

李文斌, 刘 伟, 孟昭福, 等. DTAB 修饰不同模式两性膨润土的热力学和表征[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(10): 1937-1944.

LI Wen-bin, LIU Wei, MENG Zhao-fu, et al. Thermodynamics and surface characteristics of DTAB and BS-12 co-modified bentonites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(10): 1937-1944.

DTAB 修饰不同模式两性膨润土的热力学和表征

李文斌¹, 刘 伟¹, 孟昭福^{1,2*}, 任 爽¹, 付 倩¹, 许绍娥³

(1.西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2.农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西 杨凌 712100; 3.Department of Biological and Agriculture Engineering, University of Arkansas, Fayetteville 72707, US)

摘 要:为了探究阳离子型修饰剂修饰不同模式两性膨润土的热力学和表面特征,采用十二烷基三甲基溴化铵(DTAB,简称为DT)对不同十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12,简称为BS)修饰模式膨润土进行复配修饰,研究其吸附热力学和温度效应,并分析BS和BS+DT修饰土样总有机碳(TOC)含量和比表面积(S_{BET})、X射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)、热重(TG)和扫描电镜(SEM)的特征。结果表明:DTAB吸附量、温度效应比(S_{40}/S_{20})的转折点均随膨润土表面BS疏水修饰的增强而减小。20~40℃范围内,CK(膨润土)对DTAB的吸附为增温正效应,不同模式BS膨润土对DTAB的吸附呈增温负效应。CK和不同模式BS膨润土对DTAB的吸附均属于自发反应。随BS疏水修饰的增强,反应自发性增强,且由吸热、熵增(CK)转为放热、熵减过程。随着BS和DT疏水修饰的增强,土样TOC含量、晶层间距(d_{001})均增大,而 S_{BET} 减小。TG、FTIR和SEM特征均证实了DTAB在BS膨润土表面的修饰。

关键词:DTAB;BS-12;膨润土;热力学;表面特征

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)10-1937-08 doi:10.11654/jaes.2016-0463

Thermodynamics and surface characteristics of DTAB and BS-12 co-modified bentonites

LI Wen-bin¹, LIU Wei¹, MENG Zhao-fu^{1,2*}, REN Shuang¹, FU Qian¹, XU Shao-e³

(1.Department of Natural Resource and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2.Key Laboratory of Plant Nutrition and Agri-Environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling 712100, China; 3.Department of Biological and Agriculture Engineering, University of Arkansas, Fayetteville 72707, US)

Abstract: Three different BS-12 modified amphiprotic bentonites were chosen to explore the impact of dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB or DT) re-modification on thermodynamics and surface characteristics of BS-12 bentonites. Their adsorption thermodynamic properties and temperature effects were studied. In addition, TOC (total organic carbon), XRD (x-ray diffraction), S_{BET} (specific surface-area), FTIR (fourier transform infrared spectroscopy), TG (thermogravimetry) and SEM (scanning electron microscope) characteristics of different modified bentonites were analyzed. Results showed that: adsorption amount of DTAB and turning point of temperature effect (S_{40}/S_{20}) decreased with increasing hydrophobic property of BS bentonite. CK (bentonite) presented positive temperature effect on DTAB adsorption from 20 °C to 40 °C, while BS bentonites showed negative temperature effect; DTAB adsorption on CK and different BS bentonites were a spontaneous process. With enhanced hydrophobic property of BS-12 bentonite, the adsorption spontaneity was promoted and the reaction changed from endothermic and entropy increase process to exothermic and entropy decrease process; TOC content and interlayer spacing increased, but SBET decreased in different BS+DT modified bentonites with enhanced hydrophobic modification by BS+DT. FTIR, TG and SEM results all proved the modification effects of DTAB on BS bentonites.

