

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.02.020

不溶性腐植酸的制备及其吸附能力

郭雅妮, 苏海雯, 徐斗均, 骆晓琳, 付三泽

(西安工程大学环境与化学工程学院, 西安 710048)

摘要: 采用陕西黄陵风化煤中提取的腐植酸为原料, 选取保温温度和保温时间为变量, 利用高温脱水钙化法制备出不同条件下的不溶性腐植酸. 实验结果表明当改性的腐植酸保温时间为 2 h, 保温温度为 330 °C 时, 吸附效果最佳, 最佳条件下制备的不溶性腐植酸对水体中 Cu^{2+} 的吸附量为 8.87 mg/g, 对亚甲基蓝吸附效率达 98.8%. 腐植酸的碘吸附值 158.4 mg/g, 而最佳制备条件下的不溶性的腐植酸比表面积增加, 微孔吸附能力增强, 碘吸附值可达 262.9 mg/g. 扫描电子显微镜(SEM)分析可以看出不溶性腐植酸表面更加粗糙, 并负载了许多球状小颗粒, 有助于提高吸附能力; 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析表明不溶性腐植酸结构中羟基和有机卤化物的含量明显增高, 有利于对重金属离子和有机污染物的吸附.

关键词: 风化煤; 不溶性; 腐植酸; 吸附能力

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2019)02-0301-06

The preparation of insoluble humic acid and its adsorption capacity

GUO Ya-Ni, SU Hai-Wen, XU Dou-Jun, LUO Xiao-Lin, FU San-Ze

(School of Environment and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The humic acid which is extracted from Huangling, Shaanxi province is used as material. The temperature and the holding time are selected as variables. The insoluble humic acids under different conditions are prepared by high temperature dehydration calcification method. The experimental results show that the adsorption effect is the best when the modified humic acid holding time is 2 h and the holding temperature is 330 °C. Under the optimum conditions, the adsorption amount of insoluble humic acid on Cu^{2+} ions in water is 8.87 mg/g and the adsorption rate of methylene blue is 98.8%. The iodine adsorption value of humic acid is 158.4 mg/g. The insoluble humic acid BET (the abbreviation of three scientists whose name are Brunauer, Emmett and Teller) surface area and microporous adsorption capacity under the best preparation condition are increased, so the iodine adsorption value of insoluble humic acid is 262.9 mg/g. SEM analysis shows that the surface of insoluble humic acid is rougher and is loaded with many spherical small particles, which could improve the adsorption capacity obviously. FTIR analysis shows that the contents of hydroxyl and organic halides in the insoluble humic acid structure are increased obviously. It is beneficial to the adsorption of heavy metal ions and organic pollutants.

Keywords: Weathering coal; Insoluble; Humic acid; Adsorption capacity

收稿日期: 2017-10-09

基金项目: 陕西省科技厅工业科技攻关项目(2015GY168); 国家自然科学基金(21573171); 西安市科技局科技创新引导项目(201805030YD8CG14(13))

作者简介: 郭雅妮(1972-), 女, 教授, 研究方向为新型环保材料研究. E-mail: guoyani2002@163.com

通讯作者: 苏海雯. E-mail: 1206357863@qq.com

1 引言

腐植酸(HA)主要是由植物遗骸(或动物遗骸)通过微生物的分解、转化以及一系列的化学过程而积累起来的一类有机物^[1]。腐植酸在多数情况下呈现为暗色到黑色的胶体状态,是一种无定形的高分子物质^[2]。它能够与许多金属离子发生相互作用,形成稳定的螯合物,这是因为其分子内含有羧基、羰基、酚羟基和醇羟基等多种活性官能团^[3,4]。腐植酸的应用横跨几十个行业,包括石油、建材、化工、环保、医药等各个领域^[5,6]。近年来,有关腐植酸对重金属离子及其他污染物的吸附特性的研究已取得了一些进展^[7,8],然而在水中腐植酸本身即为一种污染物,它是不少水体有害化学物质的先驱物^[9,10]。同时腐植酸不溶于酸性溶液而溶于碱性溶液,通常在酸性溶液中它可以与重金属形成强螯合物^[11]。由于腐植酸在 pH 值大于 3.5 时有比较强的溶解性,不能直接作为吸附剂来加以应用,因而必须将其改性为不溶性腐植酸才可作为吸附剂使用^[12]。

