

BiOBr/CA-SF 复合膜吸附去除选矿废水中 乙基黄药的研究

邹敏^{1,2}, 周虎^{2*}

(1. 湖南科技大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 湘潭 411201; 2. 湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201)

摘要: 采用一步湿相转化-原位共沉淀法制备一种新型易回收的 BiOBr/CA-SF (BCS) 纳米复合膜, 通过 XRD, XPS, SEM 等表征技术分析复合膜的组成及形貌特征, 并研究 BCS 复合膜对选矿废水中乙基黄药的吸附效果. 结果表明: BiOBr 纳米片成功负载到 CA-SF 复合多孔膜表面及内部; BCS 复合膜表现出良好的吸附性能, 当吸附时间为 9 h, 吸附剂用量为 0.8 g/L, 温度为 30 °C 时, BCS 复合膜对乙基黄药的去除率达到 92.2%, 且乙基黄药在复合膜上的吸附过程符合拟二级动力学模型.

关键词: BiOBr; 纳米复合膜; 乙基黄药; 吸附

中图分类号: X751

文献标志码: A

文章编号: 1672-9102(2023)04-0072-07

On the Adsorption of Ethyl Xanthate in Beneficiation Wastewater by BiOBr/CA-SF Composite Membrane

ZOU Min^{1, 2}, ZHOU Hu²

(1. School of Resources, Environment and Safety Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: A novel recoverable BiOBr/CA-SF (BCS) nanocomposite membrane is prepared via wet phase inversion process combined with in-situ coprecipitation method. The composition and structure of BCS nanocomposite membrane are characterized by several methods including XRD, FTIR, XPS and SEM, and the adsorption performance adsorption mechanism of BCS composite membrane to ethyl xanthate in beneficiation wastewater is also studied. Results show that BiOBr nanosheets are successfully loaded onto the surface and interior of CA-SF membrane; the obtained BCS porous membrane exhibits a good adsorption property, and the removal rate of optimal BCS composite membrane to ethyl xanthate is 92.2% when the adsorption time is 9 h, the BCS membrane dosage is 0.8 g/L, and the temperature is 30 °C. The adsorption of ethyl xanthate by BCS nanocomposite membrane is consistent with the pseudo-second-order kinetic model.

Keywords: BiOBr; nanocomposite membrane; ethyl xanthate; adsorption

黄药作为一种重要的巯基捕收剂, 具有效果好、价格低等优点, 是目前国内外有色金属及硫化矿浮选工艺中使用最广泛的捕收剂^[1]. 随着矿产工业的不断发展, 黄药的年消耗量已达到数百万吨^[2]. 黄药具有极强的生物毒性^[3], 尾矿废水中残留的极少量的黄药对矿区环境及人体健康构成巨大威胁. 因此, 对黄药废水进行适当的处理, 是推进绿色矿山建设的关键.

吸附法因其操作简单、成本低且能有效去除低浓度黄药的特点, 一直是黄药废水无害化处理的研究热

点^[4-7].程伟等^[8]以活性炭为吸附剂,评估溶液 pH、活性炭用量等参数对吸附效率的影响;韩朗等^[9]制备铅柱撑蒙脱石,样品在最佳条件下对黄药的饱和吸附量为 5.75 mg/g;R Rezaei 等研究酸活化膨润土(H-Be)和铝柱膨润土(Al-Be)作为吸附剂对选矿废水中残余黄药的去除能力^[10];李寿媛等^[11]利用氧化石墨烯作为吸附材料实现对 3 种黄药的有效吸附.目前关于废水中黄药吸附的研究主要集中在传统的活性炭材料和蒙脱石、膨润土等黏土矿物材料,此类粉末型吸附剂在溶液中存在易聚集且使用后难以分离回收、容易造成二次污染等问题^[12-14],因此迫切需要开发具有高吸附性能且易于回收的新型吸附剂.

