

文章编号:2095-0411(2017)06-0015-11

酸化凹凸棒石的制备及其对苯胺的吸附性能

关 媛¹, 王少莽², 易 广¹, 陈 璐¹, 吴鑫泉¹, 陆 武², 翁 彭²

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:以天然凹凸棒石为原料, 利用不同浓度的盐酸对其进行酸活化改性。对改性后的酸化凹凸棒石进行 XRD, SEM, BET, FTIR 以及 ZATA 电位的表征, 并以苯胺为模拟污染物, 考察不同浓度的盐酸, 以及吸附工艺条件对其吸附性能的影响。研究表明, 当盐酸的活化浓度为 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 苯胺溶液的 pH 为 6, 苯胺初始质量浓度为 $50\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附剂投料量为 0.5g, 温度为 30°C , 吸附时间为 240min 时, 酸化凹凸棒石具有较高的吸附活性, 可吸附脱除 75.2% 以上的苯胺。此外, 苯胺在酸化凹凸棒石上的吸附行为符合假二级动力学模型。

关键词:凹凸棒石; 酸化改性; 吸附; 苯胺; 假二级动力学模型

中图分类号: O 611.4

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2017.06.003

Preparation of Acidified Palygorskite and Its Adsorption Performance for Aniline

GUAN Yuan¹, WANG Shaomang², YI Guang¹, CHEN Lu¹, WU Xinquan¹, LU Wu², WENG Peng²

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Natural palygorskite was acidified with different concentration of hydrochloric acid. The acidified palygorskite was characterized by XRD, SEM, BET, FTIR and ZATA potential. Under different process conditions, the adsorption performance of acidified palygorskite treated with different concentration of hydrochloric acid, was evaluated by removal of aniline in water. When the activation concentration of hydrochloric acid was $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the pH value of the aniline solution was 6, the initial mass concentration of aniline was $50\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the amount of adsorbent was 0.5g, the temperature was 30°C , the adsorption time was 240min, the acidified palygorskite could acquire better adsorption activity and remove more than 75.2% of aniline. In addition, the adsorption behavior of aniline over acidified palygorskite was more suitable to be described by pseudo-second-order kinetic model.

收稿日期: 2017-06-10。

基金项目:中国博士后基金面上项目(2017M611784); 江苏省自然科学基金面上项目(BK20161277); 江苏省高校自然科学基金面上项目(16KJB610002)。

作者简介:关媛(1981—), 女, 满族, 吉林辽源人, 硕士, 实验师, 主要从事吸附-光催化功能材料的研究。通讯联系人: 王少莽(1980—), E-mail: gywsm@cczu.edu.cn

Key words: palygorskite; acidification; adsorption; aniline; pseudo-second-order kinetic model

由于天然凹凸棒石(natural palygorskite, 简称 NP)对污染物的吸附容量较低,因此就需要对其进行活化改性以提高吸附性能。研究表明,酸活化处理是提高凹凸棒石吸附能力最简单有效的方法。适当浓度的酸活化处理可以起到疏通凹凸棒石内部孔道,去除其中碳酸盐等杂质以及增加比表面积和孔体积的作用。此外,在酸活化的过程中, H^+ 首先会与凹凸棒石结构中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ 等金属离子发生交换,由于在酸化后期需要把酸化凹凸棒石水洗至中性,因此就使其在水溶液中的结构电荷和表面电荷分布不均衡,吸附活性和选择性从而得到有效提高^[1-2]。

本文以苯胺作为模拟污染物,考察不同浓度的盐酸,对酸化凹凸棒石(acidified palygorskite, 简称 AP)的结构特征及吸附行为的影响。其中,苯胺(aniline, 简称 AN)又名阿尼林油,是一种弱碱性无色或淡黄色油状液体,广泛应用于国防、印染、塑料、油漆、农药和医药工业等,但也是严重污染环境和危害人体健康的有害物质,是一种“致癌、致畸、致突变”的三致物质。此外,工业所产生的苯胺废水具有很强的生物毒性且不易生物降解,对环境和水体的污染相当严重^[3]。因此,本研究采用酸化凹凸棒石吸附法去除模拟废水中的苯胺污染物,讨论苯胺溶液 pH、苯胺初始浓度、吸附剂投料量、吸附温度及时间对吸附过程的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

该实验所用的天然凹凸棒石产自江苏盱眙;盐酸,苯胺均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司,未做进一步的纯化处理,直接使用;实验用水为二次去离子水。

1.2 酸化凹凸棒石的制备

称取 4 份 10.0g 的天然凹凸棒石(NP),分别浸渍在 3,6,9,12mol·L⁻¹的盐酸中,60℃恒温水浴加热 24h 后,抽滤,并用二次去离子水洗至滤出液的 pH=7,80℃烘干至恒重,得酸化凹凸棒石(AP)吸附剂,分别记为 AP-3,AP-6,AP-9 以及 AP-12。

1.3 酸化凹凸棒石的表征

采用瑞士 ARL 公司生产的 X'TRA 型 X 射线衍射仪(XRD)对材料的晶型结构进行分析;使用德国蔡司公司生产的 Supra55 型场发射扫描电镜(SEM)对样品的形貌特征进行观察;利用日本 JEOL 公司制造的 JEM-200CX 型透射电子显微镜(TEM)对样品的形貌特征及微结构做进一步的观察;使用美国 Micrometrics 公司生产的 ASAP2020 型全自动物理吸附仪测定样品的比表面积和孔径分布情况;使用美国 NICOLET 公司生产的 NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析材料表面官能团所产生的特征吸收,测试范围为 400~4 000cm⁻¹;利用美国 Bachmen-Coulter 公司生产的 Delsa440SX 型电位分析仪对材料表面的电荷性质(Zeta 电位)进行测定。

