Cr³⁺ 改性膨润土对苯胺的吸附性能研究¹⁾

郑 红 彭英春 栾兆坤²⁾

(中国地质大学材料科学与工程学院, 北京, 100083)

摘 要 研究了 Cr³⁺ 改性膨润土吸附苯胺的性能及适宜条件. 结果表明, Cr³⁺ 改性膨润土对苯胺具有很好的吸附效果, 吸附过程很快达到平衡, 酸性和中性环境均有利于吸附过程的进行. 绘制了不同初始浓度下苯胺溶液在平衡浓度达国家工业废水第二类污染物三级排放标准和二级排放标准时, Cr³⁺ 改性膨润土的用量和吸附等温线, 并将吸附效果与原钙基膨润土、钠化膨润土和有机改性膨润土进行了对比.

关键词 Cr³⁺ 改性膨润土, 苯胺, 吸附.

蒙脱石强烈的亲水性导致其对有机物的吸附能力较差. 但目前一些研究发现, 层间含有高价态金属阳离子的蒙脱石对于特定有机物的吸附能力可大大增强. Sawhney 和 Singh^[1] 的研究证实, 层间含有 Al³⁺ 的蒙脱石吸附农药莠去津的能力远远大于钙基蒙脱石. Pusino^[2] 等人用富含 Na⁺, Ca²⁺, Fe³⁺ 和 Al³⁺ 的蒙脱石吸附除草(莠)剂, 其吸附量的变化为 Na⁺ < Ca²⁺ < Al³⁺ < Fe³⁺ 的蒙脱石. 郑红^[3]、张金^[4] 等人的研究表明, 高价金属阳离子改性的蒙脱石对苯酚及垃圾渗滤液中某些特定有机物的吸附能力明显增强.

本文对 Cr³⁺ 改性膨润土吸附苯胺的性能, 以及适宜的吸附条件和用量进行了探讨, 旨在为实际应用提供基础数据.

1 实验部分

1.1 实验材料

膨润土为河北省宣化市钙基膨润土, 主要矿物成分为: 蒙脱石 87.4%, 石英 3.6%, -方石英 7.3%, 钾长石 0.7%, 其它 1.0%, 阳离子交换容量为 83.87cmol kg⁻¹.

Cr³⁺ 改性膨润土按照文献 [3] 进行, 具体方法如下: 配制 Cr³⁺ 浓度为 1g · l⁻¹ 的 Cr(NO₃)₃ 溶液 500ml, 加入 100 目已钠化的膨润土 5g, 在恒温振荡器中振荡 12h (温度 25 ± 0.2 °C, 转速 150r · min⁻¹), 离心, 水洗, 研磨, 过 100 目筛备用.

苯胺为分析纯, 实验中苯胺的回收率接近 100%, 其挥发可以忽略不计.

1.2 实验方法

在一系列 100ml 的磨口三角瓶中, 分别加入一定量的 Cr³⁺ 改性膨润土和 20ml 不同浓

2002 年 7 月 30 日收稿.

1) 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室开放基金资助 (基金编号: 2001010).

2) 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室.

度的苯胺溶液, 在 25 ± 0.2 振速为 $150 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下恒温振荡一定时间, 离心 5min , 取上层清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜, 然后用 UV-160 型紫外分光光度计在 230nm 苯胺最大吸收波长处测定苯胺的平衡浓度。

2 结果与讨论

2.1 Cr^{3+} 改性膨润土对苯胺的吸附率随时间的变化

当苯胺初始浓度为 $20 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 土样用量为 $0.2 \text{g} \cdot 20 \text{ml}^{-1}$ 时, 在 $\text{pH} 4.40$ 的条件下, 每隔 5min 取样进行苯胺浓度测定, 发现 Cr^{3+} 改性膨润土对苯胺的吸附过程迅速达到平衡, 5min 时吸附率达到 91.55% , 增加吸附时间吸附率基本不变。为了保证吸附作用充分进行, 以下实验的平衡时间选择 30min 。

