

AB24 在 MgAl-LDO 上的吸附性能及机理研究

薛继龙¹ 曹根庭² 倪哲明^{*,1}

(¹ 浙江工业大学化学工程与材料科学学院, 杭州 310014)

(² 浙江海洋学院海洋科学与技术学院, 舟山 316004)

摘要: 本文探讨了 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=3$ 的水滑石焙烧产物(MgAl-LDO)对染料酸性黑 24(AB24)的吸附性能及其机理。考察了不同因素对 MgAl-LDO 吸附 AB24 性能的影响,并研究了吸附过程的热力学和动力学机理。实验结果表明:MgAl-LDO 对 AB24 具有优异的吸附性能,在 298 K, pH=10 条件下, $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ MgAl-LDO 对 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ AB24 溶液的吸附容量和去除率分别达到 $998.31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 99.83%。动力学和热力学研究表明:MgAl-LDO 对 AB24 的吸附过程同时符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程,并且是个放热、自发的过程。计算所得的吉布斯自由能绝对值在 $10 \sim 15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,这主要是由染料分子与水滑石层板的氢键作用产生,结合 Materials Studio 5.5 软件模拟 AB24 染料分子在 MgAl-LDHs 上的排列分布,推测 MgAl-LDO 对 AB24 的吸附机理是表面吸附(占优势)与层间插层的协同作用。同时,该吸附过程符合准二级反应动力学模型。

关键词: 镁铝二元水滑石焙烧产物; 吸附; 机理; 酸性黑 24

中图分类号: O614.22; O614.3+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)06-1117-08

Adsorption Applications of Acid Black24 on Mg/Al Layered Double Oxides and Mechanism Study

XUE Ji-Long¹ CAO Gen-Ting² NI Zhe-Ming^{*,1}

(¹College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

(²Marine Science and Technology College, Zhejiang Ocean University, Zhoushan, Zhejiang 316004, China)

Abstract: The adsorption property and mechanism of Acid Black 24 (AB24) on MgAl Layered double hydroxides with Mg/Al molar ratio of 3 were investigated. The results of adsorption experiments indicated that the maximum capacity of AB24 at equilibrium (Q_e) and percentage of adsorption (η) with a fixed adsorbent dose of $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ were $998.31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and 99.83%, when concentration of AB24, temperature, and pH were $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 298 K and 10, respectively. Adsorption isotherms and Kinetics showed that the adsorption process was consistent with both Langmuir and Freundlich equations, it was also spontaneous and exothermic. The Gibbs free energy was calculated to be 10 to 15 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ because of the Hydrogen bonds between the layer and dye molecular. According to the calculation of Materials Studio5.5, the mechanism of adsorption process was that most AB24 were adsorbed on the surface of MgAl-LDO with part of AB24 intercalated into the layer. The kinetics model has been evaluated to fit the experimental data and it was found that the pseudo-second-order best described the adsorption kinetics of MgAl-LDO to AB24.

Key words: calcined Mg/Al layered double hydroxides (MgAl-LDO); adsorption; mechanism; Acid Black 24

收稿日期: 2011-12-15。收修改稿日期: 2012-02-17。

浙江省自然科学基金(No.Y406069)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jchx@zjut.edu.cn, Tel: +86571-88320373

酸性黑含有偶氮键和复杂的芳香环结构,溶解于水中易电离生成稳定的有机阴离子,隶属于偶氮阴离子染料。该类染料在生产过程中排放的废水色度高、化学成分复杂、生化性差,且大多具有生物毒性或“三致”性能^[1],若不通过有效处理而直接排放,会给人类健康和生态环境造成巨大的危害。现有的常规处理方法如沉淀法、生物降解法等^[2-3]在对偶氮阴离子染料处理中难以达到经济效益和处理性能兼顾的要求,而吸附法^[4-6]目前仍是去除有色有机物的有效方法之一,因此,选取一种合适的高效、经济型的吸附剂成为染料废水治理中的研究重点。

水滑石(Layered Double Hydroxides,简称 LDHs)是一类具有特殊层状构型的功能材料。其通式为: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{xm} \cdot mH_2O$ ^[7],结构非常类似于水镁石 $Mg(OH)_2$,由带正电的阳离子层板和层间阴离子构成。由于其具有高阴离子吸附性能、较大比表面积和可回收利用等优点,被广泛应用于阴离子污染物的处理之中。研究发现,水滑石在一定温度下焙烧,可以生成具有高比表面积以及“结构记忆效应”^[8]的双金属复合氧化物(LDO),LDO 在一定的湿度(或水)和 CO_2 (或碳酸盐)条件下,可以吸收溶液中的阴离子恢复层板结构,从而形成 LDHs。利用这一性质,水滑石焙烧产物(LDO)可以作为高效的阴离子吸收剂应用到离子交换^[9-13]、吸附等领域^[14-16]。目前,在研究 LDO 吸附复杂阴离子还原成 LDHs 体系时,其层间阴离子排布、水分子结构等信息难以用实验表征方法得到。大多数学者^[17-20]利用计算机模拟得到层间阴离子的尺寸大小,并结合实验数据可以推测出染料阴离子在 LDHs 中的排布方式,进而得出 LDO 对阴离子染料的去除机理。

