

阳离子膨润土对分散染料的吸附动力学研究

李倩, 岳钦艳, 高宝玉, 刘莉莉

(山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100)

摘要 研究了阳离子膨润土(EPI-DMA/Bt, PD/Bt, CTMAB/Bt)对分散染料(分散黄棕 S-2RFL, 分散大红 S-R, 分散蓝 SBL, 分散黄 SE-6GFL)的吸附动力学行为. 结果表明, 阳离子膨润土对分散染料的吸附过程符合二阶段吸附速率方程, 各阶段具有不同的吸附动力学常数(k_1, k_2)以及吸附活化能(E_{a1}, E_{a2})、活化焓($\Delta H_1^*, \Delta H_2^*$)和活化熵($\Delta S_1^*, \Delta S_2^*$); 在阳离子膨润土对分散染料的吸附过程中, k_1 随着阳离子插层剂烷基链的增加而增大, 表明较大的晶片层间距, 疏水的层间域和表面正电荷增加均有利于吸附速率增大; 对于两个吸附动力学阶段, $\Delta H_1^* < -T_{av}\Delta S_1^*$, $\Delta H_2^* < -T_{av}\Delta S_2^*$ 和 $\Delta G^* > 0$ 表明整个吸附过程活化焓的影响大于活化熵.

关键词 阳离子膨润土; 分散染料; 吸附动力学; 速率常数; 热力学参数

中图分类号 O647

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)06-1113-05

近年来, 有机膨润土作为环境污染的修复剂备受研究者的重视^[1]. 经季铵盐表面活性剂和季铵盐聚合物插层复合制得的阳离子膨润土, 层间距增大, 层间域成为疏水环境^[2], 表面电荷增加, 能有效吸附有机污染物^[3~5]. 目前, 对阳离子膨润土处理印染废水的研究^[6~8]多数局限于单阳离子复合膨润土的脱色性能和吸附热力学研究, 很少涉及阳离子聚合物插层复合膨润土的吸附脱色动力学. 本文分别以阳离子聚合物聚环氧氯丙烷二甲胺(EPI-DMA)和聚二甲基二烯丙基氯化铵(PD)以及阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)为插层剂的插层复合膨润土, 并以分散染料为吸附脱色对象, 研究了阳离子膨润土对分散染料吸附的动力学行为, 以期为实际应用提供有用的动力学参数.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钠基膨润土(潍坊华夏膨润土厂, 主要成分为蒙脱石). 聚环氧氯丙烷二甲胺(EPI-DMA)和聚二甲基二烯丙基氯化铵(PD)均为工业产品(滨州化工集团嘉源环保公司); 十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)为分析纯; 染料为分散黄棕 S-2RFL(记为 DYB S-2RFL)(最大吸收波长 $\lambda_{max} = 450$ nm), 分散大红 S-R(DR S-R)($\lambda_{max} = 548$ nm), 分散蓝 SBL(DB-SBL)($\lambda_{max} = 586$ nm), 分散黄 SE-6GFL(DY E-6GFL)($\lambda_{max} = 445$ nm). SHZ-82 型水浴恒温振荡器, UV-754 分光光度计, JS94F 型微电泳仪; D/max-RB 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司).

1.2 实验过程

1.2.1 阳离子膨润土的制备 参见文献[9]方法制备阳离子膨润土.

1.2.2 吸附动力学实验方法 称取 0.1 g 阳离子膨润土, 分别加入 100 mL 已知浓度的染料废水中, 振荡不同的时间取样, 静置 15 min, 在 1 500 r/min 下离心 10 min, 取上层清液测定. 在吸附过程中始终保持恒温振荡, 以消除染料在水中扩散对吸附的影响.

用 UV-754 分光光度计在各染料的最大吸收波长下测定吸光度, 由吸光度通过各染料的标准曲线求得水溶液中各染料的浓度 c , 再由各染料的原始浓度 c_0 和由下式计算吸附量

$$\Gamma = V(c_0 - c)/m \quad (1)$$

收稿日期: 2005-05-19.

