

DOI: 10. 7524/j. issn. 0254-6108. 2015. 02. 2014060302

任刚, 余燕, 彭素芬, 等. 沸石和改性沸石对孔雀绿 (MG) 和磺化若丹明 (LR) 的吸附特性 [J]. 环境化学 2015, 34(2): 367-376

REN Gang, YU Yan, PENG Sufen, et al. Adsorption of malachite green (MG) and lissamine rhodamine (LR) on natural and modified zeolite [J].

Environmental Chemistry 2015, 34(2): 367-376

沸石和改性沸石对孔雀绿 (MG) 和 磺化若丹明 (LR) 的吸附特性*

任 刚^{1, 2, **} 余 燕³ 彭素芬^{1, 2} 杜耀民^{4, 5}
石 雷^{1, 2} 陆 钢^{1, 2} 李明玉^{1, 2}

(1. 暨南大学环境学院, 广州, 510632; 2. 广东省高校水土环境毒性污染防治与生物修复重点实验室, 广州, 510632;
3. 广东省食品药品检验所, 广州, 500630; 4. 广东省人民医院, 广州, 510632; 5. 广东省医学科学院, 广州, 510632)

摘 要 以斜发沸石为原料制取壳聚糖改性沸石, 并对改性沸石进行扫描电镜 (SEM) 和孔分布表征. 改性沸石的表面附着壳聚糖并形成覆盖性多孔状结构, 改性前后沸石 BET 比表面积变化不大, 但改性沸石的总孔容积和平均孔径分别增大 1.62 倍和 1.71 倍. 相对而言, 初始浓度变化对天然沸石去除率的影响较小, 而改性沸石所受影响较大. 沸石对 MG 的吸附速率明显低于 LR, 吸附容量明显大于后者, 这可能是范德华力和静电斥力综合作用的结果. pH 值在 2.0—9.0 范围内 MG 的吸附随 pH 呈上升趋势, pH 值超过 9.0 后又略有下降, LR 在 pH 4.0—11.0 范围内呈下降趋势. 反应温度从 20 ℃ 上升至 60 ℃, 天然沸石对 LR 和 MG 的吸附容量有所提高. 相对于准一级和准二级方程, 孔内扩散方程可以更好地描述 MG、LR 在沸石和改性沸石上的吸附动力学, 说明吸附反应主要发生在较大的微孔中, 孔内扩散为影响吸附反应速率的主要因素. Langmuir 方程和 Freundlich 方程均能较好描述吸附等温过程, 两种沸石均易于与 MG 和 LR 发生吸附反应, 但改性沸石吸附能力明显优于前者. 热力学分析表明, MG 和 LR 在沸石和改性沸石上的吸附过程是吸热反应, 吸附反应是自发的过程, 且属于物理吸附为主的反应类型.

关键词 改性沸石, 吸附动力学, 热力学, 等温线, 孔雀绿, 磺化若丹明.

Adsorption of malachite green (MG) and lissamine rhodamine (LR) on natural and modified zeolite

REN Gang^{1, 2, **} YU Yan³ PENG Sufen^{1, 2} DU Yaomin^{4, 5}
SHI Lei^{1, 2} LU Gang^{1, 2} LI Mingyu^{1, 2}

(1. School of Environment, Jinan University, Guangzhou, 510632, China; 2. Key Laboratory of Water/Soil Toxic
Pollutants Control and Bioremediation of Guangdong Higher Education Institutes, Jinan University, Guangzhou, 510632, China;
3. Guangdong Institute for food and drug control, Guangzhou, 510630, China; 4. Guangdong General Hospital,
Guangzhou, 510632, China; 5. Guangdong Academy of Medical Sciences, Guangzhou, 510632, China)

Abstract: Modified zeolite was synthesized using natural zeolite (clinoptilolite) and chitosan. The SEM and nitrogen adsorption experiments were carried out to characterize the surface structure. Results indicated that zeolite surface was covered with chitosan and porous structure was formed. There was no significant difference of the BET specific area before and after modification. But the total pore volume and mean pore size were increased by 1.62 and 1.71 times respectively. The

2014 年 6 月 3 日收稿.

* 广东省研究生教育创新计划项目 (2013JGXM-ZC01); 广东省产学研重大专项 (2012B090400023); 暨南大学科研培育与创新项目 (11611345); 广州市科技支撑项目 (2010Z1-E141); 广东省科技计划项目 (2013B020800005) 资助.

** 通讯联系人, Tel: 020-85226615, 13570283116; E-mail: clark_hit@163.com

initial concentration had more effect on the modified zeolite than natural zeolite. Adsorption of MG onto zeolites was slower than that of LR, and the adsorption capacities of MG were much higher than that of LR. The adsorption was probably due to the combined effect of Vander Waals' force and electrostatic repulsion. The adsorption of MG increased with pH in the range of 2.0 and 9.0, but dropped appreciably when pH was above 9.0. The adsorption of LR decreased when pH increased between 4.0 and 11.0. The adsorption capacities of MG and LR onto natural zeolite and modified zeolite increased with temperature from 20 °C to 60 °C. The adsorption kinetics conformed to pore-diffusion reaction much more closely than first-order or second-order reaction, which meant the adsorption took place in rather large pores and diffusion in pores was the key step to determine adsorption velocity. Langmuir equation and Freundlich equation could describe adsorption isotherm satisfactorily. Natural and modified zeolite could easily absorb MG and LR when judged by $1/n$ value. Results of thermodynamics analysis indicated that adsorptions of MG and LR on zeolites were endothermic reactions. The adsorption reactions were spontaneous and mainly belong to physical adsorptions.

Keywords: modified zeolite, adsorption dynamics, thermodynamics, isotherm, malachite green, lissamine rhodamine.

