

层状硅酸铁微观结构对苯酚吸附性能的影响

赵志航¹ 邹易杰¹ 施 岩^{1*} 张 霜¹ 刘家名¹ 李艳武² 刁祥瑞³

(1.辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113001;2.远东页岩炼化有限责任公司,抚顺 113001;
3.青海盐湖工业股份有限公司,格尔木 816000)

摘 要 采用共沉淀法将硫酸铁与水玻璃负载,制备出新型吸附剂硅酸铁,通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、X射线粉末衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、BET和吸附-脱附表征手段测试分析,对该材料的各种物理化学性质进行表征,并系统地考察了吸附时间、吸附剂用量、温度及其溶液 pH 对模拟废水中苯酚吸附特性的影响。结果表明:该硅酸铁吸附剂比表面积高达 560 m²/g,平均孔径为 3.5 nm;当模拟废水中苯酚初始浓度为 100 mg/L,吸附剂加入量 2 g,吸附时间 120 min,吸附温度 25℃,pH=7 时,去除率和吸附量分别可达 74%和 3.7 mg/g。吸附等温线拟合与 Langmuir 模型符合,因此其对苯酚的吸附是单分子层吸附。

关键词 硅酸铁,比表面积,苯酚,吸附

中图分类号 O614.8

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0201-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.046

Influence of microstructure of layered ferric silicate on its adsorption property for phenol

Zhao Zhihang¹ Zou Yijie¹ Shi Yan¹ Zhang Shuang¹ Liu Jiaming¹
Li Yanwu² Diao Xiangrui³

(1.College of Chemistry,Chemical Engineering and Environmental Engineering of Liaoning Shihua University,Fushun 113001;2.China Petro Petrochemical Company of Fushun,Fushun 113001;3.Qinghai Salt Lake Industry Group Company Limited,Geermu 816000)

Abstract A new ferric silicate adsorbent was prepared by coprecipitation method with iron sulfate and water glass.Through fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR),X-ray powder diffractometry (XRD),scanning electron microscopy (SEM),BET,and the adsorption-desorption characterization method,the various physical and chemical properties of the material were tested and analyzed.The effects of adsorption time,adsorbent dosage,temperature and solution pH on the adsorption characteristics of phenol in simulated wastewater were systematically investigated.The results shown that the specific surface area of the adsorbent was as high as 560 m²/g and the average pore diameter was 3.5 nm.When the initial concentration of phenol in the simulated wastewater was 100 mg/L,2 g of the adsorbent was added,the adsorption time was 120 min,the adsorption temperature was 25℃,and solution pH was 7,the removal rate and the adsorption amount were as high as 74% and 3.7 mg/g,respectively.The adsorption isotherm fit was consistent with the Langmuir model,so the adsorption of phenol was monolayer adsorption.

Key words ferric silicate,specific surface area,phenol,adsorption

苯酚广泛应用于杀虫剂、合成橡胶、塑料、制药和石油化工等领域^[1],然而由于其具有高毒性和致癌性,已成为我国水污染控制中需要重点解决的问题之一。

一般而言,对于含苯酚废水的处理方法有很多,

例如生物法^[2]、吸附法^[3]、溶剂萃取法^[4]、光催化法^[5]和超临界水氧化法^[6]等。在这些过程中,吸附法在处理含酚废水时,具有处理效果好、可回收有用物料,以及吸附剂可重复使用等优点。因此,随着现有吸附剂性能的不断完善,以及新型吸附剂的研制

基金项目:辽宁省自然科学基金(20170520251);辽宁省教育厅资助项目(L2016020、L2017LFW008);辽宁石油化工大学科研启动基金(2017XJJ-006)

作者简介:赵志航(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为工业催化。

联系人:施岩(1977-),男,博士,副教授,主要研究方向为工业催化。

成功,吸附法在苯酚废水处理中的应用前景广阔。用于吸附化学物质的吸附剂通常分为两类,即天然吸附剂和人造吸附剂。天然吸附剂通常由高岭土、海泡石、藻类和沸石组成^[7-9],合成吸附剂有硅胶、活性炭(AC)和树脂^[10-12]等。在这些吸附剂中,AC 的应用较为广泛,由于具有大的表面积、发达的孔隙结构和广泛的可用性,其对有机化合物的吸附能力较强^[13]。但是,由于生产成本较高,而且再生循环利用需要配套造价高昂的再生系统,AC 吸附剂一直没有真正实现工业化^[14]。