本研究利用醋酸纤维素和天然丝素蛋白作为载体来负载 BiOBr 纳米片,通过简便的一步湿相转化-原位共沉淀法获得易于回收的 BCS 复合多孔膜.对复合膜材料的晶相、形貌、官能团等进行全面的表征分析,并考察复合膜对水溶液中乙基黄药的吸附性能.

1 试验

1.1 主要试验材料

醋酸纤维素(CA)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、五水合硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、溴化钾(KBr)、乙基黄药($\text{C}_3\text{H}_5\text{OS}_2\text{K}$)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)均为分析纯;天然丝素蛋白粉(SF,粒径约为 2 μm),购自合肥博美生物科技有限责任公司.

1.2 BCS 复合膜的制备

BCS 复合膜材料在常温常压下采用简单的湿法相转换-原位共沉淀法制备,制备过程如图 1 所示.首先将 2.5 g CA 加入 20 g DMF 溶液中,磁力搅拌 4 h,使 CA 完全溶解;在上述溶液中加入 4.5 g 的 SF 和一定量的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 继续搅拌 4 h;停止搅拌,将铸膜液静置消泡 10 min;然后取适量铸膜液于玻璃板一侧,用玻璃棒推至均匀并快速浸入到 150 mL KBr 水溶液中;浸泡 6 h 后,将成型的 BCS 复合膜从玻璃板上取下,并用去离子水清洗数次以除去膜表面残留的溶剂,冷冻干燥 2 h 后密封保存于试样袋中备用.

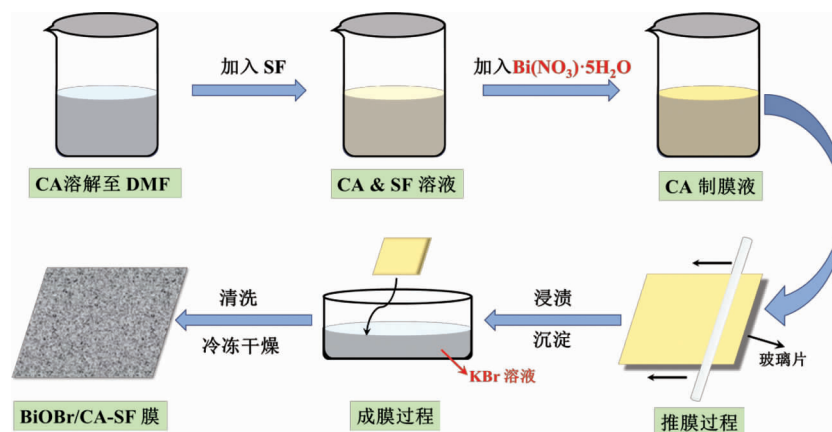


图 1 BCS 复合膜的制备过程

1.3 BCS 复合膜对乙基黄药的吸附

通过单因素法考察复合膜上负载的 BiOBr 的量、复合膜的投加量、吸附反应时间、初始乙基黄药浓度(质量浓度,下同)、初始溶液 pH 值对 BCS 多孔膜吸附溶液中乙基黄药的影响.将乙基黄药溶解于去离子水中,制备成 1 000 mg/L 的原液,避光冷藏备用,试验时稀释至所需浓度后使用.在 250 mL 的锥形瓶中加入 100 mL 乙基黄药溶液,用 1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液调节溶液 pH.然后,在锥形瓶中加入一定量的 BCS 复合膜,放入恒温摇床中以 150 r/min 的速度振荡.反应完成后取 5 mL 样液,利用紫外可见分光光度计在乙基黄药最大吸收波长 301 nm 处测量溶液中残留乙基黄药的浓度.根据试验结果,利用式(1)计算溶液中乙基黄药的去除率($R, \%$),并根据式(2)确定 BCS 复合膜对乙基黄药的吸附量($q_e, \text{mg/g}$).

