

叶蜡石的有机活化及其对对苯二酚的吸附

姚文君 张培萍* 马丽艳 孙乙庭
(吉林大学材料学院 长春 130026)

摘 要 采用湿法活化工艺选择不同类型的有机活化剂对叶蜡石粉体进行了活化处理,并进行了对水中极性有机物对苯二酚的吸附实验。结果表明,有机活化处理后的叶蜡石能明显提高对对苯二酚的吸附能力,可使水溶液中对苯二酚的去除率从 26.8% 提高到 83.1%。优选的叶蜡石原土的吸附条件为:室温,粒径 $< 7.9 \mu\text{m}$ pH 值为 6.05~6.25 固液比为 1:8 振荡时间 25 min。叶蜡石活化条件为:活化剂用量 1%,活化温度 75 °C,活化时间 2 h。活化叶蜡石的吸附条件为:室温,固液比为 1:8 振荡时间为 30 min 溶液 pH 值为 6~7。同时还利用 XRD、IR 和 SEM 等分析方法测试了改性前、后叶蜡石粉体的结构,并探讨了叶蜡石的活化机理。

关键词 叶蜡石,对苯二酚,有机活化,吸附

中图分类号: O657. X703

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)06-0689-04

叶蜡石是一种黏土矿物,其晶体结构是由两层六方硅氧四面体网层夹一层“氢氧铝石”八面体层所组成的层状硅酸盐,属 TOT 型。化学结构式为 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, 理论化学组成为 Al_2O_3 28.3%, SiO_2 66.7%, H_2O 5.0%。目前,叶蜡石主要用于制备陶瓷和耐火材料。由于叶蜡石具有无毒、抗腐、亲水性、良好的吸附性能及较高的稳定性等^[1,2],国外已有学者研究利用纯叶蜡石作为吸附剂来吸附污水中的重金属离子和有机污染物^[3~8]以取代价格较高的活性炭^[9,10]进行废水处理。有机酚是橡胶、医药、染料、农药和精细化工等许多工业的原料、助剂和中间体,因此存在于多种工业废水中。由于其毒性而成为环保要求废水处理中必须解决的问题。对苯二酚与其它有机酚相比具有水溶性强难于吸附、结构较稳定难于分解、毒性又较强等特点,因此本文实验选择了以对苯二酚为吸附对象。同时本文还尝试了对天然叶蜡石进行湿法有机活化处理,研究其对水中对苯二酚的吸附性能并利用红外光谱分析活化前后叶蜡石吸附对苯二酚的效果进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

叶蜡石原土为黑龙江新巴尔虎右旗产出的天然叶蜡石原矿,主要成分为:叶蜡石 95%,石英 5%。原土干燥并经 $7.9 \mu\text{m}$ 筛后备用。活化剂聚丙烯酰胺(PAM)、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)、四甲基溴化铵(TMAB)及对苯二酚(QH_2)均为分析纯试剂。XD-3 型 X 射线衍射仪(日本岛津);IR-75 型红外光谱仪(德国蔡氏);JEM-2000 FX 型扫描电子显微镜(日本理学)。

1.2 叶蜡石的有机活化

将 20 g 叶蜡石原土置于 200 mL 一定配比的表面活性剂溶液中,在振荡器上以 580 r/min 速度恒温振荡一定时间。抽滤、洗涤、约 90 °C 烘干后解聚。

1.3 吸附实验及表征

在 50 mL 碘量瓶中分别加入不同质量的叶蜡石原土或有机活化土,加入 20 mL 一定浓度的对苯二酚溶液。在室温下,中等转速振荡一定时间后,以 3 000 r/min 离心 15 min 取上层清液进行红外光谱分

2007-06-30 收稿, 2007-09-25 修回

中国建材总公司(20050106)、吉林大学研究生创新中心(601044)资助项目

通讯联系人:张培萍,女,教授; E-mail: 1221zpp@163.com; 研究方向:无机功能材料

析, 计算溶液中对苯二酚的含量及去除率。红外光谱分析采用工作曲线法, 即以 1530 cm^{-1} 处对苯二酚的特征吸收峰为定量分析谱带, 配制不同浓度的对苯二酚溶液测试并计算该谱带的吸光度, 依据兰柏-比耳定律拟合吸光度与浓度的相关曲线作为工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 改性前后叶蜡石结构的比较

