

坡缕石粘土对有机染料的吸附热力学研究

郝艳玲, 王 远, 董良宇, 牛 欢, 陈俊峰

(兰州交通大学 化学与生物工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘 要: 将甘肃靖远坡缕石粘土分离提纯, 通过静态吸附实验, 研究了坡缕石对水中有机染料亚甲基蓝、结晶紫和苯胺蓝的吸附等温线, 探讨了吸附热力学特征。实验结果显示, 在实验温度范围内 3 种染料在坡缕石上的吸附在 30 min 可达平衡, 吸附等温线均能较好符合 Langmuir 模型, 饱和吸附量大小顺序为: 结晶紫 > 亚甲基蓝 > 苯胺蓝, 吸附均为吸热过程, 亚甲基蓝、结晶紫和苯胺蓝的吸附焓分别为 15.52、9.26 和 2.59 kJ/mol, 吸附 Gibbs 函数约为 -35 ~ -30 kJ/mol, 吸附熵均大于零, 吸附是自发自发过程。

关键词: 坡缕石粘土; 提纯; 吸附; 有机染料; 热力学

中图分类号: P579; X781.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)06-0661-04

A thermodynamic study of the adsorption of organic dyes on palygorskite clay

HAO Yan-ling, WANG Yuan, DONG Liang-yu, NIU Huan and CHEN Jun-feng

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

Abstract: The adsorption isotherms of such organic dyes as methylene blue, crystal violet and aniline blue in water on palygorskite based on the purification of Jingyuan palygorskite clay were studied through static adsorption experiments, with a discussion on the thermodynamic characteristics. The results show that the equilibrium of the three kinds of dyes can be reached in about 30 minutes in the range of experiment temperatures, the adsorption isotherms of these three dyes on purified palygorskite fit Langmuir model fairly well, and the saturated adsorption capacities from Langmuir models are in order of crystal violet > methylene blue > aniline blue. The adsorptions of the three dyes are all endothermic processes, the adsorption enthalpies of methylene blue, crystal violet and aniline blue are 15.52, 9.26 and 2.59 kJ/mol, respectively; the adsorption Gibbs functions vary in the range of -35 ~ -30 kJ/mol and the adsorption entropies are all positive values. The adsorption processes are spontaneous.

Key words: palygorskite clay; purification; adsorption; organic dyes; thermodynamics

随着现代纺织工业的发展, 印染废水成为主要有害废水之一, 其治理成为国内外废水处理的重点。印染废水具有成分复杂、浓度高、色度高、难降解等特点, 目前染料废水处理的主要方法有生化法、氧化法、絮凝法、电解法、吸附法和光催化降解法等。由于印染废水处理中首先要解决的问题是脱色, 而吸附法用于脱色不引入新的污染物, 能耗低且能富集分离污染物 (Ghosh *et al.*, 2002), 因而受到广泛重视 (Aksu 2002; Bhattacharyya *et al.*, 2005)。

坡缕石是一种层链状镁铝硅酸盐粘土矿物, 具有特殊的纤维状晶体形态, 内部多孔道, 比表面积大, 具有良好的吸附性能 (Potgieter *et al.*, 2006; Galan, 1996)。作为天然廉价吸附剂, 坡缕石粘土在环境保护中的应用和开发已倍受人们重

视, 成为国内外的研究热点 (Alvarez and García, 2003; Shariatmadari *et al.*, 1999)。我国的坡缕石粘土资源主要分布在苏、皖两省 (陈天虎等, 2004), 其他地区也有不同程度的储量, 不同产地的矿物在组成上有较大差异, 杂质的种类和含量各不相同。近年来我国甘肃中西部一带发现了规模较大的坡缕石矿 (刘玉琳等, 2001), 但矿石总体品位不高, 含有较多的白云石和碳酸盐等杂质, 直接应用价值不大 (郑茂松等, 2007)。研究甘肃坡缕石粘土矿物的表面性质和吸附性能, 对于甘肃坡缕石矿产资源的开发及应用有重要的理论和实际意义。本文将分离提纯后相对纯净的甘肃靖远坡缕石样品用于水中有机染料的吸附实验, 研究了吸附平衡和吸附热力学特征, 并对吸附机理进行了探讨, 以期对甘肃坡缕石粘土矿产资源的开

