

## 钢渣对阴离子染料刚果红的吸附特性和机理

王雯, 谢丽, 王帅, 周琪

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要:** 研究了钢渣对阴离子染料刚果红的吸附, 并考察了初始刚果红浓度、钢渣投加量、钢渣粒径等因素对吸附过程的影响。试验条件下, 钢渣可以吸附去除 95% 以上的刚果红, 且吸附过程不受 pH 值和温度的影响。钢渣单位吸附量随初始刚果红浓度的增加而增加, 随钢渣投加量、钢渣粒径的增大而减少。钢渣吸附处理刚果红过程符合准二级吸附速率方程及 Freundlich 等温吸附方程。对比试验发现钢渣对阳离子孔雀石绿染料的吸附效果优于阴离子刚果红染料, 但对同为阳离子染料的亚甲基蓝吸附效果却很差。电镜扫描 (SEM) 及红外光谱 (FTIR) 分析进一步表明, 钢渣吸附处理阴、阳离子染料的效果, 与染料在钢渣表面的结合方式密切相关, 结晶体的形成有利于染料分子的吸附。

**关键词:** 钢渣; 阴离子染料; 动力学; 吸附等温线; 红外光谱; 电镜扫描

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

### Adsorption Properties and Mechanism of Anionic Congo Red Dyeing Wastewater by Steel Slag

WANG Wen, XIE Li, WANG Shuai, ZHOU Qi

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The adsorption of Congo red from solution was conducted by using steel slag as the adsorbent. The effects of initial concentrations of Congo red, slag dosages and its particle sizes on the adsorption process were investigated. Under the tested condition, steel slag was observed to adsorb above 95% Congo red, and the adsorption process was not affected by pH and temperature. The amount of dye adsorbed per unit weight of steel slag increased with increasing initial concentrations of Congo red, while decreased slightly with the increase of slag dosages and particle sizes. Kinetic and isotherm studies showed that the adsorption process followed

the pseudo-second-order kinetic model and Freundlich model respectively. Compared to the adsorption of cationic dye onto slag, the adsorption amount of slag followed the sequence of Malachite Green (cationic dye) > Congo red (anionic dye) > Methylene (cationic dye). Analysis results from Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope (SEM) reveal that the adsorption processes are correlated with the combination ways of dyes onto slag surface, depending on the formation of crystal.

**Key words:** steel slag; anionic dye; kinetics; adsorption isotherm; Fourier transform infrared spectroscopy; scanning electron microscope

染料生产过程中, 约有 10%~30% 有机原料转移到废水中, 废水中含有大量的芳香族、稠环芳香族或杂环化合物, 生物难以降解, 是一类生化处理性极差的有机工业废水。吸附法具有高效、适应性强等特点, 被广泛应用于染料废水的处理。常用的吸附剂活性炭虽然吸附性能优良, 但存在再生困难, 成本高等问题, 因此越来越多的研究者开始转向研究并开发各种廉价吸附剂, 以降低吸附成本。

粉煤灰这类工业废弃物已经作为廉价吸附剂用于染料废水处理的研究中, 由于这类廉价的吸附剂本身属于固体废弃物, 成本低廉, 不需要考虑其再生成本。利用粉煤灰吸附酸性染料, 吸附效果与活性炭相当, 吸附分散染料优于活性炭<sup>[1]</sup>; 朱洪涛等<sup>[2]</sup>用粉煤灰和过氧化氢联合处理印染废水, 脱色率和化学需氧量 (COD) 去除率良好。其他工业固体废弃物如钢渣用作廉价吸附剂的研究近年来也有报道。钢渣是炼钢过程中产生的固体副产品, 富含 Fe、Al 和 Si 等元素, 本身有一定的孔隙结构, 对染料具有良好的吸附性能。钢渣处理碱性品红染料废水<sup>[3]</sup>、翠蓝染料废水<sup>[4]</sup>的脱

收稿日期: 2009-05-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50608056; 50808120); 水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07316-002)

