

文章编号:1000-582X(2010)05-120-06

CTMA 插层改性膨润土对甲基橙的吸附特性

任建敏¹, 傅遍红², 吴四维¹

(1. 重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067; 2. 重庆大学 资源与环境科学学院, 重庆 400044)

摘要:用十六烷基三甲基铵(CTMA)阳离子对钠基膨润土通过离子交换进行插层改性,采用 X 射线衍射(XRD)和红外光谱(IR)对 CTMA 改性膨润土结构表征,在 100% 的离子交换下,其 d_{001} 比钠基膨润土增大 7.54 Å,红外光谱显示 CTMA 改性膨润土的 -OH 伸缩与弯曲二振动强度明显低于钠基膨润土。用甲基橙水溶液为染料废水模型物,考察了 CTMA 改性膨润土对甲基橙的吸附特性,对吸附实验数据运用相关数学模型拟合,得出该等温吸附平衡符合 Langmuir 与 Freundlich 二吸附模型,整个吸附过程更适合准二级动力学;通过计算不同温度各热力学参数 ΔG^0 、 ΔH^0 和 ΔS^0 ,证实该吸附过程为一自发的放热物理吸附。

关键词:膨润土;CTMA;表征;吸附;甲基橙

中图分类号: X703.5

文献标志码: A

Properties of adsorption of methyl orange onto intercalated CTMA-Bentonite

REN Jian-min¹, FU Bian-hong², WU Si-wei¹

(1. Environment and Biological School, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, P. R. China; 2. College of Resources and Environmental Sciences, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: The paper prepares the intercalated CTMA-bentonite by Na-bentonite cation exchanged with cetyltrimethylammonium and characterizes the product by XRD and IR techniques. The d_{001} spacing value of CTMA-bentonite is 7.54 Å larger than that of Na-bentonite at 100% of the cation exchange capacity. The IR spectrum shows that the intensities of OH stretching and bending vibrations of CTMA-bentonite decrease greatly compared with the untreated Na-bentonite. Batch experiments are carried out at 303 K, 323 K and 343 K to obtain the sorption isotherms of methyl orange on CTMA-bentonite. The results show that the sorption isothermal data can be well described by Langmuir and Freundlich model accurately. The dynamical data fit well with pseudo-second-order kinetic model. Thermodynamic parameters such as changes in the free energy (ΔG^0), the enthalpy (ΔH^0) and the entropy (ΔS^0) are also evaluated. The overall adsorption process of methyl orange on CTMA-bentonite is spontaneous, exothermic physisorption. The CTMA-bentonite can be employed as low-cost alternatives to activated carbon in wastewater treatment for the removal of color which comes from textile dyes.

Key words: bentonite; CTMA; characterization; adsorption; methyl orange

收稿日期:2009-12-10

基金项目:重庆市教委资助项目(KJ090707)

作者简介:任建敏(1964-),男,重庆工商大学教授,硕士生导师,主要从事功能材料与环境工程方向的研究,
(Tel)13936107945;(E-mail)renjianmin123@shou.com。

印染工业废水有机物含量高、色度深、可生化性差、排放量大、水质复杂,染料的降解产物多为联苯胺类等一些致癌的芳香类化合物,会严重的影响人体健康,已成为难以治理的工业废水之一^[1]。

现对印染废水的处理主要有物理法、化学法和生物法。其中物理吸附法成本最低、工艺最简单、无污泥、无二次污染、对水体中微量或痕量污染物的处理最有效。活性炭是目前国内外应用较多的吸附剂,然而,由于活性炭耗量大,成本较高,回收费用高,对大尺寸的合成染料吸附效果差^[2,3],寻求成本低廉、储量丰富、吸附性能优良的天然吸附材料,如沸石^[4-7]、蒙脱土^[8-10]、膨润土^[11-15]等,已受世界各国的广泛关注。

