



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113797886 A

(43) 申请公布日 2021.12.17

(21) 申请号 202111066836.8

*B01J 20/32* (2006.01)

(22) 申请日 2021.09.13

*C02F 1/28* (2006.01)

(71) 申请人 广东省科学院生态环境与土壤研究所

*B09C 1/00* (2006.01)

*C02F 101/20* (2006.01)

地址 510650 广东省广州市天源路808号

申请人 中国科学院地球化学研究所

(72) 发明人 卜红玲 刘承帅 陈曼佳 徐文坡  
胡淑捷 雷琴凯

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有  
限公司 44205

代理人 齐键

(51) Int. Cl.

*B01J 20/12* (2006.01)

*B01J 20/28* (2006.01)

*B01J 20/30* (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图7页

(54) 发明名称

一种蒙脱石复合材料及其吸附重金属的应用

(57) 摘要

本发明公开了一种蒙脱石复合材料及其吸附重金属的应用。这种蒙脱石复合材料包括蒙脱石和水铁矿；水铁矿分散于蒙脱石的外表面。本发明的蒙脱石复合材料具有较大的BET比表面积，以及多级孔隙结构特征，既保留了蒙脱石的孔结构特点，又具有水铁矿的孔结构特征；带正电荷的水铁矿颗粒与层面带负电荷的蒙脱石颗粒牢固结合，形成稳定的蒙脱石复合材料；该复合材料具有典型的层状结构硅酸盐矿物和水铁矿的结构特征，水铁矿纳米颗粒呈现球形颗粒结构，被蒙脱石片层所包裹。将本发明的蒙脱石复合材料应用到多种重金属的水体或场地土壤环境中，能够有效对环境中的重金属进行有效去除。

1. 一种蒙脱石复合材料,其特征在于,所述的蒙脱石复合材料包括蒙脱石和水铁矿;所述的水铁矿分散于蒙脱石的外表面。

2. 根据权利要求1所述的一种蒙脱石复合材料,其特征在于,所述蒙脱石复合材料的比表面积 $\geq 146.6\text{m}^2/\text{g}$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种蒙脱石复合材料,其特征在于,所述蒙脱石复合材料的总孔体积 $\geq 0.156\text{cm}^3/\text{g}$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种蒙脱石复合材料,其特征在于,所述蒙脱石的阳离子交换容量 $\geq 90\text{mmol}/\text{g}$ 。

5. 权利要求1-4任一项所述的蒙脱石复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 铁源溶液与蒙脱石溶液混合,得到混合液;

2) 将强碱溶液加入至步骤1)所得混合液中,得到悬浮液;

3) 将步骤2)所得悬浮液陈化,所述悬浮液中悬浮物聚沉,分离,得到所述的蒙脱石复合材料。

6. 根据权利要求5所述的蒙脱石复合材料的制备方法,其特征在于,步骤1)中所述铁源为氯化铁或硝酸铁中的至少一种。

7. 根据权利要求5所述的蒙脱石复合材料的制备方法,其特征在于,步骤1)中所述铁源溶液中Fe与蒙脱石的质量比为(0.5-3):1。

8. 根据权利要求5所述的蒙脱石复合材料的制备方法,其特征在于,步骤2)中得到所述悬浮液时pH值为6.5-7.5。

9. 根据权利要求5所述的蒙脱石复合材料的制备方法,其特征在于,步骤3)中所述陈化的时间为3-7h。

10. 权利要求1-4任一项所述蒙脱石复合材料在吸附重金属中的应用。

## 一种蒙脱石复合材料及其吸附重金属的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及矿物材料领域,具体涉及一种蒙脱石复合材料及其吸附重金属的应用。

### 背景技术

[0002] 蒙脱石等黏土矿物,储量丰富,廉价易得,环境友好,是我国优势非金属矿产。蒙脱石材料由于具有丰富的微孔、较高的比表面积和较大的孔容等特殊结构和性质,近年来被应用于重金属、有机污染物等有毒物质的吸附与控制。蒙脱石在结构上是两层硅氧四面体夹着一层铝氧八面体。由于同晶置换(如八面体层间的 $Al^{3+}$ 被 $Mg^{2+}$ 或者 $Fe^{2+}$ 置换,四面体层间的 $Si^{4+}$ 被 $Al^{3+}$ 置换等),层间有过剩负电荷,这些过剩负电荷通过静电作用吸引蒙脱石层间的 $Na^+$ 和 $Ca^{2+}$ 达到静电平衡。天然蒙脱石因为活性点被占据,阳离子与蒙脱石片层的结合力较弱,可以被其它阳离子(包括无机阳离子和有机阳离子)再交换,导致吸附效率低;且蒙脱石表面通常带有负电性,这使得其对阴离子型重金属吸附效果较差。

[0003] 改性蒙脱石是目前常用的手段,通过对蒙脱石进行改性,可使得其孔隙结构、亲疏水性以及荷电性发生改变,显著影响其对重金属及有机污染物的吸附去除效果。近年来,蒙脱石的改性主要包括有机改性和无机改性。然而,有机改性过程中,多数要使用到一些有机试剂,如CN112237901A公开了一种用于处理含铬废水的新型复合改性蒙脱石的制备方法,发明的材料具有较高的六价铬的吸附性能,但是该材料制备过程需要用氯化十六烷基吡啶等有毒有害物质,会对环境造成二次污染。无机改性的方法主要是通过柱撑使蒙脱石层间距增大,比表面积增加,如CN111718719A公开了一种硫化纳米零价铁-酸活化蒙脱石复合材料及其制备方法与应用,该发明材料通过将酸改性蒙脱石为基材吸附亚铁离子,再通过分步还原、共沉淀法将酸改性蒙脱石层间嵌入和表面吸附亚铁离子制备而成,但该方法操作过程繁杂,制备周期长,通过共沉淀在零价铁表面生成硫化亚铁外壳,可能会引发硫溶出的环境污染效应。因此,亟需寻找制备工艺简单、绿色无污染、价格低廉的复合材料,并能实现对重金属离子的高效吸附。

### 发明内容

[0004] 为了克服现有技术存在改性蒙脱石对环境造成潜在污染及蒙脱石对重金属的吸附效率低的问题,本发明的目的之一在于提供一种蒙脱石复合材料;本发明的目的之二在于提供该蒙脱石复合材料的制备方法;本发明的目的之三在于提供该蒙脱石复合材料在吸附重金属中的应用。

[0005] 为了实现上述目的,本发明所采取的技术方案是:

[0006] 一种蒙脱石复合材料,蒙脱石复合材料包括蒙脱石和水铁矿;水铁矿分散于蒙脱石的外表面。

[0007] 优选的,这种蒙脱石复合材料,蒙脱石复合材料的比表面积 $\geq 146.6m^2/g$ ;进一步优选的,蒙脱石复合材料的比表面积为 $146.6-250m^2/g$ ;再进一步优选的,蒙脱石复合材料

的比表面积为146.6-230.6m<sup>2</sup>/g;比表面积采用BET法测试得到。

[0008] 优选的,这种蒙脱石复合材料,蒙脱石复合材料的总孔体积 $\geq 0.156\text{cm}^3/\text{g}$ ;进一步优选的,蒙脱石复合材料的总孔体积为0.156-0.210cm<sup>3</sup>/g;再进一步优选的,蒙脱石复合材料的总孔体积为0.156-0.198cm<sup>3</sup>/g;总孔体积采用BET法测试得到。

