

改性 γ - Al_2O_3 的吸附性能及机理研究

郝存江

(安阳师范学院化学系 安阳 455000)

摘 要 用三乙醇胺(TEA)制备了改性 γ - Al_2O_3 , 通过红外光谱、有机碳含量测定、比表面积测定, 对改性 γ - Al_2O_3 的表面性质进行了表征; 借用收缩未反应核模型动力学方程对改性 γ - Al_2O_3 吸附对苯二酚、苯酚的吸附量-时间曲线在达到平衡之前进行了分析, 结合 pH-吸附量曲线、等温吸附曲线, 探讨了 γ - Al_2O_3 吸附水溶液中对苯二酚、苯酚的适宜条件、性能及机理。结果表明: 改性 γ - Al_2O_3 有机碳含量与吸附量呈正相关, 吸附过程可能是灰层扩散控制。

关键词 改性 γ - Al_2O_3 吸附机理 苯酚 对苯二酚

Study on Adsorption Characteristics and Mechanism of Modified γ - Al_2O_3

Hao Cunjiang

(Department of Chemistry, Anyang Teacher's College, Henan Anyang 455000)

Abstract The surface characteristics of γ - Al_2O_3 modified by triethanolamine is determined by IR spectrum, the measurement of organic carbon content and specific surface area. The adsorption behavior of γ - Al_2O_3 to *p*-dihydroxybenzene and phenol is studied and the adsorption amount-time curve is simulated with shrinkage unreacted core model. Based on the adsorption amount-time curve and the isothermal adsorption curve, the optimum adsorption condition, properties and mechanism are explored. The results show that the content of organic carbon in γ - Al_2O_3 is relative to adsorption amount, and the adsorption process may be controlled by ash layer diffusion step.

Key words Modified γ - Al_2O_3 , Adsorption mechanism, Phenol, *p*-Dihydroxybenzene

Al_2O_3 具有强烈的吸附能力已有报道^[1~7], 但尚无 Al_2O_3 对有机物吸附性能的系统研究, 改性 γ - Al_2O_3 吸附苯酚、对苯二酚的特性也未见报道。苯酚、对苯二酚是化工、制药行业主要环境污染物, 研究 γ - Al_2O_3 及改性 γ - Al_2O_3 的吸附特性及机理, 对废水处理及污染环境的修复有重要意义。笔者用三乙醇胺改性 γ - Al_2O_3 , 并从吸附等温线的特征较系统地研究了改性 γ - Al_2O_3 对苯酚、对苯二酚的吸附性能、适宜条件及作用机理。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

γ - Al_2O_3 、三乙醇胺(简称 TEA)、苯酚、对苯二酚均为 AR 试剂(北京化工厂)。

郝存江 男, 40 岁, 硕士, 教授, 主要从事表面物理化学研究。E-mail: hcj63@sohu.com

河南省安阳市科技攻关资助项目, 安阳师范学院重点学科资助项目

2003-10-14 收稿, 2004-03-25 接受

7550 紫外可见分光光度计(上海分析仪器厂), THB-82A 台式恒温振荡器(江苏省盐城龙岗医疗器械厂), 800 型离心沉淀器(上海手术器械厂), Avater-360 红外光谱仪(美国尼高力), ST-03A 表面孔径测定仪(北京分析仪器厂)。

1.2 实验方法

在 250mL 锥形瓶中分别加入 0.5g γ - Al_2O_3 或改性 γ - Al_2O_3 , 再加入一定浓度的苯酚、对苯二酚溶液 100mL, 在一定温度下, 振荡 1h, 离心 10min, 取上层清液测定水中苯酚、对苯二酚的残余浓度, 计算出不同条件下 γ - Al_2O_3 或改性 γ - Al_2O_3 对上述化合物的吸附量。