本研究以硫酸铁和水玻璃为原料,采用共沉淀法制备具有介孔结构的硅酸铁,并考察其吸附苯酚的性能,为探索经济可行的苯酚废水治理提供新思路。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

硫酸铁,天津市福晨化学试剂厂;水玻璃,自制;无水乙醇(C_2H_5OH ,分析纯),沈阳试剂二厂;苯酚(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

紫外-可见吸光光度计(UV722S 型),上海仪电分析仪器有限公司;高速离心机(TGL-16WS 型),金坛市高科仪器厂;酸度计(pHS-25 型),梅特勒-托利多仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DUG-9036A 型),上海精宏实验有限公司;X 射线(粉末)衍射仪(XRD,D8 Advance 型),德国布鲁克公司;傅里叶变换原位红外光谱仪(FT-IR,Nicolet iS50 型)赛默飞世尔;物理等温吸附分析仪(Autosorb-IQ2-mp),美国康塔仪器公司;场发射扫描电镜(SEM,SU8010 型),日本 Hitachi 公司。

1.2 硅酸铁的制备

配制 0.1mol/L 硅酸铁溶液和 2mol/L 水玻璃溶液,再通过蠕动泵分别以一定的流速滴定到三口烧瓶内;三口烧瓶上连接机械搅拌,以一定的速度搅拌;将三口烧瓶放在水浴锅中,控制反应温度为 40℃,滴加过程中维持反应 $pH=6 \pm 0.2$;然后老化 4h,再经过滤、洗涤、干燥、焙烧后,即得到硅酸铁,研磨后为黄色粉末状颗粒。

1.3 吸附实验

在浓度分别为 100、200、300、400、500mg/L 的 100mL 苯酚溶液中分别加入 1g 硅酸铁吸附剂,于 25℃ 恒温震荡水槽中震荡 2h;在特定时间间隔取出 1mL 上清液,用紫外-可见分光光度法绘制标准曲

线测定其平衡浓度,吸附量(q_e)和吸附率(E)分别根据式(1)和(2)计算。

$$q_e = [V(C_0 - C_e)]/m \quad (1)$$

$$E = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中, q_e 为平衡吸附量,mg/g; C_0 为苯酚的初始质量浓度,mg/L; C_e 为吸附平衡时苯酚的质量浓度,mg/L; V 为吸附质溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g; E 为吸附率,%。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是硅酸铁的 XRD 谱图,由图可见,在 $2\theta=20 \sim 30^\circ$ 处存在一个很宽泛的衍射峰,属于非晶态的特征衍射峰,可以说明样品为无定形物质。图中,在 $2\theta=35.56^\circ$ 、 36.66° 、 53.60° 、 57.55° 和 62.45° 处的衍射峰均属于硅酸铁(JCPDS 52-1140)的特征峰,表明成功制得了硅酸铁样品。

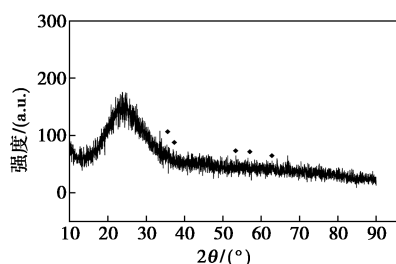


图 1 硅酸铁的 XRD 谱图

2.2 比表面积研究

图 2 为硅酸铁吸附剂的 N_2 吸附-脱附曲线,由图可见,所制备的硅酸铁的孔径在 2~100nm,平均

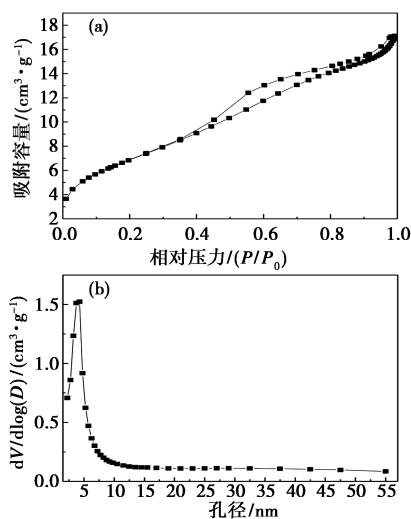


图 2 硅酸铁的 N_2 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)