膨润土是一种天然的吸附材料,其主要矿物成分是蒙脱石。其基本结构为两层硅氧(Si-O)四面体中间夹一层铝氧(Al-O)八面体^[16]具有良好吸附性、阳离子交换能力和较大的内、外表面积,与活性炭相比,对各类有机污染物有强的吸附能力,且资源丰富、价格低廉^[16-17],吸附后,废弃膨润土中的有机污染物可以通过土壤中微生物或植物等吸收分解,同时膨润土的高度分散性,也起到土地填埋防渗和固定污染物等作用^[18]。因膨润土层间存在 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子,在废水介质强的溶剂化作用,及其表面硅氧结构强的亲水特性,在工业水处理应用中,造成溶胀率高,存在分离困难、对亲脂性有机污染物处理效果差等不足,对其有机插层改性已成为吸附材料研究的热点^[19-20],但对废水中染料等有害物质的吸附特性与机理,特别是吸附热力学与动力学研究报道较少。

利用十六烷基三甲基铵(CTMA)阳离子对钠基膨润土插层改性,用X射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)对其结构进行表征,以甲基橙溶液模拟偶氮染料废水,研究CTMA改性膨润土对甲基橙吸附特性,为膨润土在工业废水处理中的应用提供实验与理论指导。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

1.1.1 实验试剂

钠基膨润土(200目),河南信阳广运膨润土制品厂;十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB,AR),国药集团化学试剂有限公司;甲基橙(AR),北京化工厂;实验其他所用试剂均为分析纯。

1.1.2 实验仪器

L104型电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);SHA-C型恒温水浴振荡器(江苏金坛市中大仪器厂);UV-754型紫外/可见分光光度计(重庆川仪九厂);DTL80-2B台式离心机(上海安亭科学仪器厂);Delta320·s型pH计(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);CS101-1型电热鼓风干燥箱(重庆市试验设备厂);D/MAX-III C型X射线衍射仪(CuK_{α} 射线,管电压40.0 kV,管电流30.0 mA)。

1.2 膨润土的改性

取5.000 g钠基膨润土于250 mL的三口烧瓶中,加入100 mL去离子水后,充分搅拌,配成5%的悬浮液,按钠基膨润土阳离子交换容量(CEC),加入过量的十六烷基三甲基溴化铵,水浴60℃下机械搅拌3.0 h,静置过夜离心,水洗多次检验无 Br^- 后,在80~90℃间烘干,研磨过200目筛,再在105℃左右活化2.0 h,所得样品放入干燥箱,即为CTMA改性膨润土^[21-22]。

1.3 改性膨润土结构表征

1.3.1 XRD分析

将钠基膨润土及CTMA改性膨润土,于XRD粉末衍射仪上进行检测。测试条件:管电压40.0 kV,管电流30.0 mA,入射波 1.5406 \AA ,扫描速度 $4.0^\circ/\text{min}$,起始角 2° ,终止角 20° ,步宽 0.02° 。

1.3.2 IR分析

将钠基膨润土和CTMA改性膨润土与烘干的KBr粉末混匀,在玛瑙研钵中充分研磨,压片,采用日本岛津公司生产的IRPrestige傅立叶红外光谱仪在 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 波长范围内进行红外光谱分析。

1.4 吸附实验

称取50 mg CTMA改性膨润土,置于100 mL锥形瓶中,加入50 mL浓度100~300 $\mu\text{g/mL}$ 的甲基橙溶液,密封,在303、323、343 K,一定pH条件下振荡,一定时间后,静置、离心,取上清液通过751型分光光度计,在464 nm处测定吸光度,计算上清液甲基橙浓度。重复上述实验三次,其吸附量按下列公式进行计算

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{W}, \quad (1)$$

其中: c_0 是甲基橙溶液初始时的浓度(mg/L); c_t 是时间 t 时刻上清液的浓度(mg/L); W 为吸附剂的重量(g); V 为甲基橙溶液的体积(L)。若吸附达平衡, c_t 是吸附平衡时,溶液中甲基橙溶液的浓度,用 c_e 表示,对应的吸附量为 q_e (mg/g)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 与红外光谱分析

图 1 为钠基膨润土和 CTMA 改性土的 X-射线衍射图谱,由布拉格方程式可以计算膨润土底面间距 (d_{001} 值)。钠基膨润土衍射角 $2\theta = 7.10^\circ$, 对应的 d_{001} 值为 1.244 nm; CTMA 改性后, 衍射角 $2\theta = 4.42^\circ$, CTMA 膨润土的 d_{001} 值增大到 1.998 nm, 增大 $\Delta d = 7.54 \text{ \AA}$, 说明 CTMA 已经与膨润土层间离子发生交换, 有约两个分子层厚度插入膨润土的层间^[23-24], 其疏水的碳氢链朝向溶液相, 包裹在膨润土颗粒表面, 因此 CTMA 改性后的膨润土, 一方面为废水中亲脂基团进入膨润土表面与层间提供了积聚地与通道, 另一方面钠基膨润土层间 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子被 CTMA 交换, 水溶剂化作用大大减小, 同时改性膨润土表面长的碳氢链也阻止了水进入膨润土层间, 降低了溶胀率。

