

柱撑蒙脱石吸附与催化降解黄药的特性研究*

余 江^{1, 2**} 原小涛³ 刘会洲¹ 李文军³

(1 中国科学院过程工程研究所分离科学与工程实验室, 北京, 100080;

2 北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京, 100871; 3 北京科技大学应用化学学院, 北京, 100083)

摘 要 以黄药水溶液为模拟对象, 分别考察了粘土用量、吸附时间以及黄药初始浓度等参数对柱撑蒙脱石吸附黄药的影响. 结果表明, 改性后蒙脱石的结构变化对改善其吸附能力起到了关键作用. 有机柱撑剂不仅改变了复合柱撑粘土中蒙脱石原有的亲水特性, 同时改善了层间距中无机柱撑剂的物化特性, 使得复合柱撑蒙脱石具有吸附速度快和吸附容量大的特点, 并且提高了其催化性能.

关键词 柱撑蒙脱石, 黄药, 吸附, 光催化降解.

黄药(丁基黄原酸钾)是一种广泛使用的选矿捕收剂, 即使水中残余 $0.05\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 黄药也可使水质发臭, 并严重影响水域的生态平衡. 因此, 研究集吸附与催化于一体的催化材料用于选矿捕收剂废水的深度净化具有重要意义. 迄今为止, 国内外学者对粘土吸附水中有机物的研究较多^[1-5], 但用有机/无机复合黏土处理水中有机污染物则少有报道.

本文通过合成不同组分改性蒙脱石粘土材料, 研究蒙脱石的结构对黄药的吸附与催化性能, 探索蒙脱石吸附黄药及催化降解黄药的微观机理, 建立蒙脱石结构组成对其吸附和降解功能的关系.

1 实验部分

1.1 柱撑蒙脱石

钠基蒙脱石(MT), 纯度大于 85%, 离子交换容量为 $110\text{meq} \cdot 100\text{g}^{-1}$ (浙江丰虹粘土有限公司), 使用前进一步分级纯化, 用 50% 的乙醇溶液清洗并干燥.

Ti 基无机柱撑蒙脱石(PMT)、CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)有机柱撑蒙脱石(OMT)及 Ti/CTAB 复合柱撑蒙脱石(POMT)的合成及其表征见文献 [6].

1.2 吸附实验

取一定量蒙脱石粘土置于 150ml 的锥形瓶中, 加入 100ml 新配制的 $20\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的黄药水溶液, 搅拌一定时间后, 离心分离, 取上层清液, 测定 300nm 处的吸收峰强度 (Lambda Bio 40 UV/Vis Spectrometer), 以确定溶液中剩余黄药的量, 计算吸附量和去除率.

1.3 光降解实验

在 4000ml 烧杯中, 配置 2000ml 浓度为 $40\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的黄药溶液, 分别用 H_2SO_4 或 Na_2CO_3 调节溶液的 pH 值至 7.0, 加入 7g 柱撑蒙脱石, 搅拌约 1h, 由蠕动泵导入自行设计的光降解反应器, 并通入氮气使混合液保持均匀混合状态. 反应器充满反应液后, 打开紫外灯照射. 分别在不同时间段取样经 HPLC (Agilent 1100 Series) 分析, 计算黄药的去除率.

2 结果与讨论

2.1 柱撑蒙脱石的结构特征

图 1 和图 2 分别是蒙脱石及其改性蒙脱石的 FT-Raman 光谱图及 XRD 图谱. 由图 1 可知, 与 MT 相比, OMT 中的 1300cm^{-1} 和 1444cm^{-1} 振动峰归属为氮甲基季铵盐的特征振动峰^[7], 位于

2004 年 9 月 22 日收稿.

* 国家自然科学基金资助项目 (No. 50474045, No. 50244021). ** 通讯联系人, Email: jyu@home.jpe.ac.cn.

2924 cm^{-1} —2842 cm^{-1} 间的振动峰归属于甲基和亚甲基振动谱带. 而 PMT 中的 156 cm^{-1} 振动峰归属于 Ti—O 的拉曼特征振动峰^[8], 可见 Ti 基柱撑液以 $[(\text{TiO})_8(\text{TiO})_{12}]^{4+}$ 的形式进入蒙脱石层间^[9].

以 PMT 为原料, 用 CTAB 柱撑液再进行柱撑后得到的 POMT 不仅出现 PMT 的 Ti—O 振动峰, 而且表现出 OMT 的氮甲基季铵盐及甲基和亚甲基振动谱带, 说明实现了无机/有机混合柱撑.