2.2 pH 值对 Cr^{3+} 改性膨润土吸附苯胺效果的影响

当苯胺初始浓度为 $20 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 土样用量为 $0.2 \text{g} \cdot 20 \text{ml}^{-1}$, 分别调节 pH 值至设定的范围, 振荡至平衡后, 测定苯胺的浓度。如图 1 所示, pH 值对 Cr^{3+} 改性膨润土吸附苯胺的效果有较大的影响。总体而言, Cr^{3+} 改性膨润土对苯胺的吸附率随 pH 值的增大而减小。在酸性和中性环境中, Cr^{3+} 改性膨润土对苯胺的吸附率相差不大, 但是在碱性环境中, 特别是在强碱性环境中, Cr^{3+} 改性膨润土对苯胺的吸附率明显变小。这与 pH 值对有机膨润土吸附苯胺的影响规律一致^[5]。

图 1 pH 值对苯胺吸附率的影响

Fig. 1 Sorption of aniline on Cr^{3+} -bentonite under different pH conditions

2.3 土样用量对苯胺平衡浓度的影响

在不调 pH 值 (弱酸性) 的条件下, 不同苯胺初始浓度下平衡浓度与 Cr^{3+} 改性膨润土用量的关系如图 2 所示。

图 2 不同苯胺初始浓度下 Cr^{3+} 改性膨润土土样用量曲线

Fig. 2 Mass curves of Cr^{3+} -bentonite at different aniline initial concentrations

由图 2 可见, 苯胺初始浓度为 $10 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $20 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $30 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 苯胺的最大吸附

率分别达到 98.38%, 88.47% 和 85.82%。苯胺平衡浓度达到国家工业废水第二类污染物三级排放标准 ($5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) 时, 土样用量分别约为 $<0.02\text{g}\cdot 20\text{ml}^{-1}$, $0.04\text{g}\cdot 20\text{ml}^{-1}$ 和 $0.25\text{g}\cdot 20\text{ml}^{-1}$ 。苯胺初始浓度为 $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 苯胺平衡浓度达到国家工业废水第二类污染物二级排放标准 ($2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) 时, 土样用量约为 $0.03\text{g}\cdot 20\text{ml}^{-1}$ 。

2.4 Cr^{3+} 改性膨润土对苯胺的吸附等温线

Cr^{3+} 改性膨润土对苯胺的吸附等温线如图 3 所示。将吸附等温线数据进行 Langmuir 型等温式的线性处理, 得到吸附等温方程为 $1/Q_e = 0.2025/C_e + 0.0533$, $R^2 = 0.9983$, 可见吸附过程可以用 Langmuir 型吸附等温线很好地模拟。

2.5 Cr^{3+} 改性膨润土对苯胺的吸附效果与其它膨润土的比较

苯胺初始浓度为 $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 土样用量为 $0.2\text{g}\cdot 20\text{ml}^{-1}$, 不调 pH 值时, 原钙基膨润土对苯胺的吸附率很低, 均低于 3.87%, 钠化膨润土对苯胺没有表现出吸附作用。酸性条件下有利于二者对苯胺的吸附, pH 2.48 时, 原钙基膨润土对苯胺的吸附率达到 23.69%, pH 3.04 时, 钠化膨润土对苯胺的吸附率为 13.84%, 均远低于 Cr^{3+} 改性膨润土对苯胺的吸附效果。与有机膨润土^[5]相比, 当苯胺初始浓度为 $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 其它条件相同, 苯胺去除率达到 90% 时, 有机膨润土需要 $2.0\text{g}\cdot 25\text{ml}^{-1}$, 而 Cr^{3+} 改性膨润土只需要 $0.1\text{g}\cdot 20\text{ml}^{-1}$ 。 Cr^{3+} 改性膨润土和有机膨润土对苯胺的吸附等温线见图 4。由二者的 Langmuir 线性等温吸附方程可知, 当苯胺的平衡浓度约小于 $300\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, Cr^{3+} 改性膨润土对苯胺的吸附量较大, 当苯胺的平衡浓度约大于 $300\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 有机膨润土对苯胺的吸附量较大。