作者简介: 王雯 (1987—), 女, 博士生, 主要研究方向为水污染控制理论与技术。E-mail: Anne.wangwen@gmail.com

谢丽 (1976—), 女, 副教授, 工学博士, 主要研究方向为水污染控制理论与技术。E-mail: sally.xieli@gmail.com

色率分别为 97.87% 和 96.74%, 吸附量可达到  $42.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[3-4]</sup>. Ramakrishna 等<sup>[1]</sup> 将钢渣等无机吸附剂和活性炭对染料的吸附性能进行了比较, 发现钢渣对分散染料的吸附效果(去除率达 94%) 优于活性炭(去除率为 49%), 而对酸性染料的吸附效果稍差. 钢渣对孔雀石绿有很强的吸附能力, 吸附量可高达  $1.28 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[5]</sup>. 研究还发现钢渣对孔雀石绿的吸附与活性炭吸附特征类似, 符合 Langmuir 方程<sup>[6]</sup>. 考虑钢渣中主要物种为氧化物, 在近中性溶液中表面带负电荷, 比较容易吸附阳离子, 大部分研究多集中在钢渣对活性翠蓝染料<sup>[4]</sup>. 碱性品红染料<sup>[3]</sup> 等阳离子染料的吸附特性, 而对阴离子染料的吸附作用及其机理方面的研究还少有报道. 因此本文选取阴离子染料刚果红为研究对象, 考察刚果红初始浓度、钢渣投加量、pH 对钢渣吸附刚果红过程的影响, 并对吸附过程进行动力学分析. 通过对比钢渣对阳离子染料孔雀石绿和亚甲基蓝的吸附, 结合傅立叶变换红外光谱分析(FTIR)、场发

射电镜扫描(SEM)等分析方法, 探讨钢渣对不同性质染料的吸附去除机理.

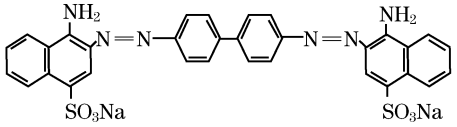
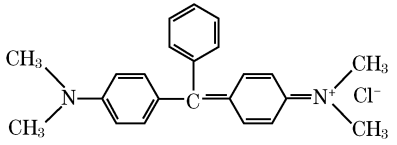
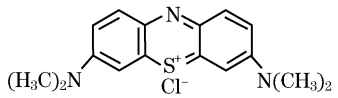
## 1 材料与方法

### 1.1 钢渣与化学试剂

实验用钢渣取自上海宝山钢铁股份有限公司, 经过简单筛分处理后用玛瑙研钵研磨, 过标准筛得到粒径 30 目、100 目的钢渣. 测得 30、100 目钢渣比表面积(VacPrep061 型, 美国 micromeritics 公司) 分别为  $0.3799 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $5.6650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . X 射线荧光光谱半定量分析(SRS3400 型, 德国布鲁克 AXS 公司) 表明钢渣主要由 Ca, Fe, Mg, Si 等元素组成.

实验用阴离子染料刚果红、阳离子染料孔雀石绿和亚甲基蓝为分析纯级, 购自上海国药集团化学试剂有限公司, 溶液采用去离子水配置. 染料分子式、分子结构式见表 1.

表 1 染料分子结构式  
Tab.1 Structure of dyes

染料名称	染料分子式	染料分子结构式
刚果红	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}_2$	
孔雀石绿	$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$	
亚甲基蓝	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	

### 1.2 试验方法

称取一定质量的钢渣于 250 mL 玻璃锥形瓶中, 加入 100 mL 阴离子刚果红溶液, 反应瓶置于水浴恒温振荡器中(SHA-BA 型, 金坛市科兴仪器厂). 试验在温度  $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、转速  $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下, 考察 30 目  $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  钢渣对不同初始浓度刚果红溶液的吸附去除效果; 在相同温度下考察了不同钢渣粒径(30~100 目)、不同钢渣量( $10 \sim 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )、不同振荡条件(转速  $120 \sim 150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 对吸附去除效果的影响. 在同一温度、转速条件下, 对比分析了钢渣对阳离子染料孔雀石绿和亚甲基蓝的吸附去除效果.

各试验均定时取样品进行分析, 在  $3500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下离心 10 min(Anke TDL-5 型, 上海安亭科学仪器厂), 过  $0.45 \mu\text{m}$  醋酸纤维滤膜(德国 Membrana 公司) 后迅速进行后续指标分析测定. 离心后的钢渣真空冻干后进行红外光谱及电镜扫描分析. 试验中样品均做平行试验, 试验数据为平均值.

