

ZnCr 双金属层状材料对废水中酸性红 14 的吸附性能

刘凤仙 邵蒙蒙 夏盛杰 倪哲明*
(浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014)

摘要: 采用共沉淀法制备性能优异的层状材料锌铬水滑石($\text{Zn}_x\text{Cr-LDHs}$, $x=2, 3, 4$), 并探究各种因素对吸附酸性红 14(AR14)的影响。XRD、ICP、FTIR 及 BET 表征结果表明: 合成的 $\text{Zn}_x\text{Cr-LDHs}$ 晶型良好且稳定, 具备介孔结构。实验结果表明: 最佳吸附剂为 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$, 比表面积为 $101 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 对 AR14 的最大吸附容量为 $484.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。同时, 降低溶液 pH 值和提高溶液温度均可促进 AR14 的吸附。该吸附过程分别符合准二级动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型。结合 Materials Studio 5.5 软件模拟, 推测该吸附机理主要以表面吸附为主, $-\text{SO}_3^-$ 基团是反应点。

关键词: 锌铬水滑石; 吸附; 酸性红 14

中图分类号: O614.24^{†1}; O614.61^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)07-1342-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.187

Adsorption to Acid Red 14 in Wastewater by ZnCr Bimetal Layered Materials

LIU Feng-Xian SHAO Meng-Meng XIA Sheng-Jie NI Zhe-Ming*
(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Zinc chrome bimetal layered materials ($\text{Zn}_x\text{Cr-LDHs}$, $x=2, 3, 4$) were successfully synthesized by the coprecipitation method and different factors on the adsorption of AR14 were also investigated. The characterization of XRD, ICP, FTIR and BET revealed that the crystal structures of $\text{Zn}_x\text{Cr-LDHs}$ ($x=2, 3, 4$) were very good and stable, it had the mesoporous structure. Experimental results indicated that the optimum sorbent was $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ with a specific surface area of $101 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, the maximum adsorption capacity for AR14 was $484.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Moreover, lower pH value and higher temperature were favorable to the removal of AR14. Adsorption isotherms and kinetics showed that the adsorption process could be well fitted with the pseudo-second-order kinetic and Freundlich equation. Based on the analysis of Materials Studio 5.5 simulation, the adsorption mechanism was that AR14 were adsorbed on the surface of $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$, the $-\text{SO}_3^-$ group was the reaction point.

Key words: ZnCr layered double hydroxides; adsorption; acid red 14

0 引言

酸性红14(Acid Red 14, 简写 AR14)为阴离子偶氮染料, 广泛应用于纺织、医药、印染等行业^[1], 具有成分复杂、色度深、排放量大等特点, 属于难降解有机污染物, 易造成水体富营养化, 环境污染问题。吸

附法^[2]具有操作简单、吸附量大、去除彻底等优点, 是去除阴离子有机污染物的最有效方法之一。常见吸附剂如 Soy Meal Hull、Egg Shell Membrane、MN-300 等^[3-9]在酸性条件下对 AR14 具有良好的去除效果, 但其存在再生困难、回收成本高等缺陷, 且其在排入地下水之前需进行二次处理。因此, 开发一种

收稿日期: 2015-02-01。收修改稿日期: 2015-05-13。

浙江省自然科学基金(No.LQ15B030002)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jchx@zjut.edu.cn, Tel: +860571-88320373

高效、环保且价廉的吸附剂迫在眉睫。

水滑石(简称 LDHs)是一类特殊的无机层状功能材料,通式: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^+(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, 其中 M^{2+} 和 M^{3+} 分别为二价和三价的金属阳离子, A^{n-} 为层间阴离子。由于水滑石类材料具有层间离子可交换、层板离子可调变、缓冲作用、“结构记忆效应”^[10]、价廉易得、无二次污染等优点,其可以通过吸附、离子交换、结构重建等^[11-13]方法去除废水中的各种有机/无机污染物。据文献报道^[14-19], 常见的 ZnAl、MgAl、MgFe 水滑石及其焙烧产物作为吸附剂,对磷酸盐、阴离子染料、重金属离子等都具有较好的去除效果。同时,污染源重金属离子合入水滑石后,从有毒变为无毒,并已用于吸附、催化、医药等领域,对废水治理及绿色环保也具有重要的实际应用价值^[20]。目前,ZnCr 水滑石由于较高的光敏性、量子产率和稳定性,被广泛应用于制 H_2 、 O_2 及降解有机污染物等催化领域^[21-24], 优异的结构和比表面积使其在吸附领域^[25-26]的研究也越来越多,但其对酸性红 14 的吸附应用鲜有报道。

本工作采用共沉淀法制备高比表面积、性能稳定、具有介孔结构的 ZnCr 水滑石,并应用于废水中阴离子偶氮染料酸性红 14(AR14)的吸附研究。探讨 ZnCr 水滑石的结构性质及其对 AR14 吸附性能的变化,其中包括 n_{Zn}/n_{Cr} 、吸附剂用量、温度、pH 值等因素的影响,并用 Materials Studio 5.5 软件计算 AR14 的尺寸大小,对其吸附机理进行初步探索。

1 实验部分

1.1 层状材料水滑石的制备

通过共沉淀法制备碳酸根型的 Zn_xCr ($x=2, 3, 4$) 水滑石。配制 n_{Zn}/n_{Cr} 比为 2、3、4 的 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.05 mol) 混合溶液 A。另配制 NaOH、 Na_2CO_3 混合溶液 B。在 30 °C 下,将溶液 A 和溶液 B 同时滴加到不断搅拌的含有去离子水的四口烧瓶中,恒定滴加速度,调节溶液 pH 值在 9~10 之间,滴加完后继续搅拌 2 h。65 °C 晶化 24 h,离心过滤,洗涤至中性,65 °C 下干燥 24 h,研磨、称重,保存于干燥器内,记作 $Zn_xCr-LDHs$ ($x=2, 3, 4$)。产物在马弗炉中 500 °C 焙烧 4 h 得到 $Zn_xCr-CLDHs$ ($x=2, 3, 4$)。

