

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.12.2015091801

赵芳, 马亚红, 李振林, 等. 松香基季铵盐表面活性剂改性沸石对水中刚果红的吸附性能[J]. 环境化学, 2015, 34(12): 2223-2232

ZHAO Fang, MA Yahong, LI Zhenlin, et al. Adsorption properties of Congo red on natural zeolite modified with cationic surfactant of rosin-based quaternary ammonium [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(12): 2223-2232

松香基季铵盐表面活性剂改性沸石对 水中刚果红的吸附性能*

赵 芳¹ 马亚红¹ 李振林¹ 董慧峪² 杜寒春³ 刘绍刚^{1, 2**}
刁开盛¹ 雷福厚¹ 谭学才¹

(1. 广西民族大学化学化工学院, 广西林产化学与工程重点实验室, 广西药物分析与安全重点实验室, 南宁, 530008;
2. 中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京, 100085;
3. 广西壮族自治区分析测试研究中心, 南宁, 530022)

摘 要 以松香基季铵盐阳离子表面活性剂(*N, N, N*-三甲基-*N*-松香基氯化铵, TAAC)对天然沸石进行改性得到 TAAC 改性沸石并进行红外光谱、扫描电镜和 X 射线粉末衍射等手段表征。考察了 TAAC 改性沸石对水中刚果红的吸附性能的影响因素,如粒径、改性剂投加量、温度、pH 值等,结果表明这一改性能显著地提高沸石对刚果红的吸附量;在 pH 值 4.0—10.0 范围内,CR 的吸附量随着 pH 值增加而下降;反应温度从 20 °C 上升至 40 °C, TAAC 改性沸石对 CR 的吸附容量有所下降。TAAC 改性沸石对水中刚果红的吸附动力学过程符合准二级动力学模型。Langmuir 等温吸附模型可以较好的描述 TAAC 改性沸石对水中刚果红的吸附过程,其最大吸附容量为 78 mg·g⁻¹(pH 6.0, *T*=20 °C)。热力学分析表明,TAAC 改性沸石对水中刚果红的吸附是自发和放热的过程,是化学吸附和物理吸附共同作用的过程,其吸附机制主要为静电吸引、氢键和芳香基的疏水作用。TAAC 改性沸石吸附刚果红后可通过 NaOH 再生,且随着 NaOH 浓度的增加到 0.1 mol·L⁻¹,其解吸率明显增大。

关键词 松香基季铵盐表面活性剂, 改性沸石, 刚果红, 吸附。

Adsorption properties of Congo red on natural zeolite modified with cationic surfactant of rosin-based quaternary ammonium

ZHAO Fang¹ MA Yahong¹ LI Zhenlin¹ DONG Huiyu² DU Hanchun³
LIU Shaogang^{1, 2**} DIAO Kaisheng¹ LEI Fuhou¹ TAN Xuecai¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Nanning, 530008, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China;
3. Analysis and Testing center of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning, 530022, China)

Abstract: Natural zeolite modified with *N, N, N*-trimethyl-*N*-abietyl ammonium chloride (TAAC) was used as an adsorbent to remove Congo red (CR) dye from aqueous solutions. Its features were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy, and N₂ adsorption-desorption isotherm analysis. The effects of particle size, loading amount, pH and sorbent dosage on the adsorption properties of CR on TAAC modified

2015 年 9 月 18 日收稿。

* 国家自然科学基金(21367004);广西自然科学基金(2014GXNSFAA118284);中国博士后基金(2014M550096);广西科技开发计划项目(桂科能 14123006-24);广西民族大学相思湖青年学者创新团队资助。

** 通讯联系人, E-mail: liushaogang2005@163.com

zeolite were investigated in batch experiments. Experimental results show that TAAC modification on natural zeolite improved its CR sorption capacity significantly. The adsorption capacity of CR on TAAC modified zeolite decreased with increases in pH and temperature. The isotherm equilibrium process of CR fits Freundlich model well, and its calculated maximum monolayer adsorption capacity was $78 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at pH 6.0, $20 \text{ }^\circ\text{C}$. The adsorption of CR followed the pseudo-second order kinetic. Thermodynamic calculations show that the adsorption of CR dye was a spontaneous and endothermic process, which is mostly attributed to electrostatic interaction, hydrogen bonds, and hydrophobic bonding. The CR adsorbed on the TAAC modified zeolite could be desorbed and its desorption efficiency could be greatly enhanced by addition of sodium hydroxide.

Keywords: cationic surfactant of rosin-based quaternary ammonium, modified zeolites, congo red, adsorption.

印染废水具有成分复杂、色度大、有机污染物含量高、可生化性差、难降解等特征,同时大多数染料及其代谢中间产物具有致突变性、致癌性和其他毒性^[1].其中,刚果红是典型的联苯胺偶氮阴离子型染料,是印染废水中具有代表性的污染物之一^[2].基于目前,吸附法被认为是去除水中染料的经济高效的技术之一^[3-4].因此,新型廉价的吸附剂的开发是印染废水处理方面研究的热点之一.