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \times 100\%; \quad (1)$$

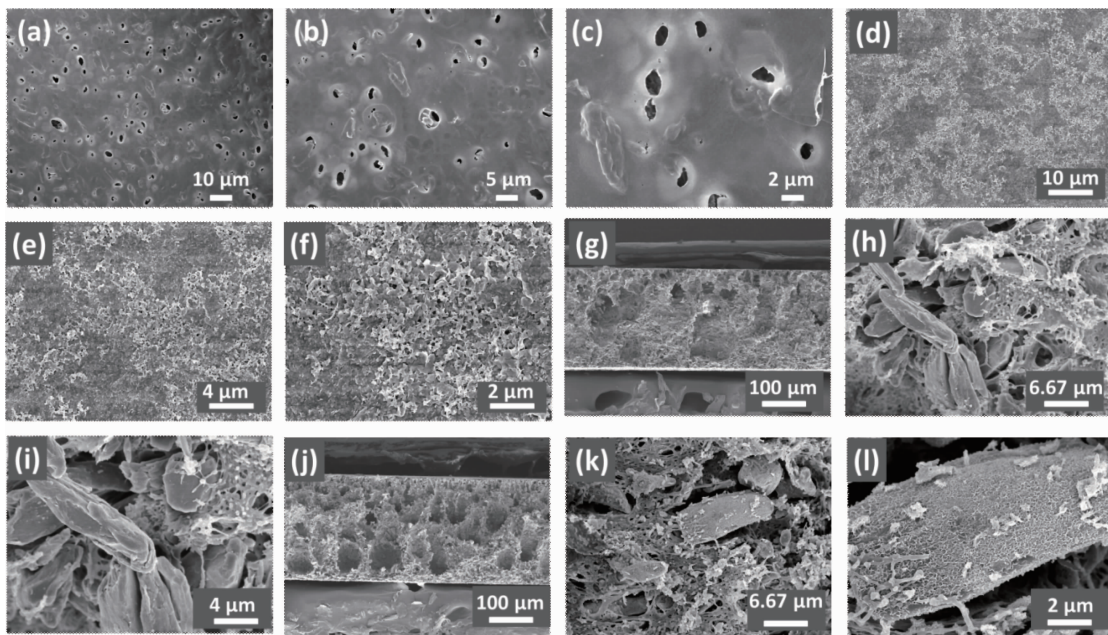
$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

式中: C_0 和 C_t 分别为吸附反应前后溶液中甲基黄药的浓度, mg/L; V 为溶液体积, mL; m 为 BCS 复合膜的质量, g.

2 试验结果

2.1 BCS 复合膜的表征

利用扫描电镜观察复合膜的表面及截面微观形貌(图2). 未负载 BiOBr 的纯 CA-SF(CS) 与 BCS 复合膜的厚度都约为 200 μm , 且 2 种复合膜内部均含有大量不规则的指孔状空腔. 对比发现, 大量的 BiOBr 纳米片不仅出现在 CS 膜表面, 而且也均匀沉积在复合膜内部的 SF 颗粒表面. 此外, BiOBr 纳米片的负载过程并没有破坏 CS 复合膜的整体微观形貌, 说明 CS 复合膜可以作为 BiOBr 纳米片的稳定载体.



注: CS 膜表面电镜图(a~c); BCS 膜表面电镜图(d~f); CS 膜截面电镜图: (g~i); BCS 膜截面电镜图(j~l)

图2 复合膜的电镜图

图3为CS和BCS复合膜的XRD图谱. 由图3a可知: BCS复合膜除了保留原有CS膜中属于CA和SF的特征衍射峰外, 还在 2θ 为 $25.6^\circ, 32.4^\circ, 39.2^\circ, 46.5^\circ, 53.6^\circ, 57.5^\circ, 67.7^\circ, 76.9^\circ$ 处出现了新的强衍射峰, 这些衍射峰与四方晶相 BiOBr(JCPDS 09-0393) 相对应^[15], 说明 BiOBr 成功加载到 CS 复合膜上, 且负载过程没有破坏 CA 和 SF 的原有晶型结构. 此外, BCS 和 CS 复合膜的 FTIR 光谱图(图3b)几乎保持一致, 这也进一步说明 BiOBr 的加载过程确实没有破坏 CS 膜的原有结构.

