

Preparation of Composite Adsorbents from Bentonite/Sulfurized Waste Oil

Yixuan Hu

The Twentieth Middle School of Shenyang City, Shenyang Liaoning
Email: 1710057@stu.neu.edu.cn

Received: Oct. 4th, 2018; accepted: Oct. 23rd, 2018; published: Oct. 30th, 2018

Abstract

In this paper, bulk solidification of sulfur and waste oil was carried out by reverse vulcanization method, and bentonite was combined to obtain bentonite/sulfurized coal oil composite adsorbent (BSO). The morphology and composition of the material were characterized by SEM and FT-IR. The adsorption properties of the material were studied by changing the dosage of adsorbent, the pH of the mercury ion solution, the initial mercury ion concentration and the adsorption time. The experimental results showed that the adsorption effect is good, and the maximum adsorption capacity of Hg(II) reached to 88.34 mg/g when the amount of adsorbent, mercury ion concentration, pH and adsorption time are 0.02 g, 50 mg/L, 4 and 120 min, respectively. In addition, BSO has good reproducibility. It was found that the adsorption capacity of BSO used five times was not significantly reduced, reaching 90% of the initial saturated adsorption capacity.

Keywords

Sulfur, Waste Oil, Bentonite, Adsorption, Hg(II)

膨润土/改性地沟油新型复合吸附剂的制备

胡艺轩

辽宁省沈阳市第二十中学, 辽宁 沈阳
Email: 1710057@stu.neu.edu.cn

收稿日期: 2018年10月4日; 录用日期: 2018年10月23日; 发布日期: 2018年10月30日

摘要

本文通过反硫化法, 硫磺和地沟油发生本体聚合, 结合膨润土, 获得膨润土/硫化地沟油复合吸附剂 (BSO), 并利用SEM和FT-IR对材料形貌和成分进行表征。通过改变吸附剂的用量、Hg(II)溶液的pH, 初

始Hg(II)浓度和吸附时间,对材料的吸附性能进行了研究。实验结果表明:当吸附剂用量、汞离子浓度、pH、吸附时间分别为0.02 g、50 mg/L、4和120 min时,吸附效果最好,Hg(II)的最大吸附容量达到88.34 mg/g。此外,BSO具有良好的再生性能,研究发现,使用五次的BSO的吸附量并没有显著降低,仍然保持初始饱和和吸附容量的90%。

关键词

硫磺,地沟油,膨润土,吸附,Hg(II)

Copyright © 2018 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由于现代工业的发展,导致的大量含有重金属的污染物进入水环境中,不但造成重大的经济损失,而且对生态系统和人类产生重大影响[1]。在重金属污染中,汞离子的水体污染比较突出,当今,水是一种重要而稀有的资源,所以如何解决受汞离子污染的地表水与地下水是我们的当务之急[2]。

地沟油是餐饮废渣废水中排出的废弃油脂保留下来,经多次反复加热将其回收提炼,我国每年产生至少300~500万吨,由于回收提炼地沟油时的卫生环境差,加工的工艺简单,导致重金属、黄曲霉素、硝酸盐、细菌总数、丙烯醛等指标严重超标[3]。不法商贩将地沟油勾兑成食用油出售或用于制作油炸食品和酱料,一旦人体摄入会使细胞功能衰竭,诱发多种疾病,甚至致癌,对社会和食品安全造成危害,社会舆论反响极大[4]。因此实现地沟油的处理和利用,达到减少环境污染,是目前科研工作亟待解决的科研课题。

硫磺是硫化氢净化过程中形成的石油炼制工业的主要副产品之一。硫磺在化学品生产和橡胶硫化中的现有使用量少于其年产量的重量5%~10%。因此,近来,未使用的硫作为危险的不可压缩废物实体的堆积的担忧日益增加[5]。与常规硫化相反,反向硫化使用大量的硫,并与少量不饱和有机单体(如油胺,1,4-二苯基丁二炔,二异丙烯基苯或柠檬烯)反应[6][7],因此,硫可以用作合成功能材料的替代原料。最近的报道表明,硫共聚物对汞具有很高的亲和力,所以作为去除汞的材料具有很好的性能[8]。