孔径 3nm, 总孔容 $0.43\text{cm}^3/\text{g}$, BET 比表面积 $563\text{m}^2/\text{g}$, 大于国内外文献[15-16]中 $321.3\text{m}^2/\text{g}$ 和 $291.2\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。硅酸铁具有较高的比表面积可能与其微观结构有关, 其材料表面有大量的孔隙结构, 具有较高的比表面积, 从而有利于提高材料的吸附性能^[17]。由图 2(a) 可见, 硅酸铁的吸附曲线和脱附曲线组成一个回滞环, 且回滞环面积较大, 形状符合 IUPAC 的第二种类型, 说明制备的硅酸铁中介孔结构占比较高, 从而使其吸附容量显著提高。较多的介孔能够为苯酚在硅酸铁内部的快速扩散与迁移提供通道, 从而有利于苯酚的快速吸附。

2.3 表面形貌分析

扫描电镜用来检测固体材料的表面形貌和外表面的几何形态, 同时还能测得材料的粒度分布, 图 3 为硅酸铁的 SEM 图。由图可见, 硅酸铁吸附剂没有规则的形貌, 其结构中包含了大量大小不一的碎片及片层, 分散比较均匀, 形成较发达的片状结构。该层状结构使部分结构暴露于硅酸铁表面, 使得硅酸铁表面呈现出较高的孔隙比, 从而有利于废水中污染物的脱除^[18]。

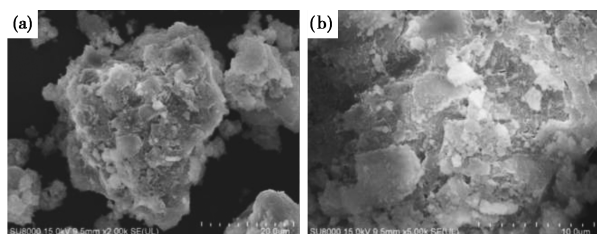


图 3 硅酸铁的 SEM 图
[(a) $\times 2000$; (b) $\times 5000$]

2.4 FT-IR 分析

图 4 是硅酸铁吸附剂的 FT-IR 谱图, 由图可见, 543cm^{-1} 处的峰是 Fe—O 的振动峰; 1395cm^{-1} 附近出现的峰是 Fe_2O_3 表面形成的羟基振动峰; 1051cm^{-1} 附近出现的大的峰是 Si—O—Si 的伸缩振动峰; 785cm^{-1} 附近出现的峰是 Si—O—Fe 的伸

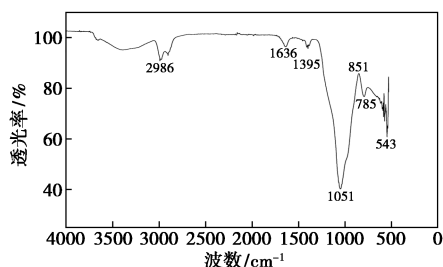


图 4 硅酸铁的 FT-IR 谱图

缩振动峰; 851cm^{-1} 附近出现的峰是 Si—O—Si 的伸缩振动峰; 1636cm^{-1} 和 2986cm^{-1} 附近出现的峰分别是 H—O—H 弯曲振动的吸收峰和 OH 基团伸缩振动的吸收峰, 样品表面存在这种羟基化结构能显著提高有机物在吸附剂表面的吸附能力。