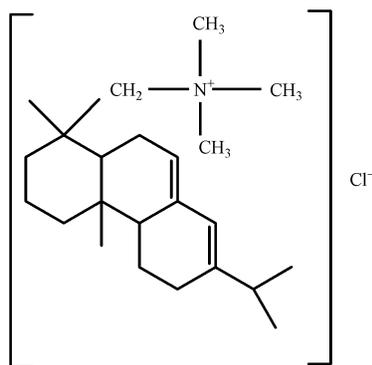
天然沸石对无机阴离子污染物的吸附能力比较弱^[5-6],利用表面活性剂改性沸石并应用于污染物的去除,已成为环境污染治理和修复研究的重要手段之一.目前,国内外研究者主要以长链烷基为亲油基的季铵盐类表面活性剂(例如,十六烷基三甲基氯(溴)化铵和溴化十六烷基吡啶等)来改性沸石用于水中有机污染物的去除^[7-10],但上述表面活性剂对环境生态有一定的潜在的危害^[11-12].我国松脂资源丰富,由再生性资源松香及其衍生物合成松香基季铵盐是一类“绿色”表面活性剂,与上述长链烷基类阳离子表面活性剂相比,易降解、在环境中的残留低、污染小、生态性能优良等特点^[13-14].然而,利用松香基季铵盐阳离子表面活性剂改性沸石吸附去除水中染料的研究鲜有报道.

本研究拟采用松香基季铵盐阳离子表面活性剂-*N,N,N*-三甲基-*N*-松香基氯化铵为例,对天然沸石进行改性(以下简称“TAAC 改性沸石”),研究松香基季铵盐改性沸石的对水中刚果红染料(CR)的吸附性能,并对刚果红的吸附机制进行讨论,以期为拓展松香资源在环境污染控制中的应用及进一步开发新型水处理材料提供参考.

1 材料与方法

1.1 实验材料

浙江缙云斜发天然沸石,其表面阳离子交换容量(ECEC, external cation exchange capacity)为 $130 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[15],其中 $\text{Si}/\text{Al}=4.25\text{—}5.25$,化学成分为: SiO_2 69.48%, Al_2O_3 12.0%, Fe_2O_3 0.87%, K_2O 1.13%, CaO 2.59%, MgO 0.13%, Na_2O 2.59%, 其他组分 10.91%.*N,N,N*-三甲基-*N*-松香基氯化铵(TAAC)为工业级经进一步提纯后使用(河南道纯化工公司提供),刚果红(分析纯,上海国药集团化学试剂),实验用水均为 Millipore 超纯水.*N,N,N*-三甲基-*N*-松香基氯化铵分子结构式如下:



1.2 改性沸石的制备

制备改性沸石的方法:天然沸石粉碎后过标准套筛筛分,清洗后用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 振荡浸泡 4 h, 酸处理可使沸石骨架中的 K^+ 、 Mg^{2+} 等金属阳离子溶出,并去除附着沸石表面的碳酸盐等杂质;取出并冲洗,取一定质量上述预处理的沸石(9 g),分别加入 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TAAC 溶液 18、27、36、45、54 mL 和 63 mL,即改性剂的投加量分别为 100、150、200、250、300 和 350 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ TAAC $\cdot (\text{kg} \text{ 沸石})^{-1}$.以 1:5 固液比在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴中恒温振荡 48 h,用 AgNO_3 检测不出 Cl^- 存在为止,在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下真空干燥至恒重即可制得 TAAC 改性沸石^[16],分别记为 SMZ1、SMZ2、SMZ3、SMZ4、SMZ5、SMZ6.

1.3 吸附剂表征

采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 ADVANCE 型,德国 Bruker 公司)对吸附剂的晶体结构进行表征,其中采用 Cu 靶和 $\text{K}\alpha$ 射线源,操作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA.采用氮吸附比表面测定仪(BET, ASAP2020 型,美国 micromeritics 公司)对测定吸附剂的比表面积、孔容和平均孔径.采用日本 Hitachi 公司型号为 S-3400N 的扫描电子显微镜对吸附剂样品的表面形貌进行分析.采用傅里叶变换红外光谱仪(FTR, 5700 型,美国 Thermo Nicolet 公司)对制备的材料进行官能团分析(以 KBr 压片,波数范围是 $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1});采用马尔文 Nano-ZS90 电位仪测定其 Zeta 电位,采用 Elementar analysensysteme GmbH varioEL 元素测定改性前后的吸附剂的含碳量.

1.4 吸附实验

吸附实验采用静态实验方式.将一定质量的改性沸石加入到具塞的 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 一系列不同浓度的刚果红溶液,并用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl(或 NaOH)调节溶液的 pH 至预定值.以保持一定的反应温度(T)并以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度振荡至预定的反应时间(t),然后以 $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度离心后,静置,采用紫外可见分光光度计(752N 型,上海精密仪器公司)在波长 499 nm 下测定上清液中刚果红浓度.吸附实验结束后收集已经吸附刚果红的吸附剂并置于 333 K 的烘箱内烘干;将烘干的固体材料置于 NaOH 中再生.