发及应用提供参考。

1 实验部分

1.1 分析仪器和分析方法

主要分析仪器有 722 型分光光度计、SHY-2 恒温振荡器、离心机等。所用有机染料亚甲基蓝、结晶紫和苯胺蓝均为分析纯,其溶液浓度采用可见分光光度法测定,其最大吸收波长分别取 680、620 和 600 nm。

1.2 原料的分离提纯

原矿为沉积型灰色坡缕石粘土,粉碎后过 100 目筛,在 $100 \pm 5^\circ\text{C}$ 下干燥并恒重,测得其水分含量为 12.19%。将原矿进行分离提纯,由红外光谱和 XRD 谱分析可知,坡缕石样品的纯度得到了大幅度提高(郝艳玲等,2008)。将纯化后的样品用于吸附实验研究。

1.3 吸附实验

准确称取一定量提纯后的坡缕石样品置于 100 mL 的具塞锥形瓶中,加入一定浓度的染料溶液 10 mL,一定温度下在恒温振荡器上以 150 r/min 的速度振荡一定时间后,离心分离,测定清液的吸光度,确定其浓度,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 为溶液的初始质量浓度(mg/L), C 为吸附后清液的质量浓度(mg/L), V 为溶液的体积(L), m 为吸附剂质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 振荡时间对吸附的影响

取 0.0200 g 样品置于质量浓度为 200 mg/L 的染料溶液中, 25°C 时振荡不同时间后对溶液进行离心分离,考察吸附量随时间的变化,结果如图 1 所示。由图 1 可见坡缕石对 3 种染料有较高的吸附速率,吸附量在最初 10 min 内增加迅速,20 min 后变化平稳,吸附基本达到平衡。实验取 30 min 作为吸附平衡时间。

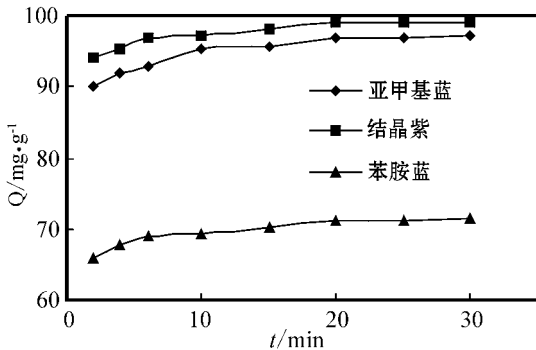


图 1 时间对吸附量的影响

Fig. 1 Effect of time on adsorption amount

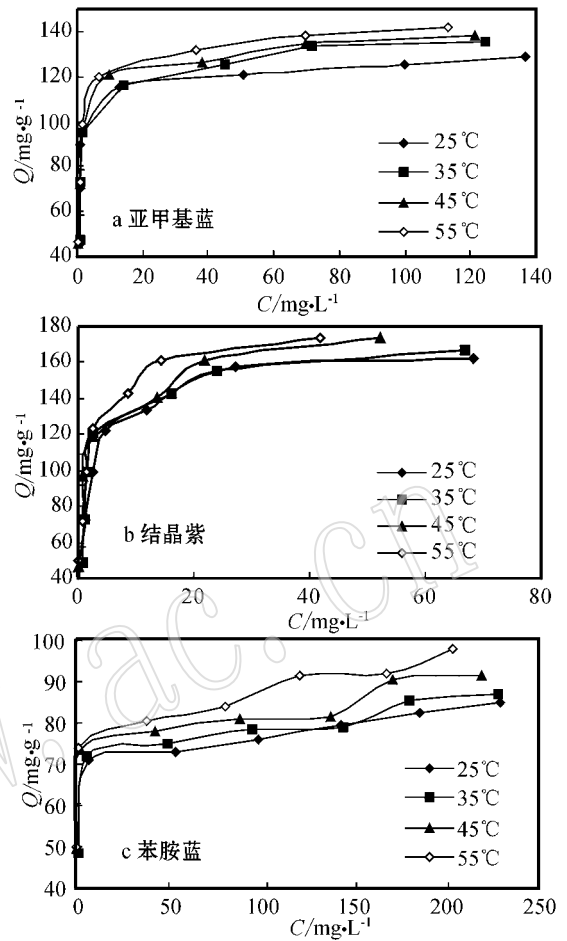


图 2 有机染料的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of organic dyes

2.2 吸附平衡

不同温度下坡缕石对水中 3 种染料的吸附等温线见图 2。通常可用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程描述吸附等温线,Langmuir 方程的表达式为

$$Q = Q_m \cdot bC / (1 + bC) \quad (2)$$

线性关系式为

$$C/Q = C/Q_m + 1/bQ_m \quad (3)$$

式中 Q_m 为单层饱和吸附量(mg/g), b 为吸附平衡常数(L/mg)

