

凹凸棒石/ γ - Fe_2O_3 /碳纳米复合材料的制备及其对苯酚的吸附作用

庆承松, 宋 浩, 陈天虎*, 吴雪平, 谢 杰

合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009

摘要: 为获得同时具有有机亲和性和磁分离特性的吸附材料, 以凹凸棒石黏土和废活性白土为原材料, 通过铁盐水解共沉淀和在氢气气氛下程序升温煅烧的方法, 制备廉价的凹凸棒石/ γ - Fe_2O_3 /碳纳米复合材料. 运用磁化率分析, 红外吸收光谱, 透射电镜, X 射线衍射分析和碳含量分析对其进行了表征, 并研究了复合材料吸附去除水中苯酚的动力学、吸附试验中 pH 的影响及同等条件下与其他吸附材料吸附性能的对比. 结果表明, 复合材料的磁化率值为 $2.769 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, 用磁分离工序即可把该吸附材料从溶液中快速分离出来; 铁的磁性氧化物以 γ - Fe_2O_3 的形态负载到凹凸棒石表面, 颗粒直径为 10 ~ 60 nm; 碳以无定形的形态负载在凹凸棒石晶体表面; 复合材料中的 $w(\text{碳})$ 为 7.4%, 材料中出现了有机官能团 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$. 对苯酚的吸附试验表明, 复合材料对苯酚的去除率是凹凸棒石原矿的 3 倍.

关键词: 凹凸棒石; 废活性白土; 磁性吸附材料; 纳米复合材料; 吸附性能

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-6929(2009)03-0277-07

Preparation of Palygorskite/ γ - Fe_2O_3 /C and Adsorption Removal of Phenol from Aqueous System

QING Cheng-song, SONG Hao, CHEN Tian-hu, WU Xue-ping, XIE Jie

School of Resource and Environment Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

Abstract: Palygorskite and spent bleaching earth were used to prepare a nanocomposite named palygorskite/ γ - Fe_2O_3 /C by hydrolysis precipitation and calcination in the atmosphere of hydrogen. The nanocomposite was an adsorbent of organic affinity and had magnetic separation characteristics. The nanocomposite was characterized by magnetic susceptibility analysis, Fourier transform infrared spectrometry, transmission electron microscopy, X-ray diffraction analysis and carbon content analysis. Phenol adsorption kinetics, pH influence and the comparison of adsorption efficiency with other materials were studied. The results suggested that the magnetic susceptibility of the nanocomposite material was $2.769 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, and the nanocomposite could be subsequently separated simply by the magnetic separation method. The magnetic iron oxide γ - Fe_2O_3 was loaded onto the surface of the palygorskite, with particle diameter from 10 to 60 nm. The carbon was loaded onto the palygorskite crystal surface in the form of amorphism, and the carbon content in the nanocomposite was 7.4%. Furthermore, functional groups $-\text{CH}_3$ and $-\text{CH}_2-$ were found in the nanocomposite. The efficiency of composite material for phenol removal was three times higher than that of palygorskite.

Key words: palygorskite; spent bleaching earth; magnetic adsorbents; nanocomposites; adsorption capacity

凹凸棒石是我国重要的非金属矿资源, 其具有链层状晶体结构, 直径约 30 ~ 40 nm, 长度可达数 μm 的棒状晶体形态. 同时, 它表现出纳米尺寸效

应、较强的吸附活性和化学活性, 是一种性能优异的天然纳米矿物材料, 在环境保护的应用研究中受到广泛关注^[1-7]. 然而在环保材料中, 尽管凹凸棒石具有很大的比表面积, 但由于其表现出很强的亲水性, 对有机污染物的亲和性及吸附能力有限. 因此, 需要对凹凸棒石进行有机改性以提高其对有机物的吸附能力. 由于凹凸棒石晶体细小, 表面带有结构电荷, 在水悬浮体系中表现出优异的胶体性能和胶体稳定性, 导致吸附饱和后的凹凸棒石很难从水中分离. 实验室的分离一般采用离心法; 半工业化试验

收稿日期: 2008-06-20 修订日期: 2008-07-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(40772031); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA06Z118)

作者简介: 庆承松(1961-), 男, 安徽含山人, 副教授, 硕士, cqjing@hfut.edu.cn.