2.5 不同条件对吸附效果的影响研究

2.5.1 吸附时间对去除苯酚的影响

在模拟苯酚废水浓度为 100mg/L 、温度为 25°C 、体系 $\text{pH}=7$ 、吸附剂用量为 1g 条件下, 研究了吸附时间对硅酸铁去除苯酚的影响, 结果如图 5 所示。由图可见, 在开始时随着时间的增加, 苯酚的去除率明显增加; 从 60min 时开始趋于稳定, 此时硅酸铁对苯酚的去除率为 63.00% ; 最后在吸附时间为 2h 时, 硅酸铁吸附剂达到吸附饱和状态。初始阶段对苯酚的去除率迅速增加, 这与硅酸铁的片层状微观结构有关, 硅酸铁吸附剂表面有大量的有效吸附位点, 从而能够更容易地吸附废水中的苯酚。但随着吸附时间的延长, 吸附剂表面的吸附位点逐渐减少, 苯酚开始向吸附剂内部孔道扩散, 使得对苯酚的去除率明显下降。因此, 为了得到最佳吸附效果, 吸附时间定为 2h 为宜。

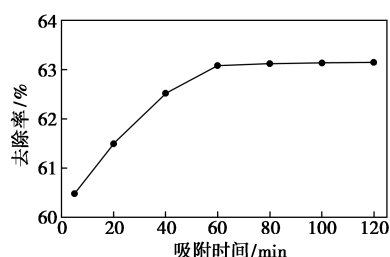


图 5 吸附时间对硅酸铁去除苯酚的影响

2.5.2 吸附剂用量对去除苯酚的影响

在模拟苯酚废水质量浓度为 100mg/L 、温度为 25°C 、 $\text{pH}=7$ 条件下, 研究硅酸铁吸附剂用量对苯酚去除率的影响, 结果如图 6 所示。由图可见, 当加入少量硅酸铁吸附剂时, 苯酚的去除率明显增加; 然而当硅酸铁吸附剂投入量为 2g 后, 苯酚的去除率随着用量的增加逐渐稳定。这是因为随着吸附剂的投加量的增加, 溶液中的苯酚已经被吸附完, 增加的那些吸附剂没有起到吸附作用, 所以随着吸附剂量的增加, 吸附值反而减小, 因此去除率逐渐趋于恒定。在实际应用中, 考虑到吸附剂成本和去除率等因素, 在优化条件下建议取硅酸铁的用量为 2g , 此时苯酚的去除率和吸附量分别可达 74% 和 3.7mg/g 。

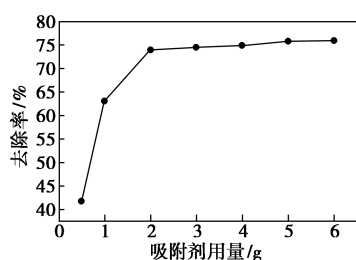


图 6 硅酸铁用量对苯酚去除效果的影响

2.5.3 吸附温度对去除苯酚的影响

在模拟苯酚废水浓度为 100mg/L、溶液 pH=7、吸附剂投入量为 1g 的条件下,研究了吸附温度对苯酚去除率的影响,结果如图 7 所示。由图可见,当吸附温度较小时,随着吸附温度的增加,硅酸铁对苯酚的去除率明显增大;在吸附温度为 35℃ 时,对苯酚的去除率达 68.25%;但继续提高吸附温度后,苯酚去除率明显减小。所以,温度高于 35℃ 以后不利于吸附的进行。由于初始较低温度阶段,苯酚的扩散速度随温度升高而加快。但硅酸铁吸附苯酚是放热反应,所以升高到一定温度后不利于对苯酚的吸附。