本课题组曾研究过 $MgAl$ -LDO 对 AR88、AY49 等偶氮阴离子染料^[21-22]的吸附性能,并取得了一些成果。AB24 分子式量大,具有两个偶氮键和更复杂的有机结构。本文在此基础上,通过用 AB24 模拟染料废水,着重研究其在 $MgAl$ -LDO 上的吸附反应动力学和热力学,并利用 Materials Studio 5.5 计算软件优化染料分子尺寸大小,进一步模拟 AB24 吸附在 $MgAl$ -LDHs 体系中的周期性模型,并讨论吸附机理。

1 实验部分

1.1 实验药品

六水合硝酸镁 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、九水合硝酸铝 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、氢氧化钠 $NaOH$ 、碳酸钠 Na_2CO_3 、盐

酸 HCl ,以上药品均为分析纯。

酸性黑 24(Acid black 24) $C_{36}H_{25}N_5O_6S_2$, 分子量为 687,化学结构式如图 1 所示:

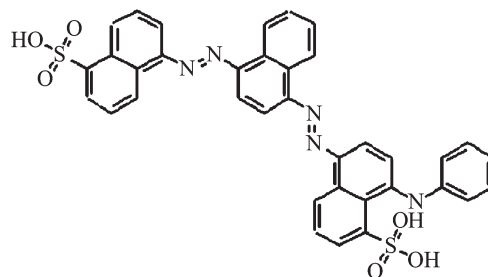


图 1 AB24 化学结构式

Fig.1 Chemical structure of AB24

1.2 $MgAl$ -LDO 样品的制备

采用双滴共沉淀法^[23],制备 $n_{Mg}:n_{Al}=3:1$ 的碳酸根水滑石($MgAl$ -LDHs)。取 15.36 g(0.06 mol) $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 7.42 g(0.02 mol) $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于 100 mL 去离子水制成溶液 A,再将 6.0 g (0.15 mol) $NaOH$ 和 2.65 g (0.025 mol) Na_2CO_3 溶于 100 mL 去离子水制成溶液 B,分别滴加到 100 mL 的去离子水中,保持 1 drop $\cdot$ s⁻¹ 的滴加速度,恒温 40 $^{\circ}C$,强烈搅拌,保持 pH 值在 9~10 之间,滴加完毕后继续搅拌 60 min,于 65 $^{\circ}C$ 晶化 18 h,离心,洗涤至中性,抽滤,70 $^{\circ}C$ 烘干,研磨制得 $MgAl$ -LDHs。

取上述样品在 450~650 $^{\circ}C$ 马弗炉中焙烧 6 h,冷却,破碎,过 60~80 目筛(177~250 μm),得到镁铝水滑石焙烧产物 $MgAl$ -LDO。保持干燥,备用。

1.3 吸附实验

在一组 250 mL 的三口烧瓶中加入一定量的吸附剂 $MgAl$ -LDO,各放入 50 mL 1 000 $mg \cdot L^{-1}$ 的 AB24 溶液,置于恒温水浴槽中,在不同的温度和 pH 匀速搅拌一定时间,在 3000 $r \cdot min^{-1}$ 条件下离心 10 min,取上层清液用岛津 2550 紫外可见分光光度计在波长 620 nm 处测定,分别根据式(1)和式(2)计算吸附剂对溶液中 AB24 的吸附容量 Q_e ($mg \cdot g^{-1}$)和去除率 η 。

$$Q_e = (C_i - C_e)V/m \quad (1)$$

$$\eta = (C_i - C_e)/C_i \times 100\% \quad (2)$$

其中, C_i ($mg \cdot L^{-1}$) 和 C_e ($mg \cdot L^{-1}$) 分别为初始和平衡时溶液 AB24 的浓度, V (L) 为溶液的体积, m (g) 为吸附剂的投加量。

1.4 动力学研究

在 pH=10 条件下,改变温度 T 为 25、35、45 $^{\circ}C$,分别测定不同温度下 1.0 $g \cdot L^{-1}$ $MgAl$ -LDO 对 1 000

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ AB24 溶液在 t 时刻的吸附容量 Q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 并根据准二级动力学方程, 用 $1/Q_t$ 对 $1/t$ 作图并进行线性拟合, 所得拟合直线便为 T 温度下, 该吸附过程满足的动力学线性关系, 同时根据拟合直线的斜率和截距求得相关参数。

1.5 样品表征

MgAl-LDHs、MgAl-LDO 以及达到吸附平衡的 MgAl-LDO(AB24-LDO) 经过干燥处理后用于如下的表征:

用 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪 (Cu 靶, $K\alpha$ 射线, 40 kV, 30 mA, $\lambda=0.1542 \text{ nm}$, 角度范围 $5^\circ \sim 80^\circ$) 测定样品的晶体结构。

采用 Bruker Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪分析样品的结构 (样品与 KBr 的质量比为 1:100)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 2 是对 MgAl-LDHs、MgAl-LDO 和 AB24-LDO 的 XRD 表征。从图 2c MgAl-LDHs 的 XRD 表征中可以看出, 水滑石所特有的 (003)、(006)、(009) 晶面的特征峰很明显, 通过 (003) 晶面所对应的 2θ 角计算可得 MgAl-LDHs 的层间距为 0.730 nm , 说明镁铝二元水滑石合成是成功的。图 2a 为 MgAl-LDO 的 XRD 表征图, 我们发现, 水滑石所特有的 (003)、(006)、(009) 晶面的特征峰已经消失, 说明在焙烧后水滑石的层板已经塌陷, 同时, 图 2a 中只有 MgO 所对应的特征峰, 并没有发现 Al_2O_3 所对应的特征峰, 这是由于 XRD 扫描范围的限制, 符合文献^[24]的报

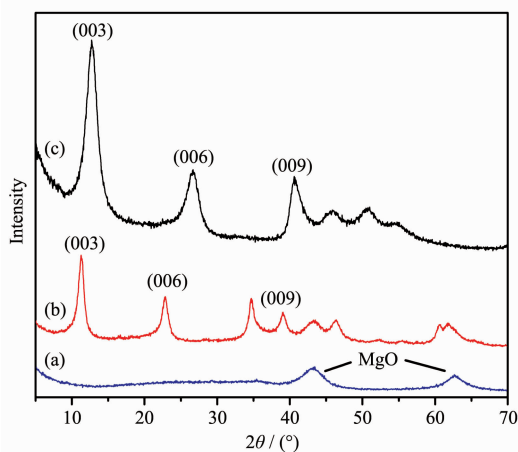


图 2 (a) MgAl-LDO, (b) AB24-LDO, (c) MgAl-LDHs 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of (a) MgAl-LDO (b) AB24-LDO, (c) MgAl-LDHs

道。图 2b 是吸附平衡后的 AB24-LDO 的 XRD 表征图, 通过观察, 水滑石所特有的 (003)、(006)、(009) 晶面的特征峰已经恢复, 与图 2c 相比, 特征峰有所加宽, 但是峰的衍射强度相对减弱, 这表明由于水滑石的“结构记忆效应”, 水滑石焙烧产物吸附 AB24 后又恢复了原来的层状结构, 但是经过焙烧再复原后的水滑石晶型结构的规整性有所下降。同时, 通过计算, 得到图 2b 中复原后水滑石的层间距为 0.796 nm , 与图 2c 相比有所改变, 表明可能有少量的 AB24 插层到了水滑石当中。

2.2 FTIR 表征

图 3 是对 AB24、AB24-LDO、MgAl-LDHs 和 MgAl-LDO 的 FTIR 表征。如图 3c 所示, MgAl-LDHs 的红外吸收谱图在 3449 cm^{-1} 处存在着较明显的吸收, 这是由 2 个或 3 个羟基伸缩振动和层间水分子伸缩振动重叠而成的; 在 1635 cm^{-1} 处出现结晶水中 -OH 的弯曲振动峰; 在 1384 cm^{-1} 处出现 CO_3^{2-} 的振动峰^[25]。在焙烧过程中, MgAl-LDHs 逐渐脱去结晶水、层间水分子和层间阴离子 CO_3^{2-} , 其水滑石层板结构被破坏, 在 1384 cm^{-1} 和 1635 cm^{-1} 处的特征峰逐渐消失, 这与图 3d 中的表征结果一致。低波数区 $500 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰归属于 M-O (M 为 Mg、Al) 的晶格振动, 以及 M-O-M 和 O-M-O 的弯曲振动。图 3b 为 AB24-LDO 的红外吸收谱图, 与 MgAl-LDHs 相比较, 在 3449 cm^{-1} 处出现层中 -OH 的氢氧键伸缩振动峰; 在 1637 cm^{-1} 出现 CO_3^{2-} 的振动峰, 说明 LDO 在吸附 AB24 过程中复原成仍具有水滑石层板结构的 AB24-LDO。与图 3c 相比, 水滑石所对应的特征峰 ($3449, 1637, 1370 \text{ cm}^{-1}$) 吸收强度都有明显增强,