膨润土是一种层状粘土矿物,主要成分是蒙脱石,由于具有较大的比表面积和较强的吸附重金属能力,被用作吸附剂用来处理各种污染,并在土壤的改良、污染废水等方面取得不错的效果[9][10][11]。

地沟油的主要化学成分是高级脂肪酸甘油酯,其中含有大量的不饱和脂肪酸[12],本文通过反硫化法,在185℃下单质硫开环,生成线性多硫烷二自由基链[13],然后双自由基与地沟油中不饱和脂肪酸发生聚合,掺杂膨润土,获得膨润土/硫化地沟油复合物,研究了吸附剂对汞离子的吸附,并取得较好的效果。同时,该吸附剂具有很好的再生能力,而且制备所需原料来源丰富,制备工艺简单,成本低廉,使用方便,适合处理工业废水的汞离子的吸附。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

2.1.1. 实验药品及仪器

实验药品与仪器见表1与表2。

Table 1. Experimental chemicals and reagents**表 1.** 实验试剂及所需药品

名称	规格	生产厂家
地沟油	初步净化	沈阳某公司提供
膨润土	化学纯	潍坊市坊子区兴隆膨润土厂
升华硫	分析纯	天津大茂化学试剂厂
硝酸汞	分析纯	贵州同仁泰乐尔化工厂
氢氧化钠	分析纯	天津大茂化学试剂厂
浓硝酸	65%	国药集团化学试剂有限公司
双硫脲	分析纯	天津大茂化学试剂厂
盐酸	37%	天津博迪化工有限公司
硫脲	分析纯	天津大茂化学试剂厂

Table 2. Laboratory instrument**表 2.** 实验仪器

仪器名称	型号	生产厂家
双光束紫外可见分光光度计	TU-1901	北京普析通用仪器有限责任公司
傅里叶变换红外光谱仪	Spectrum One	美国 PE 公司
扫描电镜	JEOL-6500F	日本电子公司
台式低速大容量离心机	TD5A-WS	金坛市盛威实验仪器厂
移液枪	10-5000 μ L	大龙兴创实验仪器(北京)有限公司
电子分析天平	CP214	奥豪斯仪器(上海)有限公司
恒温加热磁力搅拌器	CL-2	郑州长城科工贸有限公司

2.2. 吸附剂的制备

取 6 g 硫磺, 加入到 100 mL 圆底烧瓶, 油浴加热到 185 $^{\circ}$ C, 形成橙色溶液, 然后, 向圆底烧瓶滴加 4 g 地沟油, 机械搅拌 5 min, 接着加入 2 g 膨润土, 再继续加热搅拌 2 h, 冷却 1 h, 产物从烧瓶中取出, 研磨粉碎, 密封保存产品。

2.3. 吸附剂对 Hg(II)吸附性能研究

通过使用膨润土/硫化地沟油聚合物(BSO)作为吸附剂进行分批吸附实验, 进行了一系列初步实验, 研究了最佳吸附剂用量, Hg(II)溶液的 pH 值, 初始 Hg(II)浓度和吸附时间对吸附效果的影响。

配制 30~80 mg/L 的 Hg(NO₃)₂ 标准储备溶液, 取 50 ml 倒入体积为 100 mL 的烧杯中, 加入一定量的吸附剂, 分别用 0.8 mol/L 硝酸溶液和 0.8 mol/L 的 NaOH 溶液将溶液的 pH 调节至 1 至 6, 在 25 $^{\circ}$ C 下磁力搅拌, 吸附时间为 5~120 min。通过使用双硫脲分光光度法测定吸附后溶液中汞离子的浓度。吸光度最大为 493 nm, 根据下式计算 BSO 对 Hg(II)的吸附量和吸附率。

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中 C_0 (mg/L) 和 C_e (mg/L) 分别是 Hg(II) 的初始和平衡浓度, V (L) 是 Hg(II) 溶液的体积, R (%) 是去除率, 而 m (g) 是所用 BSO 的重量。在本研究中进行的所有批次实验重复三次, 以确保实验数据的准确性和可重复性。

