

EDTA 插层水滑石的合成及其对 Cd^{2+} 的去除性能研究

朱洪涛, 马玉晶

(华北电力大学环境科学与工程学院, 河北 保定 071003)

摘要: 利用 EDTA 对重金属离子的螯合作用, 将其作为有机阴离子插入到镁铝水滑石的层间, 采用共沉淀法制备了复合层状材料 EDTA·Mg-Al LDH。通过正交实验确定了 NaOH 投加量为理论计算值的 1.2 倍时, 合成物的层间阴离子以 EDTA^{4-} 形式稳定存在。EDTA·Mg-Al LDH 处理 56 mg/L Cd^{2+} 溶液的最佳处理条件为: 水滑石质量浓度 5.0 g/L, 反应时间 60 min, 去除率可达 98.20%。并与以无机阴离子 Cl^- 作为插入离子制备的 Cl·Mg-Al LDH 对 56 mg/L 的 Cd^{2+} 溶液的去除率进行了比较, 由于层间阴离子 EDTA^{4-} 对重金属强烈的螯合能力, EDTA·Mg-Al LDH 对水中 Cd^{2+} 的去除效率大大高于 Cl·Mg-Al LDH。

关键词: 镁铝水滑石; EDTA 阴离子; Cd^{2+}

中图分类号: X703; X52

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)02-0058-03

Synthesis of EDTA intercalated hydrotalcite and application in removal of Cd^{2+}

ZHU Hong-tao, MA Yu-jing

(School of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: The layered composite materials, EDTA·Mg-Al LDH, are prepared with coupling Mg-Al layered double hydroxide with EDTA anion by co-precipitation. EDTA·Mg-Al LDH can adsorb heavy metal ions. The orthogonal test indicates that the interlayer anion of the compound is stable as EDTA^{4-} when the ratio of the actual amount of NaOH in the EDTA solution to the stoichiometric quantity is 1.2 times as much. The optimal removal effect of Cd^{2+} with an initial concentration of 56 mg/L by EDTA·Mg-Al LDH is obtained when the hydrotalcite concentration is 5.0 g/L, and the reaction time is 60 min, the removal efficiency can reach 98.20%. The capacity of Cl·Mg-Al LDH, in which the interlayer anion is Cl^- , is also examined. The results show that the removal efficiency of Cd^{2+} by EDTA·Mg-Al LDH is significantly higher than Cl·Mg-Al LDH because of the strong chelation of EDTA^{4-} .

Key words: Mg-Al layered double hydroxide; EDTA anion; Cd^{2+}

水滑石, 又称为层状双金属氢氧化物(LDH)^[1], 是一种发展十分迅速的阴离子类黏土。因其具有特殊的层状结构和理化性质, 在环境污染治理中主要作为催化剂和吸附剂加以应用, 并显示出良好的应用前景^[2-5]。近年来, 水滑石因具有可调变的化学组成及优异的性能而引起广泛关注。构成水滑石层板及插入层间的离子种类和数量均可调控, 其层间能插入各类阴离子^[6-8], 从而获得一类具有特殊性能的功能材料。目前国内的研究主要集中在以无机阴离子作为插入离子, 对采用有机阴离子作为插入离子的研究相对较少。笔者采用共沉淀法将 EDTA 阴离子插入镁铝水滑石的层间, 得到一种具有二维层状结构的复合材料, 并利用 EDTA 阴离子能够和重金属离子形成稳定螯合物的作用处理水中的 Cd^{2+} , 取得了满意的实验结果。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

氯化镁、氯化铝、乙二胺四乙酸二钠、氢氧化钠、

氯化镉、硝酸, 均为分析纯。江苏江分电分析仪器有限公司 PHS-3C 型数字式酸度计; 日本岛津公司 AA-6800 型原子吸收分光光度计。

1.2 水滑石的制备

1.2.1 Cl·Mg-Al LDH 的制备

取一定比例的镁盐和铝盐溶于去离子水配成盐溶液, 一定量的氢氧化钠配成碱溶液, 将盐、碱溶液同时滴加入烧杯中并伴随轻微搅拌, 使其 pH 稳定在 12, 生成氢氧化物共沉淀。密闭条件下恒温水浴 30℃ 陈化 1 h, 抽滤并洗涤至中性, 80℃ 下烘干 24 h 后破碎过筛, 即制得 Cl·Mg-Al LDH。

