

层状双氢氧化物即时合成处理含 Cr(VI) 废水

陈天虎¹, 冯有亮¹, XU Huifang², 彭书传¹, 黄川徽¹, 唐述培¹

(1. 合肥工业大学资源与环境学院, 合肥 230009; 2. Department of Earth and Planetary Sciences, University of New Mexico, NM 87131, USA)

摘要: 利用 LDH 合成原理, 提出了即时合成层状双氢氧化物去除 Cr(VI) 的新方法. 其基本原理是, 在废水处理中由于 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 水解共沉淀形成 LDH, Cr(VI) 阴离子优先进入 LDH 结构层间平衡结构电荷, 从而使 Cr(VI) 阴离子以 LDH 沉淀的形式被去除. 这一原理已为模拟废水实验和沉淀物结构分析证实. 研究表明, 影响处理效果的因素是 Mg/Al 比值、pH 值以及 Cr(VI) 浓度. 当 pH 值为 8.5~9、Mg/Al 为 1:1~2:1 时 Cr 去除率最高, Mg、Al 利用率也比较高, 出水水质满足工业排放要求, 从而显示这种废水处理技术具有非常好的效果.

关键词: 层状双氢氧化物(LDH); 六价铬; X 射线衍射(XRD); 废水处理

中图分类号: X781.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2004)02-0089-05

Treatment of Wastewater Containing Cr(VI) by LDH Synthesizing in Situ

CHEN Tian-hu¹, FENG Your-liang¹, XU Huifang², PENG Shu-chuan¹, HUANG Chuan-hui¹, TANG Shu-pei¹

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Department of Earth and Planetary Sciences, University of New Mexico, NM 87131, USA)

Abstract: The objective of this work was to investigate the efficiency and factors impacting of removal Cr(VI) from waste water by layer double hydroxide synthesizing in situ. Principle of the method may be described as follow: Mg^{2+} and Al^{3+} hydrolysis and forms Mg/Al-LDH by adding Mg^{2+} , Al^{3+} and NaOH into wastewater containing Cr(VI), Cr(VI) anions are selectively intercalated into interlayer of LDH to balance positive structural charge. While Mg^{2+} and Al^{3+} co-precipitates and forms LDH, the Cr(VI) in wastewater is removal by settle of LDH synthesizing in situ, which are confirmed by analysis of X-ray diffraction on settle and chemical analysis on aqueous. The results indicate that factors of impacting on efficiency of removal Cr(VI) include in amount of adding Mg^{2+} and Al^{3+} , Mg/Al ratio, pH and concentration of Cr(VI) in wastewater. The maximal removal efficiency of Cr(VI) can be reached when pH values are between 8.5 and 9, and Mg/Al ratios are between 1:1 and 2:1, meanwhile, Mg and Al added can be taken good use of. This technology has present extraordinary efficiency of wastewater treatment.

Key words: layer double hydroxide (LDH); Cr(VI); X-ray diffraction (XRD); wastewater treatment

Cr(VI) 主要来源于电镀、制革、采矿、铬盐化工等工业排出的废水. Cr(VI) 是一种毒性较大的致畸、致突变剂^[1~3], 目前常用的处理六价铬的方法为亚铁还原法和离子交换法^[4]. 虽然近来涌现了许多新的方法, 如光催化法^[5]、微生物法^[6]、硫化物及 H_2S 还原法^[7,8]等, 但是经济有效的含 Cr(VI) 废水处理方法和技术仍值得进一步研究. 层状双氢氧化物, 也称水滑石、阴离子粘土. 其基本结构式为: $M_x^{2+} M_y^{3+} (OH)_{2x+3y-nz} (A^{n-})_z \cdot mH_2O$, M^{2+} 和 M^{3+} 分别代表二价和三价阳离子, A^{n-} 代表 n 价阴离子. LDH 具有类似水镁石的层状结构, 在水镁石的结构单元层中, 二价阳离子部分被三价阳离子替代, 产生结构正电荷, 从而需要引入阴离子进入结构单元层间平衡结构正电荷. 与一般粘土矿物类似, 处于结构层间的阴离子与结构正电荷属于远程静电平衡, 作用力较弱, 其中的阴离子可以被其它的阴离子交换, 因而 LDH 具有优异的阴离子交换性能^[9~11]. 目前已经