[0009] 优选的,这种蒙脱石复合材料,蒙脱石的阳离子交换容量 $\geq 90\text{mmol}/\text{g}$ ;进一步优选的,蒙脱石的阳离子交换容量 $\geq 110\text{mmol}/\text{g}$ 。

[0010] 本发明第二方面提供了上述蒙脱石复合材料的制备方法。

[0011] 一种上述蒙脱石复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 1) 铁源溶液与蒙脱石溶液混合,得到混合液;

[0013] 2) 将强碱溶液加入至步骤1) 所得混合液中,得到悬浮液;

[0014] 3) 将步骤2) 所得悬浮液陈化,悬浮液中悬浮物聚沉,分离,得到蒙脱石复合材料。

[0015] 优选的,这种蒙脱石复合材料的制备方法,步骤1) 中蒙脱石为钙基蒙脱石;进一步优选的,蒙脱石的纯度 $\geq 70\%$ ;再进一步优选的,蒙脱石的纯度 $\geq 85\%$ 。

[0016] 在本发明一些优选的具体实施方式中,这种蒙脱石复合材料的制备方法,步骤1) 中蒙脱石选自内蒙古钙基蒙脱石。

[0017] 优选的,这种蒙脱石复合材料的制备方法,步骤1) 中铁源为氯化铁或硝酸铁中的至少一种;进一步优选的,步骤1) 中铁源为氯化铁。

[0018] 优选的,这种蒙脱石复合材料的制备方法,步骤1) 中铁源溶液中Fe与蒙脱石的质量比为(0.5-3):1;进一步优选的,步骤1) 中铁源溶液中Fe与蒙脱石的质量比为2:1。

[0019] 优选的,这种蒙脱石复合材料的制备方法,步骤2) 中得到悬浮液时pH值为6.5-7.5;进一步优选的,步骤2) 中得到悬浮液时pH值为7.0。

[0020] 优选的,这种蒙脱石复合材料的制备方法,步骤2) 中强碱溶液为氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、氢氧化钙溶液中的至少一种;进一步优选的,步骤2) 中强碱溶液为氢氧化钠、氢氧化钾溶液中的至少一种;再进一步优选的,步骤2) 中强碱溶液为氢氧化钠溶液。

[0021] 优选的,这种蒙脱石复合材料的制备方法,步骤2) 中强碱溶液为氢氧化钠溶液时,氢氧化钠溶液浓度为0.5-2mol/L;进一步优选的,氢氧化钠溶液浓度为0.8-1.5mol/L;更进一步优选,氢氧化钠溶液浓度为1mol/L。

[0022] 优选的,这种蒙脱石复合材料的制备方法,步骤2) 中强碱溶液为氢氧化钠溶液时,氢氧化钠溶液加入步骤1) 所得混合液的滴加速度为0.1-12mL/min;进一步优选的,步骤2) 中氢氧化钠溶液加入步骤1) 所得混合液的滴加速度为0.1-10mL/min;氢氧化钠溶液加入步骤1) 所得混合液时,当pH接近中性时滴加速度为0.1-0.5mL/min,当pH接近中性时氢氧化钠溶液滴加过快会导致pH的突然增加,导致沉淀的生成。

[0023] 优选的,这种蒙脱石复合材料的制备方法,步骤3) 中陈化的时间为3-7h;进一步优选的,步骤3) 中陈化的时间为4-6h;陈化在室温下进行。

[0024] 优选的,这种蒙脱石复合材料的制备方法,步骤3) 中悬浮液陈化过程需滴加氢氧化钠溶液;进一步优选的,氢氧化钠溶液浓度为0.5-2mol/L;进一步优选的,氢氧化钠溶液浓度为1mol/L。

[0025] 优选的,这种蒙脱石复合材料的制备方法,步骤3) 中悬浮物聚沉时pH值为6.5-7.5;进一步优选的,步骤3) 中悬浮物聚沉时pH值为7.0。

[0026] 优选的,这种蒙脱石复合材料的制备方法,步骤3)还包括蒙脱石复合材料的冷冻干燥、研磨步骤。

[0027] 本发明还提供了上述蒙脱石复合材料在吸附重金属中的应用。

[0028] 优选的,蒙脱石复合材料在吸附重金属铬、镉、砷、铅、铜、锌、镍、汞中至少一种的应用;进一步优选的,蒙脱石复合材料在吸附重金属铬、镉、砷、铅中至少一种的应用;再进一步优选的,蒙脱石复合材料在吸附重金属铬和镉中的应用。

[0029] 本发明还提供了一种采用上述蒙脱石复合材料吸附重金属的方法,具体包括如下步骤:

[0030] 1) 蒙脱石复合材料与重金属废水混合,反应,得到混合液;

[0031] 2) 分离步骤1)中的混合液,去除固体,实现废水中重金属的去除。

[0032] 优选的,这种蒙脱石复合材料吸附重金属的方法,步骤1)中重金属为铬、镉、砷、铅、铜、锌、镍、汞中的至少一种;进一步优选的,步骤1)中重金属为铬、镉、砷、铅中的至少一种;再进一步优选的,步骤1)中重金属为铬和镉。

[0033] 优选的,这种蒙脱石复合材料吸附重金属的方法,步骤1)中蒙脱石复合材料与重金属的质量比为1:(0.01-0.05);进一步优选的,步骤1)中蒙脱石复合材料与重金属的质量比为1:(0.02-0.03);再进一步优选的,步骤1)中蒙脱石复合材料与重金属的质量比为1:0.02。

[0034] 优选的,这种蒙脱石复合材料吸附重金属的方法,步骤1)中重金属废水的重金属浓度为10-260mg/L;进一步优选的,步骤1)中重金属废水的重金属浓度为30-80mg/L;再进一步优选的,步骤1)中重金属的重金属浓度为50mg/L。

[0035] 优选的,这种蒙脱石复合材料吸附重金属的方法,步骤1)中反应的时间为5-1440min;进一步优选的,步骤1)中反应的时间为10-1440min。

[0036] 优选的,这种蒙脱石复合材料吸附重金属的方法,步骤1)中反应在振荡或搅拌条件下进行;进一步优选的,步骤1)中反应在振荡条件下进行。

[0037] 优选的,这种蒙脱石复合材料吸附重金属的方法,步骤1)中反应的pH为3-6;进一步优选的,步骤1)中反应的pH为4-5。

[0038] 优选的,这种蒙脱石复合材料吸附重金属的方法,步骤2)中分离的方式为离心、沉淀中的一种;进一步优选的,步骤2)中分离的方式为离心。

[0039] 本发明的有益效果是:

[0040] (1) 本发明的蒙脱石复合材料具有较大的BET比表面积,以及多级孔隙结构特征,既保留了蒙脱石的孔结构特点,又具有水铁矿的孔结构特征;带正电荷的水铁矿颗粒与层面带负电荷的蒙脱石颗粒牢固结合,形成稳定的蒙脱石复合材料;该复合材料具有典型的层状结构硅酸盐矿物和水铁矿的结构特征,水铁矿纳米颗粒呈现球形颗粒结构,被蒙脱石片层所包裹。

[0041] (2) 本发明制备的蒙脱石复合材料具有较高的比表面积和较大的孔容,其比表面积可达 $230.6\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容可达 $0.198\text{cm}^3/\text{g}$ ,对重金属尤其是铬和镉具有较高的吸附量,所得材料的孔结构分布更加有序,微孔结构发育有利于重金属的吸附。

