

复合改性黏土吸附净化水中染料污染物研究

陈望香, 李 强, 朱振华, 王兴磊, 闫俊杰, 刘云庆
(伊犁师范学院 化学与环境科学学院, 新疆 伊宁 835000)

摘 要:【目的】探究一种新的污水中染料的吸附去除方法,为受污染的河道水体净化提供参考。【方法】通过将十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和壳聚糖(CTS)复合改性蛭石作为一种新的吸附材料,以典型染料酸性大红模拟受污染水体,在单因素实验的基础上根据Box-Behnken中心组合设计原理,选取投加量、吸附温度和粒径3种因素为影响因子,酸性大红的去除率为响应值,采用3因素3水平响应面分析法,建立了二次多项式回归方程预测模型,确定了最佳吸附条件。【结果】投加量和吸附温度为显著因素,复合改性蛭石对酸性大红吸附的最佳条件为:复合改性蛭石投加量为0.35 g,吸附温度为25℃,粒径60~80目,在此条件下酸性大红的去除率可达95.9%。【结论】复合改性蛭石对模拟污染水体中酸性大红具有良好的吸附效果,使其在河道净水处理方面具有较好的应用前景。

关 键 词:染料; 污染物; 吸附; 净化

中图分类号:X703

文献标志号:A

doi:10.13522/j.cnki.ggps.20180240

陈望香,李强,朱振华,等. 复合改性黏土吸附净化水中染料污染物研究[J]. 灌溉排水学报,2018,37(9):116-122.

0 引 言

纺织工业的快速发展,印染产品的多样化和产量的加大,势必带来废水量的增加。当染料废水排入河道水体时能吸收光线,降低水体透明度,影响水生生物的生长,不利于水体自净。严重污染的水体,对附近的土壤和生物都极易产生危害,用被污染的河水作为灌溉水源时,由于碱性大,会引起土壤盐碱化,必须经过净化处理^[1-2],尤其是毒害严重的染料,如一些偶氮类染料,化学惰性高,且废水组分多样,已受到广泛关注。因此,节省水的用量,减少污水排放,对缓解我国水资源短缺问题具有非常重要的意义。目前处理该污水的主要方法包括物理吸附法、化学氧化法以及微生物降解法等^[3]。其中吸附法因不引入新污染物、能耗低、简单易操作等优点,成为去除污染物最为简单有效的方法之一^[4-5]。开发和利用资源丰富、价格低廉的天然吸附材料(如蛭石)具有良好的发展前景^[6-7]。蛭石属于2:1型层状镁(铝)硅酸盐矿物,由2个硅氧四面体和1个镁(铝)氧(氢氧)八面体构成的结构单元层。一般天然蛭石原土表面是亲水性,水分子的竞争吸附作用使蛭石原土对水中有机物的吸附能力有限。利用阳离子交换性,能使有机阳离子取代层间无机阳离子进入层间域,从而得到有机蛭石。目前蛭石有机改性剂主要有胺盐^[8-12](季铵盐类和其他胺类化合物)和有机大分子改性剂^[13]。其中季铵盐阳离子表面活性剂是目前使用最广泛的有机改性剂,但有机蛭石结构功能单一,实际污水成分复杂,可通过引入带有多种官能团的其他高分子聚合物对其进行功能修饰。

因此,利用十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和壳聚糖(CTS)对蛭石进行复合改性。以典型偶氮染料酸性大红模拟污染水体,利用响应面曲线法研究不同影响因素(如投加量、吸附温度、pH值、粒径、初始质量浓度等)对模拟污水中酸性大红的去除率及去除效果影响,进一步分析其吸附原理,以期受污染河道水体的净化提供一定参考和理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器

材料:吸附实验所用蛭石原土购自新疆尉犁;壳聚糖(脱乙酰化90%),生化试剂,上海化学试剂厂;十六

收稿日期:2018-04-24

基金项目:新疆维吾尔自治区自然科学基金青年项目(201442137-28)

作者简介:陈望香(1985-),女。讲师,硕士,主要从事废水处理新技术与新材料的制备研究。E-mail: cwangxiang@163.com

烷基三甲基溴化铵,分析纯,天津永晟精细化工有限公司;酸性大红 GR,工业级,天津市大茂化学试剂厂;高锰酸钾,分析纯,上海三浦化工仪器有限公司;冰乙酸,分析纯,天津光复科技发展有限公司;氢氧化钠、盐酸、水乙醇,均为分析纯,天津市北联精细化学品开发有限公司。