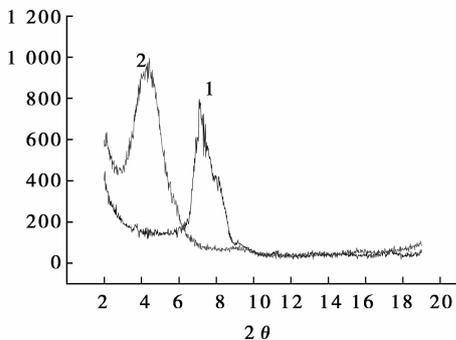


图 1 钠基膨润土与 CTMA 改性膨润土的 XRD 图

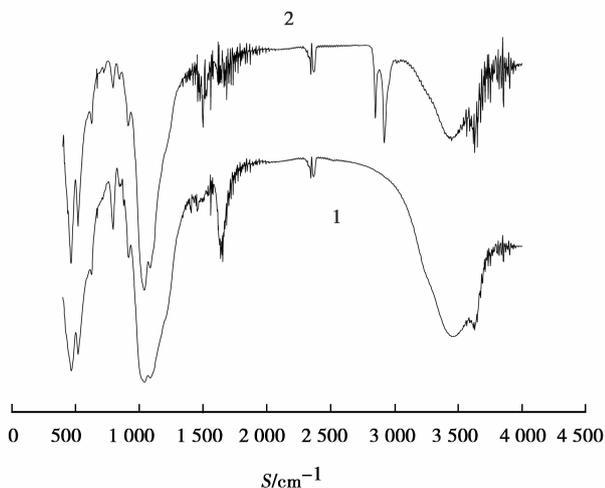


图 2 钠基膨润土与 CTMA 改性膨润土的 IR 图

图 2 为钠基膨润土和 CTMA 改性土的红外图谱。该图中, 钠基膨润土与 CTMA 改性膨润土在 $3400 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 区间, 有蒙脱石层间羟基的伸缩振动峰, 在 1643 cm^{-1} 处, 有羟基的弯曲振动峰, 这是膨润土层间吸附水的表现。在 2912 和 2840 cm^{-1} 附近的双峰为 CTMA 的 C-H 对称和不对称伸缩振动吸收峰, 1498 cm^{-1} 附近出现了 $\text{N}^+ - \text{CH}_3$ 中 C-H 对称弯曲吸收峰, 表明 CTMA 有机链已进入改性膨润土层间。从图可知 CTMA 改性膨润土水的一 OH 伸缩振动明显减弱, 一 OH 的弯曲振动基本消失, 进一步证实了钠基膨润土经 CTMA 插层改性后, 有效阻止了水进入 CTMA 改性膨润土层间^[2,5]。与钠基膨润土相比, CTMA 改性膨润土在 1038 cm^{-1} 附近的 Si-O-Si 不对称伸缩振动峰, 1100 cm^{-1} 附近的 Si-O 伸缩振动峰, 520 cm^{-1} 附近的 Si-O-Al 弯曲振动峰均未发生明显变化, 对膨润土晶体结构未产生显著影响^[25]。

2.2 CTMA 改性膨润土对甲基橙的吸附

2.2.1 CTMA 改性膨润土对甲基橙吸附动力学

按 1.4 实验方法, 得出在 $\text{pH} = 7$ 条件下, CTMA 改性膨润土对浓度为 100 ug/ml 甲基橙的吸附量随时间关系如图 3。

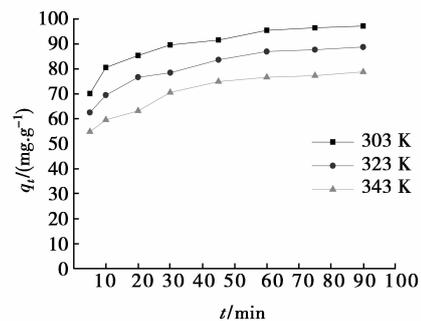


图 3 不同温度 q_t 随时间的变化

实验数据用 Lagergren 一级速率方程、准二级吸附速率方程^[2], 其线性表达方程为

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}. \quad (5)$$

式(4)、(5)中, q_t 、 q_e 分别为 t 时刻和平衡以后的吸附量 (mg/g); k_1 为 Lagergren 一级吸附速率方程的吸附速率常数 (min^{-1}); k_2 为准二级吸附速率方程的吸附速率常数 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。结果如图 4, 其动力学参数见表 1。

