

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2017.02.003

磁改性海泡石对水源水中腐殖酸的吸附性能

陈卫^{1,2}, 马龙^{1,2}, 刘海成^{1,2}

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;
2. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098)

摘要: 为去除水源水中的腐殖酸(HA), 自制磁改性海泡石(MSEP)并对其物化性能表征, 研究MSEP对水源水中腐殖酸的吸附、脱附行为。结果表明, MSEP比表面积为25.354 m²/g, 比饱和磁化强度为32.36 A·m²/kg。MSEP对HA的吸附等温线可用Langmuir方程拟合, 吸附动力学符合准二级动力学方程。
关键词: 磁改性海泡石; 腐殖酸去除; 吸附; 脱附; 比表面积; 磁化强度
中图分类号: TU991.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1980(2017)02-0109-07

Adsorption capacity of magnetic-modified sepiolite for humic acid in source water

CHEN Wei^{1,2}, MA Long^{1,2}, LIU Haicheng^{1,2}

(1. *Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;*
2. *College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China*)

Abstract: In order to remove humic acid (HA) in source water, magnetic-modified sepiolite (MSEP) was made and its physicochemical characteristics were investigated. The adsorption and desorption behaviors of MSEP for humic acid in source water were studied. The results showed that the specific surface area and specific saturation magnetization of the MSEP were 25.354 m²/g and 32.36 A·m²/kg, respectively. The adsorption isotherm of MSEP to HA could be fitted with the Langmuir equation, and the adsorption kinetics could be described with the pseudo-second-order kinetics equation.
Key words: magnetic-modified sepiolite; removal of humic acid; adsorption; desorption; specific surface area; magnetization intensity

地表水和地下水中的天然有机物是饮用水处理的主要对象之一, 处理不当将有诸多不利影响, 主要包括: 致嗅味、消毒副产物生成、诱发配水管网系统内细菌生长和导致氯需求增加等。腐殖酸(HA)是天然水体中有机物质的主要成分之一, 地表水体中HA质量浓度一般在10 mg/L左右, 最高可达30 mg/L, 占水中总有机物的50%~90%^[1], 已经成为饮用水水源有机微污染控制的重点对象^[2-3]。
天然海泡石(natural sepiolite, NSEP)是一种层链状含水的无机富镁硅酸盐黏土矿物^[4], 具有储量大、价格低、热稳定性好、二次污染小和可重复使用等优点^[5-7]。但因其难以实现固液分离, 作为吸附剂使用时流失现象比较严重, 一定程度上限制了其在污染物质吸附去除中的应用。赋予NSEP以磁性可有效改善其在吸附分离操作中的不利影响。黄阳等^[8]以硫酸铜、海泡石和氯化铁为原料, 小试条件下制备MSEP, 用于含Cu²⁺废水的吸附处理, 磁分离回收率(CuFe₂O₄)高达96.4%。Liu等^[9]小试条件下在开放体系中制备了

收稿日期: 2016-09-20
基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51438006)
作者简介: 陈卫(1958—), 女, 黑龙江哈尔滨人, 教授, 博士, 主要从事水污染防治及饮用水安全保障技术研究。E-mail: cw5826@hhu.edu.cn

MSEP,用于水中阿特拉津(ATZ)的去除,结果显示,吸附剂回收率有所提升,同时MSEP对ATZ的最大吸附量可达 15.9 g/m^2 ,吸附过程遵循Langmuir等温线模型。王未平等^[10]通过烧瓶试验制备的MSEP不仅提升了吸附剂的回收率,而且对 Cd^{2+} 的饱和吸附量也有显著提高。目前,有关MSEP的应用研究主要集中在对水中金属离子的吸附去除,但规模化制备MSEP并应用于去除水源水中的HA鲜有报道。

笔者自行设计MSEP制备装置,采用一步原位共沉淀法制备MSEP,对合成材料的结构、组成和化学性质进行表征,研究MSEP对水源水中HA的吸附、脱附行为,以期为饮用水有效处理有机污染物探寻一个新的途径。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料与表征手段

