

5 种改性硅酸盐吸附剂对腐殖酸的吸附性比较

高镜清, 王志斌, 周 俊, 鲍可茜, 张瑞芹
(郑州大学 化学系, 河南 郑州 450001)

摘 要: 通过实验研究了沸石、膨胀蛭石、瓷砂陶粒、页岩陶粒和黏土陶粒 5 种硅酸盐吸附剂改性前后对腐殖酸的吸附的影响. 分析了投加量、pH、温度和腐殖酸浓度对腐殖酸吸附的影响. 结果表明: 改性前, 沸石对腐殖酸的吸附性最好, 膨胀蛭石次之, 黏土陶粒、瓷砂陶粒和页岩陶粒效果较差. 改性后, 5 种硅酸盐吸附剂对腐殖酸的吸附去除效果均有较好提高, 其中 5 种硅酸盐吸附剂用 HDTMA 改性的最佳条件为: 沸石、膨胀蛭石和黏土陶粒改性浓度均为 20 g/L, 页岩陶粒和瓷砂陶粒为 25 g/L.
关键词: 硅酸盐吸附剂; 腐殖酸; 改性; 吸附; 沸石
中图分类号: TK16 **文献标志码:** A

0 引言

腐殖酸类物质广泛存在于土壤、沉积物和水 中, 是造纸废液及垃圾渗滤液中有机质的主要成分, 也是环境治理中的控制对象, 因此如何经济高效的去除水体中腐殖酸成为环境界的研究热点. 传统去除水体中腐殖酸的方法主要有膜滤法、絮凝法、氧化法、生物法等, 其中以膜滤法、絮凝法和氧化法研究应用较多, 然而在实际应用中都存在 着一些问题^[1-3]. 吸附法依靠吸附剂上密集的孔 结构、巨大的比表面积或通过表面各种活性基团 与吸附质形成各种化学键, 达到选择性地富集有 机物的目的. 它作为一种低能耗的固相萃取技术 愈来愈受到人们的重视. 目前国内外许多学者对 吸附剂去除水体中的腐殖酸进行了研究, 取得一 定的进展, 但研究较多集中在碳质吸附剂和树脂 吸附剂^[4,5], 对硅酸盐类吸附剂的研究也已开展 了一些研究, 但相对较少. 我们选取 5 种硅酸盐吸 附剂, 以腐殖酸为吸附对象, 采用十六烷基三甲 基溴化铵(HDTMA)对 5 种硅酸盐吸附剂进行改性, 研究吸附剂改性前后对腐殖酸的吸附特性, 为其 在腐殖酸的治理应用中提供理论依据.

1 材料和方法

1.1 实验材料

黏土陶粒、瓷砂陶粒、沸石、页岩陶粒和膨胀

蛭石均购自河南省巩义市, 5 种硅酸盐吸附剂的 物理特性如表 1 所示.

表 1 5 种硅酸盐吸附剂的物理特性
Tab. 1 Physical properties of five silicate absorbents

吸附 剂名 称	颗粒密度 $\rho_p/(g \cdot$ $cm^{-3})$	比表面积 $s/(m^2 \cdot$ $g^{-1})$	渗透系数 $k/(cm \cdot$ $s^{-1})$	孔隙率 $\delta/\%$	热稳 定性 $t/^\circ C$
沸石	1.3	180	0.33	65	700
膨胀 蛭石	0.25	61	- -	58	1 100
黏土 陶粒	1.2	8	0.12	53	1 200
页岩 陶粒	1.3	10	0.10	50	1 200
瓷砂 陶粒	1.8	12	0.07	45	1 200

腐殖酸母液: 称取一定量的固体腐殖酸粉末 溶于 NaOH 溶液中, 在 3 000 r/min 条件下离心 5 min, 去除杂质. 为防止微生物的分解, 加入几滴氯 仿, 抑制微生物活动. 使用时, 稀释至所需浓度.

