



移动扫码阅读

贡洁,刘慧楠,张怡妮,等.凹凸棒土/有机复合膜的制备及其染料吸附性能研究[J].能源环境保护,2021,35(4):44-49.
GONG Jie, LIU Huinan, ZHANG Yini, et al. Preparation of attapulgite/organic composite membrane and its dye adsorption properties [J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(4): 44-49.

凹凸棒土/有机复合膜的制备及其染料吸附性能研究

贡洁,刘慧楠,张怡妮,沈凯亮,童霏*,吴娟

(江苏理工学院 化学与环境工程学院,江苏常州 213001)

摘要:以凹凸棒土为原料,与 PVDF、DMF 和水混合后制成凹凸棒土/有机复合膜,分别采用酸化、碱处理、高温活化等不同方法进行改性,采用 XRD、SEM 表征了凹凸棒土粉末的形貌及内部结构,比较了不同改性方法下复合膜的结构差异,考察了复合膜对染料溶液的吸附能力。结果表明:凹凸棒土的引入有效提高了有机膜对染料的吸附性能,有利于使用后的液相分离;各种预处理方式均可有效提高复合膜对染料的吸附性能,酸处理和高温焙烧方式对吸附性能的提高更为显著,其最高吸附率分别为 94.68% 和 94.5%;当复合膜使用量为 0.1 g、含罗丹明废液浓度为 10 mg/L 时,吸附率达到 94.07%。

关键词:凹凸棒土;有机复合膜;罗丹明 B;吸附

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)04-0044-06

Preparation of attapulgite/organic composite membrane and its dye adsorption properties

GONG Jie, LIU Huinan, ZHANG Yini, SHEN Kailiang, TONG Fei*, WU Juan

(College of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

Abstract: The attapulgite/organic composite membrane was prepared by mixing attapulgite, PVDF, DMF and distilled water. Acidification, alkali treatment and high temperature activation were used separately to modify the membrane. XRD and SEM were used to characterize the morphology and internal structure of attapulgite powder. The structural differences of composite membranes prepared by different modification methods were compared. The adsorption performance of the composite membrane for dye was investigated. The results show that the introduction of attapulgite effectively improves the adsorption performance of organic membrane for dyes and it is conducive to the separation of liquid phase. All the pre-treatment methods can effectively improve the adsorption performance of the composite membrane. Acidification and high-temperature calcination improve the adsorption performance more significantly than other pre-treatment methods, and their maximum adsorption rates are 94.68% and 94.5%, respectively. When the amount of composite membrane was 0.1 g and the concentration of rhodamine B was 10 mg/L, the adsorption rate reaches 94.07%.

Key Words: Attapulgite; Organic composite membrane; Rhodamine B; Adsorption

收稿日期:2021-06-21;责任编辑:蒋雯婷

基金项目:2021 年江苏省大学生创新创业项目“高选择性锰系锂离子筛膜的制备及其性能研究”(202111463044Y);江苏理工学院教研项目“基于大学生课外创新的人才培养模式研究”(11610411916)

第一作者简介:贡洁(1987-),女,江苏常州人,博士,讲师,主要从事多孔材料的合成及应用。E-mail:HuDieMeng924@163.com

通讯作者简介:童霏(1987-),男,江苏淮安人,博士,讲师,主要从事复合膜材料的开发。E-mail:tongfei@jsut.edu.cn

0 引言

凹凸棒土是一种水合镁铝硅酸盐矿物,具备独特的链层状结构特征^[1],分布十分广泛,在我国的江苏淮安等地区资源较为丰富。凹凸棒土比表面积较大,高温也改变不了其内部结构,与此同时,它还具有较好的吸附效果和脱色能力^[2],在处理不同行业产生的废水方面有着广泛的应用前景^[3-7]。目前,国内处理染料废水采用的材料多为活性炭,但其费用较高,相比之下,凹凸棒土价格较低,分布较广,且具有较好的化学稳定性。因此,将凹凸棒土合成为一种具有优异性能的吸附剂应用于处理废水受到越来越多研究者的关注^[8]。虽然凹凸棒土能够较好的吸附染料废水,但其吸附能力有限,因此,需要对凹凸棒土进行改性以提高其吸附能力^[9]。凹凸棒土常见的改性方法包括提纯法^[10]、高温活化法^[11-12]、酸处理法、碱处理法^[13]和有机改性^[14]等。