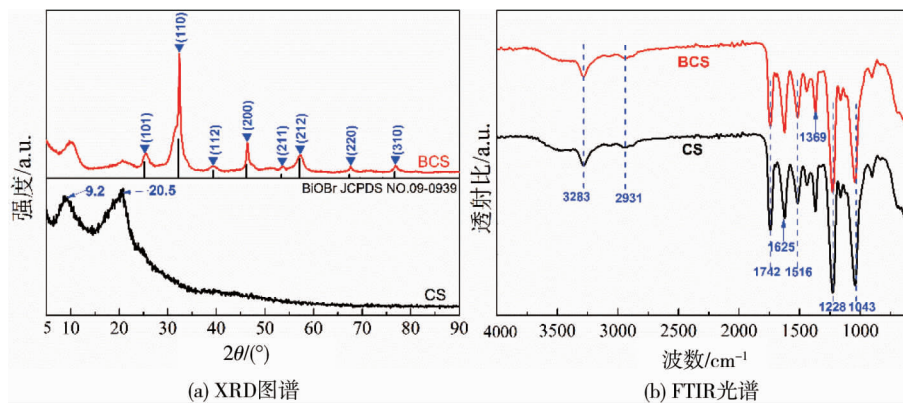


图3 BCS 和 CS 复合膜的 XRD 图谱和 FTIR 图谱

BCS复合膜的XPS图谱见图4.在BCS复合膜的XPS全谱图(图4a)中,可以观察到C,O,Bi,Br元素的特征峰.Bi4f能谱可以拟合成结合能为158.80 eV($\text{Bi}4f_{7/2}$)和164.09 eV($\text{Bi}4f_{5/2}$)的2个特征峰(图4b),而Br3d能谱则可以拟合成结合能为67.84 eV($\text{Br}3d_{5/2}$)和68.92 eV($\text{Br}3d_{3/2}$)的2个特征峰(图4c).说明BCS复合膜中Bi元素和Br元素分别以 Bi^{3+} 和 Br^- 的形式存在^[16],即CS复合膜上负载的物质为BiOBr,此结果与XRD分析结果一致.

