

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201711074



改性蒙脱石的电动性质及吸附 直接大红染料性能

叶玲, 张敬阳, 肖子敬

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 采用多种化合物插层蒙脱石, 制备不同电动电位(ζ -电位)的蒙脱石, 用于吸附水体中的直接大红染料, 并研究蒙脱石的 ζ -电位与吸附直接大红染液的性能关系. 研究表明: 蒙脱石的 ζ -电位对吸附染料性能有显著的影响, Ni^{2+} 与邻菲罗啉生成的螯合物改性蒙脱石及聚合羟基铝离子改性蒙脱石对染料的吸附性较好, 脱色率可达 90% 以上, 且前者对染料的吸附性基本与 pH 值无关. 动力学研究表明: 聚合羟基铝离子改性蒙脱石吸附染料较快, 液膜扩散是主要的控速步骤, 可用准一级动力学描述; 而 Ni^{2+} 与邻菲罗啉生成的螯合物改性蒙脱石吸附染料较慢, 粒内扩散限速作用大, 更接近准二级动力学模型. 热力学研究表明: 聚合羟基铝离子改性蒙脱石和 Ni^{2+} 与邻菲罗啉生成的螯合物改性蒙脱石的吸附过程分别适合于 Langmuir 模型和 Freundlich 模型, 两者的吸附能力均约为 $22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

关键词: 蒙脱石; 电动电位; 吸附性能; 直接大红染料

中图分类号: O 614; TB 331

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2018)03-0389-07

Zeta-Potential of Modified Montmorillonite and Its Effect on Adsorption Capacity for Direct Red Dye From Aqueous Solutions

YE Ling, ZHANG Jingyang, XIAO Zijong

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Various compounds were used to alter montmorillonite, to prepare modified montmorillonites with different zeta-potentials (ζ -potential) as adsorbents for removal of the direct red dye from the aqueous solution. The impact of the ζ -potential of montmorillonite on the adsorption capacity toward dye was investigated. The results showed that the values of ζ -potential have a prominent effect on its adsorptive affinity for dye. The modified montmorillonites, such as Al_{13} -M and Ni-phen-M, showed higher decoloring performance with the decolorization rate over 90%. The adsorption of dye on Ni-phen-M was pH value independent. Furthermore, the kinetics of the interactions for Al_{13} -M toward dye was best described by pseudo-first-order mechanism, but Ni-phen-M followed the pseudo-second-order model. It was also found that the rate-limiting step of Al_{13} -M was more likely to be liquid film diffusion as compared to Ni-phen-M, of which the rate-limiting step was intra-particle diffusion. Thermodynamic studies showed that the adsorption of Al_{13} -M and Ni-phen-M were well described by Langmuir and Freundlich isotherm model, respectively. The adsorption capacity of both were about

收稿日期: 2017-11-30

通信作者: 叶玲(1963-), 女, 研究员, 主要从事粘土矿物的改性及其应用研究. E-mail: ylj@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(D1310018); 福建省科技计划项目(2015H0024)

22 mg · g⁻¹.

Keywords: montmorillonite; zeta-potential; adsorption properties; direct red dye

蒙脱石作为一种天然的吸附材料,广泛用于工业污水的净化、脱色和去异味等,并取得良好的效果^[1-4]. 蒙脱石在水中极易分散,硅铝酸盐片层发生分离,形成纳米级的胶体颗粒,层间离子也逐渐扩散,形成扩散双电层. 因而,蒙脱石在水体中的吸附性与其扩散后片层的性质,尤其是胶粒的电动性质密切相关. 然而,目前从带电性角度出发,有针对性地研究改性蒙脱石吸附性的相关报道较少. 为此,本文制备了多种不同电动电位的改性蒙脱石,以直接大红染料为吸附对象,探索电动电位与吸附染料性能的关系,研究吸附的动力学及热力学行为.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂 膨润土的主要成分是钠基蒙脱石(浙江临安),每 100 g 蒙脱石的阳离子交换容量(CEC)约为 100 mmol;将膨润土与水按质量比 1 : 20 浸泡 2 d,超声波震荡 2 h,磁力搅拌 2 h,静置沉降 1 d,取上层 20 cm 的悬浮液(粒径小于 2 μm 的胶粒),离心分离,烘干,粉碎. 直接大红染料(福建晋江凤竹印染厂);HCl,NaOH,CuCl₂,AlCl₃,CrCl₃ · 6H₂O,NiCl₂ · 6H₂O,邻菲罗啉(phen)均为 AR 级试剂.

1.1.2 仪器 D8 型 X 射线粉末衍射仪(德国 Bruker AXS 公司);BDL-B 型表面电位粒径仪(上海上立检测仪器厂);8400s 型傅里叶变换红外光谱仪(日本岛津公司);PB-10 型 pH 计(北京赛多利斯科学仪器有限公司);722 型分光光度计(上海光谱仪器有限公司);KQ-250DE 型超声波清洗器(江苏昆山超声仪器有限公司).

1.2 蒙脱石的改性

1.2.1 过渡金属离子改性蒙脱石 首先,分别配制金属离子浓度为 0.1 mol · L⁻¹ 的 NiCl₂,CuCl₂,CrCl₃ 溶液,将 1.0 g 蒙脱石与 100 mL 不同金属离子溶液混合,超声震荡 2 h,磁力搅拌 3 h,静置 2 d,用去离子水洗涤至 AgNO₃ 检验无白色沉淀. 然后,将制得的金属离子改性蒙脱石配成质量分数为 1% 的悬浮液,记为 X-M(M 为蒙脱石,X 为金属阳离子).

1.2.2 聚合羟基铝离子改性蒙脱石 聚合羟基铝改性蒙脱石的制备参见文献[5],记为 Al₁₃-M.

1.2.3 螯合物改性蒙脱石 按 100 mL 溶液加入 3 g 邻菲罗啉的比例,将 Cu-M,Ni-M,Cr-M 悬浮液分别与邻菲罗啉混合,超声波震荡 2 h,再搅拌 3 h,静置 1 d,洗涤离心分离,并配成质量分数为 1.0% 的改性蒙脱石悬浮液^[5]记为 X-phen-M(X 为金属离子,phen 为邻菲罗啉).

1.3 改性蒙脱石的电动电位测定

各种改性蒙脱石分别配制成质量分数为 0.01% 的胶粒悬浮液,表面电位粒径仪设定电压 50 V,测定 20 组电动电位(ζ-电位),求取平均值.

1.4 改性蒙脱石对直接大红染料吸附实验

直接大红染料用蒸馏水配成一定质量浓度的溶液(未特别说明时,温度为 20 ℃,染料的初始质量浓度均为 40.0 mg · L⁻¹). 取 50 mL 染料溶液,加入 10 mL 质量分数为 1.0% 的改性蒙脱石悬浮液(未特别说明时,pH 值均为 4.0 ± 0.2),在密闭容器中,磁力搅拌一定时间(未特别说明均为 60 min). 以 4 000 r · min⁻¹ 的转速离心分离 8 min,取上清液,测定吸光度(λ = 523 nm). 先测定吸附后染料的吸光度,再从以吸光度为纵坐标、染料浓度为横坐标的工作曲线上读出相应的染料浓度(c). 计算吸附量 q = 20 - 0.6c,脱色率 η = q/20.

2 结果与讨论

2.1 改性蒙脱石的层间结构

各种改性蒙脱石的 X 射线粉晶衍射图,如图 1 所示. 由图 1 可知:采用聚合羟基铝离子及邻菲罗啉螯合物改性蒙脱石的层间距比单纯的过渡金属离子改性的蒙脱石有明显的增大,说明插层物有效地进

入蒙脱石层间,使其层间结构发生实质性改变.

