

# 水滑石及其焙烧产物对阴离子染料酸性蓝-80的吸附

朱茂旭 王 征 李艳苹 于 红

(中国海洋大学化学化工学院, 青岛, 266100)

**摘 要** 研究了水滑石 (HT) 及其焙烧产物 (HTC) 对阴离子染料酸性蓝-80的吸附特征. 结果表明, 在常见染料废水浓度范围内, HTC的吸附量和吸附速率都明显大于 HT, HTC的吸附等温线和动力学分别符合 Langmuir等温方程和粒间扩散模型. HTC对阴离子染料的去除受无机阴离子 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$ ) 的影响较小, 阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 的存在能明显降低酸性蓝-80的吸附量. 吸附量随温度的升高明显下降.

**关键词** 水滑石, 酸性蓝-80, 吸附.

水滑石在 450—500°C 焙烧得到 Mg-Al 混合氧化物. 该氧化物具有结构“记忆”效应, 即在水环境中重新吸收阴离子使其恢复原有的层状结构<sup>[1-5]</sup>. 通过这种结构重建可吸附更多的阴离子污染物, 达到去除阴离子污染物的目的.

本文研究了水滑石及其焙烧产物对阴离子染料酸性蓝-80的吸附特征.

## 1 实验部分

### 1.1 水滑石及其焙烧产物的制备<sup>[6]</sup>

将 3.5 mol/L NaOH 和 0.943 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶于 1000 ml 去离子水中, 然后将 700 ml  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.5 mol) 和  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.0 mol) 混合液 (摩尔比为 2:1) 以约  $1.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率缓慢滴入 NaOH 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  混合溶液中, 在滴加过程中剧烈搅拌. 然后放入 80°C 恒温振荡器中, 水热处理 37 h 使之结晶, 自然冷却至室温, 并将合成产物反复离心清洗 9 次, 以达到去掉溶液中多余自由离子的目的. 将清洗后的物质低温烘干, 研磨过 100 目筛, 得到水滑石 (HT), 将 HT 在 500°C 下焙烧 8 h 得到相应的焙烧产物, 记为 HTC.

### 1.2 吸附实验

将一定量的 HT 和 HTC 置于具塞锥形瓶中, 然后各加入 50 ml 已知浓度的阴离子染料 (酸性蓝-80 由青岛双桃染料厂提供, 初始 pH 值为 6.8 实验过程中 pH 值不变) 溶液, 恒温振荡不同时间 (30 min—20 h) 后离心, 过滤, 用分光光度法测定染料浓度 ( $\lambda_{\text{max}} = 627 \text{ nm}$ ). 用日产 Rigaku 自动 X 射线衍射仪对 HT 及 HTC 吸附前后的样品进行 XRD 分析 ( $\text{Cu-K}\alpha$ , 40 kV, 90 mA,  $7 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

在染料浓度 ( $380 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 恒定的条件下, 改变无机阴离子 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$ ) 浓度使阴离子与染料的摩尔比为 0—12, 改变阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 和染料的不同加入顺序, 用平衡法研究 SDS 对 HTC 吸附染料的影响.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

HT 和 HTC 以及吸附后样品的 XRD 分析结果如图 1 所示. 从图 1a 可以看出, HT 的结晶程度很好, XRD 结果与文献报道基本一致<sup>[7]</sup>, HT 的  $d_{003}$  和  $d_{006}$  值分别为 0.758 nm 和 0.379 nm. HTC 只出现  $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  混合氧化物的特征衍射峰 (图 1d)<sup>[3]</sup>, 表明 500°C 焙烧后的产物已经完全失去了水滑石

的层状结构, 层间的  $\text{CO}_3^{2-}$  和水已经完全失去, 成为 Mg-A 混合氧化物.