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m}$$

式中 q 为吸附量(mg/g), C_0 为吸附前浓度(mg/L), C 为吸附(平衡)后浓度(mg/L), V 为溶液体积(L), m 为吸附剂质量(g)。

1.3 测定方法

苯酚、对苯二酚的浓度测定用紫外分光光度计检测。

2 改性 γ - Al_2O_3 的制备

根据文献^[8]取 100g γ - Al_2O_3 放入 2L 一定浓度的 TEA 溶液中, 实验发现, 随着改性时温度的提高, γ - Al_2O_3 中有机碳含量逐渐增加, 50~65 之间基本不变, 超过 65 反而下降; 在 50 条件下改性时, 需要 22h 才达到平衡, 并随改性时 TEA 浓度的增加, 得到的改性 γ - Al_2O_3 有机碳含量增加, 当 TEA>200mg/L 时, 改性 γ - Al_2O_3 有机碳含量增加缓慢。得到的 TEA 改性 γ - Al_2O_3 , 在 65 以下的蒸馏水中进行解吸 5h, 发现水中无解吸物; 温度超过 65, TEA 开始解吸。故实验选择在 2L 浓度为 120mg/L TEA 溶液中 55 下反应 24h, 过滤, 用 1L 蒸馏水洗涤 2 次, 滤干后, 在 80~90 下活化 2h, 放入保干器中备用(以下简称 120TEA γ - Al_2O_3 , 其它改性 γ - Al_2O_3 也用浓度加英文缩写)。

3 结果与讨论

3.1 改性 γ - Al_2O_3 的表面特征分析

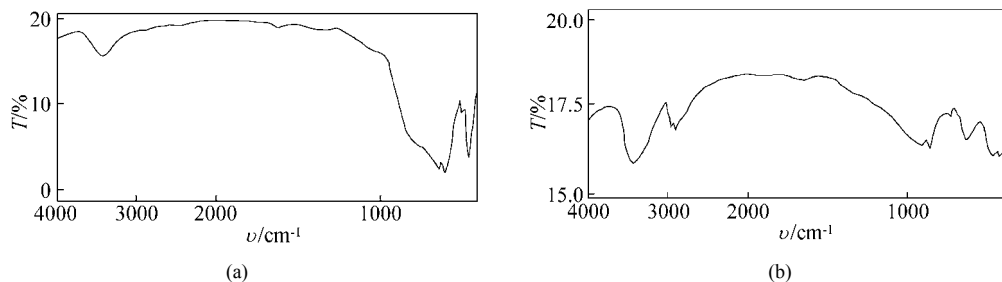


图1 γ - Al_2O_3 的 IR 图谱(KBr 压片)

Fig.1 Infrared spectrum of γ - Al_2O_3

(a)改性前 γ - Al_2O_3 IR 图谱; (b)120TEA γ - Al_2O_3 IR 图谱

3.1.1 红外光谱分析 红外光谱(图 1)分析表明, 经 TEA 改性后的改性 γ - Al_2O_3 与改性前相比在 3448cm^{-1} 处有明显的 -OH 伸缩振动特征吸收峰, 可见 TEA 已经进入到 γ - Al_2O_3 孔隙中。

3.1.2 改性 γ - Al_2O_3 有机碳含量测定 对于 TEA γ - Al_2O_3 ，用文献^[9]中提供的测定 COD_{cr} 的方法表征了其表面有机碳含量，发现改性 γ - Al_2O_3 有机碳含量明显增加，结果如表 1 所示。

表 1 γ - Al_2O_3 及改性 γ - Al_2O_3 表面有机碳含量
Tab.1 The content of organic carbon on the surface of unmodified and modified γ - Al_2O_3

样品名称	$\text{XO}\Delta_{\text{sp}}/(\mu\text{g}/\gamma)$
γ - Al_2O_3	0
40TEA γ - Al_2O_3	0.4321
80TEA γ - Al_2O_3	0.8533
120TEA γ - Al_2O_3	1.3694
160TEA γ - Al_2O_3	1.7825
200TEA γ - Al_2O_3	2.5156

