

姚超,刘敏,李为民,等. 2010. 凹凸棒石/氧化锌纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 环境科学学报, 30(6): 1211 - 1219
Yao C, Liu M, Li W M, et al. 2010. Adsorption capability of methylene blue by attapulgite/zinc oxide nanocomposites[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 30(6): 1211 - 1219

凹凸棒石/氧化锌纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附性能

姚超^{1,*}, 刘敏¹, 李为民¹, 陈志刚¹, 张跃¹, 李峰², 陈天虎³

1. 江苏工业学院化工系, 常州 213164
2. 江苏省凹土工程技术研究中心, 盱眙 211700
3. 合肥工业大学, 合肥 230009

收稿日期: 2009-09-16 修回日期: 2009-12-31 录用日期: 2010-03-16

摘要: 采用化学沉淀法在凹凸棒石的表面负载纳米氧化锌合成了凹凸棒石/氧化锌(ATP/ZnO)纳米复合材料. 同时, 研究了亚甲基蓝在纳米复合材料上的吸附行为, 并从热力学和动力学角度探讨了吸附作用机理. 吸附实验表明: 纳米复合材料对亚甲基蓝有优异的吸附能力; 纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附热力学符合 Langmuir 等温吸附方程, 最大吸附量可达 $110.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附焓变为 $18.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 吸附自由能变为 $-33.06 \sim -22.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 吸附熵变约为 $146 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 是一个自发的吸热过程; 纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附动力学符合准二级动力学方程, 速率常数随着溶液初始浓度的提高而下降.

关键词: 凹凸棒石; 氧化锌; 纳米复合材料; 亚甲基蓝; 吸附; 动力学和热力学

文章编号: 0253-2468(2010)06-1211-09 中图分类号: X131 文献标识码: A

Adsorption capability of methylene blue by attapulgite/zinc oxide nanocomposites

YAO Chao^{1,*}, LIU Min¹, LI Weimin¹, CHEN Zhigang¹, ZHANG Yue¹, LI Feng², CHEN Tianhu³

1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164
2. Jiangsu Engineering Technology Research Center of Attapulgite, Xuyi 211700
3. Hefei University of Technology, Hefei 230009

Received 16 September 2009; received in revised form 31 December 2009; accepted 16 March 2010

Abstract: Nanocomposites of attapulgite supported with nano-ZnO were prepared by chemical coprecipitation. The adsorption capability, adsorption kinetics and thermodynamics of methylene blue on the nanocomposites were studied. The results indicated that the nanocomposites had excellent adsorption capability of methylene blue. The thermodynamics of methylene blue adsorption on the nanocomposites followed the Langmuir adsorption equation. The maximum adsorption amount was $110.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, the adsorption enthalpy was $18.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, the Gibbs free energy was $-33.06 \sim -22.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, and the entropy was about $146 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, so the adsorption process was both endothermic and spontaneous. The kinetics of methylene blue adsorption on nanocomposites fit the pseudo-second order rate law and the rate constant decreased as the initial concentration increased.

Keywords: attapulgite; zinc oxide; nanocomposites; methylene blue; adsorption; kinetics and thermodynamics

1 引言 (Introduction)

染料废水因其成分复杂、色度深、有机污染物含量高、可生化性差、难降解且大多数染料及其代

谢中间产物具有致突变性、致癌性和其他毒性, 成为难处理的工业废水之一(杨书铭, 2002; 李家珍, 1997). 亚甲基蓝是水溶性偶氮染料的代表性化合物, 在水溶液中会形成 1 价有机“阳离子型”的季胺

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(No. 2007AA06Z118); 江苏省支撑计划(No. BE2008032, BE2008033, BE2009099); 江苏省教育厅项目(No. 08KJD430011, 09KJA430002); 江苏省自然科学基金(No. BK2009748); 常州市科技攻关(No. CE2007075, CE2008077)

Supported by the High-tech Research and Development Program of China(No. 2007AA06Z118), the Support Program of Jiangsu Province(No. BE2008032, BE2008033, BE2009099), the Education Department of Jiangsu Province(No. 08KJD430011, 09KJA430002), the Natural Foundation of Jiangsu Province((No. BK2009748) and the Science and Technology Program of Changzhou City(No. CE2007075, CE2008077)

作者简介: 姚超(1969—), 男, 副教授(博士), E-mail: yc518@263.net; * 通讯作者(责任作者)

Biography: YAO Chao(1969—), male, associate professor(Ph. D.), E-mail: yc518@263.net; * Corresponding author

盐离子基团,且其色度很高,对环境污染严重.目前,印染废水处理方法有生物处理法、化学氧化法、絮凝沉淀法、吸附法、光催化降解法等,吸附法因不会引入新的污染物,能耗较低且能从废水中富集分离有机污染物,因而受到广泛关注(Khatti, 1999; Annadurai, 2002).但是,吸附法不能使有机污染物彻底分解,无法达到最终的无害化处理.

凹凸棒石(ATP)是一种链层状结构的含水镁铝硅酸盐矿物,它由Si—O四面体和Mg(Al)—O(OH)八面体组成.由于凹凸棒石具有结构特殊、表面电荷低、镁含量高、比表面积大、储量丰富、价格便宜等特点,使其作为吸附剂被广泛应用(Akyuzs, 1995; Occellim, 1992),成为一种性能优异的粘土矿物材料.纳米氧化锌是一种常见光催化剂,比表面积大、表面活性中心多,并能很好地降解水中的有机污染物,有关其应用研究在国内外文献上已有报道(Chin-Cheng, 2005; Pardeshi, 2009; 郭书霞等, 2006).研究表明,将纳米氧化锌负载在凹凸棒石上,既能充分利用凹凸棒石对染料废水的高效吸附性能,又能体现纳米氧化锌对污染物催化降解作用(姚超等, 2009).与纯纳米氧化锌相比,该方法还可以大幅减少纳米氧化锌的用量,从而降低废水处理成本.

本课题组曾采用化学沉淀法在凹凸棒石的表面负载纳米氧化锌,合成了凹凸棒石/氧化锌(ATP/ZnO)纳米复合材料,研究了该复合材料合适的制备条件(姚超等, 2009),但未进一步研究该复合材料的吸附动力学、热力学及吸附机理.因此,本文以该复合材料为吸附剂,研究其对模拟染料废水亚甲基蓝的吸附性能,并探索其内在的吸附机理,以期为进一步利用该复合材料光催化降解染料废水提供理论依据.

2 材料和方法(Materials and methods)

2.1 材料

硫酸锌、碳酸铵、氯化钡均为分析纯;纳米凹凸棒石浆料(江苏南大紫金科技集团有限公司,纯度>95%);实验室用水均为去离子水.

2.2 ATP和ATP/ZnO纳米复合材料的制备

纳米ATP的制备:取50mL经分离提纯后的纳米凹凸棒石浆料置于烧杯中,110℃下烘干3h,粉碎、研磨,然后在温度为500℃的马弗炉中煅烧2h,即得纳米ATP粉体.

ATP/ZnO纳米复合材料的制备:量取50mL纳米ATP分散液置于500mL三颈烧瓶中,在60℃恒温水浴锅中,将 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸锌溶液加入到纳米ATP浆料中(硫酸锌的用量以其热分解所产生的ZnO与ATP的质量比表示,即 $m(\text{ZnO}):m(\text{ATP})$,本文中 $m(\text{ZnO}):m(\text{ATP})=1:5$),搅拌均匀后,再逐滴滴加 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳酸铵溶液,直至溶液 $\text{pH}=6\sim 8$,熟化1h;过滤,洗涤至滤液中无 SO_4^{2-} 检出(所用 BaCl_2 溶液浓度为 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),110℃下烘干3h,粉碎、研磨,然后在温度为500℃的马弗炉中煅烧2h,即得ATP/ZnO纳米复合材料.

2.3 吸附实验

取一定量的ATP/ZnO纳米复合材料于三颈烧瓶中,加入500mL一定浓度的亚甲基蓝溶液,在一定温度下搅拌一定时间后,离心分离,取上清液进行分光光度法测定亚甲基蓝的去除率和吸附量.亚甲基蓝在复合材料上的吸附量由式(1)计算.

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

式中, V 是亚甲基蓝溶液的体积(L), m 是ATP/ZnO纳米复合材料的用量(g), C_0 是亚甲基蓝溶液的初始质量浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_e 吸附平衡时亚甲基蓝溶液的质量浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

3 结果(Results)

3.1 ATP/ZnO纳米复合材料的结构表征

图1为ATP和ATP/ZnO纳米复合材料的TEM照片.由图1a可见,ATP呈棒状结构,直径为20~40nm,长为2000~4000nm.由图1b可见,棒状的ATP表面附着了大量的ZnO纳米颗粒,粒径基本在11nm左右.

表1为ATP与ATP/ZnO纳米复合材料的比表面积、BJH平均孔径的关系.由表1可见,纳米ZnO改性ATP后,BJH孔容积和平均孔径都增大,说明纳米ZnO改性后ATP的孔结构发生了变化.图2分别是ATP和ATP/ZnO纳米复合材料的吸附-脱附等温线和孔径分布曲线.从图2a可以看出,ATP/ZnO纳米复合材料的吸附等温线按BDDT分类属于IV等温线,具有中孔物质的特性吸附曲线,其脱附曲线按IUPAC分类属于H1型,表明样品具有两端开放的管状毛细孔;另外,ATP/ZnO纳米复合材料的吸附量比纯ATP的吸附量大,说明纳米ZnO可以提高ATP的热稳定性,减少高温造成的孔坍塌.这是由

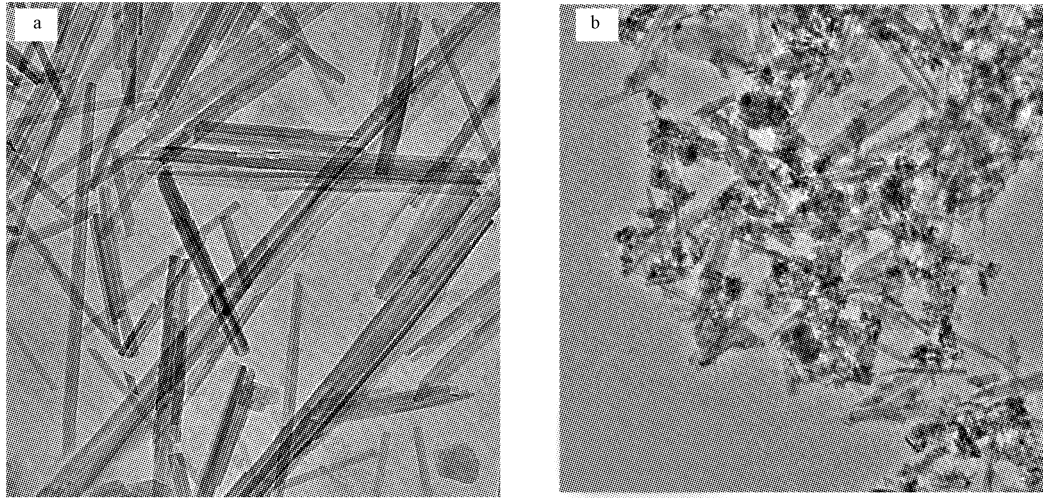


图 1 ATP 和 ATP/ZnO 纳米复合材料的 TEM 照片(a. ATP; b. ATP/ZnO)