图 3 Cr^{3+} 改性膨润土对苯胺的吸附等温线

Fig. 3 Sorption isotherms of aniline on Cr^{3+} -bentonite

图 4 Cr^{3+} 改性膨润土和有机膨润土对苯胺的 Langmuir 线性吸附等温线

Fig. 4 Linearized sorption isotherms of aniline on Cr^{3+} -bentonite and organobentonite

3 结论

(1) Cr^{3+} 改性膨润土对苯胺具有很好的吸附效果, 吸附过程很快达到平衡, 酸性和

中性环境均有利于吸附过程的进行。

(2) 在实验条件下, 苯胺初始浓度分别为 $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 苯胺的最大吸附率分别达到 98.38%, 88.47% 和 85.82%。当苯胺的平衡浓度达到国家工业废水第二类污染物三级排放标准 ($5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) 时, 土样用量分别约为 $<0.02\text{g}\cdot 20\text{ml}^{-1}$, $0.04\text{g}\cdot 20\text{ml}^{-1}$ 和 $0.25\text{g}\cdot 20\text{ml}^{-1}$ 。苯胺初始浓度为 $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 平衡浓度达到国家工业废水第二类污染物二级排放标准 ($2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) 时, 土样用量约为 $0.03\text{g}\cdot 20\text{ml}^{-1}$ 。

(3) Cr^{3+} 改性膨润土对苯胺的吸附作用可用 Langmuir 型吸附等温线很好地模拟。

(4) Cr^{3+} 改性膨润土对苯胺的吸附效果远好于原钙基膨润土和钠基膨润土, 当苯胺的平衡浓度约小于 $300\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 吸附效果好于有机改性膨润土。

参 考 文 献

- [1] Sawhney B L, Singh S S, Sorption of Atrazine by Al- and Ca-Saturated Smectite. *Clay and Clay Minerals*, 1997, 45 (3) 333—338
- [2] Pusino A, Liu W, Gessa C, Dimefiperate Adsorption and Hydrolysis on Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , and Na^+ -Montmorillonite. *Clay and Clay Minerals*, 1993, 41 (3) 335—340
- [3] 郑红, 鲁安怀, 廖立兵等, 富含 Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} 蒙脱石对垃圾渗滤液中有机的吸附. 岩石矿物学杂志, 2001, 20 (4) 528—532
- [4] 张金, 鲁安怀, 郑红等, 富含 Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} 和 Cr^{3+} 的蒙脱石对苯酚的吸附性能研究. 非金属矿, 2001, 3 45—47
- [5] 郑红, 鲁安怀, 韩丽荣等, 有机膨润土对苯胺的吸附性能及应用研究. 环境化学, 2001, 20 (5) 466—469

SORPTION OF ANILINE ON Cr^{3+} -BENTONITE

ZHENG Hong PENG Ying-chun LUAN Zhaokun¹⁾

(School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing, 100083)

ABSTRACT

The properties and optimal conditions for Cr^{3+} -bentonite to adsorb aniline were investigated. High sorption percentages of aniline on Cr^{3+} -bentonite were found. Acidity and neutrality conditions were favorable. The mass curves of Cr^{3+} -bentonite when the equilibrium concentrations of aniline met the discharge criterion of national industrial wastewater for the second category contaminants and isothermal sorption curves of aniline were obtained. The sorption effects of aniline by Ca^{2+} -bentonite, Na^+ -bentonite, organobentonite and Cr^{3+} -bentonite were compared.

Keywords: Cr^{3+} -bentonite, aniline, sorption.

1) SKLEAC, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences.