文章编号:2095-476X(2015)5/6-0012-05

Mg_2 Al-LS-LDH 复合材料的制备及吸附性能研究

黄改玲, 王东, 蒋玲, 周婧, 赵玉成

(郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:采用煅烧水合法,将易溶于水的造纸副产品磺化木质素(LS)固载在层状双金属氢氧化物(LDHs)表面,制备不溶于水的新型的固体吸附剂 Mg_2Al-LS-LDH 复合材料. 利用 XRD 及 IR 对该复合材料的结构进行表征,并对其吸附性能进行研究. 结果表明,客体 LS 并没有进入到 LDHs 层间,而是与 LDHs 层板表面发生了羟基键合. 该材料对 Cu^{2+} 吸附速率快,30 min 接近吸附平衡,去除率达 92.2%,吸附量达 36.88 mg/g;该材料对 Cu^{2+} 吸附的适宜条件为吸附时间 6 h,溶液 pH = 5,吸附剂用量 0.050 0 g,吸附温度 25 ℃.

关键词:Mg_2Al-LS-LDH 复合材料;Cu^{2+} 去除率;磺化木质素吸附性能;煅烧水合法;工业废水处理

中图分类号:TB333 **文献标志码**:A **DOI**:10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.003

Preparation and adsorption property of Mg_2Al-LS-LDH composites

HUANG Gai-ling, WANG Dong, JIANG Ling, ZHOU Jing, ZHAO Yu-cheng

(*College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou* 450001, *China*)

Abstract: Using calcination-hydration method, a new type of solid adsorbent Mg_2Al-LS-LDH was prepared through water soluble sulfonated lignin loading on the LDHs surface. The structure of the composites were characterized by XRD and IR, and its adsorption performance was studied. The results showed that the sulfonated lignin didnt enter into the interlayer of LDHs, but bond with the surface hydroxyl of the LDHs. The adsorption rate of copperion was fast and the adsorption rate was 30 min, closing to the adsorption equilibrium, the removal rate was 92.2%, the adsorption capacity reached 36.88 mg/g. In addition, the optimum adsorption conditions were adsorption time 6 h, pH = 5, the mass of adsorbent 0.050 0 g, adsorption temperature 25 ℃.

Key words: Mg_2Al-LS-LDH composites; copper ion removal rate; sulfonated lignin adsorption property; calcination-hydration method; industrial wastewater treatment

0 引言

随着工业的快速发展,水污染已经成为全球威胁环境安全的重要问题之一. 污水产生过程中通常包括多种污染物,如有毒污染物苯酚或其衍生物和重金属离子铜等[1-5]. 铜虽然是人体所需的微量元

收稿日期:2015-08-05

基金项目:国家自然科学基金项目(21101142);郑州轻工业学院研究生科技创新基金资助项目(2014021)

作者简介:黄改玲(1981—),女,河南省长葛县人,郑州轻工业学院副教授,主要研究方向为无机-有机功能复合材料.

素，但摄入过量则对人体有害. 皮肤接触液体铜化合物时，会引发皮炎和湿疹，如果该液体浓度过高甚至会导致皮肤坏死. 吸附法无二次污染、成本低、操作简单[6]，是目前最受欢迎的、能有效地去除污染物的方法.

层状双金属氢氧化物 LDHs（layered double hydroxides）是具有层状结构的新型无极功能材料，因为其具有独特的层状结构，使其在吸附、催化等方面应用广泛[7-9]. 磺化木质素（LS）是一种价格便宜的工业副产品，该副产品虽然对重金属有潜在的吸附能力（具有吸附金属的官能团如甲氧基，羟基和磺酸基等），但是由于 LS 具有水溶性的特点，吸附性能不高，而将 LS 引入到 LDHs 层间之后，可以改变其水溶性，提高其吸附性能. 目前，关于该方面的研究鲜有报道. 因此，本文拟通过锻烧水合法使 LS 固载在 LDHs 表面形成 Mg_2Al-LS-LDH 复合材料，并对其结构及吸附性进行表征和研究，以期为吸附法去除 Cu^{2+} 提供参考.

1　材料与方法

1.1　试剂与仪器

主要试剂：尿素，$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$，天津市风船化学试剂科技股份有限公司产；木质素磺酸钠，天津市光复精细化工厂研究所产；$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$，$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$，天津市科密欧化学试剂有限公司产. 以上试剂均为分析纯.