Freundlich 方程的表达式为

$$Q = kC^n \quad (4)$$

线性关系式为

$$\ln Q = n \ln C + \ln k \quad (5)$$

式中 k 和 n 是特性常数。

将不同温度下的吸附等温线分别按 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行线性拟合,结果见表 1。由表 1 可见,和 Freundlich 方程相比,Langmuir 方程能较好地描述坡缕石对 3 种染料的吸附,相关系数均在 0.99 以上,且在 $25 \sim 55^\circ\text{C}$ 的温

表 1 吸附等温方程线性拟合结果
Table 1 Regression equations for adsorption isotherms

染料	T/K	Langmuir 方程				Freundlich 方程			
		方程	R ²	Q _m /mg·g ⁻¹	b/L·mg ⁻¹	方程	R ²	k	n
亚甲基蓝	298	y=0.007 4 x+0.013 3	0.997 2	135.14	0.556 4	y=0.131 7 x+4.278 0	0.759 7	72.10	0.131 7
	308	y=0.007 3 x+0.010 3	0.999 3	136.99	0.708 7	y=0.142 3 x+4.301 2	0.808 5	73.79	0.142 3
	318	y=0.007 2 x+0.008 1	0.999 4	138.89	0.888 9	y=0.143 7 x+4.333 0	0.816 6	76.17	0.143 7
	328	y=0.007 0 x+0.007 2	0.999 5	142.86	0.972 2	y=0.146 2 x+4.360 1	0.802 5	78.26	0.146 2
结晶紫	298	y=0.006 0 x+0.013 4	0.999 6	166.67	0.447 8	y=0.260 4 x+4.164 1	0.827 8	64.33	0.260 4
	308	y=0.005 9 x+0.012 2	0.999 0	169.49	0.483 6	y=0.241 8 x+4.240 9	0.757 5	69.47	0.241 8
	318	y=0.005 7 x+0.010 1	0.997 7	175.44	0.564 4	y=0.247 5 x+4.298 1	0.868 9	73.56	0.247 5
	328	y=0.005 6 x+0.009 0	0.999 2	178.57	0.622 2	y=0.273 5 x+4.302 8	0.893 3	73.91	0.273 5
苯胺蓝	298	y=0.011 9 x+0.064 7	0.997 4	84.03	0.183 9	y=0.098 3 x+3.895 8	0.822 7	49.20	0.098 3
	308	y=0.011 6 x+0.060 7	0.996 2	86.21	0.191 1	y=0.097 6 x+3.923 2	0.823 7	50.56	0.097 6
	318	y=0.011 1 x+0.056 9	0.994 2	90.09	0.195 1	y=0.089 2 x+4.008 9	0.773 6	55.09	0.089 2
	328	y=0.010 4 x+0.051 2	0.995 5	96.15	0.203 1	y=0.093 3 x+4.050 3	0.800 5	57.41	0.093 3

度范围内,3种染料的 Q_m 和 b 均随温度的升高而增大,说明吸附过程吸热,升温有利于吸附。

结晶紫中含有1个季胺阳离子和2个叔胺N原子,整个有机阳离子在溶液中显示的正电荷较多,亚甲基蓝也是带正电的阳离子染料,荷正电越多越易被吸附(Al-Futaisi *et al.*, 2007)。随着温度升高,染料的溶解度增大,产生更多的阳离子,而坡缕石晶格中存在可交换的阳离子,离子交换使吸附量增加(杭瑚等,1994)。

亚甲基蓝和结晶紫中有机阳离子的摩尔质量分别为284 g/mol和372 g/mol,根据坡缕石的阳离子交换容量0.430 5 mmol/g,可计算出坡缕石对亚甲基蓝和结晶紫的最大阳离子交换量分别是122.26 mg/g和160.15 mg/g,其值均略小于实验中的单层饱和吸附量 Q_m ,因此除了由坡缕石的负电荷引起的离子交换吸附起主要作用外,坡缕石表面的Si—OH基团及八面体配位的水分子与染料骨架中的N原子之间还可能存在着氢键和范德华力,也可能有很小比例的由端面电荷引起的静电吸附(赵小蓉等,2003)。