仪器:HJ-4A型磁力加热搅拌器,江苏金坛市易通电子有限公司;TG16-WS型离心机,湖南湘仪实验室仪器开发公司;QYC-200型全温培养摇床,上海新苗医疗器械制造有限公司;UV-3802型紫外可见分光光度计,上海仪器有限公司;YB-500A型高速多功能粉碎机,上海力箭机械有限公司;PHSJ-5型pH计,上海精密科学仪器有限公司;IRPrestige-21型傅里叶红外变换光谱仪,日本津岛公司;EMPYREAN型X-射线衍射仪,荷兰帕纳科公司。

1.2 复合有机蛭石的制备

称取一定量的壳聚糖(CTS)溶于体积分数为5%的冰乙酸溶液中,配制成质量分数为1%的壳聚糖溶液,在60℃恒温下搅拌2h,待壳聚糖完全溶解后加入一定体积的十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)溶液,继续搅拌4h,得到CTMAB/CTS的复合溶液。将粉碎后过60~80目筛的蛭石原土加入到CTMAB/CTS的复合溶液中,保持固液质量比为1:10;60℃下恒温搅拌6h,陈化12h后抽滤分离,蒸馏水洗涤,在60℃下烘干,粉碎过筛,密封保存备用。

1.3 吸附试验

称取0.2g复合改性蛭石置于50mL锥形瓶中,再准确移取20mL含已知质量浓度的酸性大红溶液,密封后置于摇床中,在设定温度下震荡(150r/min)一定时间后离心分离(3000r/min,10min)。取上清液经适当稀释后用紫外可见分光光度计在波长505nm下测定酸性大红的量,计算吸附效率(即酸性大红的去除率,%)。

1.4 吸附热力学

根据吸附热力学参数吉布斯自由能变(ΔG^0)、焓变(ΔH^0)和熵变(ΔS^0),来分析温度对复合改性蛭石吸附酸性大红的影 响。计算式为:

$$K_c = C_{Ac}/C_e, \quad (1)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c, \quad (2)$$

$$\ln K_c = -\Delta H^0/(TR) + \Delta S^0/R, \quad (3)$$

式中: K_c 为热力学吸附平衡常数; C_{Ac} 和 C_e 分别表示平衡时存在于吸附剂和溶液中的酸性大红的的质量浓度(mg/L); T 表示绝对温度(K); R 为理想气体常数8.314J/(mol·K)。

1.5 数据处理

在单因素实验的基础上,根据Box-Behnken的中心组合设计原理,设计3因素3水平的响应面法优化实验,通过Design-Expert 8.0数据分析软件进行回归分析,确定各工艺条件的影 响因子,以酸性大红去除率为响应值作响应面与等高线图,分析优化最佳吸附条件。

2 结果与分析

2.1 傅里叶红外变换光谱分析

将蛭石原土、CTMAB、CTS和复合改性蛭石用KBr压片,在400~4000cm⁻¹范围内摄谱,通过傅里叶红外光谱仪进行红外光谱分析。图1为蛭石原土、CTMAB、CTS和复合改性蛭石的红外光谱图。由图1可知,蛭石原土的红外光谱图中457、683和1002cm⁻¹为蛭石晶体片层中Si-O的伸缩振动、R-O-Si(R=Fe, Al, Mg)振动和Si-O-Si弯曲振动吸收峰^[14],1648cm⁻¹为蛭石层间吸附水O-H的弯曲振动吸收峰^[15],3444和3715cm⁻¹分别为四面体片层中-OH的伸缩振动和Si-OH基团中O-H的拉伸振动吸收峰^[16]。这些红外特征峰都与蛭石的结构特征有关。

与蛭石原土的红外光谱相比,复合改性蛭石出现了一些新的吸收峰:1474、2920和2850cm⁻¹处的吸收峰分别代表CH₃的反对称变形振动峰、CH₂的反对称及对称伸缩振动峰^[17-18],1655和1597cm⁻¹为酰胺I带和-NH₂的N-H变形振动吸收峰^[19-20],说明壳聚糖和CTMAB已成功负载在蛭石上。

2.2 XRD表征

从图2可以看出,蛭石原土出现底面间距为1.43nm的衍射主峰,是镁基蛭石的特征峰,另外还有1.25、1.19和1.01nm的特征峰,说明蛭石原土还含有少量钙型蛭石,水黑云母和金云母。经CTMAB和CTS复合