* 责任作者, 陈天虎(1962-), 男, 安徽界首人, 教授, 博士, 主要从事矿物学研究, chentianhu168@vip.sina.com

一般是投加絮凝剂,通过絮凝沉淀进行分离,但絮凝剂消耗量过大,使处理成本升高,且会产生大量难处理的污泥。与传统的离心分离、过滤法相比,磁分离是一种简单高效的分离方法,可分离磁性或可磁化的吸附剂、载体、细胞等物质,被广泛用于生物化学、分子生物学、微生物学、细胞生物学、分析化学、环境技术等领域^[8-12]。近年来,磁性细微颗粒吸附剂在去除环境污染物方面的应用越来越受到关注,BOOKER等^[13]利用磁性粒子加速污泥凝聚;WU等^[14]用磁性 CuFe_2O_4 及 $\text{MnO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末去除废水中的偶氮染料酸性红B;尽管这些磁性吸附剂具有较好的吸附和分离效果,但因其存在比表面小或者吸附容量小、适用pH范围窄的缺点,从而限制了其在环境保护领域中的应用。

目前对凹凸棒石有机改性研究较多的是利用表面活性剂^[15-17](如十六烷基溴化铵、溴代十六烷基吡啶等)进行改性。然而表面活性剂改性存在着改性方法繁琐、成本高等缺点。废活性白土是油脂加工行业的固体废物,油脂脱色处理后的活性白土失去活性变成了废活性白土。废活性白土除了包含有全部的活性白土成分外,还含有大量的磷脂、游离脂肪酸、色素、黄曲霉素等。现代油脂加工工业每年需要消耗的活性白土为 20×10^4 余t,其中80%是由凹凸棒石黏土制备。POLLARD等^[18-23]研究发现,凹凸棒石黏土和废活性白土经过适当的热处理,可以形成凹凸棒石/碳纳米复合材料,对有机物具有很强的吸附选择性。选择废活性白土作为碳源可以达到对凹凸棒石的有机改性,实现以废治废,从而降低吸附剂的制作成本且制作工艺简单易行。而把磁性物质与凹凸棒石复合在一起制成磁性凹凸棒石,既可解决凹凸棒石的分离问题又能解决磁性物质吸附容量小的问题。

笔者以廉价的天然纳米材料凹凸棒石黏土和废活性白土为原材料,通过铁盐水解和氢气气氛下程序升温煅烧使废活性白土中有机质热裂解碳化的方法,在凹凸棒石表面负载纳米磁性铁氧化物($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$)和碳,制备廉价的凹凸棒石/ $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ /碳纳米复合材料。利用凹凸棒石具有的特殊晶体形态、优良吸附性能、表面化学活性以及对晶体成核和生长的控制作用,用廉价的材料和便捷的方法实现凹凸棒石黏土亲有机和强磁化改性。由于黏土矿物吸附剂对污染物的吸附容量有限^[24-26],黏土矿物吸附剂最理想的应用是废水的深度处理或微污染原水

万方数据

的处理,而不是中、高浓度的有机废水或重金属离子废水。因此选择低浓度的苯酚废水为目标污染物。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

凹凸棒石黏土取自明光市官山凹凸棒石黏土矿,其矿物组成主要为90%(质量分数)以上的凹凸棒石,含少量石英、长石、伊利石碎屑。原矿被粉碎过200目($75 \mu\text{m}$)筛。废活性白土取自蚌埠市丰原油脂化工厂,主要成分为蒙脱石制备的活性白土、磷脂和游离脂肪酸(质量分数均为20%~40%)。此外还有色素、黄曲霉素等。所用试剂均为分析纯,试验用水为二次蒸馏水。

1.2 凹凸棒石/ $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ /碳纳米复合材料的制备

取过200目筛的凹凸棒石黏土粉末10g和废活性白土30g,与360mL蒸馏水混合形成质量浓度为100mg/L的悬浮溶液,并用NaOH调节其pH为11。悬浮液经超声分散(同时为提高分散效果,辅助机械搅拌2h)后加热至50℃,快速搅拌下加入100mL $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液(0.43mol/L),30min后置于水浴恒温箱中,调节至100℃下陈化4h。陈化溶液自然冷却后经3次重复离心、洗涤,在80℃下烘干;干燥样品再经过研磨,过200目筛。将制备的粉末放入管式炉,在氢气气氛下进行程序升温煅烧,氢气流量为100mL/min。煅烧步骤:分别在150,200,300,400和500℃下各煅烧30min,600℃下保温1h。自然降温后的样品于250℃空气气氛中再煅烧30min,即得到凹凸棒石/ $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ /碳纳米复合材料。

