

文章编号: 1673- 9620 (2008) 04- 0006- 04

凹凸棒石对水中亚甲基蓝的脱色研究*

付 猛^{1,2}, 严春霞¹, 胡佳佳¹, 陈志刚¹

(1 江苏工业学院 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2 常州市高分子新材料重点实验室, 江苏常州 213164)

摘要: 以亚甲基蓝为目标污染物, 以凹凸棒石为吸附剂, 研究煅烧温度、吸附温度、吸附时间和凹凸棒石用量对亚甲基蓝水溶液脱色性能的影响。结果表明, 煅烧温度、吸附温度、吸附时间和凹凸棒石用量是凹凸棒石吸附亚甲基蓝的重要影响因素。在煅烧温度为 350 ℃时, 亚甲基蓝水溶液的脱色率可达 69%; 随吸附时间的延长, 凹凸棒石对水溶液中亚甲基蓝的脱色率增大, 吸附时间超过 30 min 后, 凹凸棒石吸附即可达到平衡; 随吸附温度的升高, 凹凸棒石对亚甲基蓝水溶液的脱色率呈上升趋势; 随凹凸棒石用量的增加, 水中亚甲基蓝的脱色率随之增大, 在投加量为 1.0- 1.5 g 时, 单位质量纯凹凸棒石对亚甲基蓝的吸附量较高。

关键词: 凹凸棒石; 亚甲基蓝; 脱色

中图分类号: P 579 文献标识码: A

Decoloration Performance of Palygorskite to Methylene Blue

FU Meng^{1,2}, YAN Chun-xia¹, HU Jia-jia¹, CHEN Zhi-gang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. Key Laboratory for Polymer Materials, Changzhou 213164, China)

Abstract: Effects of calcination temperature, adsorption temperature, adsorption time and amount of palygorskite on adsorption properties to methylene blue were investigated with palygorskite as adsorbent. The results suggested that the decoloration rate of methylene blue solution increased and then decreased with increase of calcination temperature, and that the decoloration rate was as high as 69% when calcination temperature was 350 ℃. The decoloration rate of methylene blue solution increased with the rise of adsorption temperature or the passage of adsorption time or amounts of palygorskite. The adsorption capacity of palygorskite was saturated after adsorption for 30 minutes. When dosage of palygorskite ranged from 1.0- 1.5 g, the adsorption capacity of each unit weight palygorskite was better than that of others.

Key words: palygorskite; methylene blue; decoloration

印染行业是工业废水排放大户, 具有水量大、有机物含量高、色度高、碱性大、抗氧化、抗生物降解等特点, 属难处理的工业废水, 已成为我国水域的重点污染源。亚甲基蓝 ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) 是印染废水主要污染物之一, 就印染废水治理而言, 首

先要解决脱色问题^[1,2]。吸附法是一种简单有效的分离方法, 其中常用的吸附材料主要有活性炭、膨润土及海泡石等^[3-5]。

凹凸棒石是链层状结构的镁铝硅酸盐粘土矿物, 其理想化学式为 $Mg_5(H_2O)_4[Si_4O_{10}]_2$

* 收稿日期: 2008- 10- 21

基金项目: 江苏省支撑计划 (BE 2008033); 江苏省高技术项目 (BG 2007017); 常州市攻关项目 (CE 2008111)

作者简介: 付猛 (1973-), 男, 内蒙赤峰人, 博士, 从事微孔材料研究。

(OH)₂, 结构特征使凹凸棒石具有纤维状的结晶习性和平行(011)的解理, 同时内部充满与纤维延长方向一致的隧道微孔, 具有很大的外比表面积和内比表面积, 表现出很强的表面活性和优良的气相及液相吸附性能, 是一种性能优异的天然纳米矿物材料。自20世纪80年代初发现凹凸棒石粘土矿带以来, 国内外学者对凹凸棒石粘土本身的矿物学特性及开发应用进行了大量的研究^[6-9], 但关于凹凸棒石对染料吸附脱色方面的报道尚不多见。

亚甲基蓝在水溶液中形成一价有机“阳离子型”的季胺盐离子基团, 可以置换粘土等硅酸盐化合物表面或层间的阳离子, 在吸附研究^[10]领域有着较为广泛的应用。本文以亚甲基蓝为目标污染物, 以凹凸棒石为吸附剂, 研究煅烧温度、吸附温度、吸附时间和凹凸棒石用量对亚甲基蓝水溶液脱色性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验主要材料

