

有机改性沸石对废水中酸性靛蓝的吸附研究

栗印环, 张秀兰, 王逸炳, 张灵芝

(信阳师范学院 化学化工学院, 河南 信阳 464000)

摘要:用十六烷基三甲基氯化铵和十二烷基硫酸钠复合改性沸石,通过红外吸收光谱(IR)对改性前后的沸石结构进行表征,采用分光光度法分析改性沸石对酸性靛蓝的吸附性能及影响因素。结果表明,改性沸石的吸附性能明显增强。在优化试验条件下对浓度为200 mg/L的酸性靛蓝的最大吸附量和脱色率分别为66.56mg/g和99.85%。改性沸石对酸性靛蓝的吸附规律较好的符合Langmuir吸附等温式,吸附过程符合准二级动力学方程。

关键词:改性沸石; 吸附; 酸性靛蓝

中图分类号:TD926.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2012)01-0046-04

沸石是一种具有骨架结构的水合铝硅酸盐矿物,具有良好的吸附性能和阳离子交换性能。通过有机改性,增大沸石的空间,增加沸石的有机含量,提高其疏水性,从而增强其对有机污染物的吸附能力。染料废水因成分复杂,色度深,排放量大,有机污染物含量高成为难处理的工业废水^[1]。新型廉价的吸附剂的开发是目前印染废水处理方面研究的热点之一^[2,3]。本研究在以往工作的基础上^[4-6],采用表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵和十二烷基硫酸钠复合改性沸石,通过红外吸收光谱对改性前后沸石的结构进行表征,采用分光光度法研究有机改性沸石对废水中酸性靛蓝的吸附性能、影响因素及动力学行为。为染料废水的处理提供更有价值的参考。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂及仪器

原料:沸石取自河南信阳上天梯斜发沸石,200~300目。试剂十六烷基三甲基氯化铵(CTMAB)、十二烷基硫酸钠(SDS)、酸性靛蓝均为分析纯,试验用水为自制蒸馏水。主要仪器:PE-680型红外光谱仪,美国Perkin-Elmer公司;SHA-C水浴恒温振荡器,北京泰克仪器有限公司;7230G可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;FA2004A电子分析天平,上海精大电子仪器有限公司;ZK-82B型真空干燥箱,上海市试验仪器总厂;PHS-3C型精

密pH计,上海雷磁仪器厂。

1.2 改性沸石的制备

在一定体积的十六烷基三甲基氯化铵饱和溶液中加入一定量的十二烷基硫酸钠(CTMAB与SDS的质量比为13:1),混合均匀,制得阴阳离子复配液,备用。将一定量的沸石(质量为SDS的36倍)配成一定浓度的悬浮液,分散均匀后加入上述复配液,在室温下搅拌2.5h,产品经抽滤,充分洗涤后,在90℃下烘干2.5h,获得改性沸石。产品经研磨,过200目筛,密封备用。

1.3 吸附试验

取100ml浓度为200mg/L的酸性靛蓝溶液置于具塞锥形瓶中,分别用一定量的沸石作为吸附剂,在一定温度下以140r/min速度振荡吸附一定的时间后,离心分离,取上层清液,测定酸性靛蓝的残余浓度。平衡吸附量根据公式 $q_e = V(C_0 - C_e)/m$ 计算。式中: q_e 是平衡吸附量(mg/g), m 是改性沸石的质量(g), V 是染料溶液的体积(L), C_0 、 C_e 分别为染料溶液的初始浓度及吸附平衡时的浓度(mg/L)。根据公式: $\eta = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100\%$ 计算脱色率。

1.4 分析方法

采用分光光度法测定酸性靛蓝溶液的吸光度来确定酸性靛蓝浓度。分别配制不同浓度的酸性靛蓝标准溶液,用分光光度计在610nm处,以蒸馏水为空白测定不同浓度酸性靛蓝的吸光度,进行线性回归得到标准曲线方程为: $A = 0.0653 C + 0.0004$,