蒋海燕等^[13]对 HA 进行了改性,制备出不溶性腐植酸(IHA),并在此基础上借由吸附动力学、等温线、热力学等方面研究 IHA 对铀的吸附过程,此外利用 FTIR 和 SEM 分析了去除机理。张发有^[14]研究了 HA 和 IHA 对 Cr(VI)的吸附作用,探究了温度、pH、反应时间和 IHA 投加量等对去除效率的影响,最后确定了 2 种吸附剂的最佳反应条件,结果表明 IHA 比 HA 更易达到最大吸附量,IHA 的 pH 适用范围更宽。

本研究采用碱溶酸析法提取出陕西黄陵风化煤中的 HA^[15],并采用高温脱水钙化制备出 IHA^[16]。与 HA 对比,以制备好的 IHA 吸附水体中重金属 Cu^{2+} 和亚甲基蓝确定其最佳吸附条件,并对其进行性能表征。

2 实验

2.1 材料、试剂和仪器

2.1.1 材料 以陕西黄陵风化煤为原料,煤样研碎后过 80 目筛,在 100 °C 真空干燥箱内干燥 24 h,然后采用碱溶酸析法提取风化煤中的腐植酸^[16],装袋备用。

2.1.2 试剂 盐酸(HCl,西安三浦精细化工厂);氢氧化钠(NaOH,郑州派尼化学试剂厂);氯化钙(CaCl_2 ,西安三浦生物化学品厂);硫酸铜

(CuSO_4 ,成都市联合化工试剂研究所);硝酸(HNO_3 ,西安三浦化学试剂有限公司);硝酸钠(NaNO_3 ,成都市科龙化工试剂厂);硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,天津市科密欧化学试剂有限公司);碘(I_2 ,成都市科龙化工试剂厂);亚甲基蓝(江苏省泰州市金马试剂厂);淀粉(成都市科龙化工试剂厂);试剂均为分析纯。

2.1.3 仪器 恒温水浴锅(HH-S6,北京科伟永兴仪器有限公司);紫外可见分光光度计(RF-5301PC,戴美克(北京)科技有限公司);电子天平(ESJ120-4,沈阳龙腾电子有限公司);恒温鼓风干燥箱(CMD-20X,吴江南亚烘箱电热设备有限公司);低速离心机(80-1A,北京时代北利离心机有限公司);电子天平(LP2012 型,常熟市百灵天平仪器有限公司);集热式恒温磁力搅拌器(DF-101S 型,郑州长城科工贸有限公司);马弗炉(SX2 系列,宜兴市华阳窑炉设备有限公司);红外光谱分析仪(Nicolet5700,美国 Thermo Electron 公司);场发射扫描电镜(Quanta 600F,美国 FEI 公司);BET 比表面积测试仪(Quanta450-FEG,美国 FEI 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 高温脱水钙化法制备不溶性腐植酸 称取腐植酸分别放入马弗炉加热,设置保温时间为 0.5、1、2、3 h,保温温度为 300、330、360、390 °C;保温完毕将脱水的腐植酸加入烧杯,倒入 2 mol/L 氯化钙溶液浸泡 2 h;用蒸馏水和 1 mol/L 硝酸反复洗涤,1 mol/L 硝酸钠溶液浸泡 2 h;烘干备用。

2.2.2 Cu^{2+} 的吸附试验 在干燥锥形瓶中加入适量 HA 或不同条件下制备的 IHA,再准确移入适量 240 mg/L 的 CuSO_4 标准溶液;每个锥形瓶中加入 0.2 mol/L 盐酸和 5% 氢氧化钠溶液数滴,调节 pH;水浴震荡一段时间后过滤;分别取各个锥形瓶的滤液,加入适量铜试剂,在 452 nm 波长下测定相应的吸光度 A。作为对比,设计四组平行实验确定风化煤中提取的腐植酸对 Cu^{2+} 的吸附效应;吸附量的计算公式如下:

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}$$

式中, Q_e 为吸附达到平衡的吸附量,mg/g; V 为溶液体积,L; C_0 、 C_e 为吸附前后 Cu^{2+} 的浓度,mg/L; m 为不溶性腐植酸加入量,g。

2.2.3 亚甲基蓝的吸附试验^[17] 亚甲基蓝吸附值表示吸附剂的脱色能力。在干燥锥形瓶中加入

适量 HA 或不同条件下制备的 IHA, 再移入适量 80 mg/L 的亚甲基蓝标准溶液; 每个锥形瓶中加入 0.2 mol/L 盐酸数滴, 调节 pH; 水浴振荡一段时间后过滤; 分别取各锥形瓶的滤液, 在 665 nm 波长下测定相应的吸光度 A。计算吸附量 (方法同 Cu^{2+} 吸附试验)。作为对比, 设计四组平行实验确定风化煤中提取的腐植酸对亚甲基蓝的吸附效应。

2.3 性能表征

2.3.1 碘吸附值的测定

碘吸附值是对多孔或比表面积较大的物质进行活性度表征的指标, 也表示吸附剂的吸附能力。称取数份腐植酸和最优条件下制备的不溶性腐植酸分别放入干燥的锥形瓶中, 再加入适量 0.5% 盐酸溶液, 摇动使试料浸润。加热微沸, 冷却至室温; 加入适量碘标准滴定溶液, 水浴振荡一段时间后过滤; 取适量混匀滤液, 用硫代硫酸钠标准滴定溶液进行滴定。当溶液呈淡黄色时, 加入适量淀粉指示液滴定至蓝色消失。记录使用的硫代硫酸钠体积; 计算得碘吸附量 X 和碘吸附值 E ^[18]。

$$X = \left[C_1 V_1 - \frac{(V_1 + V_2)}{V} C_2 V_3 \right] M \quad E = X/m$$

式中, C_1 为碘标准滴定溶液的浓度, mol/L; V_1 为加入的碘标准滴定溶液的体积, mL; V_2 为加入盐酸溶液的体积, mL; C_2 为硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度, mol/L; V_3 为消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积, mL; V 为滤液体积, mL; M 为碘摩尔质量, g/mol; m 为使用试料的质量, g。