1.4 酸化凹凸棒石吸附苯胺实验

将适量的 NP 及 AP 吸附剂与 50mL 一定浓度的苯胺(AN)溶液混合,在 150r·min⁻¹的磁搅拌转速下进行批吸附评价试验。每隔 30min,就将 3.0mL 的混合溶液取出,于 9 000r·min⁻¹的转速离心 10min,然后取其适量的上层清液,用紫外可见分光光度计,于 230nm 的最大吸收波长处,测定取出

液中的 AN 浓度。其中,AN 的平衡吸附量 $q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 以及 AN 在吸附平衡时的去除率 $R(\%)$ 可分别通过等式(1)、式(2)进行计算:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_e)V}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_0, C_e 分别指 AN 的初始及平衡质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; m 指吸附剂的投料量, g; V 指 AN 溶液的体积, mL。

为了进一步研究吸附剂对水中 AN 的吸附行为,讨论影响 AN 吸附的主要因素,该实验分别在如下条件下进行:吸附剂用量(0.05~1.0g), AN 的初始质量浓度(10~120 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 初始 pH (2~10), 反应温度(20~50 $^{\circ}\text{C}$), 反应时间(240min)。

2 结果与讨论

2.1 酸化凹凸棒石的 XRD 表征

由图 1 可知,在 $2\theta = 8.3^{\circ}$ ($d = 1.064 \text{ nm}$) 处对应凹凸棒石 (110) 晶面的特征衍射峰,该衍射峰十分尖锐且峰强度较高,表明 NP 中凹凸棒石含量较高。但随着盐酸活化浓度的增加,AP 中该 (110) 晶面的特征衍射峰强度明显减弱,说明通过酸活化手段处理 NP,可以使得其中凹凸棒石的结晶度降低,甚至导致其部分晶体结构破坏。此外,出现在 $2\theta = 13.66^{\circ}, 16.26^{\circ}$ 和 20.66° 的衍射峰可分别归属于 NP 中凹凸棒石 (200), (130) 以及 (121) 晶

面的特征衍射峰;而 $2\theta = 26.8^{\circ}$ 时的衍射峰则为石英相的特征衍射峰,说明 NP 中也含有少量的石英杂质相。但随着盐酸浓度的增加,上述凹凸棒石晶面的特征衍射峰强度逐渐减弱,而石英相的衍射峰强度则相应增强,说明不同程度的酸活化使得 NP 中八面体阳离子发生逐级溶解,但大部分硅氧四面体的晶体结构仍然存在。与此同时,较高浓度的盐酸,如 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸,可以使得 2θ 在 $20^{\circ} \sim 30^{\circ}$ 之间表现出的馒头状突起弥散峰明显增强,表明较强的酸活化导致 NP 中的八面体阳离子基本完全溶解,凹凸棒石晶体结构发生塌陷,大多数的酸溶产物转变为纳米棒状的无定形活性 $\text{SiO}_2^{[4-8]}$ 。

2.2 酸化凹凸棒石的 SEM 表征

天然凹凸棒石(NP)及不同浓度盐酸活化凹凸棒石(AP)的表面形貌如图 2 所示。从图 2(a)可以看出, NP 的表面结构致密,棒状或纤维状晶体聚集成晶束,杂乱堆积在一起呈板状或团状结构,导致其分散性较差。图 2(b)、图 2(c)则显示,经 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸活化的 AP 表面形貌发生了明显的变化,其结构中的晶束均细长且松散交错,并形成较多的架空孔洞。但随着盐酸浓度的进一步增强,图 2(d)、图 2(e)及图 2(f)表明 AP 的表面形貌变化不大,但晶束间聚集致密的状态逐渐增强,甚至又有片状的伴生矿物生成,结构中的架空孔洞反而具有减少的趋势。

