

HD TMA 改性累托石对水中酸性橙 的 吸附热力学及动力学

唐玉斌^{1,2} 吕锡武¹ 陈芳艳² 吕 华² 陈 娟²

(1. 东南大学环境工程系, 南京 210096; 2. 江苏科技大学生物与环境工程学院, 镇江 212018)

摘 要 采用 HD TMA (十六烷基三甲基溴化铵)对累托石原土进行有机覆盖改性,考察了 HD TMA 改性累托石对水中染料酸性橙 的吸附热力学和动力学。结果表明,与累托石原土相比,HD TMA 改性累托石对水中酸性橙 的吸附效率显著提高。在最适吸附条件下,HD TMA 改性累托石对水中酸性橙 的吸附经过 60 min 可达平衡。等温吸附规律可用 Freundlich 模式较好地模拟。吸附热小于零,吸附是放热反应。吸附动力学规律遵循 Bangham 模式,内扩散过程是吸附速度的控制步骤。

关键词 HD TMA 改性累托石 酸性橙 吸附 热力学 动力学

中图分类号 O647.3; X703 **文献标识码** A **文章编号** 1008-9241(2006)11-0077-04

Thermodynamics and kinetics for adsorption of acid orange on to HD TMA modified rectorite

Tang Yubin^{1,2} Lu Xiwu¹ Chen Fangyan² Lu Hua² Chen Juan²

(1. Department of Environmental Engineering, Southeast University, Nanjing 210096;

2. College of Biology & Environmental Engineering, Jiangsu University of Science & Technology, Zhenjiang 212018)

Abstract HD TMA was employed to modify raw rectorite in this paper. The thermodynamics and kinetics for adsorption of acid orange on to HD TMA modified rectorite were investigated. The results show that the adsorption efficiency of acid orange on to HD TMA modified rectorite is obviously increased comparing with that on to raw rectorite. Under optimum experimental conditions, the adsorption equilibrium of acid orange on to HD TMA modified rectorite can be carried out during 60 min. The isothermal adsorption law can well be described by Freundlich model. The adsorption heat is less than zero, indicating that the adsorption is exothermic. The adsorption kinetics law conforms to Bangham model. The adsorption process is mainly controlled by inner diffusion.

Key words HD TMA modified rectorite; acid orange ; adsorption; thermodynamics; kinetics

累托石是一种稀有的粘土矿物材料,它具有二八面体云母层和二八面体蒙皂石层 1:1 规则间层结构,由类云母单元层和类蒙皂石单元层有规则地交替堆垛而成^[1]。它具有很多独特的物理、化学特性,是理想的环境治理材料。其结构中具有大孔径的活性通道,比表面积较大,且富含某些活性基团,可作为废水处理吸附剂使用。

利用无机或有机阳离子与累托石结构中层间阳离子进行交换可对累托石进行改性,从而强化累托石的吸附与离子交换性能。孙家寿等^[2]采用 CT-MAB 交联累托石吸附处理制药厂含苯胺废水, COD 去除率可达 67.33% ~ 76.31%。张立娟等^[3]用铁交联累托石处理含硝基酚钠废水,取得较好的处理效果,在最优化条件下, COD 去除率达 77.17%。本

实验采用 HD TMA (十六烷基三甲基溴化铵)对累托石进行覆盖改性,考察改性累托石对水中染料酸性橙 的吸附热力学和动力学,旨在为累托石处理染料废水提供基础数据和理论参考。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

1.1.1 累托石

购自湖北矿产科学研究院(产自湖北钟祥,含量约 70%)。用清水将累托石连续淘洗 3 次,去除

收稿日期:2006-01-27; 修订日期:2006-09-13

作者简介:唐玉斌(1964~),男,工学博士,副教授,主要从事水污染控制技术研究工作。E-mail: ybbill@163.com

杂质后将其置于烘箱中,在 105 ℃ 下烘干,然后研成粉末,再过 55 目筛,筛下产物作为制备 HDTMA 改性累托石吸附剂的原始材料。

1.1.2 试剂

酸性橙:偶氮染料,化学式为 $C_{16}H_{11}O_4N_2Na$,化学纯,购自镇江器化玻有限公司;

盐酸:分析纯,无锡市犀牛化工有限公司生产;

氢氧化钠:分析纯,上海化学试剂有限公司生产;

十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA),化学式为 $C_{19}H_{42}BrN$,分析纯,国药集团化学试剂公司生产。

1.1.3 主要仪器

UV-7504C 紫外/可见分光光度计,上海欣茂仪器公司生产;

