

# 羟基锆交联累托石的制备研究

石眺霞, 孙家寿

武汉化工学院 环境科学与城市建设学院, 武汉 430073

**摘 要:**以钠化累托石为原料进行改性制备羟基锆交联累托石,并探讨以羟基锆交联累托石制备吸附有机废水的最佳条件。试验得到的最佳条件为:交联剂浓度为 0.20 mol/L, 85 °C 下回流 12 h, 累托石悬浮液浓度为 6%, 投料比为 4 mmol/g 时, 在 65 °C 下交联反应 2.5 h。在此条件下制备的羟基锆交联累托石的比表面积为 9.250 m<sup>2</sup>/g, 对 COD 的吸附容量可达 119 mg/L。

**关 键 词:**锆交联累托石; 有机废水; 吸附

**中图分类号:** P579 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2004)03-0200-03

累托石<sup>[1]</sup>是含水铝硅酸盐。其结构具有较强的吸附性能、阳离子交换性和大的比表面积,在环保中有较大的应用潜力。但由于累托石的结构层带一定的负电荷,使表面具负电性<sup>[2]</sup>,且表面硅氧结构具有极强的亲水性,结构外部的阳离子又具水解作用,因而对有机污染物和阴离子污染物的处理效果不佳;为提高原土的污水处理能力,必须对其进行改性。

G. W. Brindley 等<sup>[3]</sup>最早利用聚合羟基铝和锆阳离子合成了层柱粘土;由于比表面积大、层间距大、热稳定性好而受到广泛的关注<sup>[4]</sup>。

目前关于羟基锆交联粘土的研究很多,而利用羟基锆交联制备锆交联累托石鲜见报道。本文重点研究了羟基锆交联累托石的制备条件。有关羟基锆交联累托石吸附性能将另文报道。

## 1 试验原料及制备方法

### 1.1 试验原料

钠化累托石样品(NaR)由湖北名流累托石科技股份有限公司提供,累托石含量为 70%~80%。其主要组成为(%) : SiO<sub>2</sub> 44.31、TiO<sub>2</sub> 2.46、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 35.60、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.50、CaO 4.05、MgO 0.35、K<sub>2</sub>O 1.12、Na<sub>2</sub>O 1.24、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.41、S 0.54、C 0.21、H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 7.26、H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> 6.34、[·O·] 8.23。

### 1.2 羟基锆交联累托石的制备方法

将 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 溶于蒸馏水后在一定温度下老化一定时间,制成交联剂溶液;将一定量的钠化累托石样品分散到一定体积的蒸馏水中(一般累托石悬

浮液质量百分比浓度为 4%),不断搅拌,使累托石尽可能地充分分散,再缓慢滴加一定体积的聚合羟基锆交联剂溶液,继续反应一定时间后抽滤,并用去离子水反复洗涤滤饼至无 Cl<sup>-</sup> (用硝酸银溶液检验)。将得到的固相在 60 °C 下烘干后研磨成粉,过 200 目筛,即得羟基锆交联累托石。以交联累托石中锆的含量及交联累托石对 COD 吸附容量与去除率探讨交联累托石的最佳制备条件。COD 的测定采用重铬酸钾法<sup>[5]</sup>制备锆交联累托石时滤液中的锆含量采用分光光度法测定<sup>[6]</sup>。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 交联剂的制备对制备交联累托石的影响

(1) 交联剂老化时间对制备交联累托石的影响:图 1 为 0.20 mol/L 的 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 溶液在 85 °C 下回流不同时间后,按上述方法制备的交联累托石对 COD 的吸附性能的影响。从图 1 可看出,交联剂老化时间为 12 h 时所得交联累托石对 COD 的吸附出现峰值,之后又下降;而当老化时间分别为 7 h 与 9 h 时所得产品对 COD 的吸附几乎没有变化,这说明羟基锆的聚合度受老化时间的影响较大。

(2) 交联剂老化温度对制备交联累托石的影响:按上述条件改变交联剂老化温度的试验(图 2)表明,交联剂在 85 °C 下回流 12 h 制备的交联累托石对 COD 的吸附性能最好。图 1、2 结果表明适当提高回流老化温度、延长老化时间可以增大溶液中 Zr 的聚合度,而提高锆交联累托石的吸附性能。

收稿日期:2004-01-04 收到,02-23 改回

基金项目:湖北省科技厅(20002P1813)、湖北省教育厅(2000A24014)、武汉市科委(20026002098)与湖北名流累托石科技股份有限公司资助  
第一作者简介:石眺霞(1981—),女,硕士研究生,环境工程专业。