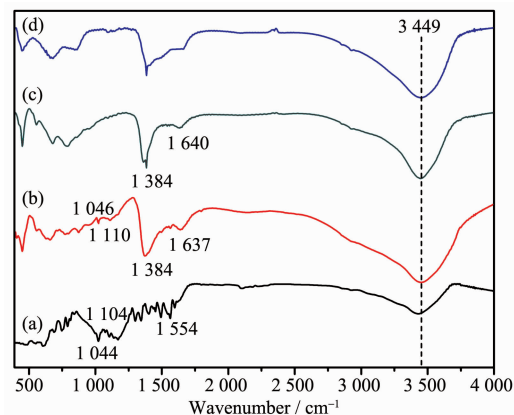


图 3 (a) AB24, (b) AB24-LDO, (c) LDHs, (d) LDO 的红外图谱

Fig.3 IR spectra of (a) AB24, (b) AB24-LDO, (c) LDHs, (d) LDO

这说明水滑石的层状结构更加稳定。同时,从图 3b 中可以看出,在 1557 cm^{-1} 处有杂环分子中 -N=N- 的伸缩振动峰,在 1046 、 1110 cm^{-1} 处存在 SO_2 的弯曲振动和伸缩振动峰,因此,从红外分析结果中,也可以证明有少量的 AB24 插层到了水滑石中。

2.3 吸附等温模型及热力学参数

在吸附过程中,温度是一个非常重要的参数,它影响着吸附效率和吸附效果。图 4 是不同温度 ($25\sim 65\text{ }^\circ\text{C}$) 下, MgAl-LDO 对 AB24 的去除率的变化曲线图。从图 4 中可以发现,随着温度的升高,去除率呈直线型趋势不断下降,在 $35\sim 55\text{ }^\circ\text{C}$ 这一阶段,去除率下降幅度最大,当处于低温和 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 时,下降幅度比较低,从结果中我们可以看出, MgAl-LDO 对 AB24 的吸附是一个放热反应,随着温度上升,吸附效果降低,但是依然保持在 90% 以上。因此, MgAl-LDO 吸附 AB24 不需要苛刻的温度条件,在常温下吸附效果良好。

为了验证这个结果,采用两个常用的吸附模型 Langmuir(方程 3)和 Freundlich(方程 4)对 LDO 吸附 AB24 的数据进行拟合。

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (3)$$

$$Q_e = K_F C_e^n \text{ 或 } \lg Q_e = \lg K_F + n \lg C_e \quad (4)$$

表 1 LDO 吸附 AB24 的 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合参数

Table 1 Langmuir and Freundlich isotherm constants for adsorption of AB24 by LDO

T / K	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	n	$K_F / (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
298	1 500	0.195	0.994 2	0.527 3	398.237	0.984 1
308	1 500	0.123	0.993 8	0.453 4	297.623	0.982 5
318	1 500	0.075	0.997 2	0.479 8	232.535	0.981 7
328	1 500	0.033	0.996 0	0.536 7	133.691	0.983 0

温度对于吸附过程的影响可以从吸附过程的热力学参数比如标准自由能($\Delta G^\ominus$),吸附焓($\Delta H^\ominus$)及吸附熵($\Delta S^\ominus$)反应出来。可以用下述的方程(方程 5)来计算上述数值:

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

R 表示标准摩尔气体常数, T 表示温度 (K), b 为 Langmuir 常数, $b = K_L Q_m$ 。

根据范特霍夫方程 (Van't Hoff equation)

$$\ln b = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{RT} \quad (6)$$

采用线性回归的方法,用 $\ln b$ 对 $1/T$ 作图,得到一条线性相关系数良好的直线($R^2=0.995\ 1$),由斜率

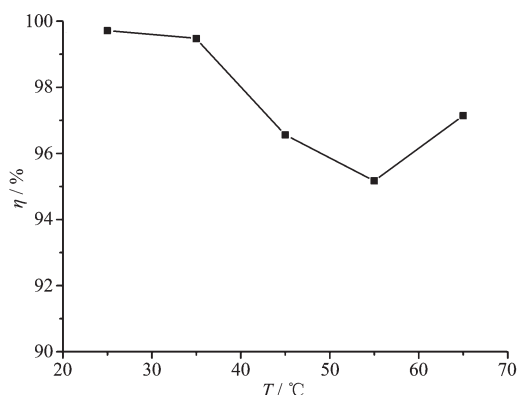


图 4 温度对 AB24 去除率的影响

Fig.4 Effect of temperature on AB24 adsorption

$Q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 表示 AB24 的平衡吸附量, $Q_m (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 表示单层理论最大吸附量, $C_e (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 溶液中 AB24 的平衡浓度, K_F , n 和 K_L 为经验常数。

表 1 是计算所得的 Langmuir 和 Freundlich 等温方程的相关参数,从相关系数 R^2 可知,Langmuir 等温模型拟合的效果略优于 Freundlich。在热力学讨论过程中,Langmuir 方程中参数 K_L 值随着温度的升高而降低,表明了随着温度升高,吸附过程所需要的能量降低;同时, Freundlich 方程参数 n 值介于 $0\sim 1$ 之间,表明理论上 LDO 对于 AB24 的吸附效果非常好,这与实验结果测得的大吸附容量相符。

及截距可以求得 $\Delta H^\ominus$ 及 $\Delta S^\ominus$, 相关的一些参数列于表 2。 $\Delta H^\ominus$, $\Delta G^\ominus$ 为负值说明 LDO 吸附 AB24 过程为自发、放热过程。表 3 为不同力作用下的吸附热数