[0042] (3) 本发明采用水铁矿合成的方法,通过在水铁矿合成过程中负载蒙脱石颗粒,得到水铁矿负载的蒙脱石复合材料。该材料的优势在于既保留蒙脱石结构特征,又具有水铁

矿的结构特性,不仅实现了孔结构的改性,且对水铁矿的稳定性具有一定作用。由于蒙脱石复合材料荷电性的改变及表面基团的增加,其对阴离子重金属(如Cr(VI))和阳离子重金属(如Cd(II))都具有较好的吸附效果。

[0043] (4) 本发明的蒙脱石复合材料,其整个合成工艺流程均在常温常压下进行,能量消耗少,采用的工艺流程及设备简单,操作方便,制备周期短,生产过程成本低,易于规模化生产;其制备原料成本低廉,均为常见的无机矿物质及自然土壤物质成分,本发明所涉及的蒙脱石是一种常见非金属矿产资源,其储量丰富,廉价易得,环境友好,实施过程中无废水、废气、废渣等难以控制的副产物产生;本发明的蒙脱石复合材料为粉末状,干燥条件下密封保存即可,使用本发明的复合材料制备过程不会造成任何二次污染,在提高重金属吸附效果的同时,能避免对环境的二次污染,可用于解决我国水体或土壤重金属污染问题。

[0044] (5) 利用本发明的蒙脱石复合材料吸附重金属,具有高效、成本低廉、操作简便等优势,可广泛用于制革、电镀、冶金、制药、铬铁冶炼、颜料及铬盐化工等众多领域废水及土壤的处理。

### 附图说明

[0045] 图1为蒙脱石原料、水铁矿及实施例3制备得到的蒙脱石复合材料的XRD图;

[0046] 图2为实施例3制备得到的蒙脱石复合材料的扫描电子显微镜图;

[0047] 图3为蒙脱石原料、水铁矿及实施例3制备得到的蒙脱石复合材料的红外光谱图;

[0048] 图4为实施例3制备得到的蒙脱石复合材料的氮气等温吸附-脱附曲线图;

[0049] 图5为蒙脱石原料及实施例3制备得到的蒙脱石复合材料的Zeta电位图;

[0050] 图6为实施例1-3制备得到的蒙脱石复合材料对Cr(VI)吸附去除曲线图;

[0051] 图7为实施例3-5制备得到的蒙脱石复合材料对Cd(II)吸附去除曲线图;

[0052] 图8为实施例1制备得到的蒙脱石复合材料用于吸附去除污染土壤Cr(VI)柱状图。

### 具体实施方式

[0053] 以下通过具体的实施例对本发明的内容作进一步详细的说明。实施例中所用的原料、试剂或装置如无特殊说明,均可从常规商业途径得到,或者可以通过现有技术方法得到。除非特别说明,试验或测试方法均为本领域的常规方法。

[0054] 实施例1

[0055] 本实施例制备蒙脱石复合材料的方法包括以下步骤:

[0056] (1) 将1.40g蒙脱石加入到250mL浓度为0.2mol/L的 $\text{FeCl}_3$ 溶液中,充分搅拌,所得混合溶液的初始Fe/蒙脱石的质量比为1:0.5;

[0057] (2) 将300mL浓度为1mol/L的NaOH溶液以0.5mL/min的速率滴加至步骤(1)所得混合溶液中,继续搅拌,直至pH=7.0,得到复合材料的前驱体悬浮液;

[0058] (3) 将步骤(2)所得前驱体悬浮液于室温下老化4h,并重新用步骤(2)中的NaOH溶液调节pH=7.0;

[0059] (4) 将步骤(3)悬浮液离心,得到反应产物蒙脱石复合材料,冷冻干燥保存。

[0060] 根据Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法测得本实施例所制备的蒙脱石复合材料的比表面积为 $230.6\text{m}^2/\text{g}$ ,总孔体积为 $0.183\text{cm}^3/\text{g}$ ,蒙脱石复合材料的微孔比表面积为

105.7m<sup>2</sup>/g,微孔体积为0.067cm<sup>3</sup>/g。

[0061] 采用重铬酸钾(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)为Cr(VI)源,配制Cr(VI)浓度分别为10mg/L、20mg/L、30mg/L、40mg/L、50mg/L、100mg/L、140mg/L、180mg/L、220mg/L、260mg/L。通过吸附实验对该蒙脱石复合材料的Cr(VI)吸附能力进行测试,实验条件为:吸附剂含量2.5g/L,室温,pH值为4.5。结果表明,室温条件下,本实施例的蒙脱石复合材料对Cr(VI)的饱和吸附量为22.6mg/g。

[0062] 实施例2

[0063] 本实施例制备蒙脱石复合材料的方法包括以下步骤:

[0064] (1) 将1.87g蒙脱石加入到250mL浓度为0.2mol/L的FeCl<sub>3</sub>溶液中,充分搅拌,所得混合溶液的初始Fe/蒙脱石的质量比为1.5:1;

[0065] (2) 将300mL浓度为1mol/L的NaOH溶液以0.5mL/min的速率滴加至步骤(1)所得混合溶液中,继续搅拌,直至pH=7.0,得到复合材料的前驱体悬浮液;

[0066] (3) 将步骤(2)所得前驱体悬浮液于室温下老化4h,并重新用步骤(2)中的NaOH溶液调节pH=7.0;

[0067] (4) 将步骤(3)悬浮液离心,得到反应产物蒙脱石复合材料,冷冻干燥保存。

[0068] 根据BET法测得本实施例中所制备的蒙脱石复合材料的比表面积为165.9m<sup>2</sup>/g,总孔体积为0.191cm<sup>3</sup>/g。

[0069] 采用重铬酸钾(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)为Cr(VI)源,配制Cr(VI)浓度分别为10mg/L、20mg/L、30mg/L、40mg/L、50mg/L、100mg/L、140mg/L、180mg/L、220mg/L、260mg/L。通过吸附实验对该蒙脱石复合材料的Cr(VI)吸附能力进行测试,实验条件为:吸附剂含量2.5g/L,室温,pH值为4.5。结果表明,室温条件下,本实施例的蒙脱石复合材料对Cr(VI)的饱和吸附量为20.8mg/g。

[0070] 实施例3

[0071] 本实施例制备蒙脱石复合材料的方法包括以下步骤:

[0072] (1) 将2.8g蒙脱石加入到250mL浓度为0.2mol/L的FeCl<sub>3</sub>溶液中,充分搅拌,所得混合溶液的初始Fe/蒙脱石的质量比为1:1;

[0073] (2) 将300mL浓度为1mol/L的NaOH溶液以0.5mL/min的速率滴加至步骤(1)所得混合溶液中,继续搅拌,直至pH=7.0,得到复合材料的前驱体悬浮液;

[0074] (3) 将步骤(2)所得前驱体悬浮液于室温下老化4h,并重新用步骤(2)中的NaOH溶液调节pH=7.0;

[0075] (4) 将步骤(3)悬浮液离心,得到反应产物蒙脱石复合材料,冷冻干燥保存。

[0076] 根据BET法测得本实施例中所制备的蒙脱石复合材料的比表面积为146.6m<sup>2</sup>/g,总孔体积为0.156cm<sup>3</sup>/g。