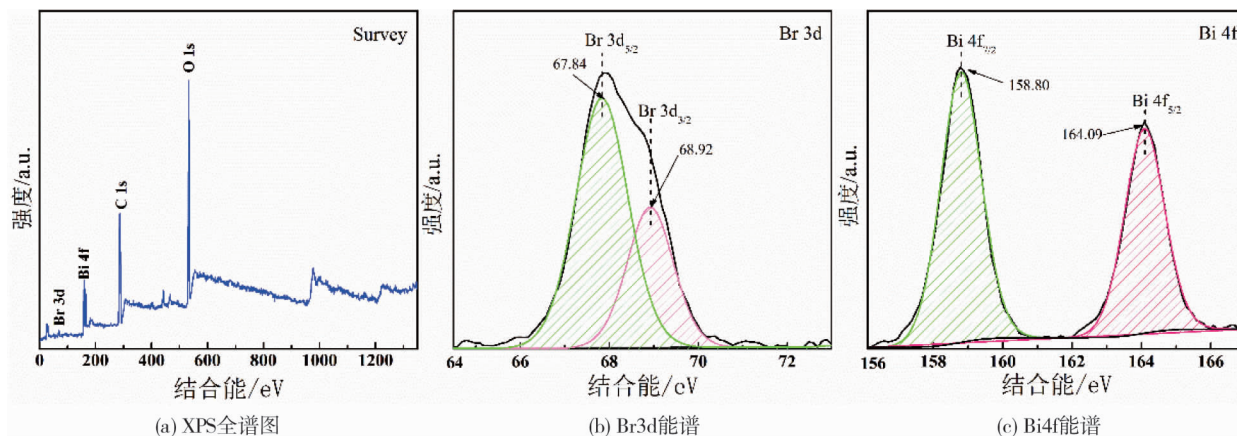


图4 BCS复合膜的XPS图谱

2.2 BCS复合膜对乙基黄药的吸附

2.2.1 BiOBr负载量对吸附效果的影响

取100 mL浓度为100 mg/L的乙基黄药溶液于锥形瓶中,加入0.05 g负载有不同物质的量的BiOBr的BCS复合膜,将锥形瓶放入恒温(30 ℃)摇床中以150 r/min的速度振荡18 h.不同BCS复合膜对乙基黄药的吸附效果如图5a所示.纯的CS膜对应的乙基黄药去除率仅为9.85%,这与相同条件下不添加任何吸附剂对照组乙基黄药的自分解率(9.57%)十分接近,表明纯的CS膜对乙基黄药几乎无吸附性能.随着BiOBr负载量的增加,BCS复合膜对乙基黄药的去除效果显著增加,说明BCS膜体系中对乙基黄药具有吸附效果的成分为BiOBr,CA和SF主要充当载体作用.当BiOBr的负载量为7.21 mmol时,BCS复合膜对乙基黄药的吸附效果最佳,可以达到74.03%,进一步提高膜上BiOBr的负载量,复合膜对乙基黄药的吸附效果反而有所下降,这可能是因为过量的BiOBr会造成团聚现象,导致反应活性位点减少.因此,后续所有试验所采用的BCS复合膜均为BiOBr的负载量为7.21 mmol.

2.2.2 BCS复合膜的用量对吸附效果的影响

设定BCS复合膜的投加量为0.4,0.6,0.8,1.0,1.2,1.4,1.6 g/L,乙基黄药浓度,搅拌速度及反应温度不变,考察复合膜的用量对吸附效果的影响,实验结果如图5b所示.当BCS膜用量小于0.8 g/L时,乙基黄药的去除率随着复合膜的用量增加而显著增加;当复合膜用量超过0.8 g/L时,乙基黄药的去除率增长趋势明显变缓.因此,综合考虑认为0.8 g/L为本体系的最佳吸附剂用量.

2.2.3 吸附反应时间对吸附效果的影响

从图5c可以看出:随着反应时间的增加,乙基黄药的去除率不断增长;前5 h内乙基黄药的去除率随反应时间增长较快,5 h时去除率达到85.2%;当反应时间超过9 h时,进一步增加反应时间,乙基黄药去除率不再有明显变化.这是因为初始反应阶段,复合膜表面有大量的活性位点,且溶液中乙基黄药浓度较高,吸附速率相对较快.随着吸附反应的进行,膜上活性位点逐渐被乙基黄药分子填充,溶液中的乙基黄药浓度也明显减小,剩余乙基黄药分子需要缓慢地向膜内部扩散,最终达到吸附平衡,因此吸附速率会明显变慢.为保证较高的乙基黄药去除率和高效的反应速率,吸附反应时间选定为9 h.

2.2.4 乙基黄药浓度对吸附效果的影响

设置乙基黄药溶液初始浓度为50,100,150,200,250,300,350,400 mg/L,吸附反应时间为9 h,其他反

应条件不变.试验结果如图 5d.由图 5d 可知:随着乙基黄药初始浓度的增大,BCS 复合膜对乙基黄药的吸附量快速增加,而对应的乙基黄药去除率却在不断减小.这是因为同样吸附剂用量和反应条件下,溶液中乙基黄药浓度越高,乙基黄药分子与复合膜上的活性位点碰撞的概率越大,吸附量越大.