苯胺蓝在水溶液中带有部分负电荷,和坡缕石表面存在静电斥力,但其电离出的 Na^+ 能压缩坡缕石表面的扩散双电层,减小 ζ 电势,这使苯胺蓝从溶液向坡缕石表面迁移。另外由于 Na^+ 强烈的水化作用,削弱了染料分子结构中一些极性基团水化作用,减弱了染料的亲水性,使其趋于移至坡缕石表面。苯胺蓝和坡缕石间的两种作用小于阳离子染料的静电力,所以其单层饱和吸附量较亚甲基蓝和结晶紫小。

2.3 吸附热力学

由热力学基本关系可计算温度对吸附平衡的影响,吸附焓 ΔH 及不同温度下的吸附Gibbs函数 ΔG 和吸附熵 ΔS 由下列关系求得。

$$\ln K = -\Delta H/RT + C \quad (6)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (7)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (8)$$

式中 K 为吸附平衡常数, R 为摩尔气体常数。

按式(6)由 $\ln K$ 对 $1/T$ 作直线,计算 ΔH ,结果见图3。由式(7)、式(8)计算 ΔG 和 ΔS ,不同温度下 ΔG 和 ΔS 的计算结果见表2。

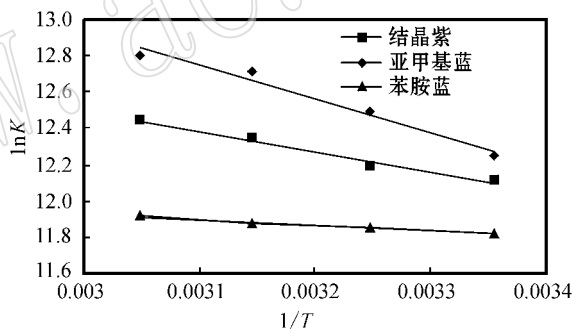


图 3 有机染料的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption enthalpy of organic dyes

表 2 ΔH 、 ΔG 和 ΔS 计算结果
Table 2 Adsorption enthalpy ΔH , Gibbs function ΔG and entropy ΔS

染料	T/K	$\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta G/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
亚甲基蓝	298	15.52	-30.34	153.88
	308		-31.98	154.20
	318		-33.61	154.50
	328		-34.92	153.76
结晶紫	298	9.26	-30.02	131.80
	308		-31.22	131.43
	318		-32.44	131.77
	328		-33.94	131.70
苯胺蓝	298	2.59	-29.28	106.93
	308		-30.36	106.97
	318		-31.40	106.88
	328		-32.50	106.96

坡缕石对3种染料的吸附焓皆为正值,表明吸附过程吸热。根据溶剂置换作用(Vural Gökmen *et al.*, 2002)坡缕石

吸附水中染料时,溶质和溶剂同时被吸附,水先覆盖在坡缕石表面,染料分子要吸附必须将水分子解吸下来,解吸过程吸热,吸附染料分子放热,由于水分子体积远小于染料分子,吸附 1 个染料分子要解吸多个水分子,故解吸的吸热大于吸附的放热,致使整个过程吸热。

苯胺蓝的分子体积较大,吸附时解吸的水分子多,可是其吸附量小,故吸附热较小。结晶紫的分子体积虽然比亚甲基蓝大,但因其其在坡缕石上的阳离子交换作用比亚甲基蓝强,所以表现出的吸附热较小。

一般物理吸附的 ΔG 为 $-20 \sim 0$ kJ/mol,化学吸附的 ΔG 为 $-400 \sim -80$ kJ/mol (Yu Ying *et al.*, 2004),从实验所得的吸附 ΔG 来看,坡缕石对 3 种染料的吸附应是物理吸附和化学吸附并存的过程,其中有由坡缕石表面的负电荷引起的阳离子交换,也有染料分子在坡缕石表面发生的不同程度的键合。

吸附过程的 ΔS 是溶质吸附和溶剂解吸的共同作用,溶质吸附熵是减小的,溶剂解吸熵增加,由于溶质和溶剂与固体表面作用程度不同,分子大小也不同,在溶剂置换过程中被置换的水分子比染料分子多,使吸附熵皆为正值。

