

酸-高温改性海泡石对单宁酸的吸附性能及其表面化学特性研究

宿程远^{1,2}, 李伟光¹, 刘兴哲¹

(1. 哈尔滨工业大学市政环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 广西师范大学环境与资源学院, 广西 桂林 541004)

摘要:以单宁酸为目标污染物,分析了溶液初始 pH、吸附时间以及吸附剂投加量等因素对酸-高温改性海泡石吸附单宁酸的影响,并通过表面电荷、X 射线衍射与红外光谱的测定分析,探讨了天然海泡石、酸-高温改性海泡石以及改性海泡石吸附单宁酸后的表面化学特性。结果表明,溶液初始 pH=2 增加到 pH=10 时,酸-高温改性海泡石对单宁酸的去除率由 35.0% 上升到 74.8%,吸附量由 7.0 mg/g 上升到 15.0 mg/g。随着吸附剂投加量的增加,单宁酸的去除率呈上升趋势。当吸附时间为 6h 时,去除率可达 71.0%,吸附量为 14.2 mg/g,而后去除率与吸附量基本保持不变。海泡石与酸-高温改性海泡石电荷零点所对应的 pH_{ZPC} 分别为 7.32±0.1 和 6.44±0.1,表明酸-高温改性增加了海泡石表面的酸度,形成了更多的表面吸附位;同时酸-高温改性提高了海泡石的纯度和吸附性能,改性海泡石吸附单宁酸后,其红外图谱显示在 2 975、2 919 和 1 629 cm⁻¹ 处出现了吸收峰,表明改性海泡石对单宁酸有较好的吸附作用。

关键词:海泡石;酸-高温改性;单宁酸;吸附

中图分类号:X 703.1

文献标志码:A

文章编号:1006-7930(2012)02-0248-05

由于制革废水中含有大量的油脂、胶原蛋白、动植物纤维、硫化物、铬、盐类、表面活性剂、染料等污染物质,特别是在皮革的鞣制阶段,加入各种的鞣剂、助揉剂等,废水色度、氨氮、盐度和有机物浓度等均较高^[1],其处理难度较大,因此制革废水的处理引起了人们的广泛关注。当前制革废水常用的处理方法包括化学氧化、吸附、化学混凝、膜以及生物法^[1,2]。其中吸附法被认为是一种对处理难降解废水的有效方法,因为它具有较高的去除效率,处理设备简单,以及具有再生、恢复和吸附材料回收的潜力。活性炭、沸石、蒙脱土等吸附剂均可用于制革废水的处理。而与以上吸附剂相比,海泡石具有很好的吸附性能、催化性能与耐热性能,对染料、氨氮、重金属、农药等污染物均有较好的去除效果;同时海泡石资源丰富,价格低廉,其价格仅为活性炭的十几分之一,因此加强对海泡石的开发利用研究有着重要意义^[3]。单宁是皮革鞣制中较为广泛使用的一种鞣剂,具有很强的抗氧化、捕捉自由基、抑菌、衍生化反应的能力,其生物降解能力较差^[4]。因此,本实验以单宁酸为目标污染物,分析了溶液初始 pH、吸附时间以及吸附剂投加量等因素对酸-高温改性海泡石吸附单宁酸的影响,并通过表面电荷、扫描电镜、X 射线衍射与红外光谱的测定分析,探讨了天然海泡石、酸-高温改性海泡石以及吸附单宁酸后海泡石的表面化学特性,以期改性海泡石在制革废水中的应用提供重要的理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验采用的天然海泡石为河北灵寿县海泡石公司生产, SiO₂ 含量为 54~60%, MgO 含量在 21~25% 之间;实验用试剂单宁酸、H₂SO₄、NaOH 均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 海泡石改性

在 25℃ 下,称取 10 g 天然海泡石于 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 0.5mol/L 的硫酸进行酸化,其固

收稿日期:2011-11-28 修改稿日期:2012-03-29

基金项目:国家科技支撑项目(2009BAC57B03);广西教育厅科研项目(201010LX069)

