

# 改性提高膨润土阳离子交换容量研究

李梦耀, 王莉平, 车红荣

(长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

[摘要] 研究了焙烧活化、酸活化、氯化钠活化、溴化十六烷基三甲铵活化等改性方法对膨润土阳离子交换容量的影响。结果表明, 450 °C焙烧2 h, 膨润土阳离子交换容量可提高30%以上, 0.01 mol·L<sup>-1</sup>氯化钠和0.3 mol·L<sup>-1</sup>溴化十六烷基三甲铵活化处理均可使膨润土阳离子交换容量提高10%以上, 0.1 mol·L<sup>-1</sup>盐酸活化处理对提高膨润土的阳离子交换容量效果不明显, 还深入讨论了改性提高膨润土阳离子交换容量的机理。

[关键词] 膨润土; 改性; 氯化钠; 溴化十六烷基三甲铵; 阳离子交换容量

[中图分类号] P619.255 [文献标识码] A [文章编号] 1672-6561(2005)03-0030-03

[作者简介] 李梦耀(1962-), 男, 陕西西安人, 副教授, 从事水污染监测及治理教学与研究。

膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的天然优质细粒粘土。蒙脱石单位晶胞系由硅氧四面体和铝氧八面体按2:1组成的晶层, 其结构单元层中存在阳离子异价类质同象置换, 如硅氧四面体中Si<sup>4+</sup>被Al<sup>3+</sup>取代, 铝氧八面体中Al<sup>3+</sup>被Mg<sup>2+</sup>或Fe<sup>2+</sup>所取代。这就产生了层间负电荷, 具有吸附阳离子的能力来达到电荷的补偿, 这些阳离子通常为Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>等。因这类负电荷大部分分布在层状硅铝酸盐的层面上, 结构层内的铝氧八面体层内晶格置换产生的负电荷与矿物层面上吸附的阳离子之间的距离较远, 吸附的阳离子与晶层间常被水分子所隔, 两者结合较松弛。阳离子脱离和吸附所需能量较低, 也较自由, 因此, 这些被吸附的阳离子可以被交换, 这就是蒙脱石矿物具有阳离子交换的本质。层间阳离子的可交换性是膨润土的重要特性之一。膨润土的最大阳离子交换量用阳离子交换容量(CEC)表示<sup>[1]</sup>。近年来, 对膨润土进行改性, 提高膨润土阳离子交换容量, 改善对水体中污染物的去除效果, 已成为水资源再生利用研究领域热门课题之一<sup>[2~7]</sup>。中国天然膨润土资料丰富, 价格低廉, 大力开发膨润土和改性膨润土水处理剂具有广泛应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及仪器

#### 1.1.1 实验试剂

原土预处理: 膨润土(新疆产)原土用水浸泡12 h后, 水洗3次, 烘干, 研磨, 过120目筛, 作为原土备用。

NaOH标准溶液: 用分析纯氢氧化钠试剂配制0.03 mol·L<sup>-1</sup> NaOH溶液, 以烘干恒重优级纯邻苯二甲酸氢钾标定。

甲醛-CaCl<sub>2</sub>混合溶液: 称取50 g CaCl<sub>2</sub>, 量取50 mL甲醛(A. R, 西安化学试剂厂), 混合后用水溶解并稀释至500 mL, 摇匀, 用NaOH溶液调节至酚酞显淡粉红色。

NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>Cl溶液: 称取30 g NH<sub>4</sub>Cl, 量取30 mL NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O(A. R, 西安化学试剂厂)混合, 用水稀释至1 000 mL, 摇匀, 备用。

其他主要试剂盐酸、氯化钠、溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)、95%乙醇等均为分析纯。

实验用水为蒸馏水。

#### 1.1.2 实验仪器

78-1型磁力加热搅拌器(杭州仪表电器厂); 101-1型电热鼓风干燥箱(上海市沪南科学联营厂); SRJ-4-9箱型电阻炉(陕西省秦岭电炉厂)。

1.2 实验方法

1.2.1 焙烧改性

将 10 g 原土放入马弗炉内, 升至一定温度, 定时恒温, 取出冷至室温, 研磨过筛置于干燥器中备用。

1.2.2 酸改性

取 10 g 原土, 放入 100 mL 一定浓度的 HCl 溶液中, 于 80 ℃搅拌 4 h, 静置弃去上层清液, 水洗至中性, 110 ℃烘干, 研磨至原粒度。