试验材料如下:天然海泡石(河北灵寿县磊诚矿产品加工厂生产,粒径 $\leq 74\text{ }\mu\text{m}$)、腐殖酸(阿法埃莎(中国)化学有限公司生产,化学纯);六水合三氯化铁、硫酸亚铁、氢氧化钠、氨水、盐酸等均为分析纯,购自成都市科龙化工试剂厂。

试验仪器如下:比表面积快速测定仪(Micromeritics ASAP 2020)、X射线粉末衍射仪(PANalytical X'Pert pro)、扫描电镜(S-4800)、振动样品磁强计(Lakeshore 7404)、Zeta电位分析仪(Malvern ZEN3690)、紫外可见分光光度计(T6新世纪)、pH计(Sartorius PB-10)。

1.2 制备装置及MSEP制备

图1为MSEP一体化制备装置,该装置主要包括反应器、导热油恒温加热箱和洗涤分离器3个部分,单次可制备MSEP约1.0 kg。

将300 g NSEP、465 g 氯化铁、359 g 硫酸亚铁置于制备装置中,加水30 L,设置反应装置温度至 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,搅拌状态下(100 r/min)加入浓氨水至混合液pH为9~10。60 min后停止搅拌,保持装置反应温度不变,晶化120 min。将物质转移至磁分离洗涤设备,用自来水反复清洗沉淀物至上清液pH中性。将沉淀物置于鼓风干燥箱中 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干3 h,室温下冷却、研磨并过标准筛(200目),储存备用。

1.3 试验水样与腐殖酸测定

为避免水中其他因素对试验结果的影响,试验原水采用超纯水进行配置,即在超纯水中投加一定量的腐殖酸,以此代替天然水体中的有机物,用NaOH和HCl将pH调节至设定值。

天然水中的有机物多以大分子腐殖质及分子中含有 $\text{C}=\text{C}$ 双键和 $\text{C}=\text{O}$ 双键的芳香族化合物为主,此类物质对波长 254 nm 的紫外光具有较高的灵敏度。因此采用紫外可见分光光度计测定水样在波长 254 nm 处的紫外吸光度值(UV_{254})作为衡量水样中腐殖酸含量的指标。

1.4 吸附试验方法

称取一定质量的MSEP固体颗粒,分别置于装有50 mL模拟水样的锥形瓶中,用 0.01 mol/L HCl或NaOH调节溶液pH,然后将锥形瓶置于预先设置好温度的数显恒温振荡器中,按照预设振荡速率和接触反应时间进行吸附试验。将吸附完成后的混合液在外加磁场下固液分离,取上清液,测定其在波长 254 nm 处的紫外吸光度值,并依此衡量水样中HA浓度,按照式(1)计算HA的去除率 η_{HA} 、式(2)计算MSEP对HA的吸附量 q_e 。每次试验均平行测定3次,取平均值为最终结果。

$$\eta_{\text{HA}} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$$

(1)

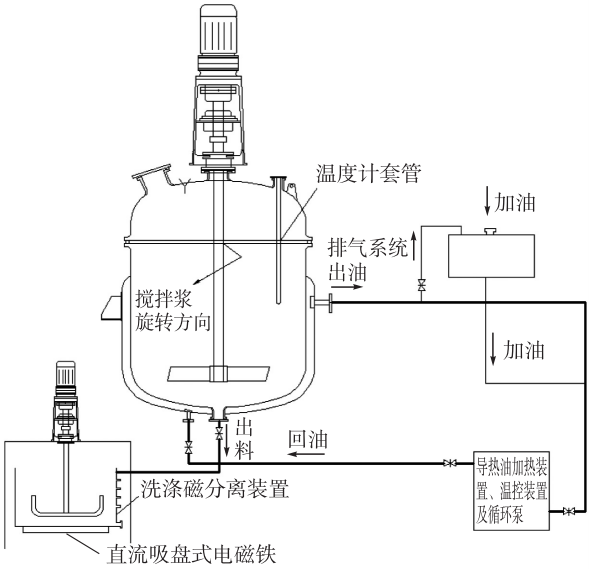


图1 MSEP一体化制备装置

Fig. 1 Integration device for preparation of MSEP

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

(2)

式中: C_0 ——HA 初始质量浓度; C_e ——吸附平衡时的 HA 质量浓度; V ——水样体积; m ——吸附剂质量; q_e ——平衡时 HA 的吸附量。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 XRD 分析