Keywords: DTAB; BS-12; bentonite; thermodynamics; surface characteristics

收稿日期:2016-04-06

基金项目:国家自然科学基金项目(41271244);陕西省社会发展攻关项目(2013K13-01-05)

作者简介:李文斌(1985—),男,陕西蒲城人,博士研究生,从事土壤污染修复研究。E-mail:lw062@163.com

*通信作者:孟昭福 E-mail:zfmeng@hotmail.com

天然黏土对有机污染物吸附能力较差^[1],有机修饰能使黏土表面疏水化进而增强对有机污染物的吸附^[2-3],采用该方法进行有机污染治理已成为研究热点。

表面活性剂生态性较好,研究者常采用其对黏土或土壤进行有机修饰^[4]。黏土表面具有天然的负电荷特性,故采用阳离子表面活性剂修饰黏土的研究较多^[3-5]。黏土在 50%CEC 以内的有机修饰为离子交换模式,100%CEC 有机修饰时出现疏水结合,疏水修饰模式下的黏土可形成对有机物的疏水吸附作用^[6-7]。且修饰后的黏土对有机污染物的吸附能力显著提高^[8-10]。在阳离子表面修饰的基础上,双阳^[11]、阴阳^[12]、阳非^[13]离子复合修饰黏土也对有机污染物具有较好的吸附效果。Meng 等^[14]和李婷等^[15]发现两性表面修饰剂具有同时吸附有机和重金属污染物的能力,且李彬等^[16]、崔晓波等^[17]、王建涛^[18]分别研究了两性-阳、两性-非和两性-阴离子复配修饰黏土对有机、重金属污染物的吸附,结果表明其对污染物的吸附能力均相比未修饰黏土有很大提高。

黏土的组成和结构特征的差异决定了其界面反应机理的不同^[19-21],研究有机黏土表面的微观界面反应非常必要。Ikhtiyarova 等^[22]研究显示 CTMAB(十六烷基三甲基溴化铵)修饰膨润土的层间距增大、比表面积减小的特征,并采用 XRD(X 射线衍射)、TG(热重)、FT-IR(傅里叶红外光谱)和 SEM(扫描电镜)等方法证实了有机修饰土的表面变化。路来福等^[23]和杨亚莉^[24]分别对两性修饰黏土的表面特征和热解特性进行了分析,证明修饰剂已经插层到膨润土的片层内,阻塞层间微孔,减小了比表面积。李彬等^[25]采用 CTMAB 复配 BS-12 修饰膨润土表征的研究发现,当 BS-12+CTMAB 总修饰比例超出 150%CEC 时,出现了“外部层间距”的现象。目前,关于阳离子复配修饰两性黏土的热力学特性的研究较为少见,热力学参数的研究对于合理地解释修饰机理具有重要的意义。

BS-12 修饰膨润土存在离子交换、离子交换和疏水修饰共存、疏水修饰为主三种修饰机理^[26]。本文分别在 20 ℃和 40 ℃下采用 DTAB 对三种 BS-12 修饰模式膨润土进行复配修饰,分析了不同模式 BS-12 修饰膨润土对 DTAB 吸附热力学参数和温度效应,并对复配修饰土样的 TOC 含量和比表面(S_{BET})、XRD、FT-IR、TG、SEM 等表面特征进行对比,旨在全面系统研究两性-阳离子复配修饰黏土修饰机理、热力学和表面特征之间的关系。

1 材料方法

1.1 供试材料

供试修饰剂:两性表面修饰剂采用十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12 或 BS,AR,天津兴光助剂厂);阳离子型表面修饰剂采用十二烷基三甲基溴化铵(DTAB 或 DT,AR,天津市致远化学试剂有限公司)。两种修饰剂结构式如图 1 所示。

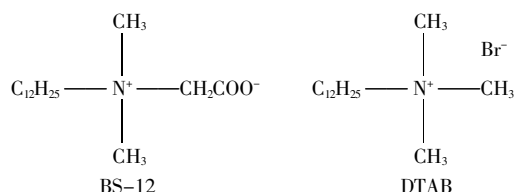


图 1 BS-12 与 DTAB 的结构式

Figure 1 Structural formula of BS-12 and DTAB

供试黏土矿物为钠基膨润土(购于信阳同创膨润土公司),使用前采用水洗法^[27]提纯,提纯后基本理化性质为:pH=10.30、CEC=1 000.3 mmol·kg⁻¹、TOC=4.98 g·kg⁻¹。