[0077] 采用重铬酸钾(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)为Cr(VI)源,配制Cr(VI)浓度分别为10mg/L、20mg/L、30mg/L、40mg/L、50mg/L、100mg/L、140mg/L、180mg/L、220mg/L、260mg/L。通过吸附实验对该蒙脱石复合材料的Cr(VI)吸附能力进行测试,实验条件为:吸附剂含量2.5g/L,室温,pH值为4.5。结果表明,室温条件下,本实施例的蒙脱石复合材料对Cr(VI)的饱和吸附量为17.8mg/g。

[0078] 本实施例制备得到的蒙脱石复合材料的XRD图谱如附图1所示,蒙脱石复合材料中

蒙脱石的 $d_{001}$ 值为1.29nm左右,纯蒙脱石复合材料 $d_{001}$ 值为1.53nm左右,现有技术表明蒙脱石负载羟基铁离子 $d_{001}$ 值为 $1.50\pm 0.02$ nm,说明本实施例制备的蒙脱石复合材料蒙脱石层间域的离子以三价铁离子为主,无羟基铁离子存在,该复合材料具有典型的层状结构硅酸盐矿物和水铁矿的结构特征。

[0079] 本实施例制备得到的蒙脱石复合材料的扫描电子显微镜图如附图2所示,水铁矿纳米颗粒呈现球形颗粒结构,被片层蒙脱石所包裹。本实施例制备得到的蒙脱石复合材料的红外光谱图如附图3所示,蒙脱石复合材料为水铁矿颗粒包裹蒙脱石的混合相,图中蒙脱石特征基团Si-O-Si伸缩振动峰( $1033\text{cm}^{-1}$ )、Si-O-Al伸缩振动峰( $519\text{cm}^{-1}$ )以及Si-O-Si变形振动峰( $466\text{cm}^{-1}$ )等 $\text{cm}^{-1}$ ,以及水铁矿结构羟基( $3395\text{cm}^{-1}$ )、吸附水( $1618\text{cm}^{-1}$ )等特征峰。与单纯水铁矿材料相比,蒙脱石复合材料中吸附水特征峰减少;与单纯蒙脱石材料相比,蒙脱石复合材料兼具有水铁矿和蒙脱石特征峰的特征,且结构羟基振动峰逐渐向低波数偏移。这是因为弱晶质水铁矿在表面的负载所致,这表明两相间结合紧密。

[0080] 本实施例制备得到的蒙脱石复合材料的氮气等温吸附-脱附曲线如附图4所示,可知蒙脱石复合材料具有明显H3型回滞环,属于IV(a)型等温吸附曲线,表明复合材料具有明显的介孔、微孔特征,所得蒙脱石复合材料的孔结构分布更加有序,微孔结构发育有利于重金属的吸附。图5为实施例3所制备的蒙脱石复合材料及蒙脱石原料的Zeta电位图,由图5可知,pH在2-12范围内,蒙脱石原料的Zeta电位为负值,因此能对阳离子态重金属如Cd有较强的静电吸附作用,而对于蒙脱石复合材料,其Zeta电位位于水铁矿和蒙脱石原料之间,并逐渐接近正值,表明蒙脱石复合材料能够吸附阴离子重金属。

[0081] 实施例4

[0082] 本实施例制备蒙脱石复合材料的方法包括以下步骤:

[0083] (1) 将4.2g蒙脱石加入到250mL浓度为 $0.2\text{mol/L}$ 的 $\text{FeCl}_3$ 溶液中,充分搅拌,所得混合溶液的初始Fe/蒙脱石的质量比为1:1.5;

[0084] (2) 将300mL浓度为 $1\text{mol/L}$ 的NaOH溶液以 $0.5\text{mL/min}$ 的速率滴加至步骤(1)所得混合溶液中,继续搅拌,直至 $\text{pH}=7.0$ ,得到复合材料的前躯体悬浮液;

[0085] (3) 将步骤(2)所得前躯体悬浮液于室温下老化4h,并重新用步骤(2)中的NaOH溶液调节 $\text{pH}=7.0$ ;

[0086] (4) 将步骤(3)悬浮液离心,得到反应产物蒙脱石复合材料,冷冻干燥保存。

[0087] 根据BET法测得本实施例中所制备的蒙脱石复合材料的比表面积为 $194.3\text{m}^2/\text{g}$ ,总孔体积为 $0.198\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0088] 实施例5

[0089] 本实施例制备蒙脱石复合材料的方法包括以下步骤:

[0090] (1) 将5.6g蒙脱石加入到250mL浓度为 $0.2\text{mol/L}$ 的 $\text{FeCl}_3$ 溶液中,充分搅拌,所得混合溶液的初始Fe/蒙脱石的质量比为0.5:1;

[0091] (2) 将300mL浓度为 $1\text{mol/L}$ 的NaOH溶液以 $0.5\text{mL/min}$ 的速率滴加至步骤(1)所得混合溶液中,继续搅拌,直至 $\text{pH}=7.0$ ,得到复合材料的前躯体悬浮液;

[0092] (3) 将步骤(2)所得前躯体悬浮液于室温下老化4h,并重新用步骤(2)中的NaOH溶液调节 $\text{pH}=7.0$ ;

[0093] (4) 将步骤(3)悬浮液离心,得到反应产物蒙脱石复合材料,冷冻干燥保存。

[0094] 根据BET法测得本实施例中所制备的蒙脱石复合材料的比表面积为 $173.8\text{m}^2/\text{g}$ ,总孔体积为 $0.164\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0095] 实施例6

[0096] 对实施例1-3制备得到的蒙脱石复合材料进行Cr(VI)吸附实验。

[0097] 蒙脱石复合材料吸附去除Cr(VI)具体步骤如下:

[0098] (1)以重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )为Cr(VI)源,配制Cr(VI)浓度为 $50\text{mg}/\text{L}$ ,pH为4.5的模拟废水 $300\text{mL}$ 。

[0099] (2)称取 $0.10\text{g}$ 实施例1-3中获得的蒙脱石复合材料加入 $50\text{mL}$ 离心管中,加入含有初始浓度分为 $50\text{mg}/\text{L}$ 的Cr(VI)溶液 $40\text{mL}$ ,按照取样的数量及重复样品确定需要布置的反应离心管数量;

[0100] (3)将混合后的反应液在室温条件下置于水平振荡仪上振荡;

[0101] (4)反应进行5、10、60、180、360、720、1440min后分别取出反应样品离心;上清液稀释适当的倍数后,采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定溶液中重金属Cr(VI)离子的浓度,根据吸附前后溶液中Cr(VI)离子浓度计算得到Cr(VI)在不同时间的去除率。

[0102] 图6为Cr(VI)在不同时间点的去除率变化图。从图6可以看出,三种蒙脱石复合材料都在短时间内都能对Cr(VI)进行吸附去除。溶液中Fhy-Mnt-1:0.5(Fe/蒙脱石的质量比为1:0.5)样品的Cr(VI)去除率最高;在1440min时,实施1制备的蒙脱石复合材料的Cr(VI)去除率达到 $86.3\%$ ,实施2(Fhy-Mnt-1.5:1)制备的蒙脱石复合材料的Cr(VI)去除率达到 $76.2\%$ ,实施3(Fhy-Mnt-1:1)制备的蒙脱石复合材料的Cr(VI)去除率达到 $60.1\%$ ,可见,本发明的蒙脱石复合材料对阴离子重金属Cr(VI)具有高效的吸附去除效果。