基金项目: 山东省自然科学基金(批准号: Y2003B03)资助.

联系人简介: 岳钦艳(1958 年出生), 女, 教授, 博士生导师, 从事水污染控制研究. E-mail: qyyue@sdu.edu.cn

式中, V 是溶液的体积(mL), m 是吸附剂的重量(g).

1.3 阳离子膨润土的表征

1.3.1 有机物含量的测定 有机物含量的测定参见文献[10]方法.

1.3.2 XRD 测试和 Zeta 电位测定 用 D/max-RB 型 X 射线衍射仪连续记录扫描, Cu 靶, 管电压 40 kV, 电流 100 mA, 测定样品的层间距; 用 JS94F 型微电泳仪测定膨润土的电动特性.

2 结果与讨论

2.1 阳离子膨润土的特征性质

经 EPI-DMA, PD 和 CTMAB 插层改性后的阳离子膨润土(分别简记为 EPI-DMA/Bt, PD/Bt 和 CTMAB/Bt)数据见表 1. 表 1 中 m_{org} 为通过烧失实验结果换算成的每克阳离子膨润土所插层的季铵盐阳离子聚合物和季铵盐阳离子表面活性剂的摩尔数, d_{001} 为晶层间距, ζ 为阳离子膨润土的表面电性.

由表 1 可知, 三种阳离子膨润土的 m_{org} 值基本相当, 但由于 EPI-DMA 和 PD 均为有机高分子聚合物, 使 EPI-DMA/Bt 和 PD/Bt 层间域的疏水环境强于 CTMAB/Bt 的. 烷基链数目的差异使得阳离子插层剂在膨润土晶胞片层间的排列方式不同, 导致层间距的差异^[11], 烷基链越小越有利于插层, 使层间距增大, 因此层间距大小顺序为: CTMAB/Bt > EPI-DMA/Bt > PD/Bt. 此外, 阳离子膨润土的表面电性也呈现出随着阳离子插层剂烷基链的增加而增大的趋势.

Table 1 The characteristic data of the cationic bentonite

Cationic bentonite	Bentonite	EPI-DMA/Bt	PD/Bt	CTMAB/Bt
$m_{\text{org}}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	0	0.378	0.382	0.375
d_{001}/nm	12.54	14.97	14.77	18.51
ζ/mV	-28.15	27.21	32.71	12.15

2.2 吸附动力学实验

分别以各染料的吸附量 Γ 对振荡时间 t 作图. 由图 1[(A)~(D)]可知, 阳离子膨润土对各染料的吸附量均随着时间的延长而逐渐增大, 利用最小二乘法对实验数据进行非线性拟合, 发现其吸附动力学符合二阶段吸附速率方程^[12]:

$$\Gamma = \Gamma^e - A_1 e^{-k_1 t} - A_2 e^{-k_2 t} \quad (2)$$

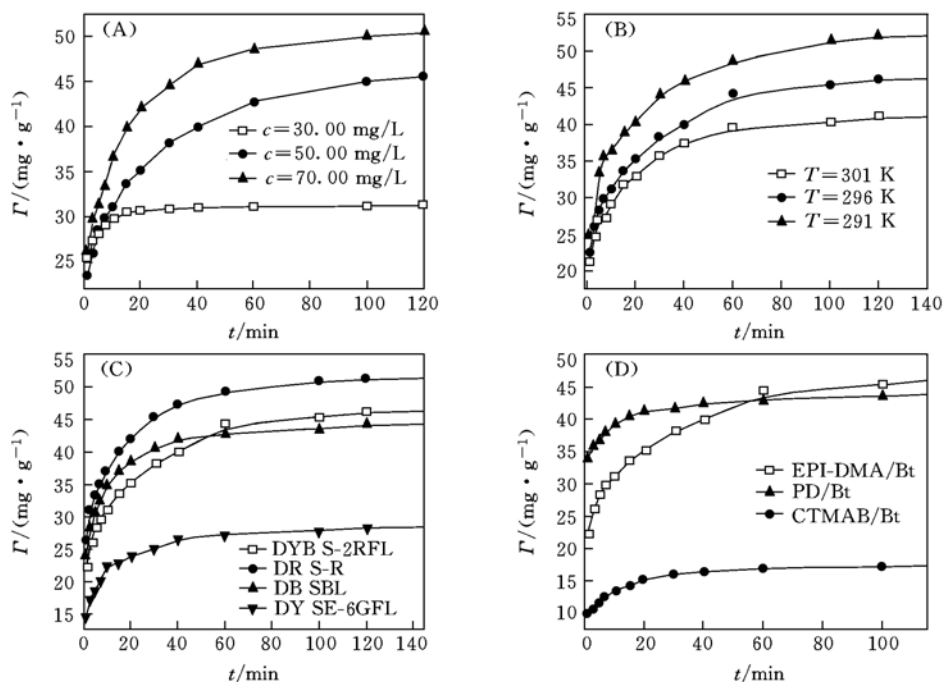


Fig. 1 Plots of Γ vs. t for the adsorptions of disperse dyes on cationic bentonites under different conditions

(A) DYB S-2RFL on EPI-DMA/Bt at $T=296$ K and different concentrations; (B) DYB S-2RFL on EPI-DMA/Bt at $c_0=50.00$ mg/L and different temperatures; (C) different disperse dyes on EPI-DMA/Bt at $T=296$ K and $c_0=50.00$ mg/L; (D) DYB S-2RFL on different cationic bentonites at $T=296$ K and $c_0=50.00$ mg/L.

式中, Γ 和 Γ^e 为当染料浓度一定时, 在 t 时刻和吸附平衡时的吸附量 (mg/g); k_1 , k_2 和 A_1 , A_2 为不同吸附阶段的吸附动力学速率常数和频率因子. 在整个吸附过程中, 当 $t=0$ 时, 因为此时 $\Gamma=0$, 所以

Table 2 The values of Γ^e and k under different conditions

Adsorbent	Dye	$c/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	T/K	$\Gamma^e/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	k_1	k_2	R
EPI-DMA/Bt	DYB S-2RFL	30.00	291	31.70	0.171	0.029	0.997
		30.00	296	31.33	0.191	0.030	0.988
		30.00	301	31.07	0.402	0.029	0.992
		50.00	291	53.72	0.258	0.026	0.998
		50.00	296	45.52	0.516	0.031	0.998
		50.00	301	40.89	0.803	0.042	0.990
		70.00	291	56.45	0.097	0.036	0.999
		70.00	296	50.65	0.106	0.032	0.999
		70.00	301	43.67	0.096	0.028	0.999
		PD/Bt	DYB S-2RFL	50.00	291	46.56	0.667
50.00	296			43.42	0.925	0.080	0.998
50.00	301			40.38	0.981	0.098	0.998
CTMAB/Bt	DYB S-2RFL	50.00	291	21.16	0.169	0.020	0.998
		50.00	296	17.90	0.198	0.025	0.994
		50.00	301	16.05	0.234	0.043	0.998
EPI-DMA/Bt	DR S-R	50.00	291	53.36	0.254	0.038	0.998
		50.00	296	51.16	0.413	0.044	0.998
		50.00	301	48.69	0.697	0.046	0.997
EPI-DMA/Bt	DB SBL	50.00	291	49.67	0.217	0.033	0.996
		50.00	296	43.94	0.258	0.040	0.998
		50.00	301	39.99	0.397	0.046	0.994
EPI-DMA/Bt	DY SE-6GFL	50.00	291	31.83	0.126	0.022	0.999
		50.00	296	28.46	0.191	0.029	0.994
		50.00	301	25.49	0.231	0.033	0.996

$A_1 + A_2 = \Gamma^e$; 吸附初期的指数相 ($A_1 e^{-k_1 t}$ 和 $A_2 e^{-k_2 t}$) 均较大, 当 Γ 接近于 Γ^e 时, 指数相接近于 0, 即达到饱和和吸附. 由方程(2)可确定不同实验条件下阳离子膨润土吸附各染料的速率常数 k_1 和 k_2 (表 2).

