

·环境矿物学·

有机坡缕石黏土对活性染料的吸附性能

郝艳玲, 刘昌宁, 张 羽

(兰州交通大学 化学与生物工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘 要: 由阴、阳离子表面活性剂对坡缕石黏土改性, 通过静态吸附实验研究了有机坡缕石黏土对活性红的吸附性能, 探讨了吸附平衡和吸附机理。结果表明, 表面活性剂改性可增强坡缕石黏土表面的疏水性, 影响 ζ 电位, 适当配比的阴阳离子表面活性剂改性坡缕石黏土对活性红有协同吸附作用, 吸附等温线呈非线性, 符合 Langmuir 方程和 Freundlich 方程, ΔH 为 -12.23 kJ/mol, 吸附不存在强化学作用, 是分配作用和氢键力、偶极间力及范德华力等多种作用的结果。

关键词: 有机坡缕石黏土; 吸附; 活性染料; 热力学

中图分类号: TQ424.21; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)02-0246-05

Adsorption of reactive dye on organopalygorskite clay

HAO Yan-ling, LIU Chang-ning and ZHANG Yu

(School of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: In this study, organopalygorskite clays were prepared as the adsorbent by using anionic and cationic surfactant as modifiers, and the adsorption properties and mechanisms of adsorption of reactive red were investigated, with a discussion on the adsorption thermodynamics. The results demonstrate that the hydrophobicity of organopalygorskite clay surface is enhanced and Zeta potentials are influenced, and anion-cation organopalygorskite clays possess the synergic adsorption of the reactive red in water within the appropriate ratio. The adsorption isotherms are nonlinear and can be described by Langmuir and Freundlich equations, and adsorption enthalpy is -12.23 kJ $\cdot$ mol $^{-1}$. There is no strong chemical interaction in the adsorption process and adsorption is mainly expressed as the collaborative effects of partition, hydrogen bond forces, dipole bond forces, van der Waals forces etc.

Key words: organopalygorskite clay; adsorption; reactive dye; thermodynamics

活性染料广泛用于现代纺织工业的纤维染色,能以较牢固的共价键与纤维结合,具有良好的染色性能,但是染色过程中易水解,利用率不高,染色后的废水难以脱色,同时活性染料结构复杂,难以降解,生化处理较困难(Zohra *et al.*, 2008)。开发来源广泛的矿物材料作吸附剂用于活性染料染色废水的脱色处理在技术经济方面有一定的优势(Ozcan *et al.*, 2007; Xue *et al.*, 2010)。

坡缕石是一种含水的层链状镁铝硅酸盐黏土矿物,其晶体结构呈硅酸盐双链结构和层状结构的过渡形态,发育的晶体孔道和表面电荷赋予其良好的物理和化学吸附性能,作为环境矿物材料对许多污染物有优异的吸附特性(Murray, 2000; Alvarez-Ayuso *et al.*, 2003)。但是坡缕石表面的亲水性对非极性有机污染物的亲和力较弱,利用表面活性剂对坡缕石改性可以增强其表面的疏水性,增加对有

收稿日期: 2014-10-07; 修订日期: 2015-01-18

基金项目: 甘肃省硕士资助项目(1104-06)

作者简介: 郝艳玲(1968-),女,副教授,从事化工专业教学及科研工作, E-mail: haoyl@mail.lzjtu.cn。

机相的亲水性,从而提高其对有机物的吸附能力(Sarkar *et al.*, 2010; Xi *et al.*, 2010)。我国坡缕石黏土资源分布较广,除苏、皖两省外其它地区也有较大的储量,甘肃中西部一带的坡缕石矿规模较大,总体矿石品位不高,含有较多的白云石等杂质(郑茂松等, 2007)。研究甘肃坡缕石黏土矿物的表面性质和吸附性能,对于西部矿产资源的开发和应用有重要的意义。本文以甘肃白银坡缕石黏土为原料,通过阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)对其进行改性,制备了一系列有机改性坡缕石黏土,研究了其对染料活性红 B-2BF 的吸附性能,以期对甘肃坡缕石黏土矿产资源的开发及应用提供参考。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

坡缕石黏土原矿取自甘肃白银,经湿法研磨后水悬浮分散处理,使杂质沉降,初步提纯后经干燥粉碎过 200 目筛,得粉状样品, pH 值 8.19,由氯化铵-无水乙醇法测定其阳离子交换容量(CEC)为 34.15 mmol/100 g。染料活性红 B-2BF 为石家庄冀华化工纺织有限公司产品;十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基硫酸钠为化学纯试剂。

主要仪器有 KQ-500E 型医用超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司), JS94H 型微电泳仪(上海中晨数字技术设备有限公司), SHY-2 恒温水浴振荡器(常州国华仪器有限公司), 台式低速离心机(上海楚柏实验室设备有限公司)和 722s 型分光光度计(上海棱光技术有限公司)。

1.2 改性坡缕石黏土的制备

取 2.00 g 坡缕石黏土置于盛有 100 mL 蒸馏水的具塞锥形瓶中,分散成均匀的悬浮液,与 CTMAB 和 SDS 水溶液 100 mL 混合搅拌均匀,将悬浮液于 50℃ 下恒温超声波处理 2 h,室温静置 2 h,离心分离悬浮液,沉淀物经蒸馏水反复洗涤后于 80℃ 下干燥,研磨后备用。

1.3 吸附实验

准确称取 0.050 0 g 改性坡缕石样品于 100 mL 的具塞锥形瓶中,加入一定浓度的活性红溶液 25 mL,一定温度下在恒温振荡器上以 150 r/min 的速度振荡 90 min,离心分离,测定清液中活性红的浓度,由下式计算吸附量。

$$Q = (c_0 - c)V/m \quad (1)$$

式中 Q 为吸附量(mg/g), c_0 和 c 分别为初始浓度和清液浓度(mg/L), V 为溶液的体积(L), m 为吸附剂质量(g)。

1.4 分析方法

活性红 B-2BF 的浓度采用分光光度法测定,最大吸收波长为 540 nm。试样的红外光谱由德国布鲁克 VERTEX 70 红外光谱仪, KBr 压片测定。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂的量对吸附的影响

分别取坡缕石黏土 CEC 的 0.75、1.00、1.25、1.50 倍作为阳离子表面活性剂 CTMAB 的量,制得一系列阳离子有机黏土(表示为 0.75C/PG 等),用 0.75、1.00、1.25、1.50 倍 CEC 的 CTMAB 结合 0.25 倍 CEC 的阴离子表面活性剂 SDS 制得一系列阴-阳离子有机黏土(表示为 0.75C/0.25S/PG 等), 25℃ 下用于吸附浓度 100 mg/L 和 200 mg/L 的活性红溶液,原坡缕石黏土(PG)和有机坡缕石黏土的吸附量见表 1。

表 1 有机改性坡缕石对活性红的吸附量 mg/g
Table 1 Adsorption capacity of organic modified palygorskite clay

样品	初始浓度/mg·L ⁻¹	
	100	200
PG	2.26	2.57
0.75C/PG	19.78	29.35
1.00C/PG	30.87	55.83
1.25C/PG	38.25	75.38
1.50C/PG	42.62	80.01
0.25S/PG	2.58	2.67
0.75C/0.25S/PG	17.03	31.54
1.00C/0.25S/PG	31.60	68.64
1.25C/0.25S/PG	44.21	81.18
1.50C/0.25S/PG	45.40	85.35

可以看出,原坡缕石黏土吸附活性红的能力很弱,阳离子改性后吸附性能明显提高,且随 CTMAB 量的增加吸附量逐渐增大。这是因为坡缕石黏土中广泛存在着可交换的亲水性无机阳离子,在水溶液中黏土表面常常有一层水膜,因而不能有效地吸附疏水性的有机物,阳离子改性使 CTMAB 结合在黏土表面,可增强表面的疏水性,CTMAB 量较少时,

通过阳离子交换作用 CTMAB 被负载在坡缕石黏土表面,形成单层的半胶束,随着 CTMAB 量增加,离子交换达饱和,CTMAB 再通过疏水键力发生有序化聚集,形成由表面疏水缔合物构成的双层亚胶束(陈宝梁等, 2009),活性红在这层表面膜的增溶作用下分配在疏水介质中(Alkaram *et al.*, 2009)。但过多的 CTMAB 会增大胶束浓度,使表面膜演变成吸附能力较弱的分配相(Chen *et al.*, 2005; Ozcan *et al.*, 2005)。

单纯阴离子表面活性剂 SDS 对坡缕石黏土的吸附能力影响很小,因为坡缕石黏土中只有少部分无机阳离子通过沉淀作用吸附 SDS(Jafvert, 1991)。由 SDS 结合 CTMAB 改性坡缕石黏土的吸附量可看出,当两种表面活性剂总量一定时,SDS 相对含量较少的阴-阳离子有机黏土的吸附能力较单纯阳离子黏土强,SDS 相对含量较多时,阴-阳离子有机黏土的吸附量不及阳离子黏土。SDS 主要通过疏水键与

CTMAB 烷基链结合,能和 CTMAB 形成混合胶束,对活性红产生协同增溶作用,增强分配作用(朱利中等, 2000),但过多的 SDS 会构成亚胶束吸附层,其极性基团指向溶液,使黏土表面亲水性增强,削弱活性红和有机黏土表面间的作用。

2.2 电位分析

pH 值为 8 时原坡缕石黏土及有机改性坡缕石黏土的 ζ 电位测定结果见表 2,由于类质同像替代原坡缕石黏土表面呈负电性,CTMAB 阳离子由离子交换和疏水作用负载在坡缕石上形成双层亚胶束的表面膜,有机阳离子 $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+$ 的 $-N^+$ 端暴露在表面使正电荷积累,使有机黏土表面荷正电,随 CTMAB 量增加,正电荷越多。SDS 由疏水键作用与 CTMAB 烷基链结合形成混合胶束,相对于 CTMAB 较少的 SDS 对有机黏土 ζ 电位影响不大,但较多的 SDS 与 CTMAB 形成的亚胶束吸附层中 SDS 的带负电端指向溶液,使有机黏土的负电性增强。

表 2 样品的 ζ 电位

Table 2 ζ potentials of samples

样品	PG	1.00C/PG	1.25C/PG	1.50C/PG	1.00C/0.25S/PG	1.25C/0.25S/PG	1.50C/0.25S/PG
ζ 电位/mV	-27.46	-8.65	2.36	5.17	-11.90	2.21	5.24

2.3 吸附等温线

不同温度下活性红在 1.25C/0.25S/PG 有机坡缕石黏土上的吸附等温线如图 1 所示,平衡吸附量 Q 随平衡浓度 c 的增加而增大,随着温度的升高吸附量减小,这是因为坡缕石黏土表面的双层亚胶束表面膜是由表面活性剂分子间的疏水作用形成的,疏水作用随温度升高减弱(Liu *et al.*, 2008),不利于表面膜的形成,导致吸附作用减弱。

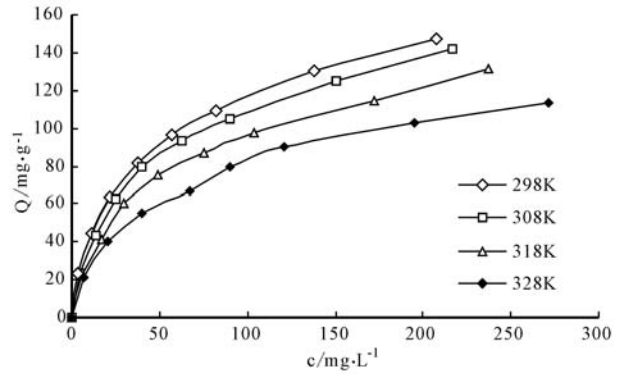


图 1 吸附等温线

Fig. 1 Isothermal adsorption curves

有机物在有机黏土与水界面间的吸附主要包括分配作用和表面吸附两部分,分配作用为弱的溶质吸收,吸附量随平衡浓度呈线性变化,而表面吸附为强的溶质吸附,吸附量随平衡浓度呈非线性变化(Zhu *et al.*, 2000)。表 3 是吸附等温线与 Freundlich 方程、Langmuir 方程及对数方程的回归参数,活性红在阴-阳离子有机坡缕石黏土上的吸附曲线呈非线性,其回归方程满足 Freundlich 方程、Langmuir 方程及对数方程,可见吸附机理除了活性红在表面膜中的分配作用,还有缘于矿物表面的吸附作用。

2.4 吸附热力学

由热力学基本关系可计算出吸附焓 ΔH 及不同温度下的吸附 Gibbs 函数 ΔG 和吸附熵 ΔS 。

$$\ln K = -\Delta G/RT = -\Delta H/(RT) + C \tag{2}$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \tag{3}$$

式中 K 为吸附平衡常数, T 为热力学温度(K), R 为摩尔气体常数, C 为积分常数。

由表 3 中的吸附热力学参数可以看出,吸附 Gibbs 自由能变 ΔG 均为负值,且随温度升高逐渐减

表3 吸附等温方程的回归参数

Table 3 Regression data for adsorption isotherms

温度/K	Freundlich 方程		Langmuir 方程		对数方程	
	回归方程	R^2	回归方程	R^2	回归方程	R^2
298	$\ln Q = 0.4446 \ln c + 2.7125$	0.9980	$c/Q = 0.0061c + 0.2045$	0.9874	$Q = 30.438 \ln c - 23.626$	0.9742
308	$\ln Q = 0.4572 \ln c + 2.5896$	0.9880	$c/Q = 0.0062c + 0.2351$	0.9893	$Q = 30.459 \ln c - 29.643$	0.9801
318	$\ln Q = 0.4601 \ln c + 2.4363$	0.9815	$c/Q = 0.0067c + 0.2987$	0.9873	$Q = 28.705 \ln c - 33.809$	0.9802
328	$\ln Q = 0.4580 \ln c + 2.2562$	0.9854	$c/Q = 0.0076c + 0.3992$	0.9896	$Q = 25.889 \ln c - 35.929$	0.9812

小,表示吸附过程是自发的。吸附焓(ΔH)的值可反映吸附剂和吸附质间作用力的性质,通常范德华力引起的吸附焓为4~10 kJ/mol,疏水键力约5 kJ/mol,氢键力2~40 kJ/mol,配位交换作用约40 kJ/mol,偶极间力2~29 kJ/mol,化学键作用大于60 kJ/mol(Oepen *et al.*, 1991)。活性红在阴-阳离子有机坡缕石黏土上的 $\Delta H = -12.23$ kJ/mol,表明吸附不存在强化学键作用,是疏水作用、范德华力、偶极间作用及氢键作用的共同结果,属于物理吸附。

ΔS 是溶质吸附和溶剂解吸共同作用的结果(Ghosh and Bhattacharyya, 2002),活性红从液相向黏土表面的有机相迁移是熵减小的过程,但同时伴随的溶剂分子的解吸会使熵增大,活性红分子体积比水分子大得多,解吸的溶剂分子比吸附的溶质分子要多,结果系统总熵增加。

表4 吸附热力学参数

Table 4 Values of thermodynamic parameters

温度/K	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
298	-25.49	-12.23	44.47
308	-26.03	-12.23	44.78
318	-26.44	-12.23	44.69
328	-26.83	-12.23	44.50

2.5 FTIR 分析

原坡缕石黏土、阳离子有机黏土和阴-阳离子有机黏土的红外光谱图如图2所示,原坡缕石黏土在3540 cm^{-1} 处的吸收峰是羟基伸缩振动峰,1642 cm^{-1} 处是羟基弯曲振动峰,1036 cm^{-1} 处是Si—O伸缩振动吸收峰,表面活性剂改性后,在2920 cm^{-1} 和2840 cm^{-1} 处出现C—H非对称伸缩振动,在1475 cm^{-1} 处出现了C—H的变形振动,其他波数范围内没有产生新的吸收峰,原吸收峰也无明显位移,说明表面活性剂以物理吸附的形式结合在坡缕石黏土的表面上,实现了坡缕石黏土的有机改性。

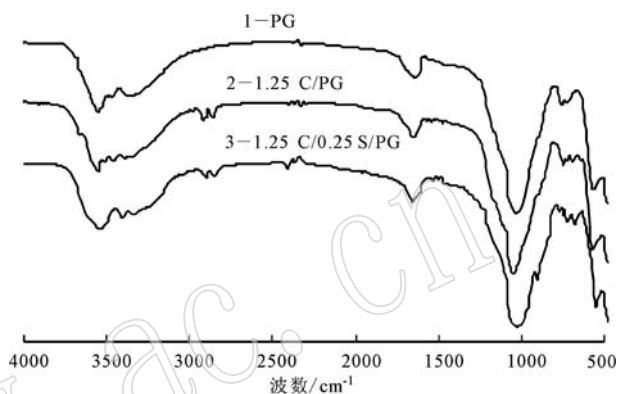


图2 样品的FT-IR图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of the sample

3 结论

(1) CTMAB可由离子交换和疏水作用在坡缕石黏土表面形成疏水的表面膜,对活性红产生溶质吸收作用,SDS和CTMAB在一定条件下可形成混合胶束,对活性红有协同增溶效果,使阴-阳离子有机坡缕石黏土的吸附量增加。

(2) CTMAB负载于坡缕石黏土表面可使黏土表面荷正电,少量的SDS对阴-阳离子有机黏土表面电性影响不大,量较多会增强黏土表面的负电性。

(3) 吸附等温线呈非线性,回归方程满足Freundlich方程、Langmuir方程及对数方程,吸附除疏水键力的分配作用外,还有缘于矿物表面的吸附作用。

(4) 吸附Gibbs自由能变为-25.5~-26.9 kJ/mol,过程自发、放热,吸附焓变为-12.23 kJ/mol,吸附不存在强化学键作用,属于物理吸附。

References

Alkaram U F, Mukhlis A A and Al-Dujaili A H. 2009. The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modi-

- fied bentonite and kaolinite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1~3): 324~332.
- Alvarez-Ayuso E and García-Sánchez A. 2003. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils[J]. *Environmental Pollution*, 125(3): 337~344.
- Chen Baoliang, Mao Jiefei and Lü Shaofang. 2009. Organized assemblies of cationic surfactant on bentonites in water and their thermodynamics[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 30(9): 1830~1834(in Chinese with English abstract).
- Chen Baoliang, Zhu Lizhong, Zhu Jiangxi, *et al.* 2005. Configurations of the bentonite-sorbed myristylpyridinium cation and their influences on the uptake of organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 39(16): 6093~6100.
- Ghosh D and Bhattacharyya K G. 2002. Adsorption of methylene blue on kaolinite[J]. *Applied Clay Science*, 20(6): 295~300.
- Jafvert C T. 1991. Sediment- and saturated-soil-associated reactions involving an anionic surfactant (dodecyl sulfate). 2. Partition of PAH compounds among phases[J]. *Environmental Science & Technology*, 25(6): 1039~1045.
- Liu Yushan, Liu Peng, Su Zhixing, *et al.* 2008. Attapulgite-Fe₃O₄ magnetic nanoparticles via co-precipitation technique[J]. *Applied Surface Science*, 255(5): 2020~2025.
- Murray H H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview[J]. *Applied Clay Science*, 17(5~6): 207~221.
- Oepen B V, Kordel W and Klein W. 1991. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-guideline 106[J]. *Chemosphere*, 22(3~4): 285~304.
- Ozcan A, Omeroglu C, Erdogan Y, *et al.* 2007. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye reactive blue 19[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 140(1~2): 173~179.
- Ozcan A S, Erdem B and Ozcan A. 2005. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 266(1~3): 73~81.
- Sarkar B, Xi Y, Megharaj M, *et al.* 2010. Synthesis and characterisation of novel organopalygorskites for removal of p-nitrophenol from aqueous solution: Isothermal studies[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 350(1): 295~304.
- Xi Y, Mallavarapu M and Naidu R. 2010. Adsorption of the herbicide 2, 4-D on organo-palygorskite[J]. *Applied Clay Science*, 49(3): 255~261.
- Xue A, Zhou S, Zhao Y, *et al.* 2010. Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by silylated palygorskite[J]. *Applied Clay Science*, 48(4): 638~640.
- Zheng Maosong, Wang Aiqin and Zhan Gengshen. 2007. Study on Application of Attapulgite Clay[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 34~52(in Chinese).
- Zhu Lizhong, Wang Qing and Chen Baoliang. 2000. Sorption of phenol, p-nitrophenol, and aniline to dual-cation organobentonites from water[J]. *Environmental Science & Technology*, 34(3): 468~475.
- Zhu Lizhong, Wang Qing and Chen Baoliang. 2000. Sorption of aniline and phenol to anion-cation organobentonites from water[J]. *Environmental Science*, 21(4): 42~46(in Chinese with English abstract).
- Zohra B, Aicha K, Fatima S, *et al.* 2008. Adsorption of direct red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 136(2~3): 295~305.

附中文参考文献

- 陈宝梁, 毛洁菲, 吕少芳. 2009. 阳离子表面活性剂在膨润土上的有序化作用及吸附热力学[J]. *高等学校化学学报*, 30(9): 1830~1834.
- 郑茂松, 王爱勤, 詹庚申. 2007. 凹凸棒石黏土应用研究[M]. 北京: 化学工业出版社, 34~52.
- 朱利中, 王 晴, 陈宝梁. 2000. 阴-阳离子有机膨润土吸附水中苯胺、苯酚的性能[J]. *环境科学*, 21(4): 42~46.