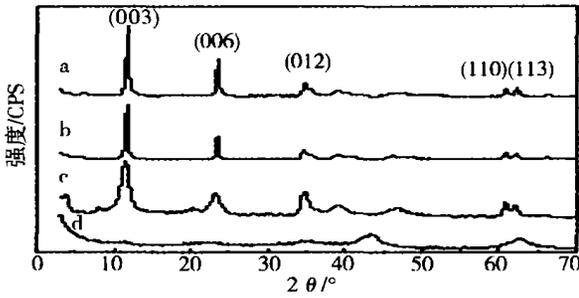


图 1 HT及 HTC吸附酸性蓝-80前后的 XRD 图谱

(a) HT; (b) HT 吸附后; (c) HTC 吸附后; (d) HTC

Fig. 1 X-ray diffractograms of HT and HTC before and after sorption of acid blue-80

HT 吸附实验前后的 XRD (图 1b 和图 1a) 没有明显区别. HTC 吸附实验后 (图 1c) 出现了水滑石的 (003) 和 (006) 特征层状结构峰, 表明 HTC 在水溶液中重新吸收阴离子后经结构重建恢复了水滑石的层状结构. 结构重建后的  $d_{003}$  和  $d_{006}$  峰分别为 0.766 nm 和 0.381 nm, 比 HT 的对应值都大, 表明吸附染料阴离子后所恢复的结构其层间距略有增加, 这可能是由于染料阴离子的半径比  $\text{CO}_3^{2-}$  的半径大所致. 虽然 HTC 结构重建后出现了 (003) 和 (006) 特征峰, 但峰的强度均比水滑石的小, 表明在结构恢复过程中结晶程度下降.

## 2.2 反应时间对吸附的影响

图 2 为 HTC 和 HT 对酸性蓝-80 的吸附量随反应时间的变化. 从图 2 可以看出, 在 3 h 内, HTC 的吸附量随时间的增加急剧增大, 9 h 后吸附量几乎不随时间变化, 表明基本上达到了表观吸附平衡, 且染料的初始浓度对达到平衡的时间没有明显的影响. HT 的吸附量在 4 h 内急剧增大, 在 20 h 内吸附量仍有缓慢增加, 表明达到吸附平衡的时间要长于 HTC. 为确保吸附实验达到平衡, 选择 24 h 和 12 h 分别作为 HT 和 HTC 的平衡吸附时间. 鉴于 HTC 的吸附容量远大于 HT, 在以下的研究中主要研究 HTC 的吸附特征. 对 HTC 的吸附动力学分别用准一级方程 (1)、准二级方程 (2)、粒间扩散方程 (3) 和 Elovich 方程 (4) 来拟合.

$$1/q_t = (k_1/q_1)(1/t) + 1/q_1 \quad (1)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_2^2) + (t/q_2) \quad (2)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (3)$$

$$q_t = (1/b) \ln(ab) + (1/b) \ln t \quad (4)$$

式中,  $q_t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 为时间  $t$  (min) 时的吸附量,  $q_1$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) 分别为准一级方程的最大吸附容量和吸附速率常数,  $q_2$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和  $k_2$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 分别为准二级方程的最大吸附容量和速率常数,  $C$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和  $k_p$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ ) 分别为粒间扩散方程的截距和速率常数,  $a$  和  $b$  为常数.

通过式 (1) 至式 (4) 拟合得到的动力学参数如表 1 所示. 从相关系数 ( $R^2$ ) 可以看出, HTC 对酸性蓝-80 的吸附动力学更符合粒间扩散模型, 由于所得直线未通过原点 ( $C \neq 0$ ), 说明粒间扩散模型不是惟一的速率控制步骤, 可能一定程度上还受其它动力学过程控制<sup>[8]</sup>.

表 1 不同浓度酸性蓝-80 条件下 HTC 对染料吸附的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for the sorption of acid blue-80 onto HTC at different concentration of acid blue-80

染料 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	动力学方程 (1)			动力学方程 (2)			动力学方程 (3)			动力学方程 (4)		
	$K_1$	$q_1$	$R^2$	$K_2$	$q_2$	$R^2$	$k_p$	$C$	$R^2$	$a$	$b$	$R^2$
300	23.7	380.2	0.919	$2.8 \times 10^{-5}$	617.6	0.957	43.9	38.4	0.990	26.4	0.0082	0.939
400	44.27	366.0	0.932	$7.1 \times 10^{-6}$	922.2	0.704	45.3	89.5	0.973	18.2	0.0088	0.875

## 2.3 吸附等温线

酸性蓝-80 在 HTC 和 HT 上的吸附等温线如图 3 所示, 从图 3 可以看出, HTC 和 HT 对染料都有吸附能力. 如在 25°C, 30°C, 40°C 时, HTC 的最大吸附容量分别为 626.8, 569.2, 526.2  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 25°C 时 HT 的最大吸附容量为 55.4  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 在相同平衡浓度时, 随温度升高, HTC 对染料的吸附量明显下降, 但三个温度下 HTC 的吸附容量几乎为 HT 的近 10 倍或 10 倍以上. 鉴于染料废水的浓度范

