附剂。

2.4 吸附动力学

使用准二级吸附速率模型对吸附过程进行拟合,以研究 REC 吸附 NO₃⁻ 过程动力学规律。二级动力学方程为:

$$\frac{dq_t}{dt} = K(q_e - q_t)^2$$

式中:K 为准二级速率常数,q_e 为吸附平衡时的吸附量,q_t 为反应时间 t 时的吸附量,对其进行积分,转化为线性方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K \cdot q_e^2)} + \frac{t}{q_e}$$

用该方程对吸附过程进行拟合,得 q_t - t 的关系曲线,进而可以得到 q_e、K 和线性相关系数 R 等数据。

以 t/q_t 对 t 作图(图 3)。根据图 3 数据计算出 REC - 1631、Fe₃O₄/REC - 1631 和 REC 吸附 NO₃⁻ 的准二级动力学参数见表 3。其中,相关系数 R > 0.998,表明 REC、REC - 1631 和 Fe₃O₄/REC - 1631 对 NO₃⁻ 的吸附过程符合准二级动力学方程。在相同温度不同 pH 条件下,季铵盐改性 REC 制得的吸附剂对 NO₃⁻ 的吸附速率不同,图 2 显示出,碱性条件下的平衡吸附量 q_e 为 58.2 mg/g 大于酸性和中性条件下的吸附量,说明碱性条件有利于 NO₃⁻ 的吸附。再进一步磁性处理后,平衡吸附量比只进行季铵化有机处理的小,只有 36 mg/g。总体上,磁性处理后比原 REC 的平衡吸附量有所增大。这可能是季铵盐使得 REC 扩层,NO₃⁻ 更容易进入被扩层的 REC 片层,而进一步磁性化处理后,吸附量有所下降,是由于 Fe₃O₄ 占据了已扩层的 REC 表面,相当于进行了包裹,进而使吸附量下降。

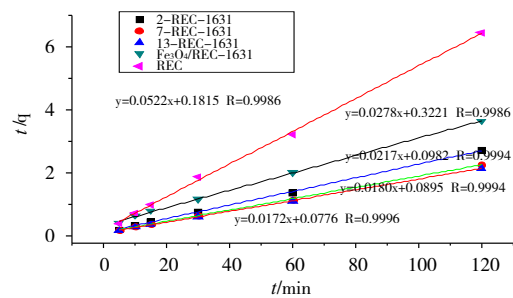


图 3 REC、REC - 1631 及 Fe₃O₄/REC - 1631 吸附 NO₃⁻ 的准二级动力学模型

表3 REC、REC-1631及Fe₃O₄/REC-1631
吸附NO₃⁻的准二级动力学模型参数

吸附剂	Q _e /(mg/g)	K/(g/mg·min)	R
2-REC-1631	46.1	0.0048	0.9994
7-REC-REC	55.5	0.0036	0.9994
13-REC-REC	58.2	0.0038	0.9996
Fe ₃ O ₄ /REC-1631	36.0	0.0024	0.9986
REC	19.2	0.0150	0.9986

2.5 等温吸附线

30℃下,REC-1631、Fe₃O₄/REC-1631和REC吸附NO₃⁻的变化如图3所示。当REC-1631、Fe₃O₄/REC-1631和REC的平衡浓度C_e较小时,平衡吸附量q_e随着C_e的增加快速增加,在高的平衡浓度时平衡吸附量q_e增加速度缓慢,基本不变。说明在低浓度下有利于吸附的进行。在水处理过程中通常采用Langmuir模型对等温吸附过程进行拟合,根据方程计算获得最大吸附Q_{max}(mg/g)。Langmuir模型的方程表达式:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}}$$