[0103] 实施例7

[0104] 对实施例3-5制备得到的蒙脱石复合材料进行Cd(II)吸附实验。

[0105] 蒙脱石复合材料吸附去除Cd(II)具体步骤如下:

[0106] (1)以硝酸镉( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ )为Cd(II)源,配制Cd(II)浓度为 $50\text{mg}/\text{L}$ ,pH约为4.5的模拟废水 $300\text{mL}$ 。

[0107] (2)称取 $0.10\text{g}$ 蒙脱石复合材料加入 $50\text{mL}$ 离心管中,加入含有初始浓度分为 $50\text{mg}/\text{L}$ 的Cd(II)溶液 $40\text{mL}$ ,按照取样的数量及重复样品确定需要布置的反应离心管数量;

[0108] (3)将混合后的反应液在室温条件下置于水平振荡仪上振荡;

[0109] (4)反应进行10、30、60、180、360、960、1440min后分别取出三个反应样品离心;上清液稀释适当的倍数后,采用ICP-OES测定体溶液中Cd(II)离子的浓度,根据吸附前后溶液中Cd(II)浓度计算得到Cd(II)在不同时间的去除率。

[0110] 附图7为Cd(II)在不同时间点的去除率变化图。从图7可以看出,三种蒙脱石复合材料都在短时间内都能对Cd(II)进行吸附去除。溶液中Fhy-Mnt-1:1.5(Fe/蒙脱石的质量比为1:1.5)样品的Cd(II)去除率最高;在1440min时,蒙脱石复合材料的Cd(II)去除率达到 $68.5\%$ ,Fhy-Mnt-0.5:1(Fe/蒙脱石的质量比为0.5:1)蒙脱石复合材料的Cd(II)去除率达到 $60.7\%$ ,Fhy-Mnt-1:1(Fe/蒙脱石的质量比为1:1)蒙脱石复合材料的Cd(II)去除率达到 $55.1\%$ ,可见,本发明的蒙脱石复合材料对阳离子重金属Cd(II)具有高效的吸附去除效果。

[0111] 实施例8

[0112] 将实施例1制备得到的蒙脱石复合材料用于吸附去除污染土壤Cr(VI),本实施例

所用实验土壤采自广东省台山市台城县的土壤。

[0113] (1) 按照水土质量比10:1的比例制备土壤悬浊液,所得土壤悬浮液中Cr(VI)的含量为50mg/L;

[0114] (2) 步骤(1)所得土壤悬浊液中加入实施例1制备得到的蒙脱石复合材料,按照蒙脱石复合材料与土壤质量比1:40投加蒙脱石复合材料,同时设置无蒙脱石复合材料的对照处理;

[0115] (3) 将混合后的反应体系在室温条件下置于水平振荡仪上振荡24h。反应后,取上清液稀释适当的倍数后,采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定体溶液中Cr(VI)离子的浓度。

[0116] 附图8为蒙脱石复合材料吸附土壤Cr(VI)的去除率图,根据蒙脱石复合材料处理前后土壤Cr(VI)的含量,可知相对于没有加任何材料的对照组土壤,在经蒙脱石复合材料处理后,其土壤中Cr(VI)去除率为30.5%,远高于无蒙脱石复合材料的对照处理。由以上结果可知,本发明的蒙脱石复合材料能有效降低土壤中Cr(VI)的含量。

[0117] 以上仅是本发明的优选实施方式,应当指出的是,上述优选实施方式不应视为对本发明的限制。对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明的精神和范围内,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