2.3.2 比表面积分析

采用美国 FEI 公司的 Quanta450-FEG BET 比表面积测试仪对腐植酸和不溶性腐植酸进行比表面积测定。

2.3.3 扫描电镜分析

采用美国 FEI 公司的 Quanta 600F 场发射扫描电镜对腐植酸和不溶性腐植酸进行表征, 对比二者微观条件下的表面变化情况。

2.3.4 红外光谱分析

采用 Nicolet 5700 型红外光谱分析仪用溴化钾压片法测定腐植酸和不溶性腐植酸的红外吸收光谱。

3 结果与讨论

3.1 不溶性腐植酸对 Cu^{2+} 和亚甲基蓝的吸附效应分析

为研究不溶性腐植酸制备的最佳条件, 选取不溶性腐植酸制备过程中的保温时间和保温温度为变量因素, 并以 Cu^{2+} 吸附量作为测试指标, 探讨不

同条件下的不溶性腐植酸的吸附能力, 结果如图 1 所示。

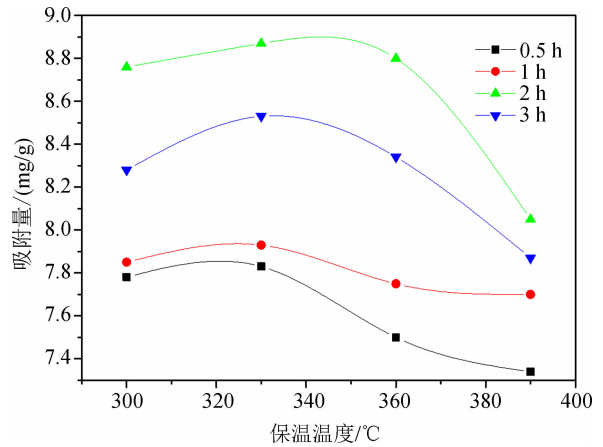
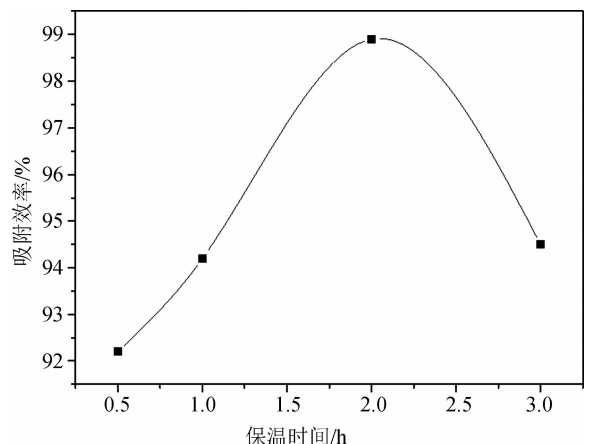


图 1 保温时间和保温温度对吸附量的影响

Fig. 1 The influences of the holding time and temperature on adsorption quantity

由图 1 可知, 当保温温度一定, 不溶性腐植酸对 Cu^{2+} 的吸附效果随着保温时间的增大先增大后减小, 当保温时间为 2 h 时, 不溶性腐植酸对 Cu^{2+} 吸附效果最佳; 当保温时间一定时, 不溶性腐植酸对 Cu^{2+} 的吸附效果随着保温温度的增大先增大后减小, 当保温温度为 330 °C 时, 不溶性腐植酸对 Cu^{2+} 吸附效果最佳; 当不溶性腐植酸保温时间为 2 h, 保温温度为 330 °C 时, 不溶性腐植酸对水体中 Cu^{2+} 离子达到最大的吸附量 8.87 mg/g。因此, 后续实验所使用的 IHA 均为保温时间 2 h、保温温度为 330 °C 条件下所制备。

为进一步确定保温时间和保温温度对不溶性腐植酸的吸附性能的影响, 设计单因素实验, 选取保温时间为 2 h 和保温温度为 330 °C, 研究保温温度和保温时间对不溶性腐植酸吸附亚甲基蓝效率的影响, 结果如图 2 所示。



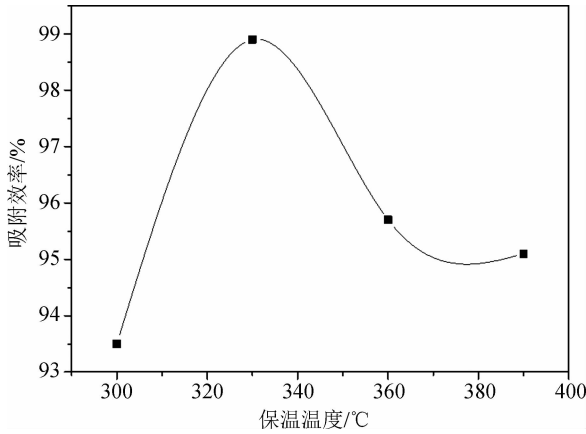


图 2 保温时间和温度对 IHA 吸附亚甲基蓝的影响
Fig. 2 The influences of holding time and holding temperature on IHA adsorbing methylene blue