染料在纺织业等行业应用较为广泛,因此,染料废水的处理成为目前研究的热点^[15]。染料废水成分较为复杂,带有浓重的色泽,不仅会造成水体生物死亡,还会对人类生命造成严重威胁。罗丹明 B 是一种碱性染料,易溶于水或乙醇,水溶液呈红色,最大吸收波长为 554 nm^[16]。曾被广泛应用于食品行业,但因其致癌性被禁用,但其在造纸、化妆品、纺织印染行业应用广泛^[17]。同时稀释后的罗丹明 B 具有强烈的荧光反应,在细胞学实验中常被用作细胞荧光染色剂。因此,这些领域产生的染料废水若处理不当,不仅会对水体中的生物生存造成威胁,还会对人体生命安全产生极其严重的影响,故染料废水的脱色处理成为人们研究的焦点。

本研究以凹凸棒土为原料,并进行不同状态下的酸化、碱处理、高温活化等改性方法,制成凹凸棒土/有机复合膜;并对改性前后的凹凸棒土粉

末进行 XRD 和 SEM 表征,研究其形貌结构特征;进行不同时间段的吸光度的测定,确定不同状态下吸附率的变化规律,研究其对染料溶液的吸附性能。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

实验材料:凹凸棒土($\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,江苏淮源矿业有限公司,组成: Na_2O 0.11%, Al_2O_3 11.22%, SiO_2 56.09%, MgO 8.61%, Fe_2O_3 7.36%, CaO 5.10%, K_2O 1.67%, TiO_2 1.28%, MnO_2 0.26%,直径 20~70 nm,长 0.1~5 μm),聚偏氟乙烯(简称 PVDF,AR,上海三爱富新材料股份有限公司),N,N-二甲基甲酰胺(简称 DMF,AR,江苏强盛功能化学股份有限公司),盐酸(AR,江苏强盛功能化学股份有限公司),氢氧化钠(AR,江苏强盛功能化学股份有限公司),罗丹明 B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$,AR,天津市致远化学试剂有限公司)。

仪器:电子天平(FA2004N,上海菁海仪器有限公司),数显恒温水浴锅(HH-6,常州国华电器有限公司),马弗炉(GSL-1100X,合肥科晶材料技术有限公司),紫外可见分光光度计(Cary100,安捷伦科技有限公司),循环水式多用真空泵(SHZ-DIII,上海争巧科学仪器有限公司),控温磁力搅拌器(HJ-3,常州国宇仪器制造有限公司)。

1.2 凹凸棒土/有机复合膜的制备

(1) 改性处理

酸处理即将凹凸棒土在 0.1、0.2、0.3、0.4 mol/L 等四个不同浓度盐酸溶液中浸泡 1 h,抽滤后置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干,使其酸化改性;碱处理即将凹凸棒土在 0.1、0.2、0.3、0.4 mol/L 等四个不同浓度氢氧化钠溶液中浸泡 1 h,抽滤后置于烘箱中烘干,使其碱处理改性;高温活化即将凹凸棒土置于 300、400、500、550 $^{\circ}\text{C}$ 等四个不同温度的马弗炉中高温煅烧 180 min,使其高温活化改性。