2.2 改性蒙脱石的电动性质

胶体的 ζ -电位数可反映改性蒙脱石的带电性,即 ζ -电位 >0 带正电, ζ -电位 <0 带负电^[6].各种改性蒙脱石的电动电位,如表 1 所示.由表 1 可知:钠基蒙脱石(Na-M)及过渡金属离子改性的蒙脱石带负电,这是由于蒙脱石在水溶液中溶解分散后,层间的离子在水中扩散,此时,胶粒的溶剂化层正电性不足以抵消片层的负电荷,使蒙脱石胶粒带负电, ζ -电位为负值.对于同为带负电的 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} 改性蒙脱石, ζ -电位的绝对值大小与金属离子的离子势有关,离子势越大,金属离子与蒙脱石的结合力越强,则 ζ -电位绝对值小;反之,离子势越小,结合力越弱, ζ -电位绝对值大^[7].

Ni-phen-M, Al_{13} -M 改性蒙脱石的电性从带负电变为带正电,原因是有较多的正电离子进入其紧密层,使蒙脱石胶粒带正电. ζ -电位值明显减小,说明扩散作用大幅减少,改性剂与蒙脱石片层结合紧密^[6,8].

2.3 蒙脱石电动电位及吸附直接大红染料的性能

各种改性蒙脱石对直接大红染料的吸附量(q)及脱色率(η),如表 1 所示.由表 1 可知:当改性蒙脱石的 ζ -电位为负值时,对染料的脱色率较小;当改性蒙脱石的 ζ -电位为正值时,对染料的吸附脱色率显著增大,可达 90% 以上.

表 1 改性蒙脱石电动电位及吸附染料的性能
Tab. 1 ζ -potential of modified montmorillonite and its adsorption capacity for dye

项目	Na-M	Cu-M	Ni-M	Cr-M	Cu-phen-M	Ni-phen-M	Cr-phen-M	Al_{13} -M
ζ -电位/mV	-51.3	-33.5	-36.8	-28.6	+20.7	+23.6	+16.8	+9.3
$q/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.18	5.28	4.59	5.76	18.32	19.16	19.26	18.93
$\eta/\%$	0.9	26.4	22.9	28.8	91.6	95.8	96.3	94.6

直接大红属于偶氮型染料,溶于水后,结构中磺酸钠的钠离子解离,染料带负电,因而带正电的改性蒙脱石与染料分子产生静电吸附,结果脱色性提高.对于 ζ -电位为负值的金属离子改性蒙脱石,尽管染料分子与蒙脱石片层均带负电,同性相斥导致两者难以相互吸引,但是由于染料分子中的苯环、萘环、氨基等可与蒙脱石结构中的硅烷醇基($\text{Si}-\text{OH}$)、铝醇基($\text{Al}-\text{OH}$)通过氢键、范德华力作用力结合^[9-10],使染料链的其他部位被蒙脱石吸附,因而也有一定的吸附效果,这也间接说明带正电的改性蒙脱石优越的吸附性中,不仅包含有蒙脱石片层与染料的静电力,而且还有一定程度的范德华力、氢键等结合力.

对于邻菲罗啉螯合物改性蒙脱石,虽然螯合物中心离子的正电性被外围不带电的邻菲罗啉包围,削弱了正电性,但改性蒙脱石对直接大红染料仍有很好的脱色性能,可见此时范德华力、氢键等结合力起着重要的作用.

2.4 溶液的酸碱性对蒙脱石电动电位及吸附染料性能的影响

改性蒙脱石的 ζ -电位随 pH 值的变化情况,如图 2 所示.由图 2 可知:随着 pH 值的增大,改性蒙脱石 ζ -电位的数值减小,但变化程度各不相同.对于带负电的金属离子改性蒙脱石(如 Na-M, Ni-M),在酸性中,由于 H^+ 的离子势比金属离子 Na^+ , Ni^{2+} 更大,优先被吸附,且结合力更大,使双电层被压缩, $|\zeta$ -电位| 变小;随着溶液 pH 值增大,这一趋势逐渐减少,因而 $|\zeta$ -电位| 变大.碱性条件下,蒙脱石产生可变负电,也使 $|\zeta$ -电位| 变大.对于带正电的聚合羟基铝离子改性蒙脱石,因在碱性介质中 Al_{13} 的水解而解体, ζ -电位变化最大,从正值变为负值;对于 Ni-phen-M,由于主要是邻菲罗啉螯合物与蒙脱石片层范德华力和氢键等结合力起作用,与静电引力的关系不大,因而受溶液 pH 值影响较小.此外,由于 Ni^{2+} 与邻菲罗啉形成的螯合物的稳定常数很大,在碱性条件下难转化为镍的氢氧化物沉淀,也是维持 ζ -电位基本稳定重要原因^[11].