1.3 静态吸附试验

吸附效果对比试验:取苯酚为目标污染物,分别使用凹凸棒石/ $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ /碳纳米复合材料、废活性白土、煅烧废活性白土(废活性白土在氢气气氛下600℃煅烧2h)、凹凸棒石原矿、活性炭做静态吸附试验。取0.25g各种吸附材料放到装有25mL5mg/L苯酚溶液的带塞锥形瓶中(固液比为1:100),溶液初始pH为6.5,25℃下200r/min恒温振荡至吸附平衡后,测定 ρ (苯酚)。

吸附动力学试验:将0.25g吸附材料放到装有25mL10mg/L苯酚溶液的带塞锥形瓶中(固液比为1:100),溶液初始pH为6.5,25℃下200r/min恒温振荡,隔一定时间取样测定 ρ (苯酚)。

吸附热力学试验:初始 ρ (苯酚)从5mg/L增至100mg/L,溶液初始pH为6.5,25℃下200r/min恒温振荡至吸附平衡后,测定 ρ (苯酚)。

溶液 pH 影响试验:将 0.25 g 吸附材料放到装有 25 mL 5 mg/L 苯酚溶液的带塞锥形瓶中(固液比为 1:100),调节 pH 在 2~13 内的预设值,25 °C 下以 200 r/min 转速恒温振荡吸附 8 h 后测 ρ (苯酚)。

溶液中 ρ (苯酚)采用 4-氨基安替比林分光光度法测定。

1.4 凹凸棒石/ γ - Fe_2O_3 /碳纳米复合材料的表征

用日本理学 D/max-r B 型 XRD 仪(X-ray diffraction, XRD)分析合成样品的物相组成,使用铜靶,电压为 40 kV,电流为 100 mA,扫描速率为 4 ($^\circ$)/min。用 H-800 透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)观察样品的形貌与结构。用美国尼高力仪器公司产的 MAGNA-IR750 红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR, Spectrum 100)对样品红外吸收特性进行分析。用双频磁化率仪(Bartington MS2 型,英国尼高公司)测定复合材料的磁化率。

用差减法测定凹凸棒石/ γ - Fe_2O_3 /碳纳米复合材料的碳含量 [w (碳)]:将坩埚在 900 °C 下煅烧 30 min 以去除坩埚中的杂质。称取一定量的样品放入坩埚中记录初始质量(m_1),将样品在 900 °C 下煅烧 20 min,记录此时样品质量(m_2)。物质碳含量计算公式: $w(\text{碳}) = [(m_2 - m_1)/m_1] \times 100\%$ 。

2 结果

2.1 凹凸棒石/ γ - Fe_2O_3 /碳纳米复合材料的表征

通过铁盐水解方法、在氢气气氛下程序升温煅烧使废活性白土中有机质热裂解碳化的方法,在凹凸棒石表面负载磁性铁氧化物和碳。从 XRD 图谱(见图 1)可以看出,复合材料在 2θ 为 18.24°, 30.10°, 35.52°, 43.12° 和 62.68° 处出现明显的 γ - Fe_2O_3 的特征衍射峰,说明铁氧化物以 γ - Fe_2O_3 的形式存在于复合材料中。另外也可以看出,凹凸棒石/ γ - Fe_2O_3 /碳纳米复合材料中的凹凸棒石经过 600 °C 煅烧后其序列衍射峰基本消失。从图 2 可以看出,凹凸棒石晶体表面聚集着许多纳米粒状 γ - Fe_2O_3 颗粒[图 2(b) 箭头指向的黑色颗粒], γ - Fe_2O_3 颗粒直径约 10~60 nm。从图 2(a) 可以看出,凹凸棒石晶体表面除了附着有许多纳米粒状 γ - Fe_2O_3 颗粒外,还存在着无定形的碳[图 2(a) 箭头指向处]。