Fig. 1 TEM images of ATP and ATP/ZnO nanocomposites(a. ATP; b. ATP/ZnO)

于 ATP 在 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 区间内煅烧,随着结晶水和结构水的脱出发生结构折叠,导致孔道逐步坍塌(陈天虎等,2004).由图 2b 可以看出,ATP 的孔径分布较宽,1nm 孔是 ATP 的微孔,1 ~ 10nm 之间的孔可能是 ATP 晶束内部颗粒之间的空隙,称为介孔(与内表面积对应),10 ~ 100nm 之间的孔可能是凹凸棒石棒状晶体杂乱堆积形成的粒间孔隙,称为假孔(与外表面积对应)(陈天虎等,2004).纳米 ZnO 改性之后,微孔和假孔孔径变大,这是由于纳米 ZnO

小颗粒首先负载于 ATP 棒晶表面,然后逐渐附聚填充假孔孔道,堵塞假孔,使颗粒粒径变大.

表 1 ATP 与 ATP/ZnO 纳米复合材料的比表面积、BJH 孔容和 BJH 平均孔径

Table 1 BET surface area, BJH pore volume and BJH diameter of ATP and ATP/ZnO

材料	BET 比表面积 $/(m^2 \cdot g^{-1})$	BJH 孔容 $/(cm^3 \cdot g^{-1})$	BJH 平均孔径 $/nm$
ATP	113.3145	0.310431	7.99456
ATP/ZnO	128.718	0.442563	10.50689

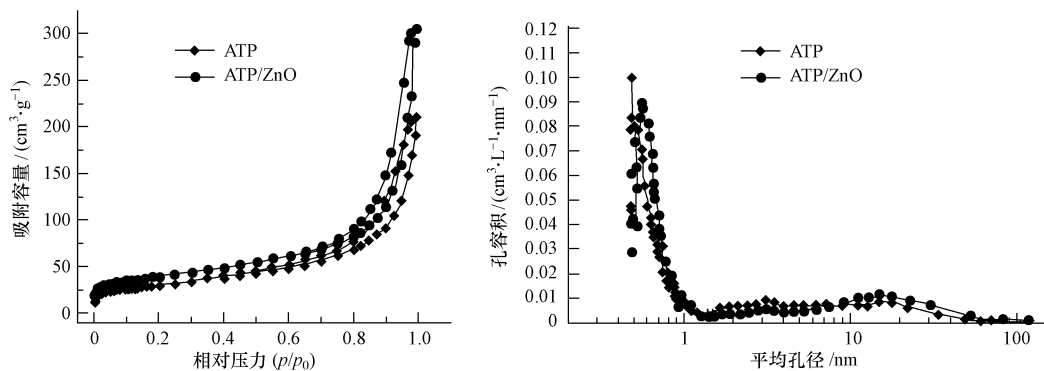


图 2 ATP 和 ATP/ZnO 的吸附-脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig. 2 Adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution(b) of the ATP and ATP/ZnO

3.2 复合材料用量对吸附效果的影响

图 3 为 ATP/ZnO 纳米复合材料用量对 $0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚甲基蓝溶液吸附效果的影响.由图 3 可知,随着复合材料用量的增加,亚甲基蓝的去除率不断增大,平衡吸附量 q_e 不断减小.当复合材料用量为

0.30 g 时,亚甲基蓝的去除率已达到 100%.当复合材料用量为 0.10 g 时,亚甲基蓝的去除率为 95.5%,平衡吸附量为 $47.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,亚甲基蓝的去除率和平衡吸附量较好,故其余实验选用的复合材料用量均为 0.10 g .

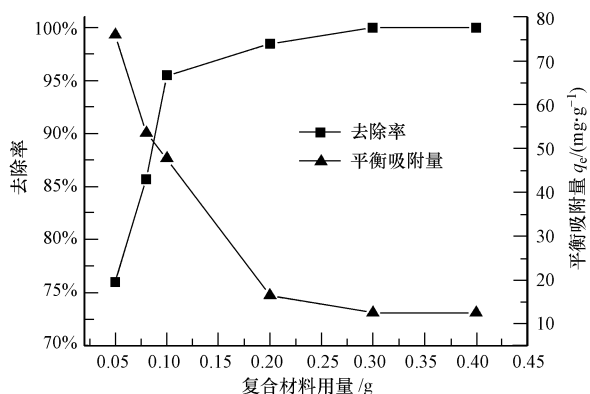


图3 ATP/ZnO 纳米复合材料用量对亚甲基蓝吸附效果的影响(吸附温度 303K, 亚甲基蓝初始浓度 $0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 吸附时间 4h)

Fig. 3 Effect of amount of ATP/ZnO nanocomposite on adsorption of methylene blue (adsorption temperature: 303 K; initial concentration of methylene blue: $0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; adsorption time: 4 h)

3.3 温度对吸附性能的影响

图4为ATP/ZnO纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附等温线. 由图4可见, 随着温度的升高, 复合材料对亚甲基蓝的平衡吸附量也随之增加. 这是因为一方面根据液相吸附中的“溶剂置换”(Gokmen, 2002)理论, 升温加快了亚甲基蓝的迁移速度, 同时也加速了ATP外表面吸附水分子的解吸; 另一方面, 随着温度的升高, 吸附溶液的粘度下降, 吸附速率增大, 平衡吸附量随温度的增加而增加. 这表明ATP/ZnO纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附可能是吸热过程.