围一般为  $10\text{--}50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ <sup>[5]</sup>, 因此, HTC 及 HT 都可作为去除大多数阴离子染料废水的高效吸附剂. 不过, 由于 HT 的吸附容量较小, 只限于作为较低浓度阴离子染料的吸附剂, 而 HTC 能用于高浓度阴离子染料废水的处理. HT 对染料的吸附是通过表面吸附和离子交换两个过程, 但主要是阴离子染料与 HT 层间  $\text{CO}_3^{2-}$  之间的交换. 研究表明<sup>[3]</sup>,  $\text{CO}_3^{2-}$  在层间的亲和力较大, 难以被其它无机和有机阴离子交换, 因此, 离子交换程度受到较大限制. 而 HTC 比 HT 具有更大的吸附容量在于其独特的记忆效应<sup>[9]</sup>, HTC 在结构恢复过程中吸附大量阴离子的同时释放出  $\text{OH}^-$ , 实验结果也表明, 平衡溶液的 pH 值都能稳定在 10.5 左右. 当溶液中的阴离子主要以染料为主时, 溶液中可能存在的少量  $\text{CO}_3^{2-}$ , 对染料吸附的影响很小.

从动力学实验可知, HTC 在结构恢复过程中吸附阴离子的速率快于离子交换过程, 这是因为离子交换涉及到层间的孔隙扩散过程, 而结构恢复是结构重建和粒间扩散同时进行的.

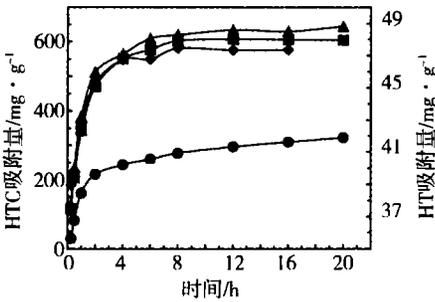


图 2 时间对 HTC 和 HT 去除酸性蓝-80 的影响

◆  $400\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (HTC)    ■  $500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (HTC)  
▲  $600\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (HTC)    ●  $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (HT)

Fig. 2 Effect of contact time on acid blue-80 removal by HTC and HT

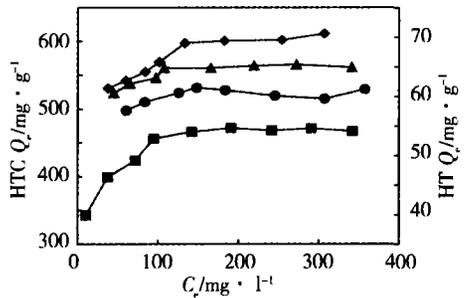


图 3 HTC 和 HT 对酸性蓝-80 的吸附等温线

◆  $25^\circ\text{C}$ (HTC)    ▲  $30^\circ\text{C}$ (HTC)  
●  $40^\circ\text{C}$ (HTC)    ■  $25^\circ\text{C}$ (HT)

Fig. 3 Isotherms for acid blue-80 sorption by HTC and HT

用 Langmuir 和 Freundlich 等温式对吸附等温线数据进行拟合:

Langmuir 方程:  $C_e/Q_e = 1/(K \cdot Q_m) + C_e/Q_m$

Freundlich 方程:  $\lg Q_e = \lg K_f + n \lg C_e$

式中,  $Q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 为平衡吸附量,  $C_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) 为溶液中吸附质的平衡浓度,  $K_f$  和  $n$  为经验常数,  $Q_m$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 为吸附剂的最大吸附容量,  $K$  ( $\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) 为与吸附能有关的常数.

拟合得到的等温式参数如表 2 所示, 从相关系数 ( $R^2$ ) 可以看出, HTC 和 HT 吸附染料的实验数据均很好地符合 Langmuir 等温式.