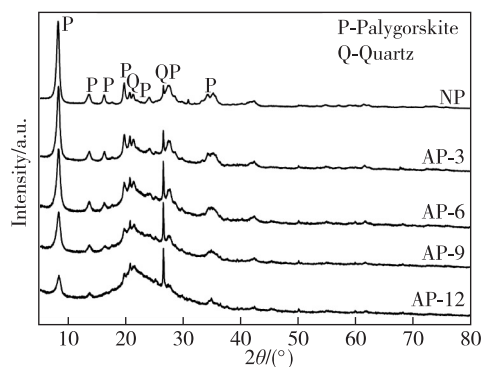


图 1 NP 及不同浓度盐酸活化 AP 的 X 射线衍射图

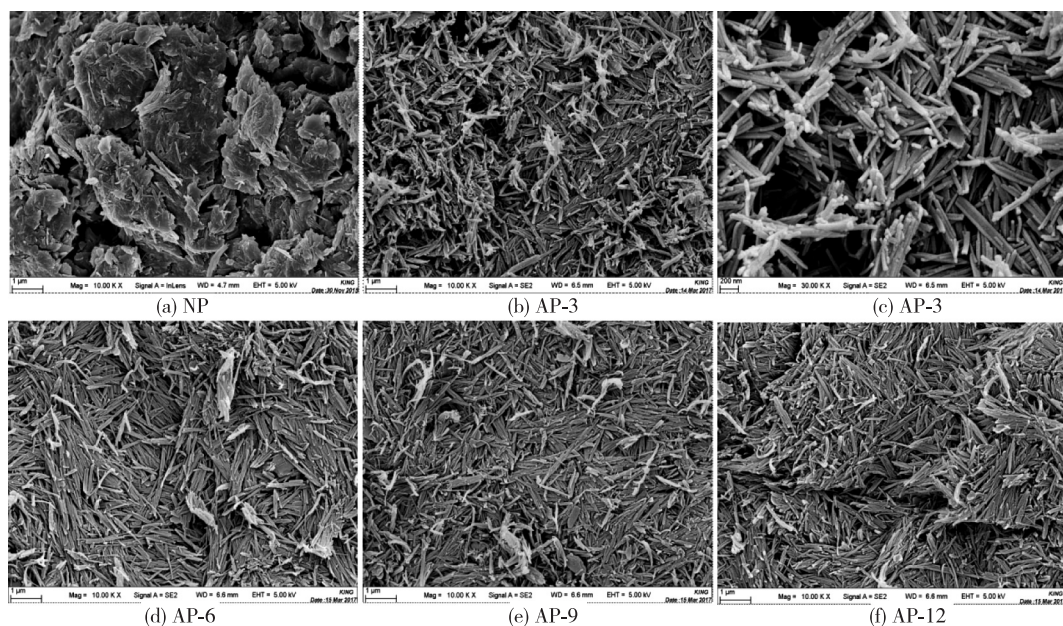


图2 NP及不同浓度盐酸活化AP的扫描电镜图

2.3 酸化凹凸棒石的 TEM 表征

图3是不同浓度盐酸活化的凹凸棒石的透射电镜图。从图中可以看出,酸化NP结构中的片状或团块状聚集体被拆散成单个纤维晶束,其中部分的纤维具有纳米管状结构,管内径约为10nm左右。这种独特的结构能够增加凹凸棒石的吸附性能,从而更有利于其对活性纳米粒子的负载。但是,当盐酸活化浓度较低时,AP-3,AP-6中的纤维晶束较长,可达 $5\mu\text{m}$,而当盐酸浓度较高时,AP-9,AP-12中则存在有部分的短纤维晶束,短纤维长约 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$,且该短单元晶束较为分散。XRD的结果证明,通过不同程度的酸活化处理,凹凸棒石中的八面体阳离子(Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+})逐级溶解,但其四面体硅结构基本保持,这和TEM图中所观察到的晶束变短等形态变化一致,均是由于凹凸棒石的端面四面体和八面体结构部分溶解所致。因此,凹凸棒石在低浓度的酸溶过程中,八面体阳离子部分溶解,但大部分硅氧四面体基本保留,从而使其晶体结构得以保持。但酸活化在凹凸棒石的表面形成了含有部分八面体阳离子的富 SiO_2 层, $\text{Si}-\text{OH}$ 官能团同时增多,从而改变了其表面性能;此外,该部分八面体阳离子还保留了四面体片之间的空间,起到有效地提高凹凸棒石比表面积的作用。但当凹凸棒石与酸反应较强时,其结构中的八面体阳离子则基本溶解,晶体结构因此塌陷,导致其比表面积减小,吸附活性降低。

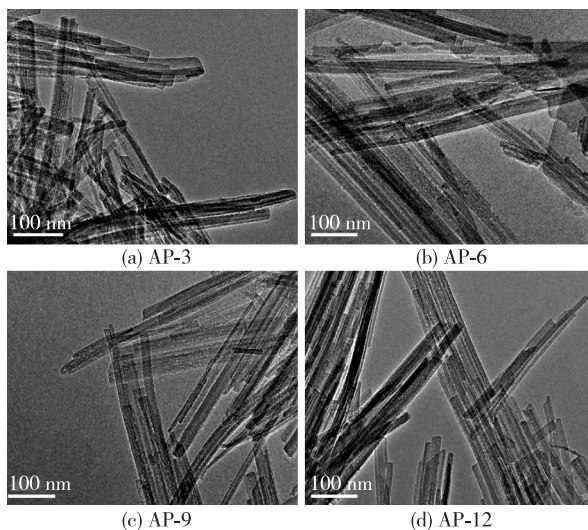


图3 不同浓度盐酸活化AP的透射电镜图

2.4 酸化凹凸棒石的吸附-脱附等温线及比表面积分析

如图 4 所示,在相对压力为 0.7~1.0 的区间内,酸活化后的 AP-3 及 AP-12 的 N₂ 吸附-脱附等温线可归属于具有滞后环的 IV 型吸附等温线,说明该系列材料具有明显的介孔特征。此外,由表 1 可知,NP 的 BET 比表面积为 154.61m²·g⁻¹,BJH 孔体积、孔径分别为 0.42cm³·g⁻¹,11.40nm;当用 3mol·L⁻¹ 的盐酸活化时,AP-3 的比表面积、孔体积及孔径增加明显,分别为 273.23m²·g⁻¹,0.63cm³·g⁻¹ 及 15.29nm,但随着盐酸浓度的进一步升高,AP-6,AP-9 的比表面积、孔体积及孔径增加并不显著,而 AP-12 的上述表面结构指标却有所降低。这与前述的 XRD,SEM 及 TEM 结果分析一致,适当程度的酸活化可以将天然凹凸棒石中的碳酸盐等杂质被除去,起到疏通其内部孔道,增加比表面积的作用。但是酸浓度过高时,内部八面体阳离子的完全溶解,致使硅氧四面体片失去支撑,凹凸棒石的结构塌陷,内孔孔道结构破坏,此时样品的比表面积仅为具有孔结构的纳米纤维状无定型 SiO₂ 的外表面积,从而导致 AP-12 的比表面积及孔体积降低。

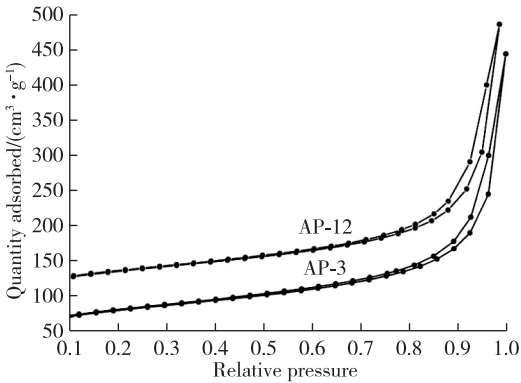


图 4 AP-3 以及 AP-12 的 N₂ 吸附-脱附等温线

表 1 NP 及不同浓度盐酸活化 AP 的表面结构性质

吸附剂	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)			孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)		孔径/nm	
	单点	BET	BJH	单点	BJH	BET	BJH
NP	155.27	154.61	62.52	0.13	0.42	2.38	11.40
AP-3	279.83	273.23	164.79	0.33	0.63	4.72	15.29
AP-6	290.50	288.12	176.26	0.37	0.63	5.10	14.20
AP-9	282.22	281.18	182.97	0.37	0.66	5.26	14.44
AP-12	280.36	278.36	180.34	0.36	0.65	5.63	14.87