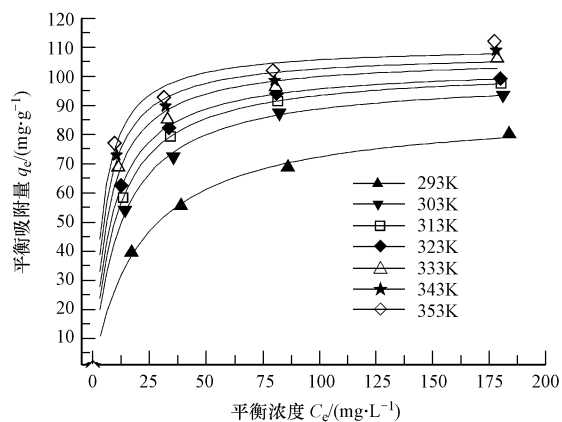


图4 ATP/ZnO 纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附等温线(复合材料用量 0.1g; 吸附时间 4h)

Fig. 4 Adsorption isothermal curves of methylene blue onto ATP/ZnO nanocomposites (ATP/ZnO: 0.10 g; adsorption time: 4 h)

3.4 吸附时间和亚甲基蓝浓度对吸附性能的影响

图5为在303K下不同初始浓度的亚甲基蓝在ATP/ZnO纳米复合材料上的吸附动力学曲线. 由图5可知, 不同初始浓度下吸附动力学曲线有相同的趋势, 随着吸附时间的延长, 吸附量 q_t 先急剧上升, 然后趋于平缓, 瞬时吸附速率 (dq_t/dt) 逐渐减小, 平衡吸附量 q_e 随初始浓度的增大而增大. 这是因为ATP/ZnO纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附同时存在着吸附和解吸两个过程, 当吸附时间较短时, 吸附速率大于解吸速率, 故曲线呈上升趋势. 随着吸附时间的延长, 解吸速率逐渐增大, 吸附效果变差, 因此, 可将该吸附过程分为两个阶段. 在第一阶段, 亚甲基蓝的阳离子基团与复合材料中ATP表面活性位(带负电部位)之间的直接结合为吸附的推动力, 明显带有化学吸附的本质, 由于亚甲基蓝阳离子体积 ($1.70 \text{ nm} \times 0.76 \text{ nm} \times 0.325 \text{ nm}$) 大于ATP的微孔孔径 ($0.38 \text{ nm} \times 0.63 \text{ nm}$), 亚甲基蓝在复合材料上只能是外表面吸附, 因此, 能迅速达到吸附平衡(陈天虎, 2000). 在第二阶段, 随着吸附时间的延长, 复合材料表面的活性位浓度降低, 吸附推动力逐渐减小, 吸附速度逐渐减慢至平衡. 由图5可知, 在吸附250min后, q_t 已接近 q_e , 为保证吸附完全, 其余实验选用吸附时间均为300min.

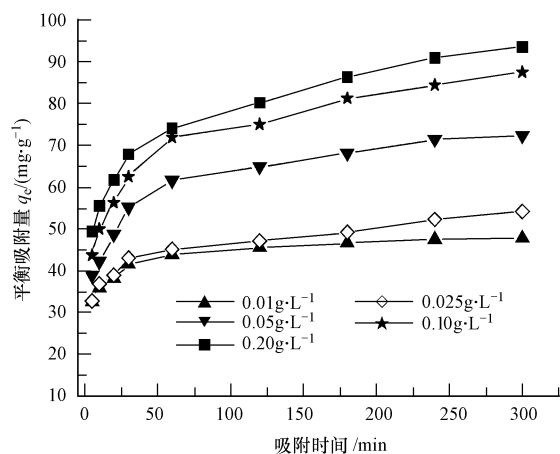


图5 不同初始浓度亚甲基蓝在ATP/ZnO纳米复合材料上的吸附动力学曲线(ATP/ZnO复合材料用量0.1g; 吸附温度303K)

Fig. 5 Adsorption kinetic curves of methylene blue with different initial concentrations onto ATP/ZnO nanocomposites (ATP/ZnO: 0.10 g; adsorption temperature: 303 K)

3.5 吸附热力学研究

描述固-液吸附等温线最常用的表达式是Langmuir方程和Freundlich方程. Langmuir方程线

性化表达式如下:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

式中, q_m 为单层饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); b 为吸附平衡常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$). Langmuir 吸附等温方程的一个重要特点是定义了无量纲的分离因子 (R_L), 公式如下:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3)$$

式中, R_L 用于表示吸附过程的性质, $0 < R_L < 1$, 表示为优惠吸附; $R_L > 1$, 为非优惠吸附; $R_L = 1$, 为可逆吸附; $R_L = 0$, 为非可逆吸附 (彭书传等, 2005).

Freundlich 方程线性化表达式为:

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

式中, K 和 n 是特征常数.

Langmuir 和 Freundlich 方程的回归参数分别见表 2、表 3. 表 2 和表 3 结果表明, Langmuir 和 Freundlich 方程均能很好地描述 ATP/ZnO 纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附, 但 Langmuir 等温方程效果更佳 (R^2 均大于 0.99). 其中, Langmuir 等温方程的 q_m 随着温度的升高而增大, 由 $88.51 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 变为 $110.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 参数 b 也随着温度升高而增大, 由 $0.04483 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 变为 $0.22171 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$, 表明吸附过程是吸热的, 升温有利于吸附. 在实验研究的浓度范围内 Langmuir 等温方程特征分离系数 R_L 为: $0 < R_L < 1$, 说明亚甲基蓝在 ATP/ZnO 纳米复合材料上的吸附为优惠吸附.