改性的蛭石衍射主峰明显向低角度移动,蛭石(d_{001})峰(1.43 nm)变弱,出现了4.01 nm的新衍射峰。复合改性蛭石的衍射峰和蛭石原土大致相似,说明蛭石经复合改性,晶型结构没有发生明显改变。底面间距被CTMAB和CTS撑大,层间距增加,吸附性能增强。

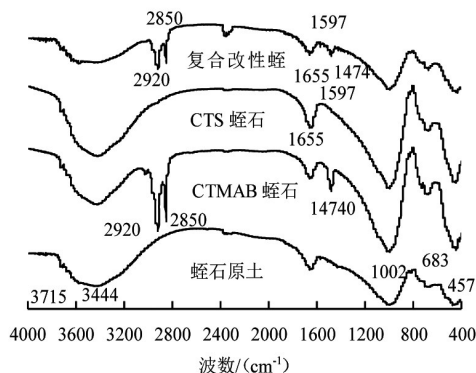


图1 蛭石原土和复合改性蛭石的红外光谱图

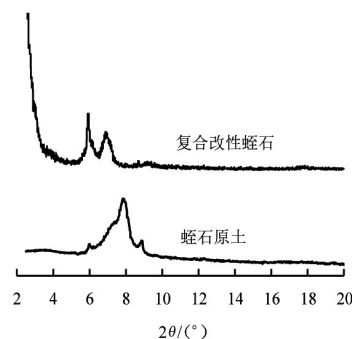


图2 蛭石原土和复合改性蛭石的XRD图谱

2.3 复合改性蛭石吸附酸性大红废水单因素影响分析

2.3.1 吸附时间对酸性大红去除率的影响

取20 mL初始质量浓度为10 mg/L的酸性大红溶液,在pH值为7,温度为25 ℃的条件下,投加0.2 g粒径为60~80目的复合改性蛭石进行吸附试验。研究吸附时间对酸性大红去除率的影响,结果如图3(a)所示。