用红外光谱仪对样品红外吸收特性进行分析,以确定复合材料表面的官能团,结果如图 3 所示。

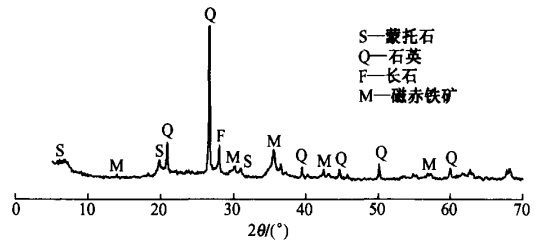


图 1 复合材料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of composite material

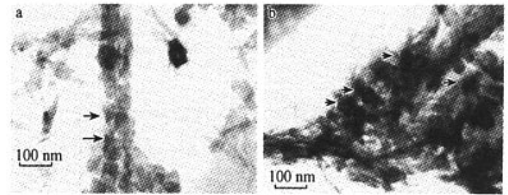


图 2 复合材料的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of composite material

从图 3 可以看出,复合材料在 3 428 和 1 640 cm^{-1} 处有吸收峰,该处的红外吸收是复合材料吸收空气中的水分所致。在 1 051, 796 和 496 cm^{-1} 处的波峰是凹凸棒石的 (Mg, Al)-O 键, Si-O, Si-O-Si 的伸缩振动。1 051, 796 和 496 cm^{-1} 处是凹凸棒石的特征红外吸收峰^[1]。在 2 930 和 2 853 cm^{-1} 处出现了饱和烃的 -CH₃ 对称伸缩振动和亚甲基 -CH₂- 对称伸缩振动。

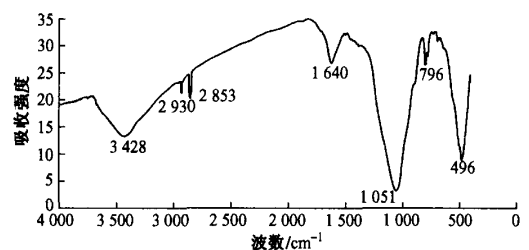


图 3 复合材料的红外光谱

Fig.3 FTIR spectrum of composite material

复合材料的磁化率值为 $2.769 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, 能被磁铁吸引,且磁铁吸引复合材料的有效距离为 1~5 cm。复合材料的 w (碳)为 7.4%。

2.2 凹凸棒石/ γ - Fe_2O_3 /碳纳米复合材料对苯酚吸附能力评价

2.2.1 吸附动力学

为确定复合材料吸附去除水溶液中苯酚的速率,进行了动力学试验,结果如图 4 所示。由图 4 可

以看出,初始阶段,苯酚在复合材料上的吸附迅速,8 h后的吸附量已经是平衡吸附量的85%。基于图4动力学的结果可以明确,在其他的静态试验中24 h吸附时间可以使吸附反应达到平衡。

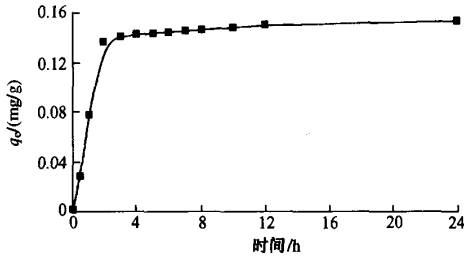


图4 复合材料去除水中苯酚的动力学曲线
Fig.4 Kinetic curve of phenol removal from water by composite material

2.2.2 吸附等温试验

用吸附等温线确定苯酚在复合材料上的吸附容量,吸附等温线如图5所示。分别用Langmuir和Freundlich吸附模型对试验数据进行拟合,结果如图6,7和表1所示。其中, q_e 为单位质量吸附剂对溶质的吸附量, mg/g; ρ_e 为苯酚的平衡质量浓度, mg/L。从图6,7和表1可以看出,与Langmuir吸附模型相比, Freundlich吸附模型能更好地描述复合材料对苯酚的吸附行为。