表 2 HTC 和 HT 吸附酸性蓝-80 的 Langmuir 和 Freundlich 等温式参数

Table 2 Langmuir and Freundlich isotherm constants for the sorption of acid blue-80 on to HTC and HT

T / °C	Langmuir			Freundlich			
	$Q_m / \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K / \text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$	$R^2$	$n$	$K_f / \text{l}\cdot\text{g}^{-1}$	$R^2$	
HTC	25	626.8	0.11	0.999	0.07	406.7	0.932
	30	569.2	0.33	0.999	0.03	466.9	0.795
	40	526.2	0.60	0.999	0.02	464.1	0.397
HT	25	55.36	0.18	0.999	0.09	33.31	0.922

2.4 无机阴离子和 SDS 对染料吸附的影响

图 4 为三种干扰阴离子 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$ ) 对 HTC 去除酸性蓝-80 的影响. 从图 4 可以看出,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  对染料的去除影响较小. 随  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度的增大,  $\text{CO}_3^{2-}$  对 HTC 去除染料的抑制作用逐步增强. 当  $\text{CO}_3^{2-}$  与染料的摩尔比为 0—2 时, 染料的去除率从 91% 迅速下降至 78%, 随  $\text{CO}_3^{2-}$  与染料的摩尔比进一步增大, 染料的去除率下降趋势缓慢, 当  $\text{CO}_3^{2-}$  与染料的摩尔比增至 12 时, 染料的去除率下降了 18%. 由此可见,  $\text{CO}_3^{2-}$  在一定程度上抑制了 HTC 对染料的吸附, 然而在  $\text{CO}_3^{2-}$  与染料的摩

尔比很高时, HTC对染料仍保持很高的去除率 (> 70%), 因此, 水溶液中  $\text{CO}_3^{2-}$  的存在不是影响 HTC吸附效率的关键因素, 但在某些情况下应考虑  $\text{CO}_3^{2-}$  的影响. 总体而言, 相对染料浓度, 即使以上三种无机干扰离子浓度较高, 对染料去除率的影响也较小.

SDS对 HTC吸附酸性蓝-80的影响如图5所示. 无论 SDS是在染料吸附前、吸附后或是与染料同时加入, 都对染料的吸附产生明显的影响.

先加入染料后加入 SDS时, 随 SDS浓度的增加, 染料的吸附量逐渐降低. 这是由于 SDS为阴离子, 可与阴离子染料发生竞争吸附. 随 SDS浓度的增加, 可一定程度地解吸已吸附的染料.

先加入 SDS后加入染料时, 染料的吸附量大大降低, 但当 SDS浓度增大到  $0.3\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  时, 染料的吸附量又有一定程度的增加. 通过结构重建, SDS可吸附在 HTC上, 由于 SDS占据一定的吸附位, 致使染料的吸附极大地减少; 当 SDS的吸附量达到一定程度时, 已结构重建的 HTC表面几乎被 SDS的烷基链所覆盖, 染料可通过分配机制被烷基链吸附<sup>[2, 10]</sup>, 因此, 当 SDS的初始浓度增大到一定程度时, 染料的吸附量又有所增加, 但仍远远小于无 SDS时的染料吸附量.

SDS和染料同时加入时, 由于竞争吸附, 当 SDS为低浓度 (<  $0.1\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) 时就大大地抑制染料的吸附, 但当 SDS浓度增大时, 这种抑制作用的增加幅度减小, 可能是 SDS的竞争吸附 (导致染料的解吸) 和 HTC表面 SDS烷基链对染料吸附两种相反机制综合作用的结果.

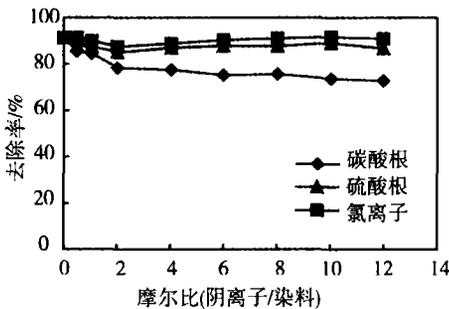


图4 阴离子对酸性蓝-80去除率的影响

Fig. 4 Effect of competitive anions on acid blue-80 removal

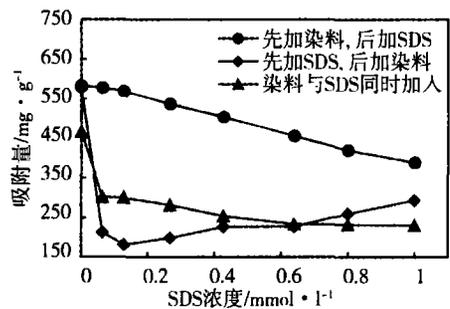


图5 SDS对酸性蓝-80吸附的影响

Fig. 5 Effect of SDS on acid blue-80 sorption

### 3 结论

HTC通过结构恢复机制吸附酸性蓝-80的速率及吸附容量都明显大于 HT通过离子交换机制吸附酸性蓝-80的速率及吸附容量. HT适合用于浓度较低的阴离子染料的去除剂, HTC可作为高浓度阴离子染料高效的选择性吸附剂.