1.2.3 NaCl 改性

称 10 g 原土, 放入 100 mL 一定浓度的 NaCl 溶液中, 80 ℃恒温搅拌 4 h, 过滤, 水洗, 110 ℃烘干。

1.2.4 CTMAB 改性

10 g 原土放入 100 mL 一定浓度 CTMAB 溶液中, 80 ℃恒温搅拌 4 h, 抽滤, 水洗至中性, 110 ℃活化 1 h, 研细过筛备用。

1.3 阳离子交换容量的测定<sup>[8]</sup>

称取 1.000 g 膨润土(改性土或原土)于烧杯中, 加入 20 mL NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O - NH<sub>4</sub>Cl 溶液, 搅拌并放置 30 min, 中速定量滤纸过滤, 用 95%乙醇洗涤 10 次以上。将铵质土与滤纸一并移入另一干净烧杯中, 加入 25 mL 甲醛 - CaCl<sub>2</sub> 混合溶液, 酚酞指示剂 5 滴, 快速加入约 60% 相当于阳离子交换容量的 NaOH 标准溶液, 充分搅拌后, 继续滴定至溶液呈稳定的粉红色, 记录加入 NaOH 标准溶液的总体积。

阳离子交换容量(CEC)为

$$CEC = \frac{c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH})}{m}$$

式中: CEC 为膨润土阳离子交换容量, mmol · g<sup>-1</sup>; c(NaOH) 为 NaOH 标准溶液的浓度, mol · L<sup>-1</sup>; V(NaOH) 为滴定时加入 NaOH 标准溶液的体积, mL; m 为膨润土质量, g。

2 结果与讨论

2.1 焙烧活化对阳离子交换容量的影响

控制焙烧温度为 450 ℃, 考察焙烧时间对膨润土阳离子交换容量的影响, 结果见表 1。

表 1 焙烧时间对膨润土 CEC 的影响

Table 1 Effect of heating time on the CEC				
t/min	0(原土)	15	30	60
CEC/mm ol · g <sup>-1</sup>	0.583 8	0.664 5	0.718 2	0.741 6
t/min	90	120	150	180
CEC/mm ol · g <sup>-1</sup>	0.757 0	0.760 0	0.755 8	0.746 0

焙烧时间为 2 h, 膨润土阳离子交换容量随焙烧温度的变化如表 2。

表 2 焙烧温度对膨润土 CEC 的影响

Table 2 Effect of heating temperature on the CEC							
t/℃	300	350	400	450	500	550	600
CEC/mm ol · g <sup>-1</sup>	0.602 2	0.635 5	0.729 6	0.759 2	0.731 0	0.614 4	0.451 8

从表 1 表 2 可以看出, 在 450 ℃焙烧 2 h, 膨润土阳离子交换容量较原土可提高 30%, 温度过高或焙烧时间过长, 阳离子交换容量反而降低。这是因为膨润土原土经过焙烧, 先后失去表面水、吸附水和结构水, 减小了水膜阻力, 焙烧还使得膨润土的空隙率和表面积增加, 这些都有利于阳离子交换容量的增加; 在 450 ℃焙烧 2 h 后膨润土的表面水及空隙中的一些杂质已基本除去, 空隙率和表面积已不随高温处理时间延长而增大, 温度过高或焙烧时间过长, 易导致膨润土卷边片状结构烧结、堆积, 反而降低了孔隙率和孔径, 阳离子交换容量下降。

2.2 酸活化改性对阳离子交换容量的影响

H<sup>+</sup> 浓度对膨润土阳离子交换容量的影响如表 3。

表 3 H<sup>+</sup> 浓度对膨润土 CEC 的影响

Table 3 Effect of c(H <sup>+</sup> ) on the CEC							
c(H <sup>+</sup> )/mol · L <sup>-1</sup>	0	0.001	0.01	0.10	0.50	1.0	2.0
CEC/mm ol · L <sup>-1</sup>	0.588 6	0.593 5	0.600 8	0.611 2	0.552 2	0.526 4	0.519 5

从表 3 可以看出, H<sup>+</sup> 浓度较小时, 阳离子交换容量随 H<sup>+</sup> 浓度增大略有上升。当 H<sup>+</sup> 浓度大于 0.1 mol · L<sup>-1</sup> 时, CEC 开始下降, 其值低于原土, 这是因为酸活化处理可除去分布于蒙脱石通道中的杂质, 孔道得到疏通, 还使得原较为致密的片状板层堆积结构变得疏松, 孔道扩大, 有利于阳离子交换容量的提高。另一方面, 在酸活化处理过程中, H<sup>+</sup> 交换取代了蒙脱石层间吸附的 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 等阳离子, H<sup>+</sup> 半径最小, 与层结构结合较牢, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 离子交换提取剂难以交换, CEC 下降, 表 3 反映了两种影响的综合结果。

2.3 Na<sup>+</sup> 活化改性对阳离子交换容量的影响

Na<sup>+</sup> 浓度对膨润土阳离子交换的影响如表 4。

表 4 Na<sup>+</sup> 浓度对膨润土 CEC 的影响

Table 4 Effect of c(Na <sup>+</sup> ) on the CEC							
c(Na <sup>+</sup> )/mol · L <sup>-1</sup>	0	0.010	0.050	0.10	0.50	1.00	2.00
CEC/mm ol · L <sup>-1</sup>	0.586 2	0.692 4	0.621 7	0.610 2	0.597 6	0.589 4	0.586 6