1.2.2 EDTA·Mg-Al LDH 的制备

取一定比例的镁盐和铝盐溶于去离子水配成盐溶液, 一定量的 EDTA 二钠溶于氢氧化钠配成碱溶液, 盐、碱溶液合成 EDTA·Mg-Al LDH 的步骤同 1.2.1 小节。为考察 EDTA 在不同碱度下的离子化效果, 将 NaOH 投加量设定为化学计量比的 1.0、1.1 和 1.2 倍(记为 $R_{\text{NaOH}} = 1.0, 1.1, 1.2$)。

1.3 工作溶液的配制

1.3.1 镉离子标准溶液的配制

标准贮备液:称取 1.0000 g 光谱纯金属镉,用 20 mL 硝酸水溶液(浓硝酸与水体积比 = 1:1)溶解后,用去离子水定容至 1 000 mL 备用。

中间标准液:用体积分数 0.2% 的硝酸水溶液将镉标准贮备液稀释至 10.0 mg/L 备用。

1.3.2 含镉废水溶液的配制

取一定量 $\text{CdCl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$,用去离子水配成 56.0 mg/L 的废水溶液备用。

1.4 实验方法

取一定量的含镉废水溶液,调节一定的 pH,加入适量 EDTA·Mg-Al LDH 或 Cl·Mg-Al LDH,室温下搅拌一定时间。在不同时间间隔内不断取出悬浮物,并快速通过 0.45 μm 滤膜,分析滤液。

1.5 分析方法

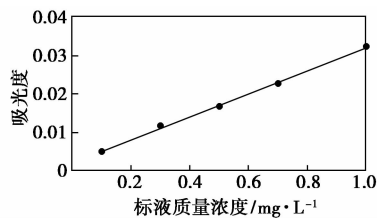
收集各个反应时间的滤液,使用火焰原子吸收分光光度计测定 Cd^{2+} 残余浓度,计算 EDTA·Mg-Al LDH 或 Cl·Mg-Al LDH 对 Cd^{2+} 的去除率,计算公式如式(1)。

$$E = [(C_0 - C_1)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: E 为去除率; C_0 为吸附前 Cd^{2+} 浓度; C_1 为吸附后 Cd^{2+} 浓度。

1.6 标准曲线的绘制

取 5 支 50 mL 容量瓶,分别加入 0.5、1.5、2.5、3.5、5.0 mL 镉中间标准溶液,用体积分数 0.2% 的硝酸水溶液稀释至标线。使用火焰原子吸收分光光度计测定溶液吸光度,绘制标准曲线,结果见图 1。



$$y = 0.0302x + 0.0019, R^2 = 0.9983$$

图 1 标准曲线

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

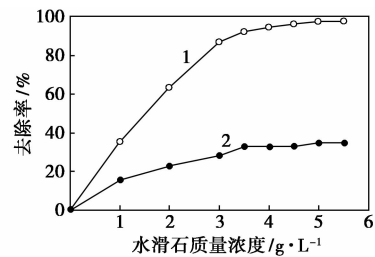
2.1.1 不同碱计量比对制备 EDTA·Mg-Al LDH 的影响

EDTA 在水溶液中的存在形体主要取决于溶液的 pH,实验按照 R_{NaOH} 分别为 1.0、1.1 和 1.2 制得 3 种 EDTA·Mg-Al LDH,分别取 0.35 g 加入 100 mL

56 mg/L 含镉废水溶液,调节 pH 为 5,搅拌 30 min,分析结果表明, Cd^{2+} 残余质量浓度分别为 5.793、5.486 和 4.466 mg/L,当 $R_{\text{NaOH}} = 1.2$ 时溶液中 Cd^{2+} 去除率最高。因此,实验选择制备 EDTA·Mg-Al LDH 的 R_{NaOH} 为 1.2。