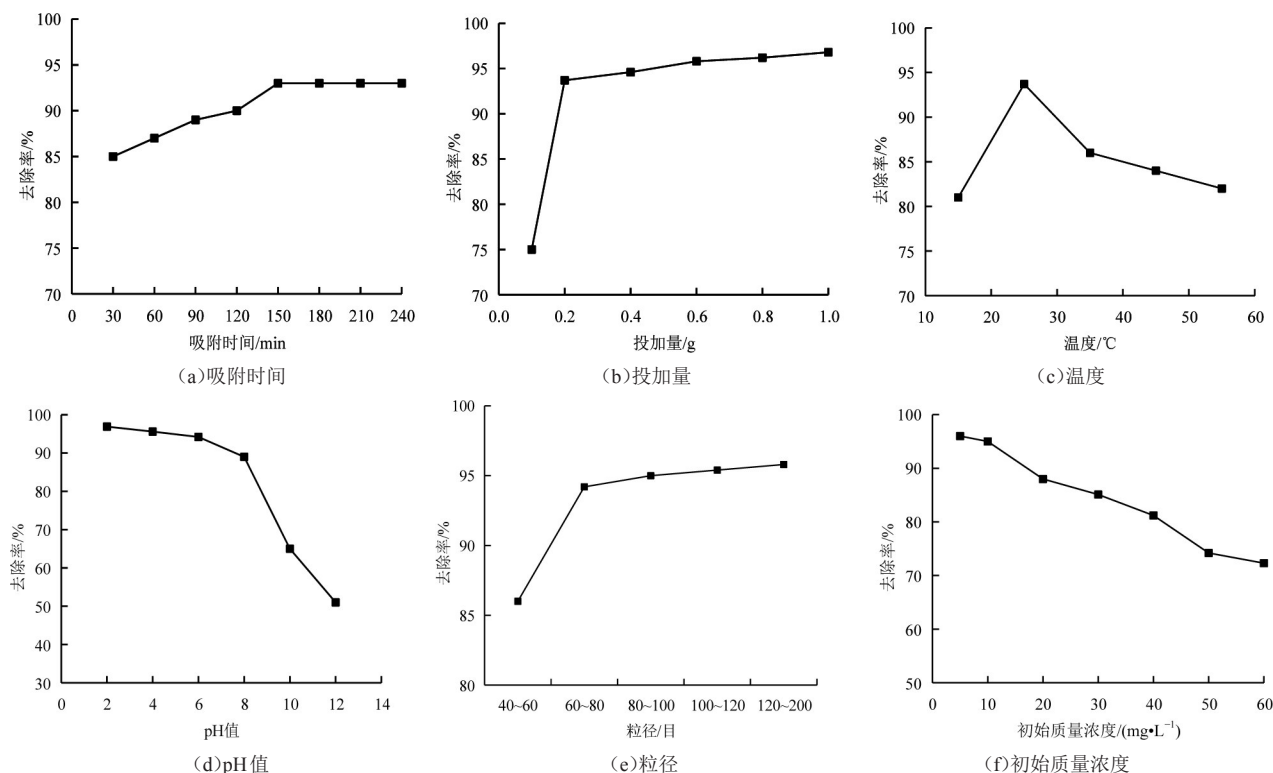


图3 不同影响因素对水中酸性大红的去除率曲线

由图3(a)可知,复合改性蛭石对酸性大红的去除率随着吸附时间的增加呈上升趋势,当吸附时间达到150 min时,溶液中酸性大红的去除率达到最大(去除率高达93.7%),之后去除率趋于稳定,表明吸附已达到平衡。因此,选择复合改性蛭石的最佳吸附时间为150 min。

2.3.2 投加量对酸性大红去除率的影响

取20 mL初始质量浓度为10 mg/L的酸性大红溶液,在pH值为7,温度为25 ℃的条件下,投加不同量粒径为60~80目的复合改性蛭石进行吸附试验,振荡吸附150 min后,研究投加量对酸性大红去除率的影响,结果如图3(b)所示。

由图3(b)可知,随着投加量的增加,复合改性蛭石对酸性大红的去除率先增大,后趋于平缓。当复合改性蛭石投加量为0.2 g时,去除率为93.7%,投加量为0.4 g时,去除率为94.6%,二者的去除率相差不大。因此,综合吸附效率和节约原料(废水处理的成本)二方面考虑,选择最佳投加量为0.2 g。

2.3.3 吸附温度对酸性大红去除率的影响

取20 mL初始质量浓度为10 mg/L的酸性大红溶液,在pH值为7的条件下,投加0.2 g粒径为60~80目的复合改性蛭石进行吸附试验,控制吸附温度分别为15、25、35、45、55℃,吸附150 min后,研究不同吸附温度复合改性蛭石对酸性大红去除率的影响,结果如图3(c)所示。

由图3(c)可知,吸附温度 $T<25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,复合改性蛭石对酸性大红的去除率随着温度的升高而增大; $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,吸附率达最高; $T>25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时复合改性蛭石对酸性大红的去除率随着温度的升高有一定的下降。综合式(1)、式(2)、式(3)计算25、35、45、55℃的热力学参数 ΔG° 、 ΔH° 和 ΔS° (表1)可知,在不同温度下 $\Delta G^{\circ}<0$,表明吸附是一个自发的、吉布斯函数下降的过程; $\Delta S^{\circ}<0$ 表明吸附过程中,自由度减少,分子平动受到限制,熵减少;所以 $\Delta H^{\circ}=T\Delta S^{\circ}+\Delta G^{\circ}<0$ 。因此,吸附反应是放热反应,故确定最佳反应温度为25℃。

表1 复合改性蛭石吸附酸性大红的热力学参数

T/K	K_c	$\Delta G^{\circ}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^{\circ}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^{\circ}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
298	12.021	-6.161	-25.89	-67.35
308	6.158	-4.655		
318	5.242	-4.380		
328	4.430	-4.059		

2.3.4 pH值对酸性大红去除率的影响

取20 mL初始质量浓度为10 mg/L的酸性大红溶液,吸附温度为25℃,调节废水pH值分别为2、4、6、8、10、12的条件下,投加0.2 g粒径为60~80目的复合改性蛭石进行吸附实验,吸附150 min后,研究pH值对酸性大红去除率的影响,结果如图3(d)所示。

由图3(d)可知,溶液pH值对复合改性蛭石吸附作用的影响较为明显,酸性条件有利于酸性大红的吸附,pH值越低,去除率越高,pH值增大,去除率降低。pH值在2~6之间,去除率变化范围较小,同时考虑pH值过低对设备腐蚀性较大,故选择pH值为6。

2.3.5 粒径对酸性大红去除率的影响

在废水pH值为6,吸附温度为25℃的条件下,取20 mL初始质量浓度为10 mg/L的酸性大红溶液,投加0.2 g粒径为60~80目、80~100目、100~120目、120~200目、200~300目筛的复合改性蛭石进行吸附实验,吸附150 min后,研究不同粒径的复合改性蛭石对酸性大红去除率的影响,结果如图3(e)所示。