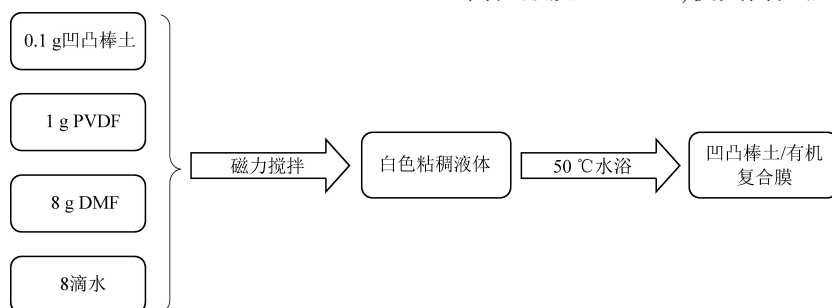


图 1 凹凸棒土/有机复合膜的制备方法

Fig.1 The preparation method of attapulgite/organic composite membrane

(2) 凹凸棒土/有机复合膜的制备

称取 0.1 g 凹凸棒土、1 g PVDF、8 g DMF 和 8 滴水进行混合,混合液经磁力搅拌至白色粘稠液体,用玻璃棒引流倒至玻璃板上成膜状,使其分布均匀,再置于 50 °C 水浴锅中水浴后形成凹凸棒土/有机复合膜。

1.3 凹凸棒土/有机复合膜对染料吸附性能研究

(1) 染料溶液的制备

称取罗丹明 B 固体 0.01 g 溶于 1 000 mL 水中,充分溶解后置于容量瓶内待用,此溶液即模拟为染料废水溶液。

(2) 不同改性条件下染料吸附实验

取 7 份 20 mL 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液,分别倒入编号为 1-7 的烧杯内;称取 7 份 0.1 g 的凹凸棒土/有机复合膜,分别置于烧杯中进行磁力搅拌,搅拌时间分别为 10、20、30、40、50、60、70、80、90 min;分别取上清液在特征吸收波长 554 nm 下测定溶液的吸光度;不同改性条件下制成的凹凸棒土/有机复合膜重复以上实验。

(3) 不同染料浓度下染料吸附实验

配制 6 份不同浓度的罗丹明 B 溶液,浓度分别为 5、10、15、20、25、30 mg/L,各取 20 mL 分别倒入编号 1-6 的烧杯内。称取 0.1 g 的膜材料分别置于烧杯中进行磁力搅拌,取上清液在特征吸收波长 554 nm 下测定溶液的吸光度并计算其吸附率。

(4) 不同膜用量下染料吸附实验

取 6 份 20 mL 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液,分别倒入编号为 1-6 的烧杯内;称取 6 份不同质量的膜材料,分别为 0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g,置于烧杯中进行磁力搅拌,取上清液在特征吸收波长 554 nm 下测定溶液的吸光度并计算其吸附率。

1.4 测定与表征

采用 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司 X'PERT POWDER)对样品的晶体结构进行定性和定量分析,用扫描电子显微镜(日本日立有限公司 S3400N)对样品的微观形貌和表面结构进行表征。

2 结果与讨论

2.1 凹凸棒土粉末的表征

2.1.1 XRD 表征

将无处理、0.4 mol/L 酸处理 1 h、0.4 mol/L 碱处理 1 h 和 550 °C 高温活化 180 min 后的凹凸棒

土粉末进行 XRD 表征,表征结果如图 2 所示。由不同的改性方式下的 XRD 图谱可知,改性处理不改变特征衍射峰的位置,仅是特征衍射峰强度稍有改变,即改性处理不改变凹凸棒土的内部晶体结构。

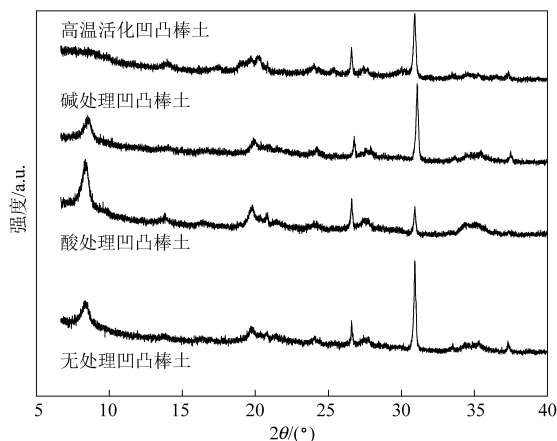


图 2 不同改性方法下凹凸棒土的 XRD 图

Fig.2 XRD images of attapulgite under different modification methods

2.1.2 SEM 表征

将凹凸棒土粉末进行 SEM 表征,结果如图 3 所示。从图中可以看出,未经处理的凹凸棒土颗粒大小分布较为均匀。改性处理后的凹凸棒土表面较为粗糙。说明改性处理可以改善凹凸棒土的表面特性,增大表面积,从而提高其吸附能力。