达到吸附平衡时,沸石对 CR 的吸附容量 q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和去除率的计算式为:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$\text{去除率}(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{解吸率}(\%) = \frac{m_{e(\text{des})}}{m_{e(\text{ads})}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: q_e 为改性沸石的平衡吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e 为溶液中刚果红的平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_0 、 C_e 分别为染料溶液的初始浓度及吸附平衡时的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为染料溶液体积(L), m 为有改性沸石的质量(g). $m_{e(\text{des})}$ 、 $m_{e(\text{ads})}$ 分别为从吸附剂脱附出来的染料的质量和吸附剂吸附染料的量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); 所有实验数据均为两个平行实验的平均数据.

2 结果与讨论

2.1 吸附剂表征

从图 1 中可知,TAAC 的主要特征吸收峰包括:在 995 cm^{-1} 处出现了季铵盐(C—N)的特征吸收峰,改性沸石在 2930 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处出现了明显的吸收峰,是松香基的 C—H 键($-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$)伸缩振动引起的, $1620\text{--}1680 \text{ cm}^{-1}$ 为苯环中 C=C 的伸缩振动; 1241.9 cm^{-1} 为季铵基团中 C—N 的伸缩振动,表明松香基阳离子表面活性剂已成功负载到沸石表面上.在 1500 cm^{-1} 以下的指纹区,两者的红外图谱基本相似,都存在沸石的特征峰,说明原沸石表面阳离子被季铵盐阳离子置换后,硅铝酸盐的骨架结构基本没有改变.通过扫描电子显微镜对天然沸石与改性沸石的表面形貌进行了观察(图 2),发现改性沸石的沸石表面包裹了一层有机物,其片状结构变得模糊,这层致密地覆盖在颗粒表面的有机物质改善了沸石的亲油性能.

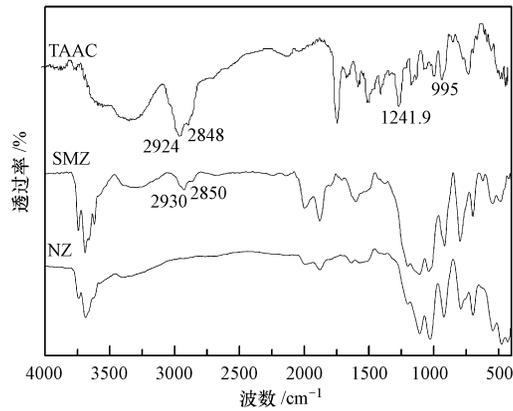


图1 天然沸石(NZ)、TAAC改性沸石(SMZ)和TAAC的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of the natural zeolite, TAAC modified zeolite and TAAC

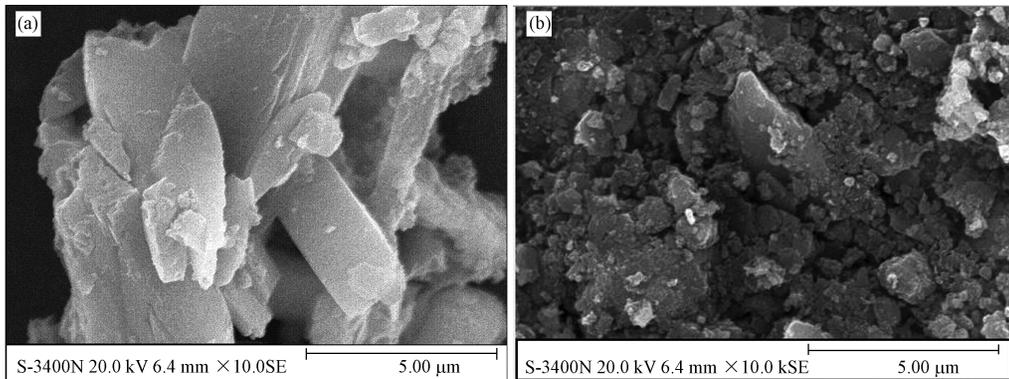


图2 扫描电镜图

a.未改性沸石; b.TAAC改性沸石

Fig.2 Scanning electron micrographs of natural zeolite (a) and TAAC modified zeolite (b)

XRD 分析表明(图3),天然沸石其成份主要为斜发沸石、丝光沸石和石英.天然未改性沸石和TAAC改性沸石的XRD衍射图谱基本类似,没有发现其它杂质的衍射峰,改性后沸石仍保持原沸石各衍射峰的特征.然而斜发和丝光沸石的在 2θ 角的特征峰 22.46° 和 25.76° 相对强度降低,说明TAAC改性并未改变原沸石的晶体结构,即绝大部分TAAC分子未进入沸石的内部晶格,而是包覆在沸石颗粒的斜发和丝光沸石的表面.此外改性沸石的比表面积($4.52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和孔容($0.018 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)均未改性沸石的比表面积($32.27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和孔容($0.025 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)减少, N_2 -BET法比表面及孔容分析结果进一步支持以上的结论.显然,TAAC⁺已经成功地负载到天然沸石上.

