

pH 值对有机蒙脱土吸附苯酚的影响*

杨柳燕 肖琳 周治 裴太平 王晓蓉

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京, 210093)

摘 要 利用十六烷基三甲基溴化铵 (HDTMA) 改性的蒙脱土来处理含酚废水, 了解 pH 值对有机蒙脱土吸附苯酚的影响. 结果表明: 不论是酸性还是碱性含酚水溶液, 加入有机蒙脱土后其 pH 值都趋向中性, 因此, 有机蒙脱土对酸碱具有良好的缓冲能力. 在相同 pH 条件下, 吸附在有机蒙脱土上苯酚的数量随着其改性量的提高而增加. 在碱性条件下, 被有机蒙脱土吸附的苯酚可以发生解吸, pH 值愈高, 有机蒙脱土吸附的苯酚数量愈少, 因此, 吸附在有机蒙脱土上的苯酚在碱性条件下是不稳定的. 通过碱再生有机蒙脱土又能吸附水溶液中的苯酚, 但是其吸附苯酚的能力有所下降.

关键词 有机蒙脱土, 苯酚, 吸附.

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^[1-4], 虽然蒙脱土成本比较低, 但是表面活性剂改性后的有机蒙脱土的成本相对还是比较高, 为了使有机粘土的工业化应用成为可能, 有必要研究其吸附有机物的稳定性和再生途径.

本研究利用十六烷基三甲基溴化铵 (HDTMA) 改性蒙脱土, 制得不同改性量的有机蒙脱土, 观测其不同 pH 时水溶液中苯酚的吸附过程和碱再生的可行性, 为有机蒙脱土用于含酚废水处理、地下水修复和有机蒙脱土的重复利用提供依据.

1 材料和方法

1.1 HDTMA 有机蒙脱土的制备

天然蒙脱土由南京地质研究所提供, 其阳离子交换容量为 $94.5 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$. 十六烷基三甲基溴化铵 (HDTMA) 由上海试剂公司生产.

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数量的 HDTMA, 在电磁搅拌器上搅拌 8h, 静置分层, 倾去上清液. 用蒸馏水洗涤, 至用 Ag_2SO_4 溶液检测不到上清液中有 Br^- 存在为止.

将 HDTMA 有机蒙脱土在 40°C 鼓风干燥箱中干燥后, 碾磨, 过 80 目筛, 储于广口瓶中备用. 0.0 CEC 表示未改性的天然蒙脱土, 而 0.3 CEC—1.0 CEC 表示不同改性量的有机蒙脱土, 其中 HDTMA 的含量分别用阳离子交换容量的倍数来表示, 如 0.3CEC 表

示蒙脱土中加入的 HDTMA 摩尔数为阳离子交换容量的 0.3 倍。

1.2 吸附试验

将 25ml 苯酚溶液置于 150ml 锥形瓶中, 用 NaOH 或 HCl 调节其起始 pH 值 (pHs-1 型 pH 计测定), 然后加入 0.5g 不同改性量的蒙脱土, 在 30℃, 150r·min⁻¹ 的摇床上振荡 3h, 测定悬浮液最终的 pH 值。在有机蒙脱土吸附苯酚达平衡时, 加 NaOH 使有机蒙脱土悬浮液的 pH 上升, 测定不同 pH 时液体中苯酚的浓度 (4 氨基安替比林分光光度法测定), 然后计算有机蒙脱土对苯酚的吸附率。

称取 0.5g 有机蒙脱土置于 150ml 锥形瓶中, 加入 25ml 800mg·l⁻¹ 的苯酚溶液, 用 2mol·l⁻¹ NaOH 溶液调节 pH=13, 在 30℃, 150r·min⁻¹ 的摇床上振荡至吸附平衡。然后, 将吸附平衡后的悬浮液用 4000r·min⁻¹ 离心 10min, 倾去上层液, 再加入 25ml 800mg·l⁻¹ 的苯酚溶液, 重复试验, 观察碱再生后有机蒙脱土对苯酚的吸附效率。

2 结果和讨论

2.1 有机蒙脱土对苯酚溶液 pH 的影响

在苯酚溶液起始 pH 值为 5—10 时, 加入天然蒙脱土和有机蒙脱土后, 其水体最终 pH 值都在 7.2 左右 (图 1)。由于吸附在蒙脱土表面上水的解离作用或离子化作用使其表面能形成质子酸, 因此, 天然或有机蒙脱土可以中和碱, 使碱性水溶液的 pH 值下降。同时, 由于蒙脱土能吸附质子, 因此, 也可以中和酸, 使酸性水溶液的 pH 值上升, 从而使其表现出对酸、碱都有很强的缓冲能力^[5]。由于有机蒙脱土能改变水溶液的 pH 值, 不能用水溶液中起始 pH 值来分析 pH 值对苯酚吸附的影响。但是, 由于有机蒙脱土具有 pH 缓冲能力和良好的沉降性能^[6], 可以作为酸碱废水中和处理过程中的缓冲剂, 对废水中 pH 值突变起到缓冲能力, 使出水 pH 值稳定在中性左右。