### 1.3 分析方法

刚果红(congo red, CR)、孔雀石绿(malachite green, MG)、亚甲基蓝(methylene blue, MB) 浓度用 2800AH 型紫外/可见分光光度计(UV2800AH 型, 上海优尼柯仪器有限公司) 测定, 检测波长采用各染料

的最大吸收波长,分别为 497,664,612  $\mu\text{m}$ . 溶液 pH 值采用 pH 计(620 型,上海英格仪器有限公司)测定. 吸附饱和后的钢渣样品经离心分离,真空冻干后分别进行 FTIR(5700 型,美国 Thermo 公司)和 SEM(XL-30ESEM 型,荷兰 Philips 公司)分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 钢渣对阴离子染料刚果红的吸附去除

#### 2.1.1 刚果红初始质量浓度对吸附的影响

实验首先考查了钢渣对阴离子染料刚果红的吸附去除效果. 图 1a 所示为水浴温度 30  $^{\circ}\text{C}$ 、振荡转速 150  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下,30 目 30  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  钢渣对不同浓度刚果红溶液的单位吸附量. 可以看出,在同一时间内,随着刚果红初始质量浓度从 20  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到 80  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,钢渣对刚果红的吸附量从 0.67  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  增加到 2.60  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,去除率在 97.50%~100% 间,随着刚果红初始质量浓度增加,钢渣表面的吸附位点被更多的刚果红包围,钢渣对刚果红吸附增加,单位钢渣吸附去除刚果红的效果增强. Acemioglu<sup>[7]</sup> 利用富含钙质的飞灰吸附刚果红废水,当刚果红质量浓

度从 25  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,飞灰对刚果红的吸附量从 2.33  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  增加到 9.63  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 飞灰比表面积较大,吸附存在优势,而本文钢渣对刚果红的吸附量与飞灰在同一数量级.

#### 2.1.2 钢渣投加量对吸附的影响

相同条件下,改变 30 目钢渣的投加量分别为 10,30,50  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,考察了其对初始质量浓度为 50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的刚果红的吸附. 随着钢渣投加量的增加,钢渣对刚果红的吸附总量增加. 当钢渣投加量较大时(30  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,50  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),反应时间内钢渣吸附的刚果红总量可达 50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,刚果红可以完全去除;而当钢渣投加量较小时(10  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),反应时间内钢渣吸附的刚果红总量仅 22  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,去除率不足 50%. 另一方面,随着钢渣投加量的增加,钢渣对刚果红的单位吸附总量降低. 试验时间内,随着钢渣投加量从 10  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到 30  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,钢渣对刚果红的单位吸附量从 2.10  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  减少至 0.99  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 1b). 钢渣投加量越大,为污染物质所提供的比表面积越大,对刚果红的吸附总量越大,但同时也会致使钢渣单位吸附量减小.

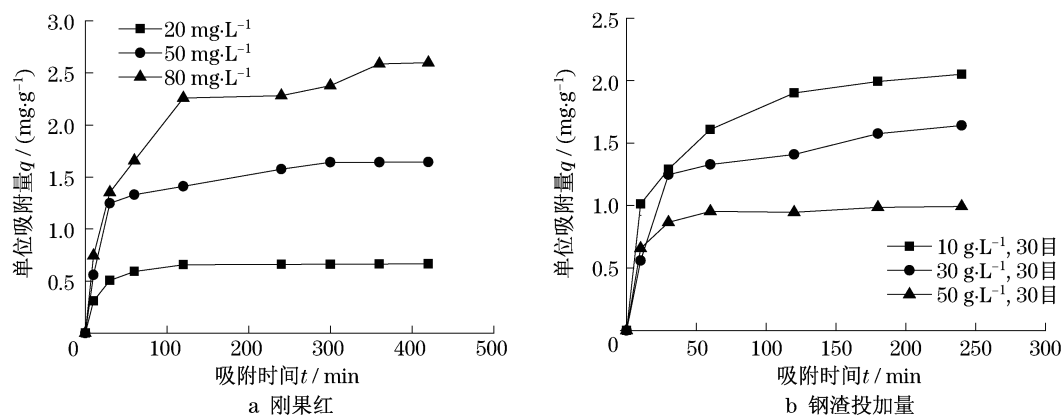


图 1 不同初始质量浓度刚果红、钢渣投加量对钢渣单位吸附量的影响

Fig.1 Effects of initial concentrations of CR and plus dosages on adsorption

#### 2.1.3 钢渣粒径对吸附的影响

为了进一步考察钢渣比表面特性对刚果红吸附的影响,在相同条件下分别投加 30 目和 100 目的钢渣 30  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  处理 50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  刚果红废水. 相同反应时间内,钢渣粒径越大,钢渣对刚果红的去除率越小. 100 目钢渣 120  $\text{min}$  内可吸附溶液中 95% 以上的刚果红,但 30 目钢渣需要超过 180  $\text{min}$  才能吸附 95% 的刚果红. 钢渣粒径的减小使得钢渣表面积显

著增大,从而为刚果红在钢渣上的吸附去除提供了更多的吸附表面,提高了刚果红的去除速率. 这与增加钢渣投加量从而可一定程度提高刚果红去除率的原理是一致的.