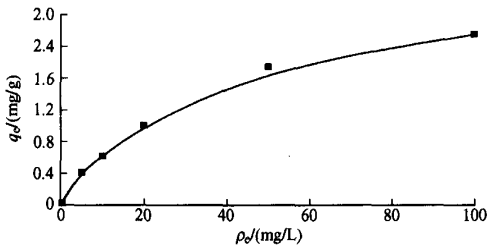


图5 苯酚的吸附等温线
Fig.5 Adsorption isotherm of phenol

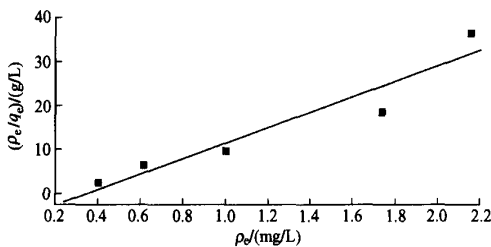


图6 Langmuir方程线性拟合
Fig.6 Linear fit to Langmuir equation

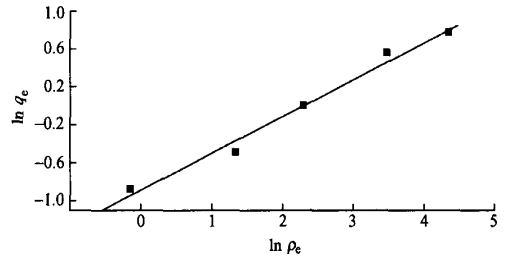


图7 Freundlich方程线性拟合
Fig.7 Linear fit to Freundlich equation

表1 吸附等温线拟合结果

Table 1 Regression equations for adsorption isotherms

吸附模型	拟合方程	相关系数 (R^2)
Langmuir	$(\rho_e/q_e) = 13.655\rho_e$	0.859 7
Freundlich	$\ln q_e = 0.386 7 \ln \rho_e - 3.887 4$	0.984 6

2.2.3 平衡 pH 对吸附苯酚模拟废水的影响

从图8可以看出,在溶液 pH 为 3~9 时, pH 对复合材料吸附苯酚的影响很小,去除率在 78% 左右。随着 pH 的升高,当 pH 为 10~13 时,去除率下降较为明显。

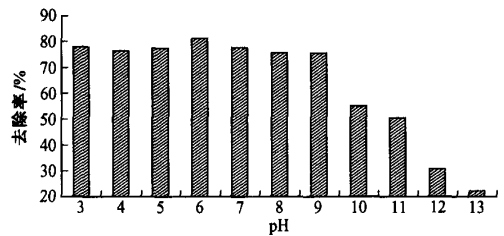


图8 溶液 pH 对苯酚去除率的影响
Fig.8 Effects of equilibrium pH of solution on phenol removal

2.3 不同材料对苯酚吸附性能对比

为检验凹凸棒石/ γ - Fe_2O_3 /碳纳米复合材料的吸附性能,以苯酚为目标污染物进行静态吸附试验,并与废活性白土,600℃煅烧的废活性白土,凹凸棒石原矿和活性炭对苯酚的去除率进行对比,结果如表2所示。从表2可以看出,凹凸棒石/ γ - Fe_2O_3 /碳

表2 不同材料对苯酚的去除率

Table 2 Phenol removal Efficiency of different materials

材料	苯酚去除率/%
凹凸棒石/ γ - Fe_2O_3 /碳纳米复合材料	81.0
废活性白土	19.7
600℃煅烧的废活性白土	66.0
凹凸棒石原矿	17.6
活性炭	89.0