2.4. 吸附剂再生性能研究

由于重金属的吸附通常是一种可逆过程, 吸附剂可以在回收重复使用。通过重复吸附-解吸循环试验五次评估 BSO 的再生性。脱吸附实验如下所示: 首先, 取 1.9 g 硫脲与 2.083 mL 浓盐酸至 50 mL 烧杯, 溶解后转移至 250 mL 容量瓶内, 用去离子水稀释至刻度线并混匀, 作为洗脱液备用。将吸附后的 BSO 加入到 50 mL 洗脱液中, 然后将混合物在 500 rpm 下用磁力搅拌机搅拌 3 h。通过双硫脲分光光度法测定解吸后的 Hg(II) 浓度, 将再生的 BSO 重新引入 50 mg/L 硝酸汞溶液中, 重复吸附和解吸 5 次, 研究复合吸附剂的再生性。

3. 结果与讨论

3.1. 吸附剂的表征

3.1.1. 红外分析

通过地沟油(a)的 FT-IR 谱图(图 1), 在 2932 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处为高级脂肪酸甘油脂的 $-\text{CH}_2-$, 由于不饱和脂肪酸通常以二分子缔合体的形式存在, 其吸收峰出现在 1728 cm^{-1} [14], 通过 BSO(b) 的 FT-IR 谱图分析, 在 1041 cm^{-1} 附近的吸收带为 Si-O-Si 键的不对称伸缩振动, 795 cm^{-1} 处为 MgAl-OH 振动吸收峰, 符合膨润土的红外特征峰[15]。另外, 在 658 cm^{-1} 的特征峰属于 C-S, 证明已经形成了含硫共聚合物, 综合分析表明, BSO 材料的红外光谱与设计一致。

3.1.2. 扫描电镜分析

通过图 2 材料的 SEM 分析, 白色的膨润土均匀分布在硫化地沟油聚合物里面, 而且聚硫化物显示光滑的表面。

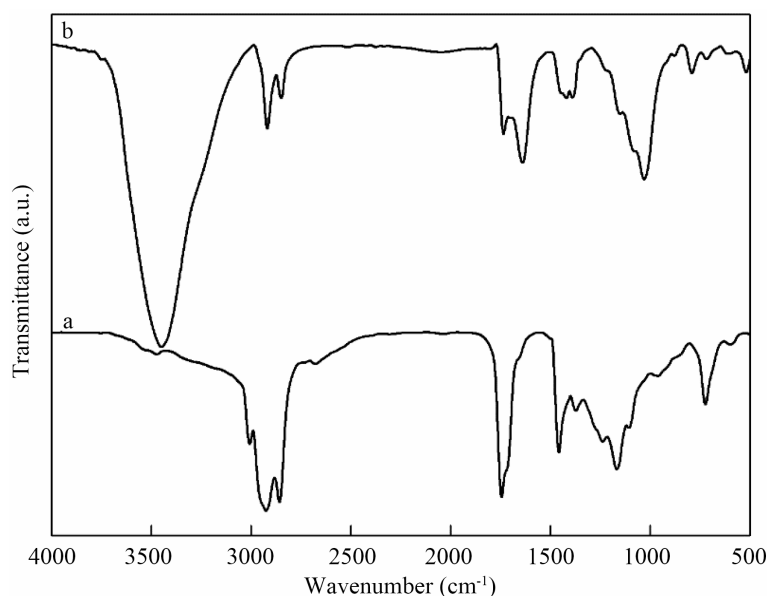


Figure 1. FT-IR spectrums of sulfurized waste oil (a) and BSO (b)

图 1. 地沟油(a)和 BSO(b)的红外谱图

3.1.3. 材料的 X-射线光电子能谱分析

图 3 为制备的 BSO 的 XPS 谱图, S2p、C1s 和 O1s 吸收峰位置分别为 164.1、285.0 和 532.6 eV, 该谱图结果与文献报道的硫聚合物基本吻合[16]。