图 2 的 XRD 结果表明, MT 层间距仅有 1.2nm, OMT 层间距扩大到 1.8nm, 而 PMT 的 d_{001} 面层间距则达到 2.1 nm, POMT 层间距由 PMT 的 2.1nm 增加到 3.4nm, 可见 CTAB 进入蒙脱石层间的同时与层间无机柱撑柱产生了协同作用.

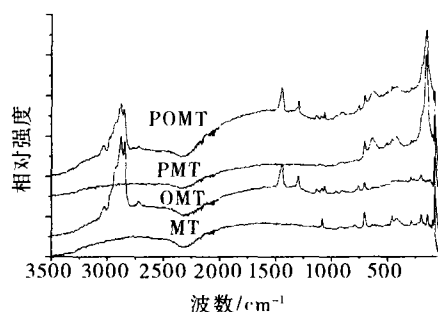


图 1 蒙脱石的 FT-Raman 光谱图

Fig. 1 FT-Raman spectral of montmorillonites modified by CTAB and/or Ti hydrate

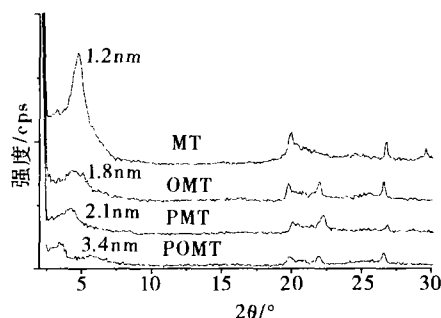


图 2 蒙脱石的 XRD 光谱图

Fig. 2 XRD graphs of montmorillonites modified by CTAB and/or Ti hydrate

2.2 吸附特性

在 100ml 浓度为 20 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的黄药溶液中, 当蒙脱石用量低于 0.4g 时, POMT 对黄药的去除率比 OMT 提高约 3—5%; 当蒙脱石用量达到 0.5g 时, 黄药溶液在 300nm 处的吸收峰强度不再变化, 说明溶液中黄药的吸附达到了平衡, 两者对黄药的去除率均达 90% 以上. 相比较而言, 尽管 MT 和 PMT 在用量达 0.5g 时接近吸附平衡, 但此时 MT 及 PMT 对黄药的去除率仅为 50% 和 55% 左右. 因此, OMT 和 POMT 因组分中含有有机成分, 粘土表面由原来的亲水特性而转变为具有强的疏水特性.

由图 3 可知, 黄药浓度低于 20 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, OMT 的吸附能力略高于 POMT. 而黄药浓度增加时, POMT 表现出比 OMT 更高的吸附能力, 甚至在黄药浓度为 60 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 两者的差值超过 10%, 说明 POMT 比 OMT 有更大的吸附容量. 这可能是因为 POMT 的层间距更大, 在 CTAB 插入层间后, 对有机污染物的吸附形成了一个强烈的富集中心, 使其吸附容量大大增加, 成为一个立体的疏水中心. POMT 的这种结构特点同时提高了黄药的吸附速度. 实验结果表明, 在浓度为 20 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的黄药溶液中, POMT 吸附黄药 5min 即可达到平衡, 仅为 OMT 的三分之一, PMT 的六分之一左右.

2.3 光催化降解

POMT 在未煅烧之前, 层间钛基柱撑剂仍以水合离子状态存在, 只有在高温条件下转化成锐钛型氧化钛才具有光催化性能. 实验表明^[6], POMT 在 500℃ 时可转化为锐钛型氧化钛柱撑蒙脱石, 在此基础上继续用 CTAB 柱撑可以得到“再生”的 POMT(r). 尽管 POMT(r) 由于钛基水合离子脱水导致层间距缩小, 由 POMT 的 3.4nm 减小到 POMT(r) 的 2.0nm, 但 POMT(r) 对浓度为 40 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 黄药的吸附能力与 OMT 相当. 图 4 是 POMT(r) 在 254nm 紫外光照射下, 降解黄药的实验结果. 在相同的时间段内, POMT(r) 对黄药的去除率明显高于 OMT, 并且随辐照时间的延长, POMT(r) 对黄药的去除率愈高. 由于在此条件下, POMT(r) 与 OMT 对黄药的吸附能力相当, 因此, 除了蒙脱石对黄药的吸附作用, POMT 层间锐钛型氧化钛对蒙脱石吸附黄药起到了光降解的作用, 吸附在 POMT(r) 上的黄药随辐照时间的增加而被进一步降解, 同时释放出的 POMT(r) 可以再吸附黄药并使之降解, 因而辐照时间愈长, 黄药的去除率愈高.