根据对 BS-12 修饰膨润土机制的研究结果^[26],25%、50%、100% CEC BS-12 膨润土分别为离子交换(简称为 IS)、离子交换和疏水修饰共存(简称为 IS+HB)、疏水修饰(简称为 HB)三种 BS-12 修饰模式膨润土。采用湿法^[3]制备:称取一定质量膨润土,按土水比 1:10 加入预先准备好的 BS-12 溶液中,不断搅拌保持 40 ℃恒温水浴反应 6 h,然后 4800 r·min⁻¹ 离心分离 10 min,弃去上清液,得到 BS-12 修饰土样,再用去离子水洗涤 3 遍,60 ℃烘干;烘干后研磨过 60 目尼龙筛,备用。其基本理化性质如表 1 所示。

BS-12 的用量通过式(1)计算^[3]:

$$W = m \times \text{CEC} \times M \times 10^{-6} \times R / b \quad (1)$$

式中:W 为修饰剂质量,g;m 为土样质量,g;CEC 为修饰土样的阳离子交换量,mmol·kg⁻¹;M 为修饰剂的摩尔质量,g·mol⁻¹;R 为修饰比例;b 为修饰剂产品的含

表 1 不同 BS-12 修饰模式膨润土的基本理化特征

Table 1 Physicochemical characteristics of BS-12 modified bentonites

修饰比例 Modified proportion	pH 值 pH value	TOC/ g·kg ⁻¹	CEC/ mmol·kg ⁻¹
25%BS	8.49	52.1	775.4
50%BS	8.45	131.7	664.5
100%BS	8.34	185.2	569.7

量(质量分数)。

不同 BS+DT 修饰模式膨润土的制备:根据 DTAB 复配修饰 BS-12 膨润土机制的研究结果^[26](25%、50%、100%BS 修饰膨润土分别在 DTAB 30%、20%、0% CEC 修饰下出现疏水吸附),分别以 1/2 疏水转折点(IS 模式)、转折点(IS+HB 模式)和 2 倍转折点(HB 模式)作为修饰比例(100%BS 除外)。将修饰比例设计为:25%BS+15%DT(IS)、25%BS+30%DT(IS+HB)和 25%BS+60%DT(HB);50%BS+10%DT(IS)、50%BS+20%DT(IS+HB)和 50%BS+40%DT(HB);100%BS+25%DT(HB)、100%BS+50%DT(HB)和 100%BS+100%DT(HB)共 9 个不同复配修饰模式膨润土。制备方法同 BS-12 修饰土样。

1.2 实验设计与方法

1.2.1 不同 BS-12 修饰模式膨润土对 DTAB 的吸附热力学

(1)实验设计

DTAB 分别按黏土 CEC 20%、40%、60%、80%、100%、150%、200%、250%和 300%9 个修饰比例,实验初始溶液 pH 为 7,背景离子强度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl,分别在 20℃和 40℃条件下进行等温吸附实验。每个处理设 3 次重复,其中 DTAB 的用量根据公式 1 进行计算。

(2)实验方法

分别称取 0.2000 g 两性膨润土加入 9 个塑料离心管中,记录离心管和土样的总重量,再加入 20 mL 不同浓度梯度的 DTAB 溶液,以批处理法在 20℃和 40℃振荡平衡 24 h,4800 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 20 min,测定上清液中 DTAB 的含量,以差减法计算平衡吸附量。

DTAB 测定采用两相滴定法,方法简述如下:总量 2~5 mL 季胺盐溶液放入具塞试管中,试管中放有 2 mL 四氯乙烷,0.5 mL pH 4.5 柠檬酸-氢盐缓冲液和 0.1 mL 曙红 y 指示剂,滴定样品前,试管在涡旋混合器中剧烈摇动 30 s,以便从水相中萃取季胺盐至四氯乙烷相。四氯乙烷相呈粉红至红色表明季胺盐的存在,然后以标准 SDS(十二烷基磺酸钠)溶液滴至无色为终点。