印染行业是我国国民经济重要支柱性产业之一。目前印染废水年排放总量约为 $1.20 \times 10^9 \text{ m}^3$, 居我国各工业部门废水排放总量的第 3 位。“印染行业十二五发展规划”指出, 到 2015 年末, 单位工业增加值废水排放量应比 2010 年降低 30%, 主要污染物排放量应比 2010 年下降 10%。同时印染废水的处理一直是业界内难题之一, 主要体现在两方面: 可生化性差、碱度高, 普通生物处理工艺难以有效去除色度^[1-3]。孔雀绿(四甲基代二氨基三苯甲烷, CAS: 569-64-2, 以下简称 MG) 和磺化若丹明(CAS: 3520-42-1, 以下简称 LR) 是两种印染废水中常见的离子型染料。MG 是典型阳离子染料, 主要用于丝绸、皮革和生物染色等, 具有高残留、高毒性等危害, 在生物体内可代谢为毒性更大的无色孔雀石绿 [二(对二甲氨基苯基) 苯基甲烷]^[4-6]; LR 则是典型阴离子染料, 常用于棉布、丝绸和生物荧光染色等, 二者均被证明具有一定致癌性, 生物降解性较差。鉴于其高危害性和可生物富集性, 欧美、中国和日本均规定水产养殖用水中不得检出 MG、结晶紫和 LR^[7-8]。对于这类污染物, 开发经济高效的吸附材料意义重大。

沸石是架状构造硅酸盐中的一族矿物, 由于价廉易得、比表面积大、孔道发达、Al-Si 骨架构造中富含 K^+/Na^+ 等移动性强的可交换正离子等优点, 对重金属、氨氮等污染物有较好的去除效果, 被广泛应用于废水和微污染水的治理^[9-11]。但天然沸石比表面积较小, 亲水疏油性强, 对多数有机物的吸附能力有限。实际应用中多采用无机或有机改性方式处理后使用。

本研究对天然沸石和壳聚糖复合改性沸石(以下简称改性沸石) 吸附孔雀绿和磺化若丹明两种常用染料的性能进行了探讨, 并对主要影响因素和吸附动力学、热力学、吸附等温方程进行分析。

1 材料与方 法

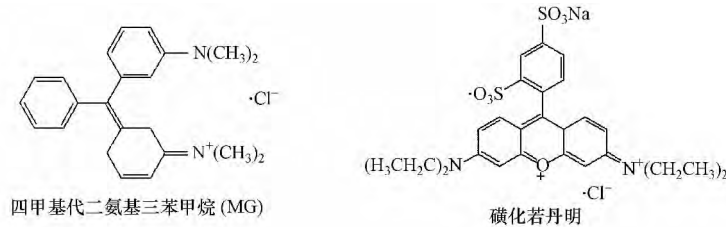
1.1 实验材料与试剂

1200 型 HPLC 色谱仪(美国 Agilent 公司, UV-可见光检测器), 固相萃取柱(SPE 5982-2232 Silica-Box 200 mg), BS-1E 恒温培养振荡器(江苏常州), CP214C 分析天平(浙江杭州), 723PCS 可见分光光度计(上海), RXH 热风循环烘箱(江苏南京), WTW340I 型 pH 计(德国), TG16K-II 台式高速离心机(山东济南)。MG、LR 购于国家标准物质中心、美国 Sigma Co. Ltd, 均为标准品, 纯度分别为 98.5% 和 99.5%, 分别用乙腈配制成 $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准贮备液, 并滴加盐酸羟胺置于棕色瓶中低温避光保存。色谱纯乙腈(CH_3CN)、甲醇(CH_3OH)、冰醋酸(CH_3COOH)、甲酸(HCOOH) 购于国药集团化学试剂有限公司。实验用水均为 Millipore 超纯水。实验所用沸石材料为斜发沸石, 产自河南巩义。将乙酸铵配制成 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液后, 缓慢加入冰醋酸并混合均匀, 待 pH 值降低至 4.5 时得到乙酸铵缓冲溶液。

1.2 MG 和 LR 的固相萃取-HPLC 检测

参考 EPA8270 等相关标准, 本实验中 MG、LR 采用固相萃取-HPLC 方法检测. 固相萃取柱使用前依次用乙腈、甲酸(2%) 按体积比 1:1 配制的溶液活化. 洗脱液则采用乙酸铵(5%)、甲醇按体积比 1:1 配制成. 淋洗和洗脱流速分别为 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 采用 Agilent SB C18(250 mm × 4.6 cm, 5 μm) 色谱柱; 流动相为乙腈与乙酸铵缓冲溶液按体积比 4:1 配成混合溶液, 流速为 $0.8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 自动进样量为 50 μL . 柱温为 40 $^{\circ}\text{C}$. 经可见光吸收峰扫描, 确定 LR 和 MG 分别在 642 nm 和 588 nm 处存在最大吸收峰. 检测器工作波长分别设定为 642 nm 和 588 nm. 该操作条件下 MG 和 LR 浓度在 1—20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内标准曲线的线性相关系数 R^2 分别为 0.9971、0.9982, 对标准溶液检测 6 次的标准偏差分别为 4.7%、2.6%, 可满足实验分析要求.

MG 和 LR 的结构式分别如下:



1.3 改性沸石制备

天然沸石粉碎后用 200 目筛筛分, 清洗后用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 振荡浸泡 4 h, 取出并冲洗. 酸处理一方面可使沸石骨架中的 K^+ 、 Mg^{2+} 等金属阳离子溶出, 另一方面也可溶解沸石表面上附着的少量碳酸盐等杂质. 酸洗后的沸石用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 振荡浸泡 2 h, 然后将沸石过滤取出, 用重蒸馏水冲洗至冲洗液 pH 恒定, 去除可溶性杂质, 并在 104 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 4 h 至恒重. 适当的碱处理则可溶解沸石表面部分骨架结构, 特别是存在晶格缺陷的区域, 并中和在酸处理环节被交换到沸石上的 H^+ , 避免使用过程中对 pH 产生影响. 取 50 g 上述预处理后的 NZ 和壳聚糖(壳聚糖与天然沸石的质量比为 1:40) 于锥形瓶中, 加入 500 mL 的 KOH 溶液($2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 加热 50 $^{\circ}\text{C}$ 条件下密闭振荡 24 h 后用去离子水浸泡、冲洗至 pH 恒定, 在 104 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 4 h 至恒重即可制得改性沸石. 改性沸石的壳聚糖负载量约为 $22.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