钠基蒙脱石及改性蒙脱石对直接大红染料的脱色率 η 随 pH 值的变化情况,如图 3 所示.由图 2,3

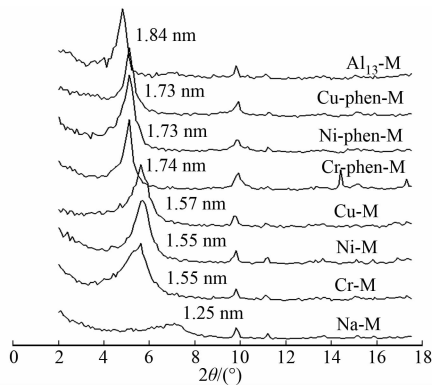


图 1 改性蒙脱石的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of modified montmorillonite

可知:蒙脱石的 ζ -电位对吸附染料的性能起重要作用. 对于 Ni-phen-M, 由于蒙脱石 ζ -电位为正值, 且其数值受 pH 值的影响较小, 因而吸附性基本不随 pH 值改变, 且保持有较高的脱色率. 对于 Al_{13} -M, 在酸性条件下蒙脱石的 ζ -电位为正值, 且 ζ -电位较小, 说明 Al_{13} 与蒙脱石片层结合紧密, 容易聚沉, 因而吸附染料效果最好. 但是在碱性条件下, 由于 Al_{13} 的解体, 蒙脱石 ζ -电位变为负值, 因此, 吸附效果明显减弱. 对于 Na-M 和 Ni-M, 由于它们的 ζ -电位均为负值, 因而吸附效果较差. Na-M 和 Ni-M 在酸性条件下, 吸附性比碱性条件下稍好, 可能还与酸性时蒙脱石存在可变正电荷有关; 当 pH 值大于 5 后, 由于 Ni^{2+} 水解, 产生了 NiOH^+ , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 等产物^[11], 使吸附脱色率递减.

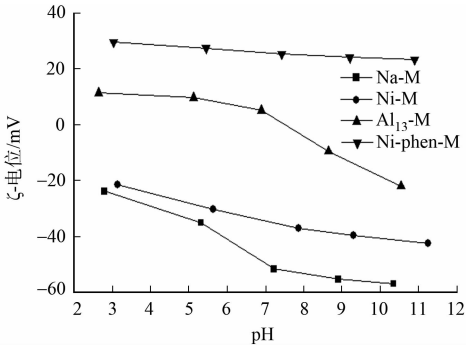


图2 pH 值对改性蒙脱石 ζ 电位的影响
Fig. 2 Effect of pH value on ζ -potential of modified montmorillonite

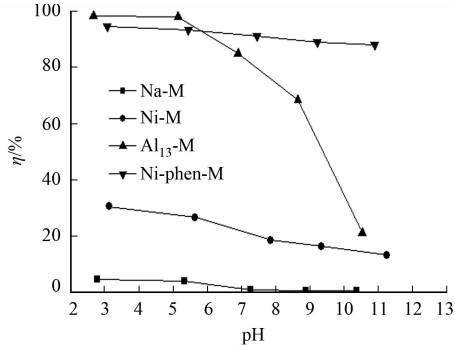


图3 改性蒙脱石对染料脱色率与 pH 值的关系图
Fig. 3 Plots of modified montmorillonite decolorization rate for dye against pH value

2.5 吸附动力学分析

针对吸附效果较好的 Al_{13} -M 和 Ni-phen-M 改性蒙脱石, 进行吸附动力学研究. 在不同温度时, 两种改性蒙脱石吸附直接大红染料性能随时间(t)的变化, 如图 4 所示. 由图 4 可知: Al_{13} -M 约 50 min 达到吸附平衡; 而 Ni-phen-M 要 70 min 才接近饱和和吸附量.

分别采用如下动力学模型进行线性拟合.

