

# 桐酸硅酸钙的制备、表征及其在含没食子酸 废水处理中的应用

成江<sup>1</sup>, 王翔<sup>1</sup>, 刘璐婕<sup>1</sup>, 黄立新<sup>1</sup>, 唐克华<sup>2</sup>

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京 210042; 2. 吉首大学林产化工工程湖南省重点实验室, 湖南 吉首 416000)

**摘要:**以桐酸和硅酸钙为原料, 通过化学包覆法制备了具有处理废水中酚类污染物潜力的桐酸硅酸钙(ES), 并对ES结构进行了表征。另外, 以ES为吸附剂, 考察了ES对含没食子酸废水的处理效果。结果表明: 所制备的ES表面疏松, 具有疏水性, 对没食子酸有良好的吸附去除效果; 在料液比1:20、吸附时间4 h和吸附pH 11的最优条件下, 对没食子酸的吸附率可达92.26%。

**关键词:**桐酸; 硅酸钙; 没食子酸; 废水处理

中图分类号: TQ424; X7

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2021)09-0062-05

## Preparation and characterization of eleostearic calcium silicate and its application in the treatment of wastewater containing gallic acid

CHENG Jiang<sup>1</sup>, WANG Xiang<sup>1</sup>, LIU Lujie<sup>1</sup>, HUANG Lixin<sup>1</sup>, TANG Kehua<sup>2</sup>

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, China Academy of Forestry, Nanjing 210042, China; 2. Key Laboratory of Hunan Forest and Chemical Industry Engineering, Jishou University, Jishou 416000, Hunan, China)

**Abstract:** Eleostearic acid and calcium silicate were used as materials, and the hydrophobic eleostearic calcium silicate (ES) with the potential to treat phenols pollutants in wastewater was prepared by chemical coating method, and the structure of ES was characterized. Furthermore, ES was used as the adsorbent, and the adsorption effect of ES on gallic acid in wastewater was investigated. The results showed that the surface of ES prepared was loose and hydrophobic, and it had a strong adsorption capacity on gallic acid in wastewater. The optimal conditions of treating the wastewater with ES were obtained as follows: ratio of material to liquid 1:20, adsorption time 4 h, pH 11. Under the optimal conditions, the adsorption rate of ES on gallic acid in wastewater was 92.26%.

**Key words:** eleostearic acid; calcium silicate; gallic acid; wastewater treatment

没食子酸是农业工业废水中含有的一种酚类污染物<sup>[1-2]</sup>。酚类化合物在废水中即使浓度很低, 也会对人类和动物健康产生毒性, 在将废水排入水体之前必须将其去除<sup>[3]</sup>。此外, 去除废水中的酚类物质可减少废水中的有机负荷, 有利于废水后续处理。

因此, 如何从废水中有效去除没食子酸等酚类物质引起了人们的极大关注<sup>[4-5]</sup>。废水中酚类物质的去除方法包括化学氧化、膜过滤、吸附和生物降解等方法<sup>[6-9]</sup>。其中吸附法由于运行成本低, 并且有可能使用天然材料作为吸附剂, 而成为去除有机化合物最有效和最广泛使用的技术之一<sup>[10-11]</sup>。在许多类型的吸附材料中, 硅酸钙因其产量丰富和成本低廉被广泛用作水污染控制中的吸附剂<sup>[12-13]</sup>。硅酸钙用作吸附剂的主要缺点是其表面的亲水性, 而利用油脂对硅酸钙进行表面改性可以有效地解决这一问题<sup>[14]</sup>。改性后的硅酸钙表面变得疏水, 其吸附能力

收稿日期: 2020-10-24; 修回日期: 2021-05-18

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFD0600806); 湖南省教育厅重点项目(17A174)

作者简介: 成江(1992), 男, 在读博士, 研究方向为植物资源利用(E-mail)15007440041@163.com。

通信作者: 黄立新, 研究员(E-mail)l\_x\_huang@163.com。

得到改善<sup>[15]</sup>。此外,改性后的硅酸钙粒子在吸附过程中会形成大尺寸聚集体,可促进颗粒在重力作用下的沉降,有利于分离<sup>[16]</sup>。