利用 LDH 作为先驱物制造尖晶石结构的过渡金属催化剂. 把 LDH 作为水处理吸附剂也已开展了较多的研究, 显示出非常广阔的应用前景, 特别是作吸附剂处理含磷酸根、砷酸根、硒酸根、铬酸根等含氧阴离子显示出很好地效果^[12~23]. 目前存在的问题主要是研究者制备的 LDH 多是用化学试剂在较严格的实验条件下完成, 生产量小, 成本高, 很难在实际废水处理中应用. 因而, 尽管 LDH 的发现、研究已经有几十年的历史, 合成技术研究也已形成较多的成果, 但把 LDH 作为水处理吸附剂应用, 尚存在技术经济的问题^[24].

本文利用 LDH 合成原理, 在废水处理过程中即时合成 LDH, 并达到利用 LDH 处理去除废水中污

收稿日期: 2003-05-16; 修订日期: 2003-07-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40072017); 合肥工业大学科研开发基金项目(030702F)

作者简介: 陈天虎(1962~), 男, 博士, 教授, 主要从事环境矿物学和环境材料研究. 本文技术成果已申请国家发明专利.

染物的目的.这种方法省去了 LDH 合成生产中复杂的固液分离和干燥操作,使 LDH 合成与废水处理 2 个分立的工业过程在一个系统中完成.本文报道即时合成 LDH 处理含 Cr(VI) 废水模拟实验研究初步成果.

1 实验方法

含 Cr(VI) 废水用重铬酸钾和蒸馏水配制, Mg^{2+} 和 Al^{3+} 以氯化物形式加入,用于水解形成 Mg/ Al- LDH,用 10 % NaOH 溶液调节 pH 值,所用试剂均为市售分析纯试剂,溶液中阴离子除了含铬

阴离子外,主要是 Cl^{-} ,这样可以避免其它阴离子的干扰,模拟废水处理实验流程见图 1.

按照实验设计,首先配制表 1 所列浓度的含铬溶液,将一定重量的氯化镁、氯化铝固体加入到含铬液中,并使固体溶解.在快速搅拌下,缓慢滴加 10 % NaOH 溶液调节 pH 值,使之达到表 1 所要求的终点 pH 值.为了提高 LDH 结晶度,便于固体结构分析,在加热并保温 50 ℃ 条件下继续搅拌 2 h,离心分离,上清液收集用于 Mg、Al、Cr 分析.固体洗涤多次,直至无氯离子,最后将固体在 100 ℃ 干燥 24 h,用于 X 射线衍射分析和 Mg、Al、Cr 含量分析.

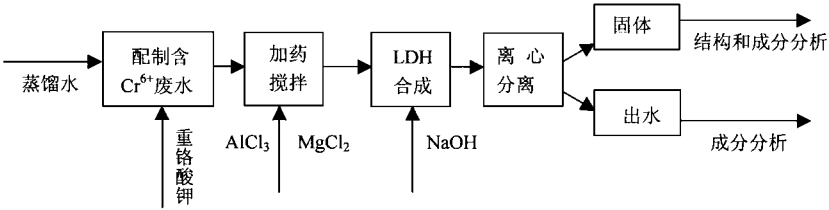


图 1 即时合成 LDH 处理含 Cr(VI) 废水实验图

Fig.1 Diagram of treatment procedures of Cr(VI) waste water by synthesizing LDH in situ