1.4 吸附实验

沸石对 MG 和 LR 的吸附实验采用静态实验方式. 将 500 mL 一定浓度的 MG 或 LR 溶液投加到三角烧瓶中, 根据需要用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 HCl 调节 pH 后加入适量天然沸石或改性沸石, 并放置在恒温摇床中中速振荡, 定时取样. 为避免滤纸或滤膜对染料吸附引起的误差, 混合水样采用 $10000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 高速离心分离 5 min 后弃去底部沸石粉, 取上清液适当稀释后用 HPLC 检测. 至溶液中 MG 或 LR 浓度不再变化, 达到吸附平衡, 测定、计算吸附动力学参数和吸附等温常数. 吸附热力学实验中, 分别改变吸附温度为 20 $^{\circ}\text{C}$ 、30 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$ 、50 $^{\circ}\text{C}$ 和 60 $^{\circ}\text{C}$.

达到吸附平衡时, 沸石对 LR 或 MG 的吸附容量 q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 的计算式为:

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

式中 C_0 和 C_e 分别为 MG 和 LR 的初始质量浓度和平衡质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为溶液体积, 本实验中为 0.5 L; m 为沸石吸附剂的质量 (g).

MR 和 LR 的去除率 R 计算式为:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 改性沸石表征

在扫描电子显微镜下观察天然沸石和改性沸石(图 1), 可见经改性处理后的沸石表面形貌由原来

的鳞片状转为多孔状,改性沸石的表面附着壳聚糖并形成覆盖性多孔状结构。

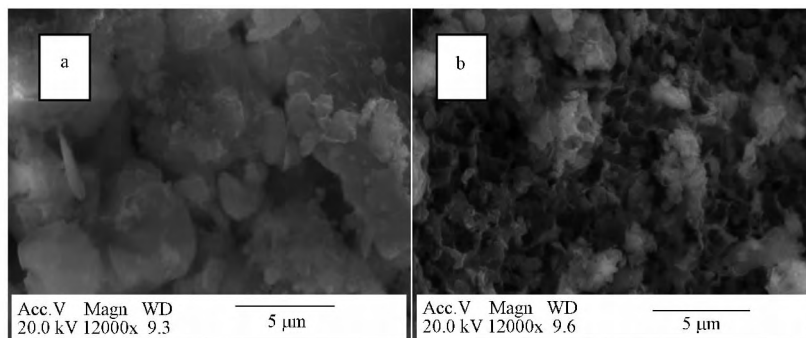


图 1 天然沸石与改性沸石 SEM 对比

a 为天然沸石 b 为改性沸石

Fig. 1 Comparison SEM of natural and modified zeolite

a. natural zeolite, b. modified zeolite

根据 N_2 吸附实验结果,用 BET 模型分别计算样品的比表面积 (S_{BET}) 和平均孔径 ($W_p, 4V/A$),用 t-Plot 方法计算微孔表面积 (S_{mi})、外表面 (S_e) 和微孔容积 (V_{mi}),用 BJH 模型分析介孔表面积 (S_{BJH}) 和介孔容积 (V_{BJH}),用密度函数法 (DFT) 分析微孔至介孔间的孔径分布,沸石改性前后的孔结构参数见表 1。从表 1 可以看出,改性前后沸石 BET 比表面积变化不大,但改性沸石的总孔容积和平均孔径分别增大为天然沸石的 1.62 倍和 1.71 倍。

表 1 天然沸石改性前后的孔结构参数

Table 1 Pore parameters of zeolite and modified-zeolite

孔结构参数	$S_{BET} /$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{mi} t-Plot/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_e t-Plot/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{BJH} BJH/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_t /$ ($mL \cdot g^{-1}$)	V_{mi} t-Plot/ ($mL \cdot g^{-1}$)	V_{BJH} BJH/ ($mL \cdot g^{-1}$)	W_p BET(4V/A) (\AA)
天然沸石	21.3252	2.3490	18.9762	23.1651	0.05435	0.000911	0.06755	101.9453
改性沸石	21.9072	3.8559	18.0513	22.8694	0.09426	0.001607	0.10979	172.0987

2.2 磺化若丹明/孔雀绿初始浓度对吸附的影响

调节初始 pH 值为 7.0 ± 0.2 , MG 和 LR 初始浓度分别在 $5-50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,沸石、改性沸石投加量为 0.5 g , 初始浓度对吸附的影响如图 2 所示。一般认为吸附过程包括外部扩散、界面层扩散以及孔内扩散的 3 个步骤^[12-14]。初始浓度的增加有利于增加吸附质与溶液之间液膜浓度差,降低吸附质在水-沸石界面上的迁移阻力,因此较高的初始浓度有利于吸附反应的正向进行。从吸附达到平衡所需时间来看,随 MG、LR 初始浓度的增大, MG 在改性沸石上的吸附平衡时间从 210 min 增加至 360 min,而在天然沸石上的吸附平衡时间没有明显变化; LR 在改性沸石和天然沸石上的平衡时间则分别从 90 min、200 min 增加至 150 min、350 min,改性沸石均可显著缩短两种染料的吸附平衡时间,提高吸附速率。同时由于初始浓度从 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 达到吸附平衡时对应的残余吸附质浓度也随之上升,改性沸石对两种染料去除率分别从 92.3%、72.0% 下降至 72.9%、52.5%,天然沸石则分别从 70.1%、50.1% 下降至 41.0%、40.7%。相对而言,初始浓度变化对天然沸石去除率的影响较小,而改性沸石所受影响较大,表明改性沸石更适用于高浓度印染废水处理。

