



HDTMA 改性蒙脱土对苯酚的吸附及机理研究

Study on Adsorption of Phenol to HDTMA-modified Montmorillonite and its Mechanism

杨柳燕 周 治 肖 琳 (南京大学环境学院, 污染控制与资源化国家重点实验室, 南京 210093)
Yang Liuyan Zhou Zhi Xiao Lin (State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093)

摘要 利用十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA)改性蒙脱土处理含酚废水, 了解不同改性量有机蒙脱土吸附苯酚的能力。结果表明, 改性蒙脱土按照分配机理吸附苯酚, 改性蒙脱土改性量高和水溶液中苯酚浓度高, 其吸附的苯酚数量大。1.0CEC(阳离子交换容量)改性蒙脱土对水溶液中苯酚去除率达到76%。改性蒙脱土中有机物对苯酚的吸附存在协同作用, 因此, 改性蒙脱土吸附苯酚的增加速率要超过其中HDTMA增加的速率。在试验的苯酚浓度下, 改性蒙脱土对苯酚吸附符合 Freundlich 吸附模式, 不符合 Langmuir 吸附模式。

关键词: 改性蒙脱土 含酚废水 吸附 十六烷基三甲基溴化铵

1 引言

利用阳离子表面活性剂改性粘土制得的有机粘土对非极性有机物具有很大的吸附能力, 可用来处理有机废水, 用于垃圾填埋场的防渗处理和地下水的修复^[1-3]。苯酚是一种常见的有毒有害污染物, 因此, 有机粘土处理苯酚的研究也比较多^[2-5], 为环境修复提供技术支持。本试验利用十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA)改性蒙脱土, 得到了不同改性量的改性蒙脱土, 观测其在水溶液中苯酚的吸附过程, 为改性蒙脱土用于含酚废水处理、地下水的修复和改性蒙脱土的再生提供参考。

2 材料和方法

2.1 材料

天然蒙脱土(南京地质研究所提供)、HDTMA(上海试剂公司生产)、苯酚(分析纯)。

HDTMA 改性蒙脱土的制备: 称取一定量的天然蒙脱土, 置于烧杯中, 根据其阳离子交换容量加入不同量的HDTMA, 置电磁搅拌器上搅拌 8h, 静置分层, 倾去上清液。用蒸馏水多次洗涤, 直至用 Ag_2SO_4 溶液检测不到上清液有 Br^- 存在为准。所制得改性蒙脱土在 40℃ 鼓风干燥箱中干燥后, 碾磨, 过 80 目筛, 储于广口瓶中备用。

2.2 测试方法

水溶液中苯酚浓度采用 4-氨基安替比林分光光度法测定。

称取 0.5g 一定改性量的 HDTMA 改性蒙脱土于 50mL 锥形瓶中, 加入一系列浓度的 25mL 苯酚溶液, 然后在 30℃ 的 150r/min 的摇床上振荡, 悬浮液的 pH 为 7.0。每隔 15min 测定液体中苯酚浓度, 然后计算改性蒙脱土吸附的苯酚数量。

3 结果和讨论

改性蒙脱土和天然蒙脱土吸附水溶液中苯酚需要一段时间才能达到平衡。在最初 15min 内, 改性蒙脱土吸附苯酚的数量迅速增加, 在 60min 内改性蒙脱土对苯酚的吸附基本达到平衡。未改性蒙脱土大约在 120min 达到平衡。

3.1 改性蒙脱土吸附水溶液中苯酚的能力

选用 180min 作为达到吸附平衡的时间, 改性蒙脱土吸附苯酚平衡后的苯酚去除率见表 1。

由表 1 可知, 随着蒙脱土改性量的增加, 对苯酚

国家自然科学基金资助项目, 编号 29777014; 江苏省环保局资助项目, 编号 9710。

第一作者杨柳燕, 男, 1963 年生, 2002 年毕业于南京大学环境学院, 博士, 副教授。该文作者还有蒋丽娟、史小丽、吴剑和王晓蓉。



表1 改性蒙脱土对水溶液中苯酚的去除率(%)
Table 1 Removal rates of phenol in aqueous solution using modified montmorillonites

苯酚初始浓度 (mg/L)	不同改性量的改性蒙脱土(CEC 倍数) ¹⁾				
	0	0.3	0.5	0.7	1.0
100	18.44	40.45	53.39	60.53	72.81
200	18.44	41.09	50.16	63.16	73.46
400	22.00	39.47	51.77	62.83	73.46
600	20.38	39.80	52.96	64.47	75.62
800	21.03	39.15	53.88	63.98	76.05
1000	22.84	42.00	56.37	64.56	76.57