表 1 正交实验设计及实验结果

Table 1 Orthogonal experiments and results

序号	Mg^{2+} / Al^{3+}	Cr(VI) 浓度 $/ mg \cdot L^{-1}$	pH 值	Cr^{6+} 去除率 / %	处理出水残余浓度 / $mg \cdot L^{-1}$			沉淀- LDH W_{Mg} / W_{Al}	利用率 / %	
					Mg^{2+}	Al^{3+}	Cr^{6+}		Mg^{2+}	Al^{3+}
1	2:1	10	8.5	98.30	28.15	1.226	0.167	1.827	90.62	99.18
2	2:1	20	9.0	96.90	1.96	8.546	0.618	2.106	99.35	94.30
3	2:1	30	9.5	92.56	0.980	15.77	2.233	2.228	99.67	89.49
4	2:1	40	10	89.87	0.00	15.87	4.051	2.236	100	89.42
5	1:1	10	9.0	97.69	36.72	0.011	0.231	0.755	75.52	99.99
6	1:1	20	8.5	98.53	80.78	0.011	0.146	0.462	46.15	99.99
7	1:1	30	10	90.12	0.00	12.81	0.988	1.093	100	91.46
8	1:1	40	9.5	90.45	0.00	12.27	0.955	1.089	100	91.82
9	3:1	10	9.5	84.76	29.37	0.204	1.524	2.808	93.47	99.86
10	3:1	20	10	66.02	14.20	0.075	6.796	2.907	96.84	99.95
11	3:1	30	8.5	98.00	279.1	0.005	0.600	1.140	37.98	99.99
12	3:1	40	9.0	80.53	244.8	0.022	7.790	1.368	45.60	99.98
13	4:1	10	10	80.81	63.65	0.257	1.920	3.582	89.39	99.83
14	4:1	20	9.5	83.95	161.6	0.041	3.210	2.924	73.07	99.97
15	4:1	30	9.0	83.57	298.7	0.028	4.930	2.009	50.22	99.98
16	4:1	40	8.5	90.67	465.1	0.017	3.730	0.899	22.48	99.99
I	377.6	361.6	385.5							
II	376.8	345.4	358.7							
III	329.3	364.3	351.7							
IV	339	351.5	326.8							
极差 R	48.42	18.85	58.68							

Cr(VI) 分析采用二苯碳酰二肼分光光度法^[25]; Mg^{2+} 分析采用 EDTA 标准液络合滴定^[26]; Al^{3+} 分

析采用十六烷基溴化铵-铬天青 S 分光光度法^[27]; X 射线分析使用 D/ MAX-RB 型 X 射线衍射仪,铜

靶,电压 40 kV,电流 100 mA,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$,分析在合肥工业大学理化中心完成。

2 结果与讨论

2.1 正交实验

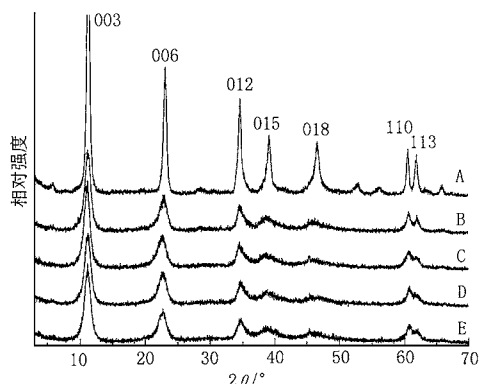
根据成分不同,可以把 LDH 分为很多不同的种类.但是原料易得,成本最低,在废水处理中最有应用前景的是 Mg/Al -LDH. Mg/Al -LDH 制备方法是向一定 Mg/Al 比值的 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 混合盐溶液中滴加碱液,导致 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 同时水解共沉淀,从而形成 Mg/Al -LDH. 决定 Mg/Al -LDH 合成和离子交换性质的因素主要是 Mg/Al 比和共沉淀终点 pH 值^[24]. 为了同时考察初始溶液 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度对去除效果的影响,在即时合成 LDH 处理含 $\text{Cr}(\text{VI})$ 废水的模拟实验中,以 Mg/Al 比、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度和 pH 值为影响因子,每个影响因子取 4 个水平,以 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除率作为评价指标做正交实验设计. 其中在配水实验中投加 Al^{3+} 浓度保持不变(150 mg/L),通过调节 Mg^{2+} 的加入量来改变初始溶液中 Mg/Al 比。

正交实验结果见表 1, $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除率从 66% ~ 98.53%,表明即时合成 LDH 方法处理含铬废水具有明显的效果,并且处理效果受到 pH 值、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度的影响. 从极差 R 可以看出, pH 值对处理效果的影响最大(极差 $R = 58.68$),其次是 $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 比值(极差 $R = 48.42$),最后是 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度(极差 $R = 18.85$). 当控制 pH 值为 8.5 和 Mg/Al 比值小于 2:1 时,处理出水含 $\text{Cr}(\text{VI})$ 小于 0.5 mg/L,满足工业排水要求. 说明在严格控制 pH 值的条件下,添加镁、铝化合物,保持适当的 Mg/Al 比值,通过即时合成 LDH 技术可以较好地处理含 $\text{Cr}(\text{VI})$ 废水。