作者简介:宿程远(1981-),男,河北晋州人,讲师,博士研究生,研究方向为水及废水处理理论与技术。

液比为1:10;搅拌振荡6 h后,在105℃下活化2 h,而后取活化的海泡石在600℃下煅烧2 h,即制备得到酸-高温改性海泡石^[5]。

1.2.2 静态吸附实验

称取一定量的酸-高温改性海泡石,放入250 mL锥形瓶中,加入一定体积与浓度的单宁酸溶液,用H₂SO₄或NaOH调节其pH,于恒温振荡摇床上以150 r/min的速度振荡一定时间,取上清液用T6紫外可见光度计测定吸附前后溶液的吸光度,并由吸光度计算出单宁酸的去除率及吸附剂的吸附量。

1.3 海泡石表征

X射线衍射分析:将不同的海泡石吸附剂样品用玛瑙研钵研磨至过200目筛,于XRD粉末衍射仪上进行检测;测试条件:管电压40.0 kV,管电流30.0 mA,入射波1.540 6 nm,2 θ 范围为10°~90°,扫描速度3°/min^[6]。

红外吸收光谱分析:将不同的海泡石吸附剂样品与预先烘干的KBr粉末混匀,在玛瑙研钵中充分研磨,压片,采用傅立叶红外光谱仪在4 000~400 cm⁻¹波数范围内进行红外光谱分析^[6]。**Zeta电位测定:**配制固含量为10%的海泡浆,磁力搅拌2 h后用HCl、NaOH溶液调节料浆的pH值,调到不同的pH值后将料浆在4 000 r/min离心20 min,然后取出上清液用Malvern型Zeta电位仪进行 ζ 值的测定。

2 结果与讨论

2.1 酸-高温改性海泡石对单宁酸吸附性能的影响

2.1.1 溶液pH对吸附性能的影响

溶液初始pH对吸附剂的吸附性能与吸附容量有着重要影响,因此本实验分别量取浓度为50 mg/L的单宁酸废水200 mL,置于锥形瓶中,加入0.5 g酸-高温改性海泡石,调节其pH为2到10,与150 r/min的恒温振荡摇床中振荡吸附8 h,考察了pH对单宁酸去除率及吸附剂吸附量的影响,结果如图1所示。

由图1可知,在pH从2到10的增加过程中,单宁酸去除率由35.0%上升到74.8%,吸附量由7.0 mg/g上升到15.0 mg/g。随着pH的增加,酸-高温改性海泡石对单宁酸的去除率与吸附容量逐渐增大。主要原因在于,pH的变化影响到单宁酸溶液的性质与吸附剂表面的化学性质,同时当溶液pH为碱性时,可能存在部分的酸碱中和作用,从而提高了单宁酸的去除率^[7]。

2.1.2 吸附时间对吸附性能的影响

将初始浓度为50 mg/L的单宁酸废水200 mL,置于250 mL锥形瓶中,加入0.5 g酸-高温性海泡石,不进行pH调节,与150 r/min的恒温振荡摇床中振荡吸附,考察了吸附时间对酸-高温改性海泡石吸附单宁酸的影响,结果如图2所示。

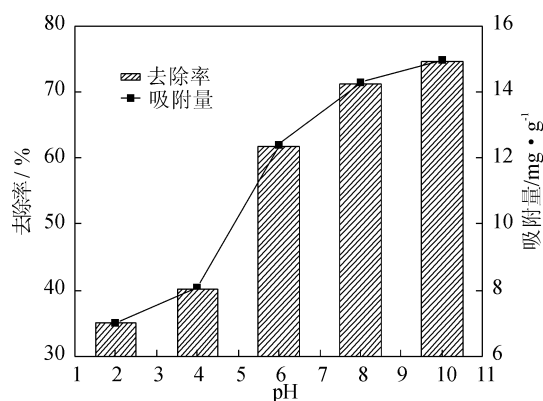


图1 pH对酸-高温改性海泡石吸附单宁酸的影响

Fig. 1 Effect of initial pH on the adsorption of tannin by acid-thermal modified sepiolite