图 2 为附磁前后海泡石样品(即 NSEP 和 MSEP 样品)的 XRD 谱图。由图 2 可知,由于制备 MSEP 所用的铁溶液呈酸性,因此在附磁过程中,海泡石、白云石及透闪石中的部分碳酸钙、氧化镁等杂质与酸性溶液反应,使杂质减少或去除,导致相应的特征峰强度减弱或消失;同时磁性颗粒 Fe_3O_4 成功负载到海泡石表面及结构中。

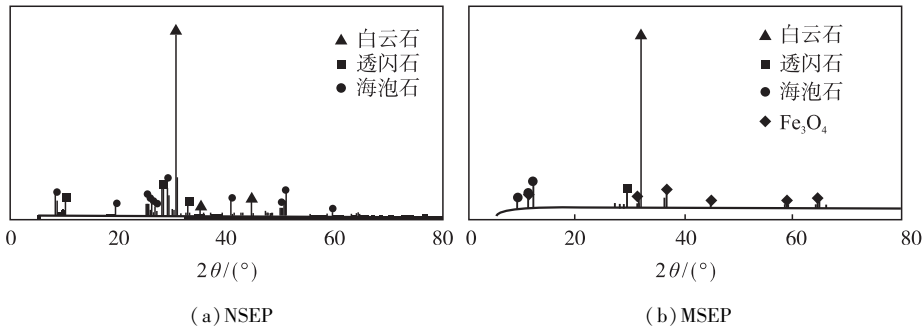


图 2 NSEP 和 MSEP 的 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of NSEP and MSEP

2.1.2 SEM 分析

由图 3 可知,附磁前,样品表面较光滑;附磁后,样品表面性状发生了很大变化,海泡石纤维的表面粗糙度提升,这与 BET 比表面积测定值由 NSEP 的 $2.909\text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 MSEP 的 $25.354\text{ m}^2/\text{g}$ 是相一致的,有利于吸附性能的提升。

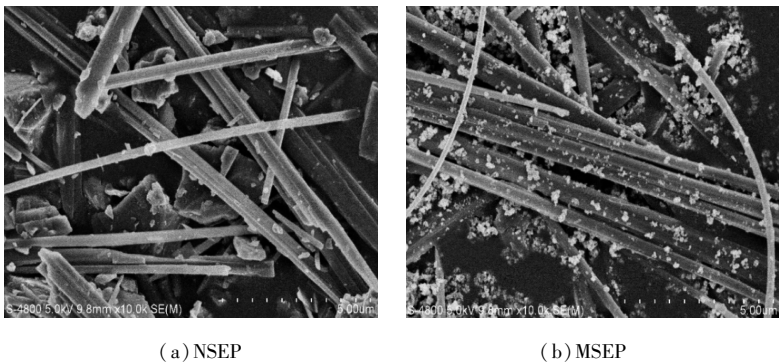


图 3 海泡石磁改性前后的 SEM 照片 ($\times 10^4$ 倍)

Fig.3 SEM images of sepiolite before and after modification ($\times 10^4$)

2.1.3 磁性能分析

图 4 为 MSEP 的磁滞曲线。由图 4 可知,MSEP 比饱和磁化强度 $M_s = 32.36\text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$,具备良好的磁响应度。较高的磁化强度使水中呈悬浮态的 MSEP 在外加磁场作用下 40 s 便可达到理想的固液分离效果。

2.2 吸附等温线

将 30 mg MSEP 固体颗粒分别与 50 mL 不同初始质量浓度的 HA 模拟水样(1 mg/L、3 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L、50 mg/L)混合,水样 pH 为 7.2。将各混合液分别在 20 ℃、25 ℃ 和 35 ℃ 的恒温水浴振荡器中振荡 3 h(振荡速度为 150 r/min),磁分离后取样计算吸附量,并对等温吸附数据分别采