纳米复合材料对苯酚的去除率明显高于废活性白土和凹凸棒石原矿,原因可能是生成的有机碳中饱和和炔的C-H和羰基-C=O官能团的作用。

3 讨论

3.1 凹凸棒石/ γ - Fe_2O_3 /碳纳米复合材料的表征

从图1可以看出,铁氧化物以 γ - Fe_2O_3 的形式存在于复合材料中,用Scherrer公式计算 γ - Fe_2O_3 晶粒平均粒径为42.92 nm,这与TEM照片中 γ - Fe_2O_3 的尺寸一致;凹凸棒石/ γ - Fe_2O_3 /碳纳米复合材料中的凹凸棒石经过600℃煅烧后凹凸棒石的序列衍射峰基本完全消失,这主要是因为凹凸棒石在600~800℃内随着结晶水、结构水完全脱出,结构发生破坏^[27-28]。由于凹凸棒石晶体表面的碳以无定形的形态存在,是非晶体态的,因此XRD不能确定碳的存在。结合图2可以看出,无定形的碳也较好地负载到了凹凸棒石表面,通过将图3的红外光谱与纯凹凸棒石的红外光谱比较可知,复合材料表面发生了有机物的碳化,生成了具有一定官能团的碳化物。复合材料碳含量可以用差减法测定是因为根据凹凸棒石晶体结构和晶体化学式,凹凸棒石中存在4种状态的水^[29]:包括表面吸附水、孔道吸附水、结晶水和结构水。在200~300℃内表面吸附水、孔道吸附水和一部分结晶水脱出,400~600℃内另一部分结晶水和结构水脱出。试验中煅烧的最高温度为600℃,因此凹凸棒石中4种状态的水在该温度下已经全部脱出,而废活性白土在600℃煅烧时其中夹带的油脂以及其他的有机质和水也已经挥发或脱去,所以再将样品在900℃下煅烧20 min所损失的物质质量就是材料中无定形碳的质量。由于碳和 γ - Fe_2O_3 的存在而使得凹凸棒石/ γ - Fe_2O_3 /碳纳米复合材料的颜色为黑色。在900℃空气气氛中煅烧20 min后凹凸棒石/ γ - Fe_2O_3 /碳纳米复合材料的颜色由黑色转换为红褐色,原因是无定形的碳与氧气生成二氧化碳,而黑色 γ - Fe_2O_3 转化为 α - Fe_2O_3 ,因而复合材料呈现红褐色。 γ - Fe_2O_3 与 α - Fe_2O_3 的转换仅为晶体形态的转换,不会引起质量的变化,这也从另外一个角度说明样品在900℃煅烧20 min所损失的物质质量就是材料中无定形碳的质量。凹凸棒石/ γ - Fe_2O_3 /碳纳米复合材料的碳含量也与TSAI等^[20-25]制备材料的碳含量接近,说明磁性物质 γ - Fe_2O_3 的引入对复合材料的碳含量没有明显的影响。

万方数据

凹凸棒石/ γ - Fe_2O_3 /碳纳米复合材料磁化率值高达 $2.769 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$,是因为加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后,经过一系列加工过程形成了强磁性的铁氧化物 γ - Fe_2O_3 。 γ - Fe_2O_3 的形成过程为: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到凹凸棒石和废活性白土的混合液中后,水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮凝状沉淀,该沉淀包覆于凹凸棒石和废活性白土矿物表面,经脱水 and 80℃烘干, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 生成 α - FeOOH ,然后在氢气还原气氛下被还原成 Fe_3O_4 。最后经250℃氧化,被氧化成强磁性氧化物 γ - Fe_2O_3 ^[30]。

α - FeOOH 可以看作一水合氧化铁 α - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,即含有1个结晶水分子。 α - FeOOH 在还原性气氛中能被还原为 Fe_3O_4 。 Fe_3O_4 与 γ - Fe_2O_3 均属于立方晶系,它们之间的转变为单相拓扑反应,颗粒的形态基本不变。根据李发伸等^[30-32]研究,用铁磁共振研究 Fe_3O_4 氧化过程,发现温度为100℃时, Fe_3O_4 开始转变为 γ - Fe_2O_3 ,250℃时可以完成。高于300℃便开始生成 α - Fe_2O_3 。随着温度升高, α - Fe_2O_3 成分增加,约在500℃时完全转变为 α - Fe_2O_3 。因此,在凹凸棒石/ γ - Fe_2O_3 /碳纳米复合材料制备过程中,在氢气气氛中煅烧温度选取为200~600℃,在空气气氛中的煅烧温度为250℃。

3.2 凹凸棒石/ γ - Fe_2O_3 /碳纳米复合材料对苯酚吸附能力评价

吸附等温线的形状属于L型等温线(见图5),该种等温线的特点是随着吸附剂中吸附位被覆盖,吸附质分子越来越难碰撞到表面吸附位上,也就是吸附质分子在吸附剂表面不是垂直排列,且同吸附剂表面的溶剂分子没有强烈的竞争,因此可以看出复合材料表面为憎水性。凹凸棒石晶体的理论化学式为: $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。其中的 Si^{4+} 可以少量被 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 替代, Mg^{2+} 可以少量被 Fe^{2+} , Fe^{3+} 和 Al^{3+} 替代。各种离子替代的结果是凹凸棒石常常带有少量的负电荷,该种电荷属于结构电荷。黏土矿物中的结构电荷一般由低电价大半径的阳离子平衡。这些低电价大半径的阳离子和凹凸棒石的链层单元之间的离子键作用力较弱,有强烈水化的趋势,并且在溶液中能够电离。另外,凹凸棒石结构中的结晶水位于其孔道表面,结晶水分子易与进入孔道的吸附质形成氢键连接,因而凹凸棒石孔道表面有许多吸附的活性点,并且优先吸附极性分子。