(3)等温拟合模型

采用 Langmuir 模型对 BS 膨润土吸附 DTAB 的等温线进行非线性拟合,Langmuir 表示式如下:

$$S = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (2)$$

式中: S 为吸附剂的平衡吸附量, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; q_m 为吸附

剂的最大吸附量, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; c_e 为吸附质的平衡浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; b 为吸附剂对吸附质的亲和力, $\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$,与吸附自由能有关,可反映吸附过程吸附热大小。

(4)热力学参数的计算

Langmuir 模型中的参数 b 是与平衡常数等价的表观吸附常数,即 $b = K_a$,由 K_a 计算出的热力学参数被称为表观热力学参数,其计算公式如下:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K \quad (3)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (4)$$

$$\Delta H = R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \cdot \ln \left(\frac{K_a T_2}{K_a T_1} \right) \quad (5)$$

式 3~式 5 中: ΔG 为标准自由能变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为吸附温度, $T_1 = 293.16 \text{ K}$ 、 $T_2 = 313.16 \text{ K}$; ΔH 为吸附过程焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS 为吸附过程熵变, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

1.2.2 不同 BS-12+DTAB 复配修饰模式膨润土的表面分析

CK(膨润土原土)、BS-12 修饰和 BS+DT 复配修饰膨润土(共 13 种土样)分别进行 TOC 含量、比表面的测定和 XRD 分析,其中 7 种代表土样进行了热重/差热、傅里叶红外和 SEM 分析。测定和分析方法如下:

TOC 采用美国 LECO CS-344 碳硫测定仪进行测定, O_2 流量 $3.2 \sim 3.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,C 池温度 46°C ,恒温室温 45°C ,催化剂温度 380°C ,采用非色散红外吸收检测,进样量为 0.5 g ,进样时间为 5 min 。

比表面采用 V-Sorb2800P 比表面积及孔径分析仪分析,多点 BET 方法测试。

XRD 分析采用日本理学 D/max 2500 型 X 射线衍射仪, Cu 靶 λ 为 0.154 nm , $\text{K}\alpha$ 辐射源,石墨单色器,管电压 40 kV ,管电流 80 mA ,步长 0.1° ,扫描范围 $(2\theta) 5^\circ \sim 40^\circ$,扫描速度 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。根据入射光波长 λ 和衍射角 θ 可以计算实验各土样层间距,参照 Bragg 公式: $2d \sin \theta = \lambda$ 。

FT-IR 分析采用 Nicolet5DX 型傅立叶变换红外光谱仪,中红外 DTGS9 检测器,测定区域 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ($1300 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 区域为指纹区,该范围内谱带密集,对细小结构变化高度敏感),扫描 16 次,分辨率 4 cm^{-1} ,实验用 KBr(AR)购自北京化学试剂公司。

热重分析采用德国 NETZSCH 公司的 STA449F3 同步热分析仪,温度范围 $25 \sim 1500^\circ\text{C}$,样品质量 $10 \sim 15 \text{ mg}$,升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 气氛。

SEM 采用日本日立公司 S-4800 型扫描式电子

显微镜进行样品形貌分析。

1.3 数据处理

采用 Curvexpert 1.3 拟合软件以逐步逼近法进行非线性拟合;采用 Sigmaplot 10.0 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 不同模式 BS-12 修饰膨润土对 DTAB 的吸附热力学

图 2 显示,20 ℃和 40 ℃条件下,CK 和 BS-12 修饰膨润土(简称 BS 膨润土)对 DTAB 的吸附量均随平衡浓度的增加而增大并达到吸附饱和,吸附等温线均表现为“L”型,DTAB 吸附能力表现为 CK>25%BS>50%BS>100%BS,随 BS 疏水修饰模式的增强而减小。相比 20 ℃,40 ℃条件下 CK 对 DTAB 的吸附量小幅增大,呈增温正效应,各 BS 膨润土的吸附量均有所减小,呈增温负效应。Langmuir 模型拟合各土样对 DTAB 的吸附等温线相关性均达到极显著水平(表