对比 MG、LR 的吸附可以看出,实验范围内改性沸石和天然沸石对前者的吸附速率明显低于后者,但吸附容量明显大于后者。LR 分子量为 580.6,拓扑分子极性表面积 (TPSA) 为 144,结构中存在 8 个氢键受体; MG 分子量 364.9,结构中存在 2 个氢键受体,TPSA 为 6.2。一般认为,分子结构具有相似性的化合物,范德华力大小与分子量有关; LR 分子量约为 MG 的 1.6 倍,对应于吸附剂的结合力相应也大得多,表现为较快的吸附速率。TPSA 为化合物内极性原子和官能团的总表面积,可在一定程度上反映化合物的分子极性。天然沸石表面路易斯酸性中心极性很强,易于与带负电极性基团如磺酸基 ($-\text{SO}_3^-$)、羧基 ($-\text{COO}^-$) 和羰基 ($-\text{C}=\text{O}$) 等发生静电排斥作用; LR 分子包含两个 $-\text{SO}_3^-$, 分子极性很强,因此静电

斥力也较大,而 MG 分子中只有两个弱极性的 $-N(CH_3)_2$ 基团,分子电荷分布较为均匀,分子极性较弱,与沸石的静电斥力也较小.改性材料壳聚糖富含弱极性的羟基($-OH$)、胺基($-NH_2$)基团,壳聚糖的引入提高了沸石对弱极性有机分子的结合力,因此沸石改性处理对 MG 平衡吸附量的影响远大于对 LR 的影响.

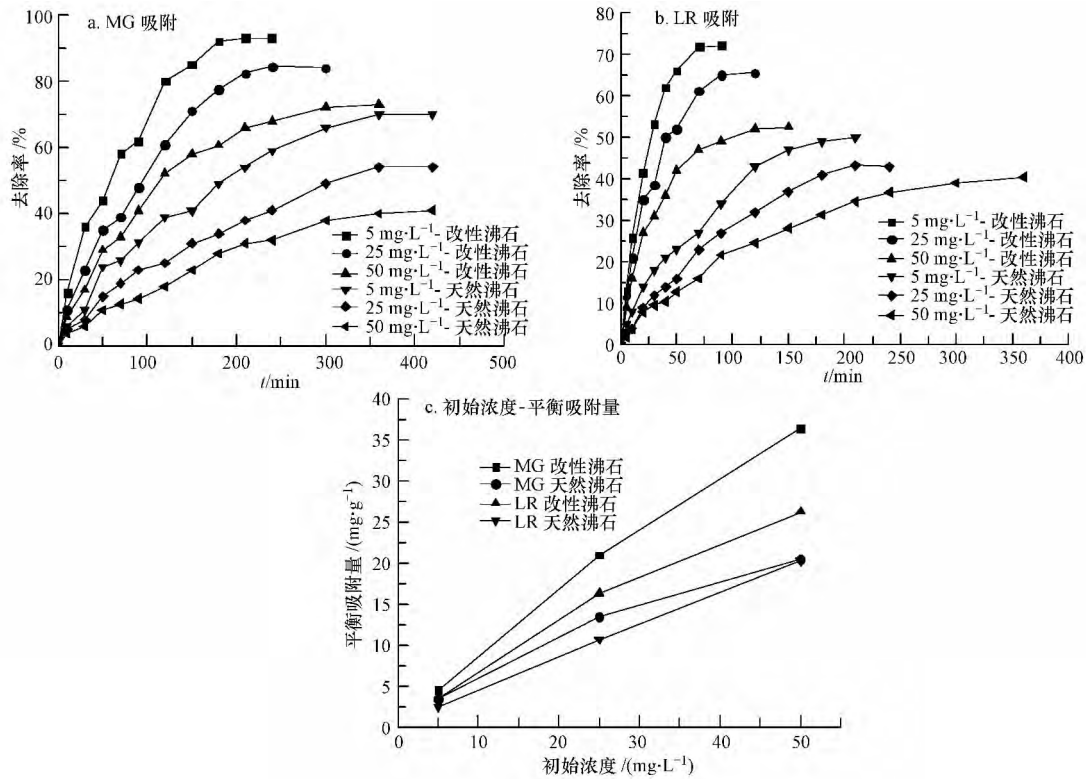


图 2 (a) 沸石和改性沸石对 MG 的吸附; (b) 沸石和改性沸石对 LR 的吸附; (c) 初始浓度对平衡吸附量的影响
Fig. 2 (a) Adsorption of MG on natural and modified zeolites; (b) Adsorption of LR on natural and modified zeolites; (c) Effects of initial concentration on the equilibrium adsorption capacity

沸石及改性沸石的优势在于成本低廉、适用性广、不产生二次污染,单就吸附量来说低于人工合成材料如活性炭^[15-16]、丙烯酰胺水凝胶^[17]、硅藻土基多孔陶瓷等^[18],但优于绿茶^[19]等天然吸附材料.

2.3 沸石/改性沸石投加量对吸附的影响

调节初始 pH 值为 7.0 ± 0.2 , 吸附时间为 420 min, 初始 MG、LR 浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,天然沸石和改性沸石投加量对吸附的影响如图 3 所示.

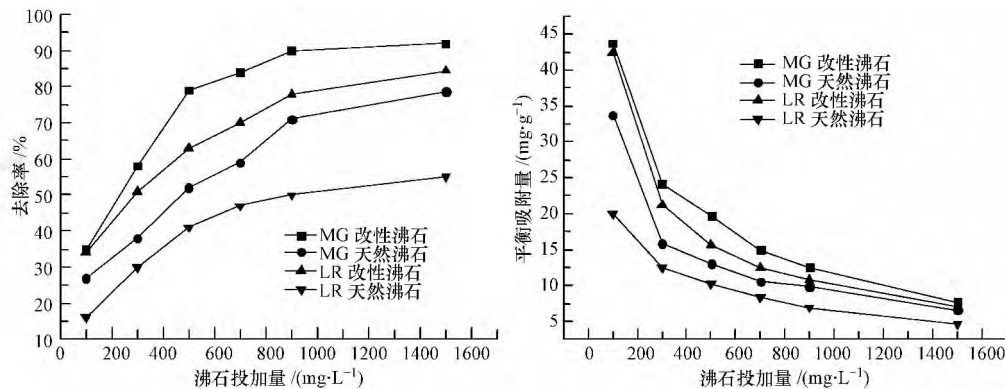


图 3 沸石投加量对 MG、LR 去除率和平衡吸附量的影响

Fig. 3 Effect of natural and modified zeolite dosage on the adsorption rate and equilibrium adsorption capacity