由表 1 可见，TEA γ - Al_2O_3 有机碳含量确实发生了明显变化，再结合红外光谱分析，进一步证明 TEA 确实进到了 γ - Al_2O_3 孔隙中。

3.1.3 γ - Al_2O_3 表面性质测量 利用 ST-03A 表面孔径测定仪，测定了 γ - Al_2O_3 的比表面积，改性前为 $6.12\text{m}^2/\text{g}$ ，而 120TEA γ - Al_2O_3 为 $4.31\text{m}^2/\text{g}$ 。120TEA γ - Al_2O_3 与 γ - Al_2O_3 相比，比表面积有所减少。结合红外光谱及 COD_{cr} 测定及文献^[10]，TEA 中的羟基会与 γ - Al_2O_3 表面的铝原子形成螯合物，经过对 γ - Al_2O_3 改性后， γ - Al_2O_3 表面部分孔隙被堵塞，由此造成 γ - Al_2O_3 比表面积减少。

3.2 改性 γ - Al_2O_3 吸附水中苯酚、对苯二酚的适宜条件

研究了振荡时间对 γ - Al_2O_3 及 120TEA γ - Al_2O_3 吸附处理水中苯酚、对苯二酚的影响，在恒温 25、 $\text{pH}=8$ 、振荡速度为 $150\text{r}/\text{min}$ ，30min 后吸附量基本恒定。吸附量(q)-时间(t)曲线如图 2 所示。

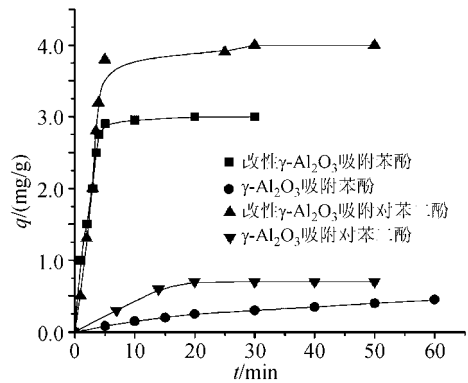


图 2 120TEA γ - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 的吸附量(q)-时间(t)曲线
Fig.2 The curve of adsorption of modified by 120TEA and unmodified γ - Al_2O_3 to time

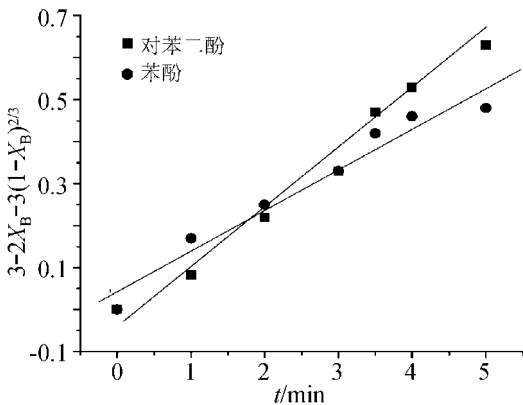


图 3 $3-2X_B-3(1-X_B)^{2/3}$ - t 图
Fig.3 $3-2X_B-3(1-X_B)^{2/3}$ - t figure

图 2 说明，120TEA γ - Al_2O_3 比 γ - Al_2O_3 吸附速率快，达到平衡时间短，且吸附量大，说明改性 γ - Al_2O_3 比未改性 γ - Al_2O_3 的吸附性能好。

达到平衡之前，借用收缩未反应核模型动力学方程式^[11] $3-2X_B-3(1-X_B)^{2/3}=t/\tau$ ，以 $3-2X_B-3(1-X_B)^{2/3}$ 对 t 作图得一直线，如图 3，(其中 $X_B=\frac{C_0-C}{C_0}$)说明该吸附过程可能是灰层扩散控制。