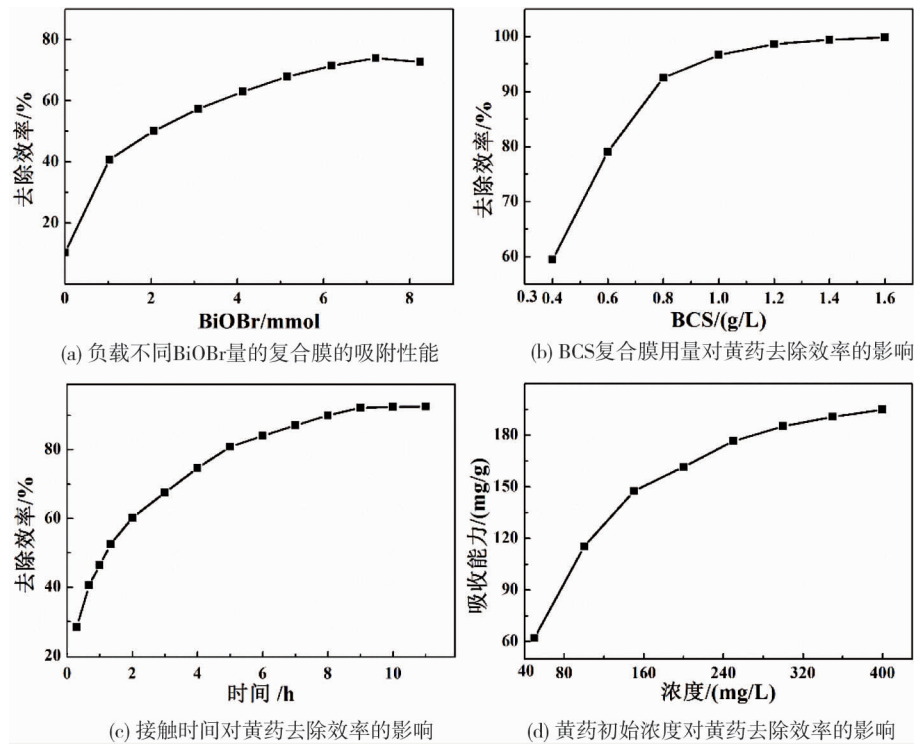


图 5 不同吸附条件对吸附效果的影响

2.2.5 溶液 pH 对吸附效果的影响

黄药是一种不稳定的化合物,溶液 pH 很大程度上影响黄药的分解.通常情况下,黄药在强酸性条件下几分钟内就会完全分解成醇和二硫化碳^[14],而在强碱性条件下则很难发生分解反应^[15].为排除乙基黄药自分解的干扰,设置不添加复合膜的对照组,考察复合膜在溶液 pH 为 2~12 对乙基黄药的吸附效果.pH 值对吸附效果的影响如图 6 所示,当溶液 pH 小于 9 时,复合膜对乙基黄药的去除率都能达到 90%以上,当 pH 达到 11 时,乙基黄药去除率减小到只有 49.73%.这可能是由于 pH 增大,溶液中 OH^- 浓度不断增加, OH^- 带负电荷,会与乙基黄原酸根 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CS}_2^-$) 竞争 BCS 复合膜表面的活性位点.实际选矿废水一般呈弱碱性,因此 BCS 复合膜具有很强的实用性.