凹凸棒石(江苏南大紫金科技集团有限公司), 亚甲基蓝(国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 实验主要仪器及设备

22PC型可见光分光光度计, 电子天平(WT2002Y), 双功能水浴恒温振荡器(SHA-BA), 低速台式离心机(LD5-2A), 箱式电阻炉(SX-4-10), 电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9076A/9036A), 循环水式真空泵(SHZ-D)等。

1.3 实验方法

称取一定质量的亚甲基蓝配制成质量浓度为10 mg/L的亚甲基蓝溶液。

称取一定质量的凹凸棒石放入坩埚, 置于箱式电阻炉中, 在150、250、350、450、550℃煅烧保温1 h, 取出研磨至100目, 制得实验所用吸附剂。

称取一定质量的吸附剂, 置于250 mL具塞锥形瓶中, 加入100 mL的亚甲基蓝溶液, 恒温振荡吸附一定时间。凹凸棒石体系离心后取上层清液测试吸光度值, 按下式计算脱色率:

$$\text{脱色率} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

式中: A_0 —未经处理的亚甲基蓝染液的吸光度值;
 A —吸附平衡后亚甲基蓝染液的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度对脱色率的影响

在不破坏凹凸棒石结构的情况下对凹凸棒石进行热处理, 可以达到改善和提高凹凸棒石的物理和化学性能的目的。取10 mg/L亚甲基蓝溶液50 mL, 在吸附温度为30℃、吸附时间为30 min、凹凸棒石的用量为1.5 g时, 分别选择150、250、350、450和550℃等5个不同煅烧温度, 考察其对亚甲基蓝脱色率的影响。图1所示为煅烧温度对脱色率的影响柱状图。由图可以看出, 随着煅烧温度的升高, 脱色率呈先上升后下降的趋势, 在煅烧温度为350℃时对亚甲基蓝水溶液的脱色率达到最佳, 脱色率为69%。而在煅烧温度上升为450℃和550℃时, 凹凸棒石对亚甲基蓝水溶液的脱色效果降低。

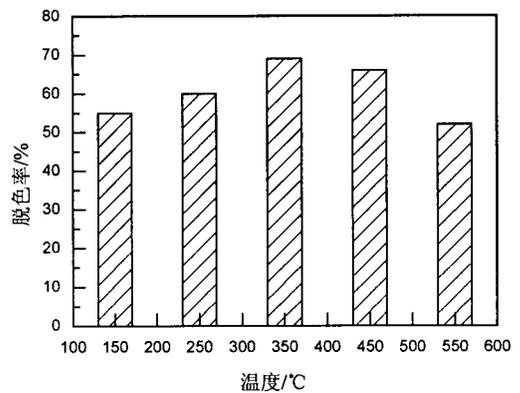


图1 煅烧温度与脱色率的关系

Fig 1 Relationship between calcination temperature and decoloration rate

凹凸棒石结构中含有吸附水、沸石水、结晶水和结构水, 在煅烧温度处于100–200℃之间时, 沸石水和吸附水脱出, 在煅烧温度处于200–300℃之间时, 结晶水脱出, 在煅烧温度处于300–500℃之间时, 结构水脱出^[11]。凹凸棒石中吸附水、沸石水、结晶水和结构水的脱出不仅可以改变孔道内表面的性质, 而且由于脱水的作用, 表面活性点和表面性质也会发生很大的改变, 这将在很大程度上影响凹凸棒石对一些物质的吸附作用^[12]。在煅烧温度较低时, 随煅烧温度的升高, 由于各种水的脱出及吸附中心的活化而导致凹凸棒石对亚甲基蓝的吸附能力增强; 凹凸棒石的热演化结果^[13]表明, 煅烧温度介于400–600℃区间时, 随着结晶水和结构水的脱出, 凹凸棒石结构进一步发生折

