

镁铝型复合金属氧化物去除水体中的苯酚

谢襄漓^{1a}, 徐旭^{1b}, 曹伟城^{1b}, 周翔^{1b}, 王林江^{1b 2}

(1. 桂林理工大学 a. 化学与生物工程学院; b. 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004;
2. 中国科学院广州地球化学研究所, 矿物学与成矿学重点实验室, 广州 510460)

摘要: 采用液相共沉淀法合成镁铝型层状双氢氧化物(LDH), 并在400~550℃温度条件下焙烧获得镁铝型混合氧化物(LDO)。以LDO作为吸附剂, 研究其对水体中苯酚的去除作用。利用XRD、FTIR、比表面与孔结构分析仪、紫外分光光度计对实验样品进行表征分析, 研究LDH焙烧温度、吸附作用时间和LDO投放量等因素对去除作用的影响。结果表明: 用500℃下焙烧制备的LDO作为吸附剂, 当废水中苯酚初始浓度为0.1 g/L、LDO投放量为5 g/L、吸附作用时间为4 h时, 对苯酚的去除率达到67%。吸附机理是以苯酚阴离子进入LDO层间形成LDH为主, 表面吸附为辅。

关键词: 镁铝型层状双氢氧化物; 复合金属氧化物; 苯酚; 废水处理; 吸附机理
中图分类号: O647.31; O647.33 **文献标志码:** A

含酚废水是一种来源广、数量大、危害十分严重的工业废水, 主要来源于焦化、煤气、炼油和以苯酚或酚醛为原料的化工、制药等生产过程, 而且苯酚具有强烈的生物毒性和难降解性, 对农作物、渔业养殖和人体健康危害很大^[1-2]。目前含酚废水的主要处理方法有膜技术法^[3]、萃取法^[4]、化学氧化法^[5]、生化处理法^[6]、物理吸附法^[7-9]等。其中, 物理吸附法以其较低的处理成本、有利于吸附剂和苯酚的回收等优点而受到广泛关注。

层状双氢氧化物(LDH)层板由镁铝八面体和铝氧八面体组成, 其层间由阴离子组成, 所以又叫阴离子粘土矿物, 属于弱碱性化合物, 容易在温和的实验室条件下合成^[10]。LDH低温焙烧后形成层状复合金属氧化物(LDO), 具有较大的比表面积, 孔径均匀, 是一种具有良好应用前景的吸附剂^[11]。与活性炭类典型的表面吸附剂^[9]不同的是, 在含有苯酚根阴离子的溶液环境中, 由于阴离子进入LDO层间, 使LDO重新转化成为LDH

的结构, 恢复了LDH原有的层状结构特征, 即具有所谓的“记忆功能”^[12]。苯酚根阴离子在LDH层间的这种存在形式, 不仅赋予吸附产物较好的稳定性和安全性, 而且吸附苯酚后的LDH通过再次热处理, 可以实现在特定条件下的可控脱吸, 回收被吸附的苯酚。另外, 通过脱吸作用, LDH再次转化为LDO, LDO可以重新作为吸附剂使用, 而且不影响其吸附性能。因此, LDO吸附剂具有其他常规吸附剂所没有的优点。本研究采用LDO作为吸附剂, 研究LDO对含苯酚废水, 特别是对具有较高苯酚初始浓度废水的去除效果, 并探索制备LDO吸附剂的最佳合成工艺条件。

1 实验方法

1.1 材料制备

试剂: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 上海国药集团试剂有限公司, 分析纯; $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 Na_2CO_3 、 $NaOH$ 、 $PhOH$ 广东省汕头市西陇化工厂有限公司, 分析纯。

收稿日期: 2011-09-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(40972033); 广西自然科学基金项目(2010GXNFC013003); 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室合作研究基金项目(KLMM20110202); 广西研究生教育创新计划项目(2009105960805M03)

作者简介: 谢襄漓(1963—), 女, 实验师, 分析化学专业, xiexl@glite.edu.cn。

通讯作者: 王林江, 博士, 教授, wlinjiang@163.com。

引文格式: 谢襄漓, 徐旭, 曹伟城, 等. 镁铝型复合金属氧化物去除水体中的苯酚[J]. 桂林理工大学学报, 2012, 32(2): 240-244.