主要仪器：TENSOR27 型傅里叶红外光谱仪，D8 ADVANCE 型 X 射线衍射分析仪，均为德国布鲁克公司产；JSM－6490LV 型扫描电子显微镜，日本电子公司产；WFZ UV－2000 型紫外可见分光光度计，尤尼柯（上海）仪器有限公司产；XD－1400S 马弗炉，郑州兄弟窑炉有限公司产.

1.2　实验材料的合成

采用水热均匀沉淀（尿素水解）法合成结晶度好的前驱体 Mg_2Al-CO_3-LDH，实验步骤为：取一定量的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$，$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和尿素配成混合溶液，其中 Mg/Al（物质的量比）为 2∶1. 然后取 50 mL 混合溶液加入到 100 mL 的水热反应釜中，140 ℃环境下反应 24 h，得到白色沉淀物，用大量蒸馏水洗涤，抽滤，将所得 Mg_2Al-CO_3-LDH 样品置于空气中干燥.

取一定量的 Mg_2Al-CO_3-LDH 在 400 ℃的温度下焙烧 4 h 后得到 Mg_2Al-CO_3-LDO.

将 LS 固化到 Mg_2Al-CO_3-LDO 表面，得到复合材料 Mg_2Al-LS-LDH，实验步骤为：常温下，先称取 0.100 0 g LS 于锥形瓶中，加入 50 mL 排气水和 0.100 0 g Mg_2Al-CO_3-LDO，磁力搅拌 24 h，待混合液颜色为棕色时，抽滤，所得 Mg_2Al-CO_3-LDH 样品置于空气中干燥.

1.3　吸附实验

分别取 Mg_2Al-CO_3-LDH，Mg_2Al-CO_3-LDO 和 Mg_2Al-LS-LDH 这 3 种复合材料各 0.050 0 g，分别加入到 100 mL 的 20 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液中，室温下磁力搅拌 6 h. 然后用砂芯漏斗过滤，保留滤液. 利用 ICP 法测试滤液中 Cu^{2+} 含量，通过改变不同的反应条件如时间、pH 值、温度、投加量，求出 Mg_2Al-LS-LDH 吸附剂对 Cu^{2+} 吸附的最佳条件.

2　结果与讨论

2.1　复合材料的结构表征

图 1 为 Mg_2Al-CO_3-LDH，Mg_2Al-CO_3-LDO 及 Mg_2Al-LS-LDH 复合材料的 XRD 图谱. 图 2 为 Mg_2Al-CO_3-LDH，游离态 LS 和 Mg_2Al-LS-LDH 复合材料的 IR 图. 由图 1 可知，对于 Mg_2Al-CO_3-LDH，在 $d = 0.76$ nm，0.38 nm 处出现很强的衍射峰，这是 CO_3-LDH 的特征衍射峰，相应的 FT-IR 图也证实了复合材料层间是 CO_3^{2-} 离子（图 2a）)[10]. 400 ℃煅烧后所得 Mg_2Al-CO_3-LDO，如图 1b）所示，代表层状结构的峰消失，并且在 $2\theta = 30° \sim 50°$ 之间出现的宽泛的衍射峰大多数是层板金属的衍射峰. 从图 1c）和图 1c′）中可以看出，在 $d = 0.76$ nm，0.38 nm 处有较弱的层状结构的衍射峰，这两个衍射峰是 CO_3-LDH 的特征衍射峰，在其对应的红外谱图图 2c）中也观察到 CO_3^{2-}（1 350 cm^{-1}）的特征吸收峰，说明复合材料的层间仍然是 CO_3^{2-} 离子，而不是 LS[11]，这可能是因为 LS 分子太大或是分子链太长以至于其很难进入复合材料层间，而与层板有非常强作用力的 CO_3^{2-} 离子则进入层间平衡电荷，在这个过程中，LDO 又恢复了 LDH 的层状结构. 所合成的复合材料不再是白色，而是棕黄色，这说明客体 LS 应该是固载在 LDH 的表面，而不是进入层间.