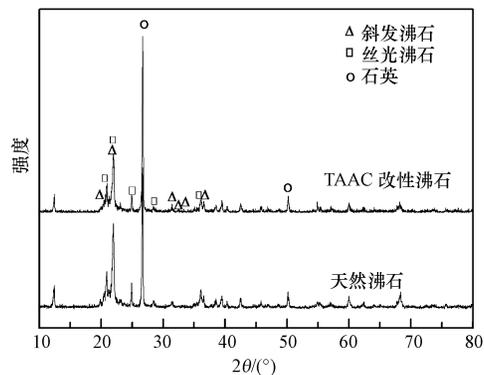


图3 天然沸石和TAAC改性沸石的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of the natural zeolite and SMZ

2.2 改性剂投加量的影响

选择最佳的改性剂投加量是吸附过程的一个关键因素.经前期的研究发现,在相同实验条件下,与粒径 0.18—0.425 mm TAAC 改性沸石相比,粒径 ≤ 0.125 mm 的 TAAC 改性沸石对刚果红的吸附量提高了 1 倍左右.如图 4 所示,经 TAAC 改性后的沸石对刚果红的吸附能力都明显增强.当改性剂投加量由 $200 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加到 $250 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,TAAC 改性沸石对刚果红的单位吸附量由 $24.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $35.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,增幅达 1.4 倍左右,而当投加量 $\geq 250 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,增加改性剂投加量对 TAAC 改性沸石吸附刚果红的吸附能力没有显著变化.其原因主要是使用 TAAC 对天然沸石进行改性,TAAC 负载到沸石表面形成单分子或部分双分子层,能够使亲水性的改性沸石转变为疏水性,通过疏水作用与刚果红阴离子反应,将会使沸石表面的电荷由负值变为正值,增强了沸石对刚果红的吸附能力.而当改性沸石表面形成完全双分子层后,再增加 TAAC 投加量不会使改性沸石表面的正电荷数量再增加.进一步根据 TAAC 改性沸石和沸石碳含量的差异,测定并计算了 SMZ5 的 TAAC 负载量为 $270 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$.这表明带一个 TAAC⁺的负载量约为表面阳离子交换容量(负电荷量)的 2 倍左右,也就是说明 TAAC 在沸石外表面形成了双分子层.因此,下文进一步对此较优改性剂投加量条件下制备得到的粒径 ≤ 0.18 mm 改性沸石吸附刚果红的性能进行分析.

2.3 吸附剂投加量的影响

由图 5 可知,改性沸石对刚果红的去除率随其投加量的增加而增加,当吸附剂投加量由 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,TAAC 改性沸石对刚果红去除率由 62.1% 增加到 91.0%.当吸附剂投加量由 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,刚果红去除率增加幅度很小,这主要是因为吸附剂投加量的增加可以为刚果红提供更多的吸附位点.继续加大有机改性沸石的投加量,去除率增加缓慢.对于单位吸附量而言,改性沸石对水中刚果红的单位吸附量随着吸附剂投加量的增加而降低,其原因为吸附剂投加量的增加会使吸附剂表面处于不饱和状态的吸附位增多.考虑到经济成本,因此在本实验的后续研究中选取 TAAC 改性沸石加入量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

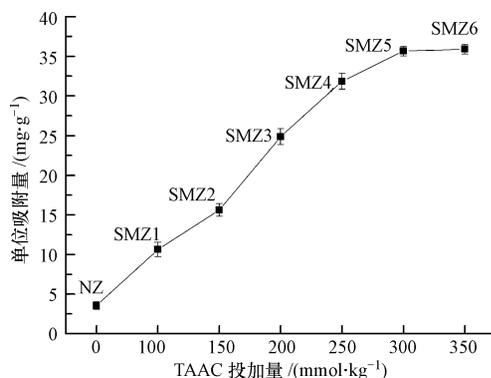


图 4 改性剂投加量对 TAAC 改性沸石吸附刚果红的影响

Fig.4 Effect of different TAAC loading amounts on the adsorption capacity of CR

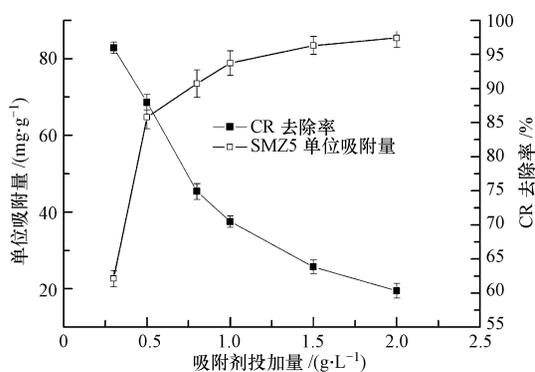


图 5 吸附剂投加量对改性沸石吸附水中刚果红的影响

Fig.5 Effect of adsorbent dosage on the adsorption capacity of Congo red

2.4 pH 的影响

刚果红溶液不同的起始 pH 值对 SMZ5 吸附的影响如图 6(a) 所示.当 pH 值由 4.0 增加为 10.0, 吸附量由 $39.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (去除率 97.9%) 减少到 $24.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (去除率 61.3%), pH 值为 4.0 时有最大吸附量. pH 对吸附的影响主要归因于刚果红和 TAAC 之间表面电荷, 电离程度和种类分布的相互作用. 刚果红是酸性染料 ($\text{p}K_{\text{a}} = 3.0$), 其磺酸部分包含带负电的 $-\text{SO}_3^-$ [17]. 当酸性条件下 (如 $\text{pH} > 3.0$), 水中刚果红的磺酸基团 ($-\text{SO}_3\text{Na}$) 会离解为带负电的离子 ($-\text{SO}_3^-$) 从而使得刚果红带负电. 改性沸石上的 TAAC 阳离子基团 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 与刚果红分子中的带负电基团 $-\text{SO}_3^-$ 产生静电吸引作用; 而随着 pH 的增大, 溶液中 OH^- 等与刚果红阴离子存在吸附竞争关系的阴离子增多, 导致以阴离子存在的刚果红与有机沸石表面的作用点被挤占, 从而使刚果红阴离子的吸附量减小. 然而, 在 pH 值范围 9.0—10.5 的 SMZ5 对刚果红

