

凹凸棒石对水中 3, 4-二氯苯胺的吸附*

冯景伟 张曼君 郑 正** 孙亚兵 李坤权

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京, 210093)

摘 要 研究了凹凸棒石对水中 3, 4-二氯苯胺 (3, 4-DCA) 的吸附行为. 对不同温度下 (298K, 303K, 313K) 的数据分别用 Langmuir-Freundlich 和 Redlich-Peterson 模式进行拟合. 并用假一级方程和假二级方程描述凹凸棒石对 3, 4-DCA 的吸附动力学过程. 结果表明: 吸附作用受 pH 值影响明显, 在 pH = 4.0 时, 吸附量最大; 凹凸棒石的吸附能力随着温度的升高而降低; Redlich-Peterson 方程更适合描述 3, 4-DCA 在凹凸棒石上的吸附行为; Gibbs 自由能 (ΔG^0)、熵变 (ΔS^0) 和焓变 (ΔH^0) 值均小于零, 说明此吸附过程是自发进行的、放热的物理吸附过程; 假二级方程更适用于描述凹凸棒石对 3, 4-DCA 的吸附动力学过程.

关键词 凹凸棒石, 3, 4-二氯苯胺, 吸附.

3, 4-二氯苯胺 (3, 4-DCA) 通过其生产废水的排放或者作为敌草隆、利谷隆、敌稗等除草剂的降解产物进入水环境, 污染地表水和地下水. 凹凸棒石是一种层链状结构的含水富镁铝硅酸盐粘土矿物, 具有巨大的比表面积和良好的气相和液相吸附性能. 国内外许多学者将其用于金属离子、染料、苯酚以及含酚废水的吸附, 研究了凹凸棒石对金属离子、染料、苯酚等的吸附机理、吸附热力学以及吸附动力学^[1-6].

本文研究了凹凸棒石对水中 3, 4-DCA 的吸附行为, 并对其吸附热力学和吸附动力学进行了分析.

1 实验部分

1.1 凹凸棒石的提纯

将凹凸棒石 (纯度 $\geq 95\%$) 分散于蒸馏水中, 用 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 调节溶液的 pH 值至 3.5 (每 1h 调节一次), 摇床振荡 8h. 在此期间溶液的 pH 值会上升, 最终溶液 pH 值约为 4.6. 然后洗涤数次. 洗涤后再将凹凸棒石分散在 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中, 用 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 调节溶液 pH 值约为 5.4. 摇床振荡 12h. 期间 pH 值会上升, 最终溶液 pH 值约为 6.4. 然后洗涤数次、烘干, 过 180 目筛备用.

1.2 吸附实验

分别称取 75.0mg 凹凸棒石置于 150ml 三角瓶中, 调节 3, 4-DCA 溶液 (初始浓度为 $16.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 pH 值为 2, 4, 6, 8, 10 和 12. 在 293K 温度下振荡 24h. 采用 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后进行 3, 4-DCA 浓度测定.

分别称取不同质量的凹凸棒石置于 150ml 三角瓶中, 加入 3, 4-DCA 溶液 (初始浓度为 $16.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 分别在 298K, 303K, 313K 温度下振荡 24h. 采用 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后进行 3, 4-DCA 浓度测定.

分别称取 100.0mg 凹凸棒石置于 150ml 三角瓶中, 加入 3, 4-DCA 溶液 (初始浓度为 $16.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 分别在 15min, 30min, 45min, 60min, 90min, 2h, 3h, 4h, 5h, 6h, 7h 和 8h 取样, 采用 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后进行 3, 4-DCA 浓度测定.

3, 4-DCA 浓度采用紫外-可见分光光度计在 243nm 波长下测定. 3, 4-DCA 的平衡吸附量 q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 采用下式计算:

$$q_e = V (C_0 - C_e) / W$$

2008 年 7 月 2 日收稿.

* 上海同济高廷耀环保科技发展基金、南京大学优秀博士学位论文培育基金资助. ** 通讯联系人, zhen@nj. edu. cn

其中, C_0 和 C_e 分别为 3,4-DCA 的初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)和平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), V 为溶液的体积 (l), W 为凹凸棒石的质量 (g).

