

文章编号: 1000-6524(2003)04-0377-04

海泡石对有机染料的吸附行为研究

刘金泉, 贾 堤, 姚兴芳, 黄 宁

(天津城市建设学院 材料工程系, 天津 300384)

摘 要: 以热酸活化过的海泡石为吸附剂, 研究其对亚甲基蓝、结晶紫和甲基绿3种染料的吸附动力学过程, 并分析了浓度、温度等因素对海泡石吸附效果的影响。结果表明, 温度的变化对吸附的影响较小, 而染料溶液浓度的改变则会对吸附产生很大的影响, 由此确定出较适合的反应条件。采用傅立叶红外光谱技术对吸附前后海泡石的结构进行了分析, 发现亚甲基蓝由于分子体积较小可以进入海泡石内部通道, 而大体积的结晶紫和甲基绿的吸附主要发生在海泡石外表面, 且一价有机阳离子会在中性位置发生吸附, 形成带电或中性复合物。

关键词: 海泡石; 有机染料; 吸附; 亚甲基蓝; 结晶紫; 甲基绿; 红外光谱

中图分类号: P578.94; X788

文献标识码: A

Adsorption behavior of organic dyes on sepiolite

LIU Jin-quan, JIA Di, YAO Xing-fang and HUANG Ning

(Department of Materials Engineering, Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384, China)

Abstract: The adsorption kinetic processes of methylene blue, crystal violet and methyl green from aqueous solution on activated sepiolite were studied, and the effects of concentration and temperature on adsorption were analyzed. FTIR measurement was performed on sepiolite and sepiolite dyes. The results show that the concentration has greater influence on the adsorption behavior than the temperature. Due to its small molecular dimensions, methylene blue can migrate into the tunnels of sepiolite, while the more voluminous dyes such as crystal violet and methyl green are mainly adsorbed on the external surface of sepiolite. Monovalent organic cations can be adsorbed on the neutral sites of sepiolite and form neutral or monovalently charged complexes.

Key word: sepiolite; organic dyes; adsorption; methylene blue; crystal violet; methyl green; infrared spectrum

随着染料工业的迅速发展, 全世界使用的染料品种目前已达数万种, 由此产生的印染废水也成为主要有害废水之一, 其中主要含有染料、浆料、助剂、油剂、酸碱、纤维杂质及无机盐等, 具有成分复杂、浓度高、色度高、难降解等特点。对该类废水的治理首先要解决的就是脱色问题(Kang, 2000)。目前常用的脱色处理方法有中和法、氧化法、吸附法、反渗透法及混凝法等。其中吸附法多采用活性炭作为吸附剂, 但其造价较高且以现有技术难以实现令人满意的再生, 因而未能得到广泛应用。目前利用粘土吸附去除水溶液中的染料取得了很好的效果。我国的粘土资源十分丰富, 因此, 以粘土作为吸附剂有着极其广阔的应用前景。海泡石是一种纤维状含镁水合硅酸盐粘土, 根据 Brauner-preisinger 的模型, 其理想分子式为

$[\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4](\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。海泡石具有纤维状形态, 并伴有与纤维晶轴方向平行延伸的微晶通道, 水和其他一些尺寸适合的吸附质能进入海泡石结构内部而不使其膨胀(Kitayama, 1997; Vicente *et al.*, 2000; Eduardo, 2001)。采用热酸活化方式对其进行处理, 可以改变海泡石的结构和空隙率, 并改变其表面活性。本实验以酸改性后的海泡石为吸附剂, 通过观察其在不同实验条件下对染料的吸附情况, 选择最佳的反应条件, 讨论吸附效果, 并确定吸附机理。

1 实 验

将产于河北省丰润市的海泡石原矿经过干燥、粉碎、研磨

收稿日期: 2003-01-20; 修订日期: 2003-04-21

基金项目: 天津市高等学校科技发展基金资助项目(20010403)