仍能有较大的吸附量,这意味着存在其它作用机理,例如 TAAC 分子结构中的芳香基的疏水作用.比如,松香基表面活性剂两者之间还可以通过官能团产生疏水作用,也提高了改性沸石的吸附效率.进一步通过 Zeta 电位的测定可知(见图 6(b)),未改性沸石的 Zeta 电位为负值,因此天然沸石对刚果红的吸附量很低,用 TAAC 表面活性剂对沸石进行改性后,pH 值在 4.0—10.0 范围内 Zeta 电位为正值,从而增强了改性沸石表面对阴离子存在吸引力,有利于阴离子的吸附,这是改性沸石能够吸附阴离子的主要原因,同时也进一步证明了有机沸石对刚果红静电吸附机制.基于以上讨论,结果表明 SMZ5 对 CR 的吸附过程中静电吸引、氢键和芳香基团的疏水作用对其吸附效果具有影响.

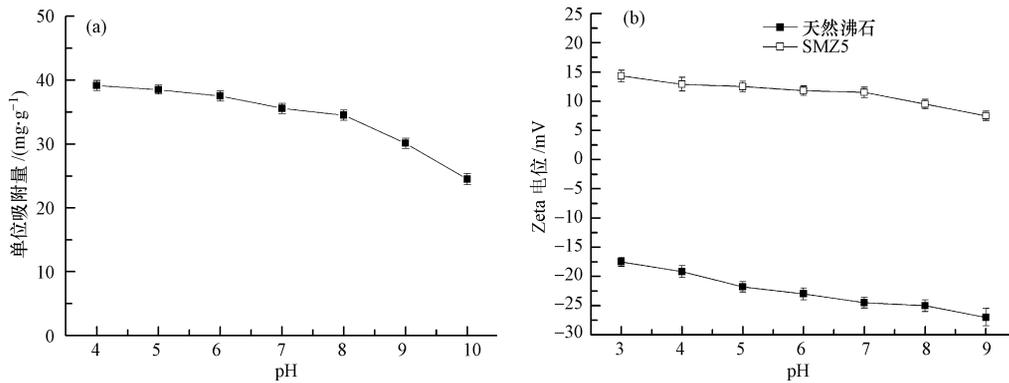


图 6 pH 对 TAAC 改性沸石吸附刚果红的影响

Fig.6 Effect of solution pH on Congo red adsorption and zeta potential of SMZ5

2.5 接触时间及吸附动力学研究

图 7 为 SMZ5 吸附水中刚果红的动力学曲线.从中可见,当 V 为 100 mL、 m 为 100 mg、pH 6.0、 T 为 298 K 时,不同初始吸附质质量浓度条件下改性沸石对水中刚果红的单位吸附量随着反应时间的增加而增加,直至达到吸附平衡.从图中可以看出 TAAC 改性沸石对不同浓度的刚果红的吸附速率均较快,吸附 300 min 即可达到平衡.其归因于开始时改性沸石表面的吸附活性位点较多,吸附速度较快;随着吸附过程的进行,溶液中刚果红的含量逐渐降低,改性沸石表面的活性位点逐渐变少,吸附速率变慢.

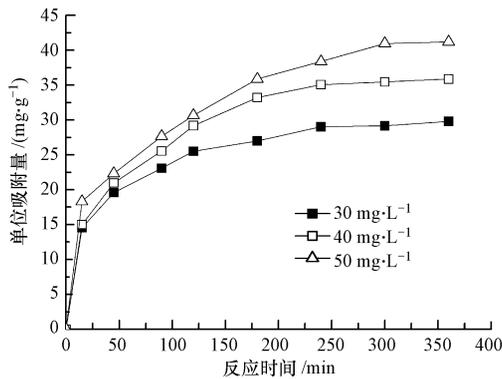


图 7 SMZ5 对水中刚果红的吸附动力学曲线

Fig.7 Adsorption kinetics of Congo red on TAAC modified zeolite.

为进一步研究改性沸石对水中刚果红的吸附动力学过程,吸附动力学数据通常由准一级动力学方程和准二级动力学方程进行拟合.准一级、准二级动力学和内扩散模型的数学表达式分别为公式(4)、(5)和(6).