由图 2 可以看出，对于游离态 LS，在1 111 cm^{-1} 处出现 LS 中 S—O 键的强吸收谱带，在1 581 cm^{-1}

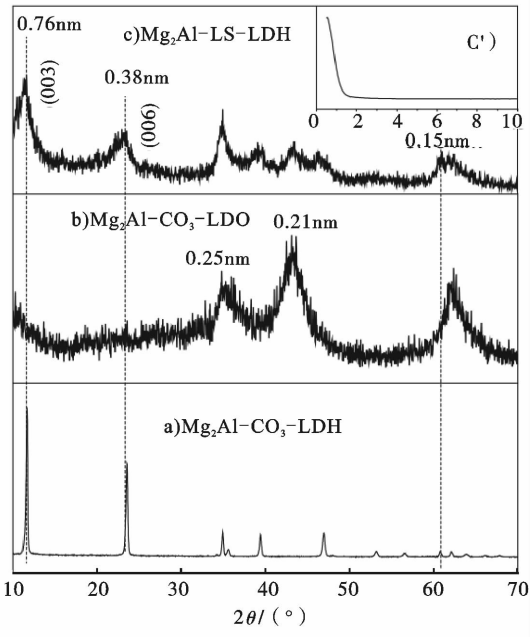

图 1 Mg_2Al-CO_3-LDH,Mg_2Al-CO_3-LDO 和 Mg_2Al-LS-LDH 复合材料的 XRD 图

和 1 415 cm^{-1}处出现苯环的特征吸收谱带[12]. 从图 2c)很容易看出,当 LS 固载在 LDH 表面后,S—O 键的吸收峰向低频移动到 1 088 cm^{-1}和 1 045 cm^{-1}处,苯环的特征震动向低频和高频移动,分别到 1 511 cm^{-1} 和 1 459 cm^{-1}处. 这些都说明 LS 与 LDH 的表面发生了键合,已成功地固载在 LDH 的表面上. 另外,Mg_2Al-CO_3-LDH 中较宽的峰 3 380 cm^{-1},是 O—H 的伸缩振动吸收峰,而其在 Mg_2Al-LS-LDH 复合材料中出现在 3 454 cm^{-1}处,表明是 LDH 表面的羟基与 LS 发生了强大的静电作用.

图 3 为 Mg_2Al-CO_3-LDO 和 Mg_2AL-LD-LDH 复合材料的 SEM 图. 由图 3a)—b)可以看出,煅烧后

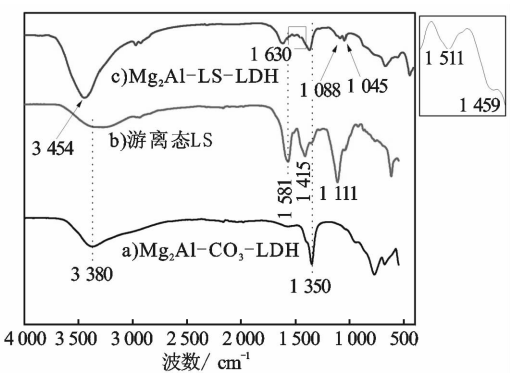

图 2 Mg_2Al-CO_3-LDH,游离态 LS 和 Mg_2Al-LS-LDH 复合材料的 IR 图

所得到的 Mg_2Al-CO_3-LDO 仍然很好地保持了其规整的、均一的六边形貌,且表面比较光滑,尺寸约为 2 ~ 3 μm. 由图 3c)—d)可以看出,当通过煅烧水合法将客体 LS 固载在 LDH 的表面后,形貌基本没有发生变化,仍然是规整的、均一的六边形貌,且表面光滑. 这说明当 LS 固载在 LDH 表面时,LDH 非常稳定,基本不发生变化.

a)Mg_2Al-CO_3-LDO复合材料(×5 000)　b)Mg_2Al-CO_3-LDO复合材料(×5 000)

c)Mg_2Al-LS-LDH复合材料(×5 000)　d)Mg_2Al-LS-LDH复合材料(×10 000)

图 3 Mg_2Al-CO_3-LDO 和 Mg_2Al-LS-LDH 复合材料 SEM 图

2.2 复合材料对 Cu^{2+}的吸附性能研究

图 4 为 Mg_2Al-LS-LDH 复合材料对 Cu^{2+}去除率随吸附时间的变化情况. 由图 4 可以看出,前 30 min 内,吸附剂对 Cu^{2+}的去除率快速增长,这是由于在其表面存在大量活性基团与 Cu^{2+}之间存在静电作用、离子交换和表面络合效应,因而吸附速度很快. 当吸附时间为 30 min 时,吸附率达到 92.2%,吸附量达到 36.88 mg/g,接近吸附平衡; 当吸附时间为 6 h 时,去除率达到 99.8%,而此时溶液中 Cu^{2+}含量为 0.092 mg/L,已经达到国家污水处理厂的排放标准(1 mg/L),可以认为吸附已经完成. 因此,适宜吸附时间为 6 h. 而 Mg_2Al-CO_3-LDH 和 Mg_2Al-CO_3-LDO 对 Cu^{2+} 6 h 的去除率分别为 18.6% 和 42.3%,吸附量分别为 7.44 mg/g 和 16.92 mg/g,它们的吸附效果与 Mg_2Al-LS-LDH 相比相差很多,本文重点研究不同条件对 Mg_2Al-LS-LDH 的吸附效果的影响.