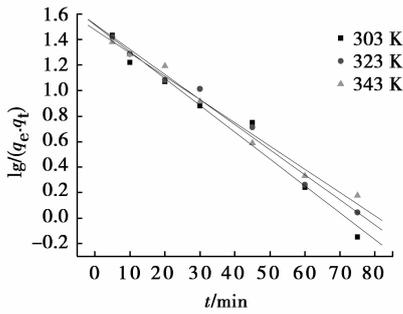


图 4(a)一级动力学

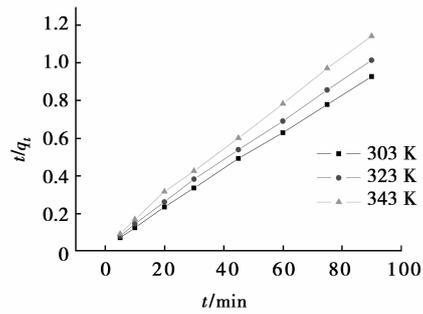


图 4(b)二级动力学

表 1 CTMA 改性膨润土吸附甲基橙的动力学参数

T/K	准一级动力学			准二级动力学			q_e /($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
	k_1	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_1^2	k_2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_2^2	
303	0.048 5	32.721	0.974 2	3.487×10^{-3}	99.700	0.999 5	95.385
323	0.045 3	33.054	0.986 2	3.039×10^{-3}	91.743	0.999 3	86.922
343	0.042 0	29.946	0.986 3	2.995×10^{-3}	81.766	0.998 9	76.640

图 4 和表 1 可看出,准二级动力学的相关系数均为 0.990 0 以上,明显高于准一级动力学相关系数,且其平衡吸附量与实测值基本吻合,而准一级动力学的计算值与实测值相差较大,所以吸附体系的动力学更符合准二级吸附速率方程^[2,26],这与 Khenifi 等^[27]用 CTMA 改性膨润土吸附 4GL 报道一致。

2.2.3 等温吸附模型与热力学

图 5 是不同温度下不同 c_e 及对应的 q_e 值。

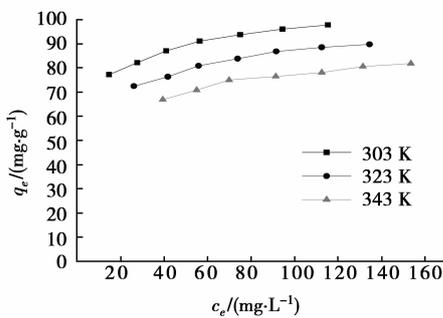


图 5 不同温度 q_e 随 c_e 的变化

对图 5 中的数据分别以 Langmuir 等温吸附模型

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0} c_e + \frac{1}{Q_0 b}, \quad (6)$$

Freundlich 等温吸附模型

$$\lg q_e = \lg K + \frac{1}{n} \lg c_e, \quad (7)$$

拟合,式(6)、(7)中: Q_0 为膨润土单层吸附染料的饱和吸附量(mg/g); b 为 Langmuir 吸附常数; K , n 为 Freundlich 型吸附的有关常数,分别以 c_e/q_e 对 c_e , $\lg q_e$ 对 $\lg c_e$ 作图,见图 6、7,各相关数据见表 2。表 2 说明 CTMA 改性膨润土对甲基橙吸附,均服从 Langmuir 与 Freundlich 二吸附模型,其吸附常数与最大吸附量随温度的升高而降低。