2),最大吸附量 q_m 也保持和吸附等温线相同的特征。

热力学参数结果表明(表 2),20 ℃和 40 ℃条件下,CK 和 BS 膨润土对 DTAB 吸附的自由能 ΔG 均小于 0,表明 DTAB 的吸附均属于自发反应。相同温度下, $-\Delta G$ 的大小顺序与供试土样 q_m 的大小顺序成反比关系,而和 BS-12 修饰比例成正比关系,说明随 BS-12 疏水修饰模式增强,DTAB 吸附容量减小,吸附自发性增强,吸附质越易于吸附在吸附剂上。CK 对 DTAB 的吸附焓变 ΔH 大于 0,吸附反应为吸热反应,升温有利于吸附的发生。而不同模式 BS 膨润土对 DTAB 的吸附焓变 ΔH 均小于 0,表现为放热反应,随 BS-12 修饰比例的增加(疏水修饰模式的增强),放热反应逐渐增强。这与前文 BS 膨润土对 DTAB 吸附呈现增温负效应的结论相符。CK 和 25%BS 膨润土(IS 模式)的 ΔS 大于 0,DTAB 吸附的混乱度较高,但随着 BS-12 疏水修饰的出现,BS 膨润土对 DTAB 的吸附表现为混乱度降低(熵减)的吸附特征。

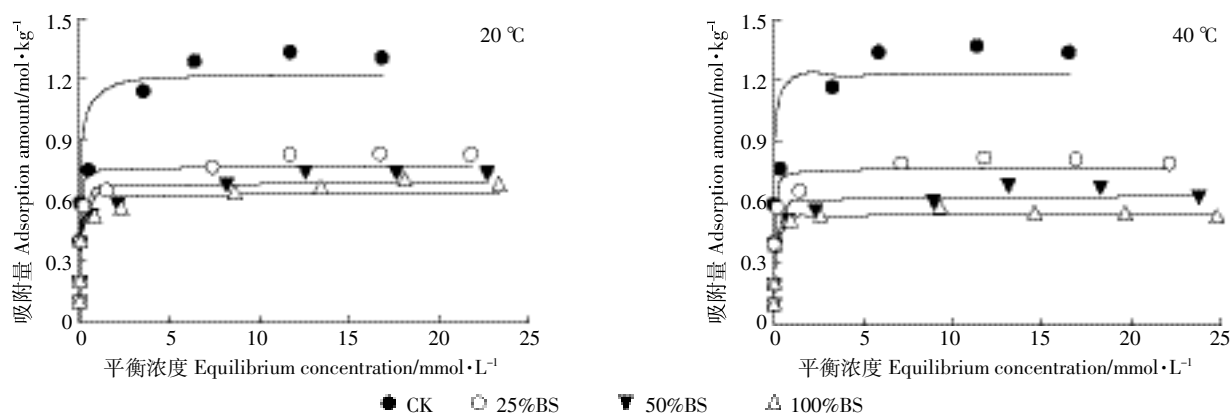


图 2 不同 BS-12 修饰膨润土对 DTAB 的吸附等温线

Figure 2 Isotherms of DTAB adsorption on BS-12 modified bentonites

表 2 DTAB 吸附的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of DTAB adsorption