用 Langmuir 方程^[11]和 Freundlich 方程^[12]进行拟合,所得拟合曲线见图 5,拟合方程及相应的参数见表 1。

由图 5 可知,随着反应温度的升高,MSEP 对 HA 的吸附容量减少,表明吸附过程为放热反应;不同温度下所得的等温吸附数据均与 Langmuir 等温线有较高的拟合度,从表 1 中所得的线性相关系数值进一步验证了此结论,表明 HA 分子在 MSEP 上的吸附为均相表面上的单分子层吸附。由于 HA 分子在水中通常带有较强的负电性,使 HA 分子之间存在较强的排斥作用,已被吸附在 MSEP 表面的 HA 分子对正向 MSEP 表面扩散的 HA 产生较强的排斥作用,因此 HA 具有单分子层的吸附特点。由表 1 可以看出,25 ℃、pH = 7.2、置信度为 95% 条件下 MSEP 理论最大吸附量为 42.76 mg/g,35 ℃ 时为 39.45 mg/g,高于孙楠等^[13]的研究结果(凹凸棒土对腐殖酸的最大吸附量为 12 mg/g)。

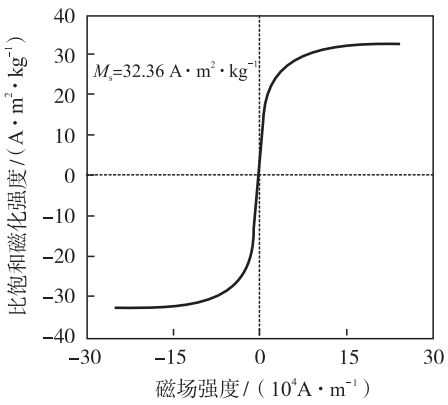


图 4 MSEP 的磁滞曲线
Fig. 4 Hysteresis curve of MSEP

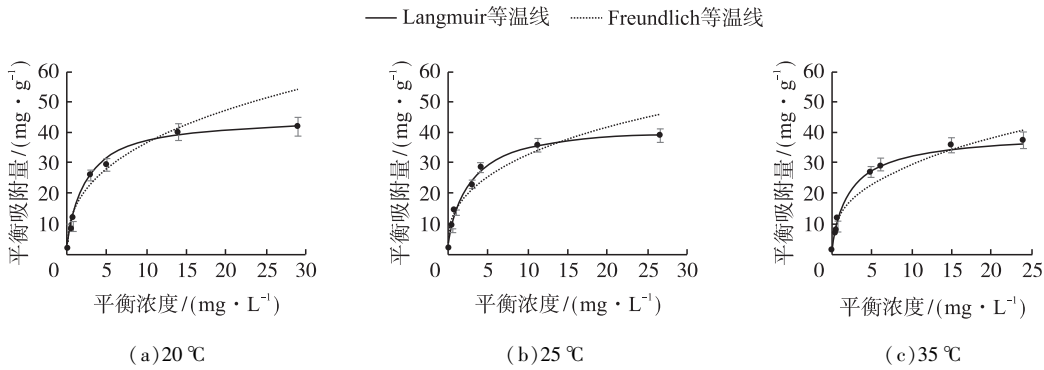


图 5 MSEP 吸附 HA 的等温线非线性拟合结果
Fig. 5 Nonlinear fitting results of adsorption isotherm of HA onto MSEP

表 1 MSEP 对 HA 的等温吸附模型拟合参数

温度/℃	Langmuir 方程				Freundlich 方程		
	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	R_L	R^2	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_F/(L \cdot mg^{-1})$	n	R^2
20	0.453 8	0.042 2	0.992	45.37	15.53	2.700	0.905
25	0.442 1	0.043 3	0.979	42.76	14.42	2.819	0.908
35	0.438 9	0.043 6	0.988	39.45	12.31	2.660	0.913

注: K_L 为 Langmuir 等温线常数, R_L 为无量纲常数, q_m 为吸附剂理论饱和和吸附容量, K_F 为 Freundlich 常数, n 为无量纲常数。

2.3 吸附动力学

向装有 50 mL(pH=7.2,质量浓度为 5 mg/L)HA 模拟水样的锥形瓶中分别加入 30 mg MSEP 固体颗粒,置于振荡速度为 150 r/min 的恒温水浴振荡器中,在不同时间间隔取样测定 HA 的质量浓度,分别考察不同温度下(20 ℃、25 ℃、30 ℃)的吸附动力,并对所得动力学数据采用准一级动力学^[14]和准二级动力学速率方程^[15]进行分析。