式中:Q_{max}(mg/g)为最大吸附量,C_e(mg/L)为吸附平衡时,溶液中NO₃⁻的浓度b(mg/L)为Langmuir常数。

实验进一步表明,不同的吸附剂对不同浓度NO₃⁻的吸附量不同,随着酸碱度的改变,吸附剂对NO₃⁻的吸附量逐渐发生改变,2-REC-1631的吸附量最少,13-REC-1631的吸附量最大。进一步磁性化后,吸附量略有下降,但比原REC吸附量大,如图4所示。

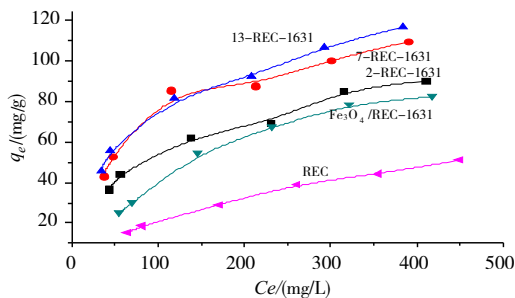


图4 REC、REC-1631与Fe₃O₄/REC-1631吸附量
随溶液初始浓度的变化曲线

对等温吸附数据进行拟合,结果如图5所示,相关参数见表4。由表4知相关系数R>0.98,且只用季铵盐处理的累托石2-REC-1631、7-REC-1631和13-REC-1631的最大吸附量(Q_{max})分别为108 mg/g、125 mg/g²和134.1 mg/g,进一步磁化处理后Fe₃O₄/REC-1631复合材料的最大吸附量是102.3 mg/g,而REC的最大吸附量是82.6 mg/g。

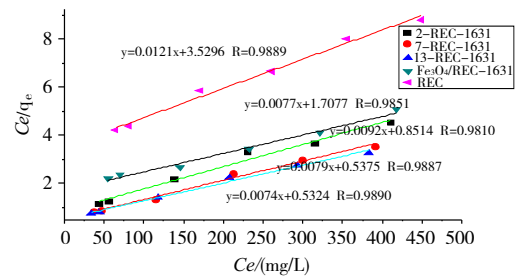


图5 REC、REC-1631及磁性REC吸附NO₃⁻的
Langmuir模型

表4 REC、REC-1631及磁性REC吸附NO₃⁻的
Langmuir模型参数

	Q _{max} /(mg/g)	B/(g/mg·min)	R
2-REC-1631	108.0	0.0109	0.9810
7-REC-1631	125.2	0.01484	0.9887
13-REC-1631	134.1	0.0140	0.9890
Fe ₃ O ₄ /REC-1631	102.3	0.0098	0.9851
REC	82.6	0.0034	0.9889

3 结论与展望

通过有机改性累托石对农业废水中NO₃⁻的吸附试验研究,结果表明:

(1) REC及改性REC对含氮水溶液的吸附速度较快,当吸附剂与溶液接触时间小于30 min时,吸附量增幅较大,当由30 min延长至120 min时,吸附量趋于平缓。

(2) 随溶液初始浓度的增大,NO₃⁻吸附量呈上升趋势,增幅呈下降趋势,说明在低浓度条件下有利于吸附的进行。

(3) 经季铵盐改性REC后对NO₃⁻的最大吸附量可达到134.1 mg/g,进一步磁性化处理后最大吸附量为102.3 mg/g,吸附量虽然比前者有所降低,但仍然高于未改性前的吸附量,说明季铵磁性化处理可以同时提高氮吸附性能和磁性。

(4) 改性累托石对NO₃⁻的吸附过程可以用准二级动力学模型Langmuir模型描述,且相关系数都较高,说明准二级动力学模式和Langmuir模型能很好的描述本试验中吸附过程的规律。

我国黏土矿物资源丰富,对于废水处理方面有很大的发展空间,但对其应用水平还不高,应加大在实践中的发展,今后的研究应注重对重金属、无机离子、有机极性分子和有机复合污染物的吸附处理研究,利用改性黏土吸附剂和其他废水处理技术联合使用,进一步提高污染物的去除率,并有针对性的应用于一些特殊的废水处理,使其快速、高效的进行,为改性黏土在重金属及无机