此外, 吸附速率也可以用速率方程

$$d\Gamma/dt = k_a(\Gamma^e - \Gamma) \quad (3)$$

表示. 其中, k_a 代表吸附过程的一级速率常数, Γ^e 是平衡吸附量. 对方程(3)积分得到

$$-\ln(\Gamma^e - \Gamma_t) = k_a t + \ln\lambda \quad (4)$$

以不同条件 (a , b) 下 EPI-DMA/Bt 吸附分散黄棕为例, 以 $-\ln(\Gamma^e - \Gamma_t)$ 对时间 t 作图(图 2), 得到两条斜率和截距不同的直线, 其斜率值 k_a 与方程(2)拟合得到的速率常数 k_1 和 k_2 值近似相等(表 3). 由表 2 可知, 以分散黄棕为例, 在相同的温度下(如 $T=296$ K), 随着初始浓度 c_0 由 30.00 mg/L 增至 70.00 mg/L , 阳离子膨润土对其第一阶段吸附动力学常数 k_1 先增大后减小, 这是因为在未达到饱和和吸附量时, 溶液中浓度的增加有利于促使染料分子向膨润土表面扩散,

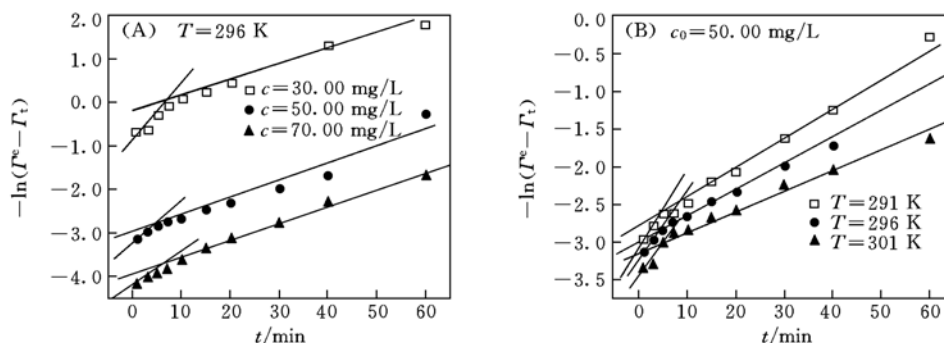


Fig. 2 Plots of $-\ln(\Gamma^e - \Gamma_t)$ vs t for the adsorptions of DYB S-2RFL on EPI-DMA/Bt under different conditions

使 k_1 逐渐增大; 当浓度超过饱和和吸附量时, 染料分子在膨润土表面大量聚集, 液相和液固界面的浓度差变小, 使 k_1 值减小. 当初始浓度相同时, 温度升高加快了染料分子向膨润土表面的迁移, 促进其吸附, 使 k_1 随着绝对温度的升高而增大. 此外, 在相同温度和染料初始浓度下, 三种阳离子膨润土对分散黄棕的吸附动力学常数 k_1 的大小为 PD/Bt > EPI-DMA/Bt > CTMAB/Bt, 说明, 在阳离子膨润土吸附分散染料的过程中, 除较大的晶片层间距影响吸附速率外, 更疏水的层间域和表面电性也是重要的影响因素.