由于水分子极性很强,所以,无论是气相吸附或是液相吸附,凹凸棒石一般情况下都会优先吸附水分子^[29](即凹凸棒石的亲水性)。凹凸棒石孔道的截面大约为 $3.8 \text{ \AA} \times 6.3 \text{ \AA}$,由于酚类物质的分子直径大于凹凸棒石的孔道直径(苯酚的分子尺寸为 $7.122 \text{ \AA} \times 4.915 \text{ \AA} \times 2.532 \text{ \AA}$),导致其不能进入孔道,因此凹凸棒石对有机大分子,如苯酚的吸附为外表面吸附,并且属于胶体吸附和离子交换吸附。此外,由于凹凸棒石的亲水性,凹凸棒石外表面对于水分子的优先吸附也会对有机大分子的吸附产生影响,因此凹凸棒石对有机大分子的吸附去除率不高。饱和烃的 $-\text{CH}_3$,亚甲基 $-\text{CH}_2-$,羰基 $-\text{C}=\text{O}$ 的出现增加了凹凸棒石表面疏水基团的数量,改变了凹凸棒石的极性,因此提高了对非有机分子苯酚的吸附容量。从表2可以看出,复合材料对 5 mg/L 苯酚的去除率是凹凸棒石原矿的3倍。

从图8可以看出,随着pH的升高,在pH为10~13时苯酚去除率下降较为明显。这是因为苯酚的等电点($\text{p}K_a$)为9.96,当pH大于9.96时,苯酚分子逐步电离,以离子的形式存在于水溶液中。此时 $-\text{C}=\text{O}^-$ 等带负电荷的吸附中心由于静电排斥作用使得吸附苯酚的能力下降。有机物可以分为极性和非极性两大类。与相似相溶原理一样,在吸附中也是极性吸附剂易吸附非极性溶液中的极性分子,非极性吸附剂易吸附极性溶液中的非极性分子。而当pH小于9.96时,苯酚以分子形式存在于水溶液中,苯酚为非极性分子,水溶液为极性溶液,因此非极性的凹凸棒石/ $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ /碳纳米复合材料对极性水溶液中的非极性苯酚分子的吸附效果较好。

4 结论

a. 由于超顺磁颗粒 $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的存在使得凹凸棒石/ $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ /碳纳米复合材料具有强磁性,可以被电磁场吸引,能达到磁回收的目的,实现了凹凸棒石的强磁性。

b. 与凹凸棒石原矿及废活性白土相比,制备的凹凸棒石/ $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ /碳纳米复合材料对有机污染物的亲和性大幅度提升,复合材料对 5 mg/L 苯酚的去除率是凹凸棒石原矿的3倍。在pH为2~9时,复合材料对苯酚有很好的去除效果,克服了单一磁性物质使用pH范围窄的缺点。

参考文献(References):

[1] 陈天虎,徐晓春,岳书仓. 苏皖凹凸棒石黏土纳米矿物学及地球化学[M]. 北京:科学出版社,2004:192-196.