表 2 Langmuir 等温方程拟合结果

Table 2 Regression equations for Langmuir isotherms

温度/K	回归方程	R^2	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$
283	$C_e/q_e = 0.0113C_e + 0.2530$	0.9985	88.51	0.04483
303	$C_e/q_e = 0.0100C_e + 0.1244$	0.9993	99.88	0.08046
313	$C_e/q_e = 0.0099C_e + 0.0991$	1	103.01	0.09794
323	$C_e/q_e = 0.0096C_e + 0.0808$	0.9999	103.74	0.11926
333	$C_e/q_e = 0.0094C_e + 0.0634$	0.9956	106.70	0.14793
343	$C_e/q_e = 0.0092C_e + 0.0501$	0.9955	108.22	0.18429
353	$C_e/q_e = 0.0090C_e + 0.0408$	0.9948	110.50	0.22171

表 3 Freundlich 等温方程拟合结果

Table 3 Regression equations for Freundlich isotherms

温度/K	回归方程	R^2	K	n^{-1}
283	$\ln q_e = 2.8831 + 0.2955 \ln C_e$	0.9872	17.87	0.2955
303	$\ln q_e = 3.4590 + 0.2177 \ln C_e$	0.9732	31.79	0.2177
313	$\ln q_e = 3.6138 + 0.1960 \ln C_e$	0.9614	37.11	0.1960
323	$\ln q_e = 3.7422 + 0.1740 \ln C_e$	0.9646	42.19	0.1740
333	$\ln q_e = 3.8704 + 0.1568 \ln C_e$	0.9928	47.96	0.1568
343	$\ln q_e = 3.9830 + 0.1389 \ln C_e$	0.9912	53.68	0.1389
353	$\ln q_e = 4.0722 + 0.1267 \ln C_e$	0.9947	58.69	0.1267

运用 Gibbs 方程 (式 (5)、式 (6)) 可以计算温度对平衡吸附的影响 (彭书传等, 2005). 由式 (5)、式 (6) 可得式 (7).

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (6)$$

$$\ln b = \ln b' - \Delta H / RT \quad (7)$$

式中, b 为吸附平衡常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); b' 为 Langmuir 常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); R 为气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T

为绝对温度 (K); ΔG 为吸附自由能变 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); ΔH 为吸附焓变 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); ΔS 为吸附熵变 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

由于吸附等温线符合 Langmuir 等温方程, 所以, 按式 (7) 由 $\ln b$ 和 $1000/T$ 作图的斜率可计算出 ΔH (图 6). 分别按式 (5)、式 (6) 计算 ΔG 、 ΔS . ATP/ZnO 纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附焓变、吸附自由能变、吸附熵变的数据计算结果见表 4.

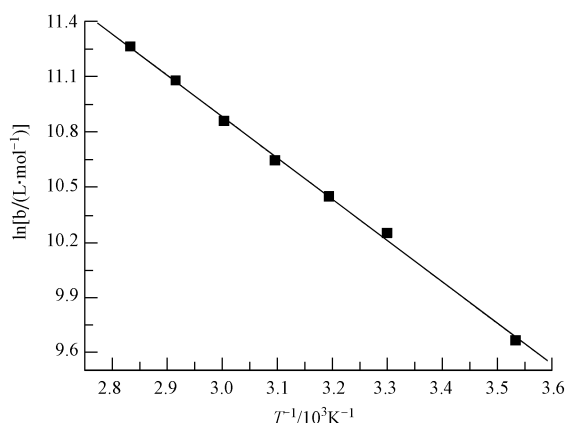


图 6 亚甲基蓝在 ATP/ZnO 纳米复合材料上的吸附焓变

Fig. 6 Enthalpy changes of adsorption of methylene blue onto ATP/ZnO nanocomposites

表 4 ATP/ZnO 纳米复合材料的吸附焓变 ΔH 、吸附自由能变 ΔG 和吸附熵变 ΔS

Table 4 Changes of adsorption enthalpy H , Gibbs free energy G and entropy S for ATP/ZnO nanocomposites

温度 /K	$\Delta H/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta G/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
283	18.69	-22.74	146.40
303		-25.82	146.90
313		-27.19	146.58
323		-28.59	146.38
333		-30.07	146.43
343		-31.60	146.62
353		-33.06	146.60

从表 4 可以看出, ATP/ZnO 纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附焓变 ΔH 是正值, 表明吸附是吸热过程. 吸附是吸附质和吸附剂之间各种作用力共同作用的结果. 一般来说, 吸附是放热过程, 如果没有其他因素干扰, 温度对吸附的影响呈负效应, 即吸附量随温度的升高而减少 (赵振国, 2005). 实验中 ATP/ZnO 纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附是吸热过程, 这是因为 ATP/ZnO 纳米复合材料吸附亚甲基蓝的过程实际上是先解吸水分子再吸附亚甲基蓝阳离子基团的过程, 解吸是吸热过程, 而吸附是放热过程. 由于水的摩尔体积比染料的摩尔体积小得多, 所以, 吸附一个阳离子染料需解吸较多的水分子, 这样解吸过程吸收的热量大于吸附过程放出的热量, 最终导致吸附全过程为吸热过程 (Ghosh, 2002).