桐油又称中国木油,是一种从桐树种子中提取的干性植物油,被广泛应用于造船、汽车、油漆、油墨等行业<sup>[17]</sup>。我国桐油资源丰富,且是我国特色的可再生林产资源。在我国,桐油被用于防水防腐已有数千年的历史<sup>[18]</sup>。桐油主要由油酸、亚油酸和亚麻酸等不饱和脂肪酸的甘油三酯组成<sup>[19]</sup>, $\alpha$ -桐酸是桐油中的主要脂肪酸,其分子结构为具有三共轭结构的十八碳烯酸,其含量占总脂肪酸的60%~84%<sup>[20]</sup>。近年来,植物油中的脂肪酸及其衍生物被广泛用于材料的表面处理,使其表面具有疏水性<sup>[21-22]</sup>。汪杰等<sup>[23]</sup>使用硬脂酸钠对碳酸钙进行表面改性,当硬脂酸钠用量分别为0%和5%时,碳酸钙被水润湿接触角分别为36°和120°,碳酸钙的表面由亲水疏油转变为亲油疏水,且疏水程度随硬脂酸钠用量增加而增强。费本华等<sup>[18]</sup>探讨了桐油处理的竹材的理化性质,结果发现,与未处理竹材相比,桐油处理后竹材的饱水膨胀率从3.17%下降至2.42%,接触角在5 min时仍可保持在100°以上,极大地增强了竹材的疏水性能。Zhao等<sup>[24]</sup>使用十二烷基磷酸二氢盐为改性剂,对碳酸钙颗粒进行表面改性,结果表明,随着改性剂用量的增加,碳酸钙的水润湿接触角逐渐增加,从未改性时的0°提高至119.51°,颗粒表面由亲水变为疏水。

以桐酸为原料开发硅酸钙吸附材料是开辟桐油的应用领域和提高桐油深加工利用率的有效途径。本研究利用桐酸对硅酸钙进行表面改性,制得桐酸硅酸钙(ES)吸附剂,并采用红外光谱法对其进行表征,同时对其表面形貌以及疏水性能进行分析。此外,探究了在不同吸附条件下ES对废水中没食子酸的吸附能力,以吸附率为考察指标,采用均匀设计法对吸附工艺条件进行优化,以期为大规模处理其他含酚废水的技术应用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

含没食子酸废水和没食子酸标准品,张家界久瑞生物科技有限公司;硅酸钙、桐酸,张家界市桐发科技有限公司提供;乙醇为分析纯;试验用水均为去离子水。

#### 1.1.2 仪器与设备

D7401-ZH型电动搅拌器,JA2003电子天平,

UV757CRT型紫外可见分光光度计,LD5-2A型离心机,FTIR-850型傅里叶变换红外光谱仪,Hitachi S-3400N扫描电镜,Dataphysics-OCA20接触角测试仪。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 桐酸硅酸钙吸附剂的制备

称取10 g桐酸,加入50 mL无水乙醇,搅拌溶解。在250 mL的烧杯中分别加入100 g硅酸钙和100 mL无水乙醇,并置于50℃恒温水浴中加热搅拌,搅拌速度为60 r/min。待体系温度恒定后,加入配制好的桐酸乙醇溶液,继续加热至70℃,继续搅拌反应2 h。反应结束后,将混合物通过抽滤得到淡黄色固体,用无水乙醇洗涤3次至洗涤液为无色。然后将固体在真空烘箱中于60℃干燥24 h,即得ES。

#### 1.2.2 ES的表征

采用红外光谱仪对ES及硅酸钙进行红外分析(分析条件为波数范围400~3 500 cm<sup>-1</sup>、分辨率4 cm<sup>-1</sup>)。样品的表面形貌由扫描电镜拍摄。样品的接触角使用接触角测试仪测试。

#### 1.2.3 废水中没食子酸的ES吸附去除

分别称取5 g ES于锥形瓶中,室温下按不同料液比加入含没食子酸废水,调节体系pH,吸附反应一定时间后,于4 000 r/min离心10 min。取0.25 mL上清液于100 mL容量瓶中并定容,测定其没食子酸含量,按下式计算ES对没食子酸的吸附率( $Y_1$ )。

$$Y_1 = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $C_0$ 为处理前废水中的没食子酸含量; $C$ 为离心上清液中没食子酸的含量。

#### 1.2.4 没食子酸的测定

##### 1.2.4.1 标准曲线绘制

称取没食子酸标准品10.00 mg,加水定容至100 mL,超声溶解,得到质量浓度为100  $\mu$ g/mL的没食子酸标准溶液。分别吸取没食子酸标准溶液0.50、1.50、2.50、3.50、4.50 mL于容量瓶中并定容至10 mL,摇匀。用紫外可见分光光度计于266 nm波长处测其吸光度,以没食子酸标准溶液质量浓度( $X$ )为横坐标,吸光度( $Y$ )为纵坐标,拟合得到线性回归方程 $Y = 0.40X - 0.24$ , $R^2 = 0.999$ 。没食子酸质量浓度在5~45  $\mu$ g/mL范围内具有良好的线性关系。

##### 1.2.4.2 样品测定

取待测样于266 nm波长处测定吸光度,根据没食子酸标准曲线回归方程计算没食子酸含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ES 的表征

#### 2.1.1 FT-IR 分析

图1为硅酸钙和ES的FT-IR图谱。由图1可见,与硅酸钙相比,ES有更高波数的红外特征峰(1730、2854和2925  $\text{cm}^{-1}$ ),且吸收峰强度较弱,这说明硅酸钙的表面被部分覆盖了桐酸。1730  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰是桐酸尾端羧基的C=O特征吸收峰<sup>[25]</sup>;而2854  $\text{cm}^{-1}$ 和2925  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰是典型的桐酸长脂肪链—CH<sub>2</sub>和—CH<sub>3</sub>特征吸收峰<sup>[26]</sup>;1058  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰是硅氧基的不对称拉伸振动,可能由于硅酸钙中含有少量二氧化硅<sup>[27]</sup>;896、640  $\text{cm}^{-1}$ 和437  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰分别为Si—O—Si的拉伸振动和弯曲模式,证明了硅酸钙的存在<sup>[27]</sup>。红外光谱结果表明ES是由硅酸钙和桐酸组成。

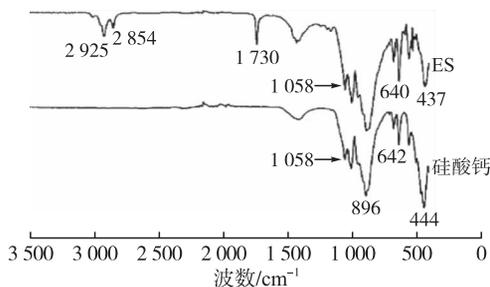


图1 硅酸钙和ES的FT-IR图谱

#### 2.1.2 接触角分析

图2显示了硅酸钙和ES的水接触角。由图2可知,硅酸钙的水接触角为15°,而ES的水接触角为120°。当接触角在0°~90°之间时,水和接触表面彼此吸引,并且材料的表面是亲水的。但是,如果接触角大于90°,水和接触表面会相互排斥,导致材料表面的水分流失<sup>[26, 28]</sup>。因此,桐酸改性后硅酸钙的表面发生了从亲水性向疏水性的转变。

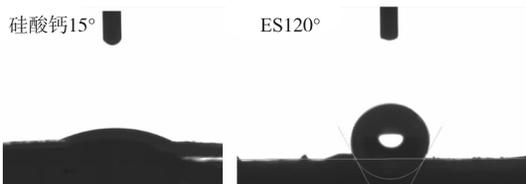


图2 硅酸钙和ES的水接触角

#### 2.1.3 扫描电镜分析

图3为硅酸钙和ES的扫描电镜图。由图3可知:硅酸钙由直径为3~8  $\mu\text{m}$ 的不规则颗粒组成,其粒径与ES没有显著差异;ES颗粒比较规则,整体呈球形或椭球形;ES的表面比硅酸钙更粗糙,比表面积更大,分散后易形成多孔结构。扫描电镜结果表明硅酸钙表面部分被桐酸覆盖。

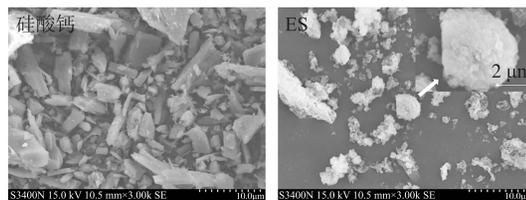


图3 硅酸钙和ES的扫描电镜图(3000×)

### 2.2 ES 吸附废水中没食子酸的单因素试验

#### 2.2.1 料液比对吸附率的影响

按1.2.3方法,在pH 9、吸附时间5 h条件下,考察料液比对吸附率的影响,结果见图4。

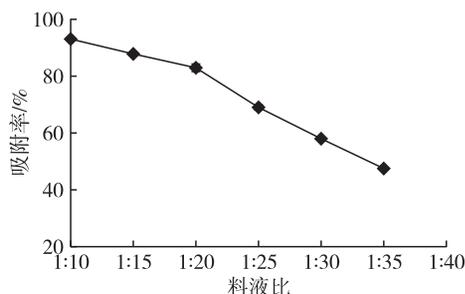


图4 料液比对吸附率的影响

由图4可知,ES对没食子酸的吸附率随着料液比的增加而降低,并在料液比1:20处出现转折点。当料液比在1:10~1:20之间时,料液比的增加对没食子酸的吸附率影响较小,而料液比大于1:20后,料液比的增加对没食子酸的吸附率影响变大。这可能与吸附剂是否饱和有关。当料液比较小时,吸附剂尚未达到饱和,没食子酸和吸附剂之间的碰撞效率高,吸附率受料液比的影响较小;随着料液比的增大,初始没食子酸浓度增加,ES吸附的没食子酸量逐渐达到饱和,在较高的初始没食子酸浓度下缺乏足够的吸附剂表面位点来吸附没食子酸,导致吸附率随料液比的继续增大而迅速减少。较小的料液比有利于提高吸附率但需要更多ES,而较大的料液比降低了吸附率。因此,料液比在1:20最为适宜。

#### 2.2.2 pH 对吸附率的影响

按1.2.3方法,在料液比1:20、吸附时间5 h条件下,考察pH对吸附率的影响,结果见图5。

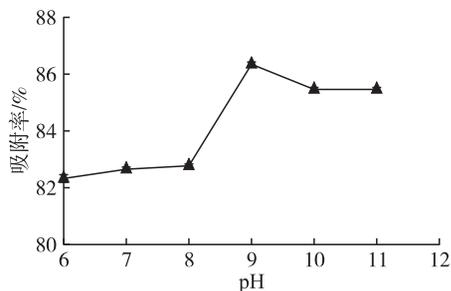


图5 pH对吸附率的影响

由图5可知,随着pH的增大,ES对没食子酸的

吸附率先增加再减少, pH 为 9 时吸附率最高, 达 86.3%。这是因为  $\text{Ca}^{2+}$  与没食子酸中的羧基和羟基之间的强配位作用, 使 ES 对没食子酸有吸附作用, 在较低的 pH 下, 氢离子由于排斥力而阻碍没食子酸接近  $\text{Ca}^{2+}$ , 而在 pH 大于 9 时没食子酸中的羧基和羟基总量降低, 故 pH 为 9 时 ES 对没食子酸的吸附率最高。酸碱度是影响废水中没食子酸吸附的重要因素。苯酚吸附也有类似的结果, 强碱阴离子交换树脂的苯酚吸附效率为 99.6%, 对于弱碱阴离子交换树脂, 苯酚吸附效率为 65.7%<sup>[29]</sup>。因此, pH 9 为最适条件。

### 2.2.3 吸附时间对吸附率的影响

按 1.2.3 方法, 在料液比 1:20、pH 9 条件下, 考察吸附时间对吸附率的影响, 结果见图 6。

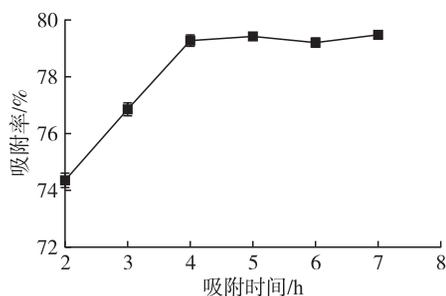


图 6 吸附时间对吸附率的影响

由图 6 可知: 吸附时间在 2~4 h 范围时, ES 对没食子酸的吸附率随吸附时间的延长呈快速增长趋势; 而吸附时间超过 4 h 后, 吸附率基本保持不变。这是因为吸附时间短于 4 h 时, 吸附剂尚未达到饱和, ES 持续吸附废水中的没食子酸, 4 h 时 ES 吸附的没食子酸量基本达到饱和, 吸附趋于平衡。因此, 吸附时间以 4 h 为宜。

### 2.3 ES 吸附废水中没食子酸的均匀试验

根据单因素试验结果, 运用均匀设计对反应条件进行优化, 以各试验组的吸附率为响应值 ( $Y$ ), 按照五水平均匀试验设计  $U_5(5^3)$  开展吸附试验, 每组试验均做平行测定, 均匀设计试验方案及结果如表 1 所示。

表 1 均匀设计试验方案及结果

试验号	$X_1$ pH	$X_2$ 液料比值	$X_3$ 吸附时间/h	吸附率/%
1	7	20	5	79.68
2	8	30	4	58.43
3	9	15	3	89.54
4	10	25	2	82.85
5	11	35	6	64.24

对表 1 结果进行拟合, 得到回归方程  $Y = 95.57 -$

$3.04X_1 - 0.10X_2^2 + 0.32X_1X_2, R^2 = 0.999$ , 方程拟合度良好, 具有统计学意义。另外, 因素  $X_3$  被剔除, 即吸附时间对吸附率无显著影响。根据回归方程计算的最佳参数为 pH 11、料液比 1:20。依据均匀设计试验的最优方案, 理论最大吸附率为 92.53%。按照均匀设计试验优选的工艺参数并结合单因素试验中吸附达到平衡的时间选取 pH 11、料液比 1:20 和吸附时间 4 h 进行验证试验。结果表明, 平行试验的吸附率平均值为 92.26%。验证试验结果与回归方程预测值绝对误差仅有 0.3%, 说明均匀试验设计比较合理, 优选的工艺参数符合实际。

### 3 结论

以桐酸和硅酸钙为原料, 通过化学包覆法制备了疏水型桐酸硅酸钙 (ES)。采用 FT-IR、接触角和 SEM 对 ES 进行了表征与分析, 并以 ES 为吸附剂, 利用单因素试验和均匀试验优化了其应用于废水中没食子酸吸附去除的工艺条件。结果表明: ES 颗粒结构疏松, 桐酸部分覆盖在硅酸钙表面, 使 ES 表面具有疏水性; ES 吸附去除废水中没食子酸的最优条件为 pH 11、料液比 1:20、吸附时间 4 h, 在此条件下吸附率可达 92.26%。采用 ES 作为吸附剂除去工业废水中没食子酸, 简单高效, 成本低廉, 为桐油的多领域应用提供参考价值。

### 参考文献:

- [1] CAGNON B T, CHADEVILLE O, CHERRIER J F O, et al. Evolution of adsorption kinetics and isotherms of gallic acid on an activated carbon oxidized by ozone: comparison to the raw material [J]. J Taiwan Inst Chem Eng, 2011, 42(6): 996-1003.
- [2] 赵拉. 五倍子制备没食子酸的研究进展 [J]. 化学与生物工程, 2008, 25(5): 5-7.
- [3] JAIN A K, GUPTA V K, JAIN S, et al. Removal of chlorophenols using industrial wastes [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(4): 1195-1200.
- [4] MING Z W, LONG C J, CAI P B, et al. Synergistic adsorption of phenol from aqueous solution onto polymeric adsorbents [J]. J Hazard Mater, 2006, 128(2/3): 123-129.
- [5] VÁZQUEZ I, RODRÍGUEZ-IGLESIAS J, MARANÓN E, et al. Removal of residual phenols from coke wastewater by adsorption [J]. J Hazard Mater, 2007, 147(1/2): 395-400.
- [6] HU C, YOU L, LIU H, et al. Effective treatment of cadmium-cyanide complex by a reagent with combined function of oxidation and coagulation [J]. Chem Eng J, 2015, 262(6): 96-100.
- [7] GAO J, SUN S P, ZHU W P, et al. Green modification of

- outer selective P84 nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for cadmium removal[J]. *J Membr Sci*, 2016, 499:361–369.
- [8] WANG L, XUE C, WANG L, et al. Strain improvement of *Chlorella* sp. for phenol biodegradation by adaptive laboratory evolution[J]. *Bioresour Technol*, 2016, 205: 264–268.
- [9] ABDELWAHAB O, FOUAD Y O, AMIN N K, et al. Kinetic and thermodynamic aspects of cadmium adsorption onto raw and activated guava (*Psidium guajava*) leaves [J]. *Environ Prog Sust*, 2015, 34(2):351–358.
- [10] AMOSA M K, JAMI M S, ALKHATIB M F R, et al. Electrostatic biosorption of COD, Mn and H<sub>2</sub>S on EFB-based activated carbon produced through steam pyrolysis: an analysis based on surface chemistry, equilibria and kinetics [J]. *Waste Biomass Valor*, 2016, 7(1): 109–124.
- [11] AMOSA M K, JIM M S, ALKHATIB M F R, et al. A two-step optimization and statistical analysis of COD reduction from biotreated POME using empty fruit bunch-based activated carbon produced from pyrolysis[J]. *Water Qual Expo Health*, 2015, 7:603–616.
- [12] SHARMA Y C, PRASAD G, RUPAINWAR D I. Adsorption for removal of Cd(II) from effluents[J]. *Int J Environ*, 1990, 36(4):315–320.
- [13] OBRADOVI A N, FILIPOVI A S, MARKOVI S, et al. Influence of different pore-forming agents on wollastonite microstructures and adsorption capacities[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(10):7461–7468.
- [14] KIM J, BEA S K, KIM Y H, et al. Improved suspension stability of calcium carbonate nanoparticles by surface modification with oleic acid and phospholipid [J]. *Biotechnol Bioproc E*, 2015, 20(4):794–799.
- [15] DING H, LU S C, DU G X, et al. Surface modification of wollastonite by the mechano-activated method and its properties[J]. *Int J Min Mater*, 2011(1):83–88.
- [16] CHEN J, MIN F, LIU L, et al. Hydrophobic aggregation of fine particles in high muddied coal slurry water[J]. *Water Sci Technol*, 2016, 73(3):501–510.
- [17] 杨宁宁, 余云, 黄彬, 等. 尿素包合法制备桐油 C18 不饱和脂肪酸甲酯的工艺优化研究[J]. *中国油脂*, 2019, 44(6):65–69.
- [18] 费本华, 唐彤. 基于桐油热处理的竹材理化性质研究 [J]. *世界竹藤通讯*, 2019, 17(5):73–77.
- [19] 刘颖, 刘晓谦, 梁曜华, 等. 11 种植物油的脂肪酸组成与抗氧化活性比较[J]. *中国油脂*, 2020, 45(10): 56–61.
- [20] CHENG J, LIU L J, HUANG L X, et al. Mass transfer modeling of  $\alpha$ -eleostearic acid from tung oil concentration by low-temperature crystallization [J]. *Chem Sel*, 2020, 5(15):4715–4721.
- [21] PEDROSA J, GAMELAS J A F, LOURENCO A F, et al. Surface properties of calcium carbonate modified with silica by sol-gel method[J]. *Colloid Surface A*, 2016, 497:1–7.
- [22] FENG X, ZHANG Y, WANG G, et al. Dual-surface modification of calcium sulfate whisker with sodium hexametaphosphate/silica and use as new water-resistant reinforcing fillers in papermaking[J]. *Powder Technol*, 2015, 271:1–6.
- [23] 汪杰, 孙思佳, 丁浩, 等. 硬脂酸钠改性碳酸钙在水中聚团及机理研究[J]. *非金属矿*, 2018, 41(2):1–3.
- [24] ZHAO L N, ZHANG Y D, MIAO Y, et al. Controlled synthesis, characterization and application of hydrophobic calcium carbonate nanoparticles in PVC [J]. *Powder Technol*, 2016, 288:184–190.
- [25] 成江, 姚姝凤, 唐克华, 等. 桐酸合成桐马酸酐的工艺优化研究[J]. *中国油脂*, 2017, 42(5):82–84.
- [26] CAO Z, DALY M, CLÉMENCE L, et al. Chemical surface modification of calcium carbonate particles with stearic acid using different treating methods [J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 378:320–329.
- [27] LI L, ZHANG M, SONG S, et al. Preparation of core/shell structured silicate composite filler and its reinforcing property[J]. *Powder Technol*, 2018, 332:27–32.
- [28] RUSMIROVIC J D, OBRADOVIC N, PERENDIJA J, et al. Controllable synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-wollastonite adsorbents for efficient heavy metal ions/oxyanions removal[J]. *Environ Sci Pollut R*, 2019, 26(12):12379–12398.
- [29] VÍCTOR-ORTEGA M D, OCHANDO-PULIDO J M, MARTÍNEZ-FEREZ A. Performance and modeling of continuous ion exchange processes for phenols recovery from olive mill wastewater [J]. *Process Saf Environ*, 2016, 100:242–251.