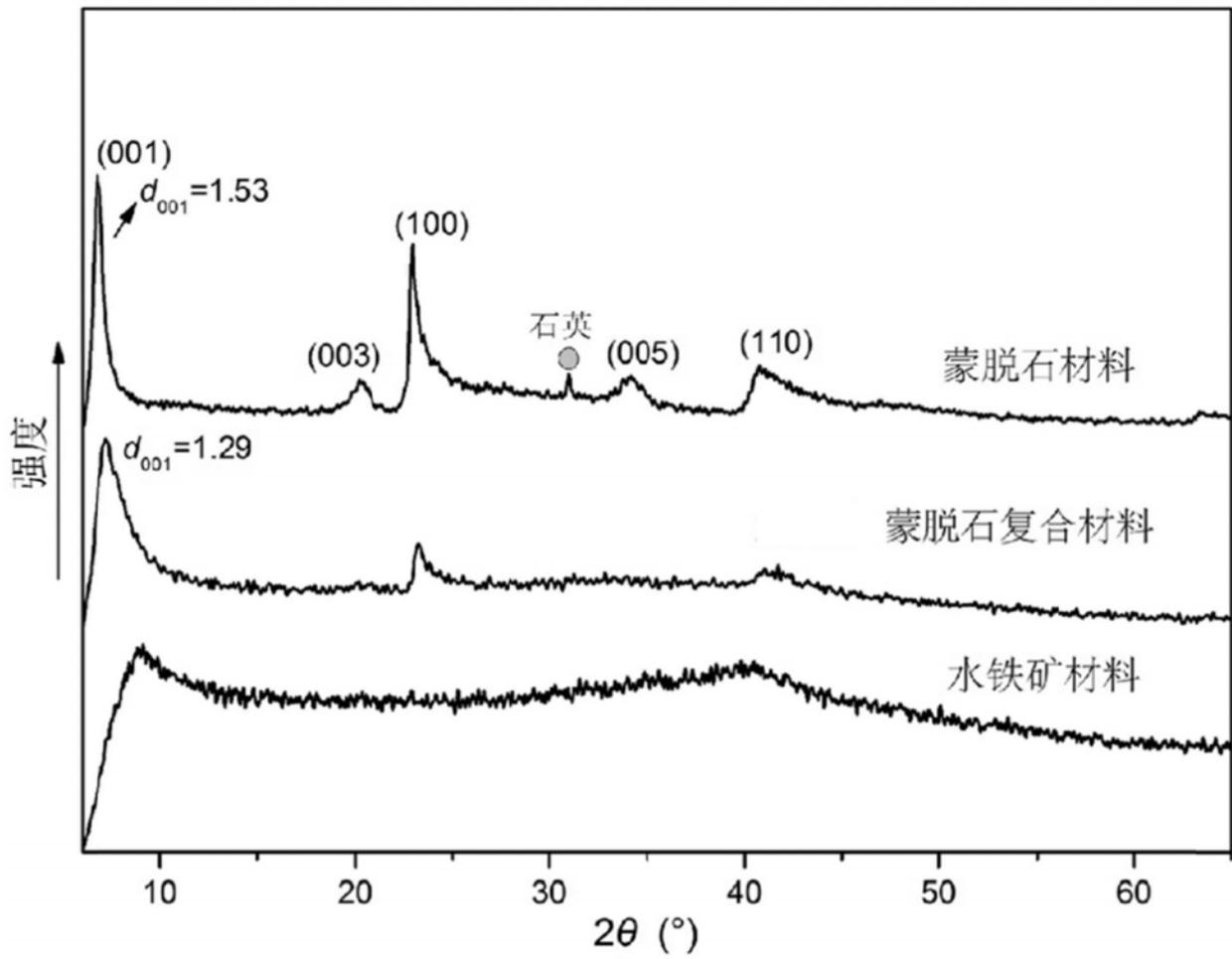


图1

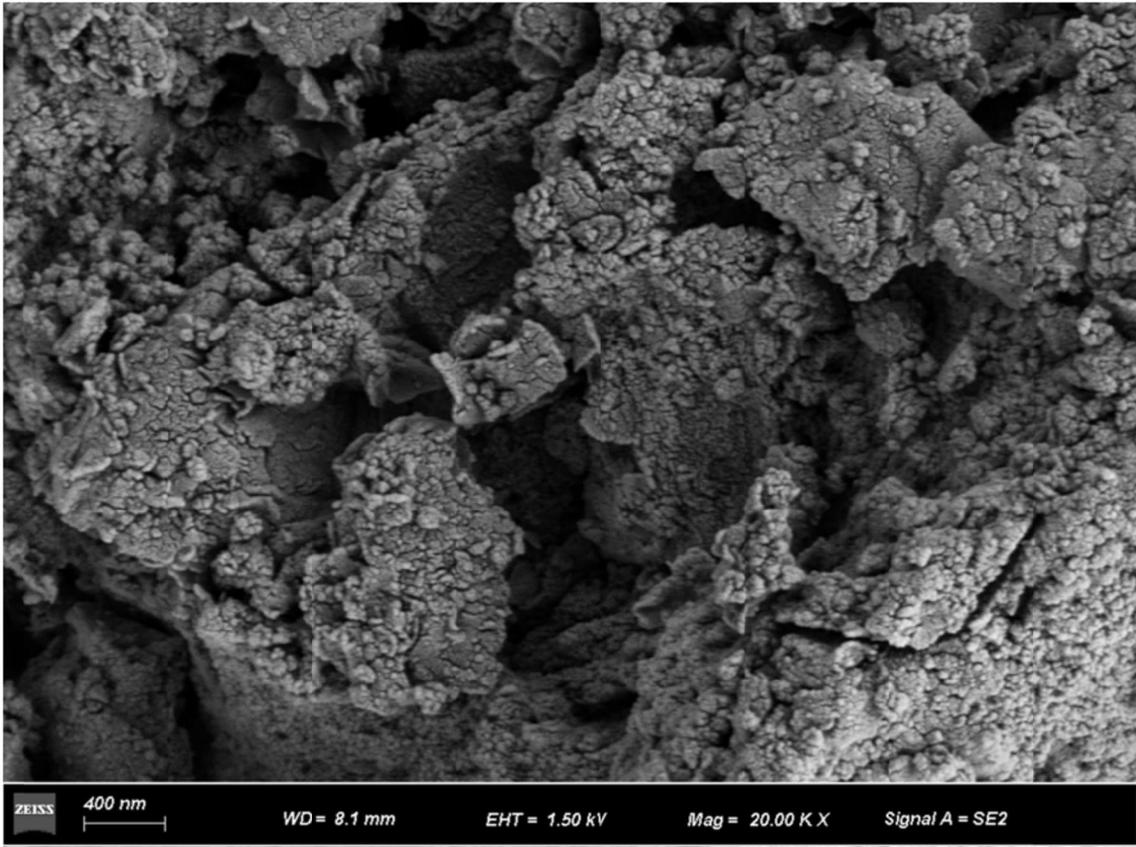


图2

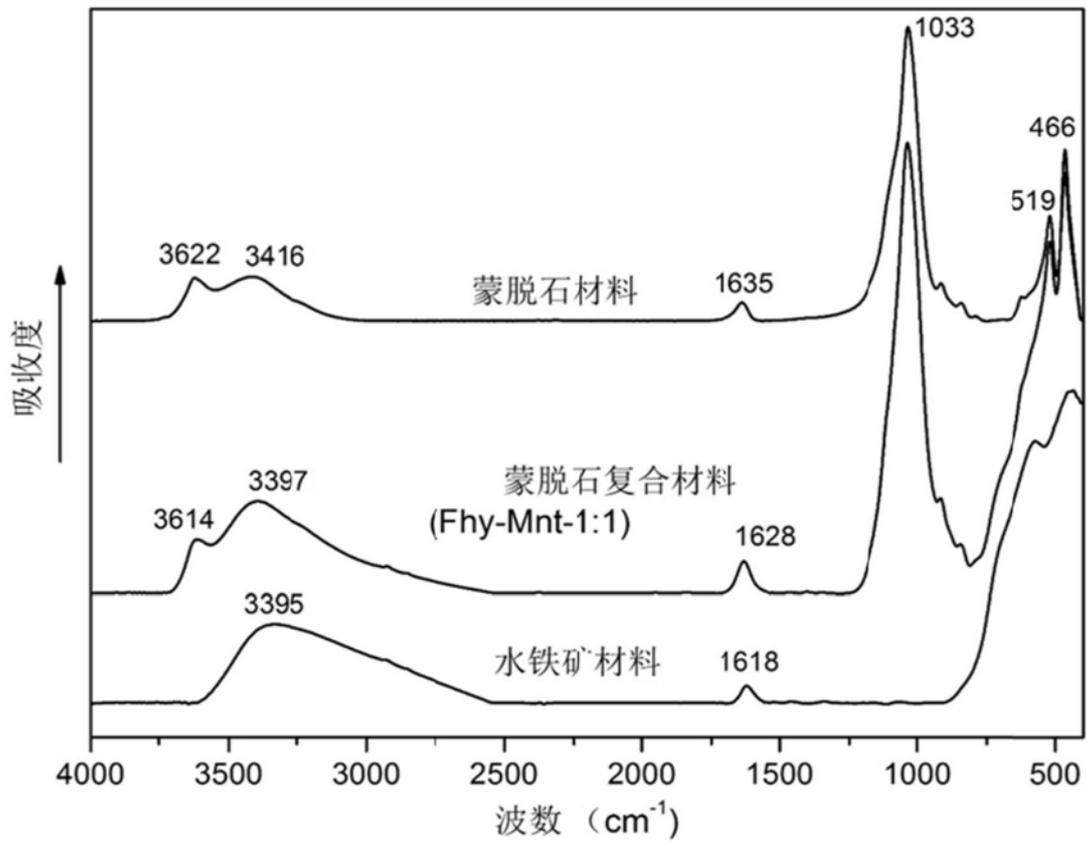