土样 Sample	温度/℃ Temperature	相关系数(r) Correlation coefficient	$q_m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$	标准差(S_d) Standard deviation	热力学参数 Thermodynamic parameters		
						$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
CK	20	0.953 3**	1.23	11.69	0.159 5	-5.99	33.26	133.91
25%BS		0.939 0**	0.77	26.04	0.103 5	-7.94	-5.42	8.60
50%BS		0.936 1**	0.69	21.08	0.091 8	-7.43	-9.28	-6.31
100%BS		0.958 1**	0.63	39.46	0.067 0	-8.96	-19.37	-35.53
CK	40	0.934 4**	1.24	27.95	0.194 7	-8.67	33.26	133.91
25%BS		0.943 3**	0.77	22.59	0.098 6	-8.12	-5.42	8.60
50%BS		0.911 2**	0.63	16.53	0.094 7	-7.30	-9.28	-6.31
100%BS		0.990 1**	0.55	23.75	0.025 9	-8.25	-19.37	-35.53

注:**表示在 $P=0.01$ 水平相关显著;当自由度 $f=8$,显著性水平 $P=0.01$ 时, $r=0.765$ 。

Note:** represents significant correlation at $P=0.01$, with $\text{DOF}=8$, $P=0.01$, $r=0.765$

各土样在两个温度下的平衡吸附量之比,定义为吸附温度效应比(S_{40}/S_{20})。由表 3 可以看出,CK 在 200%DTAB 修饰之前 S_{40}/S_{20} 持续增大,而在 200%修饰比例以后开始减小,说明了修饰机制的转变。不同修饰模式 BS 膨润土 S_{40}/S_{20} 开始出现转折的比例分别为 150%、60%和 20%,此时土样表面开始出现 DTAB 的疏水吸附。随着 BS-12 在膨润土表面修饰比例的增强,土样表面的疏水相增加,越发容易出现对 DTAB 的疏水修饰,合理地解释了 S_{40}/S_{20} 转折比例逐渐减小的规律性。

表 3 不同模式 BS-12 膨润土对 DTAB 吸附的温度效应比(S_{40}/S_{20})
Table 3 S_{40}/S_{20} of DTAB adsorption on BS-12 modified bentonites

DTAB 修饰比例/% Modification proportion	CK	25%BS-12	50%BS-12	100%BS-12
20	1.00	1.00	1.00	1.00
40	1.01	1.00	1.00	0.99
60	1.00	1.00	1.00	0.99
80	1.01	1.01	0.98	0.98
100	1.02	1.01	0.97	0.95
150	1.02	1.04	0.89	0.90
200	1.04	0.99	0.93	0.82
250	1.03	0.98	0.91	0.78
300	1.02	0.96	0.85	0.78

阳离子表面修饰剂 DTAB 在 BS-12 修饰膨润土上的吸附,一方面是阳离子表面修饰剂分子结构中的亲水基正电荷和膨润土表面、其表面修饰的 BS-12 上的负电荷结合;另一方面阳离子表面修饰剂可以通过疏水碳链和 BS-12 的疏水碳链形成疏水结合作用。故 CK 对 DTAB 的吸附首先是通过与土样表面的可交换阳离子进行离子交换结合,随着 DTAB 修饰比例的增大,进而发生疏水碳链的疏水结合反应。

对于 25%BS 修饰土来说,其表面刚开始出现 BS-12 的疏水修饰,DTAB 在其表面的反应还存在一部分离子交换,但随着 DTAB 修饰量的增加,最终会以物理的疏水吸附为主,所以整体来说,温度增加吸附量的降低幅度较小;对于 50%BS 和 100%BS 疏水修饰为主的膨润土来说,其对 DTAB 的吸附主要是表面的静电引力作用和疏水碳链的结合作用,两者均为物理反应,所以温度的增加会抑制 DTAB 的吸附。相比 50%BS 修饰土,100%BS 修饰土的疏水性更强,所以温度增加对 100%BS 修饰土吸附 DTAB 的抑制作用更强。

2.2 土样的 TOC 含量、晶层间距(d_{001})和 S_{BET}

BS-12、BS+DT 修饰膨润土的 TOC 含量、 d_{001} 均

表 4 各供试土样的 TOC 含量、 d_{001} 和 S_{BET}
Table 4 TOC content, interlayer spacing, and specific surface-area of modified bentonites