随吸附剂投量从 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 加大至 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,平衡吸附量呈下降趋势,如天然沸石对 MG、LR 两种染

料的吸附量分别从 $33.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $20.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 $6.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $4.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ；改性沸石的平衡吸附量分别从 $43.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $42.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 $7.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $7.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。同时沸石对两种染料去除率呈上升趋势。这主要是因为随提供的有效吸附点位增加，达到平衡时单位吸附剂的吸附效率下降，但从吸附反应平衡来看，增加吸附剂总量有利于吸附反应的正向进行，并造成液相中吸附质浓度的下降和沸石对染料吸附总量增加。也有文献认为，该现象与吸附点位的叠加或与聚合导致吸附面积变化有关^[20]。实验还发现，当天然沸石或改性沸石投加量超过 $900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后继续加大投量对两种染料去除率的影响显著降低。

2.4 pH 对吸附的影响

初始 MG、LR 浓度为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、沸石/改性沸石投加量为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附时间为 420 min 时，pH 对吸附的影响如图 4 所示。pH 直接影响染料分子的存在状态，MG 分子中存在 $\text{R}=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ 结构，在水中可发生水解反应^[21]： $\text{R}=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R}=\text{N}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 + \text{H}^+$ ；酸性条件下平衡向左移动，MG 较多以正离子形式存在，低 pH 时水中 H^+ 浓度较大，易于在沸石表面活性点位发生吸附交换反应，并与染料的吸附反应形成竞争，从而对 MG 的吸附产生抑制作用。随 pH 升高， H^+ 浓度降低，竞争吸附效应减弱，中性分子 $\text{R}=\text{N}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ 所占比重越来越大，而中性分子与沸石的结合力较 $\text{R}=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ 弱；在两个因素综合作用下，pH 值在 2.0—9.0 范围内天然沸石和改性沸石对 MG 的去除呈上升趋势，而 pH 值超过 9.0 后又略有下降。与天然沸石相比，改性沸石对 pH 的变化适应性更强，这可能是因为低 pH 下，与 H^+ 相比，壳聚糖组分更易与分子量较大的 MG 产生吸附，而在高 pH 下又可有效吸附 MG 中性分子。此外有文献认为，多种染料在生物质或多糖类表面吸附还可能受 pH 影响的化学反应^[22]。

LR 分子存在两个 $\text{R}-\text{SO}_3^-$ 结构，可发生水解反应： $\text{R}-\text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R}-\text{SO}_3\text{H} + \text{OH}^-$ ；酸性条件下中性分子 $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ 较多，随 pH 升高 $\text{R}-\text{SO}_3^-$ 所占比重也增大，沸石表面通常带负电荷，因此二者静电斥力增大，吸附容量也随之降低。天然沸石和改性沸石在 pH 4—11 范围内对 LR 的吸附量呈下降趋势，但在 pH 2—4 时，吸附量略有增大，这可能是在较低 pH 下， H^+ 占据了较多活性吸附点位而影响了 LR 的吸附。

2.5 温度对吸附的影响

初始 pH 值为 7.0 ± 0.2 ，MG、LR 浓度为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、沸石/改性沸石投加量为 0.5 g 、吸附时间为 420 min 时，温度对两种染料的吸附容量影响如图 5 所示。随反应温度从 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 上升至 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ，平衡吸附量逐渐增大，如天然沸石对 MG 和 LR 的吸附容量分别从 14.0 、 $11.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增大到 15.3 、 $13.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ；改性沸石的吸附容量分别从 21.0 、 $16.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 22.2 、 $17.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。改性处理对吸附容量随温度变化的趋势没有明显影响。升高温度一方面增强了染料分子从溶液扩散到沸石表面的传质过程，另一方面也可能引起染料分子存在状态发生变化，并改变吸附剂表面的荷电性^[23]。吸附容量随温度的升高而上升，说明天然沸石和改性沸石对两种染料的吸附可能为吸热反应，但总的来说温度对吸附反应影响不大。

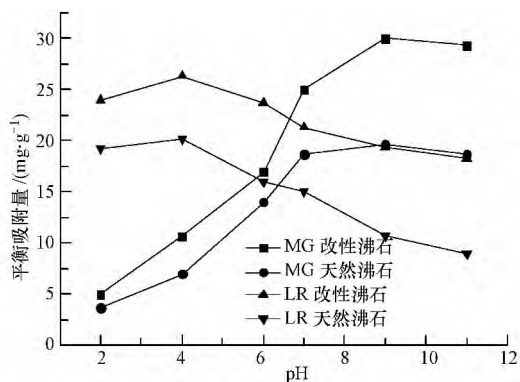


图 4 pH 对吸附容量的影响

Fig. 4 Effect of pH on equilibrium adsorption capacity

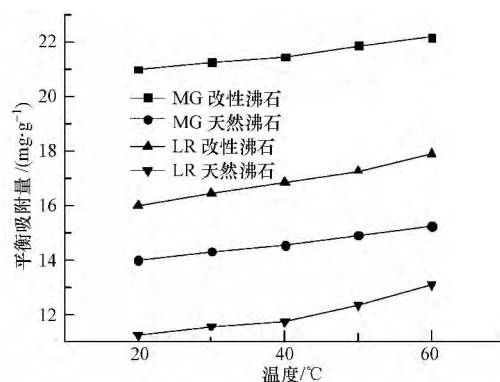


图 5 温度对吸附容量的影响

Fig. 5 Effect of temperature on equilibrium adsorption capacity

2.6 吸附动力学分析

为研究沸石/改性沸石对两种染料吸附的反应途径和机理，本实验采用准一级动力学方程、准二级动力学方程和孔内扩散方程对吸附动力学进行描述。

准一级反应动力学方程为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

式中 q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为平衡吸附量; q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为吸附时间 t 时的吸附量; k_1 (min^{-1}) 为准一级反应动力学方程的速率常数.