由图3(e)可知,在试验条件下随着复合改性蛭石粒径的减少,酸性大红的去除率逐渐增大,当粒径为过80~100目筛时,去除率达95.0%以上,粒径继续减少,对提高酸性大红的去除率影响不是很大。因此,选择粒径为80~100目为宜。

2.3.6 初始质量浓度对酸性大红去除率的影响

在废水pH值为6,吸附温度为25℃的条件下,分别取20 mL初始质量浓度为5、10、20、30、40、50、60 mg/L的酸性大红溶液,投加0.2 g粒径为80~100目的复合改性蛭石进行吸附实验,吸附150 min后,研究初始质量浓度对酸性大红去除率的影响,结果如图3(f)所示。

由图3(f)可知,不同初始质量浓度对复合改性蛭石去除溶液中酸性大红的效果影响很大,去除率随着初始质量浓度的增加而降低。

2.4 响应面法优化吸附工艺条件

2.4.1 响应面分析因素水平的选取

综合考虑单因素试验结果,选取复合改性蛭石投加量(A)、吸附温度(B)、粒径(C)作为考察的变量、以去除率为响应值,根据Box-Behnken的中心组合设计原理,进行3因素3水平共17个试验点的响应面分析试验^[21]。在响应面软件中每一自变量的低、中、高试验水平分别以-1,0,1进行编码。试验因素与水平设计见表2,试验方案及试验结果见表3所示。

表2 Box-Behnken试验设计因素与水平

因素	编码	水平编码		
		-1	0	1
投加量/g	A	0.1	0.2	0.4
吸附温/℃	B	15	25	35
粒径/目	C	60~80	80~100	100~120

2.4.2 模型的建立及方差分析

应用 Design- Expert 8.0 软件处理表 3 中的数据,再进行多元二次回归方程的曲线拟合,得到数学模型:
 $Y=92.10+17.35A-3.57B+1.95C+5.65AB-4.55AC+1.95BC-11.75A^2-2.70B^2-6.65C^2$ 。

表 3 响应面试验设计及结果

试验号	A	B	C	去除率/%	
				实际值	预测值
1	1	-1	0	91.0	92.3
2	1	1	0	94.6	97.1
3	0	1	1	83.0	83.1
4	0	0	0	92.8	92.1
5	0	1	-1	75.9	75.3
6	0	-1	1	85.7	86.3
7	0	0	0	91.0	92.1
8	0	0	0	93.7	92.1
9	0	0	0	94.6	92.1
10	-1	-1	0	72.0	69.5
11	1	0	1	91.0	88.5
12	-1	0	1	61.0	62.9
13	-1	0	-1	47.3	49.9
14	0	0	0	88.4	92.1
15	0	-1	-1	86.4	86.3
16	-1	1	0	53.0	51.1
17	1	0	-1	95.5	93.7

表 4 回归模型的方差分析

方差来源	自由度	平方和	均方	F 值	P 值
模型	9	3 629.61	403.29	43.76	<0.000 1
A	1	2 408.18	2 408.18	261.33	<0.000 1
B	1	102.24	102.24	11.1	0.012 6
C	1	30.42	30.42	3.3	0.112 1
AB	1	127.69	127.69	13.86	0.007 4
AC	1	82.81	82.81	8.99	0.02
BC	1	15.21	15.21	1.65	0.239 8
A ²	1	581.32	581.32	63.08	<0.000 1
B ²	1	30.69	30.69	3.33	0.110 7
C ²	1	186.2	186.2	20.21	0.002 8
残差	7	64.51	9.22		
失拟项	3	40.31	13.44	2.22	0.228 1
纯误差	4	24.2	6.05		
总误差	16	3 694.12			

为了说明回归方程的有效性及各因素对去除率的影响程度,对模型进行了方差分析和显著性检验,结果见表 4。由表 4 可知,该模型 F 值为 43.76,概率 P 值<0.000 1,模型通过了显著性检验;失拟值 P 值为 0.228 1>0.05,未通过显著性检验^[22];该模型的校正决定系数 $R_{adj}^2=0.960 1$,说明该模型能解释 96.01%响应值的变化,说明该模型拟合程度良好。模型的预测值和真实值之间复相关系数 R^2 为 0.991 5,试验误差小,因此可采用响应面法优化后的工艺提高复合改性蛭石对酸性大红的吸附率。模型中的一次项 A、B 显著,交互项 AB、AC 显著,二次项 A²、C² 显著(P<0.05)。在所选的因素水平范围内,按照不同因素对结果的影响排序为 A>B>C。