- 1) 准一级动力学: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$.
- 2) 准二级动力学: $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$.
- 3) 粒内扩散: $q_t = k_{id} t^{1/2} + b_1$.
- 4) 液膜扩散: $-\ln(1 - \frac{q_t}{q_e}) = k_{fd} t + b_2$.

线性拟合结果, 如表 2 所示. 表 2 中: k_1 , k_2 分别为准一级、准二级动力学的吸附速率常数; q_e 为平衡吸附量; R 为拟合的可决系数; k_{id} 为粒内扩散速率常数; k_{fd} 为液膜扩散的速率常数; b_1 , b_2 是从拟合直线求出的截距, 截距越小, 说明拟合效果越好.

由表 2 可知: 对于 Al_{13} -M 改性蒙脱石, 吸附染料不论是准一级还是准二级动力学模型拟合的可决系数都很大, 将它们的平衡吸附量 q_e 与实验值对照可见, 采用准一级模型描述更适合; 对于 Ni-phen-M 改性蒙脱石, 准二级方程拟合的可决系数 R^2 均在 0.995 以上, 比准一级方程的 R^2 更接近 1, 可见采用准二级模型描述更准确.

由图 4 可知: Al_{13} -M 吸附较快, 在 50 min 时吸附基本达到平衡; 而 Ni-phen-M 吸附较慢, 约 70 min 才达到平衡, 这与表 2 中两种改性蒙脱石的二级动力学模型求出的反应速率常数 k_2 相吻合. 其原因可能是 Al_{13} -M 聚合羟基铝离子带有 7 个单位正电荷, 它与蒙脱石片层结合后, 还有较多的正电荷可与带负电的染料分子产生静电吸附, 因此, Al_{13} -M 的 k_2 值更大. Ni-phen-M 吸附的 k_2 尽管较小, 但吸附剂与吸附质有更充分的接触时间, 有利于增大吸附量^[12], 这也是 Ni-phen-M 虽然正电性弱但吸附量与 Al_{13} -M 相差不多的原因.

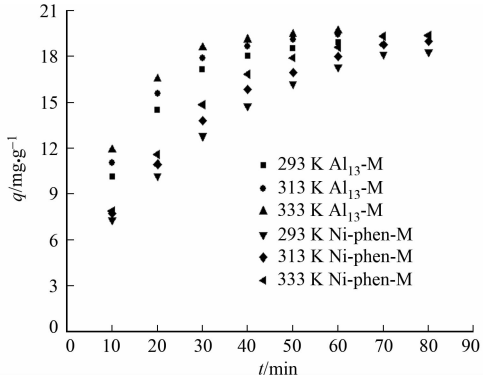


图4 改性蒙脱石在不同温度下吸附染料
的性能与时间的关系图
Fig. 4 Plots of modified montmorillonite
adsorption capacity for dye against
time at different temperatures

表 2 改性蒙脱石吸附染料的动力学模型参数

Tab. 2 Kinetic model parameters for modified montmorillonite dye adsorption

样品	T/K	准一级动力学			准二级动力学		
		k_1/min^{-1}	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	$k_2/\text{mg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
Al ₁₃ -M	293	0.078 0	18.88	0.999	3.87	22.47	0.996
	313	0.082 1	19.21	0.998	4.67	22.77	0.997
	333	0.089 3	19.34	0.996	5.93	22.80	0.997
Ni-phen-M	293	0.058 4	24.99	0.996	1.57	24.52	0.995
	313	0.058 7	25.65	0.917	1.72	24.85	0.997
	333	0.068 4	28.09	0.892	1.88	25.07	0.996

样品	T/K	粒内扩散			液膜扩散		
		$k_{id}/\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1}$	$b_1/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	k_{ld}/min^{-1}	$b_2/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
Al ₁₃ -M	293	2.514	1.610	0.938	0.084 9	-0.021 0	0.998
	313	2.563	2.006	0.919	0.094 1	0.011 8	0.998
	333	2.579	2.450	0.893	0.099 9	0.043 2	0.996
Ni-phen-M	293	2.128	0.608	0.987	0.049 9	-0.311 0	0.939
	313	2.201	0.858	0.982	0.058 8	-0.260 0	0.913
	333	2.268	1.067	0.965	0.068 4	-0.369 0	0.895