收稿日期:2011-08-14; 改回日期:2011-09-02

作者简介:栗印环(1964-),男,副教授,硕士,主要从事非金属材料和水处理方面的研究。

$r^2 = 0.9999$ 。

2 结果与讨论

2.1 沸石的红外吸收光谱分析

将改性前后的沸石用溴化钾压片, 在 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围内摄谱, 结果见图 1。由图 1 可知, 与未改性沸石相比, 有机改性沸石的红外光谱发生了如下变化: 在 2918cm^{-1} 及 2850cm^{-1} 处新增了两个尖锐的强吸收峰, 这归属于 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 产生的对称和反对称伸缩振动; 1470cm^{-1} 附近的吸收峰属于 $-\text{CH}_2$ 的弯曲振动; 3632cm^{-1} 、 3437cm^{-1} 、 1639cm^{-1} 处为沸石晶格内和晶格外羟基群的吸收峰, 其强度显著减弱; 1043cm^{-1} 、 720cm^{-1} 、 468cm^{-1} 处为沸石骨架中 $\text{Si}-\text{O}$ 或 $\text{Al}-\text{O}$ 吸收振动峰, 大多发生面积的变化, 表明一定量的十六烷基三甲基溴化铵和十二烷基硫酸钠复合进入了沸石中, 且改性沸石具有与天然沸石相似的骨架。

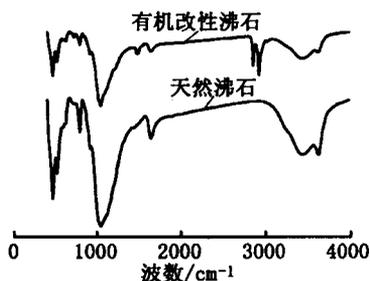


图 1 沸石的 IR 谱图

2.2 吸附条件对吸附效果的影响

2.2.1 吸附剂用量对脱色率的影响

取两组 100mL 浓度为 200mg/L 酸性靛蓝溶液, 分别加入一定质量的改性沸石和天然沸石, 室温下振荡吸附 60min , 考察沸石用量对吸附效果的影响, 试验结果见表 1。由表 1 可知, 改性沸石对酸性靛蓝的脱色率随投加量的增加而增大; 当投加量增加到 0.30g 时, 脱色率趋于稳定, 继续增加投加量, 脱色率增幅很小。天然沸石对酸性靛蓝的脱色率, 也随投加量的增加而增大, 但其明显低于改性沸石对酸性靛蓝的脱色率, 表明沸石的改性效果较好。因此以下试验选择改性沸石用量为 0.30g 。

2.2.2 吸附时间对脱色率的影响

取 100mL 浓度为 200mg/L 的酸性靛蓝溶液, 加入 0.30g 改性沸石进行吸附, 在不同的吸附时间下

表 1 不同吸附剂用量对脱色率的影响

吸附剂用量 /g	天然沸石脱色率 /%	改性沸石脱色率 /%
0.10	40.47	60.47
0.20	45.43	96.47
0.30	49.76	99.85
0.40	56.77	99.9
0.50	62.13	99.92

进行取样分析, 结果见表 2。由表 2 可知在初始阶段酸性靛蓝的脱色率随吸附时间的延长增大很快, 表明初期是快速吸附过程, 60min 时脱色率趋于平稳, 吸附已达到平衡。因此选用改性沸石对酸性靛蓝的吸附平衡时间为 60min 。

表 2 不同吸附时间对脱色率的影响

吸附时间/min	脱色率/%
20	88.26
30	94.10
40	96.57
50	98.97
60	99.85
70	99.85

2.2.3 溶液的 pH 值对脱色率的影响

改变溶液的 pH 值, 进行吸附试验, 考察 pH 值对吸附效果的影响, 结果见表 3。由表 3 可知, pH 值对脱色率的影响并不大, 其变化范围应属于试验误差的波动范围。同时考虑到实际应用, 调节废水的 pH 值需要使用大量的酸和碱, 既增加了处理成本, 又会腐蚀设备、污染环境。因此吸附液在中性条件下处理为宜。

表 3 不同溶液 pH 值对脱色率的影响

溶液 pH 值	脱色率/%
2.10	99.28
4.35	99.18
7.02	97.87
10.28	99.34
14.02	99.42

2.2.4 吸附温度对脱色率的影响

取 100mL 浓度为 200mg/L 的酸性靛蓝溶液, 加入 0.30g 的改性沸石, 在不同温度下进行吸附, 试验结果见表 4。由表 4 可知, 随着温度的升高改性沸石对酸性靛蓝的脱色率逐渐减小, 说明吸附过程为物理吸附, 升高温度不利于吸附作用的发生。考