图3

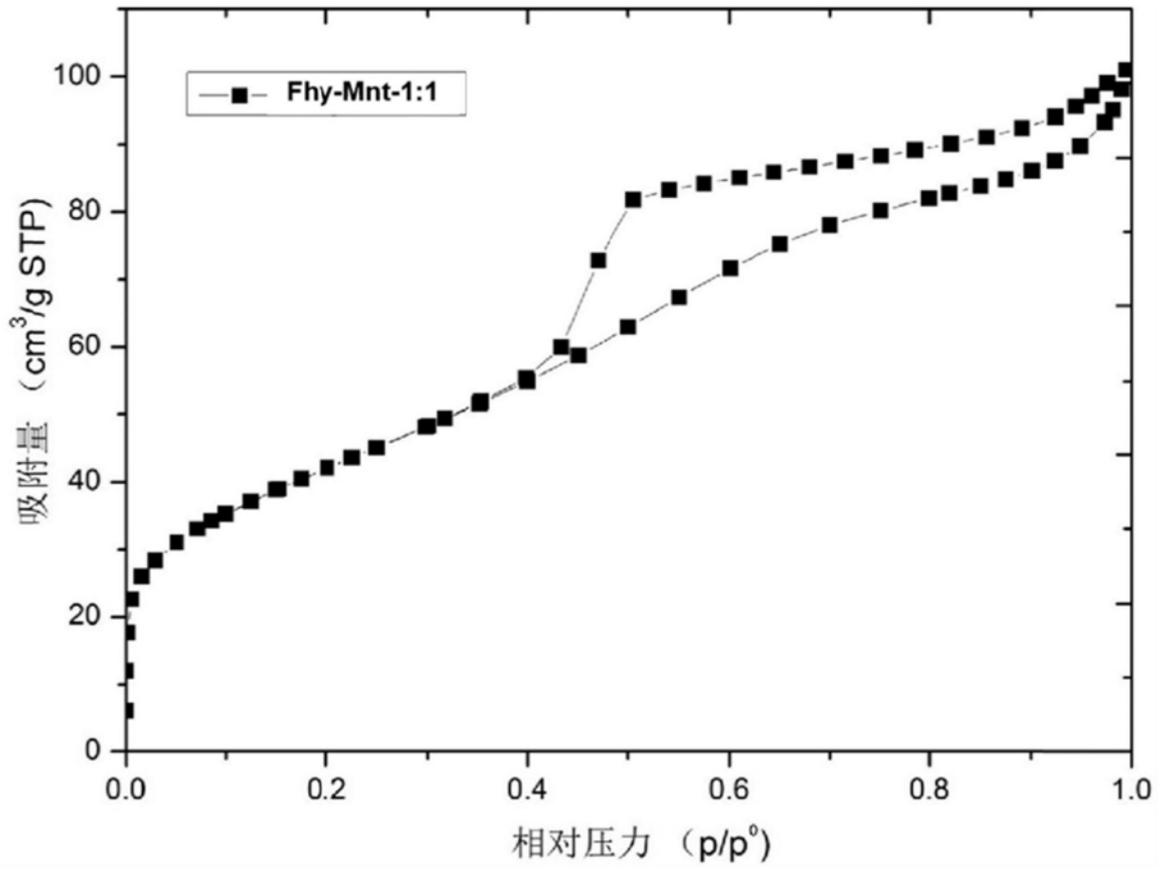


图4

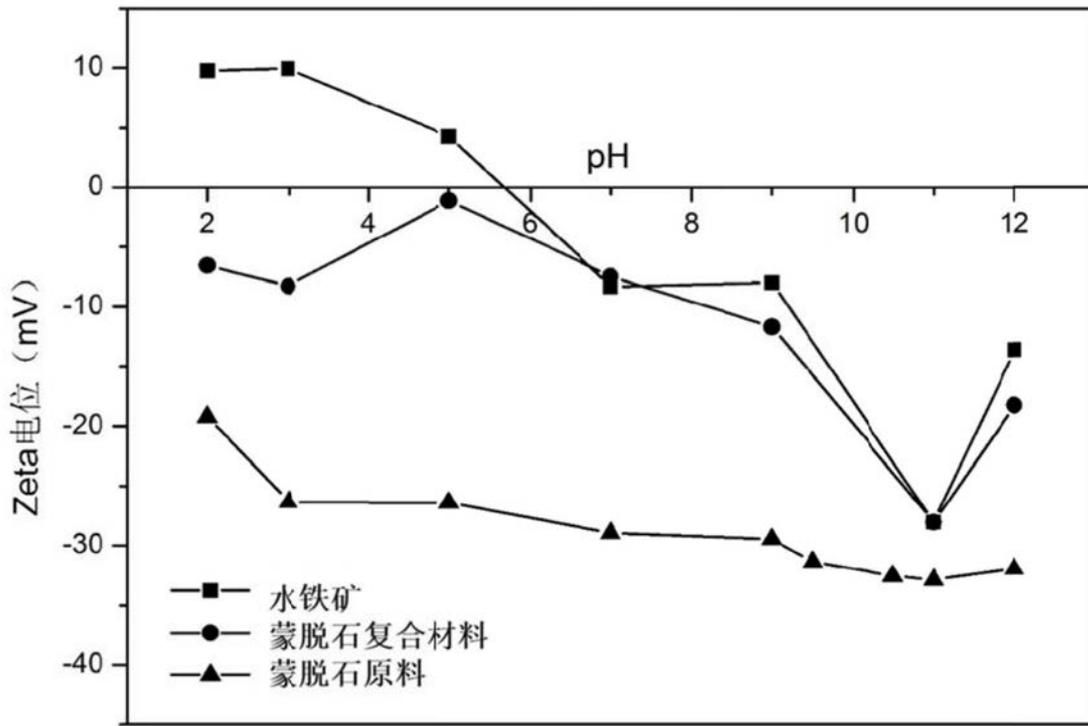


图5