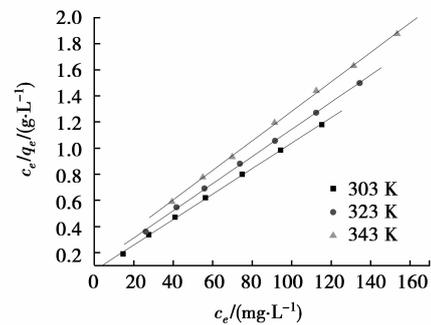


图 6 Langmuir 等温吸附模型

表 2 CTMAB 改性膨润土吸附甲基橙的吸附模型与拟合参数

T/K	Langmuir 型			Freundlich 型		
	Q_0 /($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	b /($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R_L^2	R_F^2	K	$1/n$
303	102.459	0.157	0.999 4	56.106	0.118 24	0.994 3
323	96.154	0.100	0.999 5	46.314	0.137 03	0.995 0
343	88.574	0.074	0.999 4	39.727	0.144 80	0.990 2

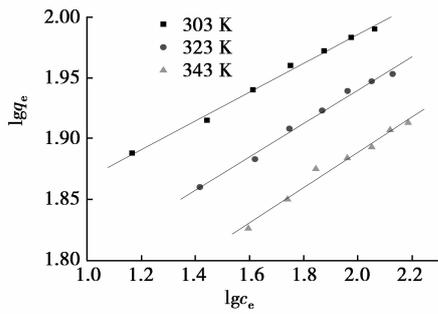


图 7 Freundlich 等温吸附模型

CTMA 改性膨润土对甲基橙吸附的吸附,可通过表面阳离子与甲基橙分子中的 SO_3^- 之间的静电引力,也可能是 CTMA 改性后,溶液中的甲基橙分子通过分子间作用力,溶解或吸附在长链的 CTMA 阳离子上^[28-29]。

其吸附热力学参数 ΔG^0 可由下得出

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c, \quad (8)$$

其中: $K_c = c_A/c_e$, c_A 是达到平衡时甲基橙溶液的被吸附浓度(mg/L); c_e 是甲基橙的平衡浓度(mg/L)。在该实验温度范围, ΔH^0 随温度变化小(可看成常数),通过

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}, \quad (9)$$

作出 $\ln K_c - \frac{1}{T}$ 线性回归曲线,由其斜率求出。

不同温度对应的 ΔS^0 则由下式得出

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}, \quad (10)$$

见表 3。

表 3 CTMA 改性膨润土吸附甲基橙的热力学参数

T/K	ΔG^0 /(kJ·mol ⁻¹)	ΔS^0 /(kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔH^0 /(kJ·mol ⁻¹)
303	-2.77	-33.30	
323	-2.07	-33.40	-12.87
343	-1.29	-33.74	

表 3 可看出:CTMA 改性膨润土吸附甲基橙过程的 $\Delta G^0 < 0$, 说明是吸附自发过程,且随着温度的升高, ΔG^0 的绝对值减小,推动力变小; $\Delta H^0 < 0$, 该吸附过程是放热,升高温度,吸附在 CTMA 改性膨润土表面的甲基橙分子容易脱附进入溶液,吸附量减小; $\Delta S^0 < 0$, 说明甲基橙吸附在膨润土表面后,有序性增加,混乱程度减弱^[27]。 ΔH^0 的值小于 40 kJ/mol, 说明该吸附主要为物理吸附^[30]。

3 结 论

1) 用 CTMA 对膨润土进行插层改性, XRD 显示层间距增大, 说明 CTMA 已插入膨润土层间; IR 光谱证实 CTMA 改性膨润土水的一 OH 伸振动明显减弱, 一 OH 的弯曲基本消失。

2) 对实验数据运用相关数学模型拟合, 得出 CTMA 改性土膨润土对甲基橙吸附均符合 Langmuir 与 Freundlich 二吸附模型, 整个吸附过程更适合准二级动力学; 通过计算不同温度下各热力学参数 ΔG^0 、 ΔH^0 和 ΔS^0 , 从理论上证实该吸附为一自发的放热物理吸附。

参考文献:

- [1] AYE T, ANDERSON W A, MEHRVAR M. Photocatalytic treatment of cibacron brilliant yellow 3G-P (reactive yellow 2 textile dye) [J]. *Preview Journal of Environmental Science & Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2003, 38 (9): 1903-1914.
- [2] OZCAN A, ERDEM B. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 266(1): 73-81.
- [3] OZCAN A, SAFA OZCAN A, ERDEM B. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 280(1): 44-54.
- [4] ALPAT S, OZBAYRAK O, AKCAY H. The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151 (1): 213-220.
- [5] ARMAGAN B, TURAN M, ELIK M. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azodyes into zeolite [J]. *Desalination*, 2004, 170(1): 33-39.
- [6] 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 Res*, 2005, 39(2/3): 487-493.
- [7] WANG S, LI H, XU L. Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 295(1): 71-78.
- [8] WANG C C, JUANG L C, HSU T C, et al. Adsorption of basic dyes onto montmorillonite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 273(1): 80-86.

