

羟基铝蒙脱石去除染料弱酸性深蓝 GR 的研究

曾秀琼, 郭建军, 刘维屏* (浙江大学玉泉校区环境科学研究所, 杭州 310027)

摘要: 在 $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] = 2.4$ 的反应条件下, 利用 Al^{3+} 与碱液反应制备出 Keggin 离子, 并由此制备出羟基铝蒙脱石。XRD 衍射数据表明: 羟基铝蒙脱石的层间距由原来的 12.58 \AA (d_{001}) 增加到 18.63 \AA 。研究了染料弱酸性深蓝 GR 在 7 种改性蒙脱石上的吸附。结果表明: 酸性条件下, 羟基铝蒙脱石处理有机污染物的去除率高, 用 0.0200g 处理 25 ml 弱酸性深蓝 GR 溶液, 去除率可高达 95% 以上。由等温吸附线可知: 弱酸性深蓝 GR 在不同改性蒙脱石上的吸附机理主要为表面吸附、离子交换和分配作用。

关键词: 羟基铝蒙脱石; 吸附; 染料; 弱酸性深蓝 GR

中图分类号: X741 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)05-05-0065

Adsorption of Weak Deep Blue GR on Hydroxy Aluminium Montmorillonite

Zeng Xiuqiong, Guo Jianjun, Liu Weiping (Institute of Environmental Science, Zhejiang University at Yuquan Campus, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Hydroxy-aluminium montmorillonite may serve as potential adsorbents for organic pollutants from wastewater. It was synthesized by titrating Na-montmorillonite with hydroxy-aluminum solution ($\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ molar ratio was 2.4). From powder XRD data, it was shown that the interlayer (d_{001}) of montmorillonite was increased greatly from 12.58 \AA to 18.63 \AA . Seven modified montmorillonite samples, including hydroxy-aluminium montmorillonite, were used to remove the dye of weak deep blue GR from water. The results showed that hydroxy-aluminium montmorillonite had very high adsorption ability, only 0.0200g could treat 25 ml weak deep GR with 95% removal. The different adsorption mechanisms of weak deep blue GR on modified montmorillonite: surface adsorption, ion-exchanging and partition, were suggested.

Keywords: hydroxy-aluminium montmorillonite; adsorption; dye; weak deep blue GR

天然蒙脱石经无机、有机改性后, 能作为去除水中有机污染物的吸附剂。国内外在这方面已有不少研究^[1-3]: Steven 研究了有机季铵盐改性后的有机蒙脱石吸附三氯苯^[4]; Pusino 对 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等无机蒙脱石吸附氯仿溶液中的农药进行了研究^[5]。但近年来人们开始关注柱撑蒙脱石, 它由于具有很高的比表面积和热稳定性, 能替代沸石作高效催化剂^[6]。目前也有学者研究其在环境污染控制中的应用, 如 Keeran 等研究了柱撑蒙脱石吸附工业废水中的苯并芘及苯酚^[7]。本实验选用羟基铝作为柱化剂成功地合成出羟基铝蒙脱石, 测试了其在去除染料弱酸性深蓝 GR 中的应用, 探讨了染

料弱酸性深蓝 GR 在 7 种改性蒙脱石上的吸附机理。

1 实验部分

1.1 实验仪器及药品

高速离心机 ($4000 \sim 10000 \text{ r/min}$), pH S-3C 型精密酸度计, XRD 粉末衍射仪, 722 分光光度计, 恒温振荡器等。

所用试剂均为分析纯, 并用二次蒸馏水配

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (39670420)

作者简介: 曾秀琼 (1968 ~), 女, 讲师 (在职博士), 主要研究方向为水污染化学。

收稿日期: 2000-10-10

* 通讯联系人

成所需溶液。

1.2 单阳离子改性蒙脱石的制备

取浙江天然蒙脱石用 10% 乙醇提纯二次,并用 1.0 mol/L NaCl 交换 2 次,得到钠化土,将其配成 4.5 g/L 的土浆溶液,加入 1.0 mol/L 金属氯化物溶液,搅拌使分散均匀,静置 24h,弃去上层清液,再加入等量的金属氯化物溶液,反复 4 次,然后用蒸馏水洗涤多次,至无 Cl^- 为止(用 AgNO_3 溶液检验)。烘干,105 °C 活化 1.0h,研磨,过 200 目筛。 Na^+ mont 和 Al^+ mont 分别表示用 Na^+ 和 Al^{3+} 交换制得的单阳离子改性蒙脱石(简称无机土)。