从表 2 可以看出, k_2 的值远远小于 k_1 的值, 这主要是由于随着吸附的进行, 染料分子不定向地吸附在阳离子膨润土的活性点位上, 挤满了阳离子膨润土不均匀的表面; 经

Table 3 The values of k calculated via different equations

Adsorbent	Dye	$c/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	T/K	Equation(2)		Equation(4)	
				k_1	k_2	k_1	k_2
EPI-DMA/Bt	DYB S-2RFL	50.00	291	0.258	0.026	0.285	0.027
		50.00	296	0.516	0.031	0.547	0.031
		50.00	301	0.803	0.042	0.790	0.043
		30.00	296	0.191	0.030	0.196	0.031
		70.00	296	0.106	0.032	0.111	0.034
		70.00	296	0.106	0.032	0.111	0.034

过一段时间后, 这些聚集的分子定向排列形成了胶束团, 使得阳离子膨润土表面产生了吸附空位, 有助于其从溶液中吸附更多的染料分子^[12], 但是, 第二个阶段的吸附速率很小.

2.3 吸附活化状态热力学参数分析

根据 Arrhenius 公式:

$$\ln k_1 = E_a / (RT) + c \quad (5)$$

以各体系的 $-\ln k_1$ 和 $-\ln k_2$ 对 $1/T$ 作图(图3和图4), 由斜率可求出两个吸附阶段的活化能 E_{a1} 和 E_{a2} , 数据列于表4. 由表4可知, 分散黄棕染料在三种阳离子膨润土表面上的吸附活化能 E_{a1} 的大小顺序为: CTMAB/Bt > PEC-DA/Bt > PD/Bt, 这与 k_1 大小顺序: PD/Bt > PEC-DA/Bt > CTMAB/Bt 一致. 这主要因为染料分子在阳离子膨润土表面的吸附存在水合作用和静电作用, 与表1中的 ζ 电位相对应. 此外, 阳离子膨润土对分散染料的吸附速率大小顺序为: 分散黄棕 > 分散大红 > 分散蓝 > 分散黄.

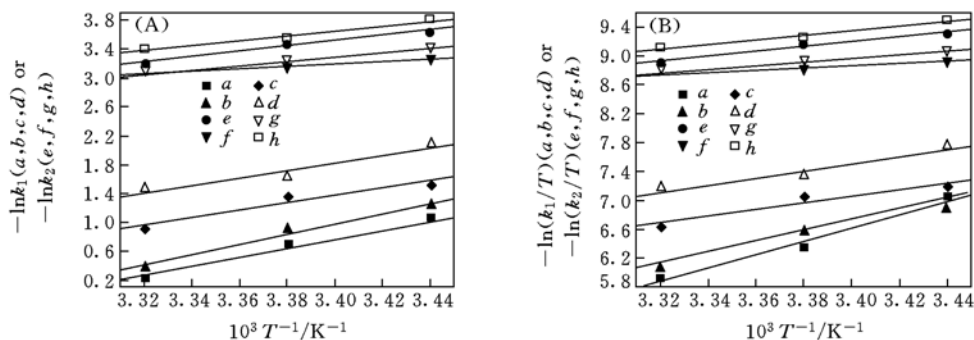


Fig. 3 Plots of $-\ln k_1/T$ (A) and $-\ln(k_2/T)-1/T$ (B) for the adsorptions of different disperse dyes on EPI-DMA/BT *a, e.* DYD S-2RFL; *b, f.* DR S-R; *c, g.* DB SBL; *d, h.* DY SE-6GFL.

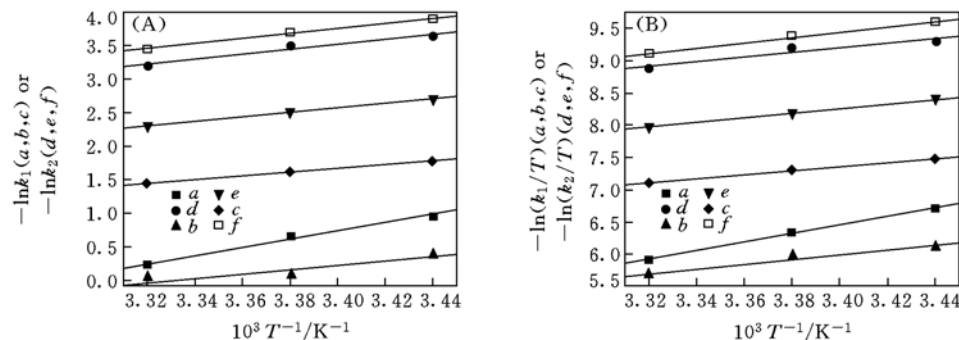


Fig. 4 Plots of $-\ln k_1/T$ (A) and $-\ln(k_2/T)-1/T$ (B) for the adsorptions of DYB S-2RFL at different cationic bentonites

a, d. EPI-DMA/Bt; *b, e.* PD/Bt; *c, f.* CTMAB/Bt.