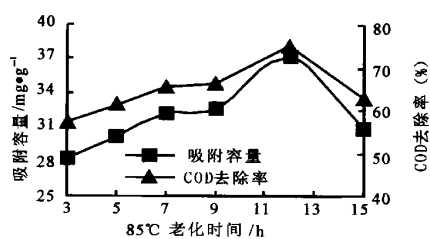


图1 交联剂老化时间对制备交联累托石的影响

Fig. 1 Effect of the cross-linking aging time on Zr-pillared

(3) 交联剂浓度对制备交联累托石的影响:按上述条件改变交联剂浓度的试验(图3)表明,交联剂浓度为 0.20 mol/L 时制备的交联累托石对 COD 的吸附性能最佳,且残余 Zr 量少,产品  $ZrO_2$  含量较高;而当交联剂浓度为 0.05 mol/L 时,虽然滤液中残余 Zr 量较低,但对有机物的吸附效果差,吸附容量低。这可能是交联剂的浓度太低,与悬浮液中累托石碰撞的机率少,未能形成大分子聚合物,进而影

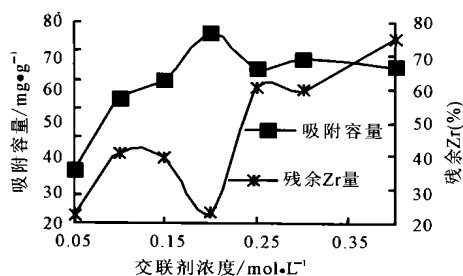


图3 交联剂浓度对制备交联累托石的影响

Fig. 3 Effect of cross-linking concentration on Zr-pillared

(2) 交联剂滴加速度对制备交联累托石的影响:不同速度下滴加交联剂对制备交联累托石的影响结果(图5)表明,随交联剂滴加速度加快制备的交联累托石对 COD 的吸附性能呈下降趋势。说明交联剂与悬浮液中累托石的起始反应需要一定时间,且产品的吸附性能与起始反应也有关系。

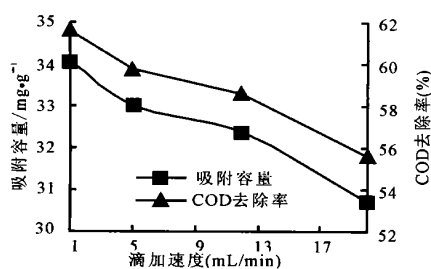


图5 交联剂滴加速度对制备交联累托石性能的影响

Fig. 5 Effect of cross-linking dropped rate on Zr-pillared

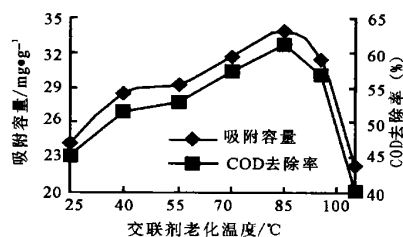


图2 交联剂老化温度对制备交联累托石的影响

Fig. 2 Effect of the cross-linking aging temperature on Zr-pillared

响其对有机物的吸附效果,使 COD 去除率偏低。

## 2.2 交联反应条件对制备交联累托石性能的影响

(1) 交联剂用量对制备交联累托石的影响:按上述(3)的条件改变交联剂的用量的试验(图4)表明,随着交联剂投加量的增加,交联累托石对有机物的吸附性能也提高,滤液中残余的 Zr 量逐渐增加;即交联剂用量加大,残余的 Zr 量呈上升的趋势。因此综合考虑,应取  $Zr/clay = 4.0 \text{ mmol/g}$  为佳。

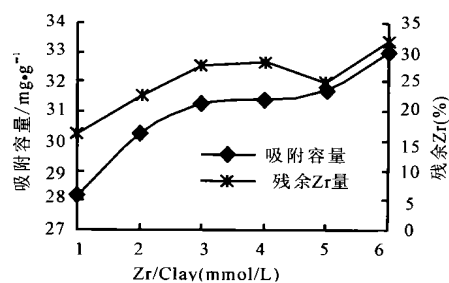


图4 Zr/Clay 对制备交联累托石性能的影响

Fig. 4 Effect of Zr/clay on Zr-pillared

(3) 交联反应时间对制备交联累托石的影响:反应时间对制备交联累托石的影响结果(图6)表明,聚合羟基锆与累托石的反应较迅速,但起始结构并不很稳定,以致在反应 1 h 及 1.5 h 时交联累托石对 COD 去除率出现最低峰,之后结构开始稳定,去除率趋于稳定。交联反应时间以 2.5 h 为宜。

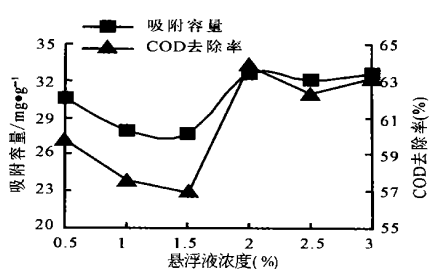


图6 交联反应时间对制备交联累托石性能的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on Zr-pillared

(4) 交联反应温度对制备交联累托石的影响: 交联体系在不同温度下反应 2.5 h 对产品性能的影响结果(图 7)表明, 当反应温度为 60 °C 时制备的交联累托石对 COD 的吸附达最大值, 且残余 Zr 量最低, 说明当交联剂向悬浮液中滴加时可能存在一定程度的解聚, 温度不同其解聚程度不一。