2.5 酸化凹凸棒石的 FTIR 分析

图 5 是不同样品的 FTIR 谱图。对于产自江苏盱眙的天然凹凸棒石 NP 来说,出现在 3 614, 3 581cm⁻¹ 及 3 552cm⁻¹ 处的红外吸收峰分别归属于 Al—OH—Al, (Fe³⁺, Mg)—OH 以及 Fe³⁺—OH—Fe³⁺ 的伸缩振动峰。但是,上述吸收峰在 AP-3, AP-6, AP-9, AP-12 样品的 FTIR 谱图中并未出现,再次证明了酸活化处理手段可以使得天然凹凸棒石结构中的八面体配位阳离子逐渐溶解。除此之外,在 3 411cm⁻¹ 及 1 654cm⁻¹ 处出现的吸收峰则是由 NP 及 AP 系列样品表面吸附水的伸缩振动以及内部结晶水的弯曲振动所致^[9]。

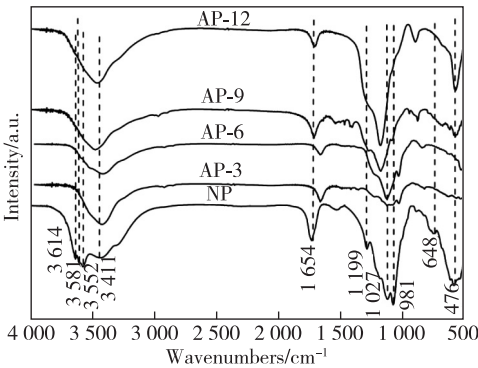


图 5 NP 及不同浓度盐酸活化 AP 的红外光谱图

如图 5 所示,在中低频区(1 200~800cm⁻¹)出现的吸收带为凹凸棒石最强吸收带。NP 及 AP 内部硅氧四面体片中 Si—O 键的非对称伸缩振动吸收峰出现在 1 199cm⁻¹ 处,而在 1 000cm⁻¹ 左右的 Si—O

键吸收峰则分裂为 $1\,027\text{cm}^{-1}$ 和 981cm^{-1} , 分别对应于 Si—O 键的平面外非对称伸缩振动和平面内非对称伸缩振动。此外, 位于 648cm^{-1} 处的吸收峰代表着 Si—O 键的弯曲振动, 而 476cm^{-1} 处的峰则是 Si—O—Si 的弯曲振动, 上述吸收峰的存在证明了天然及酸活化后的凹凸棒石中含有石英相, 这也与前面的 XRD 结果分析吻合^[10]。

2.6 酸化凹凸棒石的 Zeta 电位分析

天然凹凸棒石颗粒表面的净电荷是其结构电荷与表面电荷的正、负电荷之代数和。由于天然凹凸棒石硅氧四面体片中的硅可被少量的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 所替代, 而八面体片中的镁也可被少量的 Fe^{2+} 所置换, 各种离子替代的结果使得凹凸棒石带有少量的负电荷, 此种电荷属于结构电荷。此外, 凹凸棒石还带有表面电荷, 该表面电荷是由于凹凸棒石表面的硅氧键水解生成 Si—OH 而产生的, 其中的羟基(—OH)具有两性, 既能作为酸, 也能作为碱, 与溶液中的 H^+ 或 OH^- 按反应方程式(3)、式(4)进行:



即凹凸棒石的表面电荷取决于上述这些表面反应, 而其表面电性又是凹凸棒石具有胶体吸附和离子交换吸附能力的根源, 因此溶液的 pH 直接影响凹凸棒石在溶液中的吸附性能^[11]。

图 6 是天然凹凸棒石 NP 及酸活化后凹凸棒石 AP 的表面净电荷与溶液 pH 的关系图。由图可知, NP 的零电点为 $\text{pH}=2.7$, 此时, NP 表面的净电荷为零, 即当溶液的 $\text{pH}<2.7$ 时, NP 表面带正电, 此时凹凸棒石将通过电荷作用吸附阴离子; 当溶液 $\text{pH}>2.7$ 时, 其表面带负电, 此时主要吸附阳离子。但是, 随着盐酸活化浓度的升高, AP 系列样品比 NP 带更多负电荷, 说明酸活化可以使 AP 内部及表面产生更多带负电的基团, 盐酸浓度越高, 产生的负电基团越多, 导致 AP 的零电点越低。

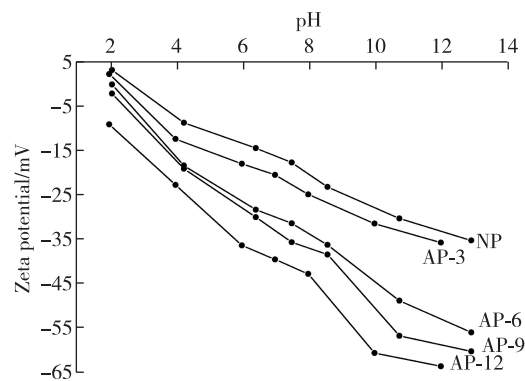


图 6 NP 及不同浓度盐酸活化 AP 的 Zeta 电位

2.7 影响酸化凹凸棒石吸附性能的主要因素

2.7.1 溶液 pH 对吸附性能的影响

溶液 pH 是吸附过程中一个重要的控制参数, pH 既会影响吸附剂表面的电荷分布情况, 又会影响吸附质在水溶液中的存在状态。因此, 本实验在 AN 溶液质量浓度为 $10\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附剂投料量为 0.5g , 吸附时间为 240min , 吸附温度为 20°C 的恒温振荡($150\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)条件下, 考察溶液 pH 对 AN 吸附去除率($R\%$)的影响, 以及吸附前后溶液 pH 的变化趋势, 结果如图 7 所示。