准二级反应动力学方程为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中 k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 为准二级反应动力学方程的速率常数.

孔内扩散方程为:

$$q_t = k_i t^{1/2} + c \quad (5)$$

式中 k_i ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) 为孔内部扩散模型的速率常数; c ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为与吸附剂表面特性有关的常数.

动力学拟合结果如表 2 所示. 实验条件下, 准一级动力学方程拟合线性关系一般 ($R^2 = 0.7298$ — 0.9892), 对于准二级动力学方程的拟合 t/q_t 与 t 之间线性相关关系较差 ($R^2 = 0.7778$ — 0.9743), 而从孔内扩散方程拟合来看 q_t 与 $t^{1/2}$ 之间线性相关性最好 ($R^2 = 0.9474$ — 0.9852). 在稀溶液中的吸附, 由于吸附质浓度相对较低, 准一级动力学方程多只用于描述前 30—50 min 的吸附过程^[24-25]. 准二级动力学方程 q_e 拟合值与实验值较为接近, 而准一级动力学方程的 q_e 拟合值与实验值差别很大. 此外随吸附质初始浓度的增加, 准一级动力学 q_e 拟合值反呈降低趋势. 主要原因可能是在吸附反应的后期实验数据偏离拟合直线严重, 且数据点又位于拟合直线的一端, 因此造成直线截距和 q_e 拟合值的严重失真, 准一级动力学方程不适于描述 MG 和 LR 的吸附过程.

由于沸石中存在大量微孔, 其中一部分为可供 K^+/Na^+ 等阳离子进出的纳米尺度孔道. 染料分子及离子的尺寸均远大于 K^+/Na^+ 的离子半径 (分别为 3.58 \AA 和 3.31 \AA), 难以在孔道内产生浓差扩散并深入沸石结构内. 吸附反应主要发生在更大的微孔中, 孔内扩散步骤为影响吸附反应速率的主要因素. 沸石改性后增大了这部分微孔的数量, 吸附性能也得到明显提高. 多孔、具有多羟基结构的壳聚糖引入, 也改善了沸石的吸附能力.

表 2 吸附动力学常数拟合

Table 2 Fitted constants of adsorption kinetics

吸附剂	$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	q_e 实测值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	准一级动力学方程			准二级动力学方程			孔内扩散方程		
			$k_1/$ (min^{-1})	R^2	q_e 拟合值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2/$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	q_e 拟合值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_i/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	R^2	$c/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
改性沸石	5	4.7	0.019	0.8719	5.78	0.0003	0.9369	5.66	33.03	0.9793	-1.249
吸附 MG	25	20.2	0.014	0.9091	3.63	0.0004	0.8965	23.43	140.88	0.9741	-95.963
	50	29.1	0.012	0.9427	2.98	0.0002	0.9288	27.39	218.80	0.9698	-71.774
天然沸石	5	3.5	0.011	0.7298	3.62	0.0014	0.8680	3.73	19.44	0.9831	-22.809
吸附 MG	25	13.5	0.007	0.9411	2.90	0.0003	0.8272	14.31	73.28	0.9852	-114.190
	50	20.3	0.008	0.8967	2.69	0.0002	0.7778	24.66	113.73	0.9739	-206.820
改性沸石	5	3.8	0.065	0.8684	5.67	0.0139	0.9444	4.08	29.85	0.9717	-7.049
吸附 LR	25	18.9	0.044	0.9114	4.26	0.0025	0.9568	19.12	185.38	0.9577	-19.333
	50	26.3	0.034	0.9710	2.89	0.0015	0.9743	29.26	265.59	0.9474	50.091
天然沸石	5	2.5	0.040	0.9626	2.97	0.0141	0.9353	2.71	28.76	0.9675	8.667
吸附 LR	25	10.8	0.029	0.9741	2.41	0.0020	0.9119	13.66	115.95	0.9735	-63.227
	50	19.8	0.017	0.9892	1.96	0.0010	0.9593	21.02	172.83	0.9842	-58.269

2.7 吸附等温方程拟合

吸附等温线是评价吸附剂的吸附能力重要指标, 常用的包括 Langmuir 方程和 Freundlich 方程. Langmuir 方程线性表达式为:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{K_L}{Q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (6)$$

式中 q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为平衡吸附量, C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为吸附平衡时溶液中吸附质的浓度, K_L ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为吸附结合能系数, Q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为饱和吸附量. Q_m 和 K_L 可通过 $1/q_e$ 和 $1/C_e$ 的拟合直线的截距、斜率确定.

Freundlich 方程线性表达式为:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

式中 K_F [$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$] 为容量因子, n 为位能不均匀因子或非线性因子, 表示偏离线性吸附的程度.

20 °C 条件下, 两种染料在沸石上吸附等温线拟合结果如图 6 所示. Langmuir 方程 ($R^2 = 0.9968$ — 0.9999), Freundlich 方程 ($R^2 = 0.9818$ — 0.9999) 均能较好地拟合实验数据, 拟合相关性良好. Langmuir 方程常用于描述单分子层吸附为主或稀溶液中的吸附类型^[26], 沸石和改性沸石表面存在多种吸附点位, 对应能量有所差别, 在低浓度时染料分子首先吸附在能量较高点位上, 以单分子层吸附为主; 浓度增大时沸石表面的高能吸附点位被占据, 吸附则开始发生在能量较低点位上, 或在高能点位形成多分子层吸附^[27], 高浓度下计算值小于实际吸附值. 同时可以看出改性后沸石的饱和吸附容量明显提高.