采用液相共沉淀法制备 MgAl-LDH。称取摩尔比为1:1的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 配制成 300 mL 的混合盐溶液, 用 2.8 g NaOH 和 12.72 g Na_2CO_3 制成 1 000 mL 混合碱溶液, 在持续搅拌情况下, 用 1 mol/L NaOH 溶液和上述混合碱溶液同时缓慢滴入混合盐溶液中, 控制 pH 为 10.0 ± 0.5 , 反应温度为 65 °C。然后在 65 °C 陈化 24 h, 过滤干燥, 制成 LDH 样品。将 LDH 样品在电阻炉中分别于 400、450、500、550 °C 下焙烧 2 h 得到 MgAl-LDO, 依次命名为 LDO-400、LDO-450、LDO-500、LDO-550。

1.2 吸附实验

称取 0.1 g 的苯酚充分溶解于 300 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中, 将溶液移至 1 000 mL 容量瓶中, 加入去离子水稀释至标线, 制成初始浓度为 100 mg/L 的苯酚标准溶液。称取 5.0 g LDO 置入含苯酚标准溶液的锥形瓶中, 磁力搅拌 4 h 达到吸附平衡。离心分离, 取上清液, 稀释 50 倍后用 UV-1901 型紫外可见分光光度计在波长为 269 nm 处用 4-氨基安替比林测定上清液中残留苯酚质量 (ρ_e), 计算对苯酚的去除率^[8]。

$$\text{去除率} = (\rho_0 - \rho_e) / \rho_0 \times 100\%$$

其中, ρ_0 为初始苯酚质量浓度, mg/L。

1.3 表征方法

用 PANalytical X'pert PRO 型 X 射线衍射仪进行材料物相分析。测试条件如下: Cu 靶 K_α , 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $2^\circ \sim 70^\circ$ 。采用 NICOLEF 470 型 FTIR 光谱仪获得红外光谱, 测试范围 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。比表面积分析用 NOVA 1200 型比表面与孔结构分析仪测定。样品干燥脱气处理温度为 300 °C, 氮气吸附测量温度为 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (77 K)。吸光度测定用 UV-1901 紫外可见分光光度计。

2 结果与讨论

2.1 LDH 焙烧温度对苯酚去除效果的影响

图 1 为 LDH、LDO-400、LDO-450、LDO-500 和 LDO-550 的 XRD 图, 可以看出, LDH 的 (003) 晶面衍射峰及 2 个高级衍射峰的 d 值之间存在良好的倍数关系, 峰形尖锐且对称性好, 表明产物具有较理想的层状结构, 产物结晶性能良好。在不同温度下对 LDH 焙烧的实验结果表明,

当焙烧温度为 450 °C 时, LDH 层间的阴离子开始失去。层状双氢氧化物的特征峰 (003、006、009) 消失, 层状结构破坏, 形成 Mg-Al 双金属氧化物。随着焙烧温度的升高, 氧化物峰越来越强, 当焙烧温度达到 550 °C 时形成少量 $MgAl_2O_4$ 型尖晶石。

表 1 是不同焙烧温度产物的 BET 比表面积分析及与苯酚去除率的关系, 其中吸附实验的固定条件是: 苯酚初始浓度 0.1 g/L, pH = 7, 温度为 20 °C, LDO 投加量 5 g/L, 作用时间 4 h。结果表明: 焙烧温度低于 500 °C 时, 焙烧产物比表面积和苯酚去除率均随着焙烧温度的增加而增加; 焙烧温度到达 500 °C 时, 比表面积达到最大值 $126.18\text{ m}^2/\text{g}$, 此时的苯酚去除率达 67.19%; 当焙烧温度超过 500 °C 时, 样品比表面积有一定程度的下降, 苯酚去除率随之减小。