对于 Al₁₃-M 改性蒙脱石吸附染料,粒内扩散模型的 R^2 均低于 0.94,表明拟合效果不好,可见吸附过程染料在蒙脱石胶粒内部扩散的控速成分较小^[13];而液膜扩散模型的可决系数 R^2 很大,均在 0.996 以上,且截距较小,可近似为过原点,说明液膜扩散是重要的限速步骤^[14]. 这可能是染料分子的链较长、带电点较分散,使染料分子向蒙脱石表面的扩散相对较慢,一旦染料的带负电点与 Al₁₃-M 改性蒙脱石片层的正电点接近时,就能较快地进行粒内扩散吸附,原因是聚合羟基铝离子带有 7 个单位的正电荷,静电引力强。

对于 Ni-phen-M 改性蒙脱石吸附染料,由其液膜扩散模型和粒内扩散模型的可决系数 R^2 可知,线性拟合效果都不太好,且拟合直线都不过原点,说明液膜扩散和粒内扩散都不是控速步骤,可能是二者共同作用的结果^[15-16];但粒内扩散模型的可决系数 R^2 更大,说明粒内扩散的限速作用更大,这与 Ni-phen-M 改性蒙脱石的正电性较弱、粒内扩散时的静电作用力较小有关。

2.6 改性蒙脱石的吸附等温线

当温度为 293,313 K 时,不同染料浓度下,两种改性蒙脱石对直接大红染料的平衡吸附量,如图 5 所示。图 5 中: c_e 为平衡浓度; q_e 为平衡浓度时的吸附量。由图 5 可知:随着平衡浓度的增大,改性蒙脱石的饱和吸附量有不同程度的提高。

采用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合,其线性式分别为 $\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_{\max}} + \frac{1}{bq_{\max}}$, $\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg c_e$ 。其中: q_{\max} 为最大吸附量; b, n 为吸附强度; K_f 为吸附能力。

线性拟合结果,如表 3 所示。由表 3 可知:对于 Al₁₃-M 改性蒙脱石,Langmuir 吸附的可决系数 R^2 较 Freundlich 大,说明 Al₁₃-M 改性蒙脱石对染料的吸附与 Langmuir 的模型更吻合,即都是单层均匀吸附。这是由于 Al₁₃-M 正电性较强,单纯的静电引力即可吸附较多的染料,而当它吸附

了一层染料后,蒙脱石表面带了负电,因为染料也带负电,此时它们之间产生排斥作用,无法再进行吸附,所以是单层吸附^[17]。对于 Ni-phen-M 改性蒙脱石的吸附则相反, Freundlich 吸附的可决系数 R^2 较大,说明 Freundlich 模型更适于 Ni-phen-M 吸附染料的行为,即吸附层更厚^[18]。这与 Ni-phen-M 和染料间存在静电引力及邻菲罗啉与染料奈环间的范德华力和氢键等分子间作用力有关,两个作用力虽都

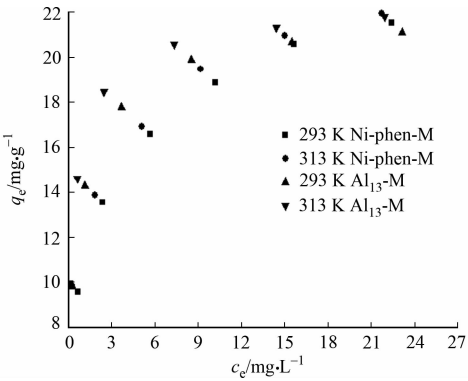


图 5 不同温度时染料平衡浓度对吸附性能的影响

Fig. 5 Effect of equilibrium concentration of dye on adsorption capacity at different temperatures

不强,但总作用产生的吸附效果基本与 $\text{Al}_{13}\text{-M}$ 一致,可见其不仅只是单层吸附.