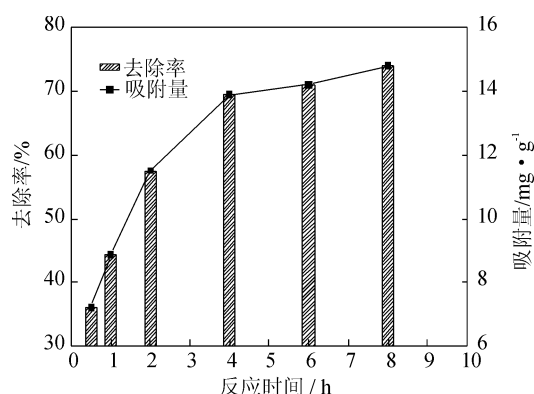


图2 吸附时间对酸-高温改性海泡石吸附单宁酸的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on the adsorption of tannin by acid-thermal modified sepiolite

由图2可知,随着吸附时间的增加,酸-高温海泡石吸附剂对单宁酸的去除率与吸附量呈上升趋势。在

吸附时间为1 h时,单宁酸的去除率仅为44.4%,吸附量为8.487 mg/g;当吸附时间为6 h时,去除率达到了71.0%,吸附量为14.2 mg/g;而后去除率与吸附量基本保持不变,因此可将吸附时间控制在6~8 h.

2.1.3 不同吸附剂投加量对吸附性能的影响

将不同质量的酸-高温改性海泡石投加到50 mg/L的单宁酸废水200 mL中,不调节其pH,与150 r/min的恒温振荡摇床中振荡吸附8 h,考察了吸附剂投加量对吸附性能的影响,结果如图3所示.

由图3可知,随着投加量增加,酸-高温海泡石吸附剂对单宁酸的去除率呈上升趋势,去除率由0.5 g时的60.8%上升到2.5 g时的76.2%;但吸附量却由60.8 mg/g下降到15.3 mg/g.表明在吸附剂的投加量为2.5 g/L,反应时间为8 h时,吸附剂还未到达完全饱和^[8].

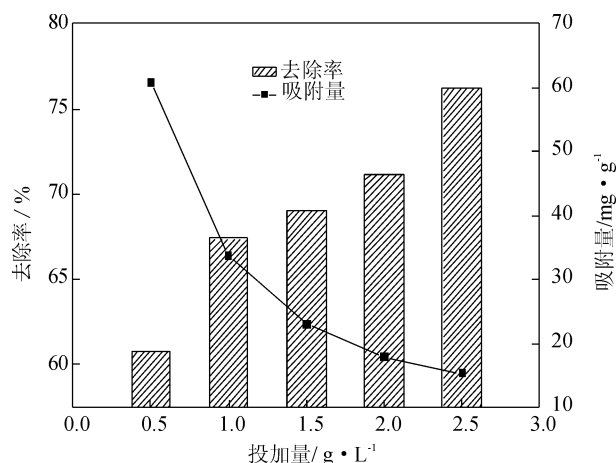


图3 投加量对酸-高温改性海泡石吸附单宁酸的影响

Fig. 3 Effect of adsorbent dosage on the adsorption of tannin by acid-thermal modified sepiolite

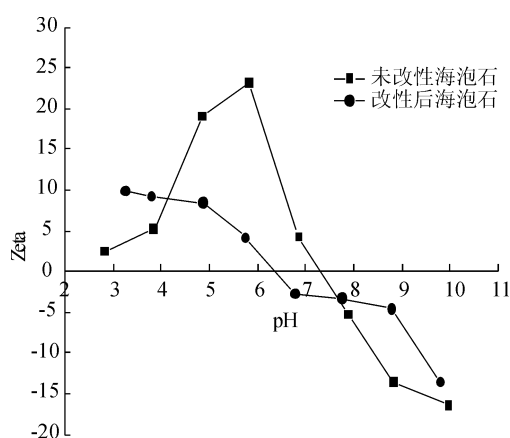


图4 改性前后海泡石表面Zeta电位的变化情况

Fig. 4 Variation of zeta potential with equilibrium pH of natural sepiolite and modified sepiolite

2.2 海泡石表面化学特征分析

2.2.1 海泡石表面电荷特性

海泡石的动电属性对海泡石的吸附性能有重要影响,对海泡石表面电化学的研究有利于分析其多孔吸附的机理^[10].因此本实验分析了海泡石改性前后Zeta电位的变化,如图4所示.