2.4.3 响应面分析

根据回归方程绘制的响应面图(图 4),可以直观反映各因素交互作用对响应值的影响。从图 4 可以看出,响应面曲线较陡,说明 A、B 即投加量、吸附温度对去除率的影响较为明显;粒径的响应面图表现曲线较为平缓,对去除率的影响次之。

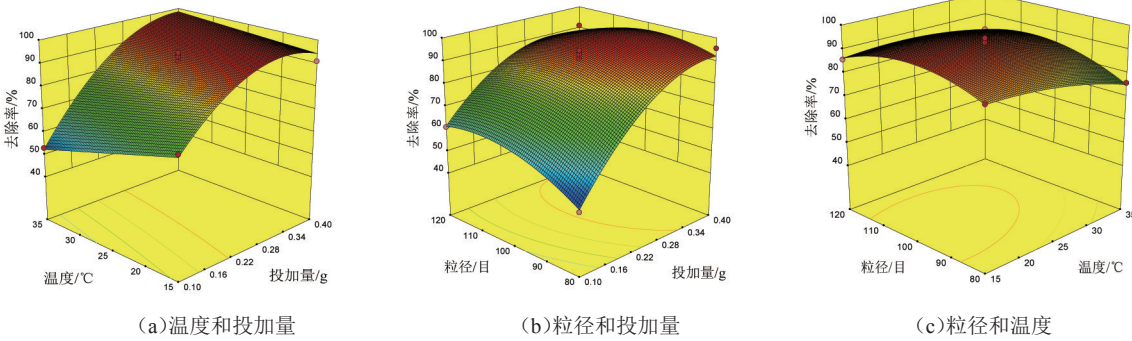


图 4 各影响因素之间交互作用的响应三维图

通过回归方程的响应面曲线图对模型方程进行典型性分析,回归模型存在最大稳定点,即投加量 0.35 g,吸附温度 24.4 ℃,粒径 63.8 目,考虑到实际操作条件后得到最终优化条件为复合改性蛭石投加量 0.35 g,吸附温度为 25 ℃,粒径 60~80 目,在以上条件下去除率的理论预测值达到 96.0%。

2.4.4 验证试验

为检验响应曲面法所得结果的可靠性,采用优化条件进行检验,取复合改性蛭石进行 3 次平行吸附实验,得到酸性大红的实际去除率分别为 95.4%、96.0%、96.2%,平均去除率为 95.9%。验证试验结果与预测值很接近,说明回归方程能够比较真实地反映各因素对酸性大红去除率的影响。

3 讨 论

印染废水一般有机物量高、色度深、碱度大、可生化性较差,严重影响了水体生态环境。随着废水排放标准的日益严格,势必对受污染的河道水体净化材料进行深入的探索。本研究发现,由于有机阳离子引入,使有机蛭石的亲水性大大降低,疏水性增强;壳聚糖是一种阳离子型聚电解质天然多糖,其分子中内含可有反应的氨基、羟基等多种活性官能团,使其对有机物具有螯合或吸附作用。经CTMAB和CTS改性之后的复合蛭石,其层间和表面具有带正电荷的季铵盐离子和壳聚糖,通过静电作用,可对偶氮染料中的阴离子染料具有较好的吸附性能。

本研究中,吸附量随着吸附剂表面积的增加而增加,增加投加量相当于增大了吸附面积,使其对酸性大红的吸附位点增多,且由于CTMAB和CTS的协同作用,去除率则相应增加。由于吸附材料相互碰撞,溶液中可吸附的量一定,继续增加吸附剂的用量,酸性大红的去除率变化也不明显。根据热力学参数吉布斯自由能变(ΔG^0)、焓变(ΔH^0)和熵变(ΔS^0)可知,吸附是一个自发的、吉布斯函数下降的过程,吸附反应是放热反应。在酸性条件下,酸性大红分子结构中含有亲质子基团 SO_3^- 和极性基团 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等,能促进反应的进行^[23]。同时在低pH值,复合改性蛭石中的壳聚糖发生质子化,壳聚糖上的 $-\text{NH}_2$ 质子化形成 $-\text{NH}_3^+$,pH值越低,质子化的氨基越多,吸附剂对阴离子染料酸性大红的去除率越高^[24]。在碱性条件下, $-\text{NH}_3^+$ 会失去质子成为 $-\text{NH}_2$,同时复合改性蛭石表面吸附了溶液中 OH^- 离子,而酸性大红是一种有机磺酸钠盐,在水溶液中电离后带负电荷,这样吸附剂表面与酸性大红分子之间会产生静电斥力,不利于吸附。