1.2 样品表征

采用荷兰 PANalytical (帕纳科) 公司生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\ 056\ nm$, 角度范围 5°~80°, 电压 40 kV, 电流

40 mA) 测定样品的晶体结构; 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); IRIS Intrepid II XSP 型等离子体光谱仪分析样品中 Zn 和 Cr 的质量分数, EA 1112 型元素分析仪分析 C、H、N 元素的含量; Shimadzu UV-2550 型紫外-可见分光光度计测定溶液中 AR14 的含量; Micromeritics 公司 ASAP2010 型吸附仪测定样品的 N_2 吸附-脱附等温线和相应的孔径分布图,并由 BET 法计算样品的比表面积, BJH 法计算样品的孔径分布及总孔容。

1.3 吸附实验

向 50 mL 含一定浓度的 AR14 废水中加入一定量的吸附剂,放入恒温水浴,在不同温度和 pH 值下,匀速搅拌一定时间,经滤膜过滤,测定废水中 AR14 在 516 nm 处的吸光度,比较其吸附性能。通过改变吸附剂用量、溶液 pH 值、温度等因素,研究吸附剂对 AR14 的吸附性能。吸附剂对 AR14 吸附量 Q_e ($mg \cdot g^{-1}$) 及去除率 η (%) 的表达式:

$$Q_e = (C_0 - C_t) V / M \quad (1)$$

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

其中, C_0 ($mg \cdot L^{-1}$) 和 C_t ($mg \cdot L^{-1}$) 分别为吸附前、后废水中 AR14 的浓度; V (mL) 为废水的体积; M (mg) 为吸附剂的质量。

2 结果与讨论

2.1 吸附材料的表征

由 ICP-AES 及 CHN 等分析的元素数据可得到样品的结构简式,结果列于表 1。由表 1 可知,合成的 $Zn_xCr-LDHs$ ($x=2, 3, 4$) 的最小分子式分别为 $[Zn_{0.63}Al_{0.37}(OH)_2](CO_3)_{0.185} \cdot 0.35H_2O$ 、 $[Zn_{0.73}Al_{0.27}(OH)_2](CO_3)_{0.135} \cdot 0.20H_2O$ 和 $[Zn_{0.79}Al_{0.21}(OH)_2](CO_3)_{0.105} \cdot 0.25H_2O$, 其化学组成与实验预期合成的理论产物基本一致。

图 1 是 $Zn_xCr-LDHs$ ($x=2, 3, 4$) 的 XRD 图。从图中可以看出, (003) 晶面代表 LDHs 典型的特征衍射峰, 峰形尖锐、强度大。 (006)、(009)、(012)、(110)、(113) 晶面也属于 LDHs 的特征衍射峰^[27], 表明层状材料 LDHs 已成功合成。 $Zn_2Cr-LDHs$ 、 $Zn_3Cr-LDHs$ 、 $Zn_4Cr-LDHs$ 层间距 $d_{(003)}$ 分别对应 0.764 nm ($2\theta=11.57^\circ$)、0.761 nm ($2\theta=11.62^\circ$)、0.760 nm ($2\theta=11.64^\circ$), 与文献报道^[23,28]的数值相一致。其中, $Zn_3Cr-LDHs$ (曲线 b) 峰形窄且尖, 晶体结构完整, 结晶度较高。

图 2 是 $Zn_3Cr-LDHs$ 、AR14-LDHs、AR14 的 FTIR 图谱。图中曲线 a 为 $Zn_3Cr-LDHs$ 的 FTIR 图谱, 在

表 1 $\text{Zn}_x\text{Cr-LDHs}(x=2,3,4)$ 的化学组成Table 1 Chemical composition of $\text{Zn}_x\text{Cr-LDHs}(x=2,3,4)$

Samples	$n_{\text{Zn}}/n_{\text{Cr}}$ (ICP)	Zn / %	Cr / %	C / %	H / %	Chemical formula
$\text{Zn}_2\text{Cr-LDHs}$	1.7	34	16	1.98	2.43	$[\text{Zn}_{0.65}\text{Cr}_{0.37}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.185} \cdot 0.35\text{H}_2\text{O}$
$\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$	2.7	47	14	1.67	2.49	$[\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_{0.27}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.135} \cdot 0.20\text{H}_2\text{O}$
$\text{Zn}_4\text{Cr-LDHs}$	3.8	46	10	1.28	2.55	$[\text{Zn}_{0.79}\text{Cr}_{0.21}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.105} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$

3 416 cm^{-1} 处出现一个吸收峰, 对应水滑石层间的 -OH 和 H-O-H 伸缩振动峰; 1 634 cm^{-1} 处出现结晶水中 -OH 弯曲振动峰; 1 360 cm^{-1} 处出现 CO_3^{2-} 的特征伸缩振动峰; 500~1 000 cm^{-1} 处出现 M-O 和 O-M-O 的弯曲振动峰^[27]。曲线 c 为 AR14 的 FTIR 图谱, AR14 分子中芳环的伸缩振动峰位于 1 605 和 1 500 cm^{-1} , $-\text{SO}_3^-$ 的伸缩振动峰位于 1 177 和 1 047 cm^{-1} 。曲线 b 为 AR14-LDHs 的 FTIR 图谱, $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 吸附 AR14 后, 在 1 476 cm^{-1} 处出现芳环(1 450~1 600 cm^{-1}) 的伸缩振动峰, 1 127 和 1 047 cm^{-1} 出现 $-\text{SO}_3^-$ (1 000~1 250 cm^{-1}) 的伸缩振动峰, 表明 AR14 已被 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 吸附。