2.2 Mg/Al -LDH 固体产物结构表征和机理

即时合成 LDH 处理含 $\text{Cr}(\text{VI})$ 废水沉淀固体干燥后得到黄色粉末,呈现铬酸盐特有的颜色,说明水溶液中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 以 CrO_4^{2-} 形式进入沉淀固体物的结构中. 该沉淀固体 X 射线衍射分析结果见图 2, 出现 LDH 特有的序列衍射峰,其特征表明在 pH 值为 8.5 ~ 10 范围内,固体产物基本是 LDH 物相,没有出现水镁石和水铝石的结晶相或其它物相. 该沉淀固体浸泡在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液中,释放出 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子,固体洗涤后产物变为白色, $\text{Cr}(\text{VI})$ 可以被碳酸根离子交换而释放出来,表明 $\text{Cr}(\text{VI})$ 不仅以 CrO_4^{2-} 形式进入沉淀固体物,而且是以可交换离子的形式进入 LDH 层间,平衡结构正电荷,废水中 Cr

(VI) 是以 LDH 沉淀的形式去除的. 即时合成水滑石 X 射线衍射图谱与美国 Alco 公司所产的 Mg/Al -LDH X 射线衍射图谱相比,衍射峰稍微向高角度方向偏移,说明即时合成的 LDH 层间距稍大,这也与 CrO_4^{2-} 进入结构层是一致的^[22]. 与 Alco 公司产品相比,即时合成 LDH 衍射峰明显宽化,衍射强度较低,表明即时合成的 LDH 结晶度较低,这与透射电镜观察结果是一致的^[24]. 上述结构分析结果证明,不仅在废水处理过程中即时合成了 LDH,而且废水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 是通过即时合成 LDH 的方式去除的,证明了本文提出的净化机理。



(A: 为美国 Alco 公司 LDH 产品; B: pH=10; C: pH=9.5; D: pH=9; E: pH=8.5)

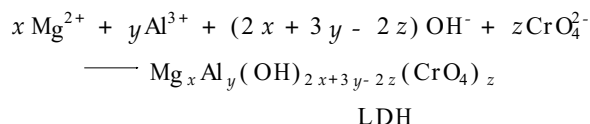
(A: product from Alco Corporation of America; B: pH=10; C: pH=9.5; D: pH=9; E: pH=8.5)

图 2 在不同 pH 值下即时合成 LDH 处理含铬废水沉淀固体 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of LDH synthesized in situ at different pH

2.3 pH 值和初始 Mg/Al 比值影响 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除效率的机理

即时合成 LDH 处理含 $\text{Cr}(\text{VI})$ 废水的化学反应原理可以用以下反应方程表示:



从上面反应方程式可以看出,结晶形成 LDH 时,结合进入晶体中的 CrO_4^{2-} 离子的数量取决于结晶 LDH 中 Mg/Al 比值和结构中羟基数量. 铝含量越高,产生的结构电荷越多,需要的平衡阴离子数量越多. 结构中羟基越多,能够结合进入 LDH 的 CrO_4^{2-} 越少. LDH 中羟基的数量与水的 pH 值有关, pH 值越高,进入结构中的羟基越多,能够结合进入 LDH 的 CrO_4^{2-} 越少, $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除效率越低. 上述分析表明, Mg/Al 比值和 pH 值越低对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除越

有利.但是 Mg/Al 比值和 pH 值都有一个下限, pH 值过低, Mg^{2+} 不能水解,LDH 不能形成, Mg/Al 比值过低也不利于 LDH 的形成^[9].

上述根据反应方程和 LDH 晶体化学式进行的理论推测已为实验证实.从表 1 可以看出,在各种条件下,加入的铝离子在合成 LDH 过程中沉淀去除率总体都比较高,为 89.49%~99.98%;加入的镁离子沉淀去除率变化范围比较大,为 22.48%~100%,原因是处理出水 pH 值和初始 Mg/Al 比值不同,镁、铝离子水解程度不同.当 pH 值偏高时,有利于 Mg^{2+} 的水解,而不利于 Al^{3+} 的水解;当 pH 值偏低时,有利于铝离子水解,而不利镁离子的水解.沉淀物中 Mg/Al 比值为 0.462~3.582,有很大的变化范围,明显受到 pH 值和初始 Mg/Al 比值影响(见表 1).图 3 反映了 pH 值对沉淀物 Mg/Al 比值的影响,在相同的初始 Mg/Al 比值条件下,随着 pH 值不同,形成的 LDH Mg/Al 比值不同.