由于工业废水初始 pH 范围很广,因此,该实验

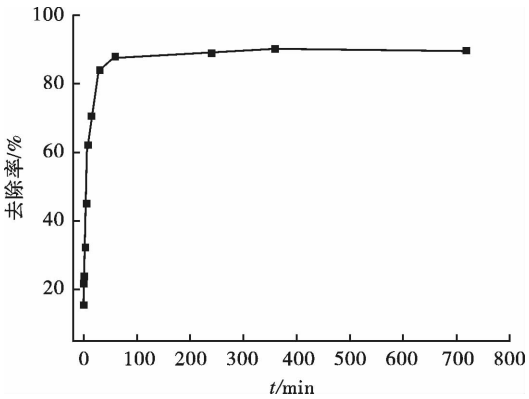

图 4　Mg_2Al-LS-LDH 复合材料对 Cu^{2+} 去除率随吸附时间的变化情况

把 pH 取值范围定为 2 ~ 9. 图 5 为溶液 pH 值对 Cu^{2+} 去除率的影响. 由图 5 可以看出,吸附剂对 Cu^{2+} 的去除率与溶液 pH 值密切相关. 当 pH = 2 ~ 5 之间时,Cu^{2+} 去除率随着 pH 值的升高增加较快,这是由于溶液中 H^+ 对吸附剂表面的活性基团羟基具有质子化作用,使羟基变为正离子,络合能力下降,因而可降低 Cu^{2+} 的去除率. 随 pH 值升高,质子化作用减弱,吸附剂表面产生更多的负电荷,能够吸引更多的金属离子,离子交换作用和表面螯合效应不断加强,因此 Cu^{2+} 去除率也不断增大. 当 pH > 5 时,去除率趋于稳定,接近吸附平衡. 因此,适宜溶液 pH 值为 5.

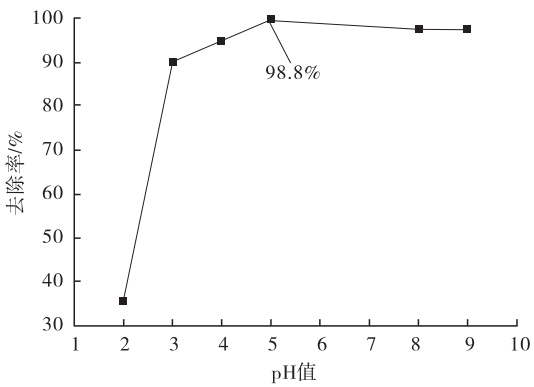

图 5　溶液 pH 值对 Cu^{2+} 离子去除率的影响

图 6 为吸附剂用量对 Cu^{2+} 去除率的影响. 从图 6 可以看出,Cu^{2+} 的去除率与吸附剂的用量有关:当吸附剂用量为 0.050 0 g 时,去除率达 99.8%. 当吸附剂用量为 0.020 0 g ~ 0.050 0 g 范围时,其单位体积内的吸附位点数增加,导致去除率增大;但是,当吸附剂用量增大到一定程度时,吸附剂间的碰触几率增加,单位质量吸附剂表面的有效吸附活性点会减小. 当吸附剂用量大于 0.050 0 g 时,随吸附剂用量增大,Cu^{2+} 的去除率降低,吸附容量降低,由此可以看出并不是吸附剂投加量越多去除率就越高. 因此,吸附剂的适宜用量为 0.050 0 g.