3.2. 最佳吸附条件的探究分析

3.2.1. 吸附剂的用量对吸附效果的影响

当温度为 25℃, 分别取 0.01 g、0.02 g、0.03 g、0.04 g、0.05 g 吸附剂加入到 5 个浓度为 50 mg/L 的 50 mL 标准汞标准溶液, 设置转速为 600 rpm 下磁力搅拌吸附 210 min, 通过使用双硫脲分光光度法测定吸附后溶液中汞离子的浓度。计算不同吸附剂的用量对 Hg(II)的吸附量。

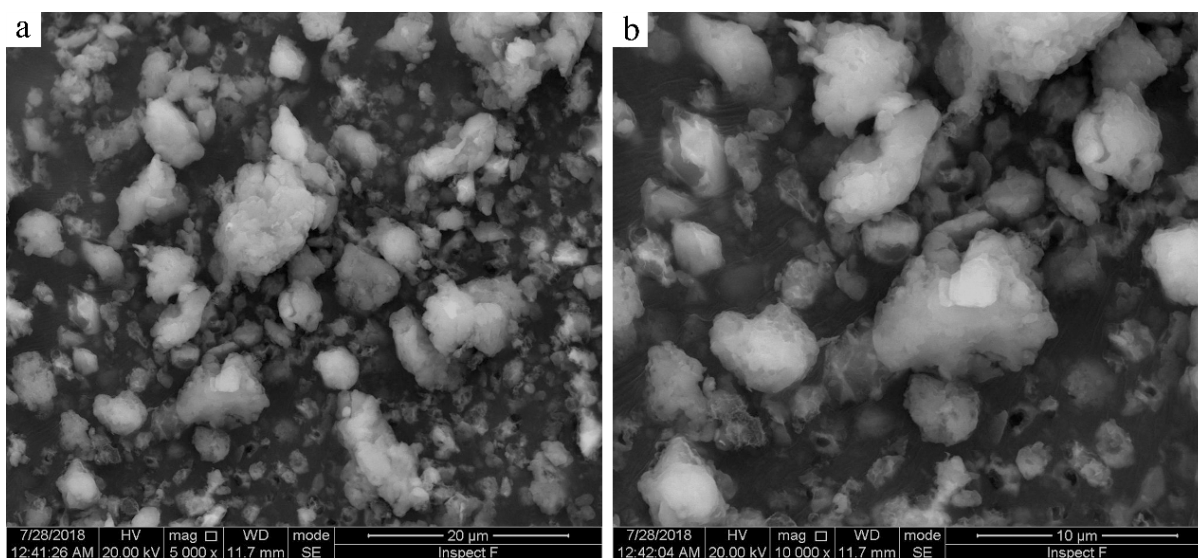


Figure 2. SEM surface topography images of BSO
图 2. BSO 的 SEM 表面形貌照片

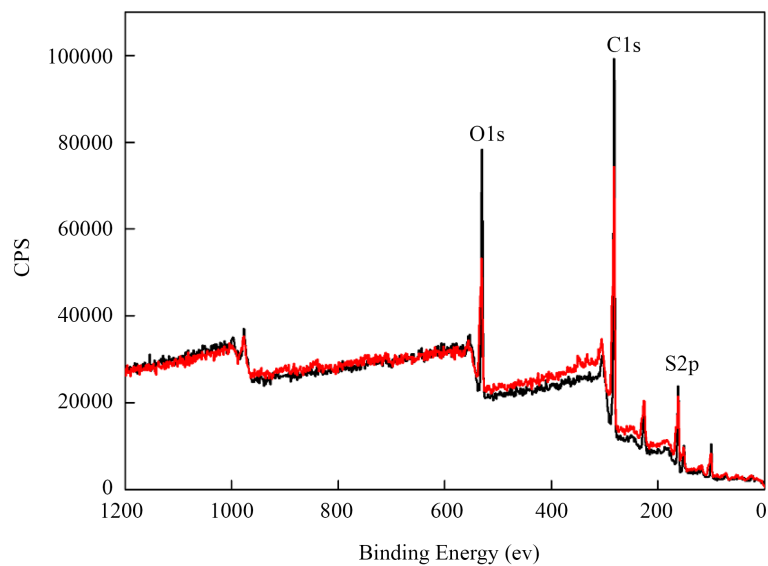


Figure 3. XPS spectrum of BSO
图 3. BSO 的 XPS 谱图

如图 4 所示, 当 Hg(II) 浓度一定时, 随着吸附剂的量增加, 吸附量不断增加, 原因是用量的增加, 材料提供了更多的吸附位点和活性基团, 但是吸附剂量大于 0.02 g 时, 随着投加量的进一步增大, 可供吸附的离子数目不变, 吸附量逐渐下降, 因此本实验以下的 0.02 g 为最佳吸附剂的量。