准一级动力学模型:

$$\lg(q_c - q_t) = \lg q_c - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

准二级动力学模型:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

孔内扩散模型:

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (6)$$

式中, q_t 和 q_e 分别代表 t 时刻的吸附量和平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_1 为准一级动力学吸附速率常数 (min^{-1}), k_2 为准二级动力学模型吸附速率常数 ($\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$), k 为孔内部扩散模型的速率常数; C ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为与吸附剂表面特性有关的常数。

由 TAAC 改性沸石对水中刚果红吸附动力学模型参数的拟合值(见表 1), 与准一级动力学模型相比, 准二级动力学模型对实验数据的拟合相关系数较高, 并且由计算得到的 q_e 值和由实验确定的 q_e 值比较接近。因此, 准二级动力学模型与准一级动力学模型相比更适合用于描述羟 TAAC 改成沸石对水中刚果红的吸附过程。此外, 由于沸石中存在大量微孔, 刚果红分子及离子的尺寸均远大于可供 K^+/Na^+ 的离子半径进出的纳米尺度孔道, 难以在孔道内产生浓差扩散并深入沸石结构内。因此, 吸附反应主要发生在更大的微孔中, 孔内扩散步骤为影响吸附反应速率的主要因素。

表 1 吸附动力学的相关参数

Table 1 Kinetic parameters for Congo red adsorption on SMZ5

$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	准一级动力学方程			准二级动力学方程			孔内扩散方程			
		$k_1/$ ($1 \cdot \text{min}^{-1}$)	$q_{e,\text{cal}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	$k_2/$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$q_{e,\text{cal}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	h	R^2	$k_i/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	C	R^2
30	30.1	0.011	20.7	0.977	0.0016	30.5	1.53	0.999	0.99	12.8	0.930
40	37.5	0.009	26.0	0.959	7.7×10^{-4}	38.4	1.14	0.999	1.44	11.7	0.939
50	43.2	0.008	33.1	0.979	5.7×10^{-4}	44.4	1.13	0.999	1.63	12.3	0.983

注: h 为吸附过程中初始速率, $h = k_2 q_e^2$ 。

2.6 吸附等温线

分别取初始浓度为 10、20、30、40、50、60、80 和 120 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的刚果红溶液进行吸附试验, 获得一系列吸附平衡数据。图 8 为改性沸石对刚果红溶液的吸附等温线。由图 8 可见, 不同反应温度条件下 SMZ5 改性沸石对溶液中刚果红的吸附量随溶液中刚果红的平衡浓度的增大而增大。然而, 吸附量随反应温度的增加而降低。

改性沸石对刚果红的吸附等温线可以用 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich (D-R) 方程来拟合。

Langmuir 型吸附等温式^[18]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (7)$$

式中, C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为吸附平衡浓度, q_e 为改性沸石的平衡吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 是最大单分子层吸附量, K_L ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 是朗格缪尔常数。此吸附等温式适用于描述吸附过程中单分子层的吸附模型。Langmuir 等温线也用于计算无量纲常数“分离因子”, R_L , 如下^[19]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (8)$$

式中, C_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 是起始染料浓度, K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) 是朗格缪尔常数, 与吸附能相关。 R_L 值决定等温线的类型; 优势吸附型 ($R_L \geq 1$), 有利型 ($0 < R_L < 1$), 不可逆型 ($R_L = 0$)^[19]。

Freundlich 型吸附等温式:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (9)$$

式中, K_F [$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$] 和 n ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别代表吸附容量和吸附强度; 根据拟合直线斜率和截距计算得到 $1/n$ 和 $K_F \cdot 1/n$ 介于 0—1 说明吸附过程属于优惠吸附。

D-R 等温吸附模型:

$$\ln(q_e) = \ln(q_{\max}) - K_D \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \quad (10)$$

式中, C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为吸附平衡浓度, K_D 和 q_{\max} ($\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$) 是与吸附自由能相关的 D-R 等温线常数和吸附剂对吸附质的最大单位吸附量 ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$); T (K) 是绝对温度. K_D 和 q_{\max} 可通过 D-R 等温线的截距和斜率计算得到. 根据 D-R 等温吸附模型的参数, 吸附的平均自由能变化 (E_{DR} , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 可以通过以下公式加以计算^[20]:

$$E_{\text{DR}} = (2K_D)^{-0.5} \quad (11)$$

E_{DR} 的大小可以用来判断吸附的类型. 当吸附反应为物理吸附时, E_{DR} 为 1—8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 当吸附反应为离子交换吸附时, E_{DR} 为 8—16 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 当吸附反应为化学吸附时, E_{DR} 为 20—40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[20].

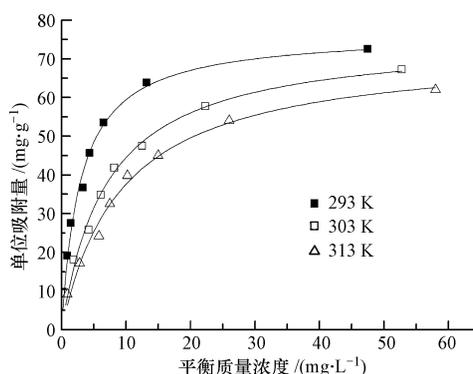


图 8 改性沸石对刚果红的吸附等温线

Fig.8 Adsorption isotherm of Congo red on TAAC modified zeolite

拟合得到模型参数列于表 2 中, 通过比较 R^2 值, 该吸附过程更加符合 Langmuir 等温吸附模型. 由表 2 还可知, Freundlich 等温吸附模型参数 $1/n$ 值为 0.420—0.464, 介于 0.1—1 之间, 这是说明了改性沸石对水中刚果红的吸附属于优惠吸附. 此外, K_F 值随反应温度的增加而降低, 这也说明 TAAC 改性沸石刚果红的吸附能力随反应温度的增加而降低. 在反应温度 293、303 和 313 K 条件下 SMZ5 对平均吸附自由能分别为 12.9、12.7、11.8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 位于 8—16 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 进一步说明其水中刚果红的吸附机制涉及到与电荷相关作用, 例如静电吸引.