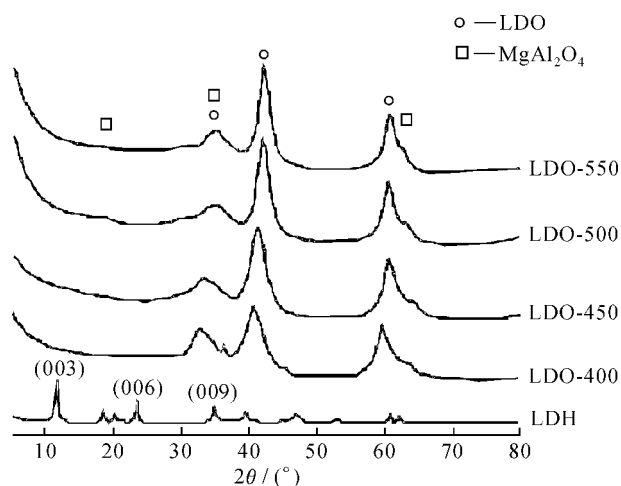


图 1 LDH 及焙烧样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of LDH and calcined samples

表 1 不同焙烧温度下 LDO 比表面对苯酚去除率的影响
Table 1 Effects of specific surface area of LDO on phenol removal ratio under different temperature

焙烧温度/°C	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	苯酚去除率/%
400	81.06	28.125
450	90.06	31.250
500	126.18	67.190
550	105.86	46.870

2.2 吸附作用时间对苯酚去除效果的影响

图 2 是 LDO 样品在 pH = 7、温度 20 °C、LDO 投加量 5 g/L 和苯酚初始浓度 0.1 g/L 的固定条件下, 吸附作用时间与苯酚去除效果之间的关系。

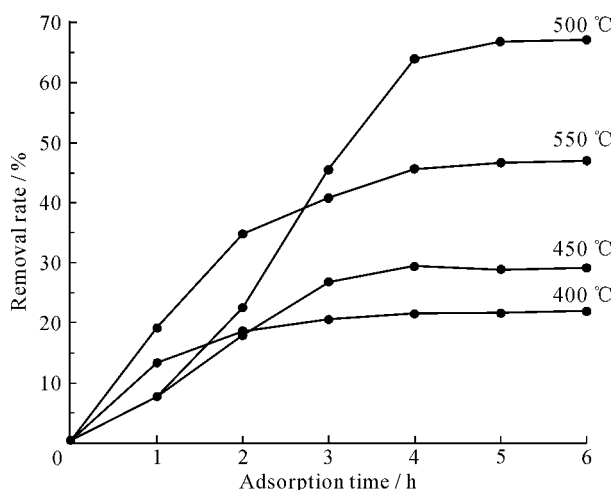


图2 吸附作用时间对苯酚去除率的影响
Fig. 2 Effect of adsorption time on phenol removal rate

可以看出,对所有样品而言,对苯酚的去除率大都随时间增加而增加,最后达到吸附平衡状态。但不同温度条件下的焙烧样品,吸附作用随吸附时间的变化关系也不同:当焙烧温度较低时(400、450 °C),由于焙烧作用不完全,焙烧产物活性较低,比表面积较小,对苯酚的去除率也较低,吸附去除作用在吸附发生的2~3 h即达到平衡;当焙烧温度为500 °C时,焙烧产物的比表面积和活性较高,对苯酚的吸附去除作用在0~4 h范围内持续快速增加,4 h后达到平衡。由于LDO对苯酚的吸附作用主要是苯酚阴离子进入到LDO层间形成层状结构产物LDH,所以吸附作用随时间的发展速率相对于其他只发生在吸附剂表面的吸附作用来说(如活性炭的吸附),达到平衡的时间相对较长。当焙烧温度为550 °C以上时,由于焙烧产物中形成了少量尖晶石相,而尖晶石相不能通过对苯酚的吸附而形成LDH,所以样品对苯酚的吸附和去除能力下降。