表 2 LDO 吸附 AB24 的热力学参数

Table 2 Values of thermodynamic parameters for AB24 removal with MgAl-LDO

$T / \text{ }^\circ\text{C}$	$\ln b$	$\Delta G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
25	5.68	-14.07		
35	5.22	-13.36		
45	4.72	-12.49	-47.12	-110.15
55	3.90	-10.64		

表3 不同力作用引起的吸附热数值

Table 3 Sorption heat caused by different forces

(kJ·mol ⁻¹)						
Van der Waals interaction	Hydrophobic bonding	Hydrogen bonding	Charge transfer	Ion bonding and ligand exchange	Dipole interaction	Chemisorption
4.2~8.4	≈5	2~40	Not available	≈40	2~29	63~84

值,LDO 吸附处理 AB24 的 $\Delta G^\ominus$ 数值绝对值在 10~15 kJ·mol⁻¹ 之间,说明吸附过程主要产生的吸附热是由氢键引起。考察染料分子的结构发现 AB24 中的 O、N 被吸附于水滑石表面时,可以与水滑石的阳离子层板羟基生成氢键,产生由氢键作用引起的吸附热。

2.4 吸附时间及动力学模型

对吸附过程的动力学研究主要采用 3 个动力学模型方程,包括一级动力学模型(方程 7),准二级动力学模型(方程 8)及 Elovich 方程(方程 9):

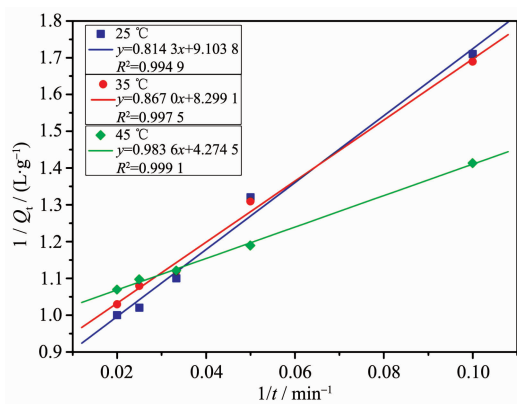
$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (7)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (8)$$

$$Q_t = \beta \ln(\alpha \beta) + \beta \ln t \quad (9)$$

Q_e (mg·g⁻¹) 的表示 LDO 对 AB24 的平衡吸附量, Q_t (mg·g⁻¹) 表示 t 时刻的吸附量, k_1 (min⁻¹) 和 k_2 (mg·g⁻¹·min⁻¹) 分别为一级和准二级动力学方程的速率常数, α (mg·g⁻¹·min⁻¹) 和 β (g·mg⁻¹) 为 Elovich 方程的起始吸附与解吸速率常数。

图 5 给出了经准二级动力学方程线性拟合的相关系数(R^2)及动力学方程式,相关系数 R^2 (0.994 9, 0.997 5, 0.999 1) 表明准二级动力学方程适合于描述 LDO 对 AB24 的吸附机理。不同吸附温度下的理论吸附容量 (1 228.05 mg·g⁻¹, 1 153.40 mg·g⁻¹, 1 016.67 mg·g⁻¹) 与实验吸附容量 998.31 mg·g⁻¹ 相近, 说明

图5 准二级动力学拟合及相关系数(R^2)Fig.5 Kinetic parameters and correction coefficient (R^2)

LDO 对 AB24 的吸附过程速率并不由两相间的扩散作用所控制。同时,根据 Arrhenius 方程(方程 10)的积分形式(方程 11),选取准二级动力学方程的速率常数 k_2 ,以 $\ln k_2$ vs $1/T$ 作图,得到一条线性相关系数较好的直线,由斜率计算吸附过程的活化能 E_a 。

$$k_2 = A e^{-E_a/(RT)} \quad (10)$$

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (11)$$

计算所得,LDO 吸附 AB24 过程的活化能为 44.35 kJ·mol⁻¹ (大于 20 kJ·mol⁻¹),表明 LDO 对 AB24 的吸附是由 AB24 与 LDO 之间的化学反应速率控制而不是两者之间的扩散作用。

2.5 吸附机理的探讨

首先,LDHs 和 LDO 具有优异的表面物理性质,两者比表面积较大。未经焙烧过的 LDHs 比表面积可达到 40~120 m²·g⁻¹ [26],经过高温焙烧后,LDHs 形成金属组分分散均匀的金属复合氧化物,在焙烧过程中,层间阴离子和 H₂O 转化成气态经由阳离子层板形成的大量微孔及大孔逸出,这使得 LDO 比表面积比 LDHs 更大,约为 223.3 m²·g⁻¹ [27]。这为染料 AB24 在水滑石表面的吸附提供了有利条件。其次,染料在溶液中易脱去 H⁺,呈阴离子态,与水滑石层板(整体带正电荷)存在静电作用,并且 AB24 中的 O、N 易与水滑石层板的羟基构成多重氢键,形成复杂的氢键网络。染料、水滑石之间形成的复杂氢键网络和静电作用与水滑石较大的比表面积协同作用,使得染料在水滑石表面吸附占有主要优势,这也是水滑石对染料处理性能优异的主要原因之一。