1.2 实验方法

1.2.1 吸附剂预处理

将 5 种硅酸盐吸附剂用去离子水冲洗 3 遍去 除表面杂质, 然后置于 110 $^\circ C$ 烘箱中烘干, 研磨成 直径为 0.25~0.38 mm 的颗粒. 在马弗炉中 300 $^\circ C$ 条件下焙烧 2 h, 去除掉吸附剂中的有机物.

收稿日期: 2011-02-18; 修订日期: 2011-05-04
基金项目: 郑州市科技创新团队项目(094SYJH36069).
作者简介: 高镜清(1980-), 男, 河南周口人, 郑州大学讲师, 博士, 主要研究方向为水环境与水生态.

1.2.2 改性前硅酸盐吸附剂吸附性比较

取浓度为 100 mg/L 的腐殖酸溶液 50 mL,加入 5 g 硅酸盐吸附剂,在恒温培养振荡器上以 180 r/min,25 ℃ 振荡,然后在 3 000 r/min 条件下离心 5 min,用 UV-2450 型紫外分光光度计(日本岛津公司)测定腐殖酸的含量. 计算吸附剂对腐殖酸的去除率(η),其公式如下:

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\%$$

式中: C_0 为溶液中腐殖酸的起始浓度,mg/L; C_e 为吸附后腐殖酸溶液平衡浓度,mg/L.

1.2.3 HTDMA 浓度对腐殖酸吸附效果的影响

取 5 种硅酸盐吸附剂各 8 g,分别加入到 100 mL 不同浓度(0,5,10,15,20,25 g/L)的 HTDMA 溶液中,180 r/min,25 ℃ 恒温振荡 24 h,取出,用去离子水冲洗数次,105 ℃ 烘干备用. 然后取 2.5 g 改性吸附剂放入 100 mL 离心管中,加入浓度为 100 mg/L 的腐殖酸 50 mL,振荡 6 h. 测定剩余腐殖酸量.

1.2.4 改性硅酸盐吸附剂投加量对腐殖酸去除率的影响

称取不同质量改性后的硅酸盐吸附剂(0.1, 0.5,1.0,1.5,2.5 g)于 50 mL 浓度为 100 mg/L 的腐殖酸溶液中,180 r/min,25 ℃ 恒温振荡 4 h. 测定剩余腐殖酸量.

1.2.5 吸附时间与 pH 对吸附效果影响

在上述最佳试验条件下,配制浓度为 100 mg/L 的腐殖酸溶液,改变吸附时间(10,30,60,90,120,150 min)和溶液的 pH(3.0,5.0,7.0,9.0,11.0),测定溶液中腐殖酸的含量.

1.2.6 腐殖酸初始浓度对吸附效果的影响

分别将 2.5 g 改性吸附剂加入不同浓度(10,30,50,80,100,150 mg/L)的 50 mL 腐殖酸溶液中,于 25 ℃ 恒温振荡 4 h,考察腐殖酸初始浓度对 5 种吸附剂吸附效果的影响.

2 结果与分析

2.1 改性前 5 种硅酸盐吸附剂吸附性比较

5 种硅酸盐吸附剂在改性前对腐殖酸的吸附去除效果很差(图 1),去除率均低于 15%. 主要是 5 种吸附剂表面存在大量亲水性无机阳离子,在溶液中优先与水吸附形成一层薄的水化膜,阻碍吸附剂对有机污染物的有效吸附. 5 种吸附剂的腐殖酸去除率大小顺序依次为沸石 > 膨胀蛭石 > 黏土陶粒 > 瓷砂陶粒 > 页岩陶粒. 各硅酸盐

吸附剂在前 80 min 去除率逐渐增加,其后趋于平缓.