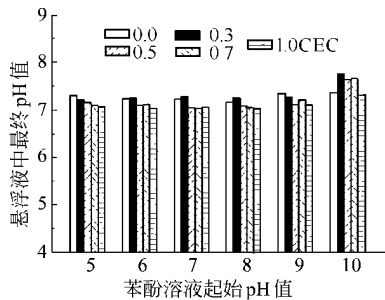


图 1 有机蒙脱土对苯酚溶液 pH 值的影响

Fig. 1 Effect of organic montmorillonite on pH of phenolic solution

2.2 碱性条件下有机蒙脱土对苯酚的吸附

虽然有机蒙脱土具有一定的中和酸碱的能力, 但是, 其容量是有限的, 在苯酚吸附达到平衡的水体中不断加入 NaOH, 最终可使水体的 pH 值上升。在苯酚起始浓度为 602mg·l⁻¹ 时, 不同 pH 值下有机蒙脱土对水体中苯酚的吸附率如表 1 所示。

表 1 不同 pH 值条件下有机蒙脱土对水体中苯酚的吸附率 (%)

Table 1 The adsorption capabilities of phenol to organic montmorillonites under variable pH circumstances

pH	7	8	9	10	11	12	13
0.0 CEC	22.4	20.6	11.6	8.6	7.1	4.3	4.1
0.3 CEC	48.0	44.9	32.9	28.6	4.9	5.8	4.3
0.5 CEC	60.4	56.8	38.7	32.9	5.2	6.5	3.9
0.7 CEC	69.0	66.0	43.9	34.8	5.4	6.5	2.6
1.0 CEC	76.8	75.5	74.2	72.5	47.5	14.0	9.5

从表 1 可以看出,在中性条件下,有机蒙脱土对苯酚具有比较高的吸附能力.改性量高的有机蒙脱土去除水体苯酚的效率高.随着悬浮液中 pH 值的升高,有机蒙脱土对水体中苯酚的吸附率迅速降低.当 pH 值达到 11 时,除 1.0 CEC 有机蒙脱土外,其它改性量的有机蒙脱土对苯酚的吸附率已下降到 10% 以下.而当 pH 值达到 12 时,1.0 CEC 有机蒙脱土对苯酚的吸附率也迅速降低,只有 10% 左右.因此,水溶液中 pH 值上升,有机蒙脱土对苯酚的吸附能力下降.同时,不同改性量的蒙脱土对 pH 响应是不同的,在 pH 值低于 10 时,对 1.0 CEC 改性蒙脱土吸附苯酚的能力影响较小,而对天然蒙脱土吸附苯酚的能力影响较大.在碱性条件下,有机蒙脱土对苯酚吸附能力的下降主要由苯酚的性质决定.有机蒙脱土通过分配作用吸附有机物,对分子态的苯酚具有较高的吸附能力,而对离子态苯酚吸附能力较弱.由于苯酚是极性化合物,在碱性条件下能发生离子化成为苯酚钠,从而导致有机蒙脱土吸附能力下降.苯酚的离解常数 pK_a 为 9.89,在 pH 11 时,水体中分子态的苯酚只占总苯酚量的 7.2%,因此,高 pH 值时,有机蒙脱土对水体中苯酚的去除率比较低.在 pH 13 时,水体中 99.8% 的苯酚以酚钠的形式存在,天然和低改性量的蒙脱土对苯酚的去除率几乎相同,这时苯酚的去除主要是由蒙脱土的本身结构决定的,而与蒙脱土中 HDTMA 的含量无关.对于 1.0 CEC 有机蒙脱土,由于阳离子表面活性剂的含量最高,部分 HDTMA 之间通过疏水键相结合,可以使季胺阳离子同苯酚阴离子相结合,因此,不仅存在着对苯酚的分配作用,而且存在着离子交换作用,导致其在高 pH 值时,对水体中苯酚的去除率要比低改性量的蒙脱土高.

图 2 显示不同 pH 值下吸附在有机蒙脱土上苯酚的解吸率.从图 2 可以看出,在 pH 值为 12 时,不同改性量的有机蒙脱土上苯酚解吸率已达 80% 以上,而 pH 值为 13 时,苯酚解吸率基本达到 90% 左右.悬浮液中 pH 值的上升,使水溶液中分子态苯酚的浓度不断下降,有机蒙脱土上分子态苯酚的吸附平衡不断向水相移动,从而使吸附在有机蒙脱土上的苯酚发生解吸,其吸附的数量不断下降,这与五氯酚在 HDTMA 粘土上的吸附受 pH 值影响相一致^[7].因此,吸附在有机蒙脱土上的苯酚在碱性条件是不稳定的,在利用有机蒙脱土修复苯酚污染环境时,要注意高 pH 值可能产生的不利影响;但是,在利用有机蒙脱土处理含酚废水时,这种高 pH 值下苯酚的解吸行为为有机蒙脱土的再生提供了可能.