(5) 悬浮液浓度对制备交联累托石的影响: 图 8 显示, 当悬浮液质量分数为 2 % 时, 产品的吸附性能

最差, 可能是由于悬浮液中加入交联剂后, 交联剂浓度降低太大, 已形成的聚合大分子物质又部分水解, 使交联累托石吸附性能下降。悬浮液质量分数为 6 % 时, 交联累托石的吸附效果趋于平衡且略有下降, 增大累托石悬浮液的浓度则下降更明显; 可能是悬浮液质量分数太高使累托石的分散不均匀, 致使交联反应不充分。因此悬浮液质量分数以 6 % 为宜。

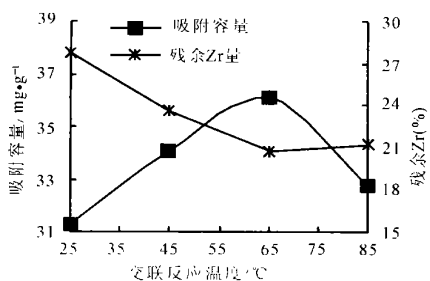


图 7 交联反应温度对制备交联累托石性能的影响

Fig. 7 Effect of reaction temperature on Zr-pillared

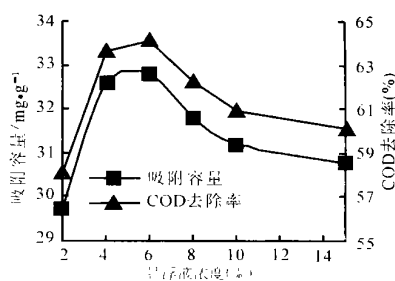


图 8 悬浮液浓度(质量比)对制备交联累托石性能的影响

Fig. 8 Effect of suspension concentration on Zr-pillared

### 3 结 论

影响制备交联累托石吸附效果的因素包括交联剂的老化温度及时间、交联反应过程悬浮液的浓度、交联反应的温度、投料比等; 对于锆交联剂来说, 高温回流有利于形成大粒径的聚合交联剂粒子; 悬浮液浓度较高有利于形成吸附效果较好的交联土。在 65 °C、悬浮液质量分数为 6 %、Zr/clay 为 4.0 mmol/g、交联剂在 85 °C 下回流 12 h 等条件下得到的交联累托石对有机物的吸附作用较强, 其比表面积为 9.250 m<sup>2</sup>/g, 对 COD 的吸附容量可达 119 mg/g。

#### 参考文献(Reference):

- [1] 江涛, 刘源骏. 累托石 [M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 1989. 49.

Jiang Tao, Liu Yuanjun. Rectories [M]. Wuhan: Science and

- Technology Press of Hubei, 1989. 49. (in Chinese)
- [2] 潘兆槽, 万朴. 应用矿物学 [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993. 230. (in Chinese)
- Pan Zhaolu, Wan Pu. Mineralogy Applications [M]. Wuhan: Publishing Industry University of Wuhan, 1993. 230.
- [3] Brindly G W, Sempels R E. Clay minerals [J]. 1977, (12): 229.
- [4] 周春晖, 葛忠华, 李春生, 李小年. 层柱粘土材料制备与应用研究 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2002, 21(4): 242 - 246.
- Zhou Chunhui, Ge Zhonghua, Li Chunsheng, Li Xiaonian. Recent advances in preparation and applications of pillared clay materials [J]. Bull. Mineral. Petrol. Geochem., 2002, 21(4): 242 - 246. (in Chinese with English abstract)
- [5] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1996. 389 - 391.
- Xi Danli, Sun Yusheng, Liu Xiuying. Environment monitor [M]. Beijing: High. Edu. Press, 1996. 389 - 391. (in Chinese)
- [6] 叶能心, 田顺勇, 张菊. 4,5-二溴苯基荧光酮-吐温-20 光度法测定锆 [J]. 海南师范学院学报, 2001, 14 (3): 76 - 79.
- Ye Nengxin, Tian Shunrong, Zhang Ju. Spectrophotometric determination of zirconium with dibromophenylfluorone in the presence of Tween-20 [J]. J. Hainan Normal University, 2001, 14 (3): 76 - 79. (in Chinese with English abstract)

### Experiment of Producing Zr-Pillared Rectories

SHI Tiao-xia, SUN Jia-shou

School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073, China

**Abstract:** We introduced the procedure of producing of Zr-pillared rectories and tested the optimum conditions for Zr-pillard rectories to absorb organic wastewater in this paper. The result showed the cross-linking agent is prepared from 0.20 mol/L of  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  solution, which is reflux for 12h under 85 °C, then is added into the suspension of rectorite (m % = 6 %) and stirred for another 2.5h under 65 °C Under this conditions, the surface area BET of resultant material is 9.250m<sup>2</sup>/g, and the adsorption capacity reaches 119 mg/g.

**Key words:** Zr-pillared rectories; organic wastewater; adsorption