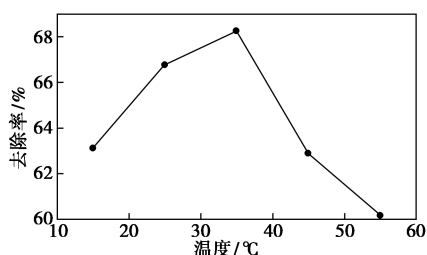


图 7 吸附温度对苯酚去除效果的影响

2.5.4 不同 pH 对去除苯酚的影响

在温度为 25℃, 100mg/L 的模拟苯酚废水中加入 1g 硅酸铁吸附剂的条件下,通过改变 pH,研究对去除苯酚的影响,结果如图 8 所示。由图可见,在酸性条件下,随着苯酚溶液 pH 的增加,硅酸铁吸附剂对苯酚的去除率呈增加趋势;但当 pH 超过 7 时,随着 pH 的增加,硅酸铁对苯酚的去除率呈现缓慢减小的趋势。这说明在硅酸铁吸附苯酚时,苯酚溶液的 pH 对去除率的影响较大。因为苯酚的酸解离常数 $pK_a=9.95$,苯酚溶液在较低 pH 条件下,主要以分子形式存在,溶液中有大量的 H^+ ,与硅酸铁进行离子交换,导致硅酸铁吸附剂较易溶于水,因此不利于吸附。随着 pH 的不断增高,溶液中的 H^+ 浓度不断降低,硅酸铁有较好的疏水性,从而有利于对苯酚的吸附。但当溶液的 pH 大于苯酚的酸解离

常数时,苯酚在溶液中主要以阴离子形式存在,而硅酸铁表面带负电荷,同性相斥,从而使其对苯酚的吸附能力下降^[19]。

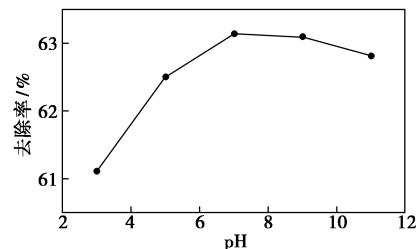


图 8 pH 对苯酚去除率的影响

2.6 吸附等温线研究

通过建立吸附等温线,来进一步研究硅酸铁对苯酚的吸附机理。苯酚溶液在为不同浓度和不同温度的条件下加入 2g 硅酸铁吸附剂,进行吸附实验,再用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程进行拟合,拟合方程分别见式(3)和式(4)。

$$C_e/q_e = 1/bq_m + C_e/q_m \quad (3)$$

式中, C_e 为平衡浓度, mg/L; q_e 为平衡吸附量, mg/g; b 为 Langmuir 模型常数, L/mg, 与吸附自由能有关; q_m 为最大吸附量, mg/g。

$$\log q_e = \log k + 1/n \log C_e \quad (4)$$

式中, k 和 $1/n$ 为 Freundlich 模型常数, 其中 k 与吸附容量有关, $1/n$ 与吸附剂和吸附质的亲和力有关, $1/n$ 越小, 吸附越有利, 当 $0 < 1/n < 1$ 时有利于吸附的进行^[20]。

在不同初始浓度和不同温度条件下,硅酸铁吸附剂对苯酚的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程拟合结果见表 1。由表可见,Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程都能较好拟合,但 Langmuir 模型的拟合相关系数 R^2 较优于 Freundlich 模型,说明 Langmuir 等温吸附的拟合度更高。所以硅酸铁对苯酚的吸附符合 Langmuir 模型,为单分子层吸附。由于层状硅酸铁具有较高的比表面积,所以对苯酚的吸附效果好。

表 1 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程参数

温度/ °C	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$b/$ (L·mg ⁻¹)	$q_m/$ (mg·g ⁻¹)	R^2	$K/$ (mg·g ⁻¹)	n	R^2
15	0.08182	37.04	0.9868	3.582	1.578	0.9610
25	0.15820	30.50	0.9753	5.195	1.914	0.9929
35	0.05097	42.55	0.9970	2.704	1.435	0.9876

3 结论

(1)共沉淀法制备的硅酸铁吸附剂比表面积高达 $560\text{m}^2/\text{g}$,且具有片层状微观结构和丰富的官能团,从而对模拟废水中苯酚表现出良好的脱除效果。在溶液 $\text{pH}=7$ 、吸附时间为 120min 、温度为 25°C 、吸附剂用量为 2g 时,硅酸铁吸附剂对苯酚 100mg/L 的去除率和吸附量分别可达 74% 和 3.7mg/g 。