3.3 pH 对改性 γ - Al_2O_3 吸附量的影响

改变溶液 pH, 考察不同 pH 时 120TEA γ - Al_2O_3 对苯酚、对苯二酚的吸附量, 结果如图 4 所示。

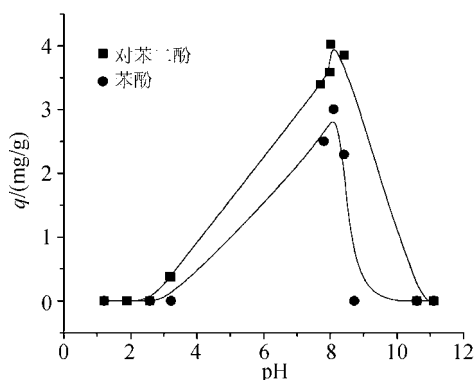


图 4 pH 与平衡吸附量的关系

Fig.4 The relationship of pH to equilibrium adsorption

由图 4 可见, pH 对平衡吸附量影响很大, 在 pH=8 左右出现锐峰, 因此, 可以借助调节溶液的 pH 达到从含有苯酚、对苯二酚废水中分离除去它们的目的。

为防止处理后改性 γ - Al_2O_3 的二次污染, 探讨了改性 γ - Al_2O_3 回收利用的可能性, 具体方法是将吸附有机物后的改性 γ - Al_2O_3 在 0.1mol/L HCl 溶液中再生, 重新用于废水处理, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、pH=8、 $C_0=30\text{mg/L}$ 、振荡时间为 30min, 在五次重复实验内, 对所测数据取平均值, 发现对苯酚的吸附量为 2.93mg/g、对苯二酚的吸附量为 3.80mg/g 与原改性 γ - Al_2O_3 区别不大。

3.4 改性 γ - Al_2O_3 对水中对苯二酚、苯酚的吸附机理^[12,13]

120TEA γ - Al_2O_3 对水中对苯二酚、苯酚的等温吸附曲线见图 5。

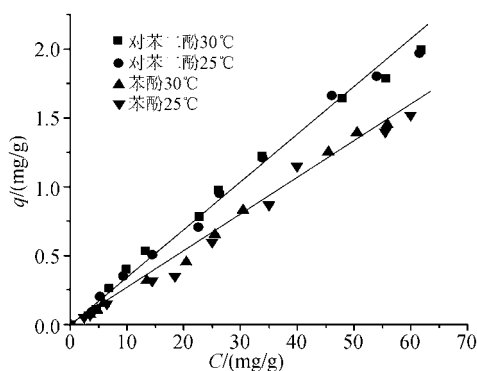


图 5 120TEA γ - Al_2O_3 对水中有机物的吸附等温曲线

Fig.5 Isothermal adsorption curve of modified γ - Al_2O_3 by 120TEA to phenol and *p*-dihydroxybenzene in water

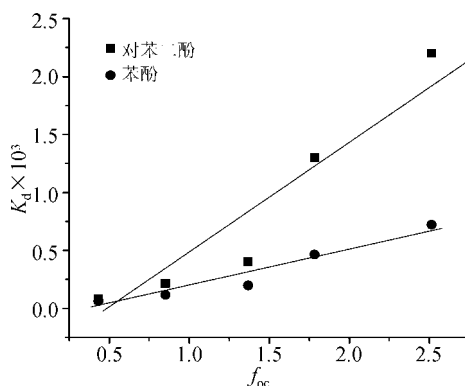


图 6 120TEA γ - Al_2O_3 分配系数(K_d)与有机碳含量(f_{oc})关系图

Fig.6 The relationship between partition coefficients of modified γ - Al_2O_3 by 120TEA and the content of organic carbon