从图 7(a)中可以看出, 随着 pH 的增加, AN 的吸附脱除率逐渐降低。当 $\text{pH}=2$ 时, 除 NP 外, 上述各吸附剂对 AN 的脱除率均较高, 其中 AP-6, AP-9 的吸附率可高达 95% 左右; 当 $\text{pH}=4\sim 8$ 时, NP 对 AN 几乎再无明显的吸附作用, 而 AP-3 的吸附率则迅速下降至 21.2% , AP-12, AP-9 及 AP-6 的吸附率分别降为 57.0% , 65.3% 以及 73.5% ; 当 $\text{pH}=10$ 时, NP 对 AN 同样无吸附作用, AP 系列材料对 AN 的脱除率也均降至 30% 以下。

上述实验结果与文献[12-13]报道一致, 再次证明了苯胺的吸附脱除极大地依赖于溶液 pH 变化, 且随 pH 的增加, 其脱除率呈下降趋势, 而这主要是由吸附剂的表面电荷分布及吸附质分子的存在状态

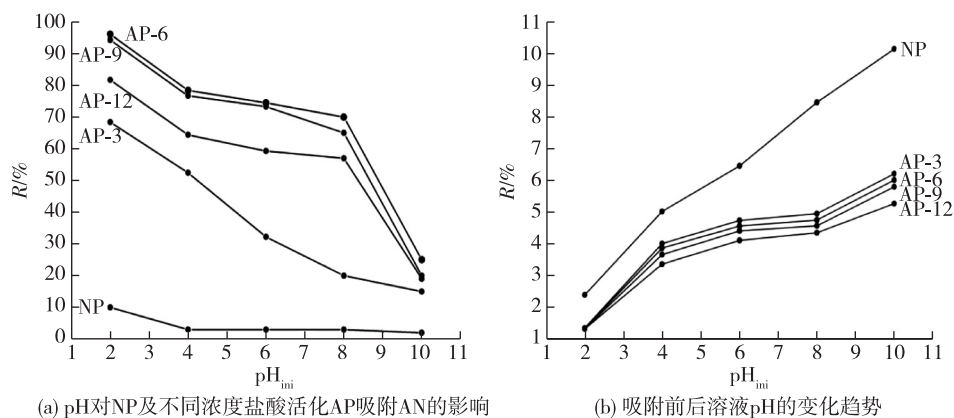


图 7 pH 对 NP 及不同浓度盐酸活化 AP 吸附 AN 的影响及其吸附前后的变化趋势

所决定的。由零电点分析结果可知, NP 在溶液 $pH > 2.7$ 时, 其表面带负电荷, 而 AP 材料在 $pH \geq 2$ 时, 其表面带负电荷。其次, 苯胺作为弱碱, 在水溶液中可以被质子化。当溶液 pH 小于苯胺的解离常数(4.6)时, 苯胺主要以其带正电荷的苯胺阳离子形式存在, 但是当 pH 大于解离常数时, 苯胺则主要以其未发生解离的分子形式存在^[14]。因此, pH 的增加, 虽然提高了吸附剂表面的负电荷, 但同时却抑制了苯胺的解离, 从而降低了苯胺阳离子与带负电荷的吸附剂之间的静电吸附作用, 最终导致苯胺的脱除率下降。

此外, 图 7(b) 还显示了各吸附剂在吸附前后溶液 pH 的变化情况。在上述 pH 的测试范围内, NP 吸附后溶液的终点 pH 始终大于初始 pH, 说明该溶液中的 H^+ 与苯胺阳离子一起竞争吸附位点, 最终 H^+ 被吸附于 NP 表面, 从而导致该溶液的 pH 增大; 而对于 AP 吸附材料, 其吸附后溶液的终点 pH 却始终小于初始 pH, 说明在该吸附过程中, AP 表面存在的 H^+ 与溶液中的苯胺阳离子完成了阳离子交换, 使得苯胺阳离子被吸附在 AP 表面, 而 H^+ 则被逐渐释放到溶液中, 从而导致该溶液的 pH 减小, 而这也是 AP 材料对苯胺的吸附率大于 NP 的主要原因之一。

最后, 无论在何 pH 的条件下, AP-6, AP-9 的吸附容量远大于 NP, 大于 AP-3, AP-12, 说明除了静电作用和阳离子交换作用外的吸附机制也对苯胺的吸附起到非常重要的作用。BET 分析结果显示, 上述吸附剂的比表面积从大到小排列为: AP-6, AP-9, AP-12, AP-3, NP, 该顺序与图 7(a) 中各吸附剂吸附率的大小排列一致, 说明吸附剂较大的比表面积也是提高苯胺吸附脱除率的一个重要因素。

2.7.2 苯胺初始质量浓度对吸附性能的影响

根据对溶液 pH 测定的实验结果, 同时结合苯胺废水的实际处理情况, 确定 $pH = 6.0$ 为较优的苯胺溶液 pH。因此, 本实验在 $pH = 6.0$, 吸附剂投料量为 $0.5g$, 吸附时间为 $240min$, 吸附温度为 $20^\circ C$ 的恒温振荡($150r \cdot min^{-1}$)条件下, 考察不同的 AN 初始质量浓度($10 \sim 120 mg \cdot L^{-1}$)对 NP 及 AP 系列材料吸附性能的影响, 结果如图 8 所示。

由图可知, 在不同的 AN 初始质量浓度 C_0 下, 上述吸附剂对 AN 的吸附脱除率从大到小排列为: AP-6, AP-9, AP-12, AP-3, NP。其中, NP 对