由图4可知,海泡石与酸-高温改性海泡石电荷零点所对应的pHZPC分别为 7.32 ± 0.1 和 6.44 ± 0.1 ,pHZPC降低表明海泡石经酸化-高温处理后增加了海泡石表面的酸度,使海泡石的内部通道连通,增大了比表面积,增强了表面酸中心热稳定性,同时增加了表面酸中心数量,使得酸-高温改性海泡石表面电荷零点所对应的pHZPC降低^[10].而海泡石经过酸-高温改性后碱性下降,表面部分阳离子被质子取代,形成更多的表面吸附位,有利于对单宁酸的吸附作用^[9-10].

2.2.2 海泡石X衍射图谱分析

图5为天然海泡石与酸-高温改性海泡石的XRD图谱.由图5可知,经酸-高温改性后的海泡石样品中 $2\theta = 29.4^\circ$ 处 CaCO_3 的特征衍射峰消失,而海泡石的特征衍射峰更加明显,表明改性后增加了海泡石的纯度;同时在 $2\theta = 30^\circ$ 和 $2\theta = 25.5^\circ$ 附近处出现了新的衍射峰,由于 $2\theta = 25^\circ$

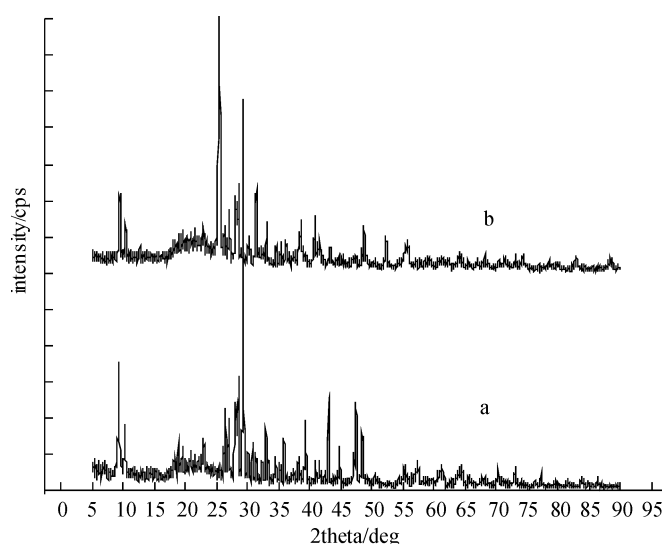


图5 天然海泡石与酸-高温改性后海泡石的XRD图谱

Fig. 5 The X-ray diffraction patterns of the sepiolite samples

左右为 SiO_2 的特征衍射峰,表明通过酸-高温改性海泡石中的 Mg-Si-O 键变为了 Si-O 键,使部分 Mg^{2+} 脱失,造成海泡石晶体结构发生了变异,其内部孔道被打通,增大了比表面积,提高了吸附性能^[10,12]。

2.2.3 海泡石红外光谱分析

为了进一步分析酸-高温改性海泡石对单宁酸的吸附机理,利用红外光谱仪对天然海泡石、酸-高温改性海泡石以及吸附单宁酸后的改性海泡石进行了红外光谱分析,结果图6所示。

由图6的红外光谱分析可知,未改性海泡石在 $3\,737\text{ cm}^{-1}$ 处呈现吸收峰,可归属为 SiOH 伸缩振动吸收峰, $3\,676\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为 Mg-OH 的伸缩振动吸收峰, $3\,435\text{ cm}^{-1}$ 为孔道内沸石水的伸缩振动吸收峰, $1\,400\sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$ 呈较强吸收峰,由配位水 H-O-H 的弯曲振动吸收所致, $1\,427\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于 CaCO_3 中 CO_3^{2-} 的对称面内弯曲振动; $1\,144$ 、 $1\,098$ 和 $1\,022\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰由 Si-O 键反对称伸缩振动吸收产生; 507 和 448 cm^{-1} 的吸收峰由 Si-O 键的对称伸缩振动和弯曲振动吸收产生。酸-高温改性后 SiOH 伸缩振动吸收峰消失; $3\,435\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰与 $1\,400\sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰均消失,表明配位水 H-O-H