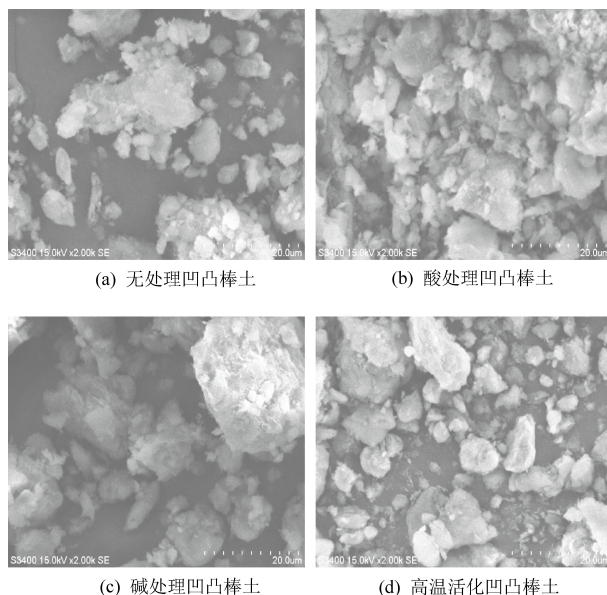


图 3 凹凸棒土的 SEM 图

Fig.3 SEM images of attapulgite

2.2 凹凸棒土/有机复合膜对染料吸附性能研究

2.2.1 未改性凹凸棒土/有机复合膜吸附实验

将无处理的凹凸棒土有机复合膜进行吸附实

验,测定不同时间下染料罗丹明 B 溶液的吸光度,溶液的吸附率由下式计算:

$$\text{吸附率} = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \times 100\%$$

式中, A_0 为染料溶液的初始吸光度值, A 为吸附后染料溶液的吸光度值。得到的吸附率-时间的关系如图 4 所示,为做对比,将未处理的凹凸棒土也进行了吸附实验考察。

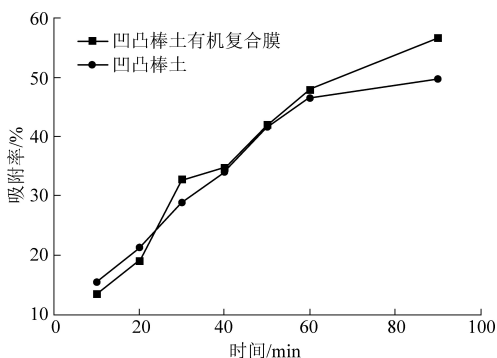


图 4 未改性凹凸棒土/有机复合膜在不同吸附时间下的吸附率图

Fig.4 The adsorption rate of unmodified attapulgite/organic composite membrane at different adsorption time

结果表明,随着时间的不断增加,凹凸棒土有机复合膜对染料溶液的吸附率不断增加,即凹凸棒土/有机复合膜对染料罗丹明 B 溶液具有良好的吸附效果,但吸附率仅能达到 50% 左右。而凹凸棒土粉末在 20~60 min 的吸附率与复合膜的吸附率相差不大,但在 60 min 以后吸附率提升较慢,且凹凸棒土粉末从液相中分离时较为困难,易粘粘在一起,因此并不适合废水中罗丹明 B 的吸附。

2.2.2 酸化改性对吸附率的影响

为研究酸化改性复合膜对染料罗丹明 B 吸附性能的影响,考察了 0.1、0.2、0.3、0.4 mol/L 酸预处理条件下不同吸附时间的凹凸棒土/有机复合膜的吸附性能,测定了复合膜对染料溶液吸附后的吸光度,并计算溶液的吸附率。凹凸棒土有机复合膜的吸附率随时间的变化规律如图 5 所示。

由图 5 可知,酸化改性后的凹凸棒土有机复合膜对染料罗丹明 B 的吸附率总是随着时间的增加而不断增大的,且酸浓度越高,吸附率越高。当酸处理浓度为 0.4 mol/L、吸附时间为 90 min 时,吸附率最高,可达 94.68%。同时,当酸处理浓度为 0.3 mol/L 时,其吸附率在 40 min 以后基本和 0.4 mol/L 相差不大,从经济角度考虑,选择 0.3 mol/L 的酸处理工艺成本较低。