由图 2 可知,当保温温度一定时,不溶性腐植酸对亚甲基蓝的吸附效果随着保温时间从 0.5 h 增加到 3 h,吸附率先增大后减小,当保温时间为 2 h 时达到最大值,此时吸附率最大,即此时对亚甲基蓝的去除效果最好;当保温时间一定时,不溶性腐植酸对亚甲基蓝的吸附效果随着保温温度从 300 °C 增加到 390 °C,吸附率先增大后减小,当保温温度为 330 °C 时达到最大值,此时吸附率最大,即此时对亚甲基蓝的去除效果最好;当不溶性腐植酸的保温时间为 2 h,保温温度为 330 °C 时,其对亚甲基蓝的吸附效果最佳,吸附效率可 98.8%,这与不溶性腐植酸对 Cu^{2+} 溶液的吸附结论基本吻合。

3.2 腐植酸对 Cu^{2+} 和亚甲基蓝的吸附效应分析

表 1 腐植酸对 Cu^{2+} 吸附效应

Tab. 1 The adsorption effect of humic acid on Cu^{2+}

序号	1	2	3	4
腐植酸投加量(g/mL)	0.025	0.025	0.025	0.025
Cu^{2+} 起始浓度(mg/L)	240	240	240	240
吸附量(mg/g)	6.24	6.22	6.32	6.29
平均吸附量(mg/g)	6.27			

表 2 腐植酸对亚甲基蓝的吸附效率

Tab. 2 The adsorption efficiency of humic acid on methylene blue

序号	1	2	3	4
腐植酸投加量(g/mL)	0.02	0.02	0.02	0.02
亚甲基蓝起始浓度(mg/L)	100	100	100	100
吸附效率(%)	84.5	85.2	86.5	85.9
平均吸附效率(%)	85.5			

为确定不溶性腐植酸的更优吸附性能,与腐植酸原样进行吸附实验对比,分别设计四组平行实验确定腐植酸对 Cu^{2+} 和亚甲基蓝的吸附效应。为了使实验结果更准确、更有说服力,取四组实验的平均值。腐植酸对 Cu^{2+} 吸附效应如表 1 所示,根据腐植酸吸附金属离子实验的经验^[9-11],取腐植酸投加量为 0.5 g。腐植酸对亚甲基蓝吸附效应如表 2 所示,取腐植酸的投加量为 0.4 g。

由图 1、2 可确定出最佳条件下制备出的不溶性腐植酸对 Cu^{2+} 的吸附量为 8.87 mg/g,对亚甲基蓝的吸附率为 98.9%,由表 1、2 可知腐植酸对 Cu^{2+} 的平均吸附量仅为 6.27 mg/g,亚甲基蓝的平均吸附效率为 85.5%。说明经过改性的不溶性腐植酸对 Cu^{2+} 和亚甲基蓝的吸附性能大大提高。

3.3 腐植酸和不溶性腐植酸的吸附能力表征

3.3.1 碘吸附值的测定

表 3 腐植酸与不溶性腐植酸碘吸附值的对比

Tab. 3 Comparison of iodine adsorption value of humic acid and insoluble humic acid

样品	E_1	E_2	E_3	平均值
腐植酸	156.4	161.5	157.3	158.4
不溶性腐植酸	262.9	259.6	266.1	262.9

为减小实验的误差,保证实验的准确性,腐植酸与最佳条件下制备的不溶性腐植酸各取三组进行碘吸附平行实验,并测出各自的 E 值(mg/g),结果如表 3 所示。通过计算可知,三组试验中腐植酸的 E 值的平均值为 158.4 mg/g;不溶性腐植酸的 E 值的平均值为 262.9 mg/g。这说明改性后的不溶性腐植酸对碘吸附能力明显提高。

3.3.2 扫描电镜分析

表 4 腐植酸和不溶性腐植酸的物性比较

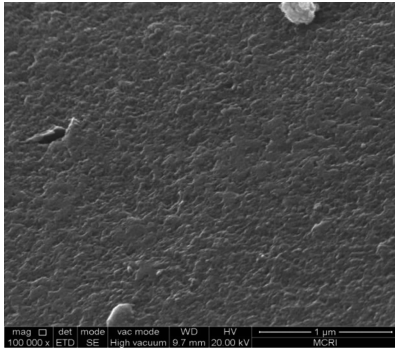
Tab. 4 Characteristic comparison between humic acid and insoluble humic acid