作者简介: 刘金泉(1978-), 男, 硕士研究生, 从事环境工程研究。

过 100 目筛备用。所用染料亚甲基蓝(MB)、结晶紫(CV)、甲基绿(MG)均为分析纯。染料溶液的浓度采用 Spectrumlab 54 型紫外可见分光光度计在天津城市建设学院材料系综合实验室测定, MB、CV 和 MG 的最大波长分别取 750 nm、700 nm 和 490 nm。红外光谱由南开大学中心实验室用 BRUKER 公司的 VECTOR22 型红外光谱测定仪测定, 实验条件为: KBr 压片法制样, 波数范围为 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$, 全波段连续扫描。实验步骤如下:

(1) 将一定量的天然海泡石置于烧杯中, 缓慢加入 1% (质量分数) 的稀盐酸, 不断搅拌直至没有气泡产生。静置 12 h 后, 对溶液进行抽滤, 并用蒸馏水反复洗涤 5 次, 直至检测不出 Cl^- 为止。所得滤饼在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 1 h, 在研钵中研磨至粉末状。

(2) 分别配置 MB、CV 和 MG 的等摩尔浓度 ($1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$) 的 3 种溶液各 100 mL, 分别加入 2 g 海泡石, 在室温下充分搅拌。反应一定时间后, 取上清液测定溶液的浓度, 初始浓度与所测浓度之差即为该时间内海泡石对染料的吸附量。当溶液的浓度不再随时间而变化时, 说明吸附已达平衡。

(3) 改变染料溶液的浓度、pH 值以及反应温度, 研究各因素对吸附的影响, 并确定出最佳的反应条件。

(4) 对吸附染料后的海泡石粉末进行红外光谱测定, 分析其吸附前后的结构变化。

2 结果与讨论

2.1 海泡石对染料的吸附动力学过程

将不同时间内测得的染料溶液吸光度值代入公式 $A/A_e = c/c_e$ 内, 计算出不同时间所对应的染料溶液的浓度。其中, A 和 A_e 分别为吸附前后染料溶液的吸光度值, c 和 c_e 分别为吸附前后溶液中染料的浓度 (mol/L)。根据下式计算海泡石对 3 种染料的平衡吸附量, 即每克干吸附剂吸附染料的摩尔数 $q = (c - c_e) \times V / m$, 式中 V 为染料溶液体积 (L), m 为加入海泡石的质量 (g), q 为海泡石的平衡吸附量 (mol/g)。由图 1 可以看出, 在反应进行的前 6 h 内, 海泡石对染料的吸附速率上升很快, MB、CV、MG 的吸附量可分别达到平衡时吸附量的 46%、60% 和 65%, 随后反应速率趋于平稳。曲线水平部分表示海泡石对 MB、CV、MG 的吸附达到了平衡, 可以看出海泡石对 CV、MG 的吸附在 72 h 后基本达到平衡, 而对 MB 的吸附只需要 60 小时。

2.2 染料浓度对海泡石吸附效果的影响

海泡石对不同浓度染料的去除率和吸附量见图 2。由图 2 可知, 随着染料浓度的增大, 海泡石对染料的吸附率逐渐降低, 但单位质量海泡石的吸附量则呈增加趋势。从海泡石对 3 种染料的吸附量与溶液中染料浓度的变化关系 (图 2b) 可看出二者符合线性方程 $q = A \cdot c + B$ (A 、 B 为常数), 因此吸附量与溶液中染料浓度呈线性变化关系。考虑实际生产应用规则, 既要保证一定的染料去除率, 又要充分利用海泡石的吸附