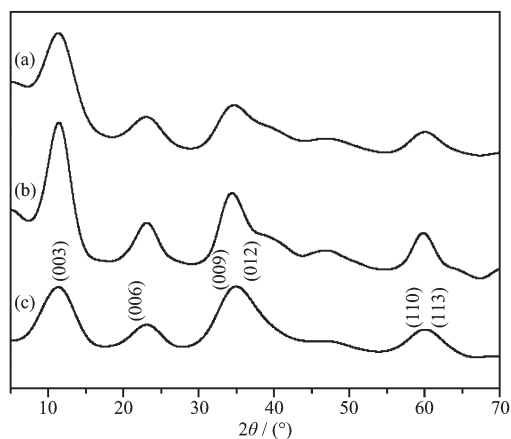
(a) $\text{Zn}_2\text{Cr-LDHs}$, (b) $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$, (c) $\text{Zn}_4\text{Cr-LDHs}$

图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples

图 3 是 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 和 $\text{Zn}_3\text{Cr-CLDHs}$ 的 N_2 吸附-脱附等温线及相应的孔径分布图。根据 IUPAC 规定, $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 和 $\text{Zn}_3\text{Cr-CLDHs}$ 的吸附-脱附等温线均属于第 III 类型, 具有滞后现象, 滞后曲线与 H3 型一致, 这与片层结构的材料聚集成狭缝孔隙

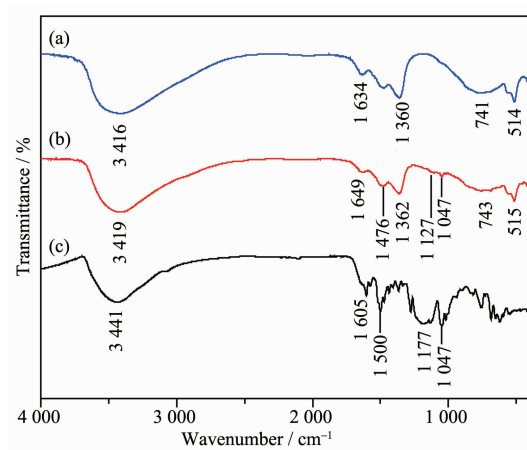
(a) $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$, (b) $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ after AR14 uptake, (c) AR14

图 2 样品的 FTIR 图谱

Fig.2 FTIR patterns of samples

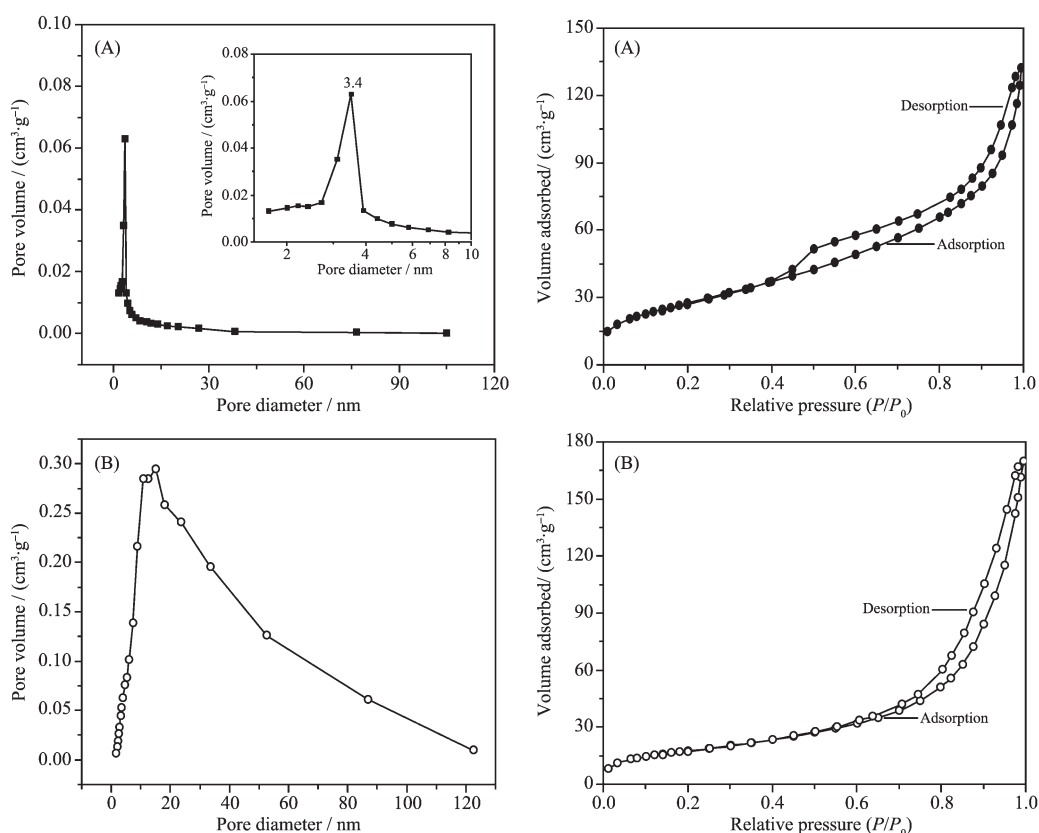
有关, $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 和 $\text{Zn}_3\text{Cr-CLDHs}$ 的孔结构参数列于表 2。由表 2 知, $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 在 500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 4 h 后, 比表面积由 101 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 降为 64 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 表明 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 层状材料比 $\text{Zn}_3\text{Cr-CLDHs}$ 具有较为规整的介孔结构, 比表面积较大, 利于吸附。这一点与常规的 MgAl-LDHs 不同, MgAl-LDHs 在相同条件下煅烧之后, MgAl-CLDHs 的比表面积比 MgAl-LDHs 大。