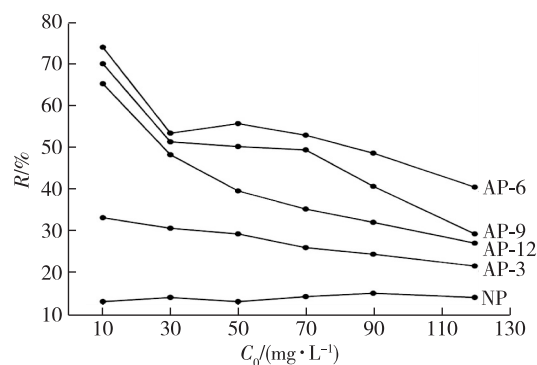


图 8 AN 初始质量浓度对 NP 及不同浓度盐酸活化 AP 吸附 AN 的影响

AN 的脱除率最低且基本保持不变,为 10%左右;而 AP-3 的吸附率则明显升高,但随 C_0 的增加,吸附率由最初的 33.2%持续下降至 21.6%;AP-12 在 $C_0=10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的吸附率较高,为 64.5%,但随 C_0 的进一步增加,其吸附率迅速下降至 31.3%;AP-9 在 $C_0=10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的吸附率为 69.3%,在 $C_0=30\sim 70\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附率基本维持在 50%左右,但当 $C_0>70\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其吸附率迅速下降至 32.2%;AP-6 的吸附过程与 AP-9 的基本类似,只是其对 AN 的吸附脱除率最高,且随 C_0 的增加,脱除率下降较为缓慢,说明 AP-6 的吸附容量较大,且在水溶液中具有较高的稳定性。

2.7.3 吸附剂投料量对吸附性能的影响

根据对苯胺溶液初始质量浓度的实验测定结果,同时考虑实际处理的需要,故选择 $C_0=50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 为较优的苯胺初始质量浓度。因此,本实验在 AN 溶液质量浓度为 $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6.0$, 吸附时间为 240min, 吸附温度为 20°C 的恒温振荡 ($150\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$) 条件下,考察 NP 及 AP 系列吸附剂用量对 AN 吸附效果的影响,结果如图 9 所示。

由图 9 可知,吸附剂用量 m 的变化对 AP-3 及 NP 的吸附率影响不大,且该吸附率均较低,基本维持在 10%~20% 的范围,明显低于 AP-12, AP-9 以及 AP-6。此外,当 $m<0.5\text{g}$ 时,AP-6, 9,12 对 AN 的吸附脱除率均随 m 的增加而增大;当 $m=0.5\text{g}$ 时,AP-6, AP-9, AP-12 的吸附率达到最大,分别为 73.5%, 65.0% 以及 62.5%;而当 $m>0.5\text{g}$ 时,AP-6, AP-9, AP-12 则对 AN 的吸附率有略微下降的趋势。上述实验结果说明,当吸附剂用量较少时,随着用量的增加,AP-6, AP-9, AP-12 提供的吸附位点逐渐增多,致使 AN 的脱除率逐渐增大;而继续增加吸附剂的投料量,吸附剂表面和 AN 作用的吸附位点达到饱和,而且增加的固/液比也造成了溶液中大量的固体团聚及颗粒沉积,从而导致 AN 的脱除率有所下降^[15]。

2.7.4 温度对吸附性能的影响

根据对吸附剂投料量的实验测定结果,同时考虑到经济效益,故选择 $m=0.5\text{g}$ 为较优的吸附剂投料量。因此,本实验在 AN 溶液质量浓度为 $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6.0$, 吸附时间为 240min, 吸附剂投料量为 0.5g , 恒温振荡 ($150\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$) 的条件下,考察吸附温度 θ 的变化 ($20\sim 50^\circ\text{C}$) 对 AN 脱除率的影响,结果如图 10 所示。

由图 10 可知,当 $\theta=20\sim 30^\circ\text{C}$ 时,随着温度的升高, NP 及 AP 材料对 AN 的吸附脱除率均呈上升趋势,但随着温度的进一步升高 ($30\sim 50^\circ\text{C}$), 上述吸附剂对 AN 的脱除率却又有所下降。通常,苯胺在吸附剂上的吸附包括溶液中苯胺向吸附剂表面的扩散过程(外扩散),苯胺向吸附剂内部的扩散和迁移(内扩散),以及与吸附剂吸附位相结合(表面反应)。因此,适当地增加温度,有利于吸附剂在较高温度下的溶胀更完全,从而使其孔径扩张,同时升高的温度又使得溶液中苯胺的扩散速率提高,因此更有利于苯胺进入吸附剂的内孔,使其脱除率得以增加;但另一方面,与文献报道一致,由于苯胺的吸附

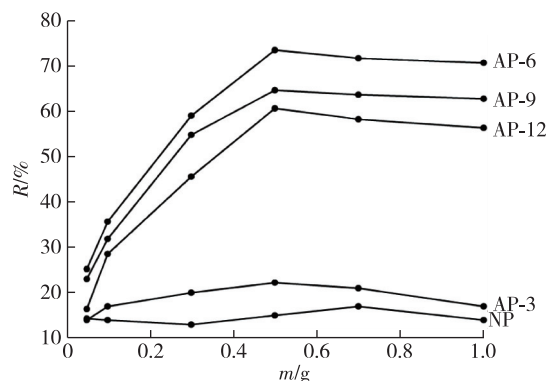


图 9 吸附剂投料量对 NP 及不同浓度盐酸活化 AP 吸附 AN 的影响

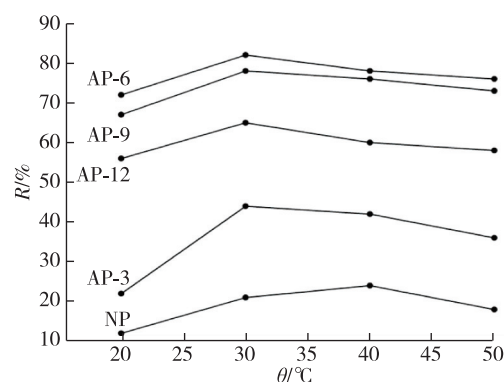


图 10 温度对 NP 及不同浓度盐酸活化 AP 吸附 AN 的影响

是放热过程,因此进一步地升高温度,则会导致其脱除率逐渐下降^[16-17]。

2.7.5 时间对吸附性能的影响

吸附动力学是研究吸附过程和时间关系的理论,也是探讨吸附速度和吸附动态平衡的理论。研究吸附动力学可以了解吸附过程中物质的传质现象、扩散速度,及其影响因素,进而解释可能的吸附机理。