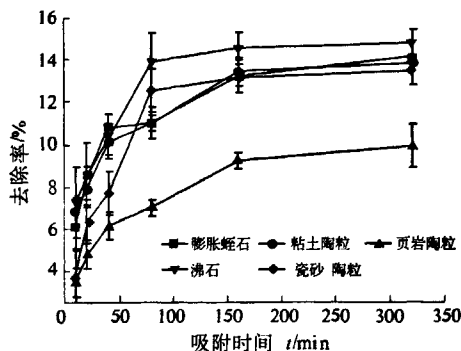


图 1 5 种硅酸盐吸附剂对腐殖酸的去除率

Fig.1 Humic acid removal efficiency of five raw absorbents

2.2 HTDMA 浓度的选择

采用 HTDMA 对硅酸盐吸附剂进行改性的机理是有机化合物分子通过离子交换和分子吸附在吸附剂表面形成疏水性有机相^[6],使改性后吸附剂吸附去除腐殖酸的能力比改性前有较大提高. 图 2 表明,随着 HTDMA 浓度的增加,各种吸附剂吸附去除腐殖酸的效果逐渐增加,当其浓度为 20 g/L 时,沸石和膨胀蛭石吸附去除腐殖酸的效果最好,随着浓度增加到 25 g/L 时,两者吸附去除腐殖酸的效果有所降低. 主要原因是过多的 HTDMA 进入到沸石晶体中,部分的 HTDMA 成为了吸附质,结合在吸附剂上,使其孔隙减小,反而影响了去除效果^[7]. HTDMA 对 5 种硅酸盐吸附剂的最佳改性条件为:沸石、膨胀蛭石和黏土陶粒的改性浓度为 20 g/L,页岩陶粒和瓷砂陶粒为 25 g/L.

2.3 吸附时间对腐殖酸吸附效果的影响

由图 3 可知,在 2 h 内各种硅酸盐吸附剂对腐殖酸的吸附基本达到平衡. 5 种硅酸盐吸附剂的吸附能力以改性沸石最大,其次为改性膨胀蛭石、改性瓷砂陶粒、改性页岩陶粒和改性黏土陶粒. 在开始的 30 min 内,各吸附剂表面的腐殖酸浓度增加较快,随后出现波动,在 120 ~ 150 min 后曲线逐渐达到平衡. 这是因为在吸附刚开始时,腐殖酸很快吸附在改性吸附剂有机相的表层,但由于吸附得不够牢固,腐殖酸部分脱附,导致吸附效果出现波动. 随着时间的推移,腐殖酸从有机相的表层向内部扩散,从而使吸附趋于稳定.

2.4 改性硅酸盐吸附剂投加量对腐殖酸吸附效果的影响

由图 4 可知,随着改性硅酸盐吸附剂的投加量增大,改性硅酸盐吸附剂对腐殖酸的去除率不

断增大.但是各改性硅酸盐吸附剂对腐殖酸的去除效果存在差异,当投加量为 2.5 g 时,沸石对腐殖酸去除率最大值为 84.5%,膨胀蛭石为 82.64%,瓷砂陶粒和黏土陶粒去除率分别为 78.71% 和 76.85%.当投加量从 2.0 g 增加到 2.5 g 时,除黏土陶粒由 68.75% 增加到 75.85% 外,其余 4 种吸附剂去除率增加均不明显.

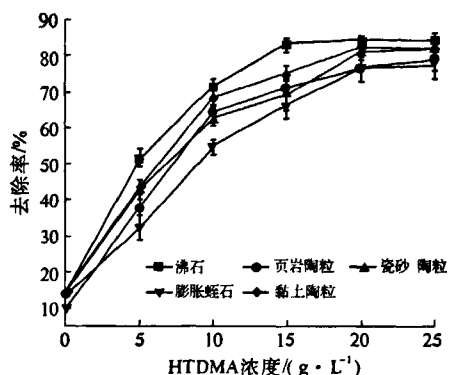


图 2 5 种硅酸盐吸附剂在不同浓度 HTDMA 改性后对腐殖酸的去除率

Fig. 2 The humic acid removal efficiency of silicate adsorbents modified by different concentration of HTDMA