- [9] SELVAM P P, PREETHI S, BASAKARALINGAM P, et al. Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155(1): 39-44.
- [10] WANG L, ZHANG J P, WANG A Q. Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly (acrylic acid) /montmorillonite superadsorbent nanocomposite [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 322(1/3): 47-53.
- [11] TURABIK M. Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 158(1): 52-64.
- [12] EREN B, AFSIN B. Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surfaces [J]. *Dyes & Pigments*, 2008, 76(1):220-225.
- [13] OZCAN A, COMEROGLU C, ERDOGAN Y, et al. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 140 (1): 173-179.
- [14] BANAT S F, AL-ASHEH S, AL-ANBAR S. Microwave- and acid-treated bentonite as adsorbents of methylene blue from a simulated dye wastewater[J]. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 2007, 66(1): 53-58.
- [15] GHIACI M, KALBASI R J, ABBASPOUR A. Adsorption isotherms of non-ionic surfactants on Na-bentonite (Iran) and evaluation of thermodynamic parameters [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2007, 297 (1/3): 105-113.
- [16] TABAK A, AFSIN B, AUGUN S, et al. Structural characteristics of organo-modified bentonites of different origin [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2007, 87 (2):375-381.
- [17] YAVUZÖ, AYDIN A H. Removal of direct dyes from aqueous solution using various adsorbents [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2006(1): 155-161.
- [18] YUE Q Y, GAO B Y, YUAN A J. Formation and characteristics of cationic-polymer/bentonite complexes as adsorbents for dyes [J]. *Applied Clay Science*, 2007, 35(3): 268-275.
- [19] ONAL M. Examination of some commercial sorptive organobentonites [J]. *Turkish Journal of Chemistry*, 2007, 31 (6):579-588.
- [20] KHENIFI A, BOUBERKA Z, SEKRANE F, et al. Adsorption Study of an Industrial Dye by an Organic Clay [J]. *Adsorption*, 2007, 13 (2): 149-158.
- [21] MMGR V, DWECK J, KOZIEVITCH V F J, et al. Characterization and study of sorptive properties of differently prepared organoclays from a Brazilian natural bentonite [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005, 82(3): 595-602.
- [22] ZENG Q, LIA B H, YANG B, et al. Sorption of methyl-parathion and carbaryl by an organo-bentonite [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2006, 42(5): 457-463.
- [23] SU X F, ZHANG G, XU K, et al. The effect of MMT/modified MMT on the structure and performance of the superabsorbent composite [J]. *Polymer Bulletin*, 2008, 60(1):69-78.
- [24] YILMAZ N, YAPAR S. Removal of phenol using TDTAB- and HDTAB-bentonites [J]. *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization & Environmental Effects*, 2007, 29(1): 67-77.
- [25] MORENO M, BENAVENTE E, GONZALEZ G, et al. Functionalization of Bentonite by Intercalation of Surfactants [J]. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 2006, 448(1):123-131.
- [26] KACHA S, DERRICHE Z, ELMALEH S. Equilibrium and kinetics of colour removal from dye solutions with bentonite and polyaluminium hydroxide [J]. *Water Environment Research*, 2003, 75 (1): 56-64.
- [27] KHENIFI A, BOUBERKA Z, SEKRANE F, et al. Adsorption study of an industrial dye by an organic clay [J]. *Adsorption*, 2007,13(2):149-158.
- [28] REDDING A Z, BURNS S E, UPSON R T, et al. Organoclay sorption of benzene as a function of total organic carbon content [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002,250(1):261-264.
- [29] UPSON R T, BURNS S E. Sorption of nitroaromatic compounds to synthesized organoclay [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 297(1):70-76.
- [30] SEKI Y, YURDAKOC K. Adsorption of promethazine hydrochloride with KSF Montmorillonite [J]. *Adsorption*, 2006,12(1):89-100.

(编辑 赵静)