HTC对染料吸附的动力学和吸附等温线分别符合粒间扩散模型和 Langmuir等温方程, HTC对酸性蓝-80的吸附主要是通过结构重建和粒间扩散完成吸附.

随温度升高, HTC对酸性蓝-80的吸附量明显下降. 无机阴离子对吸附量的影响较小, 其影响按  $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$  的顺序逐步增大, 但 SDS的存在明显降低酸性蓝-80的吸附量.

### 参考文献

- [1] You Y, Zhao H, Vance G F. Adsorption of Dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in Aqueous Solution by Calcined Layered Double Hydroxide [J]. *Appl. Clay Sci.*, 2002, **21**: 217-226
- [2] You Y, Zhao H, Vance G F. Surfactant Enhanced Adsorption of Organic Compounds by Layered Double Hydroxides [J]. *Colloid Surf. A*, 2002, **205**: 161-172
- [3] Goswami R C, Sengupta P, Bhattacharyya K et al. Adsorption of Cr(VI) in Layered Double Hydroxides [J]. *Appl. Clay Sci.*, 1998, **13**: 21-34
- [4] Orlhan A, Zhu H Y, Lu G Q. Use of Anion Clay Hydroxide to Remove Coloured Organics from Aqueous Solutions [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2003, **23**: 53-59
- [5] Lazaridis N K, Karapantsios T D, Georgantas D. Kinetic Analysis for the Removal of a Reactive Dye from Aqueous Solution onto Hydroxide by Adsorption [J]. *Water Res.*, 2003, **27**: 3023-3033

- [ 6 ] Crepaldi E L, Tronto J, Cardoso L P et al., Sorption of Terephthalate Anions by Calcined and Uncalcined Hydrotalcite-like Compounds [ J ]. *Colloid Surf. A*, 2002, **211**: 103—114
- [ 7 ] Labajos FM, Rives V, Ulbarri M A. Effect of Hydrothermal and Thermal Treatments on the Physicochemical Properties of Mg-Al Hydrotalcite-Like Materials [ J ]. *J. Mater. Sci.*, 1992, **27**: 1546—1552
- [ 8 ] Özcan A S, Özcan A. Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Acid-Activated Bentonite [ J ]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **276**: 39—46
- [ 9 ] Shin H S, Kim M J, Nam S Y et al., Phosphorus Removal by Hydrotalcite-Like Compounds (HTLcs) [ J ]. *Water Sci. Technol.*, 1996, **34**: 161—168
- [ 10 ] You Y, Zhao H, Vance G E. Hybrid Organic-Inorganic Derivatives of Layered Double Hydroxides and Dodecylbenzenesulfonate: Preparation and Adsorption Characteristics [ J ]. *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**: 907—912

## SORPTION OF ANIONIC DYE ACID BLUE-80 ONTO HYDROTALCITE AND ITS CALCINED PRODUCT

ZHUMaoxu    WANG Zheng    LI Yanping    YU Hong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China)

### ABSTRACT

The sorption behavior of an anionic dye acid blue-80 on hydrotalcite (HT) and its calcined product (HTC) was studied. Results showed that HTC and HT could be used as elective adsorbents to remove an ionic dye from wastewaters. Both the capacity and kinetic rate for the dye sorption by HTC were much larger than by HT. The isotherms and kinetics for the dye sorption by HTC could be well fitted to the Langmuir equation and intraparticle diffusion model respectively. Effects of the presence of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  on the dye sorption were slight, however the presence of sodium dodecylsulfate (SDS) could greatly suppress the dye sorption. Capacity of the dye sorption by HTC significantly decreased with an increase in temperature.

**Keywords** hydrotalcite; acid blue-80; sorption.