2.3 LDO投加量对苯酚去除效果的影响

图3是LDO-550、LDO-500的投加量与苯酚去除率的关系,其他实验条件: pH=7、温度20 °C、时间为4 h,苯酚初始浓度0.1 g/L。当LDO的投加量小于4 g/L,两样品对苯酚的去除率相差不大;投加量超过4 g/L后,LDO-500对苯酚的去除率仍然增大,投加量为5 g/L时去除率达到65%;而LDO-550在投加量超过4 g/L后的去除率已无明显增加。因为当焙烧温度低于550 °C时,形成的LDO具有“记忆效应”,能插入苯酚

阴离子部分恢复LDH原有的层状结构;当焙烧温度大于550 °C时,焙烧作用影响LDO的结构修复^[9],LDO的比表面积减小、容量降低,导致对苯酚去除率降低。

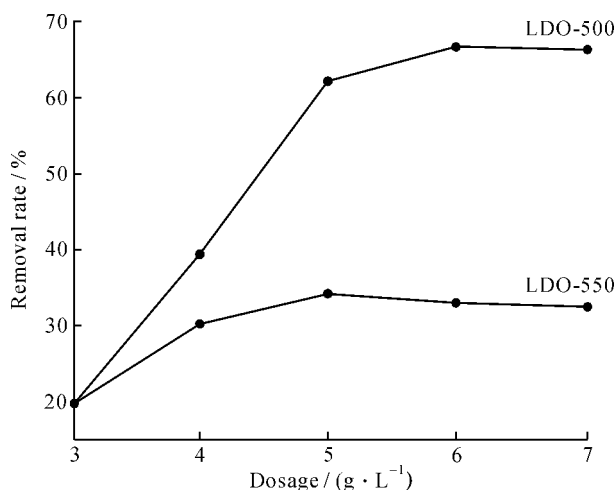


图3 LDO投加量对苯酚去除率的影响
Fig. 3 Effect of LDO dosage on phenol removal ratio

2.4 LDO去除水体中苯酚的机理分析

图4为LDO-500吸附苯酚前(曲线A)、吸附后(曲线B)和苯酚(曲线C)的FTIR图谱。与吸附前的样品相比,在发生吸附作用后,位于3580~3080 cm^{-1} 波段范围内的强吸收带变宽,归属于缔合羟基,且在1230 cm^{-1} 处出现C—O的伸缩振动吸收带。新产生的吸收峰1503、1476 cm^{-1} 对应苯酚中苯环上的C=C(共轭)伸缩振动,759 cm^{-1} 归属为C—H(芳环)弯曲振动^[13]。

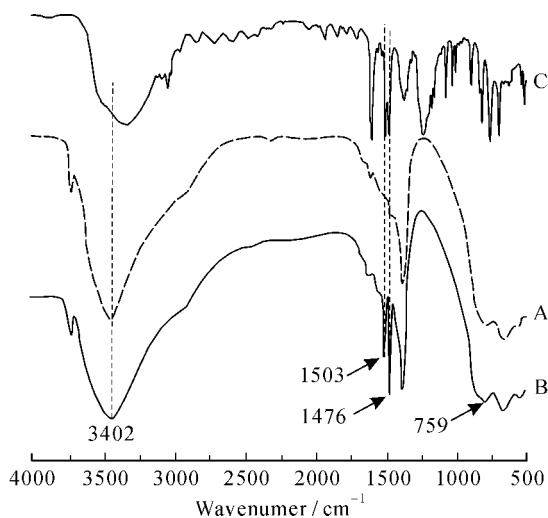


图4 LDO-500吸附苯酚前后的FTIR图谱
Fig. 4 FTIR spectra of LDO-500 unadsorbed(A) adsorbed with phenol(B) and phenol(C)