吸附自由能变 ΔG 是吸附推动力和吸附优惠性的体现, 物理吸附的自由能一般为 $-20 \sim 0$

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 化学吸附在 $-400 \sim -80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内 (宋应华等, 2006). 从表 4 可以看出, 本实验的吸附自由能在 $-33.06 \sim -22.74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, 表明 ATP/ZnO 对亚甲基蓝的吸附并不是单一的物理或化学吸附, 而是物理和化学吸附并存的过程. ΔG 均为负值, 说明吸附过程均为自发不可逆过程, 且随温度升高, ΔG 的绝对值逐渐增大, 表明温度越高吸附过程自发趋势越大.

液相吸附过程的总熵变是溶质的吸附 (伴随熵减少即自由度减少) 与溶剂的解吸 (导致熵增加即自由度增加) 两者的加和, 它取决于溶质和溶剂与固体表面作用的强弱及它们分子体积的大小 (丁萍等, 2006). 从表 4 可以看出, 本实验的吸附熵变均为正值, 说明 ATP/ZnO 纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附是吸附焓变和熵变共同推动的结果. 由于过程中解吸的水分子比吸附的染料分子多, 即溶剂的解吸对体系熵变的贡献大, 因而吸附结果表现为熵增过程.

3.6 吸附动力学研究

3.6.1 亚甲基蓝溶液浓度对 ATP/ZnO 吸附动力学的影响 吸附动力学是研究吸附过程中吸附量和时间关系的理论, 主要研究浓度、温度等外在因素和吸附剂的孔结构等内在性质对吸附速率的影响. 为了讨论 ATP/ZnO 纳米复合材料对亚甲基蓝吸附过程中的速率控制步骤问题, 本文分别用准二级动力学方程和颗粒内扩散方程进行拟合, 计算出相应的速率常数, 研究吸附过程 (王宇等, 2008).

准二级动力学方程为:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

对式 (8) 进行积分, 并利用边界条件: $t=0, q_t=0$; $t=t, q_t=q_t$ 可得到式 (9).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

颗粒内扩散方程为:

$$q_t = k_p t^{0.5} \quad (10)$$

式中, k_p 为颗粒内扩散速率常数 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), 其与颗粒内扩散系数的关系为: $k_p = \frac{6q_e}{r} \sqrt{\frac{D}{\pi}}$, 其中, r 为颗粒半径 (cm), D 为颗粒内扩散系数 ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

图 7 和表 5 分别是采用不同动力学方程对吸附过程进行拟合的曲线和结果. 对比图 7 和表 5 可以看出, 准二级动力学方程能很好地描述吸附过程, 可决系数 R^2 在 0.99 以上, 这说明准二级动力学模

型包含吸附的所有过程,如外部液膜扩散、吸附和内部颗粒扩散等(Chang,2004),能够更为真实地反映吸附机理;速率常数 k_2 的范围在 $0.001352 \sim$

$0.002651 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 之间,并随着溶液初始浓度的提高而下降,这表明 ATP/ZnO 纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附是以化学吸附为速率控制步骤。

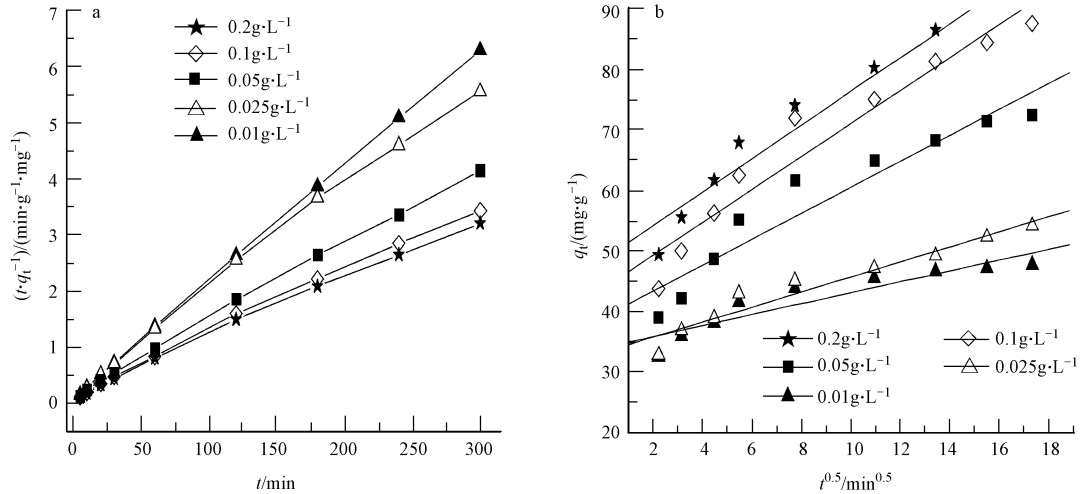


图7 不同动力学方程的拟合曲线(a.准二级动力学方程,b.颗粒内扩散方程)

Fig. 7 The fitting curves of different kinetic equations (a. pseudo-second order kinetics, b. intra-particle diffusion model)

表5 不同动力学方程的拟合结果

$C_0 /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	准二级动力学方程		颗粒内扩散方程	
	$k_2 /$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	$k_p /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
10	4.431×10^{-3}	0.9999	0.9012	0.9241
25	2.096×10^{-3}	0.9984	1.2427	0.9685
50	1.378×10^{-3}	0.9994	2.1450	0.9538
100	0.958×10^{-3}	0.9987	2.7219	0.9680
200	0.894×10^{-3}	0.9985	2.7743	0.9803

3.6.2 吸附温度对 ATP/ZnO 纳米复合材料吸附亚甲基蓝动力学的影响 不同温度下,ATP/ZnO 纳米复合材料对亚甲基蓝溶液($C = 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)进行吸附动力学实验,用准二级动力学方程对吸附过程进