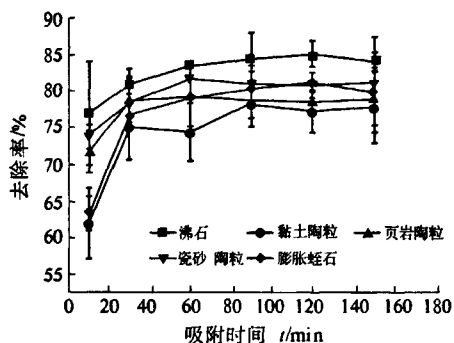


图 3 吸附时间与去除率的关系

Fig. 3 Relationship between adsorption time and removal efficiency of modified silicate fillers

2.5 pH 值对改性硅酸盐吸附剂吸附腐殖酸性能的影响

如图 5 所示,在酸性条件下 5 种改性硅酸盐吸附剂对腐殖酸均有较好的去除率,随着 pH 值升高,5 种改性吸附剂对腐殖酸的吸附能力出现不同程度下降.这是因为在低 pH 条件下,腐殖酸的还原电位较弱^[8],腐殖酸带有一定量负电荷,腐殖酸的中性部分与 HDTMA 生成疏水键而被改性吸附剂吸附. LI 等^[9]认为 pH 值过低,吸附剂的表层会被溶解,导致腐殖酸的去除率降低.而在碱性条件下,腐殖酸的水溶性阴离子结合 OH⁻ 占据改性吸附剂的活性吸附位,导致腐殖酸的吸附性

能下降.

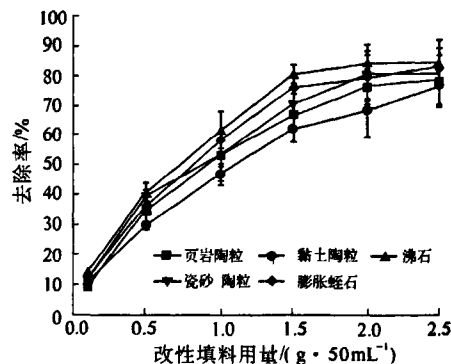


图 4 投加量对腐殖酸去除率的影响

Fig. 4 Influence of silicate fillers dosage on removal efficiency of humic acid

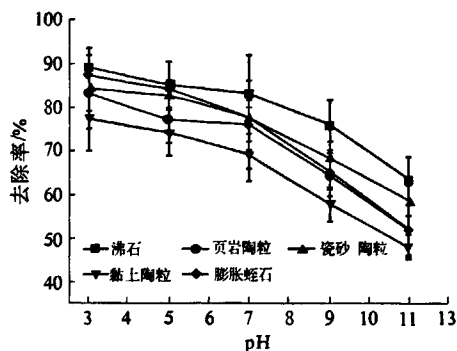


图 5 pH 值对腐殖酸去除率的影响

Fig. 5 Effect of PH on humic acid removal efficiency

2.6 腐殖酸初始浓度对吸附效果的影响

从图 6 可看出,在腐殖酸浓度 10 ~ 150 mg/L 范围内,随着浓度的增加,5 种改性硅酸盐吸附剂对腐殖酸的去除率呈下降趋势.这主要是因为改性硅酸盐吸附剂都具有一定的交换吸附容量,在吸附增加到一定程度后吸附剂表面吸附能力逐渐降低,去除率便逐渐降低.