DK2 系列电热恒温振荡水槽,上海精密科学仪器有限公司生产;

台式离心机,80-2B 型,上海安亭科学仪器厂生产。

1.2 实验方法

向 250 mL 碘量瓶中加入 100 mL 人工配制的酸性橙染料废水,再称取一定量的累托石或 HDTMA 改性累托石加入其中,密闭振荡一定时间,取少量处理后的废水置于高速离心机中,进行泥水分离,分析上清液中酸性橙的浓度。

HD TMA 改性累托石的制备:将一定量的钙基累托石和蒸馏水加入容器中,置于恒温水槽振荡器中,在室温下振荡 2 h,使其均匀分散,制备成浓度为 5% 的累托石泥浆,向其中加入不同百分浓度的 HD TMA,继续振荡 3 h 后取出,利用超声波使其强化反应 5 min。将反应后的累托石用抽滤机抽滤,将抽滤后的有机交联累托石用蒸馏水清洗,然后抽滤,如此反复 3 次后,将改性累托石放入烘箱,在 85 ℃ 下烘干备用。

1.3 分析方法

采用紫外分光光度计测定水中酸性橙吸光度(工作波长为 490 nm),进而确定酸性橙浓度。

2 结果与讨论

2.1 累托石原土对水中酸性橙的吸附效果

在对累托石改性之前,本研究在优化条件下考察了累托石原土对水中酸性橙的吸附效果,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,累托石原土对水中酸性橙的吸附效率较低,当累托石用量与酸性橙溶液体积之比达到 600 mg/100 mL 时,脱色率只有 7.3%,这与

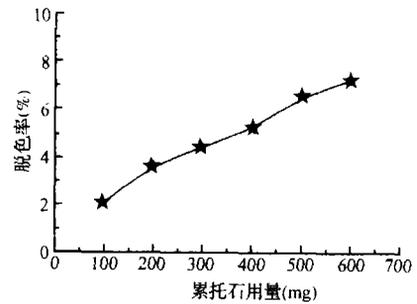


图 1 累托石原土对水中酸性橙的吸附效果

Fig 1 Adsorption efficiencies of acid orange onto raw rectrite
(实验温度 18 ℃;溶液 pH 5.43;溶液体积 100 mL;
酸性橙 初始浓度 50 mg/L;振荡时间 60 min)

累托石和水接触后层间钙离子的强烈水合作用有关。由于钙离子的水合作用,累托石表面覆盖一层水膜,亲水性较强,因而难以有效地吸附水中的酸性橙。可见,必须对累托石原土进行改性,打破其表面附着的水膜,代之以疏水性的有机物膜,方可提高对酸性橙的吸附效果。

2.2 累托石的改性

在优化条件下,改性剂(HDTMA)用量对改性累托石吸附酸性橙效果的影响如图 2 所示。

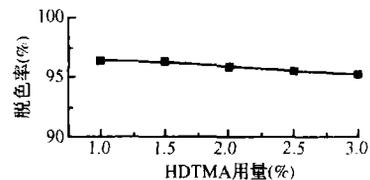


图 2 HD TMA 用量对改性累托石吸附效果的影响

Fig 2 Effect of HD TMA dose employed on adsorptive capacity

(实验温度为 18 ℃;溶液 pH 为 5.43;酸性橙 初始浓度为 50 mg/L;累托石用量 0.1 g;振荡时间为 60 min)

由图 2 可知,累托石经改性后,吸附效率显著提高,可达 95% 以上。随着 HD TMA 用量的增加,脱色率略有降低,但并无显著性变化。当 HD TMA 用量为 1% 时,改性累托石对酸性橙的吸附效率最高,故在以下实验中,均采用经 1% 的 HD TMA 溶液改性后的累托石作吸附剂。