#### 2.1.4 振荡条件对吸附的影响

根据上述实验结果,可以知道钢渣对刚果红的吸附去除与其表面有很大的关系,染料分子与表面的有效接触可能会影响其吸附效率. 因此在不同转速条件

下,继续考察转速对钢渣去除刚果红的影响. 转速从  $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  增加到  $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 钢渣对刚果红的去除速率增加. 转速越大, 刚果红越容易与钢渣接触而被吸附, 导致去除速率变快. 反应进行 180 min 后, 两种转速条件下的去除率均达 95% 以上.

### 2.1.5 溶液 pH 值和温度对吸附的影响

维持其他参数不变, 用 HCl 和 NaOH 调节反应液初始 pH 值至 2~12, 考察溶液 pH 值对钢渣去除刚果红的影响. 实验结果表明, 溶液初始 pH 值的变化对钢渣去除刚果红的影响不大, 去除率均在 94% 以上. 同样, 在其他参数不变的条件下, 变化反应温度  $20 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 随着温度的增加, 钢渣对刚果红的去除率变化几乎没有影响, 在一定的时间内均能达到 98% 以上. 实验表明钢渣去除刚果红染料有着很强的 pH 和温度适应性.

## 2.2 钢渣吸附刚果红的动力学

分别采用 Lagergren 一级吸附速率方程

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (1)$$

式中:  $q_e$  为溶液吸附平衡时的单位吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $q_t$  为  $t$  时刻的单位吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $t$  为吸附时间, min;  $K_1$  为 Lagergren 一级表观吸附速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ; 及准二级吸附速率方程

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

式中:  $K_2$  为准二级表观吸附速率常数,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

对钢渣吸附刚果红过程进行动力学拟合, 得到不同条件下的吸附速率参数(见表 2). 表中  $q_{\text{cal}}$  为单位吸附量的计算值;  $q_{\text{exp}}$  为单位吸附量的实际值;  $R$  为相关系数.

表 2 不同条件下钢渣吸附刚果红的速率参数

Tab.2 Kinetic adsorption rate constants for adsorption of CR by the steel slag

因素	水平	$q_{\text{exp}}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	一级吸附速率方程			准二级吸附速率方程		
			$q_{\text{cal}}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$K_1/$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_{\text{cal}}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$K_2/$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
刚果红初始质量 浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	20	0.666 7	0.475 6	0.032 7	0.996 8	0.731 6	0.100 1	1.000 0
	50	1.666 7	0.966 9	0.014 3	0.939 9	1.746 7	0.029 7	0.996 1
	80	2.666 7	1.669 2	0.007 4	0.926 5	2.754 8	0.010 7	0.995 7
钢渣投加量/ ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	10	5.000 0	3.750 6	0.000 9	0.830 8	2.215 8	0.024 0	0.998 9
	30	1.666 7	0.966 9	0.014 3	0.939 9	1.746 7	0.029 7	0.996 1
	50	1.000 0	0.238 1	0.015 2	0.911 7	1.012 7	0.185 0	0.999 7
钢渣粒径/目	30	1.666 7	0.966 9	0.014 3	0.939 9	1.746 7	0.029 7	0.996 1
	100	1.666 7	0.699 0	0.015 9	0.951 6	1.709 7	0.057 9	0.999 4
振荡条件/ ( $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ )	120	1.666 7	1.772 1	0.014 5	0.981 5	1.995 6	0.007 6	0.988 5
	150	1.666 7	0.966 9	0.014 3	0.939 9	1.746 7	0.029 7	0.996 1

钢渣吸附刚果红过程的拟合准二级吸附速率方程, 线性相关系数  $R^2 > 0.98$ , 而拟合的一级吸附速率方程  $R^2$  较低, 个别低至 0.83. 从平衡吸附量来看, 除钢渣投加量过小 ( $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 外, 由准二级吸附速率方程拟合计算的  $q_{\text{cal}}$  与实际  $q_{\text{exp}}$  相差很小, 误差不超过 11%. 可以认为刚果红在钢渣上的吸附行为用准二级吸附速率方程表达更为合理.