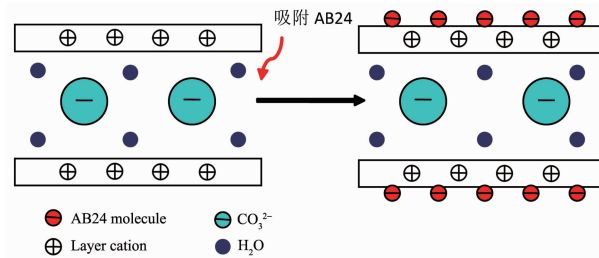


图6 AB24 表面吸附 LDHs 的理想结构模型

Fig.6 Ideal structure model of AB24 adsorption on LDHs surface

具体吸附模型图如图 6 所示,带负电的染料吸附在带正电的 LDHs 阳离子层板间隙上,由于 LDHs 本身呈碱性,染料主要解离出酸性阴离子,使得这种表面吸附大大增强。

除了表面吸附外,水滑石由于自身结构的特殊性,焙烧后的水滑石 LDO 在一定条件下,可以引入层间阴离子和水复原成原来的层板结构,这被称为水滑石的“结构记忆效应”。通过对 LDO 吸附染料复原后的结构进行 XRD 表征发现,水滑石层间距由于某种原因增大了将近 0.6 nm,并且通过红外光谱表征证实,AB24-LDO 中含有 S-O 基和 N=N 基的特征振动,因此我们推测,有部分 AB24 经由离子交换进入了水滑石层间,替代了水滑石原有的层间阴离子。为了验证这个推测,我们运用 Materials Studio 5.5 软件,基于量子力学方法,对 AB24 分子

尺寸大小进行了精确计算。具体计算细节如下:选用 Castep 程序模块,在 GGA-PW91 基组水平对模型进行几何全优化,原子电子采用超软赝势进行计算,计算精度为 medium (能量收敛到 $2.0 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$,每个原子上的力低于 $0.5 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$,公差偏移小于 0.02 nm),自洽场计算的误差为 $2.0 \times 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$,能带结构在布里渊区 k 矢量选取 $7 \times 2 \times 2$,基态能量选用 Pulay 密度混合算法,电子自旋极化设置为 0,整体电荷数为 -2,其它参数设置为程序的默认值。对 AB24 分子模型进行结合优化后,得到的长轴、短轴以及分子的厚度数据分别为 3.215, 1.240, 0.323 nm,而通道高度为 0.365 nm。因此可以发现 AB24 分子的厚度与水滑石层间空间通道相近,故推测出 AB24 分子是以单分子层平行进入水滑石层间的,具体吸附模型如图 7 所示。

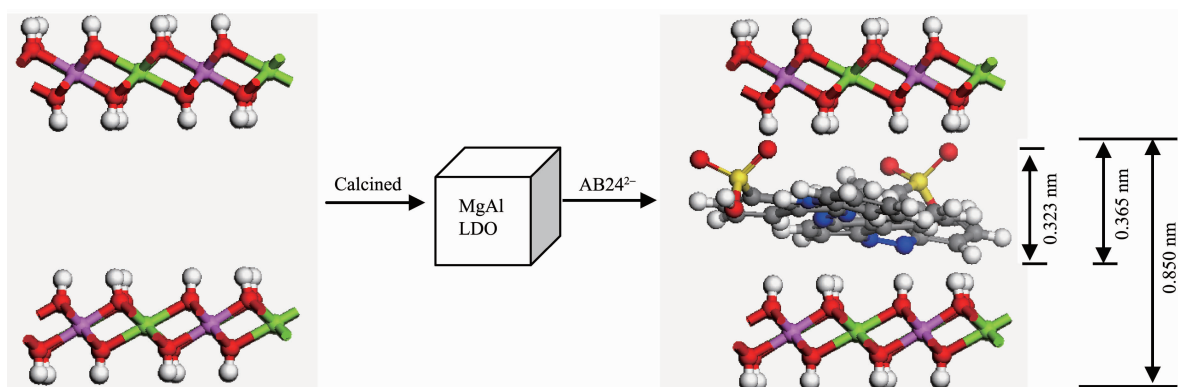


图 7 AB24 插层 LDHs 的理想结构模型

Fig.7 Ideal structure model of AB24 adsorption on LDHs

2.6 吸附剂投加量的影响

图 8 是不同投加量的 MgAl-LDO 对 50 mL $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ AB24 溶液的吸附容量和去除率。从图 8 可以发现,随着吸附剂投加量的增加,吸附容量逐渐减小,在投加量为 50 mg 时,吸附速度最快,在 50