2.2 不同 $n_{\text{Zn}}/n_{\text{Cr}}$ 对去除 AR14 的影响

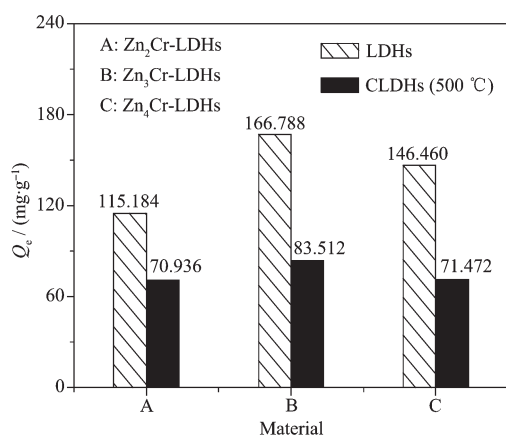
在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=6.43$ (nature) 条件下, 向 50 mL 浓度为 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AR14 溶液中加入 25 mg 吸附剂, 搅拌 4 h, 测其吸光度, 比较不同 $n_{\text{Zn}}/n_{\text{Cr}}$ 的 $\text{Zn}_x\text{Cr-LDHs}(x=2,3,4)$ 煅烧前后对 AR14 吸附性能的影响, 结果见图 4, 图中 A、B、C 分别为 $\text{Zn}_2\text{Cr-LDHs}$ 、 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 及 $\text{Zn}_4\text{Cr-LDHs}$ 。不同 $n_{\text{Zn}}/n_{\text{Cr}}$ 的 $\text{Zn}_x\text{Cr-LDHs}(x=2,3,4)$ 煅烧前后对 AR14 的吸附量变化如下: $\text{Zn}_x\text{Cr-LDHs} > \text{Zn}_x\text{Cr-CLDHs}$; $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs} > \text{Zn}_4\text{Cr-LDHs} > \text{Zn}_2\text{Cr-LDHs}$ 。

表 2 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 和 $\text{Zn}_3\text{Cr-CLDHs}$ 的孔结构参数Table 2 Pore structure data of $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ and $\text{Zn}_3\text{Cr-CLDHs}$

Adsorbent	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Total pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore size distribution / nm
$\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$	101	0.21	7.67
$\text{Zn}_3\text{Cr-CLDHs}$	64	0.26	13.86

图 3 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ (A) 和 $\text{Zn}_3\text{Cr-CLDHs}$ (B) 的孔径分布图和 N_2 吸附-脱附等温线Fig.3 Pore size distribution and N_2 adsorption-desorption isotherm of $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ (A) and $\text{Zn}_3\text{Cr-CLDHs}$ (B)

$\text{LDHs}; \text{Zn}_3\text{Cr-CLDHs} > \text{Zn}_4\text{Cr-CLDHs} > \text{Zn}_2\text{Cr-CLDHs}$ 。

图 4 $\text{Zn}_x\text{Cr-LDHs}$ ($x=2, 3, 4$) 煅烧前后对 AR14 吸附量的影响Fig.4 AR14 uptake over before and after calcined $\text{Zn}_x\text{Cr-LDHs}$ ($x=2, 3, 4$)

上述结果表明: $\text{Zn}_x\text{Cr-LDHs}$ 比 $\text{Zn}_x\text{Cr-CLDHs}$ 更利于吸附 AR14, 由 $\text{Zn}_x\text{Cr-CLDHs}$ ($x=2, 3, 4$) 吸附 AR14 前后的 XRD (图 5) 知, 这是由于 $\text{Zn}_x\text{Cr-LDHs}$ 经 500°C 煅烧 4 h 后, 在水溶液中结构不可重建, 形

成尖晶石 ZnCr_2O_4 及金属氧化物, 比表面积降低, 导致 AR14 的吸附量减小。同时, AR14 在 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 的吸附量高于 $\text{Zn}_x\text{Cr-LDHs}$ ($x=2, 4$), 这是由于 AR14 的吸附量与 $\text{Zn}_x\text{Cr-LDHs}$ 中 Zn 含量有关, 当 $n_{\text{Zn}}/n_{\text{Cr}}$ 为 3 时, 样品制备过程中金属离子较均匀沉淀, 使得 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 的结晶度、纯度和比表面积较高 (见图 1 和图 3), 对 AR14 的吸附量较大。综合可知, 最佳吸附剂为 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 。

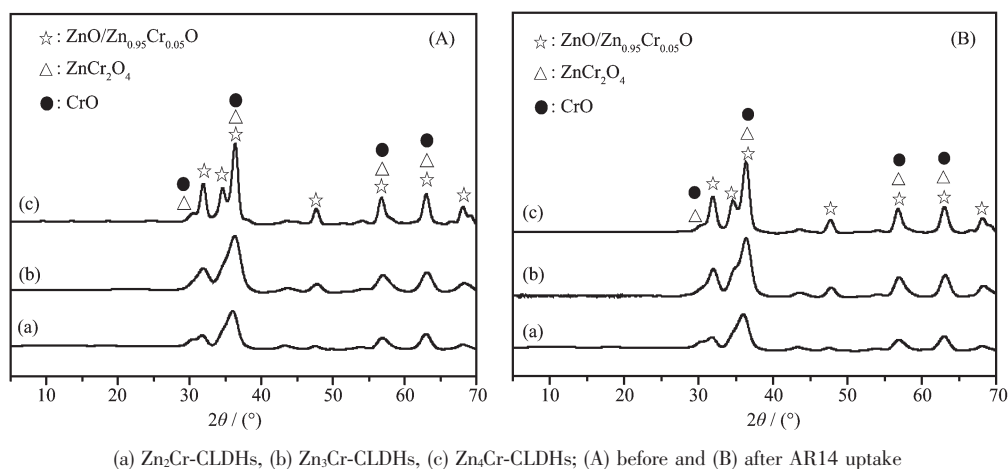
2.3 吸附等温线

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型来描述废水中 AR14 在 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 的吸附平衡。Langmuir 等温式假设: 均质吸附剂表面的单层吸附, 吸附位点是一定的。Freundlich 等温式用于描述不均匀表面的吸附过程。方程式^[16]如下:

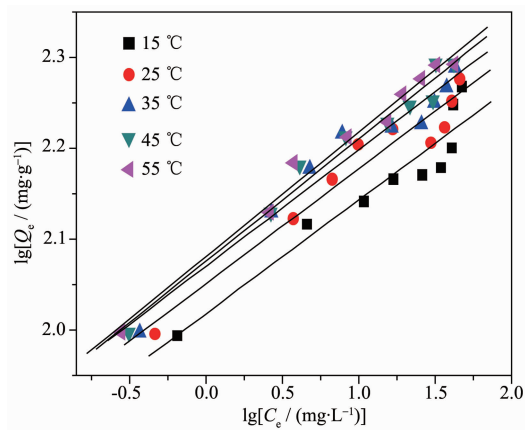
$$\text{Langmuir} \quad \frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (3)$$

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

$Q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 表示 AR14 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 AR14 的平衡浓度, n, K_F, K_L 为经验常数。分别以 $1/C_e$ vs $1/Q_e$

图 5 $\text{Zn}_x\text{Cr-CLDHs}$ ($x=2, 3, 4$) 的 XRD 图Fig.5 XRD patterns of $\text{Zn}_x\text{Cr-CLDHs}$ ($x=2, 3, 4$)

和 $\lg C_e$ vs $\lg Q_e$ 作图, 相关参数列于表 3, Freundlich 吸附等温线结果见图 6。

图 6 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 在不同温度下对 AR14 的 Freundlich 吸附等温线Fig.6 Freundlich adsorption isotherms of AR14 on $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ at different temperature

由表 3 可以看出, 同一温度下, Freundlich 等温吸附模型的相关系数 R^2 值明显大于 Langmuir 等温吸附模型 R^2 值, 表明 Freundlich 等温吸附模型拟合

效果更好。由此推断 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 对 AR14 的吸附属于非均相可逆吸附。对于 Freundlich 等温线的拟合参数, K_F 值随温度的升高而增大, 表明该吸附为吸热过程, 此外, $0.1 < n < 0.5$ 表明该吸附过程是易于发生的。

2.4 温度对去除 AR14 的影响

向 50 mL 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AR14 溶液中加入 25 mg $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$, 分别在 15、25、35、45、55 °C 下搅拌 4 h, 测其吸光度, 结果见图 7。随着温度的升高, 去除率先快速升高后缓慢上升, 吸附量逐渐增加, 由此可知, $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 对 AR14 的吸附是吸热过程。在 25~55 °C 这一阶段, 去除率和吸附量变化较小, 表明 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 在常温下对 AR14 具有良好的吸附效果。为了研究 AR14 在 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 上的吸附热力学, 3 个基本热力学参数如焓 ($\Delta H^\ominus$)、熵 ($\Delta S^\ominus$)、吉布斯自由能 ($\Delta G^\ominus$) 用下述方程^[16]计算:

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

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

R 表示标准摩尔气体常数, T 表示温度 (K), b ($b =$

表 3 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 吸附 AR14 的 Langmuir 和 Freundlich 拟合参数Table 3 Langmuir and Freundlich parameters for the adsorption of AR14 on $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$

Temperature / °C	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F / (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2
15	156.25	2.560	0.818 4	104.30	0.124 8	0.909 6
25	166.67	3.158	0.873 2	112.51	0.126 4	0.945 3
35	172.41	3.625	0.887 3	117.63	0.128 1	0.959 4
45	175.44	4.071	0.862 5	119.07	0.134 5	0.975 5
55	175.44	4.750	0.850 8	120.53	0.136 9	0.985 4

表 4 Zn₃Cr-LDHs 吸附 AR14 的热力学拟合参数Table 4 Thermodynamic parameters for the adsorption of the AR14 on Zn₃Cr-LDHs

AR14 concentration / (mg·L ⁻¹)	$\Delta H^\ominus$ / (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S^\ominus$ / (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
			$\Delta G^\ominus$ at different temperature / (kJ·mol ⁻¹)				
100	14.376	99.884	-14.365	-15.397	-16.485	-17.373	-18.340

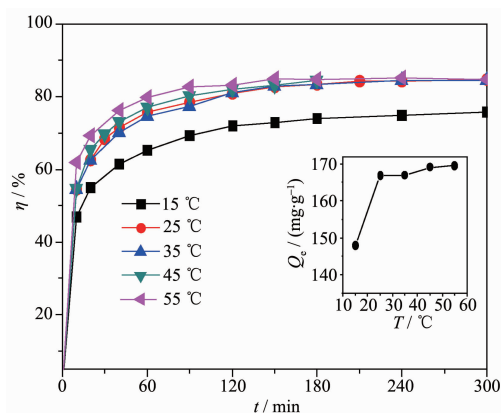


图 7 温度对去除 AR14 的影响

Fig.7 Effect of temperature on removal of AR14

$K_L Q_m$) 为 Langmuir 常数。用 $\ln b$ vs $1/T$ 作图, 相关参数列于表 4。

由表 4 可以看出, $\Delta G^\ominus < 0$, $\Delta H^\ominus > 0$, $\Delta S^\ominus > 0$ 表明该吸附过程是一个自发、吸热、自由度增加的过程。据文献报道^[18], 氢键引起的吸附热在 2~40 kJ·mol⁻¹, 物理吸附的吉布斯自由能在 -20~0 kJ·mol⁻¹, 化学键断裂所需吸附焓不小于 60 kJ·mol⁻¹。结合表 4 知, $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < |\Delta G^\ominus| < 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\ominus = 14.365 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表明该吸附热是由 AR14 与 Zn₃Cr-LDHs 层板的氢键作用产生, 同时, 该吸附过程是自发的物理吸附。