结合前面的 XRD 分析, 可以判断苯酚已经通过离子插入被吸附在 LDO-500 层间。

图 5、图 6 分别是 LDH、LDO 对 N_2 吸附-脱附实验曲线和孔径分布曲线。根据 IUPAC 的分类, 图 5 中的 LDH 及其焙烧样品对 N_2 的吸附等温线属于比较典型的 IV 型, 图中 5 条曲线的迟滞环都属于 H3 型迂回滞线, 原因在于孔道呈非均匀的狭缝状。LDH 曲线在相对压力 0.1 以下时 N_2 吸附量随相对压力的增加而微弱增加, 滞后回环出现在 0.3~1.0, 表明该材料含有微孔结构; LDO 曲线的迟滞环集中在 0.5~0.9。随着焙烧温度升高, 孔径的尺寸随之增加, 分别经过 400、450、500、550 $^{\circ}C$ 煅烧以后, 孔径由 LDH 的 9 nm 分别增加到 21、30、39、33 nm。此外, 5 个样品的吸附曲

线在发生毛细管凝聚后都表现出相对平缓的特征, 说明吸附过程中同时还发生外表面吸附现象。

3 结论

LDO 对水体中苯酚的去除能力与 LDO 特征、吸附反应条件密切相关。LDO 的最佳焙烧条件是 500 $^{\circ}C$ 。当吸附反应时间为 4 h、LDO 的投加量为 5 g/L、苯酚初始浓度为 0.1 g/L 时, 最大去除率达到 67%。若 LDH 的焙烧温度过高, 将生成部分尖晶石晶相, 同时也破坏 LDH 的“记忆效应”, 减小焙烧产物的比表面积, 从而影响苯酚去除率。

参考文献:

- [1] Banat F A, Al-Bashir B, Al-Asheh S et al. Adsorption of phenol by bentonite [J]. *Environ. Pollut.* 2000, 107(3): 391-398.
- [2] Tai H S, Jou C J G. Application of granular activated carbon packed-bed reactor in microwave radiation field to treat phenol [J]. *Chemosphere*, 1999, 38 (11): 2667-2680.
- [3] Correia P F M M, Carvalho J M R. Recovery of phenol from phenolic resin plant effluents by emulsion liquid membranes [J]. *J. Membrane Sci.*, 2003, 225 (1-2): 41-49.
- [4] Xu J Q, Duan W H, Zhou X Z, et al. Extraction of phenol in wastewater with annular centrifugal contactors [J]. *J. Hazard Mater.*, 2006, 131 (1-3): 98-102.
- [5] Joglekar H S, Samant S D, Joshi J B. Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenols [J]. *Wat. Res.*, 1991, 25 (2): 135-145.
- [6] Briganti F, Pessione E, Giunta C. Purification, biochemical properties and substrate specificity of a catechol 1,2-dioxygenase from a phenol degrading acinetobacter radioresistens [J]. *FEBS Lett.*, 1997, 416 (1): 61-64.
- [7] Terzyk A P. Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2003, 268 (2): 301-329.
- [8] 郑宾国, 崔节虎, 牛俊玲, 等. 粉煤灰-膨润土复合吸附剂处理苯酚有机废水的研究 [J]. *精细石油化工进展*, 2008, 9 (8): 18-20.
- [9] 房平, 邵瑞华, 任娟. 活性炭对苯酚的吸附研究 [J]. *炭素技术*, 2011, 30 (2): 12-16.
- [10] Wang L J, Xie X L, Su S P, et al. A comparison of the fire retardancy of poly (methyl methacrylate) using montmorillonite, layered double hydroxide and kaolinite [J]. *Polym. Degrad. Stab.*, 2010, 95 (4): 572-578.
- [11] 段雪, 张法智. 插层组装与功能材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 370-373.
- [12] Hibino T, Tsunashima A. Calcination and rehydration be-