行拟合,结果如表6所示.由表6可以看出,用准二级动力学方程线性拟合的可决系数都在0.99以上,因而,可以用准二级动力学方程描述 ATP/ZnO 纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附。

由表6还可知,随着温度的升高,吸附速率常数 k_2 也增加,这主要有两方面的原因:①升温加快了亚甲基蓝的迁移速度,同时,因为解吸需吸热,升温也加速了复合材料外表面吸附水分子的解吸速度;②随着温度的升高,溶液的粘度下降,传质阻力下降,导致 k_2 增大.平衡吸附量随着温度的升高而增加,表明吸附过程是吸热反应,升高温度有利于复合材料对亚甲基蓝的吸附。

表6 温度影响的准二级动力学方程拟合结果

Table 6 Temperature effect on the pseudo-second order kinetics

温度/K	拟合方程	R^2	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
303	$t/q_e = 0.0109C_e + 0.1233$	0.9989	92.08	0.957×10^{-3}
313	$t/q_e = 0.0106C_e + 0.0968$	0.9994	95.15	1.141×10^{-3}
323	$t/q_e = 0.0103C_e + 0.0769$	0.9994	97.47	1.301×10^{-3}
333	$t/q_e = 0.0098C_e + 0.0683$	0.9995	102.15	1.403×10^{-3}
343	$t/q_e = 0.0094C_e + 0.0577$	0.9997	106.95	1.516×10^{-3}

3.6.3 表观吸附活化能 根据 Arrhenius 公式(11),对其两边同时取对数可得式(12)。

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (11)$$

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A \quad (12)$$

式中, k 为速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$); A 为指前因子,与 k 量纲相同; T 为绝对温度(K); E_a 为表观吸附活化

能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); R 为气体常数($8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

实验证明,对于大多数反应而言, $\ln k$ 对 $1/T$ 作图可以得到一条直线,直线的斜率为 $(-E_a/R)$,截距为 $\ln A$.因此,计算出不同温度下的吸附速率常数 k ,以各体系的 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,即可求出 E_a .将准二级动力学模型的吸附速率常数 $k_2(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$ 代入式(12),以 $\ln k_2$ 对 $1000/T$ 作图,结果如图8所示,由直线的斜率可求得 E_a 为 $9.798\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

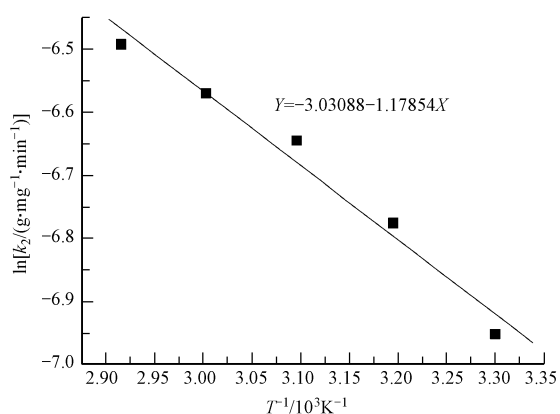


图8 $\ln k_2$ 与 $1/T$ 关系曲线

Fig. 8 $\ln k_2 - 1/T$ curve

通常情况下,物理吸附的活化能为 $5\sim 40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而化学吸附的活化能 $40\sim 800\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Hendrik *et al.* 2003).本实验所得活化能仅为 $9.798\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,明显带有物理吸附的性质.

多孔吸附剂的吸附动力学过程由表至里一般由液膜扩散、颗粒内扩散和内表面吸附、外表面吸附3个阶段组成,某一阶段的阻力大,克服此阻力产生的浓度梯度就大,这一阶段就成为整个扩散过程的控制步骤.由于亚甲基蓝在ATP/ZnO纳米复合材料上只能是外表面吸附,因此,复合材料吸附亚甲基蓝只有液膜扩散和外表面吸附两个阶段(Chingombe, 2006).

ATP/ZnO纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附动力学符合准二级动力学方程,说明该吸附是以化学吸附为速率控制步骤;而表观吸附活化能数据表明吸附明显带有物理吸附的性质,可能是由于ATP表面的Si—OH基团、八面体配位的结构水和亚甲基蓝染料骨架中的N原子形成的氢键及范德华力作用(物理吸附)所致(彭书传等, 2005).因此,ATP/ZnO纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附并不是单一的以化学吸附或物理吸附为吸附速率控制步骤的过程,而是由物理吸附和化学吸附共同控制的过程.

4 结论(Conclusions)

1) ATP/ZnO纳米复合材料对亚甲基蓝有优异的吸附性能,300min亚甲基蓝的去除率为95.5%.

2) ATP/ZnO纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附热力学符合Langmuir等温吸附方程,吸附动力学符合准二级动力学方程.

3) ATP/ZnO纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附活化能为 $9.798\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,带有明显物理吸附的性质,说明吸附过程是由化学吸附和物理吸附共同控制的;增大染液浓度,升高温度均有利于ATP/ZnO纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附.

责任作者简介:姚超(1969—)男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为纳米材料的制备和表面处理. E-mail: yc518@263.net.