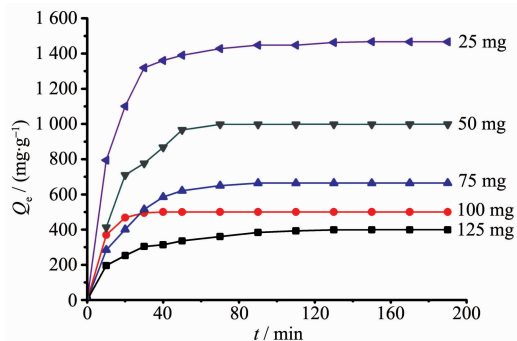


图 8 吸附剂投加量对吸附容量的影响

Fig.8 Effect of adsorbent dosage on the maximum capacity of AB24 at equilibrium

min 时接近饱和;并且继续增加用量,但去除率变化不明显,在 125 mg 时,去除率达到 99.97%。在相近去除率条件下,比较两者的吸附容量,投加量为 50 mg 时其吸附容量($998.31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)明显优于 125 mg ($398.55 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),吸附剂的利用率前者占优。综合以上两个结果,选取 MgAl-LDO 的投加量为 50 mg。

2.7 pH 值的影响

通常情况下,体系的 pH 值对于水滑石吸附污染物有很大的影响。50 mL $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ AB24 溶液初始 pH 值为 10.5。从图 9 中可以看到,在不调整 pH 的情况下,MgAl-LDO 对 AB24 的吸附效果良好。随着 pH 不同的改变,MgAl-LDO 对 AB24 的去除率在 $\text{pH}=4 \sim 10$ 之间并未发生较大的波动,均稳定在 99.8% 左右。在去除率 η -pH 曲线中,随着 pH 的改变,曲线的斜率随时间变化不同,在 $\text{pH}=10$ 的时候,去除率达到最大值,说明此时 MgAl-LDO 对 AB24

的吸附速率最慢。这可能是由于在调节溶液 pH 值时向溶液加入的 OH⁻对 AB24 阴离子的被吸附形成一定的竞争作用,OH⁻的浓度越高这种竞争作用就越明显,所以 pH>10 的时候,吸附速率有了很大的降低。因此,实验过程中控制的 pH 值约为 10.5。

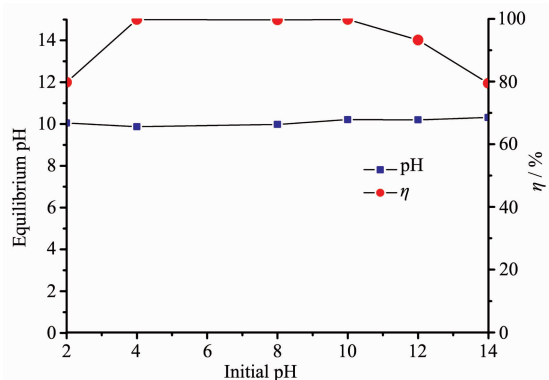


图9 初始 pH 对 AB24 去除率和平衡 pH 的影响

Fig.9 Effect of initial pH on AB24 adsorption and Equilibrium

2.8 竞争离子的影响

染料具有色谱齐全、色泽鲜艳的特点,主要用于羊毛、真丝等蛋白质纤维和聚酰胺纤维的染色和印花,也可用于皮革、纸张、化妆品和墨水的着色,因此在使用的过程中会引入其他的杂质离子,特定条件下这些阴离子的存在会严重影响 MgAl-LDO 对染料废水的处理效果。本文研究了 Cl⁻、NO₃⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻等无机阴离子的存在对染料 AB24 处理的影响。表 4 为各种竞争离子的存在对 MgAl-LDO 吸附 AB24 效果的影响。从表 4 中可以看出,影响顺序为:PO₄³⁻>SO₄²⁻>CO₃²⁻>NO₃⁻>Cl⁻。-1 价和-2 价离子对去除率以及吸附容量影响很小。与一价和-2 价离子相比,-3 价 PO₄³⁻的存在较大地影响吸附效果,使去除率下降了 27.87%。因为 MgAl-LDO 对 AB24 吸附容量很大,电荷低、离子体积小、浓度低的无机阴离子的存在并不能明显降低 MgAl-LDO

表 4 竞争离子对 AB24 吸附的影响

Table 4 Effects of competitive anions on the adsorption of AB24

Anion added	η / %
None	99.79
Cl ⁻	98.23
NO ₃ ⁻	98.53
CO ₃ ²⁻	91.24
SO ₄ ²⁻	89.55
PO ₄ ³⁻	81.92

对 AB24 的吸附能力,但是 MgAl-LDO 对 PO₄³⁻这类电荷密度较大、电负性高的基团有较强的相互作用力,因此,高价态的阴离子对吸附效果有着更大的影响作用。