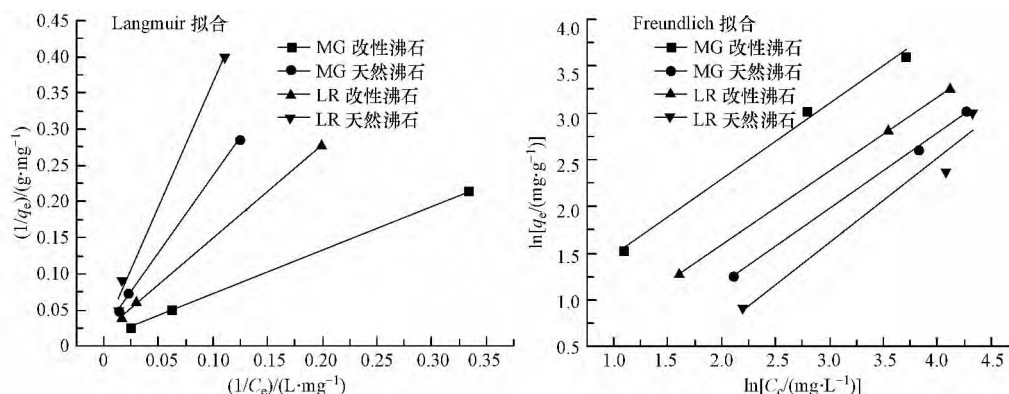


图 6 吸附等温线拟合结果

Fig. 6 Fitting linear regression line of adsorption isotherm

表 3 吸附等温常数拟合结果 ($T = 293 \text{ K}$)

Table 3 Fitted constants of adsorption isotherm ($T = 293 \text{ K}$)

吸附条件	Langmuir 吸附等温式			Freundlich 吸附等温式		
	Q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
MG-改性沸石	41.10	0.0241	0.9999	3.4096	0.5327	0.9998
MG-天然沸石	27.78	0.0567	0.9994	0.3607	0.7829	0.9994
LR-改性沸石	35.88	0.0270	0.9997	1.1246	0.7213	0.9999
LR-天然沸石	29.38	0.0972	0.9968	0.0937	0.8578	0.9818

Freundlich 方程常适用于描述中等浓度溶液的吸附反应. 一般认为 $1/n \leq 0.5$ 时属于容易吸附, 而 $1/n \geq 2$ 时属难吸附. 拟合结果表明, $1/n$ 大小在 0.5327—0.8578 之间, 属于较容易吸附类型. 沸石改性后, 对应 $1/n$ 值均明显降低, 说明两种沸石都易于与 MG、LR 发生吸附反应, 但改性沸石吸附能力明显优于天然沸石.

2.8 吸附热力学分析

根据热力学函数关系可知:

$$\Delta G = -RT \ln K_0 \quad (8)$$

式中, ΔG ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) 表示反应吉布斯自由能, 用于判断热力学反应方向性; R 为摩尔气体常数

($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); K_0 为分散系数 $K_0 = q_e/C_e$. 根据反应活化能定义,有:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

式中 ΔH ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) 为反应焓变; ΔS 为反应熵变. 由式(8)、(9)可得:

$$\ln K_0 = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

以 $\ln K_0$ 对 $1/T$ 作图可得直线方程,并由截距和斜率分别计算相应温度下对应热力学参数,结果见表4.

表4 吸附热力学参数拟合

Table 4 Fitted constants of adsorption thermodynamics

	R^2	$\Delta H/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$)	$\Delta G/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$				
				293 K	303 K	313 K	323 K	333 K
MG-改性沸石	0.9645	8.12	41.26	-3974	-4386	-4799	-5212	-5624
MG-天然沸石	0.9898	4.14	16.08	-575	-736	-897	-1057	-1218
LR-改性沸石	0.9812	6.86	28.09	-1370	-1651	-1932	-2213	-2494
LR-天然沸石	0.9285	5.82	20.51	-178	-383	-588	-793	-998

拟合结果表明 ΔH 均为正数,说明 MG、LR 在沸石和改性沸石上的吸附过程是吸热反应. ΔG 均为负值,随温度升高有减小趋势,表明吸附反应是自发的过程,并且 ΔG 越小其吸附反应的热力学驱动力也就越强,吸附容量也就越高. 吸附反应 ΔS 为正值,表明吸附过程中固液界面的自由能趋于降低. 一般认为 ΔH 在 $-40\sim-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内属于物理吸附为主,而 ΔG 在 $-20\sim 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内时也是物理吸附的重要特征之一^[28-29]. 根据计算结果,沸石和改性沸石对 MG、LR 的吸附以物理吸附为主.

3 结论

(1) 采用壳聚糖改性处理后的沸石表面形貌由鳞片状转为多孔状,改性沸石的表面附着壳聚糖并形成覆盖性多孔状结构. 改性前后 BET 比表面积变化不大,但总孔容积和平均孔径分别增大 1.62 倍和 1.71 倍.

(2) 相对而言,初始浓度变化对天然沸石去除率的影响较小,而改性沸石所受影响较大. 沸石对 MG 的吸附速率明显低于 LR,吸附容量明显大于后者,这可能是范德华力和静电斥力综合作用的结果.

(3) pH 值在 2.0—9.0 范围内天然沸石和改性沸石对 MG 的去除呈上升趋势, pH 值超过 9.0 后又略有下降. 天然沸石和改性沸石在 pH4—11 范围内对 LR 的吸附量呈下降趋势,而在 pH2.0—4.0 内略有增大.

(4) 反应温度从 20 °C 上升至 60 °C,天然沸石对 LR 和 MG 的吸附容量分别从 14.0、11.3 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增大到 15.3、13.1 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 改性沸石的吸附容量分别从 21.0、16.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 22.2、17.9 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

(5) 相对于准一级和准二级方程,孔内扩散方程可以更好地描述 MG、LR 在沸石和改性沸石上的吸附动力学,说明吸附反应主要发生在较大的微孔中,孔内扩散为影响吸附反应的主要因素.

(6) Langmuir 方程和 Freundlich 方程均能较好描述吸附等温过程,两种沸石都易于与染料发生吸附反应,但改性沸石吸附能力明显优于前者.

(7) 热力学分析表明, MG 和 LR 在沸石和改性沸石上的吸附过程是吸热反应,吸附反应是自发的过程,且属于物理吸附为主的反应类型.