样品	比表面积 (m^2/g)	累计吸附孔隙 (cm^2/g)	平均吸附孔径 (nm)
腐植酸	1.9083	5.921×10^{-3}	10.1505
不溶性腐植酸	3.6718	2.2717×10^{-2}	37.2127

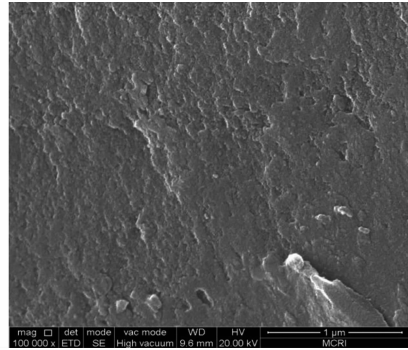
腐植酸和不溶性腐植酸的 SEM 图如图 3 所示。由图 3 可以看出 HA 表面比较光滑,在有限的空间内吸附点位数量不多,经过改性后的 IHA,明显可以看到其表面变得非常粗糙,凹凸不平,表面负载了许多球状小颗粒,并且分散的比较均匀,有利于其吸附能力的提高。由比表面积测试仪得到

HA与IHA的物性见表4。由表4可知,HA的比表面积较小;而IHA在比表面积增加的同时,孔径

增大,孔容增大,这可能是由于HA改性后表面官能团发生变化,这增强了IHA的吸附效率。



(a)HA(×100000倍)



(b)IHA(×100000倍)

图3 腐植酸与不溶性腐植酸的扫描电镜图

Fig. 3 The SEM of humic acid and insoluble humic acid

3.3.3 红外光谱分析

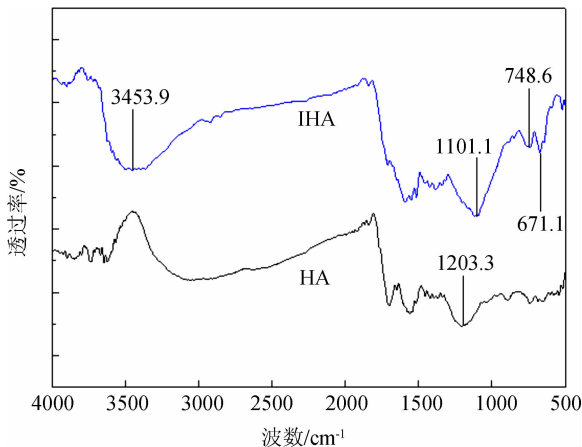


图4 腐植酸和不溶性腐植酸的红外光谱图

Fig. 4 The FTIR of humic acid and insoluble humic acid

由图4可以看出,有机卤化物的伸缩振动在 $700\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 的范围内,不溶性腐植酸在 $700\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 出现了明显的吸收峰,这是由于有机卤化物增多所产生的,说明其疏水基团增多,有利于提高腐植酸的不溶性。羟基的伸缩振动在 $3650\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 的范围内^[13,19],改性处理后的不溶性腐植酸出现了一次,即改性处理增加了羟基的含量。

由此可知,腐植酸经改性处理后,大幅度提高腐植酸中的羟基和有机卤化物的含量,加大了不溶性腐植酸对金属离子和有机污染物的络合作用,进而促进其对金属离子和有机污染物的吸附效果。

4 结论

(1)在不溶性腐植酸制备过程中,当保温温度

为 $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、保温时间为2 h时吸附效果最佳。

(2)腐植酸对 Cu^{2+} 的吸附量为 6.27 mg/g ,对亚甲基蓝的吸附效率为 85.5% ;不溶性腐植酸 Cu^{2+} 的最大吸附量为 8.87 mg/g ,对亚甲基蓝吸附效率高达 98.8% 。这说明经过改性后的不溶性腐植酸对 Cu^{2+} 和亚甲基蓝的吸附性能大大提高。