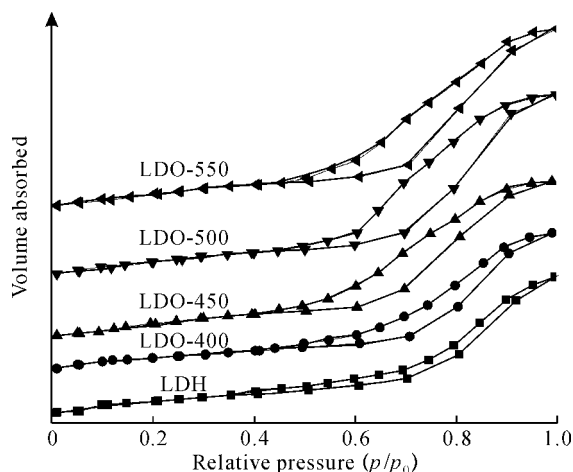


图 5 LDH 及焙烧样品的 N_2 吸附-脱附曲线
Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms of LDH and calcined samples

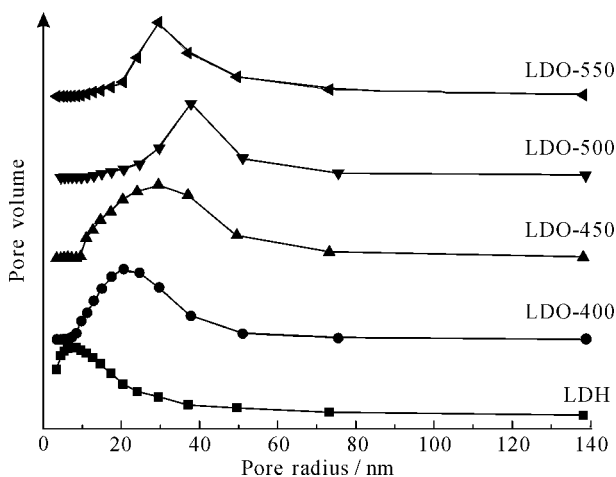


图 6 LDH 及焙烧样品的孔径分布曲线
Fig. 6 Pore size distribution curves of LDH and calcined sample

- havior of Mg - Fe - CO₃ hydrotalcite-like compounds [J].
J. Mater. Sci. Lett. , 2000 , 19 (16) : 1403 - 1405.
- [13] Olariu R I , Klotz B , Barnes I , et al. FTIR study of the
ring-retaining products from the reaction of OH radicals with
phenol , *o*- , *m*- , and *p*-cresol [J]. Atmos. Environ. ,
2002 , 36 (22) : 3685 - 3697.

Phenol Removal from Water by Mg-Al Layered Double Oxide

XIE Xiang-li^{1a} , XU Xu^{1b} , CAO Wei-cheng^{1b} , ZHOU Xiang^{1b} , WANG Lin-jiang^{1b 2}

(1. a. College of Chemical and Biological Engineering; b. College of Materials Science and Engineering , Guilin University of Technology , Guilin 541004 , China; 2. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny , Guangzhou Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guangzhou 510460 , China)

Abstract: Mg - Al phase layered double hydroxide (LDH) was prepared by co-precipitation method , and Mg - Al layered double oxide (LDO) is prepared by calcination LDH under the temperature of 400 - 550 °C . LDO is used as start material to study phenol removal and the influence factors including calcined temperature of LDH , adsorption time and LDO dosage. The phenol removal and mechanism are characterized by the technologies of XRD , FTIR , BET and UV spectrophotometer. The results show that the removal ratio of phenol can reach 67% when dosage of LDO is 5 g/L , the adsorption equilibrium time is 4 h , the original phenol concentration of wastewater is 0.1 g/L. The main adsorption mechanism is the intercalation of phenol anion in the interlayer of LDO to form LDH. Some phenol is adsorbed on the surface of LDO.

Key words: Mg - Al layered double hydroxide; Mg - Al double oxide; phenol; wastewater treatment; adsorption mechanism