表 2 改性沸石对水中刚果红等温吸附模型参数值

Table 2 Isotherm parameters for adsorption of Congo red on SMZ5 at different temperatures

模型	参数	温度/K		
		293	303	313
Langmuir 等温吸附模型	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	78.0	75.5	72.5
	$k_L / (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	0.33	0.14	0.11
	R^2	0.991	0.994	0.993
Freundlich 等温吸附模型	$K_F / [(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}]$	26.85	17.47	14.54
	$1/n$	0.28	0.36	0.38
	R^2	0.904	0.943	0.928
D-R 等温吸附模型	$q_{\max} / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	0.88	0.68	0.59
	$K_{\text{DR}} / (\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2})$	3.0×10^{-9}	3.1×10^{-9}	4×10^{-9}
	$E_{\text{DR}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	12.9	12.7	11.8
	R^2	0.983	0.975	0.974

与文献已经报道过的吸附剂的吸附容量相比, 如酸改性活性膨润土 ($35.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[21], 磁性活性炭 ($75.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[22], TAAC 改性沸石对刚果红具有较好的吸附效果. 此外, TAAC 改性沸石对环境的污染比较小、材料的制备过程简单、原材料成本低, 在染料废水处理过程中具有较好的应用前景.

2.7 吸附热力学分析

吸附的相关热力学参数即标准吉布斯自由能变(ΔG°),焓变(ΔH°),熵变(ΔS°)等相关数值,可以利用方程式(12)和 Van't Hoff 方程式(13)计算得到,公式如下:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (12)$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (13)$$

式中, K_d 为平衡吸附常数($L \cdot g^{-1}$),即平衡时刻吸附剂上吸附质数量与溶液中吸附质数量的比值; T 为反应温度(K); R 为理想气体常[$8.314 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$].以 $\ln K_d$ 与 $1/T$ 作图得到直线方程,由其斜率和截距分别计算相应温度下对应热力学参数^[23],结果见表 3.

表 3 SMZ5 吸附刚果红的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for Congo red adsorption on SMZ5

$\Delta H^\circ /$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$\Delta S^\circ /$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	$\Delta G^\circ / (kJ \cdot mol^{-1})$			R^2
		293 K	303 K	313 K	
-31.4	-31.9	-22.1	-21.9	-21.4	0.994

吸附水中刚果红的热力学参数值见表 3.由表 3 可知, ΔG° 在 20、30、40 °C 时均为负值,说明 TAAC 改性沸石对溶液中刚果红的吸附过程是自发进行的. ΔH° 结果为 $-31.4 kJ \cdot mol^{-1}$ 进一步表明了吸附是一个放热过程.而 ΔS° 值为负,这说明刚果红离子吸附到改性沸石表面后减少了固液界面上物质的混乱度.通常认为 ΔH° 在 $-40 \sim -20 kJ \cdot mol^{-1}$ 范围内属于物理吸附为主,而 ΔG° 在 $-20 \sim 0 kJ \cdot mol^{-1}$ 范围内时也是物理吸附的重要特征之一^[24].根据计算结果,改性沸石对 CR 的吸附强于物理吸附,但是以物理吸附为主.

2.8 再生能力研究

实验考察了吸附刚果红后改性沸石的解吸性能的影响,根据前期实验结果,本研究使用了 NaOH 溶液作为解吸剂.如图 9 所示,当溶液初始的 NaOH 浓度由 $0.01 mol \cdot L^{-1}$ 逐渐增加到 $0.1 mol \cdot L^{-1}$ 时,TAAC 改性沸石吸附刚果红后的解吸率由 32% 逐渐增加到 90%,然而随着 NaOH 浓度($0.5 mol \cdot L^{-1}$) 进一步增大,解吸率并没有显著升高(91.5%).实验结果说明 TAAC 改性沸石吸附刚果红后的再生性能良好.通过对吸附后的改性沸石进行解吸的实验结果发现,染料分子能够被解吸,可以推断改性沸石对染料分子的吸附有物理吸附的作用,进一步证明静电吸附机制的存在.