1) CEC: 阳离子交换容量。

的去除率随之增加。随着苯酚浓度的增加,苯酚的去除率也相应有所上升。苯酚浓度高,则向该蒙脱土传质动力大,因而被吸附的苯酚量就多。苯酚浓度越高,改性蒙脱土对苯酚的吸附量就越大。

粘土对有机污染物的吸附,存在2种不同的作用机制:矿物质的表面吸附作用和有机物在粘土有机质中的分配作用。改性蒙脱土改性量高,即改性时加入的HDTMA多,相应的有机质含量就高,因而对非极性有机污染物的吸附能力就强。因此,在高改性量蒙脱土的作用下,被吸附的量也就高于低改性量的蒙脱土。在高苯酚浓度下,水相中的苯酚转移到改性蒙脱土中,这样改性蒙脱土中有机物的浓度得到进一步提高,其吸附能力就更强,故在苯酚初始浓度高时,改性蒙脱土对苯酚的去除率有所上升。

3.2 吸附等温线方程

对改性蒙脱土吸附苯酚量与溶液中苯酚平衡浓度进行线性回归,得到30℃时在较低苯酚初始浓度下改性蒙脱土吸附苯酚的吸附等温线(见图1和表2)。

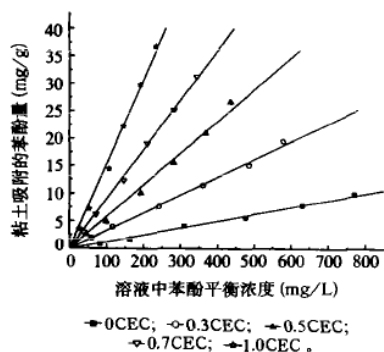


图1 改性蒙脱土吸附苯酚的等温线
Figure 1 Isotherm curve of adsorption of phenol to modified montmorillonites

表2 改性蒙脱土吸附苯酚的等温线方程
Table 2 Isotherm equations of adsorption of phenol to modified montmorillonites

不同改性量的改性蒙脱土(CEC 倍数)	吸附等温线方程 ¹⁾	相关系数
0	$q_e=0.0124C_e$	0.998
0.3	$q_e=0.0322C_e$	0.998
0.5	$q_e=0.0575C_e$	0.996
0.7	$q_e=0.0897C_e$	0.999
1.0	$q_e=0.1529C_e$	0.998

1) q_e ——平衡时蒙脱土吸附的吸附质的量(mg/g); C_e ——吸附质的平衡浓度(mg/L)。

从图1可以看出,随着苯酚浓度的提高,各蒙脱土对苯酚的吸附量也迅速增加。蒙脱土的改性量越大,对苯酚的吸附量也越大。不同改性量的改性蒙脱土吸附的苯酚数量和溶液中苯酚浓度均有较好的相关性,说明改性蒙脱土对苯酚的吸附符合分配理论。不同改性量的蒙脱土对苯酚的吸附能力大小顺序为:1.0CEC>0.7CEC>0.5CEC>0.3CEC>未改性蒙脱土。土壤对所有憎水性有机化合物的吸附等温线在较宽浓度范围内都是线性的,并且线性系数和所研究的土壤的有机质含量有关^[6]。按照这一理论,有机污染物在粘土中吸附量主要与粘土有机质含量和污染物的憎水性相关,因此,通过一定的方法提高天然蒙脱土中有机质的含量,就可以增加蒙脱土对苯酚的吸附能力^[4,5]。

改性蒙脱土吸附苯酚的分配系数和其改性量的关系见图2。

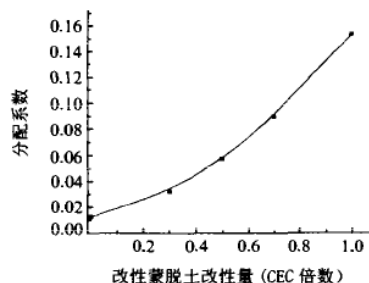


图2 改性蒙脱土对苯酚的分配系数和其改性量之间的关系
Figure 2 Relationship of partition coefficients with the amounts of HDTMA exchanged to montmorillonites

从图2中可以发现,改性蒙脱土吸附苯酚的能力随着改性量的提高而迅速增加。就分配系数(k)和改性蒙脱土的改性量(x)进行回归分析,在0~1.0CEC的范围内得到方程为: $k=0.1020x^2+0.0389x+$