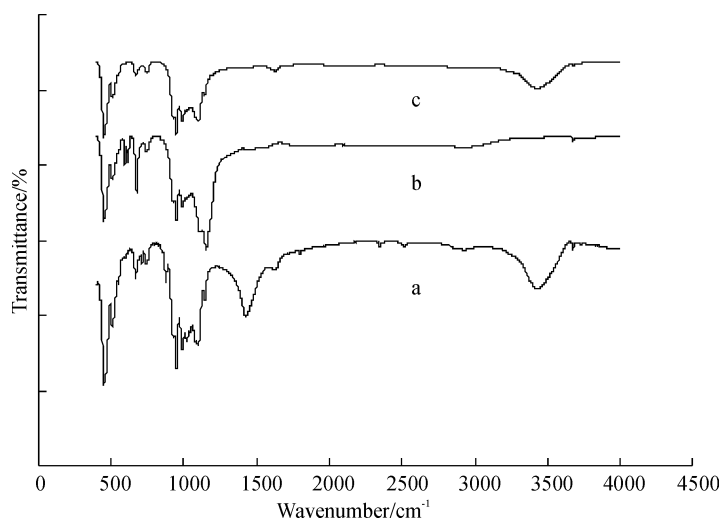


图6 未改性海泡石红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectrum of the natural sepiolite

与孔道内沸石水均消失; $1\,427\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰消失,说明海泡石在酸化高温处理下 CaCO_3 被分解,通过酸-高温改性提高了海泡石的纯度和吸附性能。改性海泡石吸附了单宁酸后,在 $2\,975$ 、 $2\,919$ 和 $1\,629\text{ cm}^{-1}$ 处出现了吸收峰,主要是甲基、亚甲基以及苯系物形成,表明单宁酸被吸附在海泡石表面^[6,10-11]。

3 结 论

(1)溶液的初始 pH 对酸-高温改性海泡石的吸附性能有显著影响,在 pH 从 2 到 10 的变化过程中,酸-高温改性海泡石对单宁酸去除率由 35.0% 上升到 74.8%,吸附量由 7.0 mg/g 上升到 15.0 mg/g。随着投加量的增加,酸-高温海泡石对单宁酸的去除率呈上升趋势,去除率由 0.5 g 时的 60.8% 上升到 2.5 g 时的 76.2%。当吸附时间为 6 h 时,去除率可达到 71.0%,吸附量为 14.2 mg/g;而后去除率与吸附量基本保持不变,因此可将吸附时间控制在 6~8 h。

(2)海泡石和酸-高温改性海泡石电荷零点所对应的 pHZPC 分别为 7.32 ± 0.1 和 6.44 ± 0.1 ,海泡石经酸-高温改性后增加了海泡石表面的酸度,使海泡石的内部通道连通,增大了比表面积,形成更多的表面吸附位,有利于对单宁酸的吸附作用。

(3)XRD 图谱与红外图谱分析均表明,通过酸-高温改性提高了海泡石的纯度和吸附性能。吸附了单宁酸后的改性海泡石红外图谱显示在 $2\,975$ 、 $2\,919$ 和 $1\,629\text{ cm}^{-1}$ 处出现了吸收峰,主要是甲基、亚甲基以及苯系物形成,表明酸-高温改性海泡石对单宁酸有较好的吸附作用。

参考文献 References

- [1] SONG Z, WILLIAMS C J, EDYVEAN R. Sedimentation of tannery wastewater[J]. Water research, 2000, 34: 2171-2176.
- [2] 汤克勇,张见立,王全杰. pH 对活性炭吸附染料能力的影响[J]. 中国皮革, 2007, 36(1): 7-10.
WANG Ke-yong, ZHANG Jian-li, WANG Quan-jie. Influence of pH on the adsorb ability of active carbon for dye-stuffs[J]. China Leather, 2007, 36(1): 7-10.
- [3] 王 亮,陈孟林,何星存,等. 改性海泡石对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 过程工程学报, 2009, 9(6): 1095-1098.
WANG Liang, CHEN Meng-lin, HE Xing-cun, et al. Adsorption of Methylene Blue onto activated sepiolite[J].