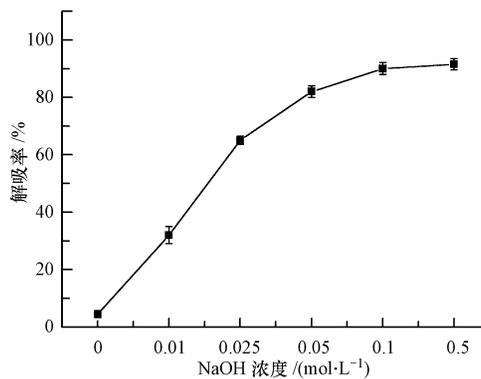


图 9 NaOH 对吸附刚果红后 TAAC-沸石解吸率的影响

Fig.9 Effect of NaOH on the desorption of CR from TAAC-modified zeolite

3 结论

(1) 经 TAAC 改性后对刚果红染料的吸附量显著增加,其吸附能力随其吸附 TAAC 负载量的增加而增强.

(2) TAAC 改性沸石对刚果红的吸附容量随着 pH 和温度的增大而降低.

(3) TAAC 改性沸石对水中刚果红的吸附符合 Langmuir 吸附等温方程 ($R^2 = 0.99$), 准二级动力学模型适合描述改性沸石对水中刚果红的吸附动力学过程. 从热力学结果来看, CR 在 TAAC 改性沸石上的吸附过程是物理吸附和化学吸附的混合作用. TAAC 改性沸石对水中刚果红的吸附是自发和放热的过程. 改性沸石对刚果红的吸附机理包括有机污染物在改性沸石表面的静电作用、氢键作用和芳香基的疏水作用.

(4) TAAC 改性沸石吸附刚果红后可以通过 NaOH 重新再生, 且随着 NaOH 浓度的增加解吸率明显增大.

参 考 文 献

- [1] 矫娜, 王东升, 段晋明, 等. 改性硅藻土对三种有机染料的吸附作用研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32 (6): 1364-1369.
- [2] CHATTERJEE S, CHATTERJEE S, CHATTERJEE B P, et al. Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics[J]. Colloids and Surfaces-Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 299(1-3): 146-152.
- [3] 任刚, 余燕, 彭素芬, 等. 沸石和改性沸石对孔雀绿(MG)和磺化若丹明(LR)的吸附特性[J]. 环境化学, 2015, 34(2): 367-376.
- [4] DAWOOD S, SEN T K. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design[J]. Water Research, 2012, 46(6): 1933-1946.
- [5] WANG Y F, LIN F, PANG W Q. Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142(1-2): 160-164.
- [6] OZDEMIR O, TURAN M, TURAN A Z, et al. Feasibility analysis of color removal from textile dyeing wastewater in a fixed-bed column system by surfactant-modified zeolite (SMZ)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2-3): 647-654.
- [7] LI Z H, BOWMAN R S. Sorption of perchloroethylene by surfactant-modified zeolite as controlled by surfactant loading[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(15): 2278-2282.
- [8] BOUFFARD S C, DUFF S J B. Uptake of dehydroabiatic acid using organically-tailored zeolites[J]. Water Research, 2000, 34(9): 2469-2476.
- [9] DAKOVIC A M, TOMASEVIC-CANOVIC G, ROTTINGHAUS, et al. Adsorption of ochratoxin A on octadecyldimethyl benzyl ammonium exchanged-clinoptilolite-heulandite tuff [J]. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 2003, 30(1-2): 157-165.
- [10] BENKLI Y E, CAN M F, TURAN M, et al. Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors [J]. Water Research, 2005, 39(2-3): 487-493.
- [11] BOETHLING R S. Environmental fate and toxicity in wastewater treatment of quaternary ammonium surfactants [J]. Water research, 1984, 18(9): 1061-1076.
- [12] NALECZ-JAWECKI G, GRABIŃSKA-SOTA E, NARKIEWICZ P. The toxicity of cationic surfactants in four bioassays [J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2003, 54(1): 87-91.
- [13] 梁梦兰, 叶建峰. 松香衍生物的季铵盐阳离子表面活性剂的合成与性能测定[J]. 化学世界, 2000, 41(3): 138-141.
- [14] 张国运. 松香系列表面活性剂的合成和应用[J]. 日用化学工业, 2004, 34(2): 105-107.
- [15] MING D W, DIXON J B. Quantitative-Determination of Clinoptilolite in Soils by a Cation-Exchange Capacity Method [J]. Clays and Clay Minerals, 1987, 35(6): 463-468.
- [16] LIU S G, DING Y Q, LI P F, et al. Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N,N-dimethyl dehydroabietylamine oxide [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 248: 135-144.
- [17] YANEVA Z L, GEORGIEVA N V. Insights into Congo Red adsorption on agro-industrial materials-spectral, equilibrium, kinetic, thermodynamic, dynamic and desorption studies. A review [J]. International Review of Chemical Engineering, 2012, 4(2): 127-146.
- [18] LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40: 1361-1403.
- [19] WAHAB M A, Jellali S, Jedidi N. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(14): 5070-5075.
- [20] VIDAL C B, BARROS A L, MOURA C P, et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 357(2): 466-473.
- [21] LORENC-GRABOWSKA E, GRYGLEWICZ G. Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon [J]. Dyes Pigments, 2007, 74(1): 34-40.
- [22] VIMONSE S V, LEI S M, JIN B, et al. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 148(2/3): 354-364.
- [23] TOOR M, JIN B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 187: 79-88.
- [24] DEMIRBAS A, SARI A, ISILDAK O. Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 135(1/3): 226-231.