(2)Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程都能较好拟合硅酸铁对苯酚的吸附,但能更好地拟合 Langmuir 等温吸附,所以硅酸铁对苯酚的吸附符合 Langmuir 模型,为单分子层吸附。

参考文献

- [1] Basim Abussaud, Hamza A Asmaly, Ihsanullah, et al. Sorption of phenol from waters on activated carbon impregnated with iron oxide, aluminum oxide and titanium oxide[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 213: 351-359.
- [2] 张伟, 韦朝海, 彭平安, 等. A/O/O 生物流化床处理焦化废水中酚类组成及降解特性分析[J]. 环境工程学报, 2010, 4(2): 253-258.
- [3] Lin K L, Pan J Y, Chen Y W, et al. Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(1): 231-240.
- [4] 姬登祥, 于凤文, 艾宁, 等. 溶剂萃取法处理苯酚废水[J]. 实验室研究与探索, 2010, 29(6): 24-26.
- [5] Niu Y X, Xing M Y, Zhang J L, et al. Visible light activated sulfur and iron co-doped TiO_2 photocatalyst for the photocatalytic degradation of phenol[J]. Catalysis Today, 2013, 201: 159-166.
- [6] Guan Q Q, Wei C H, Shi H S, et al. Partial oxidative gasification of phenol for hydrogen in supercritical water[J]. Applied Energy, 2011, 88(8): 2612-2616.
- [7] Dotto G L, Pinto L A A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: stirring rate effect in kinetics and mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 187(1-3): 164-170.
- [8] Garoma T, Skidmore L. Modeling the influence of ethanol on the adsorption and desorption of selected BTEX compounds on bentonite and kaolin[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(11): 1865-1872.
- [9] Najafpoor A A, Dousti S, Jafari A J. Efficiency in phenol removal from aqueous solutions of pomegranate peel ash as a natural adsorbent[J]. Social Science Electronic Publishing, 2016, 3(1): 41-46.
- [10] Wurzbacher J A, Gebald C, Steinfeld A. Separation of CO_2 from air by temperature-vacuum swing adsorption using diamine-functionalized silica gel[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9): 3584-3592.
- [11] Kadous A, Didi M, Villemin D. Removal of uranium (VI) from acetate medium using Lewatit TP 260 resin[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2011, 288(2): 553-561.
- [12] Yang M, Huang Y, Cao H, et al. A novel polymeric adsorbent by a self-doped manner: synthesis, characterization, and adsorption performance to phenol from aqueous solution[J]. Polymer Bulletin, 2016, 73(8): 2321-2341.
- [13] Fernandez E, Hugiclearly D, Lopezramon M V, et al. Adsorption of phenol from dilute and concentrated aqueous solutions by activated carbons[J]. Langmuir, 2017, 19(23): 9719-9723.
- [14] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1-3): 70-80.
- [15] 侯炳江, 沈吉敏, 李太平. 硅酸铁催化臭氧去除水中的阿特拉津和硝基苯[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2015, 32(2): 223-228.
- [16] Parmar K, Pramanik A K, Bandyopadhyay N R, et al. Synthesis and characterization of $\text{Fe}(\text{III})$ -silicate precipitation tubes[J]. Materials Research Bulletin, 2010, 45(9): 1283-1287.
- [17] Zeng X, Yu T, Wang P, et al. Preparation and characterization of polar polymeric adsorbents with high surface area for the removal of phenol from water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1-3): 773-780.
- [18] 陈焕利, 邢宝林, 湛伦建, 等. 有机膨润土对模拟废水中苯酚的吸附特性[J]. 化工进展, 2017, 36(2): 735-741.
- [19] Luo Z X, Gao M L, Yang S F, et al. Adsorption of phenols on reduced-charge montmorillonites modified by bispyridinium dibromides: mechanism, kinetics and thermodynamics studies [J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 2015, 482: 222-230.
- [20] Vasiliu S, Bunia I, Racovita S, et al. Adsorption of cefotaxime sodium salt on polymer coated ion exchange resin microparticles: kinetics, equilibrium and thermodynamic studies[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 85(2): 376-387.

收稿日期: 2019-03-21

修回日期: 2020-05-04