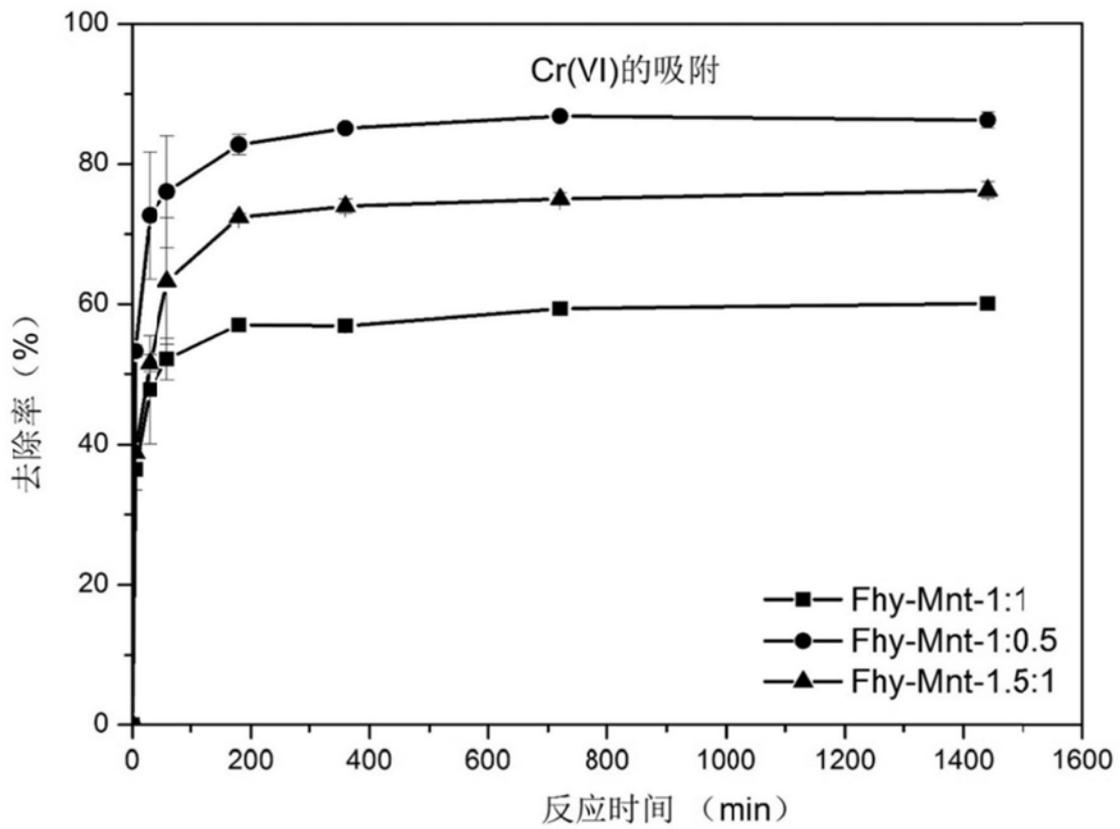


图6

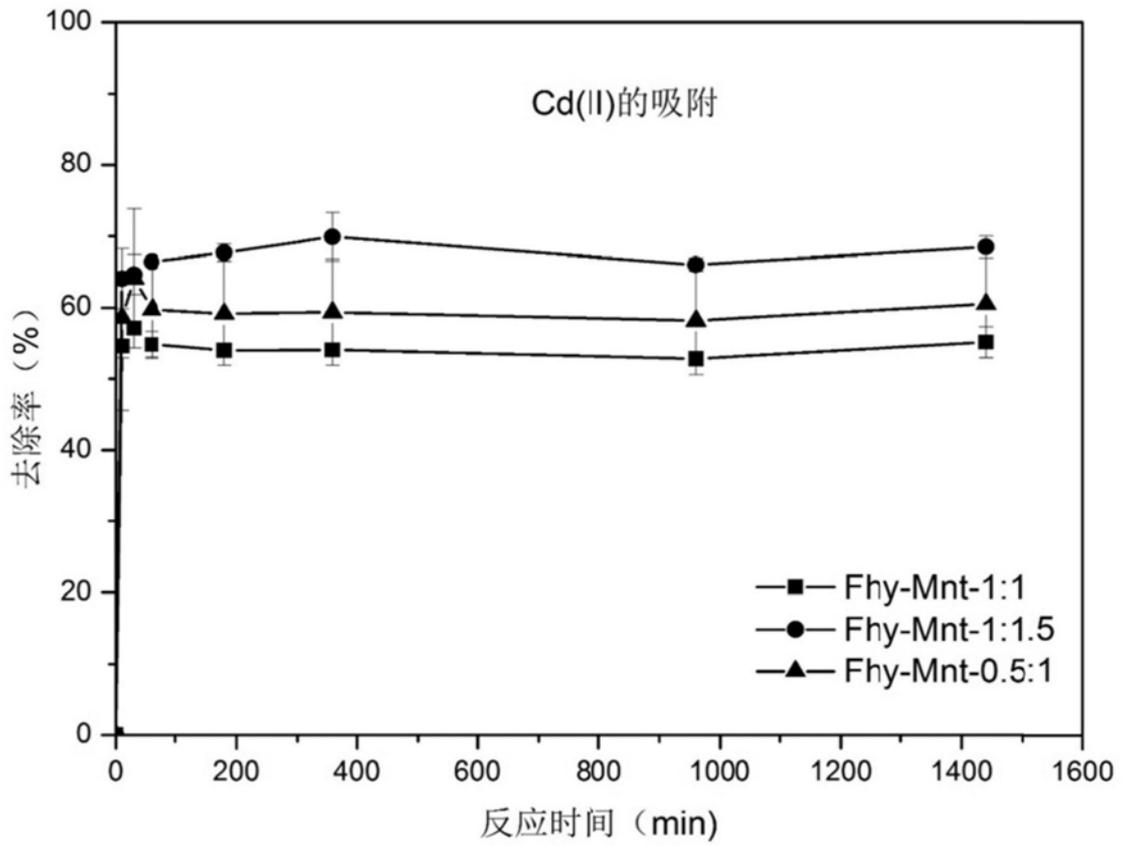


图7

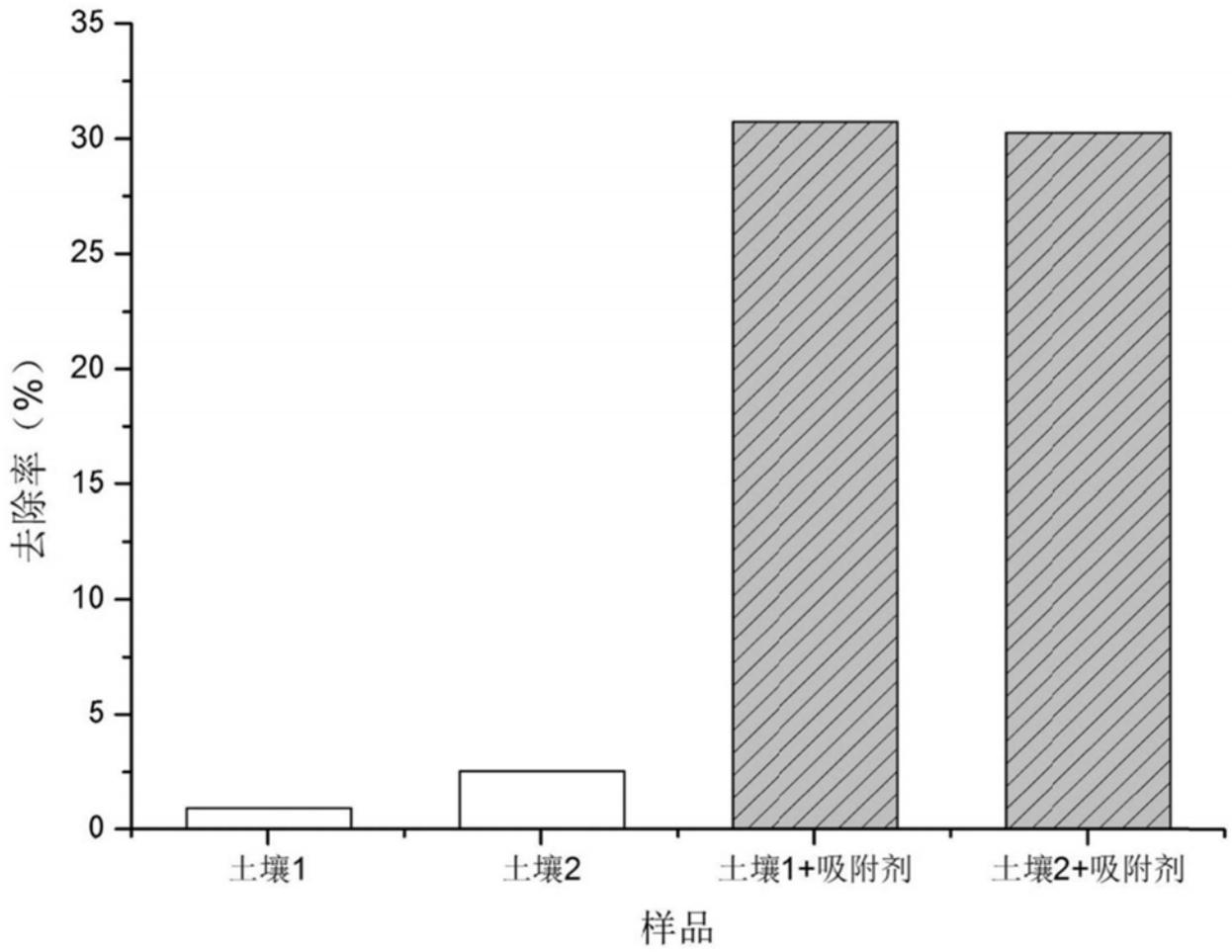


图8