图 6 为不同反应温度下 MSEP 对 HA 的吸附动力学拟合曲线,其中 q_t 为 t 时间 HA 的吸附量, t 为吸附时间。表 2 为准一级动力学和准二级动力学速率方程的拟合参数。从图 6 可知,在 3 个考察温度下,MSEP 对 HA 均具有较高的吸附速率。从反应开始至反应进行到 15 min,吸附量分别达到 6.96 mg/g(20 ℃)、6.25 mg/g(25 ℃)、6.31mg/g(35 ℃),分别完成了各自温度下最大吸附容量的 90.7%、78.8% 和 86.7%。由吸附容量试验值和拟合值的接近程度以及线性相关系数值综合考虑,准二级动力学模型更适合于描述各温度下 MSEP 对 HA 的吸附过程。

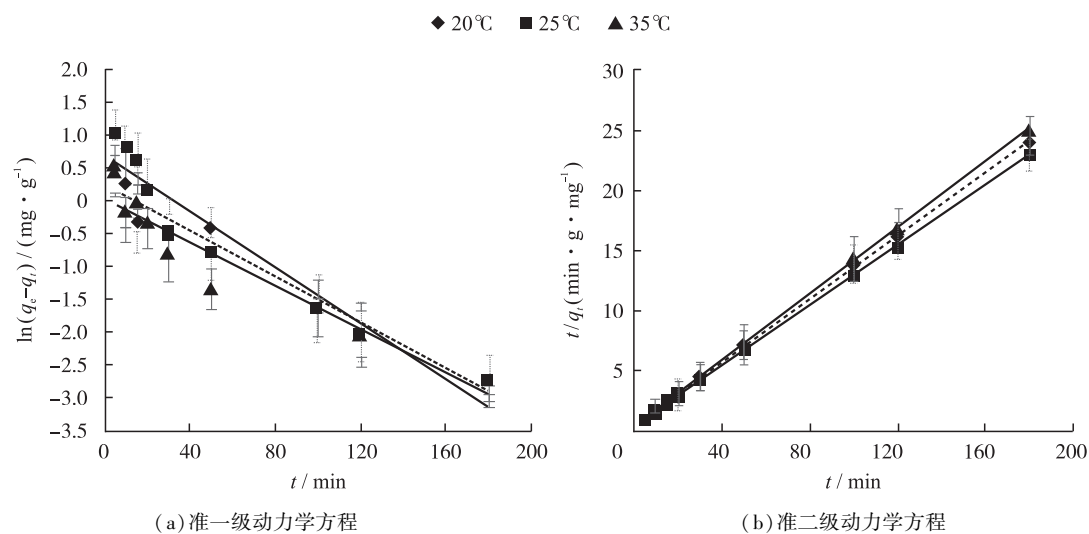


图 6 MSEP 对 HA 的吸附动力学方程
Fig. 6 Adsorption kinetics of HA onto MSEP

表 2 MSEP 吸附 HA 动力学线性拟合结果

Table 2 Linear fitting results of HA onto MSEP adsorption kinetics

温度/℃	$q_{e,\text{exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	准一级			准二级		
		k_1 / min^{-1}	$q_{e,\text{mod}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2 / (\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	$q_{e,\text{mod}} / (\text{mg} \cdot \text{g})^{-1}$	R^2
20	7.67	0.017 7	1.30	0.959	0.040 1	7.60	0.999
25	7.93	0.021 2	1.98	0.920	0.034 7	7.90	0.999
35	7.28	0.016 5	1.01	0.916	0.074 4	7.27	0.999

注： $q_{e,\text{exp}}$ 为平衡吸附容量试验值， $q_{e,\text{mod}}$ 为平衡吸附容量拟合值， k_1 、 k_2 分别为准一级、准二级动力学速率常数。