实验数据经回归处理, 发现等温吸附曲线均呈直线, 相关系数大于 0.99。不同改性 γ - Al_2O_3 对苯酚、对苯二酚的吸附程度可用平衡时的分配系数 K_d 来描述, 其定义为:

$$K_d = \frac{Q}{C}$$

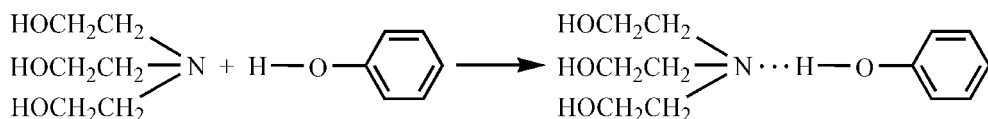
式中 C 是有机物在水中的平衡浓度, Q 为有机物在改性 γ - Al_2O_3 中的浓度。 K_d 与改性 γ - Al_2O_3 中

有机碳含量呈正比, 若 K_d 除以改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中有机碳含量即得 K_{oc} , 具体定义为:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}}$$

式中 K_{oc} 为用有机碳含量标准化过的分配系数, f_{oc} 为改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中有机碳含量, 若将 K_d 对 f_{oc} 作图 (见图 6), K_d 与 f_{oc} 呈直线关系, K_{oc} 基本为一常数, 120TEA $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附苯酚 K_{oc} 平均值为 1.943×10^2 、吸附对苯二酚 K_{oc} 平均值为 4.69×10^2 。

研究有机物在改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /水间的界面行为时, 存在两种机理, 一是分配作用, 二是表面吸附作用。对 TEA $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 由于 TEA 中的羟基与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面铝原子形成配合物, 大大提高了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的亲油性, 并可能利用 TEA 中的 -OH 与苯酚、对苯二酚中的 -OH 产生相互作用; 另外, 根据文献报道^[14], 单乙醇胺是脱除焦炉气中酸性气体的材料, 三乙醇胺与单乙醇胺具有相似的化学活性基团, 苯酚、对苯二酚又具有弱酸性, 因此, 三乙醇胺中的胺基也可能与酚中的 -OH 基发生如下化学作用:



进而产生溶剂化效应; 此外, 还可通过分配效应吸附苯酚、对苯二酚, 由此导致改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附量大大增加。

4 结论

改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对水中苯酚、对苯二酚有较好的吸附能力, 其分配系数与有机碳含量呈正相关, 用有机碳含量标准化过的分配系数基本为一常数。

参考文献

- [1] 乌锡康. 有机化工废水治理技术. 北京: 化学工业出版社, 1999: 148~150.
- [2] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学无机教研室 编. 无机化学. 北京: 人民教育出版社, 1983: 60~761.
- [3] Y Arai, E J Elzinga, D L Sparks. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 235(1): 80~88.
- [4] Y Li, S Wang, A Cao et al. Chem. Phys. Lett., 2001, 350(5): 412~416.
- [5] S Wang, Y Li, D Zhao et al. Chinese Science Bulletin, 2002, 47(9): 722~727.
- [6] J L Bahena, C A Reyes, V A Robledo et al. Sci. Tec., 2002, 37(8): 1973~1987.
- [7] T J Sorg. Proceedings-Water Quality Technology Conference, 2000, 1641~1648.
- [8] 郝存江, 元炯亮, 栗洪斌 等. 离子交换与吸附, 2003, 19(4): 343~350.
- [9] 国家环境保护局. GB11914-89: 112~115.
- [10] 华中师范大学, 东北师范大学, 陕西师范大学 等编. 分析化学. 北京: 高等教育出版社, 1986: 322~323.
- [11] 杨守志. 化工冶金, 1984, (4): 1~11.
- [12] J A Smith, P R Jaffe, C T Chiou. Environ. Sci. Technol., 1994, 12(6): 1559~1564.
- [13] J A Smith, A Galan. Environ. Sci. Technol., 1995, 29(3): 685~692.
- [14] 马秉瑞, 朱长光 主编. 炼焦与化产. 北京: 兵器工业出版社, 2001: 84~86.