经 XRD 分析显示, 不同试剂活化后的叶蜡石除 d_{001} 、 d_{002} 和 d_{003} 面网间距均有增大外其它衍射峰的位置基本不变, 表明有机活化处理未改变叶蜡石的结构 (图 1)。经 IR 分析显示, 有机活化后的样品红外吸收谱带均为相应的活化剂和叶蜡石吸收谱带的叠加, 没有新的谱带出现 (图 2), 说明活化剂和叶蜡石之间不存在强的键合作用, 可能主要是一种吸附作用。经 SEM 分析显示, 叶蜡石原土的颗粒形态多为不规则形, 活化后的叶蜡石颗粒表层被剥离, 表面形态更加均一 (图 3)。

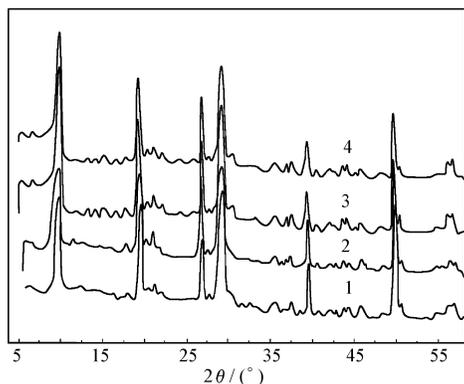


图 1 叶蜡石活化前后的 XRD 图

Fig 1 XRD Patterns of natural pyrophyllite and modified pyrophyllites

1. natural pyrophyllite 2. PAM-pyrophyllite
3. CIMAB-pyrophyllite 4. TMAB-pyrophyllite

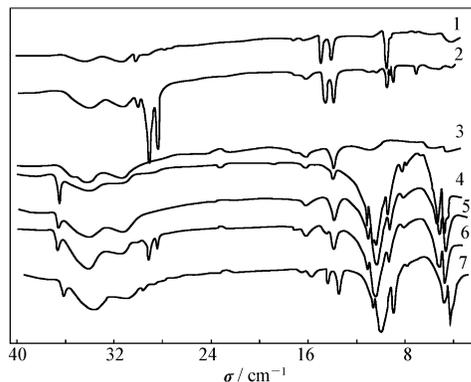


图 2 活化剂及叶蜡石的 IR 图

Fig 2 IR spectra of organic reagents and pyrophyllite

1. TMAB 2. CIMAB 3. PAM 4. natural pyrophyllite
5. PAM-pyrophyllite 6. CIMAB-pyrophyllite 7. TMAB-pyrophyllite

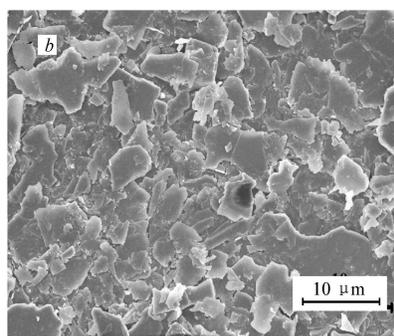
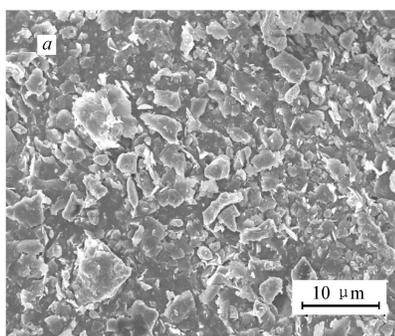


图 3 叶蜡石和有机改性叶蜡石粉体的 SEM 图

Fig 3 SEM images of natural pyrophyllite and modified pyrophyllite
a. natural pyrophyllite b. modified pyrophyllite

2.2 影响叶蜡石有机活化的因素

为了提高叶蜡石的吸附性能, 对叶蜡石原土进行了湿法活化处理^[11], 并讨论了活化剂种类、用量、反应温度以及改性时间对叶蜡石活化效果的影响。由图 4 可见, 不同活化剂处理的叶蜡石吸附对苯二酚的规律基本相似, 即随着活化剂用量增加活化叶蜡石的吸附能力呈现先增大后减小的趋势, 活化剂采用质量分数为 1% 的用量时效果最好。当活化剂用量相同时, PAM 的效果最好。当活化温度低于 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$