3.2.2. 初始 Hg(II) 离子浓度对吸附效果的影响

当温度为 25°C, 称取 0.02 g 吸附剂分别加入到 6 个浓度分别为 30、40、50、60、70、80 mg/L 的 50 mL 标准汞标准溶液, 设置转速为 600 rpm 下磁力搅拌吸附 210 min, 通过使用双硫脲分光光度法测定吸附后溶液中汞离子的浓度。计算不同浓度对 Hg(II) 的吸附量和去除率。

如图 5 所示, 当 Hg(II) 离子浓度逐渐增加时, 吸附量随着增加, 但是整个过程去除率随着浓度增加而降低。吸附量增加是因为 Hg(II) 离子浓度增加, 导致吸附活性位点碰撞的机会增加, 但是当 Hg(II) 离子 50 mg/L 时, 吸附剂对 Hg(II) 离子的吸附能力趋于饱和; 去除率下降是因为当 Hg(II) 离子浓度很低时, 吸附剂是过量的, 去除率非常高。随着 Hg(II) 离子浓度增加, 去除率逐渐减少, 大量的不饱和离子在一定吸附时间内使吸附剂很快就达到饱和状态, 所以吸附速度减慢。由图可知, 50 mg/L 是最佳初始 Hg(II) 离子浓度。

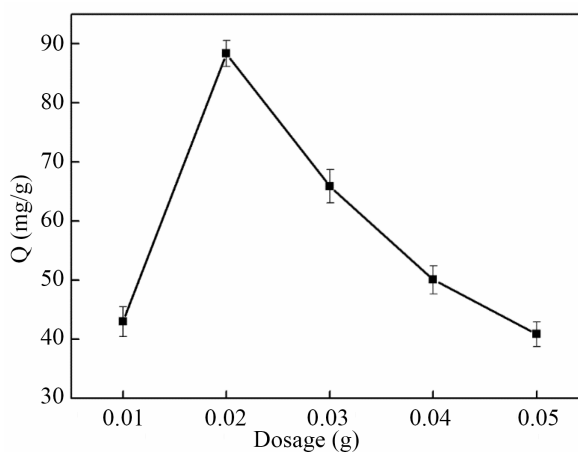


Figure 4. Effect of BSO dosage on the sorption of Hg (II)

图 4. BSO 的用量对吸附效果的影响

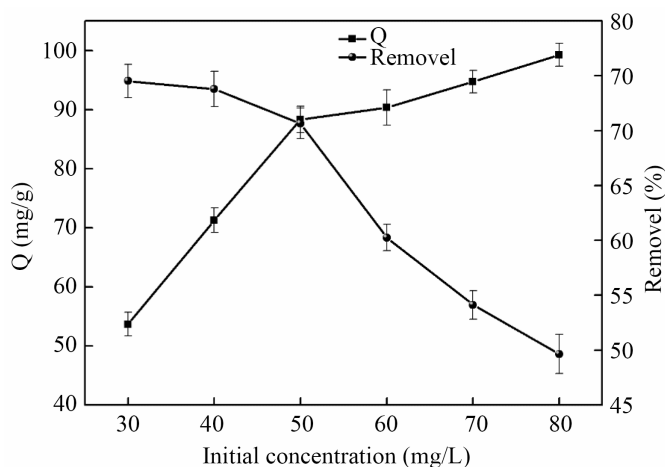


Figure 5. Effect of initial concentration of the Hg (II) solution on the sorption