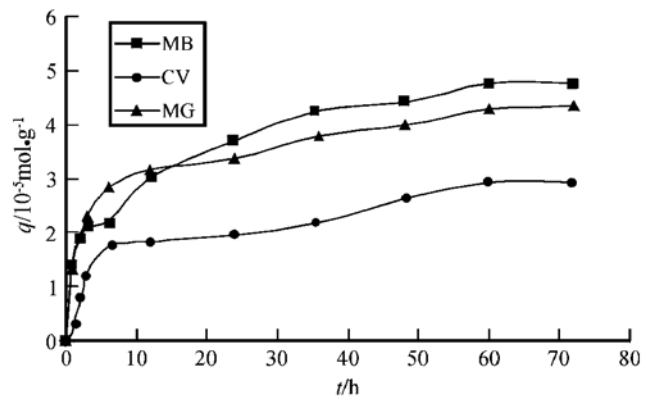


图 1 海泡石对染料的吸附量随时间的变化图解

Fig. 1 Diagram showing effects of time on adsorption

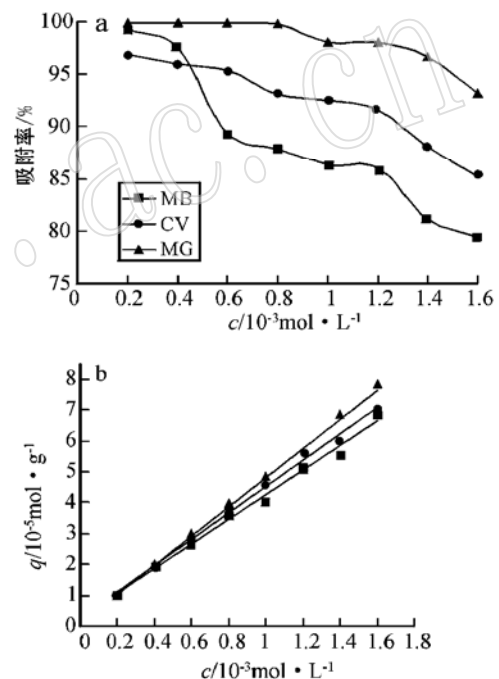


图 2 染料浓度对吸附效果的影响(a) 以及吸附量随染料浓度的变化(b) 图解

Fig. 2 Effects of concentration on adsorption (a) and variation of adsorption with concentration (b)

性能, 根据实验结果, 选取 MB、CV、MG 的最佳浓度分别为 $0.8 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 、 $1.1 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 和 $1.4 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 。

2.3 反应温度对海泡石吸附效果的影响

从图 3 可以看出, 随着温度的升高, 海泡石对亚甲基蓝的吸附率上升, 而对甲基绿和结晶紫的吸附率则呈下降趋势。这主要是因为当染料的初始浓度较低时, 亚甲基蓝在海泡石上的吸附过程为吸热过程, 吸热效应主要表现为亚甲基蓝进入海泡石孔道置换孔道内的水所需要的热与亚甲基蓝吸附所产生的热的平衡, 表明亚甲基蓝可以进入海泡石内部取代位