- [2] 陈天虎,张国生,范文苑. 凹凸棒石黏土处理印染染料废水的研究[J]. 环境污染与防治,1995,17(1):4-26.
- [3] 张国宇,王鹏. 凹凸棒石黏土及在水处理中的应用[J]. 工业水处理,2003,23(4):25-27.
- [4] 胡涛,张强华,李东,等. 改性凹凸棒石黏土处理含氟废水研究[J]. 非金属矿,2006,29(3):30-34.
- [5] 陈天虎. 改性凹凸棒石黏土吸附性能对比实验研究[J]. 工业水处理,2000,20(4):27-29.
- [6] 周济元,丁步彬,顾金龙,等. 再论凹凸棒石黏土应用现状及高附加值产品开发[J]. 非金属矿,2006,29(5):1-5.
- [7] 袁祖楠,翁行尚. 活性凹凸棒石对阳离子染料去除及应用研究[J]. 中国环境科学,1997,17(4):373-376.
- [8] AYARI F, SRASRA E, TRABELSI-AYADI M. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent[J]. Desalination, 2005, 185:391-397.
- [9] ANIRUDHAN T S, RAMACHANDRAN M. Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters[J]. Applied Clay Science, 2007, 35:276-281.
- [10] NARKIS N, BEN-DAVID B. Adsorption of non-ionic surfactants on activated carbon and mineral clay[J]. Water Res, 1985, 19:815-824.
- [11] JAYNES W F, BOYD S A. Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged Clays[J]. Soil Sci Soc Amer, 1991, 55:43-48.
- [12] SAFARIK I, NYMBURSKA K, SAFARIKOVA M. Adsorption of water-soluble organic dyes on magnetic charcoal[J]. Chemical Technology Biotechnol, 1997, 69:1-4.
- [13] BOOKER N A, KEIR D, PRIESTLEY A. Sewage clarification with magnetic particle[J]. Water Sci Technol, 1991, 23:103-112.
- [14] WU R C, QU J H, HE H, et al. Removal of azo dye Acid Red B (ARB) by adsorption and combustion using magnetic CuFe_2O_4 powder[J]. Applied Catalytic B: Environmental, 2004, 48:49-56.
- [15] 包军杰,余贵芬,蒋新,等. 改性凹凸棒石对模拟含酚废水处理机制的研究[J]. 环境化学, 2006, 25(1):216-220.
- [16] 范顺利,孙家寿. 活性炭自水溶液中吸附酚的热力学与机理研究[J]. 化学学报, 1995, 53:526-531.
- [17] 李万山. HDTMA 改性黏土对模拟地下水中苯系物的吸附[J]. 中国环境科学, 1999, 19(3):211-214.
- [18] POLLARD S T P, SOLLARS C J, PERRY R. A clay-carbon adsorbent derived from spent bleaching earth - surface characterisation and adsorption of chlorophenols from aqueous solution[J]. Carbon, 1992, 30:639-645.
- [19] LEBODA R, CHARMAS B, CHODOROWSKI S, et al. Improved carbon-mineral adsorbents derived from cross-linking carbon-bearing residues in spent palygorskite[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 87:207-216.
- [20] TSAI W T, LAI C W. Adsorption of herbicide paraquat by clay mineral regenerated from spent bleaching earth[J]. J Hazard Mater, 2006, 134:144-148.
- [21] TSAI W T, CHEN H P, HSIEH M F, et al. Regeneration of spent bleaching earth by pyrolysis in a rotary furnace[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 63:157-170.
- [22] TSAI W T, CHEN H P, HSIEH W Y, et al. Thermochemical

- regeneration of bleaching earth waste with zinc chloride [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2003, 29: 65-77.
- [23] TSAI W T, CHANG Y M, LAI C W. Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth [J]. Applied Clay Science, 2005, 29: 149-154.
- [24] 陈天虎, 徐惠芳, 鲁安怀, 等. 蒙脱石和凹凸棒石纳米复合材料制备、表征和潜在应用[J]. 硅酸盐通报, 2004, 23(1): 41-44.
- [25] 陈天虎, 徐惠芳, 彭书传, 等. 凹凸棒石与酸反应纳米尺度研究[J]. 高校地质学报, 2004, 10(1): 98-105.
- [26] 赵良元, 胡波, 朱迟, 等. 沸石的载铁改性及饮用水除氟试验研究[J]. 环境科学研究, 2008, 21(1): 168-173.
- [27] 温东辉, 唐孝炎, 马倩如. 天然沸石铵吸附容量研究[J]. 环境科学研究, 2003, 16(2): 30-34.
- [28] 陈天虎, 王健, 庆承松, 等. 凹凸棒石热处理结构、形貌和表面性质变化[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(11): 106-110.
- [29] 陈天虎. 凹凸棒石黏土吸附废水中污染物机理探讨[J]. 高校地质学报, 2000, 6(2): 265-270.
- [30] 姜敏毅, 王德平, 黄文品, 等. 纳米 Fe_3O_4 磁性粒子合成过程中分散体系的影响[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(2): 169-173.
- [31] 李发伸, 王涛, 王颖. H_2O_2 氧化法制备 Fe_3O_4 纳米颗粒及与共沉淀法制备该样品的比较[J]. 物理学报, 2005, 54(7): 3100-3105.
- [32] 王全胜, 刘颖, 王建华, 等. 沉淀氧化法制备四氧化三铁的影响因素研究[J]. 北京理工大学学报, 1994, 8(2): 45-49.

(责任编辑: 孔 欣)