处理 Treatment	TOC/%	d_{001} /nm	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
CK	0.46g	1.432f	50.61a
25%BS	5.21f	1.457f	43.85b
25%BS+15%DT	8.21e	1.461f	40.23b
25%BS+30%DT	10.84d	1.570e	32.28c
25%BS+60%DT	13.55c	1.772cd	25.37d
50%BS	13.17c	1.576e	11.87e
50%BS+10%DT	13.47c	1.765cd	11.31ef
50%BS+20%DT	14.42c	1.710d	8.52efg
50%BS+40%DT	15.25c	1.824c	7.89fgh
100%BS	18.52b	1.961b	6.25gh
100%BS+25%DT	18.66b	2.142a	6.02gh
100%BS+50%DT	20.66ab	2.013b	5.42gh
100%BS+100%DT	22.47a	1.997b	4.31h

注:不同小写字母表示处理间在 0.05 水平差异显著。

Note: Different lowercase letters indicate significant difference between treatments at 0.05 levels.

随着膨润土表面疏水修饰模式的增强而增大(表 4),说明 BS-12 和 DTAB 修饰到了膨润土的表面,并进入膨润土的层间结构中。BS-12、BS+DT 修饰膨润土的 S_{BET} 随疏水修饰模式的增强而减小,表明膨润土层间修饰剂占据了内表面,修饰的量越大占据的面积则越大,造成表面积下降幅度较大。 d_{001} 在高修饰比例下不再持续增加,说明复配修饰比例较大时,修饰由层间吸附逐步向外部表面吸附转变,层间距不再增大。这和 CTMAB 对 BS-12 膨润土修饰的研究结果类似^[25]。

2.3 不同修饰模式膨润土的红外光谱

不同修饰模式膨润土的红外特征(图 3)显示:与 CK 相比,BS-12 修饰后的膨润土的 IR 曲线均在 2920~2851 cm^{-1} 附近出现 N-H 键的振动特征吸收峰,表明含有长碳链的季铵盐正离子已经修饰到了膨润土表面。BS+DT 复配修饰土样相比 BS-12 修饰膨润土在 2920~2851 cm^{-1} 处的 N-H 键、1654 cm^{-1} 处的 -C=O 吸收峰较强,说明 DTAB 也修饰到了膨润土表面,季铵盐表面活性剂的加入起疏水作用,使得羟基间的缔合程度增大。