于结构微孔内的水分子。相比之下, 结晶紫和甲基绿由于分子尺寸较大, 只能吸附在海泡石的外表面, 因而其吸附一直是放热过程(Eduardo, 2001)。

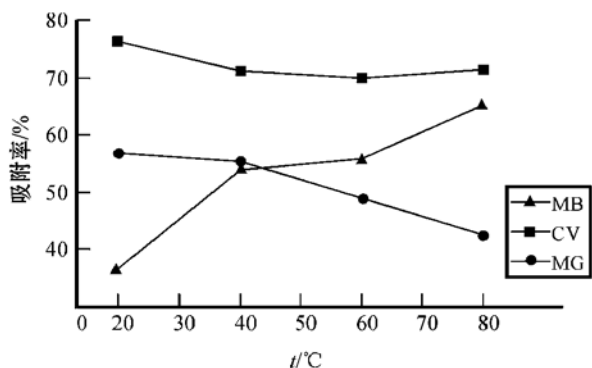


图3 温度对海泡石吸附染料效果的影响

Fig. 3 Effects of temperature on adsorption

2.4 海泡石对3种染料的吸附等温线

图4示海泡石对MB、CV、MG的吸附等温线, 可以看出海泡石对3种染料的吸附均符合Langmuir方程。

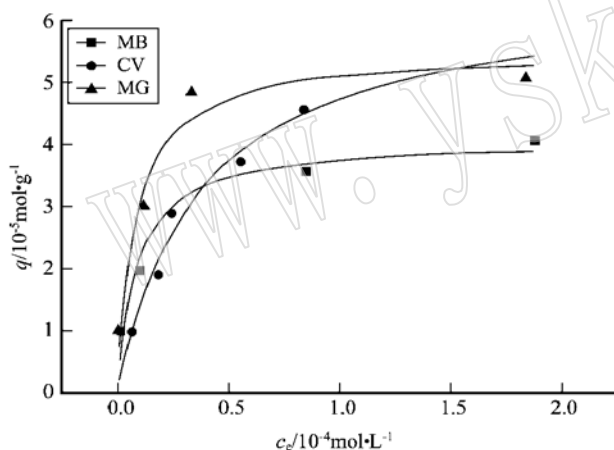


图4 海泡石对3种染料的吸附等温线

Fig. 4 Isotherms of MB, CV and MG to sepiolite

3 吸附前后海泡石结构的分析

对纯海泡石及吸附3种染料后的海泡石进行了红外光谱测定, 所得谱图如图5所示, 在图5-a的高频区, 3691.4 cm^{-1} 为Mg—OH的伸缩振动带, 即位于硅氧四面体构成的六方环网中心、参与八面体配位的结构水特征峰; 3586.4 cm^{-1} 为位于孔道壁上受Mg²⁺束缚、参与八面体配位的结晶水特征峰; 3420.9 cm^{-1} 为进入结构通道的沸石水吸收带(Hayashi, 1969; Ahlrichs, 1974; 宋功保, 1999)。 1653.4 cm^{-1} 和 1210.5 cm^{-1} 为沸石水弯曲振动吸收带($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) (王吉中等, 1997), 1021.1 cm^{-1} 和 976.8 cm^{-1} 为Si—O伸缩振动带

($\nu_{\text{Si-O}}$), 786.3 cm^{-1} 为Si—O弯曲振动带($\delta_{\text{Si-O}}$)。在吸附染料后, 3691.4 cm^{-1} 、 3586.4 cm^{-1} 和 3420.9 cm^{-1} 处谱带的位置和强度均未发生变化(图5-b、c、d), 初步推测这3种染料分子没有取代海泡石内的配位水分子, 因而也就没有通过配位水分子与Mg²⁺连接。但是, 从图5-d中又可以看出海泡石吸附亚甲基蓝之后引起了 1653.4 cm^{-1} 处H—O—H弯曲振动谱带的增强, 而吸附结晶紫和甲基绿的海泡石该处的谱带强度没有发生明显变化, 说明亚甲基蓝与配位水分子发生了相互作用, 而结晶紫和甲基绿却没有。这主要是因为在3种染料中, 亚甲基蓝的体积最小($17\text{ \AA} \times 7.6\text{ \AA} \times 3.25\text{ \AA}$), 适合于迁移进入海泡石通道(孔道交联部分尺寸 $11\text{ \AA} \times 4\text{ \AA}$), 且本实验中染料浓度较低, 主要以单体吸附为主(Eduardo, 2001)。而对于大体积的结晶紫和甲基绿分子, 没有类似的红外光谱变化(图5-b、c)。海泡石吸附结晶紫和甲基绿后的红外光谱图中 1588 cm^{-1} 谱带是结晶紫和甲基绿分子中的苯环峰, 这个峰在海泡石吸附亚甲基蓝的红外光谱图上也出现, 但强度相对很弱(图5-d)。图5-a中, 海泡石在约 800 cm^{-1} 处由于O—H的形变而生成一双重线(Kodama, 1985), 吸附染料后该处的峰强度增加(图5-b、c、d), 表明有机阳离子和硅烷醇基团发生作用, 由此可认为吸附发生在中性位置。Giora等(2002)提出, 海泡石对二价阳离子的吸附一般不能发生在中性位置, 因而该处谱带不会发生变化。但当溶液为碱性时, 甲基绿主要以1价形式存在, 因此在图5-b中也可看到类似的增强。

吸附染料后的海泡石红外谱图中, 在 2930 cm^{-1} 处可见明显的峰, 而该峰在纯海泡石和纯染料的光谱中均见不到。推测可能是染料的一N—C与O—H形成了 π 氢键, 该处峰