2.4 不同试验条件对吸附效果的影响

2.4.1 吸附剂投加量

图 7 描述了 MSEP 投加量对 HA 去除效能的影响(HA 初始质量浓度为 5 mg/L, 搅拌速度为 150 r/min, 反应温度为 25 ℃, 反应时间为 180 min, pH 为 7.2), 当 MSEP 投加量由 0 增加至 0.6 g/L 时, HA 的去除率由 15.2% 快速升至约 78.4%; 而后随着 MSEP 投加量的增加, HA 的去除率基本保持不变。分析认为, MSEP 的物化性能以及污染物质本身的特性是造成上述现象的主要原因。在 pH 中性时, MSEP 表面带有少量的正电荷与负离子态的 HA 发生静电吸附, 从而达到去除 HA 的效果。考虑到制备成本, 吸附试验时 MSEP 的最佳投量选为 0.6 g/L。

2.4.2 溶液 pH

图 8(a) 为 pH 对 MSEP 吸附效能的影响(MSEP 投加量为 0.6 g/L, HA 初始质量浓度为 5 mg/L, 反应温度为 25 ℃, 反应时间为 180 min, 搅拌速度为 150 r/min), 随着 pH 的升高去除率具有缓慢降低的趋势, 在 pH 为 7.2 时去除率达到最大, 为 78.4%。图 8(b) 为不同 pH 条件下 MSEP 和 HA 的 Zeta 电位变化情况, 由图 8(b) 可知, MSEP 等电点为 7.6, HA 等电点为 1.8。

溶液的 pH 直接影响 MSEP 表面的荷电状态以及 HA 分子在溶液中的存在形式。当 $\text{pH} < 7.6$ 时, MSEP 颗粒表面带有正电荷, 当 $\text{pH} > 7.6$ 时, MSEP 颗粒表面静电荷为负; HA 分子在 $\text{pH} > 1.8$ 时带有较强的负电性, 且随着 pH 的升高, 负电性逐渐增强。由此可以认为在酸性和中性条件下, MSEP 颗粒易于和带有负电荷的 HA 发生静电吸附反应; 在碱性条件下, MSEP 颗粒表面的负电荷不利于吸附反应的发生。

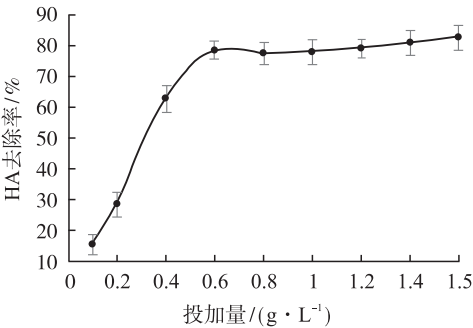


图 7 MSEP 投加量对吸附效能的影响
Fig. 7 Effect of MSEP dose on adsorption capacity

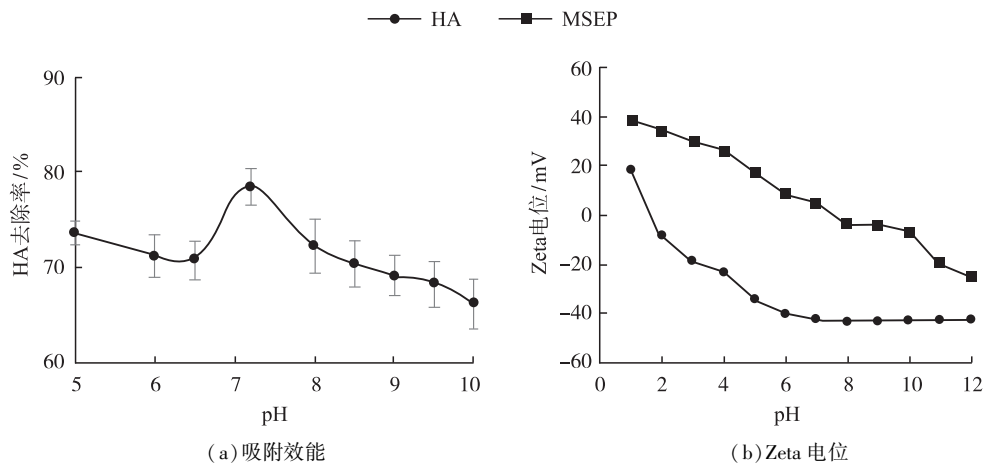


图8 溶液 pH 对吸附效能及 Zeta 电位的影响
Fig. 8 Effects of pH value on adsorption capacity and Zeta potential