1.3 羟基铝蒙脱石的制备

取一定浓度的 AlCl_3 水溶液,按 $m = [\text{OH}^-] / [\text{Al}^{3+}] = 2.4$ 的比例,在不断搅拌下,将碱液滴加入 60 °C 左右的 AlCl_3 溶液中,反应结束后继续搅拌 2h,然后将水解液置于 60 °C ~ 70 °C 之间恒温水浴中陈化 2d。按 Al^+ 蒙脱石 = 10 mmol/g 的比例将柱化液滴入不断搅拌的 Na^+ mont 浆液中,反应温度控制在 80 °C 左右,然后,继续搅拌 2h,并置于 60 °C 恒温水浴中陈化 2d。其余步骤同 1.2。所得羟基铝蒙脱石表示为 OH^+ Al^+ mont。

1.4 有机蒙脱石的制备

取一定钠化土配成浆液,加入与蒙脱石

CEC 成一定比例的十六烷基三甲基季铵盐 (HTA),在 80 °C 下搅拌 1.0h,抽滤,其余步骤同 1.2。 Al^+ 80HTA⁺ mont 代表上述 Al^+ mont 用相当 80%CEC 的 HTA 制备得到的有机蒙脱石(简称有机土)。 OH^+ Al^+ 40 HTA⁺ mont 和 Na^+ 100HTA⁺ mont 代表意义类似。

1.5 吸附染料 GR 的基本实验

用弱酸性深蓝 GR(简称染料 GR)配成浓度为 0.0250 g/L 的模拟染料废水。准确称取改性蒙脱石于具塞锥形瓶中,加入 25 ml 上述染料 GR 溶液,密闭后恒温震荡 1h。高速离心 10 min 后,取上层清液测残余染料 GR 的含量(可见分光光度法, $\lambda_{\text{max}} = 567 \text{ nm}$),从而计算改性蒙脱石对染料 GR 废水的去除率。

2 结果与讨论

2.1 羟基铝蒙脱石的表征-X 射线粉末衍射 (XRD) 分析

表 1 是各种蒙脱石的 X 衍射测定结果。可以看出,浙江原土是 Ca 基土 ($d_{001} = 15.23 \text{ \AA}$),经钠化后,已完全转变为 Na 基 ($d_{001} = 12.58 \text{ \AA}$)。钠化土经用相当于 100%CEC 的 HTA 处理后,层间距(即 d_{001})被明显撑大,达到 23.11 \AA 。

由表 1 还可看出羟基铝蒙脱石的 d_{001} 值

表 1 改性蒙脱石的 X 衍射数据

Table 1 XRD data of modified montmorillonite

吸附剂	原土	Na^+ mont	Na^+ 100 HTA ⁺ mont	Al^+ mont	Al^+ 80 HTA ⁺ mont	OH^+ Al^+ mont	OH^+ Al^+ 40 HTA ⁺ mont
2 θ	5.80	7.02	3.82	6.10	4.98	4.74	4.58
$d_{001} / \text{\AA}$	15.23	12.58	23.11	14.48	17.73	18.63	19.28

大于 18 \AA ,这与文献报道一致^[81],表明羟基铝离子已经生成,并已成功交换进入蒙脱石的层间。同时说明即使只用 40%CEC 的有机季铵盐交换, OH^+ Al^+ 40%HTA⁺ mont 也明显被撑大。

2.2 HTA 用量对改性蒙脱石吸附性能的影响

实验比较了一系列改性蒙脱石中有机季铵盐 HTA 加入量对吸附染料 GR 溶液的影响。表 2 列出了 HTA 加入量与染料去除率之间的关系。

当 HTA 加入量小于蒙脱石的阳离子交换容量(CEC)时,随着 HTA 浓度的提高,其对改性蒙脱石的去除率亦增大。这可以从蒙脱石吸附溶液中有有机物分子的主要动力是层间的永久性电荷解释。天然蒙脱石中有机碳的含量低,层间 K^+ 、 Na^+ 离子具有较大的水解性,致使蒙脱石表面为亲水性环境。随着进入层间有机碳阳离子数的增加,蒙脱石渐渐地由亲水性表面转变为亲油性表面,其对有机分子的亲和

表 2 HTA 加入量与染料 GR 去除率 / %

Table 2 Relationship between HTA amount and dye removal

与 CEC 的比例	40	60	80	100	120
Na ⁺ -mont	65.1	91.0	96.5	99.0	65.2
Ca ²⁺ -mont	60.2	85.8	92.9	96.6	96.4
Al ³⁺ -mont	75.9	88.9	90.3	95.9	92.9
OH ⁻ -Al ³⁺ -mont	87.4		92.5	97.3	46.2

力增大.同时从 XRD 谱图得知:随着有机季铵盐的加入,层间距 d_{001} 增大,蒙脱石的内表面积增大,使其具有较强的吸附能力.