粒径大小对吸附剂的比表面积和吸附质的扩散速率都有影响,复合改性蛭石粒径越小,其比表面积越大,吸附质的扩散速率也越大,吸附能力越强^[25]。粒径继续减少,酸性大红的去除率提高较少,这是因为复合改性蛭石的面积增大到一定程度,复合改性蛭石与酸性大红的配比达到近乎最大,则表现为酸性大红的去除率提高较少。同时粒径越细,增加了预处理复合改性蛭石的工作量,吸附后固液分离也越困难。在相同投加量的情况下,复合改性蛭石的吸附位点和吸附面积是一定的^[26-27],初始质量浓度越大,分子间会产生竞争吸附,同时反应活性位点和总吸附面积都在减少,有少量酸性大红会有解吸的现象,所以去除率降低。通过响应面分析,可知投加量、吸附温度对去除率的影响较为明显;粒径的响应面图表现曲线较为平缓,对去除率的影响次之,各因素对去除率的影响排序依次为投加量>吸附温度>粒径。

4 结 论

1)Box-Behnken 试验设计研究表明,复合改性蛭石吸附酸性大红过程中,复合改性蛭石的投加量、吸附温度是对去除率有显著影响的因素;二次项中,复合改性蛭石的投加量和粒径是对去除率有显著影响的因素;交互项中,复合改性蛭石的吸附温度和投加量,粒径和投加量的交互作用是对吸附率有显著影响的因素。

2)复合改性蛭石对酸性大红的最佳吸附条件为:改性蛭石投加量为0.35 g,吸附温度为25℃,粒径60~80目,在此条件下酸性大红的去除率可达95.9%,复合改性蛭石对酸性大红的去除效果显著。

参考文献:

- [1] 胡洪静, 吴鑫淼, 齐成伟, 等. 节水压采区农业种植结构多目标优化研究:以衡水市为例[J]. 灌溉排水学报, 2017, 36(10): 95-99.
- [2] 韩剑宏, 王旭平, 张连科, 等. 发酵玉米秸秆对盐碱地土壤肥力指标的影响[J]. 灌溉排水学报, 2017, 36(12): 56-61.
- [3] 张华春, 熊国臣. 偶氮染料废水处理方法研究进展[J]. 染料与染色, 2016, 53(3): 45-51.
- [4] LAZARIDIS N K, KYZAS G Z, VASSILIOU A A, et al. Chitosan derivatives as biosorbents for basic dyes[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces and Colloids, 2007, 23(14): 7 634-7 643.
- [5] 高青, 齐学斌, 赵志娟, 等. 小麦秸秆和小麦秸秆生物质炭对低质量浓度 Cd^{2+} 的吸附特性研究[J]. 灌溉排水学报, 2017, 36(2): 12-19.
- [6] XU S, WANG J, WU R, et al. Effect of degree of substitution on adsorption behavior of Basic Green 4 by highly crosslinked amphoteric starch with quaternary ammonium and carboxyl groups[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 66(1): 55-59.
- [7] MANE V S, DEO M I, CHANDRA S V. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash[J]. Journal of Environmental Management, 2007, 84(4): 390-400.
- [8] 王菲菲, 吴平霄, 党志, 等. 蛭石矿物柱撑改性及其吸附污染物研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(2): 177-182.
- [9] WILLIAMS-DARYN S, THOMAS R K, CASTRO M A, et al. The Structures of complexes of a vermiculite intercalated by cationic surfactants, a mixture of cationic surfactants, and a mixture of cationic and nonionic surfactants[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 256(2): 314-324.
- [10] RAY S S, OKAMOTO M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28 (11): 1 539-1 641.