2.4.3 离子强度

在实际地表水和地下水中会含有很多其他离子,如 Ca^{2+} 、 Na^{+} 等,会影响 MSEP 的吸附作用。图 9 为离子强度对 HA 吸附的影响(MSEP 投加量为 0.6 g/L,HA 初始质量浓度为 5 mg/L,反应温度为 25 ℃,反应时间为 180 min,搅拌速度为 150 r/min,pH 为 7.2),可以看出溶液中适量阳离子的存在有利于提升 MSEP 对 HA 的吸附效能,且 Ca^{2+} 对吸附效能的提升作用明显优于 Na^{+} 。当 Ca^{2+} 含量为由 0 升至 0.025 mol/L 时,HA 的吸附去除率增速较快,而后基本保持不变。这种现象的产生可能是由于阳离子所带有的正电荷能有效压缩双电层,中和表面电荷,有利于降低与负电性 HA 分子的静电斥力,提升吸附能力,且电荷越多,影响越大,吸附量增加也越明显。

2.5 MSEP 脱附再生

参照文献[16]提供的方法,将饱和吸附 HA 的 MSEP 自然风干后置于马弗炉中,300 ℃下热解 3 h,自然冷却后测定比饱和磁化强度,结果见表 3。热解再生后的 MSEP 仍具有较高的比饱和磁化强度值(31.81 A · m²/kg),对 HA 初始质量浓度为 5 mg/L 的水样进行 7 次脱附再生试验,HA 的去除率仍高达 71%。

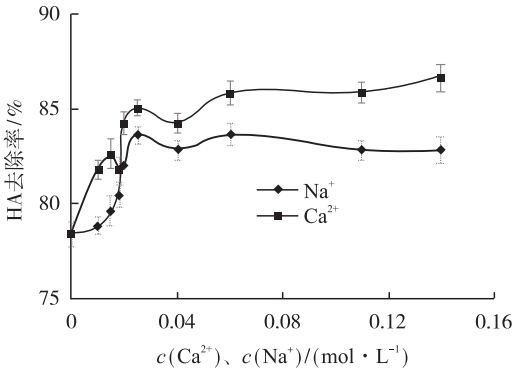


图9 离子浓度对 HA 吸附效率的影响
Fig. 9 Effect of ion concentration on adsorption capacity of HA

表3 脱附再生对 MSEP 的影响

Table 3 Effects of desorption and regeneration on performance of MSEP					
循环次数	$M_s/(A \cdot m^2 \cdot kg^{-1})$	HA 去除率/%	循环次数	$M_s/(A \cdot m^2 \cdot kg^{-1})$	HA 去除率/%
0	32.36	78.4	4	30.56	73.8
1	31.81	77.6	5	30.17	73.1
2	31.32	75.1	6	29.77	71.6
3	30.92	74.2	7	29.38	71.0

3 结 论

- a. 自行设计的 MSEP 制备装置,在磁粒负载比($m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/m_{\text{MSEP}}$)为 1/1.5、搅拌速度为 100 r/min、温度为 40 ℃ 及 NSEP 投加量为 10 g/L 条件下,单次可制备 MSEP 约 1.0 kg,所制备的材料比表面积为 25.354 m²/g,比饱和磁化强度为 32.36 A · m²/kg,表现出良好的吸附性能和在外加磁场下的快速固液分离能力,该装置规模化制备 MSEP 的条件在实际应用中具有一定参考价值。
- b. 等温吸附试验表明,MSEP 对模拟水样中 HA 的吸附为放热过程,且为均相表面上的单分子层吸附;动力学试验结果表明,MSEP 对 HA 具有较高的吸附速率,吸附过程可由准二级动力学方程描述。

c. 室温下,MSEP 投加量为 0.6 g/L 时对 HA 的吸附去除效果较好,去除率可达 78.4%;HA 在 MSEP 上的吸附量随 pH 的升高而降低,中性 pH 时去除效果最优;水样中离子强度的存在能提升 MSEP 对 HA 的吸附效能;脱附再生结果表明,MSEP 具有良好再生性,可重复使用。

d. 综合 XRD、SEM 和磁性能测试分析,研究中 MSEP 对 HA 的吸附作用机制可能主要为范德华力、氢键和静电引力。

参考文献:

[1] YUAN H,ZHOU X F,ZHANG Y L. Degradation of acid pharmaceuticals in the UV/H₂O₂ process: effects of humic acid and inorganic salts [J]. Clean-Soil Air Water,2013,41(1):43-50.