参 考 文 献

- [1] José Blanco, Francesc Torrades, Moisés Morón, et al. Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 240: 469-475
- [2] Wu Huifang, Wang Shihe. Impacts of operating parameters on oxidation-reduction potential and pretreatment efficacy in the pretreatment of printing and dyeing wastewater by Fenton process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 243: 86-94
- [3] Yang Qingxiang, Wang Jia, Wang Hongtao, et al. Evolution of the microbial community in a full-scale printing and dyeing wastewater

- treatment system [J]. *Bioresource Technology* 2012 ,117: 155-163
- [4] You Shengjie , Tseng Dylhwa , Deng Junyu. Using combined membrane processes for textile dyeing wastewater reclamation [J]. *Desalination* ,2008 234(1/3) : 426-432
- [5] 刘永涛 艾晓辉 索纹纹 等. 浸泡条件下孔雀石绿及其代谢物隐色孔雀石绿在斑点叉尾组织中分布及消除规律研究[J]. *水生生物学报* 2013 37(2) : 269-280
- [6] 吴学立 吴永宁 赵云峰 等. 液相色谱-线性离子阱质谱法检测草鱼中孔雀石绿、结晶紫及其代谢产物[J]. *中国食品卫生杂志* , 2007 ,19(3) : 209-214
- [7] Zahn T , Braunbeck T. Cytotoxic effects of sublethal concentrations of malachite green in isolated hepatocytes from rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. *Toxicology in Vitro* ,1995 ,9(5) : 729-741
- [8] Schuetze Andrea , Heberer Thomas , Juergensen Susanne. Occurrence of residues of the veterinary drug malachite green in eels caught downstream from municipal sewage treatment plants [J]. *Chemosphere* ,2008 ,72(11) : 1664-1670
- [9] 朱丰华 任刚 李明玉. 改性沸石去除微污染水中氨氮的试验[J]. *暨南大学学报* 2010 31(3) : 286-289
- [10] 孙帅 李明玉 任刚 等. 改性沸石粉吸附去除微污染水中 Ni(II) 的试验研究[J]. *生态科学* 2013 32(3) : 351-354
- [11] Liu Shaogang , Ding Yuqiu , Li Pengfei , et al. Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N,N-dimethyl dehydroabietylamine oxide [J]. *Chemical Engineering Journal* ,2014 248(15) : 135-144
- [12] Cottet L , Almeida C A P , Naidek N , et al. Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media [J]. *Applied Clay Science* 2014 95: 25-31
- [13] Elabd A A , Zidan W I , Abo-Aly M M , et al. Uranyl ions adsorption by novel metal hydroxides loaded Amberlite IR120 [J]. *Journal of Environmental Radioactivity* ,2014 ,134: 99-108
- [14] Saikia Jiban , Das Gopal. Framboidal vaterite for selective adsorption of anionic dyes [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering* , 2014 ,2(2) : 1165-1173
- [15] 谭艳芝 王秀芳 钟国英. 新型竹活性炭对水体违禁药物孔雀石绿吸附性能的影响[J]. *中南大学学报* 2010 41(4) : 1287-1291
- [16] 张建 陈素红 张成禄 等. 水枝锦活性炭对孔雀石绿的吸附性能研究[J]. *环境污染与防治* 2009 31(3) : 1-6
- [17] 俞洁 郑继东 牛韩根. 聚(丙烯酸酰胺-co-丙烯酸) 水凝胶对孔雀石绿的吸附研究[J]. *水处理技术* 2011 38(11) : 59-64
- [18] 高如琴 郑水林 刘月 等. 硅藻土基多孔陶瓷的制备及其对孔雀石绿的吸附和降解[J]. *硅酸盐学报* 2008 36(1) : 21-29
- [19] 王艳 苏雅娟 李平. 绿茶微粉对染料亚甲基蓝和孔雀石绿的吸附研究[J]. *中国食品学报* 2011 ,11(4) : 83-89
- [20] 司春英 高景峰 张志红. 改性黄豆粕对废水中 Cu^{2+} 的生物吸附特性[J]. *安全与环境学报* 2013 13(5) : 44-51
- [21] McMurry John. *Fundamentals of organic chemistry* [M]. American: Brooks/Cole 7 International ed. 2010: 336-351
- [22] Kadirvelu K , Palanival M , Kalpana R. Activated carbon from an agricultural by-product , for the treatment of dyeing industry wastewater [J]. *Bioresource Technology* ,2000 ,74(3) : 263-265
- [23] Kyzas G Z , Kostoglou M , Vassiliou A A , et al. Treatment of real effluents from dyeing reactor: Experimental and modeling approach by adsorption onto chitosan [J]. *Chemical Engineering Journal* ,2011 ,168(2) : 577-585
- [24] 王宁 侯艳伟 彭静静 等. 生物炭吸附有机污染物的研究进展[J]. *环境化学* 2012 31(3) : 287-295
- [25] Guo Jianzhong , Chen Shunwei , Liu Li , et al. Adsorption of dye from wastewater using chitosan-CTAB modified bentonites [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* ,2012 ,382(1) : 61-66
- [26] Yang Qin , Zhang H J. Discussion on the gaseous slip model based on Langmuir adsorption isotherm [J]. *Physics Procedia* ,2012 ,32: 179-183
- [27] Song Xiaolan , Zhang Ying , Yan Chengyin. The Langmuir monolayer adsorption model of organic matter into effective pores in activated carbon [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 2013 ,389(1) : 213-219
- [28] Ali Fakhri , Saeideh Adami. Adsorption and thermodynamic study of Cephalosporins antibiotics from aqueous solution onto MgO nanoparticles [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* ,2014 ,45(3) : 1001-1006
- [29] Manasi , Vidya Rajesh , Rajesh N. Adsorption isotherms , kinetics and thermodynamic studies towards understanding the interaction between a microbe immobilized polysaccharide matrix and lead [J]. *Chemical Engineering Journal* ,2014 248: 342-351