图 5. 溶液中 Hg (II) 初始浓度对吸附效果的影响

3.2.3. 汞离子溶液的 pH 对吸附效果的影响

当温度为 20℃ 时, 通过加入 0.8 mol/L 的 NaOH 溶液配置浓度为 100 mg/L 的 pH 分别为 1、2、3、4、5、6 的标准汞离子溶液 50 mL, 分别加入 0.02 g 吸附剂, 设置转速为 600 rpm 下磁力搅拌吸附 210 min。通过使用双硫脲分光光度法测定吸附后溶液中汞离子的浓度, 计算不同吸附剂的用量对 Hg(II) 的吸附量。

如图 6 所示, 当 Hg(II) 浓度一定时, 随着 pH 值增加, 吸附量不断增加, 原因是 pH 的变化改变了材料的表面的 ζ 电位, ζ 电位为负值时, 对 Hg(II) 有较强的吸附能力, 当溶液的 pH 升高时, 溶液 H^+ 浓度较低, 材料表面的 ζ 负电位值就越高, 吸附 Hg(II) 能力就越大。当 pH 值大于 4 时, 去除率和吸附量缓慢降低, 当 pH 值大于 6 时, 溶液中的 OH⁻ 开始与 Hg(II) 结合生成沉淀絮状物附着吸附剂表面, 阻碍 Hg(II) 进一步吸附。综上所述, 在 pH 为 4 时, 吸附量达到最佳。

3.2.4. 吸附时间对吸附效果的影响

取浓度为 50 mg/L 的汞标准溶液 50 mL, 加入到小烧杯中, 加入 0.02 g 吸附剂, 速率为 600 rpm 磁力搅拌下分别吸附 15、30、60、90、120、150、180、210 min, 然后, 通过使用双硫脲分光光度法测定吸附后溶液中汞离子的浓度, 计算不同时间对 Hg(II) 的吸附量。由图 7 可知, 在 0~60 min 阶段, Hg(II) 的吸附量迅速增加, 60 min 之后, 材料的吸附位点逐渐趋于饱和, 导致吸附量缓慢增加, 在 120 min 以后吸附量几乎保持不变, 平衡达到 88.34 mg/g。

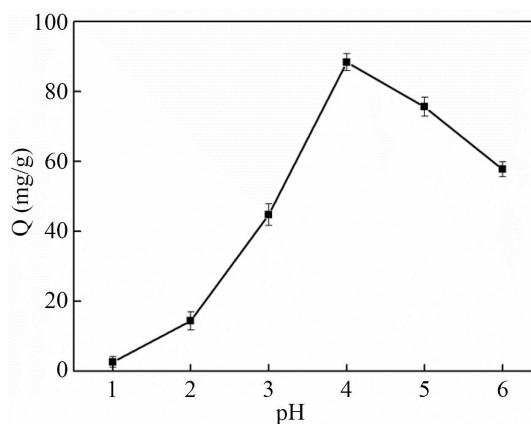


Figure 6. Effect of pH on the sorption of Hg(II)

图 6. 溶液的 pH 对 Hg(II) 吸附效果的影响

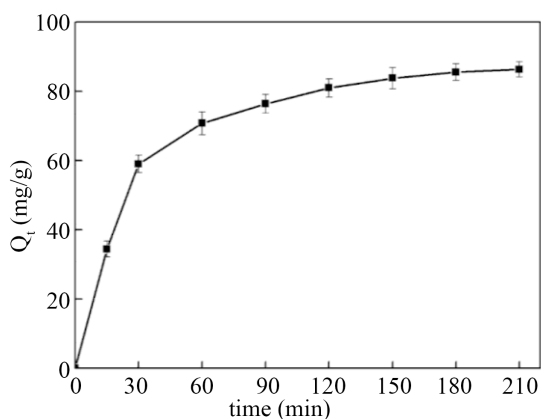


Figure 7. Effect of contact time on the sorption of Hg(II)

图 7. 吸附时间对 Hg(II) 吸附的影响

3.3. 吸附剂再生性能研究

脱吸附实验研究了吸附剂的再生性能,随着循环使用次数的增加,Hg(II)的吸附能力缓慢下降,经过吸附-脱吸附5次循环后,吸附量约为初始饱和吸附量的90%,仍然保持着较好的吸附性能。