- [11] SIMHA M G, VALÁSKOVÁ M, CAPKOVÁ P, et al. Structural ordering of organovermiculite: experiments and modeling[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 313(1): 281-287.
- [12] 张青山, 朱湛, 王琦, 等. 烷基季铵盐插层剂的合成及应用[J]. *化学研究与应用*, 2003, 15(6): 849-851.
- [13] 朱建喜, 胡大千, 何宏平. 层间水含量对蛭石有机改性影响的研究[J]. *矿物学报*, 2001, 21(3): 464-466.
- [14] YU X, WEI C, KE L, et al. Development of organovermiculite-based adsorbent for removing anionic dye from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1/3): 499-507.
- [15] LONG H, WU P X, YANG L, et al. Efficient removal of cesium from aqueous solution with vermiculite of enhanced adsorption property through surface modification by ethylamine[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 428: 295-301.
- [16] YU X B, WEI C H, KE L, et al. Preparation of trimethylchlorosilane-modified acid vermiculites for removing diethyl phthalate from water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 369(1): 344-351.
- [17] 程华丽, 李瑾, 王涵, 等. 壳聚糖/蒙脱土插层复合物对活性红染料的吸附热力学研究[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2014, 44(6): 90-96.
- [18] 蒋婷婷, 喻恺, 罗启仕, 等. HDTMA 改性蒙脱土对土壤 Cr(VI) 的吸附稳定化研究[J]. *环境科学*, 2016, 37(3): 1 039-1 047.
- [19] WU P, DAI Y. Characterization of organo-montmorillonites and comparison for Sr(II) removal: Equilibrium and kinetic studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 191(19): 288-296.
- [20] PALUSZKIEWICZ C, STODOLAK E, HASIK M, et al. FT-IR study of montmorillonite-chitosan nanocomposite materials[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 79(4): 784-788.
- [21] SU C Y, LI W G, LIU X Z. Surface chemical characteristics of acid-thermal modified sepiolites and the adsorption performance of tannin[J]. *Journal of Xian University of Architecture and Technology*, 2012, 44(2): 248-252.
- [22] YIN X, YOU Q, JIANG Z. Optimization of enzyme assisted extraction of polysaccharides from *Tricholoma matsutake* by response surface methodology [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(3): 1 358-1 364.
- [23] 张立娜, 陈泉源, 柯玉娟, 等. 污泥活性炭的制备及其对染料废水脱色性能的研究[J]. *安全与环境工程*, 2009, 16(1): 44-47.
- [24] 李克斌, 张涛, 魏红, 等. 壳聚糖吸附酸性大红及 Cu²⁺ 对吸附的增强作用[J]. *环境科学*, 2009, 30(9): 2 586-2 591.
- [25] YANG Y, TOMLINSON D, KENNEDY S, et al. Dewatered alum sludge: A potential adsorbent for phosphorus removal[J]. *Water Science and Technology*, 2006, 54(5): 207-213.
- [26] YAVUZ M, GODE F, PEHLIVAN E, et al. An economic removal of Cu²⁺ and Cr³⁺ on the new adsorbents: Pumice and polyacrylonitrile /pumice composite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 137(3): 453-461.
- [27] LIU T Y, WANG Z L, YAN X X, et al. Removal of mercury (II) and chromium (VI) from wastewater using a new and effective composite: Pumice-supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 245(1): 34-40.

Using Modified Compost Clays to Adsorb Dye Pollutants in Water

CHEN Wangxiang, LI Qiang, ZHU Zhenhua, WANG Xinglei, YAN Junjie, LIU Yunqing
(College of Chemistry and Environmental Science, Yili Normal University, Yining 835000, China)

Abstract: **【Objective】** This paper presents a new method to remove dye pollutants from water by adsorption. **【Method】** The adsorption material was CTMAB/CTS vermiculite, a modified compound of cetyltrimethylammonium bromide and chitosan, and the typical acid scarlet served as the wastewater. Based on the single factor experiments and the principles of Box-Behnken central composite experimental design, the response surface methodology (RSM) with 3 factors and 3 levels was employed to study the removal rate of the acid scarlet. Here, the three factors referred to the effective elements of dosage, adsorption temperature and particle size. A quadratic polynomial regression equation was founded able to successfully predict the removal rate, through which the optimum adsorption conditions was gained. **【Result】** The parameters of the dosage and the adsorption temperature were the significant affecting adsorption. The optimal adsorption conditions were as follows: the modified vermiculite dosage was 0.35 g, the adsorption temperature was 25 °C, the modified vermiculite particle size was 60~80 mesh. Under these condition, the removal rate of acid scarlet could reached 95.9%. **【Conclusion】** The modified vermiculite had a good adsorption capacity to the acid scarlet in the studied polluted water and is therefor able to purify pollutants in rivers.

Key words: dye; pollutants; adsorption; purification

责任编辑: 陆红飞