虑到常温下能达到很高的脱色率(99.85%),所以选择吸附温度为常温。

表4 不同吸附温度对脱色率的影响

温度/℃	脱色率/%
20	99.87
30	99.85
40	97.66
50	99.38
60	99.12

2.3 吸附等温线

分别取初始浓度为100、150、200、250、300 mg/L的酸性靛蓝溶液进行吸附试验,测得一系列吸附平衡数据,可得酸性靛蓝在改性沸石上的吸附等温线见图2。在吸附平衡研究中,描述吸附等温线最常用的表达式之一是Langmuir方程,其线性化形式为: $C_e/q_e = 1/bq_m + C_e/q_m$ 。式中: q_e 为平衡吸附量(mg/g), q_m 为吸附剂对染料单层的最大吸附量(mg/g), C_e 为平衡吸附浓度(mg/L), b 为平衡常数(dm^3/mg)。采用Langmuir等温方程对图2的等温吸附数据进行线性拟合,得线性方程为 $C_e/q_e = 0.00121 C_e + 0.004$, $r^2 = 0.99995$ 。表明采用Langmuir方程能够很好地描述酸性靛蓝在改性沸石上的吸附等温线。说明该吸附过程为单层吸附。

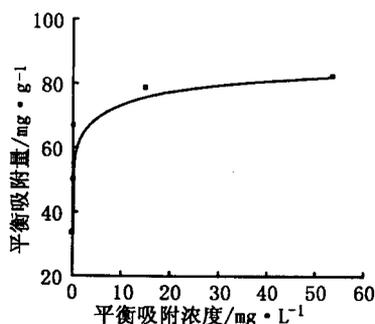


图2 改性沸石对酸性靛蓝吸附等温线

2.4 改性沸石对酸性靛蓝的吸附动力学曲线

酸性靛蓝在改性沸石上的吸附量随吸附时间的变化曲线见图3。吸附开始时吸附较快,酸性靛蓝主要被吸附在改性沸石的外表面;随着吸附过程的进行,吸附质沿改性沸石向内部扩散,扩散阻力逐渐增大,吸附速率主要受扩散控制,同时酸性靛蓝的浓度逐渐减小,导致吸附速率变慢,60min吸附基本达到平衡。

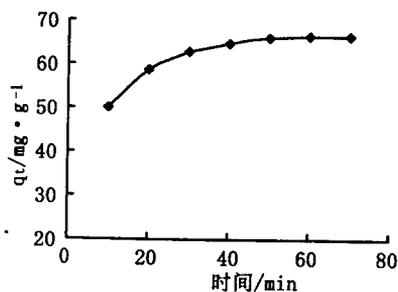


图3 改性沸石对酸性靛蓝的动力学曲线

在吸附动力学模型的研究报道中,准二级动力学方程是常用的动力学方程之一^[7]。其线性表达式为: $t/q_t = [1/(k_2 q_e^2)] + (1/q_e)t$ 。式中: t 为吸附时间(min); q_e 和 q_t 分别为吸附平衡时和吸附过程中任意时间 t 的吸附量(mg/g), k_2 为二级吸附反应的速率常数[$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]。用上式对动力学数据进行线性拟合,结果见图4。由图4可以看出准二级反应速率模型拟合的直线相关性很好,由线性方程算出的平衡吸附量为: $q_e = 66.10 \text{mg/g}$,称为模型计算平衡吸附量。与试验值的相对误差在1%以内,因此用准二级吸附速率方程可较准确地描述酸性靛蓝在改性沸石上的吸附行为。

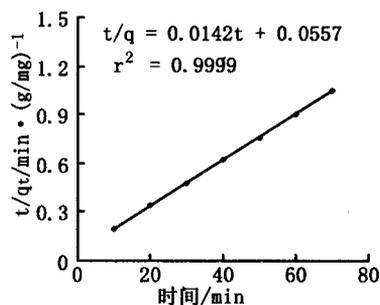


图4 准二级动力学线性拟合

3 结 论

1. 红外吸收光谱(IR)分析表明,阴阳离子表面活性剂复合改性沸石效果较好,提高了沸石的吸附性能。改性沸石对初始浓度为200mg/L的酸性靛蓝的最大吸附量和脱色率分别为66.56mg/g和99.85%,残余浓度(0.3mg/L)远远低于国家排放标准^[8]。