0.0121, 相关系数为 0.999. 因此, 改性蒙脱土吸附能力的增加同改性蒙脱土中 HDTMA 的数量不成线性关系, 而是二级反应, 说明被吸附的苯酚进入改性蒙脱土中后, 也增加了蒙脱土中有机物的含量, 使高改性量的蒙脱土吸附苯酚能力进一步上升. 由于高改性量的蒙脱土吸附的苯酚多, 因此, 协同作用明显. 但由于 HDTMA 通过离子键和疏水键结合在蒙脱土的表面, 蒙脱土中 HDTMA 超过一定数量后, 其稳定性就下降, 有机物的含量也就不能无限增加. 故有机物的协同作用存在于一定改性量的蒙脱土中.

改性蒙脱土对苯酚的吸附能力用 Freundlich 方程进行拟合.

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (1)$$

式中, K_F ——与吸附剂吸附能力相关的 Freundlich 常数;

$1/n$ ——与吸附强度相关的 Freundlich 常数.

K_F 和 $1/n$ 可以通过 $\ln q_e$ 和 $\ln C_e$ 的直线拟合方程的截距和斜率求得.

用 Freundlich 方程拟合吸附过程, 可以得到较好的结果(见表 3).

表 3 改性蒙脱土吸附苯酚的 Freundlich 方程拟合结果
Table 3 Regression data of Freundlich for adsorption of phenol to modified montmorillonites

改性蒙脱土(CEC 倍数)	回归方程	相关系数	K_F	$1/n$
0	$\ln q_e = 1.0981 \ln C_e - 5.013$	0.998	0.664×10^{-2}	1.098
0.3	$\ln q_e = 0.9871 \ln C_e - 3.366$	0.999	3.450×10^{-2}	0.987
0.5	$\ln q_e = 1.0451 \ln C_e - 3.143$	0.997	4.315×10^{-2}	1.045
0.7	$\ln q_e = 1.0691 \ln C_e - 2.795$	0.999	6.109×10^{-2}	1.069
1.0	$\ln q_e = 1.0881 \ln C_e - 2.347$	0.999	9.564×10^{-2}	1.088

表 3 中反映吸附剂吸附能力的 K_F 值的大小顺序为 $K_{F-1.0CEC} (9.564 \times 10^{-2}) > K_{F-0.7CEC} (6.109 \times 10^{-2}) > K_{F-0.5CEC} (4.315 \times 10^{-2}) > K_{F-0.3CEC} (3.450 \times 10^{-2}) > K_{F-0CEC} (0.664 \times 10^{-2})$, 这表示改性蒙脱土吸附能力大小的顺序为 $1.0CEC > 0.7CEC > 0.5CEC > 0.3CEC >$ 天然蒙脱土. 因为在中性溶液中苯酚以分子态存在, 通过分配作用吸附到改性蒙脱土中, 因此符合 Freundlich 吸附模式.

另外, 吸附过程也尝试用 Langmuir 方程进行

拟合.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{bQ^0} \frac{1}{C_e} \quad (2)$$

式中, Q^0 ——与吸附剂最大吸附量和吸附能量相关的 Langmuir 常数 (mg/g);

b ——和吸附能量相关的 Langmuir 常数 (L/mg).

Q^0 和 b 可以通过 $1/q_e$ 和 $1/C_e$ 的直线拟合方程的截距和斜率求得, 结果见表 4.

表 4 改性蒙脱土吸附苯酚的 Langmuir 方程拟合结果
Table 4 Regression data of Langmuir for adsorption of phenol to modified montmorillonites

改性蒙脱土(CEC 倍数)	回归方程	相关系数	Q^0	b
0	$1/q_e = 100.11 \times 1/C_e - 0.037$	0.998	-26.86	-3.719×10^{-4}
0.3	$1/q_e = 30.40 \times 1/C_e + 0.002$	0.999	480.77	0.684×10^{-4}
0.5	$1/q_e = 18.24 \times 1/C_e + 0.003$	0.997	343.64	1.595×10^{-4}
0.7	$1/q_e = 13.22 \times 1/C_e - 0.010$	0.999	-101.11	-7.483×10^{-4}
1.0	$1/q_e = 7.81 \times 1/C_e - 0.007$	0.999	-149.70	-8.552×10^{-4}

从表 4 可以看出, 在本试验条件下, 改性蒙脱土对苯酚吸附尽管符合 Freundlich 等温吸附方程, 却不符合 Langmuir 等温吸附方程. 用 Langmuir 方程拟合得到的 Q^0 大部分为负值, 所以不能用来描述本试验条件下的吸附平衡, 这是因为在本试验条件下, 苯酚初始浓度较低, 改性蒙脱土未达吸附饱和状态, 部分吸附过程不能反应全部吸附情况. 这同陈芳艳等人

研究 HDTMA 改性土壤对苯酚的吸附得到的结果一致^[7].