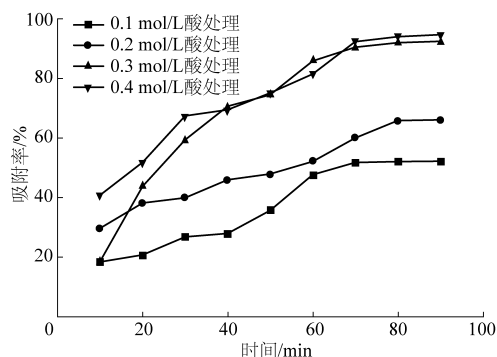


图 5 不同酸预处理条件下凹凸棒土/有机复合膜的吸附率
Fig.5 The adsorption rate of attapulgite/organic composite membrane modified by acid of different concentrations

2.2.3 碱处理改性对吸附率的影响

为研究碱处理改性复合膜对染料罗丹明 B 吸附性能的影响,考察了 0.1、0.2、0.3、0.4 mol/L 碱预处理条件下,不同吸附时间的凹凸棒土/有机复合膜的吸附性能,测定了复合膜对染料溶液吸附后的吸光度,并计算溶液的吸附率。改性后的凹凸棒土/有机复合膜的吸附率随时间的变化规律如图 6 所示。

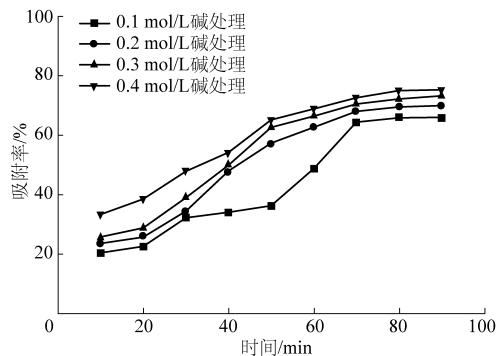


图 6 不同碱预处理条件下的凹凸棒土/有机复合膜的吸附率
Fig.6 The adsorption rate of attapulgite/organic composite membrane modified by NaOH solution of different concentrations

由图 6 可知,碱处理改性后的凹凸棒土有机复合膜对染料罗丹明 B 的吸附率总是随着时间的增加而不断增大的,且碱浓度越高,吸附率越高。当碱浓度为 0.4 mol/L,吸附时间为 90 min 时,吸附率为 75.24%。

2.2.4 煅烧温度对吸附率的影响

为研究高温活化改性复合膜对染料罗丹明 B 吸附性能的影响,考察了 300、400、500、550 °C 高温煅烧条件下,不同吸附时间的凹凸棒土/有机复合膜的吸附性能,测定了复合膜对染料溶液吸附后的吸光度,并计算溶液的吸附率。高温改性后的凹凸棒土有机复合膜的吸附率随时间的变化规

律如图 7 所示。

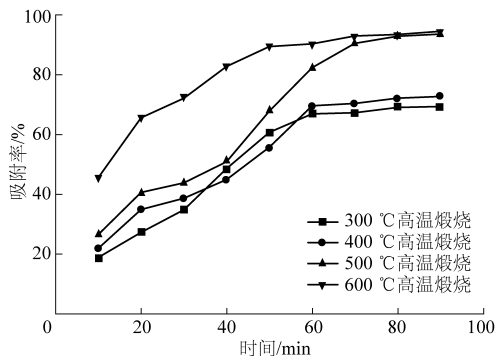


图 7 不同预处理温度的凹凸棒土/有机复合膜的吸附率

Fig.7 The adsorption rate of attapulgite/organic composite membrane modified under different pretreatment temperatures

由图 7 结果得出,高温改性后的凹凸棒土有机复合膜对染料罗丹明 B 的吸附率总是随着时间的增加而不断增大的,且温度越高,吸附效果越好。当温度为 550 °C,吸附时间为 90 min 时,凹凸棒土有机复合膜的吸附率高达 94.5%。