但当 HAT 加入量大于蒙脱石的阳离子交换容量时,其去除率反而降低. Xu^[9] 等人的研究表明,土壤中天然存在的无机阳离子与 HTA 进行交换时,所有的 HTA 基本上都通过离子交换吸附在土壤中,当加入 HTA 超过所用原土的阳离子交换容量时,层间距就不再随 HTA 加入量的增加而增大.

2.3 改性蒙脱石用量对染料 GR 去除率的影响

实验测试了改性蒙脱石用量对染料 GR 去除率的影响,结果见表 3.

表 3 改性蒙脱石用量与染料 GR 去除率 / %

Table 3 Relationship between modified montmorillonite amount and dye removal

土量/g	0.0100	0.0150	0.0200	0.0250	0.0300
原土	7.8	8.3	8.1	8.5	8.7
Na ⁺ 100HTA ⁻ mont	86.7	91.5	98.4	93.4	94.7
Al ³⁺ -mont	71.3	72.7	73.9	84.7	88.2
Al ³⁺ 80HTA ⁻ mont	86.4	94.9	97.1	97.4	97.6
OH ⁻ -Al ³⁺ -mont	86.4	94.9	97.0	97.1	95.8
OH ⁻ -Al ³⁺ 40HTA ⁻ mont	88.3	91.8	94.6	93.5	95.2

从表 3 可知:单纯铝改性蒙脱石的去除率很低,土用量为 0.0300g 时,去除率才达到 88%,而 0.0150g OH⁻-Al³⁺-mont 去除率可高达 95%.这是因为当 $[OH^-]/[Al^{3+}] = 2.4$ 时, Al³⁺ 发生聚合,产生大分子聚合羟基铝阳离子 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, 又称 Johnsonson 或 Keggin 离子,使蒙脱石层间距增大^[8],更有利于染料 GR 离子吸附到蒙脱石的层间,提高去除率.从表 3 还可知:单纯羟基铝改性蒙脱石的

吸附能力已接近有机土,因此完全可用来替代有机土用于有机污染物废水的处理.

根据表 3,本实验中的各种土用量除 Al³⁺-mont 为 0.0300g,其余均为:0.0200g(称量误差 ±0.0005g).

2.4 振荡时间对染料 GR 去除率的影响

准确称取 5 种改性蒙脱石各一份,加入染料 GR 溶液 200 ml,进行恒温振荡,每隔一段时间取出 10.00 ml,离心分离,测上层清液中残留染料 GR 的吸光度,从而计算蒙脱石的去除率.结果如图 1.从图 1 中可看出在 0.5 h 内染料 GR 的吸附能很快达到平衡,所以本实验选用的振荡时间(除等温吸附线测定外)为 1.0 h.

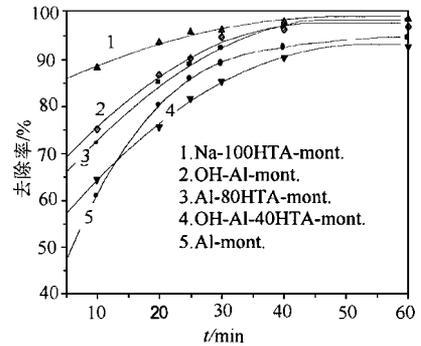


图 1 振荡时间的影响

Fig.1 Effect of vibration-time on the dye removal

2.5 溶液酸碱度对染料 GR 去除率的影响

溶液酸碱度对于无机土和有机土的影响趋势不同.从表 4 可见,无机土随着 pH 增大,去除率明显降低.这可能与溶液中负电性 OH⁻ 和 OH⁻-Al³⁺-mont 及 Al³⁺-mont 上的路易斯酸中心结合成了复合体有关.而有机土含有不随 pH 值变化的永久性正电荷,对染料的吸附一般仅与染料分子的结构有关.染料弱酸性深蓝 GR(图 2)中含有的一个 N-H 键和 2 个 -SO₃ 基团,成为受 H⁺ 影响的原因.因此用羟基铝蒙脱石处理染料 GR 废水应在酸性条件下进行.