叠收缩, 这种结构折叠导致孔道逐步塌陷, 而链层结构格局没有完全破坏; 另一方面, 在煅烧温度高于 400 °C 以后, 随着煅烧温度的上升, 可能由于粒子间烧结作用增强, 造成活性吸附中心失活及吸附剂比表面积有所减小, 从而导致凹凸棒石对亚甲基蓝的吸附性能下降。可见, 适当温度的热活化有利于疏通晶体中的通道, 增大吸附剂的比表面积, 改变表面特性, 提高吸附性能。温度过低或过高均降低了吸附力。在实验温度范围内, 选取 350 °C 作为凹凸棒石吸附亚甲基蓝的最佳热活化温度。

2.2 吸附时间对脱色率的影响

取 10 mg/L 亚甲基蓝溶液 50 mL, 在吸附温度为 30 °C, 煅烧温度为 350 °C, 凹凸棒石的用量为 1.5 g 时, 分别选择 15、30、45、60 和 75 min 等 5 个不同吸附时间, 考察其对亚甲基蓝脱色率的影响。图 2 所示为不同吸附时间和脱色率的关系曲线。由图中可以看出, 随吸附时间的延长, 凹凸棒石对亚甲基蓝水溶液的脱色率呈上升趋势, 符合吸附作用动力学的一般规律。在脱色吸附时间小于 30 min 时, 脱色率随着吸附时间的延长快速升高, 吸附时间为 15 min 时, 脱色率为 52%, 吸附时间为 30 min 时, 脱色率增长为 69%, 但当吸附时间大于 30 min 后, 脱色率随着时间的变化不明显, 吸附时间为 75 min 时, 脱色率为 72%, 这表明吸附时间超过 30 min 后, 凹凸棒石吸附达到了平衡。综合考虑, 吸附脱色时间取 30 min 为宜。

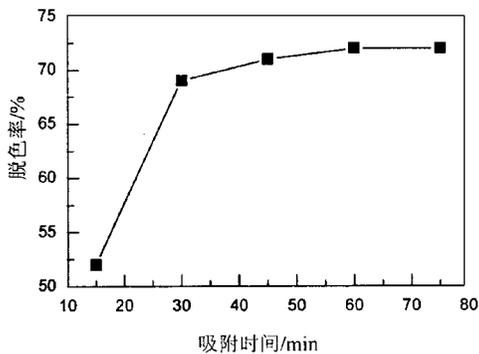


图 2 吸附时间与脱色率的关系

Fig 2 Relationship between adsorption time and decoloration rate

2.3 吸附温度对脱色率的影响

取 10 mg/L 亚甲基蓝溶液 50 mL, 在煅烧温度为 350 °C, 吸附时间为 30 min, 凹凸棒石的用量为 1.5 g 时, 分别选择 20、25、30、35、40、45、50 °C 等 7 个不同吸附温度, 考察其对亚甲基

蓝脱色率的影响。图 3 所示为不同吸附温度与脱色率的关系曲线。由图中可以看出, 随吸附温度的升高, 凹凸棒石对亚甲基蓝水溶液的脱色率呈上升趋势, 在 20–50 °C 范围内, 亚甲基蓝的脱色率由 60% 升高至 71%。凹凸棒石对亚甲基蓝的吸附是吸热反应, 吸附温度的升高有助于亚甲基蓝水溶液脱色率的增大。

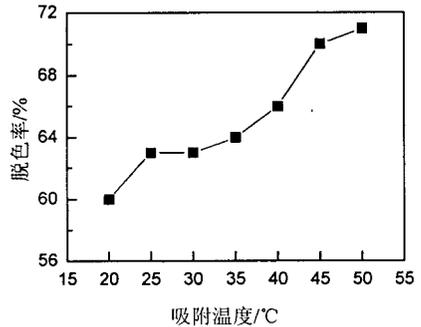


图 3 吸附温度与脱色率的关系

Fig 3 Relationship between adsorption temperature and decoloration rate

2.4 凹凸棒石用量对脱色率的影响

取 10 mg/L 亚甲基蓝溶液 50 mL, 在煅烧温度为 350 °C, 吸附时间为 30 min, 吸附温度为 30 °C 时, 分别选择 1.00、1.25、1.50、1.75、2.00、2.25 和 2.50 g 等 7 个不同凹凸棒石用量, 考察其对亚甲基蓝脱色率的影响。图 4 所示为凹凸棒石用量与脱色率的关系曲线。由图中可以看出, 随着凹凸棒石用量的增加, 水中亚甲基蓝的脱色率也随之增大。在凹凸棒石投入量小于 1.5 g 时, 凹凸棒石对亚甲基蓝的脱色率上升较快, 但当凹凸棒石用量超过 1.5 g 后, 投加量在 1.5–2.5 g 范围内时, 脱色率呈线性增长, 即单位质量纯凹凸棒石对亚甲基蓝的吸附量保持恒定, 上升趋势减缓; 而在投加量为 1.0–1.5 g 时, 单位质量纯凹凸棒石对亚甲基蓝的吸附量较高。