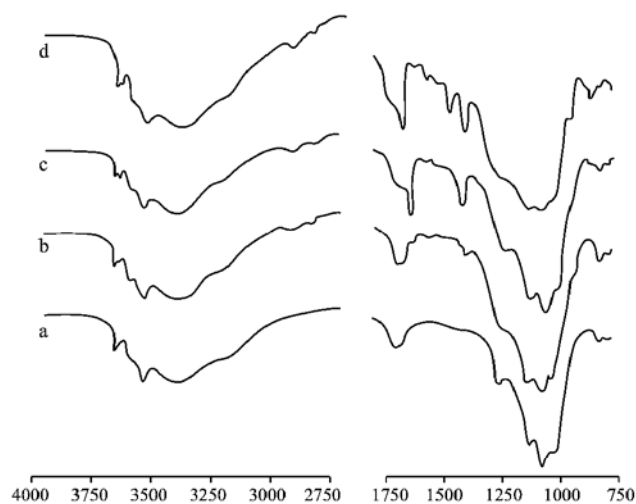


图5 样品的红外光谱图

Fig. 5 FTIR spectra of the samples

a—纯海泡石; b—海泡石吸附甲基绿后; c—海泡石吸附结晶紫后; d—海泡石吸附亚甲基蓝后
a—pure sepiolite; b—sepiolite adsorbing methyl green; c—sepiolite adsorbing crystal violet; d—sepiolite adsorbing methylene blue

为与 π 电子云缔合的羟基特征峰。此外,海泡石吸附染料后出现的Ar—N特征峰(1270 cm^{-1})也表明这3种染料与海泡石发生了不同程度的键合。

4 结 论

(1) 海泡石对亚甲基蓝、结晶紫和甲基绿染料均有较高的去除率,染料溶液浓度对去除率的影响很大,而温度对去除率的影响相对较小。

(2) 亚甲基蓝由于分子体积较小可以进入海泡石内部通道发生吸附,体积较大的结晶紫和甲基绿的吸附主要发生在海泡石外表面,不能进入晶间空腔取代配位水分子。在吸附过程中,这3种染料均能与海泡石发生不同程度的键合,表明有化学吸附发生。

Reference

Ahrlich N J L. 1974. Structure hydroxyl in sepiolite[J]. *Clays and Clay Mineral*, 23: 119~ 124.
 Eduardo R H. 2001. Molecular access to intercrystalline tunnel of sepiolite [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 11: 86~ 91.
 Hayashi H. 1969. Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating [J]. *Am. Miner.*, 54: 1 613~ 1 624.
 Kang S F. 2000. Delorization of textile wastewater by photo_fenton oxir

ation technology [J]. *Chemosphere*, 41: 1 287~ 1 294.
 Kitayama Y, Katoh H and Kodama T. 1997. Polymerization of pyrrole in intracrystalline tunnels of sepiolite [J]. *Applied Surface Science*, 121/ 122: 331~ 334.
 Kodama H. 1985. *Infrared Spectra of Minerals: Reference Guide to Identification and Characterization of Minerals for the Study of Soils*. Research Branch, Agriculture Canada[M]. Ottawa, 156.
 Rytwo G, Tropp D and Serban C. 2002. Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations [J]. *Applied Clay Science*, 20: 273~ 282.
 Song Gongbao. 1999. Infrared spectrum of water in sepiolite and its role of indicating structural stability[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18(1): 80~ 86(in Chinese with English abstract).
 Vicente R M A and Lopez Gonzalez J D. 1995. Acid activation of Spanish sepiolite: II. Consideration of kinetics and physicochemical modifications generated[J]. *Clay Minerals* 30: 315~ 323.
 Wang Jizhong and Chen Anguo. 1997. Study on the thermal phase transition of sepiolite by infraed adsorption spectrum [J]. *Journal of East China Geological Institute*, 20(3): 252~ 256 (in Chinese).

附中文参考文献

宋功保. 1999. 海泡石中水的红外光谱及其结构稳定性的指示作用 [J]. *岩石矿物学杂志*, 18(1): 80~ 86.
 王吉中, 陈安国. 1997. 用红外吸收光谱法研究海泡石的热相变[J]. *华东地质学院学报*, 20(3): 252~ 256.