时, 升温可以使叶蜡石的活性增强, 但温度超过 75 °C 后, 活化效果下降 (图 4 b)。活化时间为 2 h 前随时间增加活化效果增强, 2 h 后活化效果趋于稳定 (图 4 c)。

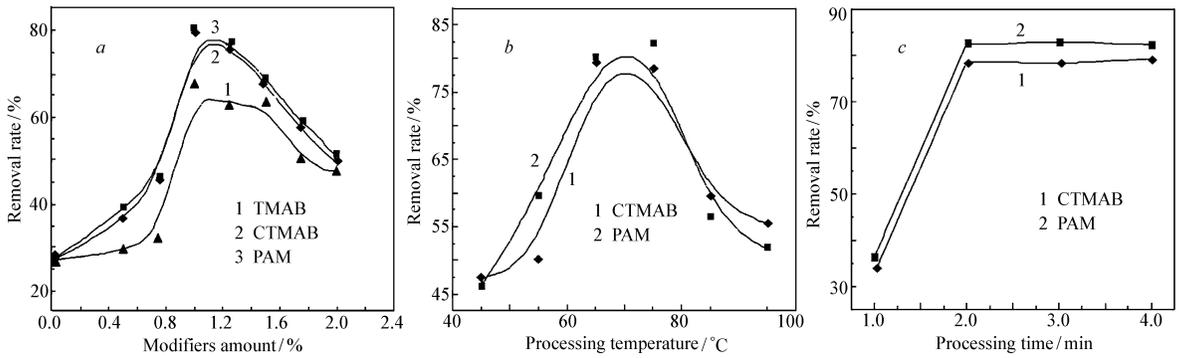


图 4 影响叶蜡石活化效果的因素

Fig 4 Influencing factors of activation of pyrophyllite
a quantity of modifiers b contact temperature c contact time

2.3 影响叶蜡石对对苯二酚吸附效率的因素

实验考察了固液比、吸附时间及溶液 pH 值对活化前后叶蜡石粉末吸附对苯二酚效果的影响 (图 5)。从图中可以看出, 叶蜡石原土经有机活化后对对苯二酚溶液的吸附能力得到了显著的提高, 可以使水溶液中对苯二酚的去除率从 26.8% 提高到 83.1%。优化的叶蜡石原土吸附条件为: 室温, 固液比为 1:8 振荡时间 25 min, 溶液的 pH 值为 6.05~6.25。活化后的叶蜡石吸附对苯二酚溶液的适宜条件为: 室温, 固液比为 1:8 振荡时间 30 min, 溶液 pH 值为 6~7。

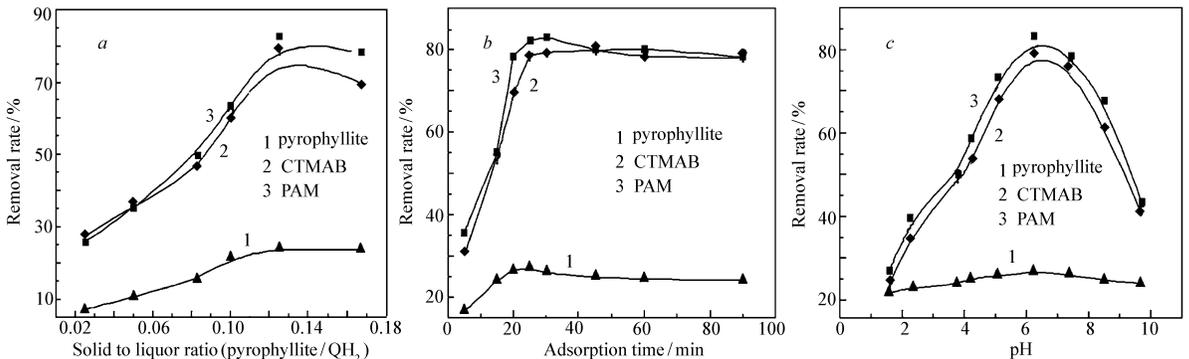


图 5 影响叶蜡石吸附对苯二酚效果的因素

Fig 5 Factors influencing adsorption of pyrophyllite for hydroquinone
a solid to liquor ratio b adsorption time c pH