- The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(6): 1095-1098.
- [4] DE Nicola E, MERIC S, GALLO M, et al. Vegetable and synthetic tannins induce hormesis/toxicity in sea urchin early development and in algal growth [J]. Environmental pollution, 2007, 146: 46-54.
- [5] SABAH E, MAJDAN M. Removal of phosphorus from vegetable oil by acid-activated sepiolite [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 91: 423-427.
- [6] 方 健. Co-Fe-海泡石吸附剂的制备及高温气流催化氧化再生法的研究[D]. 桂林: 广西师范大学, 2010.
FANG Jian. Preparation of Co-Fe-Sepiolite sorbent and it is regenerated by high temperature gas catalytic oxidation [D]. Guilin: Guangxi Normal University, 2010.
- [7] DEMIRBAS E, ANS M Z. Batch kinetic and equilibrium studies of adsorption of Reactive Blue 21 by fly ash and sepiolite [J]. Desalination, 2009, 243: 8-21.
- [8] MESUT Tekbaş, NIHAL Bekta H, CENGİZ Yatmaz. Adsorption studies of aqueous basic dye solutions using sepiolite [J]. Desalination, 2009, 249: 205-211.
- [9] MEHMET Doğan, Aydin Türkyilmaz, Mahir Alkan. Adsorption of copper (II) ions onto sepiolite and electrokinetic properties [J]. Desalination, 2009, 238: 257-270.
- [10] 徐应明, 梁学峰, 孙国红, 等. 海泡石表面化学特性及其对重金属 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附机理研究 [J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(10): 2057-2063.
XU Ying-ming, LIANG Xue-feng, SUN Guo-hong, et al. Surface chemical characteristics of sepiolites and their adsorption mechanisms of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(10): 2057-2063.
- [11] EREN E, CUBUK O, CİFTÇİ H. Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study [J]. Desalination, 2010, 252: 88-96.
- [12] 徐应明, 梁学峰, 孙国红, 等. 酸和热处理对海泡石结构及吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 性能的影响 [J]. 环境科学, 2010, 31(6): 1560-1567.
XU Ying-ming, LIANG Xue-feng, SUN Guo-hong, et al. Effects of acid and heating treatments on the structure of sepiolite and its adsorption of lead and cadmium [J]. Environmental Science, 2010, 31(6): 1560-1567.

Surface chemical characteristics of acid-thermal modified sepiolites and the adsorption performance of tannin

SU Cheng-yuan^{1,2}, LI Wei-guang¹, LIU Xing-zhe¹

- (1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
2. School of Environment and Resources, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

Abstract: With tannin as target pollutant, the effects of such factors as the initial concentration pH, adsorption time, and adsorbent dosage on the adsorption of acid-thermal modified sepiolite are analyzed. At the same time, the chemical properties of the natural sepiolite, acid-thermal modified sepiolite and adsorption of tannic sepiolite were investigated using surface charge, X-ray powder diffraction and infrared spectroscopy. The removal rate of tannin adsorbed increased from 35.0% to 74.8% for acid-thermal modified sepiolite as the pH increased from 2 to 10. At the same time, the amount of tannin adsorbed increased from 7.0 to 15.0 mg/g. As the adsorbent dosage increased, so did the removal rate. When the adsorption time was 6h, the removal rate was 71.0% and the amount of tannin adsorbed was 14.2 mg/g. Then the removal and adsorption capacity of tannin basically remained unchanged. The pHZPC of the natural sepiolite and acid-thermal sepiolite were 7.32 ± 0.1 and 6.44 ± 0.1 , respectively. This suggested that acid and thermal treatment increased the surface acidity of sepiolite and the surface available sites for adsorption. The acid and thermal treatment improved the adsorption capacity and purity of sepiolite. After the acid-thermal modified sepiolite absorbed tannin, the changes in the IR absorption bands of the sample were noted at 2975, 2919, and 1629 cm^{-1} . This shows that the adsorption of tannin was well on acid-thermal modified sepiolite.

Key words: sepiolite; acid-thermal modified; tannin; adsorption