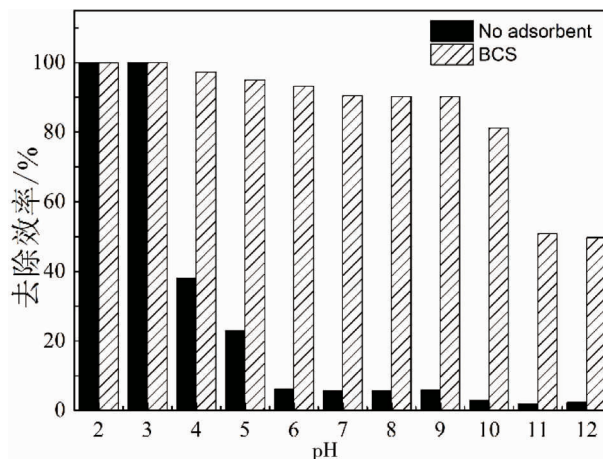


图 6 pH 值对吸附效果的影响

2.2.6 吸附动力学

为更好地理解 BiOBr/CA-SF 复合膜材料对乙基黄药的吸附过程,通过拟一级反应动力学方程式(3)和拟二级反应动力学方程式(4)拟合对试验数据进行拟合.结果见图7及表1.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303}; \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}. \quad (4)$$

式中: q_e 和 q_t 分别为吸附平衡时饱和吸附量和 t 时刻对应的吸附量, mg/g ; k_1 和 k_2 分别为拟一级和拟二级平衡速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

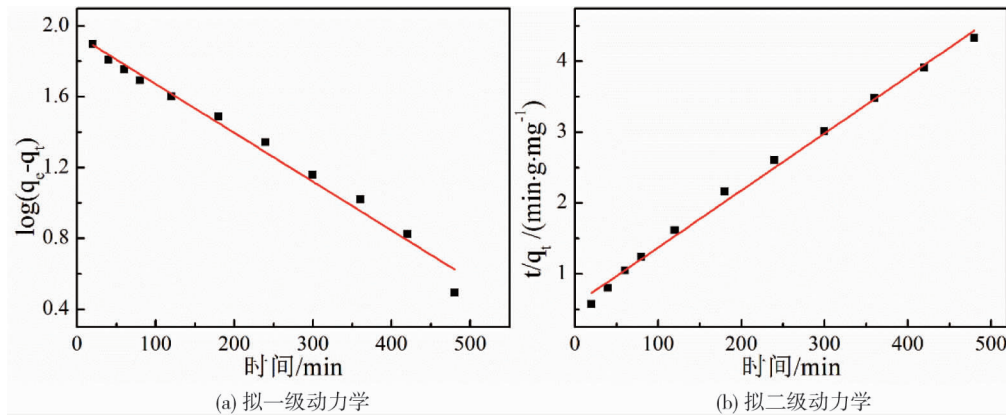


图7 BCS 复合膜吸附乙基黄药动力学拟合

表1 BCS 复合膜吸附乙基黄药的吸附动力学参数

动力学模型	动力学方程	k	$q_e / (\text{mg/g})$	R^2
拟一级	$y = -0.00276x + 1.9475$	6.3563×10^{-3}	88.61	0.98220
拟二级	$y = 0.00806x + 0.56721$	1.1453×10^{-4}	124.07	0.99436

结果表明:拟一级动力学方程曲线和拟二级动力学方程曲线拟合都呈良好的线性关系,但仔细对比2个动力学方程的线性相关系数 R^2 和理论平衡吸附量 q_e ,发现拟二级动力学方程的拟合相关系数(0.994)高于拟一级动力学方程的相关系数(0.982),而且基于拟二级反应动力学模型计算的平衡吸附容量($126.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)与试验数据($114.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)接近,因此认为 BiOBr/CA-SF 复合膜对乙基黄药的吸附过程更适合用拟二级吸附动力学模型来描述,即 BiOBr/CA-SF 复合膜对乙基黄药的吸附主要以化学吸附为主.

3 结论

1) BiOBr 纳米片成功加载到多孔膜的表面及内部,且 BiOBr 的原位加载过程没有改变复合膜的原有微观形貌,膜的孔洞结构有利于促进乙基黄药分子的吸附.

2) BCS 复合膜体系中对乙基黄药起到吸附作用的是 BiOBr, CA 和 SF 主要起载体作用.当复合膜上 BiOBr 的负载量为 7.21 mmol 时,复合膜对溶液中乙基黄药的吸附效果最佳.