参 考 文 献

- 1 Benayeb A, Amouric M, Olives J, Dekayir A, Nadiri A. *Appl Clay Sci J*, 2003 **22**(5): 211
- 2 Babel S, Kumawan T A. *J Hazard Mater J*, 2003 **97**(2): 219
- 3 Erdemoglu M, Erdemoglu S, Saykan F, Akarsu M, Sener S, Saykan H. *Appl Clay Sci J*, 2004 **27**(1): 41
- 4 Saykan H, Erdemoglu S, Sener S, Saykan F, Akarsu M, Erdemoglu M. *J Colloid Interf Sci J*, 2004 **275**(2): 530
- 5 Manohar D M, Anoop K, Krishnan K, Anirudhan T S. *Water Res J*, 2002 **36**(6): 1 609
- 6 Bailey S E, Olin T J, Bricka R M, Adrian D D. *Water Res J*, 1999 **33**(11): 2 469
- 7 Elzinga Evert J, Donald L. *J Colloid Interf Sci J*, 1999 **213**(2): 506
- 8 Rai K, Maheshwari A. *Asian J Chem J*, 2002 **14**(2): 739
- 9 Saxena S, Prasad M, Amritphale S S, Chandran J. *Sep Purif Technol J*, 2001 **24**(2): 263
- 10 Ashkan Güçek Savcıner, Sedat Bişen, Ali Mazanç M. *J Colloid Interf Sci J*, 2005 **286**(1): 53
- 11 Shukla A, Shukla S S, Dorris K L. *J Hazard Mater J*, 2000 **80**(2): 38

Organic Activation and Adsorption of Pyrophyllite for Hydroquinone

YAO Wen-Jun, ZHANG Pei-Ping*, MA Li-Yan, SUN Yi-Ting

(College of Material Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130026)

Abstract Different organic reagents were selected to modify the pyrophyllite with wet activation techniques, and the adsorption behavior of the modified pyrophyllite for polar hydroquinone in water was tested. The result states that the adsorption capacity of modified pyrophyllite powder is greatly increased in comparison with that of natural pyrophyllite. The modified pyrophyllite can adsorb 83.1% of hydroquinone molecules, while natural pyrophyllite did only 26.8% of them. The optimized conditions of nature pyrophyllite adsorbing hydroquinone in water are particle size less than $7.9 \mu\text{m}$, ratio of pyrophyllite to hydroquinone solution 1:8, pH value of solutions 6.05 ~ 6.25 and reacting time 25 min. The optimized conditions of activation are reagents quantity 1%, temperature 75°C and reacting time 2 h. The optimized conditions of modified pyrophyllite adsorbing hydroquinone in water are ratio of pyrophyllite to hydroquinone solution 1:8, pH value of solution 6 ~ 7 and reacting time 30 min. Meanwhile, XRD, IR and SEM methods were used to characterize the structure of the sample, and the mechanisms of modification were discussed.

Keywords pyrophyllite; hydroquinone; organic activation; adsorption

中国化学会第 26 届学术年会将于 2008 年在天津召开

“中国化学会第 26 届学术年会”定于 2008 年 7 月 13 ~ 16 日在天津举行, 会期 4 天。学术年会将由南开大学承办, 天津师范大学、天津理工大学协办。会议规模拟定 2 千人, 届时将有英国皇家学会、美国化学会、德国化学会等国外学术团体赴会。

会议主题为“化学与和谐社会”。

会议内容包括: 大会特邀报告、分会邀请报告、专题报告与讨论、论文墙报展讲, 同时设置专题学术论坛。会议期间还将组织展览展示。

会议设定分会 20 个、论坛 1 个, 涉及如下内容:

(1) 绿色化学; (2) 环境化学; (3) 化学生物学; (4) 纳米化学; (5) 应用化学; (6) 有机化学; (7) 功能高分子科学前沿; (8) 无机与配位化学; (9) 分析化学; (10) 新能源与能源化学; (11) 不对称催化; (12) 光化学; (13) 胶体与界面化学; (14) 理论化学方法和应用; (15) 化学信息学与化学计量学; (16) 有机固体材料; (17) 超分子组装与软物质材料; (18) 现代核化学与放射化学; (19) 晶体工程; (20) 化学教育; (21) “化学与社会”论坛。

著名化学杂志《Accounts of Chemical Research》编委会将同期在会上举行。

会议按上述分会接受原创性研究论文和前瞻性综述(另约), 已正式发表的论文不予受理。此次会议报名方式为网上报名, 报名网址: <http://www.ccs.ac.cn>