(3)最佳制备条件下不溶性的腐植酸碘吸附值可达 262.9 mg/g ,高于腐植酸的碘吸附值 158.4 mg/g ;BET分析显示高温钙化后的IHA比表面积增加,孔容增大。微孔吸附能力增强。

(4)SEM分析表明不溶性腐植酸的表面更加粗糙,负载的许多球状小颗粒有助于提高其吸附能力;FTIR分析表明不溶性腐植酸结构中羟基和有机卤化物的含量明显增高,有利于对重金属离子和有机污染物的吸附。

参考文献:

- [1] 张传祥,张效铭,程敢.褐煤腐植酸提取技术及应用研究进展[J].洁净煤技术,2018,24:6.
- [2] 孙志国,贾世超,黄浩,等.腐植酸净化烟气多污染物的研究进展[J].腐植酸,2018(6):20.
- [3] 冯静静,许英梅,何德民,等.腐植酸的提取方法及其应用性能研究进展[J].辽宁化工,2018,47:1131.
- [4] 边思梦,孙晓然,尚宏周,等.腐植酸复合吸附新材料研究进展[J].腐植酸,2018(4):15.
- [5] 王海滨,薛蕾,丁建海,等.腐植酸在植保领域中的应用[J].青海农林科技,2017(4):74.
- [6] 张娅.腐植酸的改性及其在水处理中的应用研究[D].西安:西安石油大学,2015.
- [7] 马崇迪,刘茜,李越,等.疏水性腐植酸酯醚的制

- 备及其对草枯醚农药水污染的修复机制 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 822.
- [8] 陆中桂, 黄占斌, 李昂, 等. 腐植酸对重金属铅镉的吸附特征 [J]. 环境科学学报, 2018, 38: 3721.
- [9] 魏云霞, 马明广, 李生英, 等. 壳聚糖交联不溶性腐殖酸吸附剂的制备及其吸附性能 [J]. 离子交换与吸附, 2016, 32: 43.
- [10] 魏云霞, 马明广, 李生英, 等. 壳聚糖交联不溶性腐植酸吸附剂的制备及其吸附性能 [J]. 离子交换与吸附, 2016, 32: 43.
- [11] Boguta P, D'Orazio V, Sokołowska Z, *et al.* Effects of selected chemical and physicochemical properties of humic acids from peat soils on their interaction mechanisms with copper ions at various pHs [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, 168: 119.
- [12] 童毅, 陈坤, 杨睿彬. 腐植酸在环境生态领域中的应用进展 [J]. 腐植酸, 2014(1): 9.
- [13] 蒋海燕, 周书葵, 曾光明, 等. 不溶性腐植酸对 U(VI) 的吸附动力学和吸附热力学 [J]. 安全与环境学报, 2015, 15: 193.
- [14] 张发有. 腐植酸吸附 Cr(VI) 的对比实验研究 [J]. 工业安全与环保, 2011, 37: 45.
- [15] 马畅柠, 郭雅妮, 惠璠, 等. 陕西黄陵风化煤中腐植酸的提取工艺 [J]. 西安工程大学学报, 2016, 30: 583.
- [16] 郭雅妮, 马畅柠, 惠璠, 等. 风化煤中腐殖酸的提取及其性能表征 [J]. 环境工程学报, 2017, 11: 181.
- [17] 黄毓颖, 李坤权, 姚文, 等. 碳酸氢钾活化制备水稻秸秆炭孔结构的影响因素及吸附性能 [J]. 环境化学, 2018, 37: 569.
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GBT 12496. 8-2015 木质活性炭试验方法——碘吸附值的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [19] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析 [M]. 二版. 北京: 化学工业出版社, 2010.

引用本文格式:

- 中文: 郭雅妮, 苏海雯, 徐斗均, 等. 不溶性腐植酸的制备及其吸附能力 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2019, 56: 301.
- 英文: Guo Y N, Su H W, Xu D J, *et al.* The preparation of insoluble humic acid and its adsorption capacity [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2019, 56: 301.