4 结论

4.1 改性蒙脱土对苯酚的吸附能力大于未改性的天然蒙脱土, 改性量高的蒙脱土对水溶液中苯酚的去除
(下转第 464 页)



表 5 各方案投资效益
Table 5 Investments effects of the three programs

投资及效益	方案 1	方案 2	方案 3
投资(万元)	27 115	12 520	4 425
泥沙(万 t/a)	88.62	62.0	39.9
环境效益			
TN(t/a)	1 200	720	240
TP(t/a)	1 250	750	338
绿化面积(hm ²)	546.6	280	80

方案 1 的环境效益好,但投资较高,社会经济成本也较大。方案 3 的投资及社会经济成本均较小,但污染物去除量偏小(仅去除洱海非点源污染负荷发生量的 6%),不能有效发挥湖滨带“最后一道防护屏障”的作用。方案 2 的投资及环境效益均居中,工程实施后可去除 12% 以上的洱海非点源污染负荷总量,并增加绿化面积约 280hm² 和新的旅游湖滨景区。

根据洱海流域的社会经济发展水平及洱海水环境保护目标(洱海为 II 类水质),推荐采用方案 2,而方案 1 可作为洱海湖滨带生态恢复的远景规划方案。目前云南大理州已采用方案 2 中的生态恢复适用模式对洱海西岸长约 48km 湖滨带进行生态重建。

6 结语

本文在探讨洱海湖滨带生态重建方案时,按照湖滨带的功能和生态服务价值划分了不同的功能区,并

根据不同功能区要求和生态恢复目标,设计了不同的生态恢复适用模式和生态重建方案。应该指出的是,湖滨带生态重建作为湖泊生态系统恢复的一个重要环节,应与湖泊综合整治方案和流域(区域)社会经济发展规划相协调。

7 参考文献

- 1 金相灿主编.湖泊富营养化控制和管理技术.北京:化学工业出版社,2001,147~153.
- 2 尹澄清.内陆水-陆地交错带的生态功能及其保护与开发前景.生态学报,1995,15(3):331~335.
- 3 金相灿.中国湖泊环境(第三册).北京:海洋出版社,1995,174~210.
- 4 陈复主编.环境科学与技术.北京:中国环境科学出版社,1997,134~140,145~158.

责任编辑 杨泽生 (收修改稿日期:2003-03-04)

(上接第 458 页)

率高。

4.2 改性蒙脱土对苯酚的吸附机理为分配作用,高改性量的蒙脱土吸附的苯酚多,相对又增加了改性蒙脱土中有机物的含量,因此,存在协同作用,提高了其对苯酚的吸附能力。

4.3 改性蒙脱土对苯酚吸附符合 Freundlich 方程,而不符合 Langmuir 方程,这与吸附机理不同有关。

4.4 改性蒙脱土能有效吸附水溶液中的苯酚,为工业含酚废水的处理、地下水的酚污染修复提供了一种新方法。

5 参考文献

- 1 王晓蓉.改性粘土矿物对污染环境修复的研究进展.环境化学,1997,16(1):1~14.

- 2 朱利中.双阳离子有机膨润土吸附处理水中有机物的性能.中国环境科学,1999,19(4):325~329.
- 3 朱利中.有机膨润土吸附苯酚的性能及其在水处理中的应用初探.中国环境科学,1994,14(5):346~349.
- 4 Zhu L, Li Y, Zhang J. Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water. Environ. Sci. Technol., 1997, 31:1407~1410.
- 5 朱利中.有机粘土吸附处理水中苯酚的性能及应用.水处理技术,1996,22(2):100~112.
- 6 Gao B, Yang L, Wang X, et al. Influence of modified soils on the removal of diesel fuel oil from water and the growth of oil degradation micro-organism. Chemosphere, 2000,41:419~426.
- 7 陈芳艳.季铵盐改性土壤对水中苯酚的吸附及机理研究.重庆环境科学,2000,22(2):50~53.

责任编辑 王 芬 (收到修改稿日期:2003-01-13)