2.3 改性累托石对酸性橙的吸附速率曲线

在优化条件下,改性累托石对酸性橙的吸附速率曲线如图 3 所示。

从图 3 可知,在 20 min 以前吸附速度较快,20 min 以后吸附量虽然继续增加,但速度有所降低。

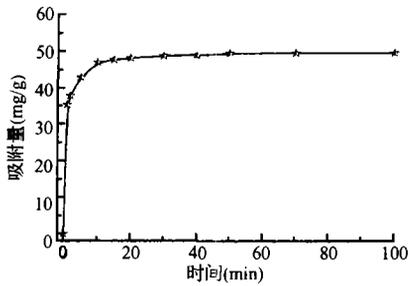


图 3 吸附速率曲线

Fig 3 Adsorption rate curve

当振荡时间达到 60 min 时,吸附量基本不再变化,这说明此时吸附已达平衡,故在吸附平衡实验中选定振荡时间为 60 min。

2.4 吸附热力学

2.4.1 吸附等温线

改性累托石对酸性橙 的吸附等温线如图 4 所示。

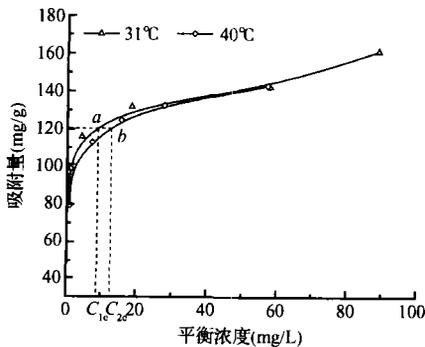


图 4 吸附等温线

Fig 4 Adsorption isotherms

图 4 所示的吸附等温线形状,按照 Giles 等对溶液吸附等温线的分类属于 L2 型^[4],可用 Freundlich 模式拟合。Freundlich 等温吸附模式为:

$$q_e = k_f C_e^n \quad (1)$$

式中, q_e 为平衡吸附量 (mg/g), C_e 为平衡浓度 (mg/L), k_f 为吸附系数, n 为特征常数。

(1) 式的线性化方程为:

$$\lg q_e = \lg k_f + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (2)$$

将等温吸附平衡实验数据按照 (2) 式拟合,得到一系列相关性很好的直线,说明改性累托石对水中酸性橙 的等温吸附规律可用 Freundlich 模式进行描述。拟合结果如表 1 所示。

从表 1 可知,吸附特征值 $1/n$ 均 < 0.5 ,表明

表 1 按照 Freundlich 等温式拟合的结果

温度 ()	参数			方程
	lgk	1/n	r	
31	1.9750	0.1137	0.9640	$\lg q_e = 0.1137 \lg C_e + 1.9750$
40	1.9410	0.1284	0.9708	$\lg q_e = 0.1284 \lg C_e + 1.9410$

HD TMA 改性累托石对水中酸性橙 的吸附特性良好,吸附易于进行^[5]。

2.4.2 吸附热的求取

吸附平衡常数 K 随绝对温度的变化按照克劳夫修斯 克拉贝龙方程表示为:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{-H}{RT^2} \quad (3)$$

式中: H 为吸附热 (J); $K = 1/C_e$, C_e 为平衡浓度 (mg/L); T 为温度 (K)。

对 (3) 式两边积分得:

$$H = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{C_{1e}}{C_{2e}} \quad (4)$$

在图 4 纵轴上任取一吸附量 q_0 (120 mg/g), 从 q_0 处作一条平行于横轴的水平线,使其与 31 和 40 的 2 条吸附等温线分别交于 a, b 2 点 (图 4 中虚线), a, b 2 点对应的吸附平衡浓度分别是 $C_{1e} = 8.261$ mg/L, $C_{2e} = 11.898$ mg/L,将所得的数据代入 (4) 式中,则得:

$$H = \frac{8.134 \times 304 \times 313}{313 - 304} \ln \frac{8.261}{11.898} = -3.207 \times 10^3 \text{ kJ}$$

$H < 0$, 可见 HD TMA 改性累托石对水中酸性橙 的吸附是放热反应。

2.5 吸附动力学

2.5.1 吸附速率常数的求取

求取吸附速率常数,可采用多种吸附动力学模式,本文采用 Bangham 动力学模式进行拟合。

Bangham 动力学模式^[6]为:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{q}{m t} \quad (5)$$

式中: q 为吸附量 (mg/g); $1/m$ 为吸附速率常数。

将 (5) 式积分得:

$$q = k t^m \quad (6)$$

k 为表观速率常数。

两边取对数得:

$$\lg q = \lg k + \frac{1}{m} \lg t \quad (7)$$

按照 (7) 式对图 3 相对应的吸附速率实验数据

进行线性拟合,以 $\lg q$ 对 $\lg t$ 作图得直线,拟合结果见图 5,求得的吸附速率常数为 0.1002,所得直线的相关系数为 $r=0.9851$,相关性良好,这表明 HDTMA 改性累托石对水中酸性橙 的吸附动力学过程可用 Bangham 模式较好地描述。