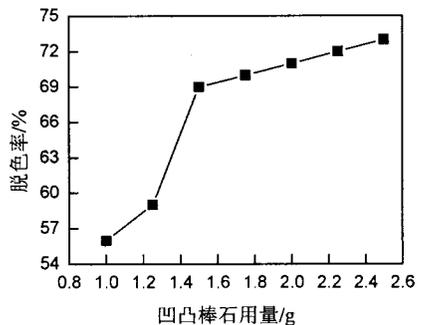


图 4 凹凸棒石用量与脱色率的关系

Fig 4 Relationship between dosage of playgorstite and decoloration rate

凹凸棒石具有众多平行于棒晶方向排列的纳米级孔道, 具有很大的内比表面积, 同时由于凹凸棒石晶体颗粒细小, 外表面积也很大, 凹凸棒石的吸附性取决于其较大的表面积、表面物理化学结构以及离子状态。在其它条件不变的条件下, 随投加量的增多, 凹凸棒石的有效吸附面积增大, 因而其对亚甲基蓝的吸附量上升。

3 结 论

随煅烧温度的升高, 脱色率呈先上升后下降的趋势, 在煅烧温度为 350 °C 时亚甲基蓝水溶液的脱色率达到最佳; 吸附时间的延长有助于凹凸棒石对水溶液中亚甲基蓝的脱除, 吸附时间超过 30 min 后, 凹凸棒石吸附即可达到平衡; 随吸附温度的升高, 凹凸棒石对亚甲基蓝水溶液的脱色率呈上升趋势; 随凹凸棒石用量的增加, 水中亚甲基蓝的脱色率随之增大, 在投加量为 1.0–1.5 g 时, 单位质量纯凹凸棒石对亚甲基蓝的吸附量较高。

参考文献:

[1] Pala A, Tokat E. Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives [J]. *Water Research*, 2002, 36 (11): 2 920–2 925.

[2] Armagan B, Turan M, Celik M S. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite [J]. *Desalination*, 2004, 170 (1): 33–39.

[3] 纪智玲, 翟玉春, 李英杰, 等. 活性炭吸附法处理亚甲基蓝废

水的研究 [J]. *辽宁化工*, 2006, 35 (4): 205–206.

- [4] Ramesh A, Hasegawa H, Maki T, et al. Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 56 (5): 86–96.
- [5] Zhang Yin, Bahnemann Detlef, Bockelmann Dirk. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions [J]. *Solar Energy Materials*, 1991, 24 (1–4): 564–583.
- [6] 方邮森. 苏皖地区凹凸棒石粘土 [J]. *南京大学学报 (自然科学版)*, 1990, 26 (1): 15–23.
- [7] Murray H H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview [J]. *Applied Clay Science*, 2000, 17 (5, 6): 207–221.
- [8] 彭书传, 黄川徽, 陈天虎, 等. 盐酸活化凹凸棒石吸附 Cr³⁺ 工艺条件的优化研究 [J]. *合肥工业大学学报 (自然科学版)*, 2003, 26 (3): 332–335.
- [9] 陈天虎, 冯有亮, 鲁安怀, 等. 凹凸棒石与酸反应纳米尺度研究: 产物和结构演化 [J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31 (10): 959–964.
- [10] 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 [J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33 (8): 1 012–1 017.
- [11] 赖仕全, 胡志孟, 李同生. 凹凸土的纯化技术研究 [J]. *化工科技*, 2003, 11 (5): 11–14.
- [12] 陈天虎. 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*, 2000, 6 (2): 265–269.
- [13] 陈天虎, 王健, 庆承松, 等. 热处理对凹凸棒石结构、形貌和表面性质的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34 (11): 1 406–1 411.