4. 结论

本实验是以廉价的硫磺为原料,加入地沟油,在合适温度下单质硫开环,生成线性多硫烷二自由基链,然后双自由基与地沟油的不饱和脂肪烃发生聚合,接着添加膨润土,冷却,研磨粉碎,并且将该吸附剂对已知浓度的Hg(II)溶液进行吸附,采用双硫脲分光光度法对溶液中Hg(II)的含量进行了测定。通过条件优化,获得的最佳吸附条件为:pH值为4,温度设定在25℃,吸附剂用量为0.02g,吸附时间为120min时,Hg(II)溶液初始浓度为50mg/L时吸附效果最好;此外,BSO具有很强的再生能力,5个循环后,材料的吸附量仍然保持初始饱和吸附量的90%。

参考文献

- [1] 张玲. 水体重金属污染的现状 & 生态效应[J]. 江西化工, 2017(3): 138-139.
- [2] 吕博, 赵玲双, 刘赞妮, 等. 汞污染的来源及修复技术[J]. 现代农业科技, 2017(1): 188-188.
- [3] 陈丽花, 郝德兰, 朱楚楚, 等. 地沟油的分析鉴别方法研究[J]. 食品工业, 2017(8): 169-173.
- [4] 邬智高, 谭波, 周立邦, 等. 地沟油的应用研究进展[J]. 轻工科技, 2010(7): 27-28.
- [5] Worthington, M.J.H., Kucera, R.L. and Chalker, J.M. (2017) Green Chemistry and Polymers Made from Sulfur. *Green Chemistry*, **19**, 2748-2761. <https://doi.org/10.1039/C7GC00014F>
- [6] Crockett, M.P., Evans, A.M., Worthington, M.J.H., *et al.* (2016) Sulfur-Limonene Polysulfide: A Material Synthesized Entirely from Industrial By-Products and Its Use in Removing Toxic Metals from Water and Soil. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 1714-1718. <https://doi.org/10.1002/anie.201508708>
- [7] Chung, W.J., Griebel, J.J., Kim, E.T., *et al.* (2013) The Use of Elemental Sulfur as an Alternative Feedstock for Polymeric Materials. *Nature Chemistry*, **5**, 518-524. <https://doi.org/10.1038/nchem.1624>
- [8] Hasell, T., Parker, D.J., Jones, H.A., *et al.* (2016) Porous Inverse Vulcanised Polymers for Mercury Capture. *Chemical Communications*, **52**, 5383-5386. <https://doi.org/10.1039/C6CC00938G>
- [9] 饶韦勋, 聂锦旭. 有机改性膨润土吸附水中有机污染物的性能研究[J]. 环境, 2007(7): 100-102.
- [10] 徐奕, 赵丹, 徐应明, 等. 膨润土对轻度镉污染土壤钝化修复效应研究[J]. 农业资源与环境学报, 2017, 34(1): 38-46.
- [11] 刘旦, 平成君, 肖磊, 等. 有机改性膨润土用于含铬废水处理和铬污染土壤修复的探究[J]. 无机盐工业, 2016, 48(5): 35-39.
- [12] 陈蓉, 蒋杰, 黄冉, 等. 地沟油的回收与重利用综述[J]. 科技创新与应用, 2017(9): 1-3.
- [13] Thielke, M.W., Bultema, L.A., Brauer, D.D., *et al.* (2016) Rapid Mercury(II) Removal by Electrospun Sulfur Copolymers. *Polymers*, **8**, 266-275. <https://doi.org/10.3390/polym8070266>
- [14] 许洪勇, 成莲, 王东峰, 等. 傅立叶变换红外光谱法鉴别地沟油的研究[J]. 现代食品科技, 2012, 28(6): 707-708.
- [15] 杨秀敏, 钟子楠, 潘宇, 等. 重金属离子在钠基膨润土中的吸附特征与机理[J]. 环境工程学报, 2013, 7(7): 2775-2780.
- [16] Worthington, M., Kucera, R., Albuquerque, I., *et al.* (2017) Laying Waste to Mercury: Inexpensive Sorbents Made from Sulfur and Recycled Cooking Oils. *Chemistry*, **23**, 16219-16230. <https://doi.org/10.1002/chem.201702871>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2331-012X，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：amc@hanspub.org