2.2.5 染料浓度对吸附率的影响

不同改性条件下凹凸棒土膜对染料的吸附结果表明,对凹凸棒土进行酸处理改性时,凹凸棒土的吸附率最高。因此,选用 0.4 mol/L 酸处理的凹凸棒土来研究不同染料浓度对吸附率的影响。本实验以染料浓度为变量,测定吸附 90 min 下染料溶液的吸光度,并计算溶液的吸附率。凹凸棒土有机复合膜的吸附率随染料浓度的变化规律如图 8 所示。

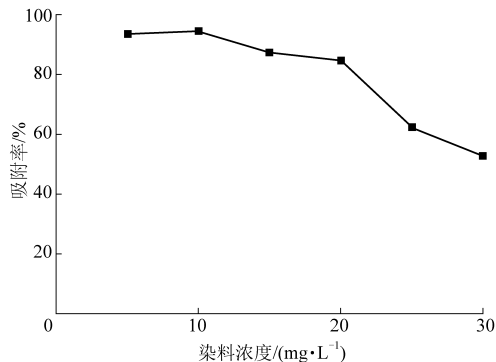


图 8 凹凸棒土/有机复合膜对不同浓度罗丹明 B 的染料废水的吸附率

Fig.8 The adsorption rate of attapulgite/organic composite membrane for dye wastewater with different concentrations of rhodamine B

由图 8 可知,当染料浓度小于 10 mg/L 时,吸附率基本趋于稳定,最高可达 94.68%。当染料浓度大于 10 mg/L 时,吸附率随染料浓度的增大而

逐渐减小。随着含罗丹明 B 溶液浓度的增加至 20 mg/L,吸附力降至 84.69%。而含罗丹明 B 浓度继续增加至 25、30 mg/L 时,吸附率会继续明显下降至 62.17%、52.73%。上述结果说明,在当前条件下,凹凸棒土/有机复合膜的适宜处理含罗丹明废液浓度为 10mg/L。

2.2.6 膜用量对吸附率的影响

为研究膜的使用量对染料罗丹明 B 吸附性能的影响,同样选用 0.4 mol/L 酸处理的凹凸棒土来研究其对吸附率的影响。本实验以膜的用量为变量,测定同一时间、同一染料浓度下染料溶液的吸附率,结果如图 9 所示。

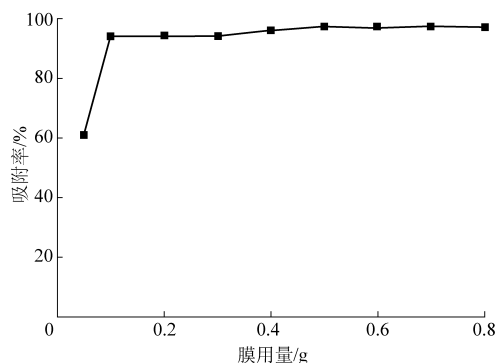


图 9 膜用量与吸附率的关系图

Fig.9 The relationship between the membrane dosage and adsorption rate

由图 9 可知,当膜用量小于 0.1 g 时,吸附率随膜用量的增大而增大。当膜用量为 0.1 g 时,吸附率达到 94.07%,在此基础上继续增加膜的用量,吸附率变化不大,0.4~0.8 g 膜用量之间的吸附率为 94.01%、97.41%、97.35%、97.21% 和 97.17%,说明在 0.5 g 用量后已经达到了吸附饱和。因此,考虑到膜的制备费用,膜的使用量应选择在 0.1 g 左右较为适宜。

3 结 论

本论文将凹凸棒土与 PVDF、DMF 混合,成功制备了凹凸棒土/有机复合膜,并研究了此种有机膜对染料罗丹明 B 溶液的吸附性能的影响。考察了凹凸棒土酸改性、碱改性和高温活化改性等不同改性方式对染料吸附性能的影响,并研究了染料浓度和膜的用量对吸附率的影响,得出了以下结论:

- (1)凹凸棒土的引入有效的提高了有机膜对染料的吸附性能,且利于使用完成后的液相分离。
- (2)各种预处理方式均可有效提高复合膜对

染料的吸附性能,其中,当酸处理浓度为 0.4 mol/L、吸附时间为 90 min 时,吸附率最高,可达 94.68%;当碱浓度为 0.4 mol/L,吸附时间为 90 min 时,吸附率为 75.24%;当焙烧温度为 550 ℃,吸附时间为 90 min 时,吸附率可高达 94.5%。三种预处理方式中,酸处理和高温焙烧方式对复合膜染料吸附性能的提升最为显著。

(3)罗丹明 B 在废液中浓度越高,一定质量的复合膜的吸附能力会下降,适宜处理的含罗丹明废液浓度为 10 mg/L,吸附率可达 94.68%。

(4)膜用量为 0.1 g 时,吸附率达到 94.07%,在此基础上继续增加膜的用量,吸附率变化不大,因此,选用 0.1 g 最为合适。

参考文献

- [1] 秦从宇,王郑,薛侨,等.凹凸棒土轻质滤料对水中亚甲基蓝的吸附性能研究[J].化工技术与开发,2017,46(12):47-52.
- [2] 孔泳,王志良,倪珺华,等.凹凸棒土应用于重金属离子吸附剂的研究[J].分析测试学报,2010,29(12):1224-1227.
- [3] Ren J, Dai L, Tao L. Stabilization of heavy metals in sewage sludge by attapulgite [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2021, 71 (3): 392-399.
- [4] 王瑛,谢刚.改性凹凸棒土吸附微污染水中苯酚的实验研究[J].甘肃科学学报,2006,18(1):111-113.
- [5] 尚秀丽,周萃文,本连芳,等.聚吡咯/凹凸棒对罗丹明 B 染料废水脱色性能研究[J].山东化工,2017,46(22):155-156.
- [6] 牛智伟,范桥辉,潘多强,等. U (VI) 在 Na-凹凸棒土黏土上的吸附 [J]. 核化学与放射化学, 2012, 34 (5): 297-304.
- [7] 栾兆坤,马钢平,赵春禄,等.改性凹凸棒氧化膜吸附剂的除氟性能 [J]. 大连铁道学院学报, 1998, 19 (2): 30-34.
- [8] Wang C, Zeng W, Jiang T, et al. Incorporating attapulgite nanorods into graphene oxide nanofiltration membranes for efficient dyes wastewater treatment [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 79 (4): 21-30.
- [9] 郭娜,王金生,李剑,等.改性凹凸棒土在水处理中的应用现状 [J]. 北京师范大学学报, 2014, 50 (6): 634-637.
- [10] 彭芬,郭海军,王璨,等.凹凸棒石黏土的提纯及其吸附性能的研究 [J]. 应用化工, 2018, 47 (12): 2674-2677.
- [11] 秦小宁,张书源,张絮青,等.凹凸棒土改性方法及水处理应用研究进展 [J]. 江西化工, 2019, 2 (2): 5-9.
- [12] 王连军,黄中华,孙秀云,等.改性凹凸棒土处理染色废水研究 [J]. 南京理工大学学报, 1998, 10 (3): 48-51.
- [13] 杨立春,饶铃丽,敖世恩.改性凹凸棒土去除废水磷酸根的研究 [J]. 资源节约与环保, 2013, 85 (9): 138-139.
- [14] Wang Z, Zhang L S, Jing Z Q. Study the adsorption of phenol on attapulgite-zeolite nano-structure adsorbent from aqueous solution [J]. Key Engineering Materials, 2010, 873 (118): 118-121.
- [15] Kong Y, Yuan J, Wang Z, et al. Application of expanded graphite/attapulgite composite materials as electrode for treatment of textile wastewater [J]. Applied Clay Science, 2009, 46 (4): 358-362.
- [16] 方泽,黄倩,许凯波,等.凹凸棒土对罗丹明 B 的吸附性能 [J]. 湖州师范学院学报, 2019, 41 (2): 49-52.
- [17] 陈培,刘润龙,朱丹,等.载钛活性炭纤维的制备及其对水中罗丹明 B 的光催化降解 [J]. 环境化学, 2015, 34 (1): 144-149.