2.5 吸附动力学

为了进一步探究吸附速率与吸附平衡关系, 推测吸附机理。采用准一级和准二级动力学模型进行拟合, 方程式^[16]如下:

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

表 5 一级、二级动力学方程拟合参数

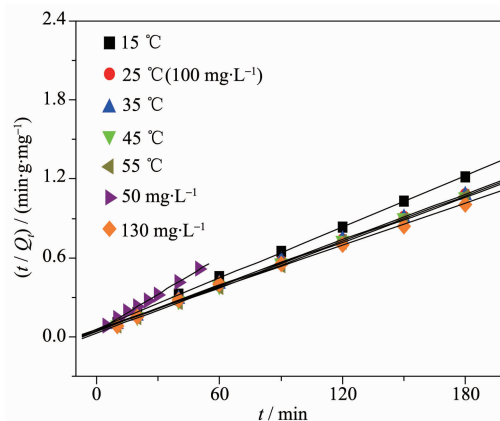
Table 5 Parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models

Initial AR14 concentration / (mg·L ⁻¹)	Temperature / °C	$Q_{e, \text{exp}}$ / (mg·g ⁻¹)	First order			Pseudo-second order		
			$Q_{e, \text{cal}}$	k_1 / min ⁻¹	R^2	$Q_{e, \text{cal}}$	k_2 / (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2
50	25	99.1	56.45	7.76×10^{-2}	0.975 4	106.4	2.17×10^{-3}	0.998 7
100	25	169.6	60.72	1.75×10^{-2}	0.990 8	172.4	7.48×10^{-4}	0.999 7
130	25	182.2	81.29	1.78×10^{-2}	0.981 1	188.7	4.98×10^{-4}	0.997 4
100	15	151.6	57.59	1.58×10^{-2}	0.991 0	153.8	7.35×10^{-4}	0.999 4
100	35	169.1	67.47	1.94×10^{-2}	0.991 8	175.4	6.69×10^{-4}	0.999 3
100	45	170.0	65.33	2.17×10^{-2}	0.969 4	175.4	7.94×10^{-4}	0.999 8
100	55	170.5	51.27	2.45×10^{-2}	0.937 8	175.4	1.11×10^{-3}	0.999 9

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

Q_e (mg·g⁻¹) 表示 AR14 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, 相关参数列于表 5。

由表 5 可以看出, 准二级动力学模型的 R^2 值远大于准一级动力学模型的 R^2 值, 而且准二级动力学方程拟合得出的平衡吸附量 $Q_{e, \text{cal}}$ 值与实验测得的平衡吸附量 $Q_{e, \text{exp}}$ 的值也比较接近。表明 Zn₃Cr-LDHs 对 AR14 的吸附过程符合准二级动力学模型, 该吸附过程的速率不是由两相间的扩散作用所

图 8 Zn₃Cr-LDHs 在不同温度和初始浓度下对 AR14 的准二级动力学拟合曲线Fig.8 Fitted plots of the pseudo-second-order kinetic models of AR14 on Zn₃Cr-LDHs at different temperature and initial concentration

控制,而是受溶液初始浓度和温度的共同影响。准二级动力学模型用 t/Q_t vs t 作图,结果见图 8。

2.6 初始 pH 值对去除 AR14 的影响

在 25 °C 下,向 50 mL 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AR14 溶液中加入 25 mg $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$, 初始 pH=2~10, 搅拌 4 h, 测其吸光度, 结果见图 9。随着 pH 值的增加, AR14 去除率逐渐下降, 吸附量也随之减小。在 pH=3 时, 去除率达到最大值 (98.69%); 在 pH=10 时, 去除率降到最小值 (71.49%)。当 pH 值为酸性时, 吸附剂表面的水合质子 H_3O^+ 与 AR14 的 $-\text{SO}_3^-$ 产生静电引力作用, 导致去除率随 pH 值减小而升高。当 pH 值为碱性时, 吸附剂表面的 OH^- 与 $-\text{SO}_3^-$ 产生静电排斥作用, 导致去除率随 pH 值增加而下降。由此可知, 最佳初始 pH 值在 2~4 之间。