离子废水中的应用提供更多的科学依据和理论指导。

参考文献:

- [1] 鲁国秀,罗军,赖祖明. 氨氮废水处理技术发展现状[J]. 华东交通大学学报, 2015, 32(2): 129-134.
- [2] 刘莉峰,宿辉,李凤娟,等. 氨氮废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2014, 34(11): 13-17.
- [3] 段明星,徐效清. 氨氮废水的处理技术及其研究进展[J]. 环境与发展, 2015, 27(6): 68-70.
- [4] 李莲芳,阳艳玲. 吸附剂在废水处理中的应用[J]. 广东化工, 2013, 40(3): 129-130.
- [5] 王昶昊,施云海,陈浩. 化学沉淀法处理高浓度氨氮废水的实验研究[J]. 石油化工技术与经济, 2013, 29(6): 31-35.
- [6] 李红艳,李亚新,孙东刚,等. 处理高浓度氨氮废水的阳离子交换树脂筛选[J]. 化工学报, 2008, 59(9): 2339-2345.
- [7] 赵兵,王国清. 膨润土对亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2002, 18(2): 156.
- [8] 梁博. 离子交换柱在废水处理中的应用[J]. 合成材料老化与应用, 2015, 44(3): 117-119.
- [9] 杨光忠,汪媛. 金属盐类改性累托石的制备及吸附性能[J]. 武汉工程大学学报, 2014, 36(11): 32-36.
- [10] 康艳霞,刘钦甫,程宏飞,等. 我国累托石的分布及其应用现状[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2013, 101(1): 19-23.
- [11] HAN L, PENG Y, HOU S H. Research on the exploitation of rectorite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2003, 20(4): 20-22.
- [12] 郭杏林,张秋云. 表面活性剂插层改性累托石研究[J]. 华南师范大学学报, 2013, 45(4): 95-99.
- [13] MA X Y, LU H J, LIANG G Z, et al. Rectorite/thermoplastic polyurethane nano composites: preparation, characterization, and properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(2): 608-614.
- [14] 苏凯,贺玉龙,杨立中. 改性蒙脱石吸附降解硝酸根离子的研究[J]. 矿物岩石, 2013, 33(3): 7-12.
- [15] 张杰,胡文祥,张泽强,等. 累托石有机改性实验研究[J]. 武汉化工学院学报, 2005, 27(2): 35-37.
- [16] 罗利华,冯启明,王维清,等. 磁性累托石的制备及其对含有机染料废水的吸附研究[J]. 材料导报, 2011, 25(4): 103-106.

Studies on the Adsorption Performance for Nitrate Ion in Waste Water by Modified Rectorite

XU Guiyu¹, YIN Haiqing¹, ZHAO Yanhui²

(1. Qinghai University for Nationalities, Xining 810007, China; 2. Qinghai Red Cross Hospital, Xining 810000, China)

Abstract: The adsorption performance to NO_3^- which from agricultural wastewater by modified rectorite has been studied. The rectorite (REC) has been purified and modified by hexadecyl trimethyl ammonium bromide (1631) through using ion exchange properties, then magnetized by $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ under alkaline conditions. The modified rectorite was obtained and its structure was characterized, at the same time the adsorption performance of NO_3^- was studied under the different conditions such as contact time, concentration of NO_3^- in water and so on. The experimental results show that the rectorite was modified by hexadecyl trimethyl ammonium bromide really, it could be used to deal with the wastewater, and the maximum adsorption capacities of REC for NO_3^- was only 82.60 mg/g, while the modified REC adsorption of NO_3^- increased significantly and reached 102.30 mg/g. By this way, the adsorption effect of adsorbent was increased obviously, and it also had a stable magnetism in order to recycle easily. The adsorption process was in accord with pseudo-second order kinetics equation and Langmuir sorption isotherm equation.

Key words: rectorite; modified; adsorption