3 结论

采用先无机柱撑后有机柱撑可以合成更大层间距的复合柱撑粘土材料, 它不仅能提高吸附容量,

而且可以提高吸附速率而缩短吸附平衡时间。无机/有机复合柱撑蒙脱石在一定条件下可以转化成具有吸附和催化双重功能的新型催化材料,具有良好的吸附-催化水溶液中有机污染物的作用。

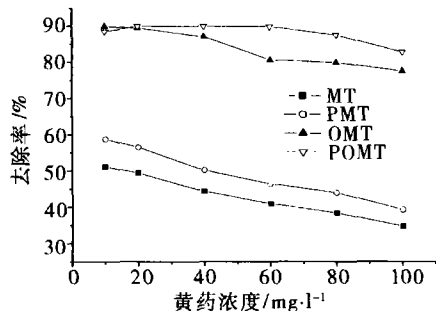


图3 黄药浓度的变化对去除率的影响

Fig. 3 Removal efficiency of xanthate by modified montmorillonites as functional of the concentration of xanthate

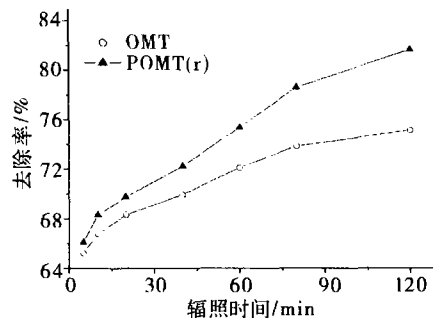


图4 辐射时间对黄药降解的影响

Fig. 4 Removal efficiency of xanthate by modified montmorillonites as functional of irradiation time

参 考 文 献

- [1] 陈宝梁, 朱利中, 有机物在水/有机膨润土界面的化学行为. 环境化学, 2002, 21 (3): 240—244
- [2] 郑红, 鲁安怀, 方勤方等, 有机膨润土对苯胺的吸附性能及应用研究. 环境化学, 2001, 20 (5): 466—469
- [3] Steven K D, Jamrah A I, Donald L Sparks, Sorption And Cosorption of 1,2,4-Trichlorobenzene and Tannic Acid by Organ - Clays. *Wat. Res.*, 1998, 32 (12): 3689—3697
- [4] 朱利中, 刘文涵, CTMAB-膨润土吸附水中有机物的性能及应用, 环境化学, 1997, 16 (3): 233—237
- [5] Smith J A, Jaffe P R, Comparison of Tetrachloromethane Sorption to an Alkylammonium-Clay. and an Alkyldiammonium-Clay, *Environ. Sci. Technol.*, 1991, 25 (12): 2054—2058
- [6] 原小涛, 余江, 刘会洲等, 新型无机/有机复合柱撑黏土材料的合成与表征. 化学学报, 2004, 62 (11): 1049—1054
- [7] 谢晶曦, 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用, 北京: 科学出版社, 1987, 第一版
- [8] 陈济美, 氧化钛交联蒙脱石的制备与特性研究, 矿物学报, 1990, 10 (2): 167—172
- [9] Clark R J H, Hunter B K, Rippon D M, Vapor - phase Raman Spectra, Force Constants, and Values for Thermodynamic Functions of the Tetrachlorides, Tetrabromides, and Tetraiodides of Titanium, Zirconium, and Hafnium, *Inorg. Chem.*, 1972, 11 (1): 56—61

STUDIES ON ADSORPTION AND PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF XANTHATE BY PILLARED MONTMORILLONITE

YU Jiang^{1,2} YUAN Xiao-tao³ LIU Hui-zhou¹ LI Wen-jun³

(1 Laboratory of Separation Sciences & Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080;

2 State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing, 100871;

3 Department of Applied Chemistry, Beijing University of Sciences and Technology, Beijing, 100083)

ABSTRACT

Three sorts of modified clays, organoclay, inorganoclay and inorgano/organo clay, were synthesized by the reaction of Na-montmorillonite with Ti-crosslinking agent and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). Amount of clay, adsorption time and the concentration of xanthate were treated as the most important parameters to investigate their adsorption abilities to xanthate in this work. The primary results indicated that inorgano/organo clay had the highest interlayer among them, which contribute the best adsorption capacity to xanthate. Moreover, it proved that inorgano/organo clay could be regenerated and used as photocatalyst to degrade xanthate by ultraviolet irradiation at 254nm. It is expected that this new material could be developed as potential eco-environmental materials for absorbing and photolyzing organic pollutants from wastewater.

Keywords: pillared montmorillonite, xanthate, adsorption, photoacatalytic degradation.