拟合所得的准二级吸附速率常数  $K_2$  随着刚果红初始浓度的增加而减少, 说明刚果红初始浓度越高, 反应速率越低, 这是因为当增大溶液初始浓度, 溶液中存在较多的刚果红分子, 这些分子对吸附造成空间阻隔以致吸附速度减慢; 相反, 随着钢渣投加量的增加、钢渣粒径的减小, 准二级表观速率常数增加, 反应速率增加, 这是由于增加钢渣投加量、减小钢渣粒径可以增大钢渣的表面积, 为刚果红提供了

更多的吸附表面, 从而使吸附速率增加. 而转速增加带来的  $K_2$  增加, 是由于转速的增加使溶液中的刚果红分子扩散速度加快, 从而使钢渣表面活性点的结合速度加快, 故吸附速率增加.

### 2.3 钢渣吸附刚果红的吸附等温线

采用 Langmuir 等温吸附模型

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

式中:  $q_e$  为溶液吸附平衡时的单位吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $q_m$  为单位吸附剂表面盖满单分子层时的吸附量, 即饱和吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $K_L$  为吸附系数,  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ , 与温度及吸附热有关;  $C_e$  为溶液吸附平衡时的质量浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

及 Freundlich 等温吸附模型

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (4)$$

式中:  $K_F$  为 Freundlich 吸附系数, 与吸附剂的性质和用量、吸附质的性质以及温度等有关;  $n$  为 Freundlich 常数, 与吸附体系的性质有关。

通常  $1/n$  决定了等温线的形状及吸附类型。一般认为  $0 < 1/n < 1.0$ , 则易于吸附。将试验数据代入等温吸附方程式中, 计算得到钢渣吸附刚果红等温吸附方程参数(见表 3)。表中  $q_{\max}$  为单位吸附量最大值。

表 3 钢渣吸附刚果红 Langmuir, Freundlich 等温吸附方程参数

Tab.3 Langmuir and Freundlich adsorption isotherm constants for adsorption of CR by steel slag

T/K	Langmuir 吸附			Freundlich 吸附		
	$K_L/$ ( $L \cdot mg^{-1}$ )	$q_{\max}/$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
303	0.041 8	3.585 5	0.905 2	0.445 0	0.409 5	0.972 7

拟合得 Freundlich 等温吸附方程式的  $R^2$  值达到了 0.97 以上, 与 Langmuir 等温吸附方程式的  $R^2$  值相比, 钢渣吸附刚果红的过程更符合 Freundlich 等温吸附方程式。且由表 3 可知 Freundlich 吸附中表征吸附强度的  $1/n = 0.4095$  ( $0.1 < 1/n < 1$ ), 这体现了反

应温度下, 钢渣对刚果红有一定的吸附能力。

#### 2.4 钢渣吸附阴离子和阳离子染料的比较

从以上研究可知, 钢渣吸附阴离子染料刚果红与其表面吸附位点密切相关。而一般认为, 钢渣因其表面带负电荷而易吸附去除阳离子染料, 对阴离子染料吸附去除效果很差。因此本文进一步对比研究了钢渣对两种阳离子染料孔雀石绿、亚甲基蓝的吸附。结果表明钢渣对孔雀石绿的吸附去除效果最好, 刚果红次之, 而对亚甲基蓝几乎没有吸附。钢渣对同为阳离子碱性染料的孔雀石绿和亚甲基蓝的吸附效果差异明显, 可见仅从钢渣表面电荷的角度分析钢渣对阴离子和阳离子染料的吸附还不够全面。

推测钢渣对染料分子的吸附大多在表面进行, 故首先采用场发射电镜对吸附染料饱和后的钢渣进行了扫描, 实验结果如图 2 所示。图 2a 为未吸附染料的钢渣表面图像, 图 2b, 2c 和 2d 为钢渣吸附刚果红、孔雀石绿和亚甲基蓝后的表面图像。与图 2a 相比, 图 2b, 2c 所示钢渣吸附刚果红、孔雀石绿后, 其表面形成晶体状沉积物, 而图 2d 所示钢渣表面没有晶体沉淀, 仅形成无定形小颗粒状沉积物。SEM 的测定结果与吸附结果一致, 说明结晶沉淀的形成有利于钢渣对染料分子的吸附。