图 11(a)描述了在一定温度(20,30,40℃及 50℃)下,当 AN 溶液的质量浓度为 $50\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=6.0, 吸附时间为 240min, AP-6 投料量为 0.5g, 恒温振荡($150\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)时, 吸附时间对 AN 在 AP-6 上吸附容量的影响。从图中可以看出, AN 的吸附量 q_t 随着吸附时间的增加而迅速增加, 当吸附时间达到 90min 时, 吸附基本达到平衡。这主要是因为, 在吸附前期, 吸附位点较多, AN 的初始质量浓度也很大, 有利于吸附; 而随着时间的增加, 有效的吸附位点减少, 吸附逐渐达到动态平衡。通常假一级和假二级动力学模型用来描述吸附质在吸附剂上的吸附平衡过程^[18-19]。

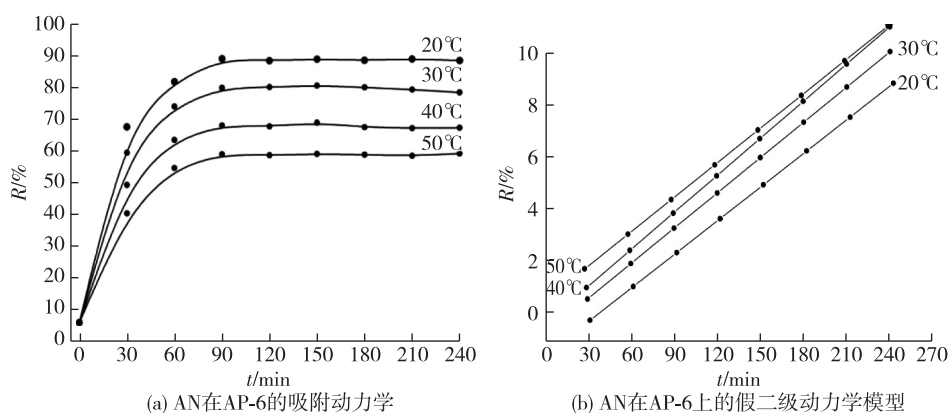


图 11 AN 在 AP-6 上的吸附动力学及其假二级动力学模型

假一级动力学模型是基于假定吸附受扩散步骤的控制,其表达式如下

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (5)$$

式中: K_1 为假一级反应速率常数, min^{-1} ; t 为吸附时间, min ; q_t 和 q_e 分别为 t 时和吸附平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。若吸附过程符合假一级动力学方程, $\ln(q_e - q_t)$ 和 t 之间应具有线性关系。

假二级模型是基于假定吸附速率受化学吸附机理的控制,这种化学吸附涉及到吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移,其表达式如下

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式中: K_2 为假二级反应的速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ 。如果 t/q_t 和 t 之间呈线性关系,则能用假二级动力学方程描述吸附过程。

此外,粒子扩散方程可用来描述由多个扩散机制控制的过程,其表达式如下

$$q_t = k_t t^{\frac{1}{2}} + C \quad (7)$$

式中: k_t 为扩散速率常数, $\text{mg} \cdot (\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$; C 为边界层厚度, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。以 q_t 对 $t^{1/2}$ 作图,可以得到分为两部分的曲线,分别代表了吸附过程的两个连续步骤:第一阶段溶质由溶液主体扩散至吸附剂表面,并穿过边界层(外扩散);第二阶段是以孔扩散(内扩散)以及吸附为主。

AP-6 吸附苯胺的动力学拟合结果见图 11(b)和表 2。根据图表可知,假二级动力学方程适合描述 AP-6 吸附 AN 的过程,其相关性系数 $R^2 > 0.98$,并且根据假二级方程计算出的苯胺吸附量 $q_{e,c}$ 与实验值 $q_{e,e}$ 极为接近,表明用假二级方程描述 AP-6 吸附 AN 的动力学行为合适,吸附过程为化学吸附。根

据粒子扩散方程所做的 AP-6 吸附 AN 的 q_t 对 $t^{1/2}$ 的关系见图 12。无论吸附温度如何变化,在整个吸附时间内,吸附曲线均不是一条直线,表明吸附过程可分为边界扩散和颗粒内扩散 2 个步骤:第 1 阶段为 AN 扩散到吸附剂表面,此时直线斜率 k_{t1} 较大,表明边界扩散过程很快。但随着 AN 扩散到 AP-6 的内表面,扩散阻力逐渐增大,扩散速度逐渐降低,当吸附剂的外表面达到吸附平衡后,AN 则进入 AP-6 的内部孔隙。第 2 阶段直线接近水平,此时斜率 k_{t2} 较小,说明 AP-6 吸附 AN 的第 2 阶段是控速步骤,但该拟合线均不过原点,说明内扩散并非唯一的速率控制步骤^[20]。

表 2 苯胺吸附在 AP-6 上的动力学方程参数

温度/℃	$q_{e,c}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	粒子扩散模型				假二级方程		
		$k_{t1}/(\text{mg} \cdot$	R_{12}	$k_{t2}/(\text{mg} \cdot$	R_{22}	$K_2/(\text{g} \cdot$	$q_{e,c}/$	R^2
		$(\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}))$		$(\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}))$		$(\text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}))$		
20	31.75	0.749	0.985 0	-0.002 45	0.542 1	0.0134	31.36	0.984 7
30	27.18	0.668	0.986 0	-0.016 5	0.598 8	0.0541	28.60	0.998 2
40	23.86	0.560	0.995 1	-0.011 5	0.577 3	0.208	22.12	0.990 7
50	17.25	0.468	0.999 9	0.007 89	0.540 8	0.364	17.01	0.981 4