图 9 知, 当初始 pH=2~10 时, 最终 pH=4.94~

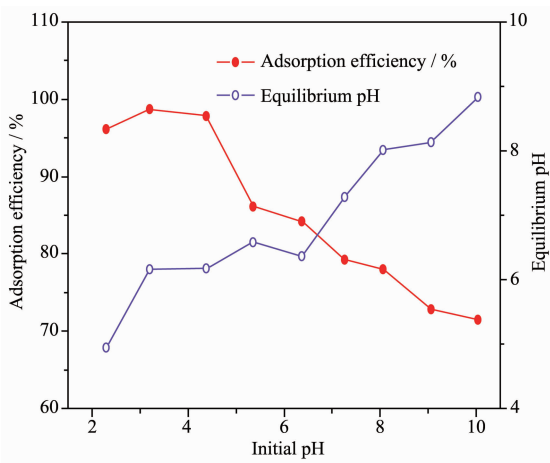


图 9 初始 pH 值对去除 AR14 的影响

Fig.9 Effect of initial pH value on removal of AR14

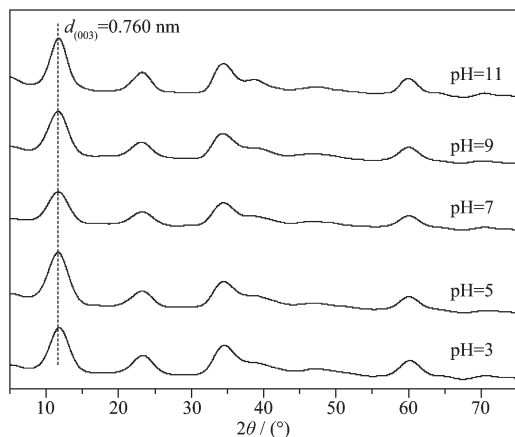


图 10 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 在不同初始 pH 值下吸附 AR14 之后的 XRD 图

Fig.10 XRD patterns of $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ after AR14 uptake at different initial pH value

8.84, 表明 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 具有缓冲能力^[29], 吸附后废液的 pH 值接近国家废水排放标准 (pH=6~9)。同时, LDHs 稳定存在于碱性介质中, 在强酸性介质中会发生溶解, 结构遭到破坏, 由 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 在不同初始 pH 值下吸附 AR14 后的 XRD 图 10 知, $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 的晶体结构并未随溶液 pH 值的变化而改变, 进一步表明 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 层状材料性能优异, 结构稳定。为使其废液的 pH 值在国标排放范围内, 并保证去除率高的条件下, 我们在实验操作中控制 pH=3。

2.7 吸附剂用量对去除 AR14 的影响

在 25 °C、pH=3 条件下, 向 50 mL 浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AR14 溶液中加入 0~60 mg $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$, 搅拌 4 h, 测其吸光度, 结果见图 11。随着 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 用量的增加, AR14 去除率先升高后趋于平衡, 吸附量先增加后减小。当 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 用量增加到 50 mg 时, 去除率为 99.27%, 之后趋于平衡。其中, 在 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 用量为 15 mg 时, 吸附量达到最大值 $484.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与其他吸附剂^[39]相比, $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 吸附 AR14 后废液的 pH 值符合国标排放标准, 且其对 AR14 的吸附量较高, 仅次于壳聚糖交联环糊精^[6]。

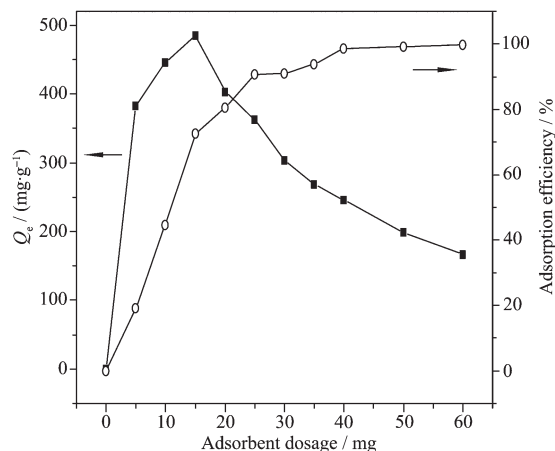


图 11 吸附剂用量对去除 AR14 的影响

Fig.11 Effect of sorbent amount on removal of AR14

2.8 吸附机理

由 XRD 图 1 和 BET 图 3 知, 层状材料 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 已成功合成, 平均孔径为 7.67 nm , 具备介孔结构, 比表面积为 $100.92 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 利于吸附。LDHs 的特殊结构使其对阴离子染料的吸附主要通过表面吸附和层间插层两种形式, 而层间插层在于吸附前后 LDHs 层间距及红外特征官能团的变化。由 FTIR 图 2 知, $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 吸附 AR14 后含有 $-\text{SO}_3^-$ 和芳环

的特征峰,表明 AR14 已被 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 吸附。一般 CO_3^{2-} 与 LDHs 层板间的亲和力较强,所以不利于其他阴离子插层,又由 XRD 图 1 和图 10 知,吸附后, $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 层间距由 0.761 到 0.760 nm 基本不变,表明 AR14 可能未插层 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$, 仅仅吸附在其表面。

为验证这一推测,我们运用 Materials Studio 5.5 软件,基于量子力学方法,对 AR14 分子尺寸大小进行精确计算。具体参数设置如下:选用 Dmol³ 程序模块,在 GGA-PBE 基组水平对模型进行几何全优化,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 $2.0 \times 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, Brillouinzone 积分的 k 点选取 Monkhorst-Pack 自动生成方法,电子自旋极化设置为 0,其它参数设置为程序的默认值。AR14 分子模型经优化后,长轴、短轴及分子厚度的数据分别为 1.573、0.817、0.372 nm,而 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 的层间通道高度为 0.281 nm。由此可知,AR14 的长轴、短轴及分子厚度均大于 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 的层间通道高度,表明 AR14 不能通过垂直、平行、倾斜等方式插入 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$, 故推测 AR14 仅仅吸附在 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 表面。

由 $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < |\Delta G^\ominus| < 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta H^\ominus = 14.376 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 知,该吸附是由 AR14 与 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 层板的氢键作用产生。因此, $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 对 AR14 的吸附机理主要是以氢键和静电作用为主的表面物理吸附, $-\text{SO}_3^-$ 基团是反应点。可能的吸附机理图如图 12。