2.1.2 水滑石投加量对去除率的影响

取 100 mL 56 mg/L 含镉废水溶液,调节 pH 为 5,分别加入不同剂量的 EDTA·Mg-Al LDH 或 Cl·Mg-Al LDH 搅拌 30 min,结果如图 2 所示。



1—Cl·Mg-Al LDH;2—EDTA·Mg-Al LDH

图 2 水滑石投加量对去除率的影响

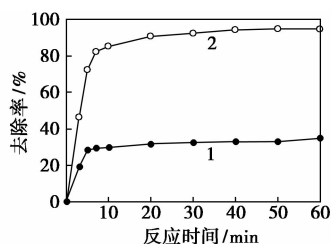
由图 2 可以看出,EDTA·Mg-Al LDH 与 Cl·Mg-Al LDH 投加量增加的同时,去除率也随之增加,且 EDTA·Mg-Al LDH 对 Cd^{2+} 的去除率显著高于 Cl·Mg-Al LDH。当溶液中 EDTA·Mg-Al LDH 投加量为 3.5 g/L 时,去除率已高达 92.00%。随着投加量的增多,去除率可达到 97.60%,但去除率增加效果已不再明显,说明吸附逐渐达到平衡,实验确定 EDTA·Mg-Al LDH 的最佳投加量为 5.0 g/L。

与 EDTA·Mg-Al LDH 相比,Cl·Mg-Al LDH 对 Cd^{2+} 的去除效果很不理想,当投加量为 3.5 g/L 时去除率只有 32.70%,即使投加量增加到 5.0 g/L,其去除率仅为 37.40%。2 种水滑石对 Cd^{2+} 的去除效果不同主要原因正是在于 EDTA·Mg-Al LDH 层间 EDTA^{4-} 对重金属具有强烈的螯合作用。它同 Cd^{2+} 在 EDTA·Mg-Al LDH 的层间形成 $\text{Cd}(\text{EDTA})^{2-}$,从而使溶液中的 Cd^{2+} 迅速减少。随着反应进行和螯合物的形成,为补偿 EDTA·Mg-Al LDH 层间负电荷量的变化,推测溶液中的一部分 Cl^- 插入到层间,从而使反应趋于平衡,对 Cd^{2+} 的去除效果不再有明显变化。

2.1.3 反应时间对去除率的影响

取 300 mL 56 mg/L 含镉废水溶液,调节 pH 为 5,分别加入 1.05 g 的 EDTA·Mg-Al LDH 或 Cl·Mg-Al LDH 搅拌不同时间,结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出,反应时间增加的同时,EDTA·Mg-Al LDH 和 Cl·Mg-Al LDH 对 Cd^{2+} 的去除率也



1—Cl·Mg-Al LDH; 2—EDTA·Mg-Al LDH

图3 反应时间对去除率的影响

随之增加,且 EDTA·Mg-Al LDH 的去除效果显著高于 Cl·Mg-Al LDH。反应仅 7 min 时,其对 Cd²⁺ 的去除率已达 80.00% 以上,反应 20 min 时,去除率增至 90.20%。随着反应时间推移,去除率增加速度变慢,60 min 时溶液中 Cd²⁺ 残余质量浓度为 3.124 mg/L,去除率为 94.40%,实验取 60 min 为最佳反应时间。

与 EDTA·Mg-Al LDH 相比,Cl·Mg-Al LDH 使溶液中的 Cd²⁺ 浓度降低得非常缓慢,反应进行 10 min 时,Cd²⁺ 的质量浓度仍然高达 40 mg/L,即使反应进行 60 min,去除率也只有 35.00% 左右。