2. 平衡吸附量 Q_e 与平衡浓度 C_e 之间的关系较好符合Langmuir等温吸附方程。改性沸石对酸性靛蓝的吸附属于单分子层吸附。

3. 准二级吸附速率方程可较准确地描述酸性靛蓝在改性沸石上的吸附行为。计算的平衡吸附量与试验值的相对误差小于1%。

参考文献:

- [1] Donlagic J, Level J. Comparison of catalyzed and noncatalyzed oxidation of azo, dye and effect on biodegradability[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(9): 1294 - 1302.
- [2] 张秀兰, 栗印环, 胡福欣. 膨润土微波改性及对废水中甲基橙吸附的研究[J]. 信阳师范学院学报:自然科学版, 2008, 21(2): 266 - 269.
- [3] 涂逢樟, 姚辉梅, 林竹光, 等. 分光光度法研究粉煤灰对亚甲基蓝的吸附及其机理研究[J]. 光谱实验室, 2010, 27(3): 1116 - 1121.
- [4] 栗印环, 李鸿雁, 张秀兰. 阴-阳离子有机膨润土对酸性靛蓝的吸附及动力学研究[J]. 信阳师范学院学报:自然科学版, 2010, 23(2): 284 - 287.
- [5] 栗印环, 张秀兰, 邵东园, 等. 阴-阳离子改性沸石处理染料废水[J]. 信阳师范学院学报:自然科学版, 2011, 24(1): 127 - 130.
- [6] 张秀兰, 栗印环, 吴玉环, 等. 阴-阳离子改性沸石对废水中甲基橙吸附性研究[J]. 矿产综合利用, 2011, 167(1): 38 - 41.
- [7] 朱路, 张宗阳, 张仲鼎. 天然沸石吸附甲基橙的准二级动力学[J]. 郑州大学学报:理学版, 2008, 40(1): 97 - 100.
- [8] 奚旦立. 环境工程手册环境监测卷[M]. 北京:高教出版社, 1998.

Study on Adsorption of Acid Blue in Wastewater onto Modified Organo Zeolites

LI Yin-huan, ZHANG Xiu-lan, WANG Yi-bing, ZHANG Ling-zhi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang, Henan, China)

Abstract: Cetyltrimethylammonium bromide and sodium dodecyl sulfate were used to modify zeolite. The structure of the zeolites before and after modification was analyzed by XRD and IR. The adsorption performance and influencing factor of Acid Blue on the modified zeolite were analyzed by spectrophotometry. The results showed that the adsorptive properties of zeolite clay were enhanced greatly. Under the optimum experimental conditions, the adsorbed quantity of Acid blue (200mg/L) in wastewater was 66.56 mg/g and removal rate was 98.85%. According to the adsorption isotherm of Acid blue on modified zeolite, the regularity of adsorption fits Langmuir adsorption model.

Key words: Modified zeolite; Adsorption; Acid blue

(上接 63 页)

Carbochlorination of Non-rare Earth Elements in Baiyunebo Mixed Bastnaesite - monazite Concentrate

ZHANG Li-qing^{1,2}, ZHAO Ling-yan^{1,2}, YU Xiu-lan^{1,2}, ZHOU Hua-feng^{1,2}

(1. Shenyang University of Chemical Engineering, Shenyang, Liaoning, China;

2. Key Laboratory of Rare-earth Chemistry and Applying Liaoning Province, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: The isothermal carbochlorination reaction of non-rare earth element in Baiyunebo mixed bastnaesite-monazite concentrate and the change of its physical states in this process were investigated. When the temperature is 500°C, the non-rare earth elements of Ca, Ba and Mg in Baiyunebo mixed bastnaesite-monazite were carbochlorinated completely using carbon as reductant, chlorine as chlorination agent, SiCl₄ as defluorination agent. Their carbonchlorination products were dissolved in water with the carbonchlorination products of rare-earth. TiCl₄ mainly exit in the insoluble residues, less than 1% of which was vaporized in the carbochlorination process and deposited in the receptors around 450°C. FeCl₃ was deposited in the receptors at 300°C to 150°C. POCl₃ was deposited in the receptors below 150°C. The separation of Fe, P Th from other substances and the separation of a little substance which was not carbonchlorated from carbonchlorination products can be realized by dissolved the carbonchlorination products in water.

Key words: Mixed bastnaesite-monazite concentrate; Non-rare earth element; Carbochlorination; Deposit