3) $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下,BCS 复合膜用量为 0.8 g/L ,对于初始浓度不高于 100 mg/L 的乙基黄药水溶液,吸附反应 9 h 后,溶液中的乙基黄药去除率均可以达到 90% 以上.

4) BCS 复合膜对乙基黄药的吸附过程符合拟二级吸附动力学过程.

5) 本研究是首次尝试使用易回收的薄膜吸附剂对乙基黄药进行吸附处理,相比于传统的粉末吸附剂材料,膜吸附剂使用后更容易回收利用,为选矿废水的绿色处理提供了新的可能.

参考文献:

- [1] ZOU M, TAN C, ZHANG Y, et al. Exploring the potential of flexible CdS/ZnO/Polyurethane nanocomposite membrane for wastewater remediation[J]. *Journal of Environmental Chemical*, 2023, 11(3): 110135.
- [2] JIANG M, ZHANG M H, WANG L Z, et al. Photocatalytic degradation of xanthate in flotation plant tailings by TiO₂/graphene nanocomposites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134104.
- [3] ZOU M, TAN C, YAN H, et al. Facile preparation of recyclable and flexible BiOBr@TiO₂/PU-SF composite porous membrane for efficient photocatalytic degradation of mineral flotation wastewater[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 50: 103127.
- [4] 尹龙,王雪,王雪梅,等.铁尖晶石的合成及其对丁基黄药的吸附[J].*济南大学学报(自然科学版)*,2014,28(1):6-9.
- [5] 沈琪,范迎菊,尹龙,等.丁基黄药在CuO表面吸附的二维连续在线原位ATR-FTIR光谱研究[J].*物理化学学报*,2014,30(2):359-364.
- [6] REZAEI R, MASSINAEI M, ZERAATKAR MOGHADDAM A. Removal of the residual xanthate from flotation plant tailings using modified bentonite[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 119: 1-10.
- [7] HUANG Q D, LI X, REN S L, et al. Removal of ethyl, isobutyl, and isoamyl xanthates using cationic gemini surfactant-modified montmorillonites[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 580: 123723.
- [8] 程伟,张覃,马文强.活性炭对浮选废水中黄药的吸附特性研究[J].*矿物学报*,2010,30(2):262-267.
- [9] 韩朗,庾必阳,杨慧,等.铅柱撑蒙脱石对黄药的吸附机理[J].*硅酸盐学报*,2017,45(5):729-736.
- [10] AMROLLAHI A, MASSINAEI M, ZERAATKAR MOGHADDAM A. Removal of the residual xanthate from flotation plant tailings using bentonite modified by magnetic nano-particles[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 134: 142-155.
- [11] 李寿媛,别丽娟,汤佳雷,等.氧化石墨烯的制备及其对黄药的吸附行为研究[J].*中国矿业*,2019,28(8):154-159.
- [12] 王丹.膨胀石墨的制备及其对捕收剂吸附研究[D].云南:昆明理工大学,2017.
- [13] 王勇,闫晗,郑忠宇,等.有机改性膨润土对丁基黄药的吸附试验研究[J].*非金属矿*,2020,43(6):98-100.
- [14] 李彩霞,李俊,郑忠宇.Fe-Al复合柱撑剂制备及对丁基黄药的吸附行为[J].*矿物学报*,2022,42(2):231-238.
- [15] ZHOU H, QU W J, WU M, et al. Synthesis of novel BiOBr/Bio-veins composite for photocatalytic degradation of pollutants under visible-light[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 28: 101668.
- [16] ZHOU P F, SHEN Y B, ZHAO S K, et al. Synthesis of clinoptilolite-supported BiOCl/TiO₂ heterojunction nanocomposites with highly-enhanced photocatalytic activity for the complete degradation of xanthates under visible light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 126697.