2 结果与讨论

2.1 pH 值对吸附的影响

图 1给出了不同 pH 值条件下吸附量的变化曲线, 由图 1可知, 在 $\text{pH} = 4.0$ 时的吸附量最大, 大于或者小于这个 pH 值, 吸附量均有下降的趋势, 并且在碱性条件下吸附量下降更明显. 初始 pH 值由 2.0升高到 4.0时, 凹凸棒石对 3,4-DCA 的吸附量由 $8.39\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $9.62\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 这是由于凹凸棒石的等电点在 4.0—4.5之间, 而 3,4-DCA 的 $\text{p}K_a = 2.96$. 当溶液 $\text{pH} < 4.0$ 时, 凹凸棒石表面带正电荷, pH 值由 2.0上升到 2.96的过程中, 3,4-DCA 由阳离子逐渐转化为分子. 溶液 pH 值增加到 4.0时, 3,4-DCA 由分子逐渐转化为阴离子, 此过程中凹凸棒石表面正电荷逐步消失, 这样使得两者的静电斥力迅速下降, 导致了吸附量的明显增加. 当溶液 pH 值从 4.0升高到 12.0时, 凹凸棒石对 3,4-DCA 的吸附量由 $9.62\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降至 $6.55\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 这主要是由于此时凹凸棒石表面带负电荷, 3,4-DCA 呈阴离子状态, 两者的静电斥力上升, 导致了吸附量的降低. 统计分析表明, 不同 pH 值条件下吸附量的方差分析显著性概率 $p < 0.05$, 说明 pH 值对凹凸棒石吸附 3,4-DCA 有显著影响.

2.2 吸附等温线

在 298K, 303K 和 313K 温度下, 3,4-DCA 在凹凸棒石上的吸附等温线如图 2所示, 由图 2可知, 平衡吸附量 q_e 随着温度的上升而下降, 说明此吸附过程是个放热的过程.

为了研究凹凸棒石对 3,4-DCA 吸附的机理, 分别采用 Langmuir, Freundlich 和 Redlich-Peterson 三种等温方程对实验结果进行拟合. 表 1是不同温度下的吸附等温方程拟合结果, 通过比较表 1中不同温度下拟合的相关系数平方值 R^2 , 很容易发现 Redlich-Peterson 吸附等温方程更适合描述凹凸棒石对 3,4-DCA 的吸附过程, 这表明凹凸棒石吸附位点的能量分布是指数型而非统一的形式^[7], 在这种情况下, 一些位点是高能量位点, 对 3,4-DCA 的吸附能力强, 而另一些则相对比较弱, 凹凸棒石对 3,4-DCA 的吸附更倾向于多分子层吸附. 统计分析表明, 不同温度下凹凸棒石吸附 3,4-DCA 的方差分析显著性概率 $p < 0.05$, 说明温度对凹凸棒石吸附 3,4-DCA 有显著影响.

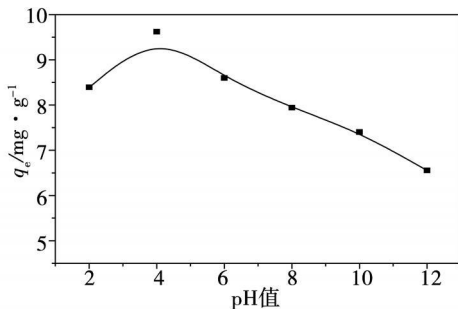


图 1 pH 值对凹凸棒石吸附量的影响

Fig. 1 Effect of pH value on the adsorption amount of attapulgite clay

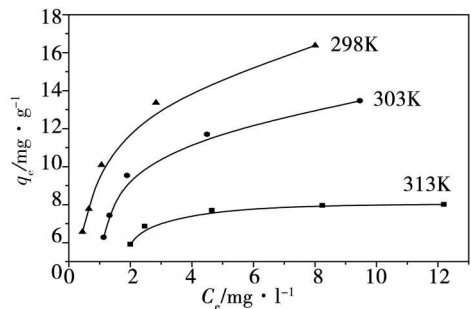


图 2 温度对凹凸棒石吸附 3,4-DCA 的影响

Fig. 2 Effect of temperature on adsorption of 3,4-DCA onto attapulgite clay

表 1 不同温度下等温吸附方程的参数

Table 1 Parameters of isotherm adsorption equations at different temperatures

| 温度 /K | Langmuir 等温吸附方程 | | | Freundlich 等温吸附方程 | | | Redlich-Peterson 等温吸附方程 | | | |
|-------|---------------------------------------|--------|--------|-------------------|--------|--------|-------------------------|----------|---------|--------|
| | $q^0 / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | b | R^2 | K_F | n | R^2 | K_1 | α | β | R^2 |
| 298 | 8.72 | 1.2657 | 0.9151 | 5.83 | 7.1084 | 0.8050 | 5.92 | 0.4104 | 1.1909 | 0.9668 |
| 303 | 15.62 | 0.6874 | 0.9767 | 7.01 | 3.2774 | 0.9243 | 8.97 | 0.44534 | 1.1063 | 0.9802 |
| 313 | 17.74 | 1.2316 | 0.9944 | 9.25 | 3.4608 | 0.9672 | 27.58 | 1.8540 | 0.9171 | 0.9988 |