3 结 论

一定程度的酸活化可以使得天然凹凸棒石中的碳酸盐等杂质被除去,起到疏通其内部孔道的作用。适当浓度的酸活化还可以使凹凸棒石内部结构中的八面体阳离子发生逐级溶解,但大部分硅氧四面体的晶体结构仍然保留,未发生骨架坍塌。酸化凹凸棒石的晶束均细长且松散交错,并形成较多的架空孔洞,致使比表面积明显增加。此外,酸化凹凸棒石比天然凹凸棒石带更多负电荷,说明酸活化可以使其内部及表面产生更多带负电的基团,盐酸浓度越高,产生的负电基团越多,导致其零电点越低。研究表明,当苯胺溶液的 pH 为 6,苯胺初始浓度为 $50\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,吸附剂投料量为 0.5g,温度为 30°C 时, $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸酸化的凹凸棒石具有较高的吸附活性,可吸附脱除 75.2% 的苯胺,这为凹凸棒石基矿物的高值化利用提供了有效的实验依据。

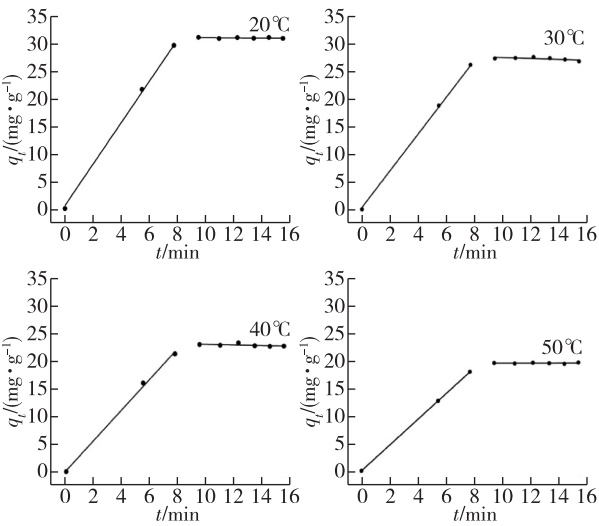


图 12 AP-6 在不同温度下吸附苯胺的粒子扩散模型

参考文献:

[1]MOSADDEGHI M R, HAJABBASI M A, KHADEMI H, et al. Tensile strength of sand, palygorskite and calcium carbonate mixtures and interpretation with the effective stress theory[J]. Geoderma, 2006, 134:160-170.

[2]SUHREZ BARRIOS L V, VICENTE M A, RODRIGUEZ, et al. Acid activation of a palygorskite with HCl: development of physico-chemical, textural and surface properties[J]. Applied Clay Science, 1995,10: 247-258.

[3]张宇.工业高浓度苯胺废水处理技术研究[J].环境与发展, 2014, 26 : 51-52.

[4]CORMA A, MIFSUD A, SAN E. Influence of the chemical-composition and textural-composition and textural characteristic of palygorskite on the acid leaching of octahedral cations[J]. Clay Miner, 1987, 22: 225-232.

- [5]CORMA A, MIFSUD A, SAN E. Kinetic of the acid leaching of palygorskite;influence of the octahedral sheet composition[J]. Clay Miner, 1990, 25: 197-205.
- [6]GONZALEZ F, PESQUERA C, BENITO I. Mechanism of acid activation of magnesium palygorskite[J]. Clays Clay Miner, 1989, 37:258-262.
- [7]GONZALEZ F, PESQUERA C, BENITO I. Thermal investigation of acid-activated attapulgites;influence of isomorphic substitution in the octahedral sheet[J]. Thermochimica Acta, 1992, 194:239-246.
- [8]BARRIOS M S, GONALEZ L, RODRIGUEZ M A V. Acid activation of a palygorskite with HCl: development of physicochemical textural and surface-properties[J]. Appllied Clay Science, 1995, 10:247-258.
- [9]CAI Y, POLYA D A. A Fourier transform infrared spectroscopic study of Mg-rich, Mg-poor and acid leached palygorskites[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007, 66: 282-288.
- [10]AUGSBURGER M S, STRASSER E, PERINO E, et al. Pedregosa, FTIR and mossbauer investigation of a substituted palygorskite: silicate with a channel structure[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1998, 59: 175-180.
- [11]CHEN H, ZHAO Y, WANG A, et al. Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149: 346-354.
- [12]LIANG Z, SHI W, ZHAO Z, et al. Enhanced removal and adsorption characters of aniline by the inorganically modified mesoporous silica nanospheres[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 513: 250-258.
- [13]FAKHRI A. Adsorption characteristics of graphene oxide as a solid adsorbent for aniline removal from aqueous solutions: Kinetics, thermodynamics and mechanism studies[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2017, 21: 552-557.
- [14]LIN X, ZHANG J, LUO X, et al. Removal of aniline using lignin grafted acrylic acid from aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172: 856-863.
- [15]ANANDKUMAR J, MANDAL B. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using Bael fruit (Aegle marmelos correa) shell as an adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,168:633-640.
- [16]AN F, FENG X, GAO B. Adsorption property and mechanism of composite adsorbent PMAA/SiO₂ for aniline[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178:499-504.
- [17]YANG X, GUAN Q, LI W. Effect of template in MCM-41 on the adsorption of aniline from aqueous solution[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92:2939-2943.
- [18]GUPTA V K, GUPTA B A, RASTOGI S, et al. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186: 891-901.
- [19]HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34: 451-465.
- [20]LORENC GRABOWSK E, GRYGLEWICZ G. Adsorption of lignite-derived humic acids on coal-based mesoporous activated carbons[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 284: 416-423.

(责任编辑:殷丽莉)