从图 4 可以看出,当其它条件不变时,随着 pH 值的增加,Cr(VI) 去除率减少,这种趋势正好与固体 Mg/Al 比值 - pH 值关系(图 3)相反.说明 pH 值对 Cr(VI) 去除率的影响,原因是 pH 值影响 LDH 的成分,从而影响到 Cr(VI) 进入 LDH 结构.

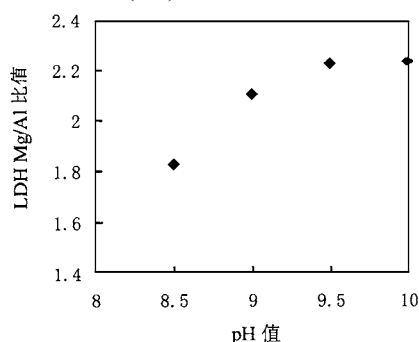


图 3 pH 与合成 LDH Mg/Al 关系(初始 Mg/Al 比值为 2:1)

Fig.3 pH vs Mg/Al ratio in LDH synthesized
(initial Mg/Al ratios are all 2:1)

2.4 工艺特点

工业合成 LDH 需要固液分离、洗涤、干燥、包装等过程,由于人工合成的 LDH 颗粒细小,因而固液分离含水率高而且困难,干燥能耗高,使人工合成 LDH 成本较高,制约了 LDH 在废水处理中的应用.而且,把超细粉状 LDH 均匀加入废水中也需要严密控制的方法,才不致造成粉尘污染.本文研究的即时合成 LDH 处理废水技术,直接在水处理过程中合成 LDH,去除废水中的阴离子,使本来需要在 2 个工厂或系统中完成的过程在一个水处理系统实现,因而,减少了中间环节,将大大降低处理成本.

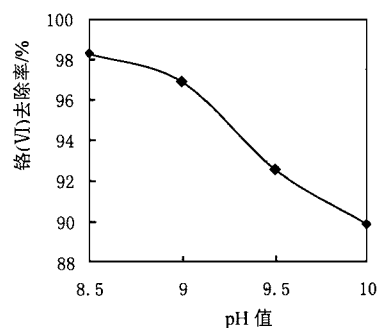


图 4 pH Cr(VI) 去除率关系(初始 Mg/Al 比值为 2:1)

Fig.4 pH vs chromium removal efficiency
(initial Mg/Al ratios are all 2:1)

3 结论

(1) 水质和固体结构分析研究结果表明,可以通过在废水处理过程中即时合成 LDH 的方法去除废水中 Cr(VI) 离子,这种方法省去了 LDH 工业合成过程,在一定程度上可以推动 LDH 在废水处理中的应用.

(2) 在 pH 值为 8.5~9、 Mg/Al 为 1:1~2:1 时,Cr 去除率最高, Mg 、 Al 利用率也比较高,出水水质满足工业排放要求.

参考文献:

- [1] Pattison DI, Davies MJ, Levina A, Dixon NE, Lay PA. Chromium(VI) reduction by catechol(amine)s results in DNA cleavage in vitro: Relevance to chromium genotoxicity[J]. Chemical Research in Toxicology, 2001, 14(5): 500~510.
- [2] Tiravanti G, Domenico P, Mario S, Roberto P. Cr(III) recovery and separation from spent tannery baths by carboxylic ion exchange resins. New Developments in Ion Exchange[A]. In: Abe M, Suzuki T, Kodansha T (Eds.), Proceedings of the International Conference in Ion Exchange. Tokyo, Japan: 1991, 383~388.
- [3] Knott M. Toxic tannery sludge made as safe as houses[J]. New Scientist, 1996, 149(20): 17~22.
- [4] Buerge IJ, Hug SJ. Kinetics and pH dependence of chromium(VI) reduction by iron(II)[J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31(5): 1426~1432.
- [5] Testa JJ, Grela MA, Litter MI. Experimental evidence in favor of an initial one-electron-transfer process in the heterogeneous photocatalytic reduction of chromium(VI) over TiO_2 [J]. Langmuir, 2001, 17(12): 3515~3517.
- [6] Chirwa EMN, Wang YT. Hexavalent chromium reduction by *Bacillus* sp. in a packed bed bioreactor[J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31(5): 1446~1451.
- [7] Patterson RR, Fendorf S, Fendorf M. Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide[J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31(7): 2039~2044.
- [8] Kim C, Zhou QH, Deng BL, Thornton EC, Xu HF. Chromium