2.3 吸附热力学

热力学参数有 Gibbs自由能 (ΔG^0), 熵变 (ΔS^0)和焓变 (ΔH^0), 三者之间关系可用下式表示^[8-9]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\ln C_e = (\ln q_e - \Delta S^0/R) + \Delta H^0/RT$$

式中, q_e 为平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e 为平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), R 是气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T 是绝对温度 (K).

在不同温度下 (298K, 303K, 313K), 根据特定的 q_e 值, 通过 Redlich-Peterson模型计算出对应的 C_e 值, 以 $1/T$ 为横坐标, $\ln C_e$ 为纵坐标作图. 根据直线的斜率和截距分别为 $\Delta H^0/R$ 和 $\ln q_e - \Delta S^0/R$, 继而计算出 ΔH^0 , ΔS^0 和 ΔG^0 , 计算结果如表 2所示.

表 2 不同平衡吸附量、不同温度下的吸附热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters evaluated at different equilibrium adsorption amounts and temperatures

| $q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | $\Delta H^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta S^0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta G^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | |
|---------------------------------------|--|---|--|-------|-------|
| | | | 298K | 303K | 313K |
| 6.0 | -60.17 | -192.46 | -7.63 | -1.86 | -0.06 |
| 6.5 | -82.41 | -267.98 | -9.25 | -1.20 | -1.47 |
| 6.9 | -93.37 | -307.22 | -9.50 | -2.78 | -2.79 |

对于物理吸附, Gibbs自由能的范围是 $0 - 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而对于化学吸附, Gibbs自由能的范围是 $-80 - 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[10]. 在本实验中, Gibbs自由能的变化范围为 $-9.50 - 0.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明该吸附过程是个自发的物理吸附过程. 焓变 ΔH^0 也是负数, 表明此吸附过程是放热的^[11], ΔH^0 随着吸附量的增加而减少, 表明了温度对吸附量呈负效应, 这与吸附等温线所得结果一致.

2.4 吸附动力学

分别尝试采用假一级方程和假二级方程描述凹凸棒石对 3,4-DCA 的吸附动力学过程.

假一级方程^[12]: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$; 假二级方程^[12]: $t/q_t = 1/(K_2 q_e^2) + t/q_e$

式中, q_e 是平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_t 是吸附时间为 t 时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_1, K_2 分别为假一级和假二级动力学常数.

对实验结果采用假一级方程和假二级方程进行拟合, 拟合结果见表 3. 从表 3可以看出, 根据假一级方程计算得出 q_e 值与实测的 q_e 值相差很大, 计算得出的 q_e 值随着温度的升高并没有呈现下降的趋势, 这与吸附热力学规律不符, 此外, 采用假一级方程拟合时其相关系数的平方 R^2 均小于 0.95, 因此, 假一级方程不适宜描述此吸附过程. 而采用假二级方程拟合时其相关系数的平方 R^2 均为 0.999, 根据假二级方程计算得出的 q_e 值与实测的 q_e 值相差不大, 而且计算得出的 q_e 值随着温度的升高而下降, 这与前文的吸附热力学规律相符, 这说明假二级方程更适宜描述此吸附过程.

表 3 凹凸棒石对 3,4-DCA 吸附的动力学模型参数

Table 3 Parameters of kinetic models for adsorption of 3,4-DCA onto attapulgite clay

| 温度 /K | $q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (实测值) | 假一级方程 | | | 假二级方程 | | |
|-------|--|---------------------------------------|-------------------------|--------|---------------------------------------|-------------------------|--------|
| | | $q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | K_1 / min^{-1} | R^2 | $q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | K_2 / min^{-1} | R^2 |
| 298 | 7.52 | 3.68 | 0.0069 | 0.9252 | 8.06 | 0.0043 | 0.9999 |
| 303 | 7.13 | 4.04 | 0.0096 | 0.9427 | 7.76 | 0.0037 | 0.9999 |
| 313 | 6.77 | 3.60 | 0.0057 | 0.9252 | 7.28 | 0.0048 | 0.9999 |

3 结论

(1) pH 值是影响吸附过程的一个重要因素, 在 $\text{pH} = 4$ 时吸附量最大, 大于或小于此 pH 值吸附量均有下降的趋势, 并且在碱性条件下吸附量下降更明显.