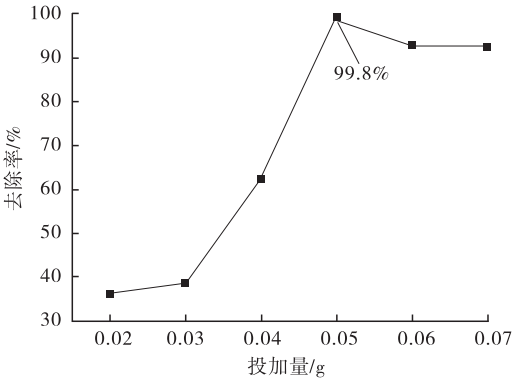

图 6　吸附剂用量对 Cu^{2+} 去除率的影响

图 7 为吸附温度对 Cu^{2+} 去除率的影响. 从图 7 可知,在 25 ℃之后随吸附温度升高,对 Cu^{2+} 的去除率降低,可能原因是这一温度范围内物理吸附起到主要作用,温度升高会增加脱附过程的发生,不利于吸附进行. 综合考虑,常温条件(25 ℃)下,吸附率达 99.7 %,效果较好,为适宜吸附温度.

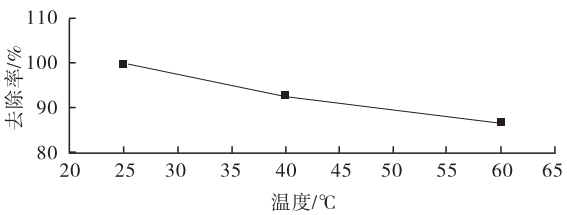

图 7　吸附温度对 Cu^{2+} 去除率的影响

3　结论

本文将对重金属具有潜在吸附能力的工业副产品 LS 固载在 LDHs 表面,克服了 LS 本身的局限性,制备了不溶于水的 Mg_2Al-LS-LDH 复合材料. 研究发现,该复合材料对 Cu^{2+} 吸附速率快,30 min 接近吸附平衡,去除率达 92.2%,吸附量达 36.88 mg/g. 通过研究吸附时间、溶液 pH 值、吸附剂用量及吸附温度,得到该材料对 Cu^{2+} 吸附的适宜条件为吸附时间 6 h,溶液 pH = 5,吸附剂用量 0.050 0 g,吸附温度 25 ℃. 由于所用客体 LS 价格低廉,并且所得复合材料对 Cu^{2+} 吸附效果好,因此有望真正应用于工业废水中 Cu^{2+} 的处理.

参考文献:

[1] Mantilla A, Tzompantzi F, Fernández J L, et al. Photodegradation of phenol and cresol in aqueous medium by using Zn/Al + Fe mixed oxides obtained from layered double hydroxides materials[J]. Catalysis Today, 2010, 150(3/4):353.

[2] Wei W, Sun R, Cui J, et al. Removal of nitrobenzene from aqueous solution by adsorption on nanocrystalline hydroxyapatite[J]. Desalination, 2010, 263(1/3):89.

[3] Ma S L, Chen Q M, Li H, et al. Highly selective and efficient heavy metal capture with polysulfide intercalated layered double hydroxides[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(26):10280.

[4] Park M, Choi C L, Seo Y J, et al. Reactions of Cu^{2+} and Pb^{2+} with Mg/Al layered double hydroxide[J]. Applied Clay Science, 2007, 37(1/2):143.

[5] Zhao D L, Sheng G D, Hu J, et al. The adsorption of Pb (II) on Mg_2Al layered double hydroxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(1):167.

[6] Mustafa S, Zaman M I, Khan S. pH effect on phosphate sorption by crystalline MnO(2)[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 301(2):370.

[7] He H M, Kang H L, Ma S L, et al. High adsorption selectivity of ZnAl layered double hydroxides and the calcined materials toward phosphate[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 343(1):225.

[8] Triantafyllidis K S, Peleka E N, Komvokis V G, et al. Iron-modified hydrotalcite-like materials as highly efficient phosphate sorbents[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 342(2):427.

[9] Li C M, Wei M, Evans D G, et al. Recent advances for layered double hydroxides(LDHs) materials as catalysts applied in green aqueous media[J]. Catalysis Today, 2015(247):163.

[10] Iyi N, Matsumoto T, Kaneko Y, et al. Deintercalation of carbonate ions from a hydrotalcite-like compound: enhanced decarbonation using acid-salt mixed solution [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(15):2926.

[11] Li L, Ma R Z, Ebina Y, et al. Positively charged nanosheets derived via total delamination of layered double hydroxides [J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(17):4386.

[12] Shen Q, Zhang T, Zhu M F. A comparison of the surface properties of lignin and sulfonated lignins by FTIR spectroscopy and wicking technique[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 320(1/3):57.