2.6 等温吸附曲线

在碘量瓶中,分别加入 7 种改性蒙脱石和 25 ml 不同浓度的染料 GR 溶液,室温下振荡 1.0 h,然后静置 12 h,离心分离后测上层清液

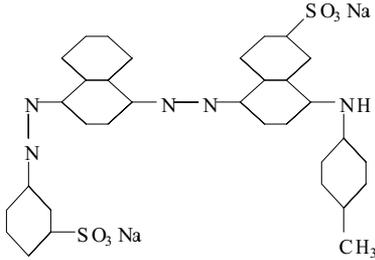


图 2 弱酸性深蓝 GR 的分子结构

Fig.2 The structure of weak deep blue

表 4 溶液酸碱度与染料 GR 去除率的关系

Table 4 Relationship between pH value of solution and dye removal

pH	去除率/ %				
	OH-Al-mont	Al-mont	Na-100HTA-mont	OH-Al-40HTA-mont	Al-40HTA
2.15	95.8	98.7	53.6	56.2	99.2
3.09	90.8	93.8	83.0	57.6	96.8
5.55	76.8	93.6	94.2	91.4	94.4
8.11	75.5	77.6	94.9	98.4	94.7
10.04	40.2	75.5	97.9	98.0	95.6
11.80	14.8	19.1	97.6	98.2	92.4

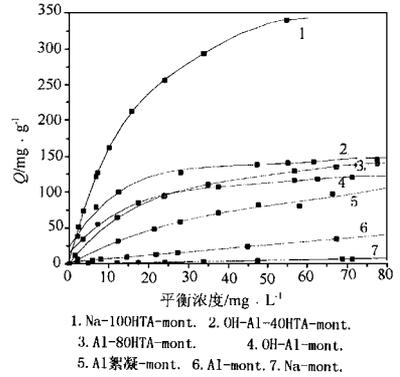
中染料 GR 的吸光度,根据以下公式计算吸附量,并绘制出等温吸附线.

$$Q = (c_0 - c_e) \times 0.025 \div M \times 100$$

式中, Q 为吸附量 ($\text{mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$); c_e 为吸附后溶液中残留染料 GR 的平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); c_0 为染料 GR 的初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); M 为改性蒙脱石用量 (g).

7 种改性蒙脱石的等温吸附线见图 3.为了更好地研究 Al^{3+} 溶液的絮凝作用对蒙脱石吸附影响,同时测定了 Al 絮凝-mont 的等温吸附曲线.从图 3 中可见除单离子 Na^+ -mont, Al^+ -mont 等温吸附线为线形外,其余 5 种改性蒙脱石均为明显的 L-型,符合 Langmuir 方程式,将这 5 种蒙脱石等温吸附线的实验数据进行回归处理,用以 Langmuir 方程为基础的双倒数曲线 $1/Q = 1/Q_0 + 1/KQ_0c_e$ 进行了分析.其中, Q :表面吸附的 HTA ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); Q_0 :单层吸附 HTA 的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_e :溶液相中 HTA 的平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K :结合常数 ($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$)

处理结果列于图 4 及表 5(图 4 中各标记与图 3 一致).



1. Na-100HTA-mont 2. OH-Al-40HTA-mont
3. Al-80HTA-mont 4. OH-Al-mont
5. Al絮凝-mont 6. Al-mont 7. Na-mont

图 3 7 种改性蒙脱石的等温吸附线

Fig.3 Adsorption isotherms of dye on seven modified montmorillonites

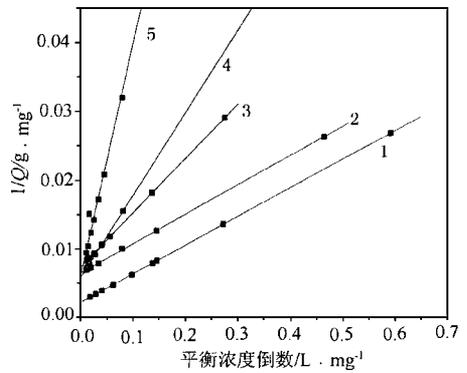


图 4 5 种改性蒙脱石的双倒数曲线

Fig.4 Double reciprocal curves of five modified montmorillonites

从图 4 及表 5 可看出:① HTA-mont 的饱和吸附量很大,其吸附效果明显大于其它几种改性蒙脱石.② Al-有机土由于其中 Al^{3+} 交换性能不如 Na^+ ,故饱和吸附量不如 Na^+ 有机土.③ OH-Al-mont 中 Keggin 离子交换性能很差,远低于其它几种阳离子;但其孔结构不同, d_{001} 值远大于 Na^+ 、 Al^{3+} 单离子改性蒙脱石.不同寻常的层间距及表面能,虽无法与有机土相比,亦具有明显的吸附优势.④ Na^+ -mont、