(2) 在 293K, 303K 和 313K 温度下, 3, 4-DCA 在凹凸棒石上的吸附量随着温度的上升而下降。利用 Langmuir-Freundlich 和 Redlich-Peterson 方程对实验结果进行拟合, 结果表明, Redlich-Peterson 方程更适宜用来描述此等温吸附过程。

(3) Gibbs 自由能 (ΔG^0)、焓变 (ΔH^0)、熵变 (ΔS^0) 均小于零, 说明此吸附过程是自发的放热物理吸附过程。

(4) 假二级方程更适用于描述凹凸棒石对 3, 4-DCA 的吸附过程。

参 考 文 献

- [1] Wu W S, Fan Q H, Xu J Z et al, Sorption-Desorption of Th(IV) on Attapulgite: Effects of pH, Ionic Strength and Temperature. *Appl. Radiat. Isot.*, 2007, **65** (10): 1108-1114
- [2] Liu P, Wang T M, Adsorption Properties of Hyperbranched Aliphatic Polyester Grafted Attapulgite Towards Heavy Metal Ions. *J. Hazard. Mat.*, 2007, **149** (1): 75-79
- [3] 陈天虎, 史晓莉, 彭书传等, 水悬浮体系中凹凸棒石与 Cu^{2+} 作用机理. *高校地质学报*, 2004, **10** (3): 385-392
- [4] 彭书传, 王诗生, 陈天虎等, 凹凸棒石吸附水溶性染料的热力学研究. *硅酸盐学报*, 2005, **33** (8): 1012-1017
- [5] Huang J H, Wang X G, Jin Q Z et al, Removal of Phenol from Aqueous Solution by Adsorption onto OTMAC-Modified Attapulgite. *J. Environ. Manage.*, 2007, **84** (2): 229-236
- [6] 包军杰, 余贵芬, 蒋新等, 改性凹凸棒石对模拟含酚废水处理机制的研究. *环境化学*, 2006, **25** (1): 37-40
- [7] Cooney D O, Adsorption Design for Wastewater Treatment. Lewis Publishers, USA, 1999
- [8] Tükm E, A pak R, Ünal C E, Adsorptive Removal of Chlorophenols from Water by Bituminous Shale. *Water Res.*, 1998, **32** (8): 2315-2324
- [9] Gupta S S, Bhattacharyya K G, Adsorption of Ni(II) on Clays. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2006, **295** (1): 21-32
- [10] 陈天虎, 凹凸棒石粘土吸附废水中污染物机理探讨. *高校地质学报*, 2000, **6** (2): 265-270
- [11] Ömek A, Özacar M, Sengil I A, Adsorption of Lead onto Formaldehyde or Sulphuric Acid Treated Acom Waste: Equilibrium and Kinetic Studies. *Biochem. Eng. J.*, 2007, **37** (2): 192-200
- [12] Huang Y, Ma X, Liang G et al, Adsorption Behavior of Cr(VI) on Organic-Modified Hectorite. *Chem. Eng. J.*, 2008, **138** (1-3): 187-193

ADSORPTION OF 3, 4-DICHLOROANILINE ONTO ATTAPULGITE CLAY

FENG Jingwei ZHANG Manjun ZHENG Zheng SUN Ya-bing LI Kun-quan

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

ABSTRACT

Adsorption of 3, 4-dichloroaniline (3, 4-DCA) onto attapulgite clay was conducted in the present article. The equilibrium data were fitted with the Langmuir-Freundlich and Redlich-Peterson models to describe the equilibrium isotherms. The kinetics rates were modeled using pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic equations. The results showed that adsorption of 3, 4-DCA onto attapulgite clay was affected remarkably by the pH value and the maximum adsorption amount was achieved at an optimum pH of 4.0. The equilibrium adsorption amount decreased with increasing temperature. The adsorption process could be depicted primarily by Redlich-Peterson function. The Gibbs free energy (ΔG^0), enthalpy (ΔH^0) and entropy (ΔS^0) were all below zero, which indicated the adsorption was a spontaneous and exothermic process. The kinetics data were better fitted with the pseudo-second-order kinetic model.

Keywords attapulgite clay, 3, 4-DCA, adsorption