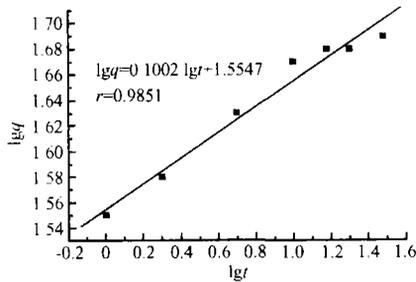


图 5 按 Bangham 动力学模式拟合的结果
Fig 5 Fitted result for adsorption dynamics by Bangham model

2.5.2 吸附速度控制步骤研究

吸附过程通常可分为 3 个连续的阶段:第一阶段为吸附质扩散通过水膜而到达吸附剂表面(即膜扩散);第二阶段为吸附质在吸附剂孔隙内扩散(即内扩散);第三阶段为溶质在吸附剂内表面上发生吸附。通常吸附反应阶段速度很快,总的过程速度由第一、二阶段控制。由于累托石具有较丰富的孔隙、通道和较大的比表面积^[7],故本研究用内扩散模式进行拟合。

内扩散模式^[8]为:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{15D}{R^2} (q_i - q) \quad (8)$$

式中: D 为颗粒内有效扩散系数; R 为吸附剂颗粒半径 (m); q_i 为与吸附剂颗粒表面上的吸附质浓度相平衡的吸附量 (mg/g) (q_i 一般不宜测定,通常以 q_e 代替)。

前已述及,改性前累托石已经用 55 目筛过筛处理,故可假定累托石的颗粒半径大致相等,为一常数,又因 D 也是常数,所以令 $\frac{15D}{R^2} = k$, 则

$$\frac{dq}{dt} = k (q_e - q) \quad (9)$$

将 (5) 式 $\frac{dq}{dt} = \frac{-q}{m t}$ 代入 (9) 式得:

$$\frac{-q}{m t} = k (q_e - q) \quad (10)$$

以 $\frac{dq}{dt}$ (即 $\frac{-q}{m t}$) 对 $(q_e - q)$ 作图得一直线,拟合结果如图 6 所示。

图 6 中直线的线性相关系数为 $r=0.99$,相关性

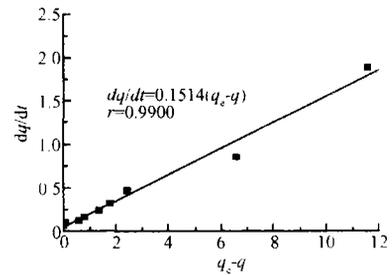


图 6 内扩散模式拟合结果
Fig 6 Fitted result of the adsorption dynamics by inner diffusion model

很好,表明关于累托石颗粒半径大致相等的假设是正确的,也表明在本研究条件下,采用内扩散模式亦可较好地描述吸附动力学过程,即 HDTMA 改性累托石对水中酸性橙 的吸附速度受内扩散过程控制。

3 结论

(1) 累托石原土对水中酸性橙 的吸附性能较差,脱色效率较低。用 HDTMA 改性后,累托石的脱色效率显著提高。

(2) 在最适吸附条件下,HDTMA 改性累托石对水中酸性橙 的吸附经过 60 min 可达平衡。等温吸附规律可用 Freundlich 模式较好地模拟。吸附热小于零,吸附是放热反应。

(3) 吸附动力学规律遵循 Bangham 模式,内扩散过程是吸附速度的控制步骤。

参考文献

- [1] 江涛,刘源骏. 累托石. 武汉:湖北科学技术出版社, 1989
- [2] 孙家寿,张泽强,刘羽,等. CTMAB 交联累托石吸附苯胺废水的研究. 离子交换与吸附, 2002, 18(3): 223 ~ 231
- [3] 张立娟,秦海燕,孙家寿,等. 铁交联累托石处理含硝基酚钠废水的研究. 工业用水与废水, 2003, 34(3): 26 ~ 29
- [4] 叶振华. 吸着与分离过程基础. 北京:化学工业出版社, 1988. 38 ~ 42
- [5] Tang Yubin, Chen Fangyan and Zhang Honglin Adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions on to waste fluidized catalytic cracking (FCC) catalyst. Adsorption Science and Technology, 1998, 16(8): 595 ~ 606
- [6] 北川浩,铃木歎一郎著,鹿政理译. 吸附的基础与设计. 北京:化学工业出版社, 1983. 48 ~ 50
- [7] 曲晶,韩丽. 累托石粘土改性试验研究及其进展. 矿产保护与利用, 2004, (1): 27 ~ 30
- [8] 唐玉斌,陈芳艳,张永锋. 水污染控制工程. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2006. 88 ~ 90