[2] 侯丽雅. 水中腐殖酸的危害及去除方法[J]. 水利科技与经济,2011,17(9):68-70. (HOU Liya. Removal methods and harms of humic acid in water [J]. Water Conservancy Science and Technology and Economy,2011,17(9):68-70. (in Chinese))

[3] MATILAINEN A,GJESSING E T,LAHTINEN T,et al. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment [J]. Chemosphere. 2011,83(11):1431-1442.

[4] MA J,BILOTTI E,PEIJS T,et al. Preparation of polypropylene/sepiolite nanocomposites using supercritical CO₂ assisted mixing [J]. European Polymer Journal,2007,43(12):4931-4939.

[5] 张江凤,段星. 海泡石的性能及其应用[J]. 中国非金属矿工业导刊,2009(4):19-22. (ZHANG Jiangfeng,DUAN Xing. Properties of sepiolite and its application[J]. China Nonmetallic Minerals Industry,2009(4):19-22. (in Chinese))

[6] EREN B,AYDIN R,EREN E. Catalysis and reaction mechanisms of N-formylation of amines using Fe(Ⅲ)-exchanged sepiolite [J]. Chemical Papers,2014,65(5):584-590.

[7] 汤艳杰,贾建业,谢先德. 黏土矿物的环境意义[J]. 地学前沿,2002,9(2):337-344. (TANG Yanjie,JIA Jianye,XIE Xiande. Environment significance of clay minerals[J]. Earth Science Frontiers,2002,9(2):337-344. (in Chinese))

[8] 黄阳,冯启明,董发勤,等. CuFe₂O₄海泡石磁性吸附剂的制备及性能[J]. 功能材料,2011(4):760-762. (HUANG Yang,FENG Qiming,DONG Faqin,et al. Preparation and properties of CuFe₂O₄/sepiolite magnetic adsorbent [J]. Journal of Functional Materials,2011(4):760-762. (in Chinese))

[9] LIU Haicheng, CHEN Wei, LIU Chen,et al. Magnetic mesoporous clay adsorbent: Preparation, characterization and adsorption capacity for atrazine[J]. Microporous and Mesoporous Materials,2014,194:72-78.

[10] 王未平,戴友芝,贾明畅,等. 磁性海泡石表面零电荷点和吸附 Cd²⁺的特性[J]. 环境化学,2012,31(11):1691-1696. (WANG Weiping,DAI Youzhi,JIA Mingchang,et al. Surface point of zero charge of magnetic sepiolite and adsorption characteristics of cadmium[J]. Environmental Chemistry,2012,31(11):1691-1696. (in Chinese))

[11] BELTON G R. Langmuir adsorption, the Gibbs adsorption isotherm, and interracial kinetics in liquid metal systems [J]. Metallurgical Transactions B,1976,7(1):35-42.

[12] UMPLEBY R J,BAXTER S C, BODE M, et al. Application of the Freundlich adsorption isotherm in the characterization of molecularly imprinted polymers [J]. Analytica Chimica Acta,2001,435(1):35-42.

[13] 孙楠,于水利,吴冬冬,等. 凹凸棒土对腐殖酸的低温吸附性能研究[J]. 环境工程学报,2012,6(2):398-402. (SUN Nan,YU Shuili,WU Dongdong,et al. Adsorption properties of humic acid on attapulgite at low temperatures[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2012,6(2):398-402. (in Chinese))

[14] O'SHANNESY D J,WINZOR D J. Interpretation of deviations from pseudo-first-order kinetic behavior in the characterization of ligand binding by biosensor technology [J]. Analytical Biochemistry,1996,236(2):275-283.

[15] HO Y S,MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry,1999,34(5):451-465.

[16] 刘海成. 改性海泡石研发及其对饮用水有机复合污染物净化作用机理研究[D]. 南京:河海大学,2015.