参考文献(References):

- Akyuz S, Akyuz T, Davies J E D. 1995. FT-IR and FT-Raman spectral investigations of Anatolian attapulgite and its interaction with 4,4'-bipyridyl[J]. *J Mol Struct*, 349:61—64
- Annadurai G, Juang R S, Leed J. 2002. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dye from aqueous solutions[J]. *J Hazard Mater*, 92(3):263—274
- Chang M Y, Juang R S. 2004. Adsorption of tannic acid, humic acid and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. *Colloid Interface Science*, 278:18—25
- 陈葵,宋应华,朱家文,等. 2006. 大孔吸附树脂对红霉素的平衡吸附行为及其热力学性质[J]. *化工学报*, 57(4):715—718
- Chen K, Song Y H, Zhu J W, *et al.* 2006. Adsorption of erythromycin on macroporous resins and thermodynamic analysis[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 57(4):715—718(in Chinese)
- 陈天虎,徐晓春,岳书仓,等. 2004. 苏皖凹凸棒石黏土纳米矿物学记地球化学[M]. 北京:科学出版社. 85—96
- Chen T H, Xu X C, Yue S C, *et al.* 2004. Nanometer Mineralogy and Geochemistry of Palygorskite Clays in the Border of Jiangsu and Anhui Provinces[M]. Beijing: Science Press. 85—96(in Chinese)
- 陈天虎,彭书传,王诗生,等. 2005. 凹凸棒石吸附水溶性染料的热力学研究[J]. *硅酸盐学报*, 33(8):1012—1017
- Chen T H, Peng S C, Wang S S, *et al.* 2005. Thermodynamics study of adsorption of water soluble dyestuffs onto purified palygorskite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 33(8):1012—1017(in Chinese)
- 陈天虎. 2000. 凹凸棒石粘土吸附废水中污染物机理探讨[J]. *高校地质学报*, 6(2):265—270
- Chen T H. 2000. A discussion on the adsorption mechanism of palygorskite clay to pollutants in wastewater[J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(2):265—270(in Chinese)
- 陈志刚,刘敏,姚超,等. 2008. 一种制备凹凸棒土/氧化锌纳米复合材

- 料的方法[P]. 中国,发明专利, CN101444717A, 200810243654. 1. 2009-06-03
- Chen Z G, Liu M, Yao C, *et al.* 2009. A method of preparing ATP/ZnO nanocomposites [P]. China, Patent for invention, CN101444717A, 200810243654. 1. 2009-06-03 (in Chinese)
- Chin-Cheng Hsu, Wu N L. 2005. Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/ZnO₂ composite[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology (A: Chemistry), 172(3):269—274
- Chingombe P, Saha B, Wakeman R J. 2006. Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 30(2):408—416
- 丁萍, 黄可龙, 李桂银, 等. 2006. 壳聚糖衍生物对 Zn(II) 的吸附行为[J]. 化工学报, 57(11):2652—2656
- Ding P, Huang K L, Li G Y, *et al.* 2006. Adsorption behavior of Zn(II) ion onto chitosan derivatives[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 57(11):2652—2656 (in Chinese)
- Eckert H, Maxwell R S, Occellim L. 1992. The interaction of vanadia with sepiolite structural studies by 51V solid-state NMR and Raman spectroscopy[J]. J Catal, 137:36—50
- 高宝玉, 王宇, 岳文文, 等. 2008. 改性玉米秸秆对水中磷酸根的吸附动力学研究[J]. 环境科学, 29(3):703—708
- Gao B Y, Wang Y, Yue W W, *et al.* 2008. Adsorption kinetics of phosphate from aqueous solutions into modified corn residue[J]. Environmental Science, 29(3):703—708 (in Chinese)
- Ghosh D, Bhattacharyya K G. 2002. Adsorption of methylene blue on kaolinite[J]. Applied Clay Science, 20(6):295—300
- Gokmen V, Serpen A. 2002. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of dark colored compounds from apple juice using adsorbent resin[J]. Journal of Food Engineering, 53(3):221—227
- 郭书霞, 张兴堂, 赵慧玲, 等. 2006. 纳米氧化锌的制备与发光性能的研究[J]. 无机化学学报, 22(4):723
- Guo S X, Zhang X T, Zhao H L, *et al.* 2006. Nanocrystalline ZnO powders: Preparation and photoluminescence property[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 22(4):723 (in Chinese)
- Hendrik N, Murielle R, Pierre L, *et al.* 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash[J]. Chemosphere, 53(6):655—665
- 黄长盾, 杨书铭. 2002. 纺织印染工业废水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社. 29—42
- Huang C D, Yang S M. 2002. Treatment Technology of Printing and Dyeing Wastewater[M]. Beijing: Chemical Industry Press. 29—42 (in Chinese)
- Khattri S D, Singh M K. 1999. Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an absorbent [J]. Adsorption Science & Technology, 17(4):269—282
- 李家珍. 1997. 染料、染色工业废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社. 143—148
- Li J Z. 1997. Industrial Wastewater Treatment of Dyestuff[M]. Beijing: Chemical Industry Press. 143—148 (in Chinese)
- 李为民, 刘敏, 姚超, 等. 2009. ATP/ZnO 纳米复合材料的制备及其对亚甲基蓝吸附性能的影响[J]. 非金属矿, 32(3):54—57
- Li W M, Liu M, Yao C, *et al.* 2009. Study on preparation of attapulgite/nano-ZnO nanocomposite and its adsorption of methylene blue[J]. Non-Metallic Mines, 32(3):54—57 (in Chinese)
- Pardeshi S K, Patil A B. 2009. Effect of morphology and crystallite size on solar photocatalytic activity of zinc oxide synthesized by solution free mechanochemical method[J]. Journal of Molecular Catalysis (A: Chemical), 308(1):32—40
- 赵振国. 2005. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社. 1—174
- Zhao Z G. 2005. Application Principles of Adsorption[M]. Beijing: Chemical Industry Press. 1—174 (in Chinese)