由 Eyring 公式

$$\ln k/T = \ln k_B/h + \Delta S^*/R - \Delta H^*/(RT) \quad (6)$$

式中, k_B , h 和 R 为 Boltzmann 常数、Plank 常数和气体常数, ΔS^* 和 ΔH^* 为吸附过程的活化熵和活化焓. 对于各吸附体系, 分别以 $-\ln(k_1/T)$ 和 $-\ln(k_2/T)$ 对 $1/T$ 作图(图3和图4), 由斜率和截距可分别得到 ΔS_1^* , ΔS_2^* 和 ΔH_1^* , ΔH_2^* (表4). 对于各分散染料, 吸附活化熵均为负值, 表明染料分子从溶液中

Table 4 The thermodynamic parameters for the adsorption process at $c = 50.00$ mg/L

Adsorbent	Dye	$E_a /$		$\Delta S^* /$		$\Delta H^* /$		$\Delta G^* /$		$T_{av} \Delta S^* /$	
		($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	($\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	
		E_{a1}	E_{a2}	ΔS_1^*	ΔS_2^*	ΔH_1^*	ΔH_2^*	ΔG_1^*	ΔG_2^*	$T_{av} \Delta S_1^*$	$T_{av} \Delta S_2^*$
PEC-DA/Bt	DYB	38.42	31.52	-0.169	-0.175	25.38	29.18	57.96	80.98	-32.58	-51.80
PD/Bt		32.93	37.72	-0.174	-0.159	24.94	34.42	76.48	81.48	-51.54	-47.06
CTMAB/Bt		40.95	37.88	-0.148	-0.169	29.07	28.62	72.88	78.64	-43.81	-50.02
EPI-DMA/Bt	DR	39.74	13.25	-0.138	-0.195	27.39	10.91	68.24	68.63	-40.85	-57.72
EPI-DMA/Bt	DB	41.81	23.12	-0.122	-0.201	33.47	20.78	69.58	80.28	-36.11	-59.50
EPI-DMA/Bt	DY	42.17	28.08	-0.125	-0.188	33.83	25.74	70.83	81.39	-37.00	-55.65

的自由态到被吸附的状态是有序增加的过程; 吸附活化焓呈正值, 说明升温有利于分散染料大分子克服空间位阻从而加速吸附的进行. 由表 4 可知, 在大多数情况下, $\Delta H_1^* < -T_{av} \Delta S_1^*$, $\Delta H_2^* < -T_{av} \Delta S_2^*$, 说明尽管活化焓 ΔH_1^* 和 ΔH_2^* 对吸附过程的贡献不可忽略, 但整个吸附过程主要是活化熵控制的. 由 $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ 计算得到的 ΔG^* 表明各吸附体系的 ΔG^* 值相近, 且均为正值, 即阳离子膨润土对分散染料的吸附是非自发反应, 需要外加能量促使反应的进行, 在实际应用中通过振荡来实现.

综上所述, 阳离子膨润土对分散染料的吸附过程符合二阶段吸附速率方程; 膨润土晶片层间距、疏水的层间域和表面电性是影响吸附速率的重要因素, 三种不同的阳离子膨润土对分散黄棕的吸附动力学常数 k_1 的大小分别为: PD/Bt > EPI-DMA/Bt > CTMAB/Bt, 因此阳离子聚合物插层复合膨润土更有利于吸附染料; 吸附体系的 $\Delta H_1^* < -T_{av} \Delta S_1^*$, $\Delta H_2^* < -T_{av} \Delta S_2^*$ 以及 $\Delta G^* > 0$ 表明整个吸附过程活化熵的影响大于活化焓, 适当升温有利于加速反应的进程.