3 结论

(1) MgAl-LDO 吸附 1 000 mg·L⁻¹ 的 AB24 溶液的最佳条件为:298 K,pH=10,投加量为 1 g·L⁻¹ 的 LDO。此时平衡吸附量和最大去除率分别为 998.31 mg·L⁻¹ 及 99.83%,吸附量大,去除率高。

(2) 杂质阴离子的存在会使 LDO 对 AB24 的吸附能力降低,影响的顺序为:PO₄³⁻>CO₃²⁻>SO₄²⁻>NO₃⁻>Cl⁻。

(3) 吸附热力学研究表明,ΔG[⊖]为负值表明 AB24 在 LDO 上的吸附过程是一个自发的物理吸附过程,ΔH[⊖]=-35.57 kJ·mol⁻¹ 说明吸附过程为放热,吸附自由能的变小为在 LDO 上吸附的推动力。

(4) 吸附动力学研究表明,LDO 对 AB24 的吸附符合准二级动力学模型,反应活化能为 44.35 kJ·mol⁻¹,表明 LDO 对 AB24 的吸附是由 AB24 与 LDO 之间的化学反应速率控制而不是两者之间的扩散作用。

(5) 经实验和理论计算相结合,证明 LDO 对 AB24 的吸附是表面吸附与层间插层协同作用的结果,同时这与热力学和动力学计算所得的结果相符合。

参考文献:

- [1] Bouraada M, Belhafaoui F, Ouali M S, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,**163**(1):463-467
- [2] CHENG Shu-Yan(程淑艳), XIE Xian-Mei(谢鲜梅), LIAO Jia-You(廖家友), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(12):2220-2224
- [3] Goh K H, Lim T T, Dong Z. *Water Res.*, **2008**,**42**(6/7):1343-1368
- [4] Yuan X, Zhuo S P, Xing W, et al. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2007**,**310**(1):83-89
- [5] YANG Hao(杨皓), GONG Mao-Chu(龚茂初), CHEN Yao-Qiang(陈耀强). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(6):1053-1058
- [6] Yuan X, Xing W, Zhuo S P, et al. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2008**,**322**(2):558-565
- [7] LI Dan(李丹), NI Zhe-Ming(倪哲明), WANG Li-Geng(王力耕). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,

- 22:1573-1578
- [8] Xu Z P, Zhang J, Zhang H, et al. *Appl. Clay. Sci.*, **2011**,**53**: 139-150
- [9] WANG Qiao-Qiao(王巧巧), NI Zhe-Ming(倪哲明), ZHANG Feng(张峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(12):2156-2162
- [10] Morimoto K, Tamura K, Tyi N, et al. *J. Phys. Chem. Solids.*, **2011**.
- [11] Marangoni R, Bouhent M, Taviot G C, et al. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2009**,**333**:120-127
- [12] Wu X M, Wang Y L, Xu L L, et al. *Desalination*, **2010**,**256**: 136-140
- [13] Parrinello M, Rahman A. *Desalination*, **2010**,**264**:78-83
- [14] Dvininov E, Ignat M, Barvinschi P, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2010**,**177**:150-158
- [15] WANG Hu(王虎), XIE Juan(谢娟), DUAN Ming(段明). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(2): 321-326
- [16] Ni Z M, Xia S J, Wang L G, et al. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2007**,**316**:284-291
- [17] Nawal D S, Noureddine J, Zoubir D. *J. Phys. Chem. Solids.*, **2010**,**71**:556-559
- [18] Baccar R, Blanquez P, Bouzid J, et al. *Chem. Eng. J.*, **2010**, **165**:457-464
- [19] Yuan S J, Li Y G, Zhang Q H, et al. *Colloid. Surface. A*, **2009**,**348**:76-81
- [20] HE Shu-Heng(何书珩), PU Min(蒲敏), LI Jun-Nan(李军男), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(1):259-264
- [21] XUE Ji-Long(薛继龙), NI Zhe-Ming(倪哲明), ZHENG Li(郑立), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2011**, **39**(2):371-376
- [22] NI Zhe-Ming(倪哲明), WANG Qiao-Qiao(王巧巧), YAO Ping(姚萍), et al. *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2011**,**69**(5):529-535
- [23] NI Zhe-Ming(倪哲明), YU Wei-Hua(俞卫华), WANG Li-Geng(王力耕), et al. *J. Chem. Eng. Chin. Univ. (Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao)*, **2005**,**19**:223-227
- [24] SU Ji-Xin(苏继新), WANG Xiao-Peng(王晓鹏), PAN Qi(潘齐), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(6):1015-1020
- [25] WANG Li-Jing(王丽静), David G E, LI Dian-Qing(李殿卿), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(6):970-976
- [26] DUAN Xue(段雪), ZHANG Fa-Zhi(张法智). *Poor Layer Assembly and Functional Materials*(插层组装与功能材料). Beijing: Chemical Industry Press, **2007**.
- [27] Cosimo Di J I, Diez V K, Xu M, et al. *J. Catal.*, **1998**,**178**: 499-510