2.3 碱再生对有机蒙脱土再吸附苯酚的影响

为了分析碱再生后有机蒙脱土对苯酚的再吸附能力,用再生后的有机蒙脱土进一步吸附苯酚.从图 3 可以发现,碱再生的有机蒙脱土吸附能力得到很好恢复,再生有机蒙

脱土对苯酚仍然保持较高的吸附能力, 说明可以通过碱再生来重复利用有机蒙脱土. 但是, 再生后的有机蒙脱土对苯酚的去除率仍有一定程度的下降, 这是因为碱再生不能全部去除有机蒙脱土吸附苯酚的缘故, 总是有部分苯酚以分子态残留在有机蒙脱土的微孔中无法解吸出来, 或者以离子态苯酚形式通过离子键的方式与有机蒙脱土结合在一起, 所以, 碱再生的不彻底性导致有机蒙脱土对苯酚的再吸附性能有所下降.

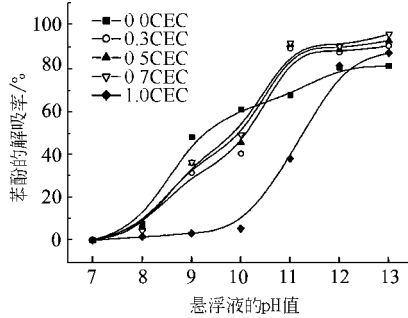


图 2 不同 pH 值下吸附在有机蒙脱土上苯酚的解吸率

Fig. 2 The percents of phenol desorbed form organic montmorillonites under variable pH circumstances

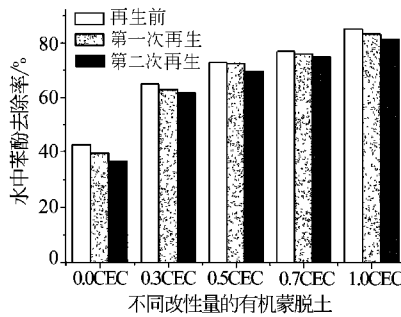


图 3 碱再生有机蒙脱土对苯酚的吸附能力

Fig. 3 Adsorption capabilities of phenol to organic montmorillonite regenerated under alkali circumstances

有机蒙脱土可以有效吸附水溶液中的苯酚, 这为有机蒙脱土用于地下水或含酚废水的处理提供了理论依据, 在碱性条件下, 吸附在有机蒙脱土上的苯酚可以发生解吸, 其再生的有机蒙脱土又能吸附苯酚, 因此, 有机蒙脱土可以得到重复利用. 碱再生得到的苯酚可能通过加酸蒸馏等方法回收苯酚, 实现废物资源化, 而有机蒙脱土的重复利用, 可以降低废水处理或环境修复的运行成本, 使有机蒙脱土的工业化应用成为可能.

3 结论

(1) 阳离子表面活性剂改性蒙脱土制得的有机蒙脱土对水体的 pH 值具有较强的缓冲作用, 对酸性和碱性水溶液都具有中和能力.

(2) 在中性 pH 条件下, 有机蒙脱土能有效吸附苯酚, 但是, 在碱性条件下, 有机蒙脱土吸附苯酚的能力变弱, 因此, 吸附在有机蒙脱土上的苯酚在碱性条件下是不稳定的。pH 值愈高, 吸附在有机蒙脱土上的苯酚解吸率愈大, 相应的有机蒙脱土对苯酚的吸附率愈低。

(3) 碱再生的有机蒙脱土能恢复吸附苯酚的能力, 但是, 由于离子态的苯酚和少量分子态苯酚还残留于有机蒙脱土中, 因此, 其再吸附苯酚的能力有所下降。

参 考 文 献

- [1] 王晓蓉, 吴顺年, 李万山等. 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] 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
- [3] 朱利中, 张淳, 周立峰等. 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] 沈钟, 王果庭编著, 胶体与表面化学 (第二版). 北京: 化学工业出版社, 1997, 269—275
- [6] Yang L, Jiang L, Zhou Z et al., The Sedimentation Capabilities of Hexadecyltrimethylammonium Modified Montmorillonites. *Chemosphere*, 2002, **8** 461—466
- [7] Staleton M G, Sparks D M, Sorption of Pentachlorophenol to HDTMA- Clay as a Function of Ionic Strength and pH, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28** 2330—2335

AFFECT OF pH ON ADSORPTION OF PHENOL TO ORGANIC MONTMORILLONITE

YANG Liuyan XIAO Lin ZHOU Zhi PEI Daoping WANG Xiaorong

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210093)

ABSTRACT

In order to probe the affect of pH on adsorptive capacity of phenol to modified montmorillonite, the natural montmorillonite was modified with different amounts of hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA) according to its cation exchange capacity (CEC) and was used to treat phenolic wastewater. The results of experiments showed that organic montmorillonite could strongly neutralize acidic or alkali phenolic wastewater. If more mounts of HDTMA were exchanged in montmorillonite, more mounts of phenol were adsorbed under same pH. Amounts of phenol adsorbed to organic montmorillonite decreased when pH became high. Thus, phenol adsorbed organic montmorillonite could be regenerated under high pH circumstances. Alkali regenerated organic montmorillonite could adsorb phenol again though its adsorption capability of phenol decreased lightly.

Keywords: organic montmorillonite, phenolic, adsorption.