表 3 改性蒙脱石吸附染料的热力学参数

Tab. 3 Equilibrium isotherm model parameters for dye adsorption onto modified montmorillonite

样品	T/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	n	$K_f/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
$\text{Al}_{13}\text{-M}$	293	21.02	1.727	0.999	5.850	13.26	0.939
	313	21.56	3.085	0.999	7.600	15.38	0.971
Ni-phen-M	293	22.67	0.628	0.989	4.300	2.29	0.996
	313	22.76	0.912	0.991	5.596	2.30	0.995

由 Freundlich 模型的 K_f 数值可见, $\text{Al}_{13}\text{-M}$ 大于 Ni-phen-M,说明 $\text{Al}_{13}\text{-M}$ 对染料的静电吸附是提高吸附能力的主要原因^[19];同时,吸附强度 n 值与 Langmuir 模型中的 b 变化相似,均为 $\text{Al}_{13}\text{-M}$ 较大,也说明 $\text{Al}_{13}\text{-M}$ 对染料的亲和力更强.此外,两种改性蒙脱石的吸附密度 n 值均大于 1,表明它们对染料的吸附均以物理吸附为主^[20].

各样品的红外光谱图,如图 6 所示.由图 6 可知:比较 $\text{Al}_{13}\text{-M}$ 吸附染料前后,未出现新的振动吸收峰;Ni-phen-M 吸附染料前后,同样未出现新的振动吸收峰.因此,可进一步证明两种改性蒙脱石对染料的吸附都是物理吸附.

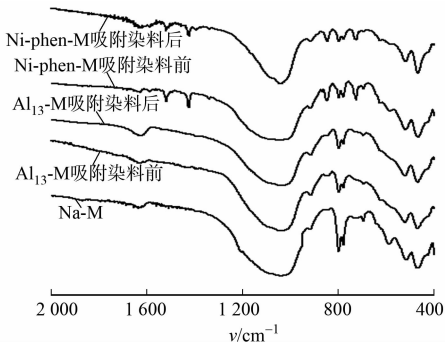


图 6 样品傅里叶红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of samples

3 结论

- 1) 聚合羟基铝离子及 Ni^{2+} 与邻菲罗啉生成的螯合物改性可使蒙脱石的电性由负变正,因而,对带负电的物质具有较强的静电引力作用,对直接大红染料的吸附脱色率可达 90% 以上.
- 2) 聚合羟基铝离子改性蒙脱石的 ζ -电位绝对值在酸性时较小,容易聚沉,因而,在酸性条件下具有更好的吸附效果,但不适于碱性条件. Ni^{2+} 与邻菲罗啉生成的螯合物改性蒙脱石对直接大红染料的吸附以范德华力和氢键为主,因而,吸附性基本不受 pH 值的影响.
- 3) 动力学研究表明:聚合羟基铝离子改性蒙脱石吸附染料较快,液膜扩散是主要的控速步骤,可用准一级动力学描述;而 Ni^{2+} 与邻菲罗啉生成的螯合物改性蒙脱石吸附染料较慢,粒内扩散限速作用大,更接近准二级动力学模型.
- 4) 热力学研究表明:Langmuir 模型适用于聚合羟基铝离子改性蒙脱石的吸附,而 Freundlich 模型则更适用于 Ni^{2+} 与邻菲罗啉生成的螯合物改性蒙脱石的吸附,两者吸附量相近,大约为 $22\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

参考文献:

[1] YU Shujun,MEI Huiyang,CHEN Xin,*et al.* Impact of environmental conditions on the sorption behavior of radio-nuclide Sr(II) on Na-montmorillonite[J]. Journal of Molecular Liquids,2015,203(5):39-46. DOI:10.1016/j.molliq.2014.12.041.

[2] AKPOMIE K,DAWODU F A,ADEBOWALE K. Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential [J]. Alexandria Engineering Journal,2015,54(3):757-767. DOI:10.1016/j.aej.2015.03.025.

[3] DU Huihui,CHEN Wenli,CAI Peng,*et al.* Competitive adsorption of Pb and Cd on bacteria-montmorillonite composite[J]. Environmental Pollution,2016,218(11):168-175. DOI:10.1016/j.envpol.2016.08.022.