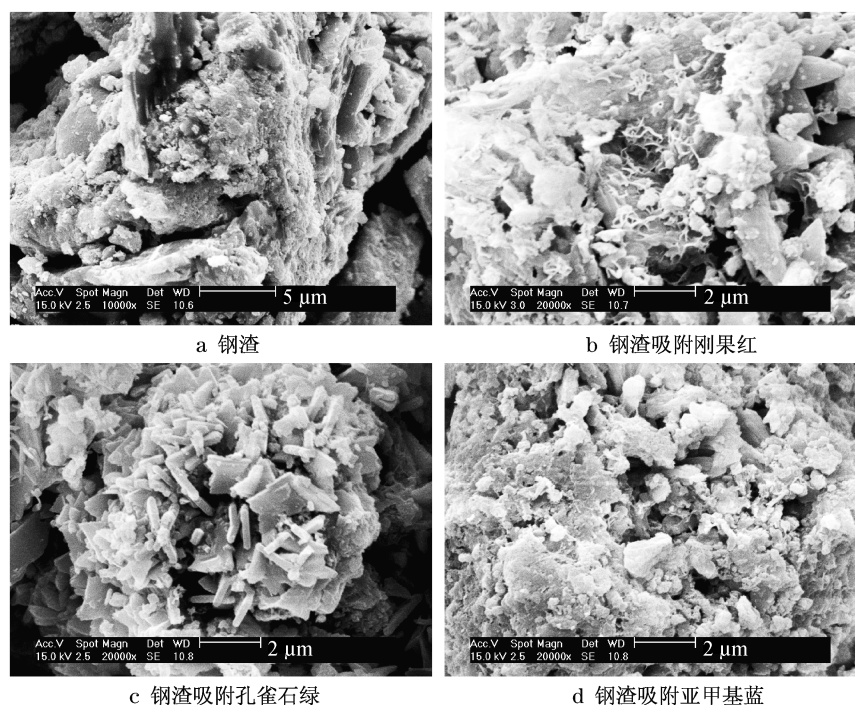


图 2 钢渣、钢渣吸附三种染料后 SEM 图

Fig.2 SEM image of slag with dyes adsorption

为了明确染料分子与钢渣表面的作用,对原料钢渣及吸附染料后的钢渣表面进行了红外光谱分析.由于钢渣表面的刚果红和亚甲基蓝吸附量过少,低于FTIR的灵敏度范围,检测不到刚果红和亚甲基蓝的特征吸收峰,导致吸附刚果红和亚甲基蓝后的钢渣的红外光谱图与未吸附钢渣红外光谱图类似.以刚果红的吸附情况为例,图3a为刚果红的红外光谱图,图3b,3c为钢渣吸附刚果红前后的红外吸收图谱,主要吸收峰基并未增加或减少,也很少出现位移.钢渣 $1\,417.5\text{ cm}^{-1}$ 处Fe—O键所形成的吸收峰在吸附处理试验后<sup>[8]</sup>,并未发现显著变化,说明钢渣表面Fe离子并未结合生成新键.

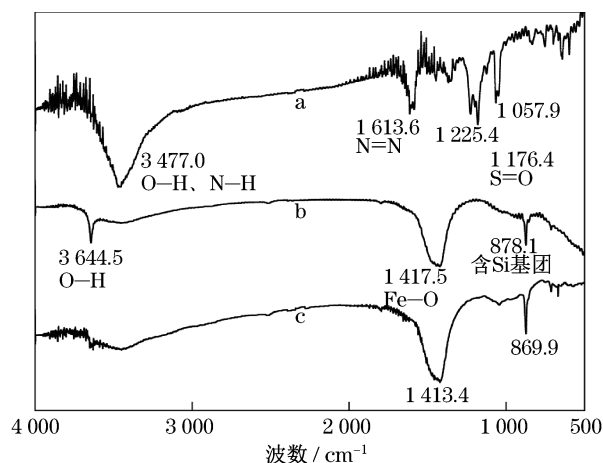


图3 红外光谱图(a:刚果红染料;b:钢渣吸附刚果红前;c:钢渣吸附刚果红后)

Fig.3 FTIR spectra(a:congo red; b: fresh slag; c: slag with the congo red adsorption)