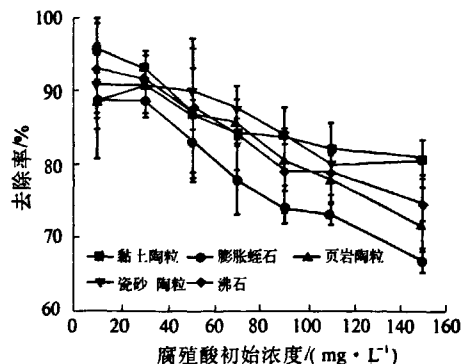


图 6 腐殖酸初始浓度对去除率的影响

Fig. 6 Effect of initial humic acid concentration on removal rate

3 结论

(1)5种硅酸盐吸附剂在改性前对腐殖酸的吸附去除效果较差,去除率均低于15%。

(2)通过运用HDTMA对5种硅酸盐吸附剂改性,5种吸附剂对腐植酸的吸附去除效果均得到了较好提高。通过优化改性条件得出:沸石、膨胀蛭石和黏土陶粒的最佳改性浓度均为20 g/L,页岩陶粒和瓷砂陶粒的最佳改性浓度为25 g/L。

(3)黏土陶吸附剂最佳改性剂投加量为2.5 g/50 mL,其余4种吸附剂改性剂投加量为2.0 g/50 mL。在20~30℃,pH=3~9范围内,吸附时间2 h时,各硅酸盐吸附剂对腐殖酸有最佳吸附。其中改性沸石对腐殖酸的吸附性最好,其次为改性膨胀蛭石和改性瓷砂陶粒。

(4)从经济角度和机械强度来看改性后的沸石比较适合用于腐植酸吸附治理工程。

参考文献:

- [1] GHERNAOUT D, GHERNAOUT B, SAIBA A, et al. Removal of humic acids by continuous electromagnetic treatment followed by electrocoagulation in batch using aluminium electrodes[J]. *Desalination*, 2009, 239(1): 295-308.
- [2] HARTONO T, WANG S H, MA Q, et al. Layer structured graphite oxide as a novel adsorbent for humic acid removal from aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 333(1): 114-119.
- [3] LOWE J, HOSSAIN Md M. Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water[J]. *Desalination*, 2008, 218(1): 343-354.
- [4] MEGHA S R, VIMAL C S. Studies on adsorption/desorption of nitrobenzene and humic acid onto/from activated carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(1): 35-43.
- [5] ZHAN Y H, ZHU Z L, LIN Jian-wei, et al. Removal of humic acid from aqueous solution by cetylpyridinium bromide modified zeolite[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(9): 1327-1334.
- [6] 夏丽华,董秉直,高乃云,等. 改性沸石去除氨氮和有机物的研究[J]. *同济大学学报:自然科学版*, 2005, 33(1): 78-93.
- [7] 王菲菲,吴平霄,党志,等. 蛭石矿物柱撑改性及其吸附污染物研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2006, 25(2): 177-181.
- [8] HAN S, KIM S, LIM H, et al. New nanoporous carbon materials with high adsorption capacity and rapid adsorption kinetics for removing humic acids[J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2003, 58(2): 131-135.
- [9] LI L, TAZAKI K, LAI R, et al. Treatment of acid rock drainage by clinoptilolite-Adsorptivity and structural stability for different pH environments[J]. *Applied Clay Science*, 2008, 39(1): 1-9.

Comparative Study on Humic Acid Adsorption Capability of Five Modified Silicate Absorbents

GAO Jing-qing, WANG Zhi-bin, ZHOU Jun, BAO Ke-qian, ZHANG Rui-qin

(Department of Chemistry & Research Institute of Environmental Sciences, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: This paper analyzes raw and modified silicate absorbents' absorbing capability for humic acid by doing experiments with zeolite, expanded vermiculite, porcelain ceramists, shale ceramists and clay ceramists. The effects of solution pH, the dosage of modified absorbents, temperature and initial humic acid concentration on adsorption capacity of humic acid were observed. The experimental results showed that there are significant differences between zeolite and other absorbents, and the adsorbing capacity in the order were zeolite, expanded vermiculite, clay ceramists, porcelain ceramists and shale ceramists before modification. Through research, the best modifying methods and condition of five absorbents could be drawn: 20 g/L HDTMA—modified zeolite, expanded vermiculite and clay ceramists; 25 g/L HDTMA—modified shale ceramists and porcelain ceramists.

Key words: silicate absorbent; humic acid; modification; adsorption; zeolite