[4] ADDY M,LOSEY B,MOHSENI R,*et al.* Adsorption of heavy metal ions on mesoporous silica-modified montmoril-lonite containing a grafted chelate ligand[J]. Applied Clay Science,2012,59/60(5):115-120. DOI:10.1016/j.clay.2012.02.012.

[5] WANG Guifang,HUA Yuyan,SU Xin,*et al.* Cr(VI) adsorption by montmorillonite nanocomposites[J]. Applied Clay Science,2016,124/125(5):111-118. DOI:10.1016/j.clay.2016.02.008.

- [6] MARKIEWICZ M, MROZIK W, REZWAN K, *et al.* Changes in zeta potential of imidazolium ionic liquids modified minerals: Implications for determining mechanism of adsorption[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(2): 706-712. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.09.053.
- [7] ZADAKA D, RADIAN A, MISHAEL Y G. Applying zeta potential measurements to characterize the adsorption on montmorillonite of organic cations as monomers, micelles, or polymers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 352(1): 171-177. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.08.010.
- [8] YANG Jie, YU Kai, LIU Cun. Chromium immobilization in soil using quaternary ammonium cations modified montmorillonite: Characterization and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321(5): 73-80. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.09.003.
- [9] FERREIRO E A, De BUSSETTI S G. Apparent and partial specific adsorption of 1,10-phenanthroline on mixtures of Ca-montmorillonite, activated carbon, and silica gel[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 292(1): 54-62. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.05.050.
- [10] CHANGCHAIVONG S, KHAODHIARB S. Adsorption of naphthalene and phenanthrene on dodecylpyridinium-modified bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 43(3/4): 317-321. DOI: 10.1016/j.clay.2008.09.012.
- [11] IJAGBEMI C O, BAEK M H, KIM D S. Adsorptive performance of un-calcined sodium exchanged and acid modified montmorillonite for Ni^{2+} removal: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and regeneration studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(3): 746-755. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.115.
- [12] BHATTACHARYYA K G, GUPTA S S. Influence of acid activation on adsorption of $\text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ on Kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 136(2): 1-13. DOI: 10.1016/j.ccej.2007.03.005.
- [13] WU Xilin, ZHAO Donglin, YANG Shitong. Impact of solution chemistry conditions on the sorption behavior of $\text{Cu}(\text{II})$ on Lin'an montmorillonite[J]. *Desalination*, 2011, 269(1/2/3): 84-91. DOI: 10.1016/j.desal.2010.10.046.
- [14] SONDI I, BISCAN J, PRAVDIC V. Electrokinetics of pure clay minerals revisited[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 178(2): 514-522. DOI: 10.1006/jcis.1996.0146.
- [15] HUANG Fuchuang, LEE J F, LEE C K, *et al.* Effects of cation exchange on the pore and surface structure and adsorption characteristics of montmorillonite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 239(1/2/3): 41-47. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2003.10.030.
- [16] ELSHERBINY A S. Adsorption kinetics and mechanism of acid dye onto montmorillonite from aqueous solutions: Stopped-flow measurements[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 83/84(10): 56-62. DOI: 10.1016/j.clay.2013.07.014.
- [17] HU Bingjie, LUO Hanjin. Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(3): 769-775. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.07.062.
- [18] WANG Guifang, SU Xin, HUA Yuyan, *et al.* Kinetics and thermodynamic analysis of the adsorption of hydroxy-Al cations by montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 129(8): 79-87. DOI: 10.1016/j.clay.2016.04.023.
- [19] YANG Xiaohong, WEI Shiyong, FANG Dun, *et al.* Hydroxyiron polymers-montmorillonite: Preparation, characterization and adsorption characteristics for selenate[J]. *Chinese of Inorganic Chemistry*, 2014, 30(12): 2863-2871. DOI: 10.11862/CJIC.2014.385.
- [20] TONG Dongshen, ZHOU Chunhui, LU Yan, *et al.* Adsorption of acid red G dye on octadecyl trimethylammonium montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 50(3): 427-431. DOI: 10.1016/j.clay.2010.08.018.

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 刘源岗)