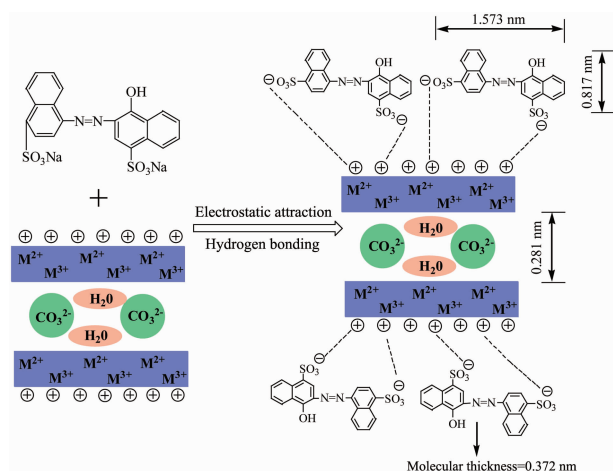


图 12 AR14 在 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 上的吸附机理示意图

Fig.12 Schematic diagram of AR14 possible adsorption mechanisms by $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$

3 结 论

(1) $\text{Zn}_x\text{Cr-LDHs}$ 比 $\text{Zn}_x\text{Cr-CLDHs}$ 利于吸附 AR14, 这是由于 $\text{Zn}_x\text{Cr-LDHs}$ ($x=2, 3, 4$) 经 500°C 煅烧 4 h 后, 在水溶液中结构不可逆, 比表面积降低, 导致 AR14 的吸附量减小。

(2) 最佳吸附剂为 $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$, 比表面积为 $101 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 在 25°C , $\text{pH}=3$, 吸附剂用量为 15 mg 时, 对 AR14 的最大吸附量为 $484.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附后废液的 pH 值符合国标排放标准, 比其他吸附剂环保。

(3) $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 对 AR14 的吸附过程分别符合准二级动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型, 且是一个自发、吸热、熵增加的过程。

(4) 由实验与理论计算相结合知, $\text{Zn}_3\text{Cr-LDHs}$ 对 AR14 的吸附机理主要是以氢键和静电作用为主的表面物理吸附, $-\text{SO}_3^-$ 基团是反应点。

参考文献:

- [1] Gao J F, Wang J H, Yang C, et al. *Chem. Eng. J.*, **2011**, **171** (3):967-975
- [2] Wang S, Choon W N, Wang W, et al. *Chem. Eng. J.*, **2012**, **197**:34-40
- [3] Arami M, Limaee N Y, Mahmoodi N M, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2006**, **135**(1/2/3):171-179
- [4] Arami M, Limaee N Y, Mahmoodi N M. *Chem. Eng. J.*, **2008**, **139**(1):2-10
- [5] Valderrama C, Cortina J L, Farran A, et al. *React. Funct. Polym.*, **2008**, **68**(3):679-691
- [6] CHEN Shu-Wei(陈树薇), SHI Wen-Jian(施文健), SONG Wei(宋伟), et al. *J. Funct. Mater.*(功能材料), **2009**, **40**(4): 656-659
- [7] Mahmoodi N M, Khorramfar S, Najafi F. *Desalination*, **2011**, **279**(1/2/3):61-68
- [8] Mahmoodi N M, Najafi F. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, **156**:153-160
- [9] Mahmoodi N M, Masrouri O, Arabi A M. *J. Alloys Compd.*, **2014**, **602**:210-220
- [10] Gennequin C, Barakat T, Tidahy H L, et al. *Catal. Today*, **2010**, **157**(1/2/3/4):191-197
- [11] Zhang C, Yang S G, Chen H Z, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, **301**:329-337
- [12] Jimenez-Nunez M L, Solache-Rios M, Chavez-Garduno J, et al. *Chem. Eng. J.*, **2012**, **181**:371-375
- [13] Zhou J B, Cheng Y, Yu J G, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21** (48):19353-19361

- [14]Yang K, Yan L G, Yang Y M, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2014**,**124**:36-42
- [15]Ni Z M, Xia S J, Wang L G, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**,**316**(2):284-291
- [16]XUE Ji-Long(薛继龙), CAO Gen-Ting(曹根庭), NI Zhe-Ming(倪哲明). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(6):1117-1124
- [17]WANG Qiao-Qiao(王巧巧), NI Zhe-Ming(倪哲明), ZHANG Feng(张峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**,**25**(12):2156-2162
- [18]XUE Ji-Long(薛继龙), QIAN Ping-Ping(钱萍萍), NI Zhe-Ming(倪哲明). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(5):1009-1016
- [19]Gasser M S, Aly H F. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **2009**,**336**(1/2/3):167-173
- [20]Zhou Z J, Wu Y Y, Liu C, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**,**44**(23):8884-8890
- [21]Parida K, Mohapatra L. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**:1173-1178
- [22]Gunjakar J L, Kim T W, Kim H N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(38):14998-15007
- [23]Chen D, Li Y, Zhang J, et al. *Chem. Eng. J.*, **2012**,**185**:120-126
- [24]Lan M, Fan G L, Yang L, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, **53**:12943-12952
- [25]WANG Xiao-Rong(王小蓉), WU Ping-Xiao(吴平霄). *Environ. Sci.*(环境科学), **2012**,**33**(7):2432-2437
- [26]GU Jian-Jie(顾剑杰), WANG Yan-Feng(王炎锋), JIANG Ru(蒋茹), et al. *Ind. Water & Wastewater*(工业用水与废水), **2014**,**45**(2):9-13
- [27]Xia S J, Liu F X, Ni Z M, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**,**405**:195-200
- [28]Jiao F P, Chen X Q, Liu L, et al. *J. Mol. Struct.*, **2010**,**964** (1/2/3):152-157
- [29]Ai L H, Zhang C Y, Meng L Y. *J. Chem. Eng. Data*, **2011**, **56**(11):4217-4225