- (VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: stoichiometry and kinetics[J]. Environmental Science and Technology, 2001, **35**(11): 2219 ~ 2225.
- [9] Miyata S. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physicochemical properties—I: the systems Mg^{2+} - Al^{3+} - NO_3^- , Mg^{2+} - Al^{3+} - Cl^- , Mg^{2+} - Al^{3+} - ClO_4^- , Ni^{2+} - Al^{3+} - Cl^- and Zn^{2+} - Al^{3+} - Cl^- [J]. Clays and Clay Minerals, 1975, **23**(5): 396 ~ 375.
- [10] Miyata S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds[J]. Clays and Clay Minerals, 1983, **31**(4): 305 ~ 311.
- [11] Miyata S. Physicochemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition[J]. Clays and Clay Minerals, 1980, **28**(1): 50 ~ 56.
- [12] Villa M V, Sanchez Martin M J, Sanchez Camazano M. Hydrotalcites and organic hydrotalcites as sorbents for removing pesticides from water[J]. Journal of Environmental Science and Health Part B—Pesticides Food Contaminants and Agriculture Wastes, 1999, **34**(3): 509 ~ 525.
- [13] Onkal E G, Wibulsas R, White D A. Humic acid uptake from aqueous media using hydrotalcites and modified montmorillonite [J]. Environmental Technology, 2000, **21**(2): 167 ~ 175.
- [14] Inacio J, Taviot-Gueho C, Forano C, *et al.* Adsorption of MCPA pesticide by Mg-Al layered double hydroxides[J]. Applied Clay Science, 2001, **18**(5-6): 255 ~ 264.
- [15] Parker L M, Milestone N B, Newman R H. The use of hydrotalcite as an anion absorber[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1995, **34**(4): 1196 ~ 1202.
- [16] Fetter G, Ramos E, Olguin MT, *et al.* Sorption of $^{131}\text{I}^-$ by hydrotalcites. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **21**(1-2): 63 ~ 66.
- [17] Ulibarri M A, Pavlovic I, Barriga C, *et al.* Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity[J]. Applied Clay Science, 2001, **18**(1-2): 17 ~ 27.
- [18] Serrano J, Bertin V, Bulbulian S. Mo99 sorption by thermally treated hydrotalcites[J]. Langmuir, 2000, **16**(7): 3355 ~ 3360.
- [19] Kovanda F, Kovacsova E, Kolousek D. Removal of anions from solution by calcined hydrotalcite and regeneration of used sorbent in repeated calcination-rehydration-anion exchange processes[J]. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1999, **64**(9): 1517 ~ 1528.
- [20] Lazaridis N K, Matis K A, Webb M. Flotation of metal-loaded clay anion exchangers [J]. Part I: the case of chromates. Chemosphere, 2001, **42**(4): 373 ~ 378.
- [21] Lehmann M, Zouboulis A I, Matis K A. Removal of metal ions from dilute aqueous solutions: a comparative study of inorganic sorbent materials[J]. Chemosphere, 1999, **39**(6): 881 ~ 892.
- [22] You Y W, Vance G F, Zhao H T. Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides[J]. Applied Clay Science, 2001, **20**(1-2): 13 ~ 25.
- [23] You Y W, Zhao H T, Vance G F. Removal of arsenite from aqueous solutions by anionic clays[J]. Environmental Technology, 2001, **22**(12): 1447 ~ 1457.
- [24] 陈天虎, 徐惠芳, 鲁安怀, 等. 凹凸棒石粘土酸活化废水合成 LDH: 制备方法和表征[J]. 矿物学报, 2003, **23**(3): 199 ~ 203.
- [25] 魏复盛. 水和废水监测分析方法(第三版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.
- [26] 陈伟光, 杨奇, 胡国云. 十六烷基溴化铵存在下铬天青 S 分光光度法测定饮用水中铝[J]. 环境与健康杂志, 2000, **15**(4): 243 ~ 235.
- [27] 浙江大学分析化学教研组. 分析化学实验(第二版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1989.