参 考 文 献

- [1] WANG Xiao-Rong(王晓蓉), WU Shun-Nian(吴顺年), LI Wan-Shan(李万山) *et al.*. Environmental Chemistry(环境化学)[J], 1997, **16**: 1—13
- [2] ZHAO Chun-Gui(赵春贵), YANG Ming-Shu(阳明书), FENG Meng(冯 猛). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(5): 928—931
- [3] LI Yi-Min(李益民), ZHU Li-Zhong(朱利中), WANG Jue(王 珏) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1997, **18**(5): 723—725
- [4] Breen C., Watson R.. Colloid and Interface Science[J], 1998, **208**(2): 422—429
- [5] G. Jock Churchman. Applied Clay Science[J], 2002, **21**(3/4): 177—189
- [6] Özcan A. S., Erdem B., Özcan A.. J. Colloid Interface Sci. [J], 2004, **280**: 44—45
- [7] Konduru R. Ramakrishna, Viraraghavan T. *et al.*. Water Science Technology[J], 1997, **36**(2): 189—196
- [8] ZHU Li-Zhong(朱利中), REN Jian-Sheng(任剑盛), ZHANG Jian-Ying(张建英) *et al.*. Technology of Water Treatment(水处理技术)[J], 1994, **20**(1): 56—59
- [9] YUE Qin-Yan(岳钦艳), LIU Yu-Zhen(刘玉真), LU Guan-Liang(卢观亮) *et al.*. Environmental Chemistry(环境化学)[J], 2004, **23**(1): 102—104
- [10] YU Li-Xiu(余丽秀), SUN Ya-Guang(孙亚光). Non-Metallic Mines(非金属矿)[J], 2004, **27**(3): 9—11
- [11] WENG Zu-Hua(翁祖华), HUANG Shuang-Lu(黄双路), ZHENG Yu-Ying(郑玉婴) *et al.*. China Surfactant Detergent & Cosmetics(日用化学工业)[J], 2001, **31**(5): 8—9
- [12] Hiroki Nagaoka, Toyoko Imae. J. Colloid Interface Sci. [J], 2003, **264**: 335—342

Kinetics of Adsorption of Disperse Dyes at Cationic Bentonites

LI Qian, YUE Qin-Yan*, GAO Bao-Yu, LIU Li-Li

(School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract Kinetics of adsorption of each of disperse dyes, namely, Disperse Yellow Brown S-2RFL(DYB S-2RFL), Disperse Red S-R(DR S-R), Disperse Blue SBL(DB SBL) and Disperse Yellow SE-6GFL(DY SE-6GFL) onto cationic bentonites(EPI-DMA/Bt, PD/Bt, CTMAB/Bt) were studied. The results show that the adsorption processes follow a two-step first-order kinetic rate equation with two different rate constants (k_1 , k_2), energies of activation(E_{a1} , E_{a2}), enthalpies of activation(ΔH_1^* , ΔH_2^*) and entropies of activation (ΔS_1^* , ΔS_2^*). With the increasing of the alkyl of cationic intercalary reagents, the kinetic rate constants also increase, which indicate that the large space between layers, more hydrophobic interlayer environment and more positive charges of cationic bentonites are important influence factors to accelerate adsorption. It has been found that for both the adsorption kinetic steps, $\Delta H_1^* < -T_{av} \Delta S_1^*$, $\Delta H_2^* < -T_{av} \Delta S_2^*$ and $\Delta G^* > 0$, which means that the influence of the entropy is more remarkable than the enthalpy in the activation reaction.

Keywords Cationic bentonite; Disperse dye; Adsorption kinetic; Rate constant; Thermodynamic parameter

(Ed.: D, I)