2.2 正交实验

考虑到上述 3 因素的交互作用,选用 L₉(3³) 正交表来对 EDTA·Mg-Al LDH 吸附废水中 Cd²⁺ 的条件进行优化。如表 1 所示。

表 1 实验结果及极差分析

水平	因素			去除率/ %
	碱量比(A)/倍	投加量(B)/g·L ⁻¹	时间(C)/min	
1	1.0	2.0	40	60.49
2	1.0	3.5	50	81.93
3	1.0	5.0	60	96.24
4	1.1	2.0	50	63.37
5	1.1	3.5	60	84.83
6	1.1	5.0	40	95.27
7	1.2	2.0	60	70.21
8	1.2	3.5	40	94.09
9	1.2	5.0	50	97.90
k ₁	79.55	64.69	83.28	
k ₂	81.16	86.95	81.07	
k ₃	87.40	96.47	83.76	
R	7.85	31.78	2.69	

根据极差分析可判断出碱量比、水滑石投加量和反应时间影响 Cd²⁺ 去除率的主次关系为 B > A > C。最佳反应条件为 A₃B₃C₃,即 R_{NaOH} 为 1.2、水滑石质量浓度 5.0 g/L、反应时间 60 min,与单因素实验结果一致。

在最佳处理条件下对含镉废水进行 3 组平行实验,去除率可达 98.20%,溶液中 Cd²⁺ 质量浓度降至 1 mg/L。同时考察最佳实验条件下 Cl·Mg-Al LDH 对 Cd²⁺ 的去除能力,其去除率仅为 39.80%。

3 结语

(1) 采用共沉淀法分别制备了以 Cl⁻ 和 EDTA⁴⁻ 为层间阴离子的 Cl·Mg-Al LDH 和 EDTA·Mg-Al LDH。

(2) 利用正交实验确定了 EDTA·Mg-Al LDH 处理 56 mg/L 含 Cd²⁺ 废水的最佳条件为:水滑石质量浓度 5.0 g/L,反应时间 60 min,去除率可达 98.20%。NaOH 投加量为理论计算值的 1.2 倍时,合成物的层间阴离子以 EDTA⁴⁻ 形式稳定存在。

(3) 由于层间阴离子 EDTA⁴⁻ 对重金属强烈的螯合能力,EDTA·Mg-Al LDH 可以迅速吸附水溶液中 Cd²⁺,去除效率大大高于 Cl·Mg-Al LDH。

(4) 采用 EDTA·Mg-Al LDH 处理重金属阳离子废水技术简单,成本低,对设备的要求不高,将是一项有研究价值和开发应用前景的废水治理新技术。

参考文献

- [1] Valente J S, Cantu M S, Figueras F, *et al.* A simple environmentally friendly method to prepare versatile hydrotalcite like compounds[J]. Chem Mater, 2008, 20(4): 1230 - 1232.
- [2] Wang X P, Yu J J, Cheng J, *et al.* High-temperature adsorption of carbon dioxide on mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(2): 614 - 618.
- [3] Türk T, Alp İ, Deveci H. Adsorption of As(V) from water using Mg-Fe-based hydrotalcite(FeHT)[J]. J Hazard Mater, 2009, 171(1/2/3): 665 - 670.
- [4] Yu J J, Jiang Z, Zhu L, *et al.* Adsorption/desorption studies of NO_x on well-mixed oxide derived from Co-Mg/Al hydrotalcite-like compounds[J]. J Phys Chem B, 2006, 110(9): 4291 - 4300.
- [5] Ashok J, Subrahmanyam M, Venugopal A, *et al.* Hydrotalcite structure derived Ni-Cu-Al catalysts for the production of H₂ by CH₄ decomposition[J]. Int J Hydrogen Energ, 2008, 33(11): 2704 - 2713.
- [6] Costantino U, Ambrogi V, Nocchetti M, *et al.* Hydrotalcite-like compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity[J]. Micropor Mesopor Mat, 2008, 107(1/2): 149 - 160.
- [7] Costa F R, Abdel-Goad M, Wagenknecht U, *et al.* Nanocomposites based on polyethylene and Mg-Al layered double hydroxide I: Synthesis and characterization [J]. Polymer, 2005, 46(12): 4447 - 4453.
- [8] Iyi N, Ebina Y, Sasaki T. Water-swallowable MgAl-LDH(layered double hydroxide) hybrids: Synthesis, characterization, and film preparation[J]. Langmuir, 2008, 24(10): 5591 - 5598. ■