3 结论

(1) 提纯后的甘肃靖远坡缕石粘土对水溶性染料亚甲基蓝、结晶紫和苯胺蓝具有较快的吸附速率,30 min 吸附可达平衡。

(2) 在实验研究的温度范围内,坡缕石粘土对 3 种染料的吸附平衡均能较好地符合 Langmuir 吸附等温方程,结晶紫的单层饱和吸附量较亚甲基蓝大,苯胺蓝的最小。

(3) 亚甲基蓝、结晶紫和苯胺蓝在坡缕石粘土上的吸附均为吸热过程,吸附焓分别为 15.52、9.26 和 2.59 kJ/mol。

(4) 3 种染料的吸附 Gibbs 函数在 $-35 \sim -30$ kJ/mol 之间,吸附熵均大于零,吸附过程均可自发进行。

Reference

Aksu Z. 2002. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 7(1): 79~84.

Al-Futaisi A, Jamrah A and Al-Hanai R. 2007. Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite [J]. *Desalination*, 214(1~3): 327~342.

Alvarez-Ayuso E and Garcia-Sánchez A. 2003. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils [J]. *Environ. Pollut.*, 125(3): 337~344.

Chen Tianhu, Peng Shuchuan, Huang Chuanhui, *et al.* 2004. Preparation of pure palygorskite from clays in Jiangsu and Anhui [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 32(8): 965~969 (in Chinese with English abstract).

Ghosh D and Bhattacharyya K G. 2002. Adsorption of methylene blue on

kaolinit [J]. *Applied Clay Science*, 20(6): 295~300.

Galan E. 1996. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays [J]. *Clay Miner.*, 31(4): 443~453.

Hao Yanling and Fan Fuhai. 2008. Adsorption of cadmium ions from aqueous solution on palygorskite clay from Jinyuan, Gansu Province [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(6): 567~571 (in Chinese with English abstract).

Hang Hu, Hu Bolu and Du Jishun. 1994. Adsorption of crystal violet on the bentonite [J]. *Chinese journal applied chemistry*, 11(5): 71~74 (in Chinese with English abstract).

Bhattacharyya K G and Sharma A. 2005. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf Powder [J]. *Dyes and pigments*, 65(1): 51~59.

Liu Yulin, Zhang Youyi, Miao Lingyun, *et al.* 2001. Discovery of iodine attapulgite deposits in Gansu Province and its preliminary application [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 504~506 (in Chinese with English abstract).

Potgieter J H, Potgieter-Vermaak S S and Kalibantonga P D. 2006. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay [J]. *Minerals Engineering*, 19(5): 463~470.

Shariatmadari H, Mermut A R and Benke M B. 1999. Sorption of selected cationic and neutral organic molecules on palygorskite and sepiolite [J]. *Clays Clay Miner.*, 47(1): 44~53.

Gökmen V and Serpen A. 2002. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of dark colored compounds from apple juice using adsorbent resin [J]. *Journal of Food Engineering*, 53(3): 221~227.

Yu Ying, Zhuang Yuanyi, Wang Zhonghua, *et al.* 2004. Adsorption of water-soluble dyes onto modified resin [J]. *Chemosphere*, 54(3): 425~430.

Zhao Xiaorong, Du Dongyun and Lu Xiaohua. 2003. Research on the adsorptive properties of rectorite to methylene blue [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 19(4): 337~342 (in Chinese with English abstract).

Zheng Maosong, Wang Aiqin and Zhan Gengshen. 2007. Study on Application of Attapulgite Clay [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 34~52 (in Chinese).

附中文参考文献

陈天虎, 彭书传, 黄川徽, 等. 2004. 从苏皖凹凸棒石粘土制备纯凹凸棒石 [J]. *硅酸盐学报*, 32(8): 965~969.

郝艳玲, 范福海. 2008. Cd^{2+} 在甘肃靖远坡缕石粘土上的吸附作用研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 27(6): 567~571.

杭瑚, 胡博路, 杜吉顺. 1994. 膨润土对结晶紫的吸附 [J]. *应用化学*, 11(5): 71~74.

刘玉琳, 张友义, 妙凌云, 等. 2001. 甘肃含碘凹凸棒石矿的发现及应用前景初探 [J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 504~506.

赵小蓉, 杜冬云, 陆晓华. 2003. 累托石对亚甲基蓝吸附性能的研究 [J]. *离子交换和吸附*, 19(4): 337~342.

郑茂松, 王爱勤, 詹庚申. 2007. 凹凸棒石粘土应用研究 [M]. 北京: 化学工业出版社, 34~52.