表 5 等温吸附线的回归数据及相关系数

Table 5 The data of adsorption isotherms

蒙脱石类型	等温吸附线回归方程	相关系数平方值	饱和吸附量 Q_0/g
Na-100HTA-mont	$1/Q = 0.0413(1/c_e) + 0.0022$	0.9944	454.54
OH-Al-mont	$1/Q = 0.1189(1/c_e) + 0.0057$	0.9966	175.44
Al 絮凝-mont	$1/Q = 0.3289(1/c_e) + 0.0054$	0.9909	185.19
Al-HTA-mont	$1/Q = 0.0782(1/c_e) + 0.0073$	0.9849	136.99
OH-Al-HTA-mont	$1/Q = 0.0424(1/c_e) + 0.0064$	0.9933	156.25
Al-mont	$Q = 0.4626c_e + 2.5919$	0.9911	
Na-mont	$Q = 0.0815c_e + 0.159$	0.9751	

Al-mont 的吸附等温线呈线型.这是由于其吸附仅限于离子交换,并没有有机土所具有的表面吸附,所以吸附量较低.

表 5 中还给出了 Al 絮凝-mont 的吸附效果.可以看到,其饱和吸附量仅低于 Na-100HTA-mont,为 175.4 mg/g.已有文献报道将改性蒙脱石与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等絮凝剂混合应用,可以更好地吸附有机污染物.本实验选用 Al-mont 经初洗后吸附染料 GR 的结果表明,微量絮凝剂与改性蒙脱石对吸附起协同作用.

以上结果表明,有机土对染料 GR 的吸附受分配作用和表面吸附作用共同控制,可以达到很大吸附效果;Na-mont、Al-mont 等无机土由于吸附量低,层间吸附有机物分子较少,其吸附作用主要是离子交换吸附;OH-Al-mont 的表面能较大是其较高吸附效果的主要原因,表面吸附作用为主,离子交换和分配作用并不明显.

3 结论

(1) 由 Al^{3+} 与碱液反应制备出 Keggin 离子,并由此制备出羟基铝蒙脱石,其层间距被明显撑开.

(2) 羟基铝蒙脱石具有非常好的吸附性能,能完全取代有机改性蒙脱石用于有机污染物废水的处理.

(3) 染料弱酸性深蓝 GR 在各种改性蒙脱石上的吸附有 2 种情况,一种以表面吸附为主,另一种以离子交换和分配作用为主.

参考文献:

- 1 王晓蓉,吴顺年,李万山等.有机粘土矿物对污染环境修复的研究进展.环境科学学报,1997,16(1):1.
- 2 朱利中,李益民.有机膨润土吸附水中萘胺,萘酚的性能及其应用.环境科学学报,1997,17(4):445.
- 3 Smith J A et al. Effects of Ten Quaternary Ammonium Cations on Tetrachloromethane Sorption to Clay from Water. Environ. Sci. Technol., 1990, 24(8):1167.
- 4 Steven K D et al. Sorption and Cosorption of 1, 2, 4-trichlorobenzene and Tannic Acid by Organoclay. Wat. Res., 1998, 32(12):3689.
- 5 Pusino A et al. Interaction of Diclofop and Diclofop methyl with Al^{3+} , Fe^{3+} , and Cu^{2+} -saturated Montmorillonite. Clay and Clay Minerals, 1989, 37(6):558.
- 6 孙来生,立栋潘,陶龙骧.羟基铝硅铝交联粘土的合成和热稳定性研究.催化学报,1994,15(5):392.
- 7 Keeran R et al. Use of Inorganic organoclay in the Removal of Priority Pollutants from Industrial Wastewaters: Adsorption of Benzo(a)pyrene and Chlorophenols from Aqueous Solutions. Clays and clay minerals, 1990, 38(3):287.
- 8 Mandalia T et al. Large Interlayer Repeat Distances Observed for Montmorillonites Treated by Mixed Al-Fe and Fe Pillaring Solutions. Chem. Commun., 1998, 19:2111.
- 9 Xu S et al. Cationic Surfactant Adsorption by Swelling and Non-swelling Layer Silicate. Langmuir, 1995, 11(7):2508.