从表 4 可以看出,开始时 CEC 随  $\text{Na}^+$  浓度的增加而增加,达到某极大值后,随  $\text{Na}^+$  浓度的继续增加反而下降。这是因为多价离子具有较高的静电引力,并能同时满足蒙脱石两相邻层单元的负电性,充当层一层紧密联结的桥梁作用,因而粘土层的结构对  $\text{Ca}^{2+}$  的亲合力比对  $\text{Na}^+$  高。 $\text{Na}^+$  作为可交换阳离子时没有桥梁作用,层一层间主要是范德华力,故  $\text{Na}^+$  活化土易被极性水分子剥离成极细晶片而高度分散,其交换位置被充分暴露,因此,层间  $\text{Na}^+$  的增加有利于提高膨润土的 CEC。有资料表明,膨润土层间可交换阳离子含量之和大都小于 CEC,此差别说明蒙脱石层间还存在阳离子“空位”;趋于饱和的钠土,交换位大部分被  $\text{Na}^+$  占据,“空位”被大量破坏,位能的再次分配使部分可交换阳离子被固定,其中也包括交换  $\text{Ca}^{2+}$  进层间的  $\text{Na}^+$ ,因此,饱和钠土的 CEC 重新下降。

2.4 CTMAB 活化改性对阳离子交换容量的影响

CTMAB 质量浓度对膨润土阳离子交换容量的影响见表 5。

表 5 CTMAB 质量浓度对膨润土 CEC 的影响

Table 5 Effect of CTMAB concentration on the CEC

$\rho(\text{CTMAB})/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0.10	0.20	0.30	0.60	0.80	1.0
CEC/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.584 6	0.613 5	0.632 4	0.647 4	0.652 9	0.653 3	0.652 8

可见膨润土阳离子交换容量随 CTMAB 质量浓度开始缓慢上升,随后趋于平稳。CTMAB 活化改性,有机铵离子取代了蒙脱石中的可交换阳离子,减小了水膜阻力,扩大了晶层间的距离,增加了含碳量,疏水性得以改善,CEC 增高。

3 结语

阳离子交换容量是评价膨润土吸附性能及去除水体污染物能力的最重要指标之一。450℃焙烧 2 h,可使膨润土 CEC 值较原土增加 30%,0.01 mol·L<sup>-1</sup> c(NaCl) 和 0.3 mol·L<sup>-1</sup> c(CTMAB),80℃搅拌 4 h 处理均可提高膨润土 CEC 值;盐酸活化改性对提高膨润土的 CEC 值效果不明显。

[ 参 考 文 献 ]

[ 1 ] 徐永祥,杨晓惠.膨润土阳离子交换容量、吸蓝量的法定计量单位表示形式讨论[ J ].建材地质,1994,(3):38~41.

[ 2 ] 李梦耀,刘建.膨润土的改性研究及其应用[ J ].长安大学学报(地球科学版),2003,25(2):76~78

[ 3 ] 张建乐,陈万雄.钠化提高膨润土阳离子交换容量的研究[ J ].建材地质,1996,45(1):34~37.

[ 4 ] Wolfe T A, Demirel T, Baumann E R. Monitoring and management of water and sediment quality changes caused by a harbour impoundment scheme[ J ]. Environment International, 1995, 21(2): 147~204

[ 5 ] Srinivasan K R, Fogler H S. Use of inorgano organo clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: adsorption of benzo(a) pyrene and chlomphenols from aqueous solution [ J ]. Clays and clay Minerals, 1990, 38(3):287~293.

[ 6 ] 李梦耀,车红荣.膨润土的改性研究及在污水治理中的应用[ J ].长安大学学报(建筑与环境科学版),2004,21(2):42~45,51.

[ 7 ] 宋美宁,吕宪俊.利用钙基膨润土合成有机膨润土的工艺研究[ J ].化工矿物与加工,2004,(1):17~20

[ 8 ] 陈济美,龚关,赵连强,等.膨胀土阳离子交换量的测定[ J ].岩土测试,2000,19(2):152~154.

Study on improving cation exchange capacity of bentonite by modifying

LI Meng yao, WANG Li ping, CHE Hong rong  
(School of Environmental Sciences and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** This paper studied the cation exchange capacity(CEC) of bentonites which have been treated with different methods and different substances. The results indicate that the CEC can increase 30% when bentonite is heated at 450℃ for 2 h. In addition, CEC of bentonites treated with 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaCl or 0.3 mol·L<sup>-1</sup> CTMAB can increas 10%, but the CEC of bentonite treated with 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl improves little. The mechanism of improving bentonite's CEC by modification were discussed and analysed in detail.

**Key words:** bentonite; modifying; sodium chloride; hexadecyltrimethylammonium bromide; cation exchange capacity(CEC)

[ 英文审定:杨家喜]