但是对于吸附量大的孔雀石绿,吸附前后吸收峰位置与形状发生了改变.图4a为孔雀石绿的红外光谱图, $1\,576.8\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰由孔雀石绿结构中的C=N键的伸缩振动引起<sup>[9]</sup>,在吸附后该吸收峰位移到了 $1\,613.6\text{ cm}^{-1}$ (图4c)处,说明C=N键附近的基团发生了改变. $1\,372.5\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰由孔雀石绿结构中的—CH<sub>3</sub>键伸缩振动引起,其强度越大说明甲基数目越多,在吸附后该吸收峰位移到了 $1\,446.1\text{ cm}^{-1}$ 处(图4c),是CH<sub>2</sub>,CH<sub>3</sub>键同时振动重合在此处引起. $1\,168.2\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是孔雀石绿结构中的C—N键伸缩振动引起的,在吸附后消失(图4c).

图4b为钢渣未吸附孔雀石绿的红外光谱图,钢渣结构中 $878.1\text{ cm}^{-1}$ 处的含硅基团在吸附后仍然存在于 $874.0\text{ cm}^{-1}$ 处(图4c).而 $1\,417.5\text{ cm}^{-1}$ 处的Fe—O键在吸附后不明显存在,推测是由于孔雀石绿与钢渣表面Fe离子结合生成了新键,从而掩盖了

原有Fe—O键形成的吸收峰.试验现象说明,钢渣对孔雀石绿的吸附为化学吸附,孔雀石绿与钢渣表面含铁氧化物结合,形成了复杂的钢渣-孔雀石绿复合体,改变了钢渣表面的化学特性.

对比三种染料的分子结构式及FTIR图谱,发现孔雀石绿的吸附发生在C=N<sup>+</sup>及C—N<sup>+</sup>键处;钢渣对刚果红也有一定的吸附能力,可能与其存在—NH<sub>2</sub>这样的邻对位定位基,对苯环有致活作用,苯环较容易进行亲电取代反应有关.刚果红及孔雀石绿可供进攻的位点较多,空间位阻较小,而钢渣对亚甲基蓝几乎没有吸附则可能与其进攻位点少有关.

钢渣对阴离子刚果红染料、阳离子孔雀石绿染料吸附去除效果好,而对阳离子亚甲基蓝染料吸附去除效果差,结合SEM图像、FTIR图谱及分子结构特征,推测呈晶体的结合方式比呈无定形小颗粒的结合更稳定、更有利于吸附效果,因此钢渣与刚果红和孔雀石绿的结合更为紧密、吸附去除效果更好,而钢渣与亚甲基蓝的结合则较松散、吸附去除效果较差.与钢渣表面正负电荷吸引作用相比,钢渣吸附处理染料的效果,受钢渣-染料结合方式的影响更大.

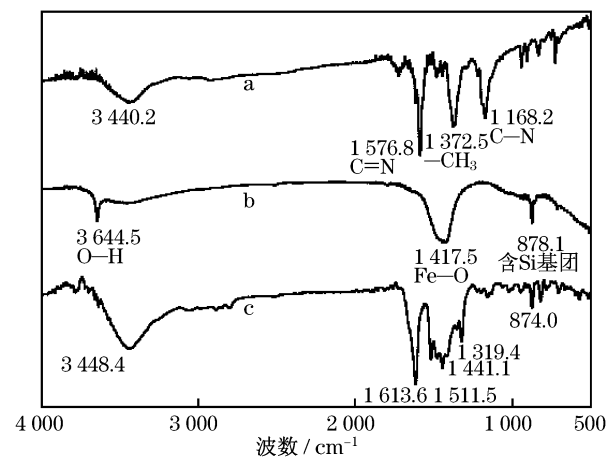


图4 红外光谱图(a:孔雀石绿染料;b:钢渣吸附孔雀石绿前;c:钢渣吸附孔雀石绿后)

Fig.4 FTIR spectra(a:malhite green; b: fresh slag; c: slag with the malhite green adsorption)

### 3 结论

(1) 钢渣可以较好地吸附处理阴离子染料刚果红,处理效果优于飞灰等其他廉价吸附剂.吸附去除过程受刚果红初始浓度、钢渣投加量、钢渣粒径等因素影响.振荡条件的影响较小,而初始pH值及温度对钢渣吸附处理刚果红基本无影响.(下转第1214页)