2.4 不同修饰模式膨润土的热重(TG)曲线

由不同修饰模式膨润土的 TG 曲线(图 4)可以看出,CK 的失重率最低,仅为 15%左右,主要是膨润土中少量吸附水和结合水、有机碳所致。对于修饰膨润

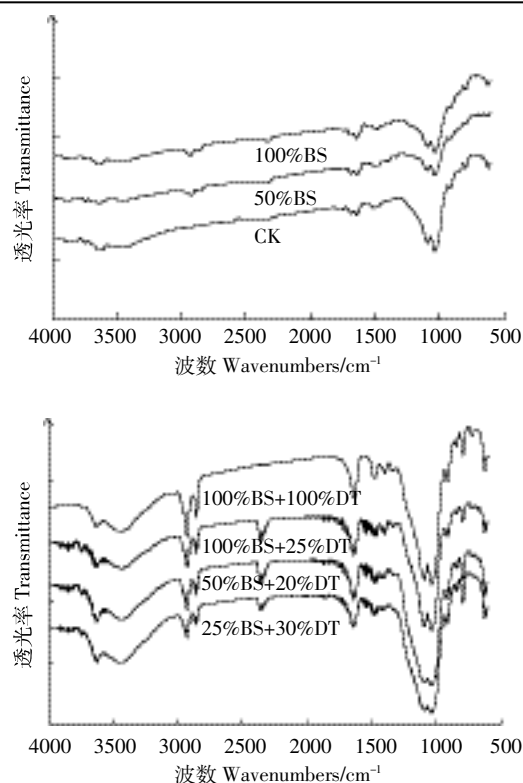


图3 各膨润土土样的 IR 图谱

Figure 3 FT-IR spectra of original and modified bentonites

土来说,其表面修饰的表面活性剂均为可分解的有机物,随着 BS+DT 总修饰比例的提高(疏水修饰模式的增强),膨润土样的失重率逐渐增大,基本和修饰比例成正比关系。TG 曲线的变化基本呈现出 3 个阶段,分别为水分散失、有机碳分解和晶层塌陷的过程。主要失重过程在第 2 个阶段,体现了有机修饰对膨润土有机碳含量增加的作用。表 5 分别为 TG 曲线 3 个阶段的失重率和 DTG (质量随时间的变化率, $\% \cdot \text{min}^{-1}$) 峰值温度,不同修饰模式膨润土 DTG 峰值温度在脱水

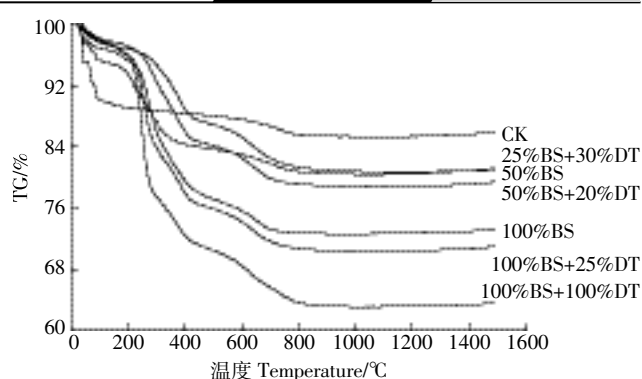


图4 各膨润土土样的 TG 曲线

Figure 4 TG curves of original and different modified clays

值温度分为 2 个部分,集中于 300 °C 和 650 °C 左右,且随着疏水修饰模式的增强,DTG 峰值温度逐渐降低。这也主要是由于外部表面修饰的逐渐出现促进了有机碳分解的提前出现。

2.5 不同修饰模式膨润土的电镜特征

由膨润土修饰前后的 SEM(图 5)可以看出:5000 倍扫描下,CK 为致密的片层晶体颗粒结构,表面平坦规整,端面无卷曲现象。经 50%和 100%BS-12 修饰后的蒙脱土变成了疏松的片层晶体,表面结构卷曲松散,凹凸不平,且 100%BS 膨润土(图 5 中以 100BS 表示)相比 50%BS 膨润土表面颗粒松散度更高,证明了 BS-12 疏水修饰的层间增大效应。25%BS+30%DT 和 50%BS+20%DT 修饰膨润土表面致密度开始增加,表面填充度更高。100%BS+25%DT、100%BS+100%DT 修饰膨润土其表面已经出现有机表面的外部修饰。这也与前文提到的外部层间距相符^[25]。

3 结论

不同模式 BS 膨润土对 DTAB 的吸附量随 BS 疏水修饰的增强而减小。CK 对 DTAB 的吸附均呈增温

表 5 各修饰膨润土的 TG-DTG 参数

Table 5 TG (%) and DTG ($\% \cdot \text{min}^{-1}$) of modified bentonites

处理 Treatment	阶段 1(脱水)Stage 1(<250 °C)		阶段 2(有机碳分解)Stage 2(250~750 °C)		阶段 3(晶层塌陷)Stage 3(>750 °C)	残留率%
	失重率/%	峰值温度/°C	失重率/%	峰值温度/°C	峰值温度/°C	
CK	11.32	81.1	3.49	601	1293	85.82
50%BS	5.15	82.2	14.38	335, 657	1302	81.01
100%BS	4.04	79.0	23.40	278, 659	1133	73.17
25%BS+30%DT	3.38	37.4	16.17	370, 632	1171	81.20
50%BS+20%DT	2.24	66.6	18.90	284, 638	1139	79.41
100%BS+25%DT	4.12	53.7	25.57	261, 653	1122	70.96
100%BS+100%DT	3.44	54.7	33.32	247, 627	1114	63.64

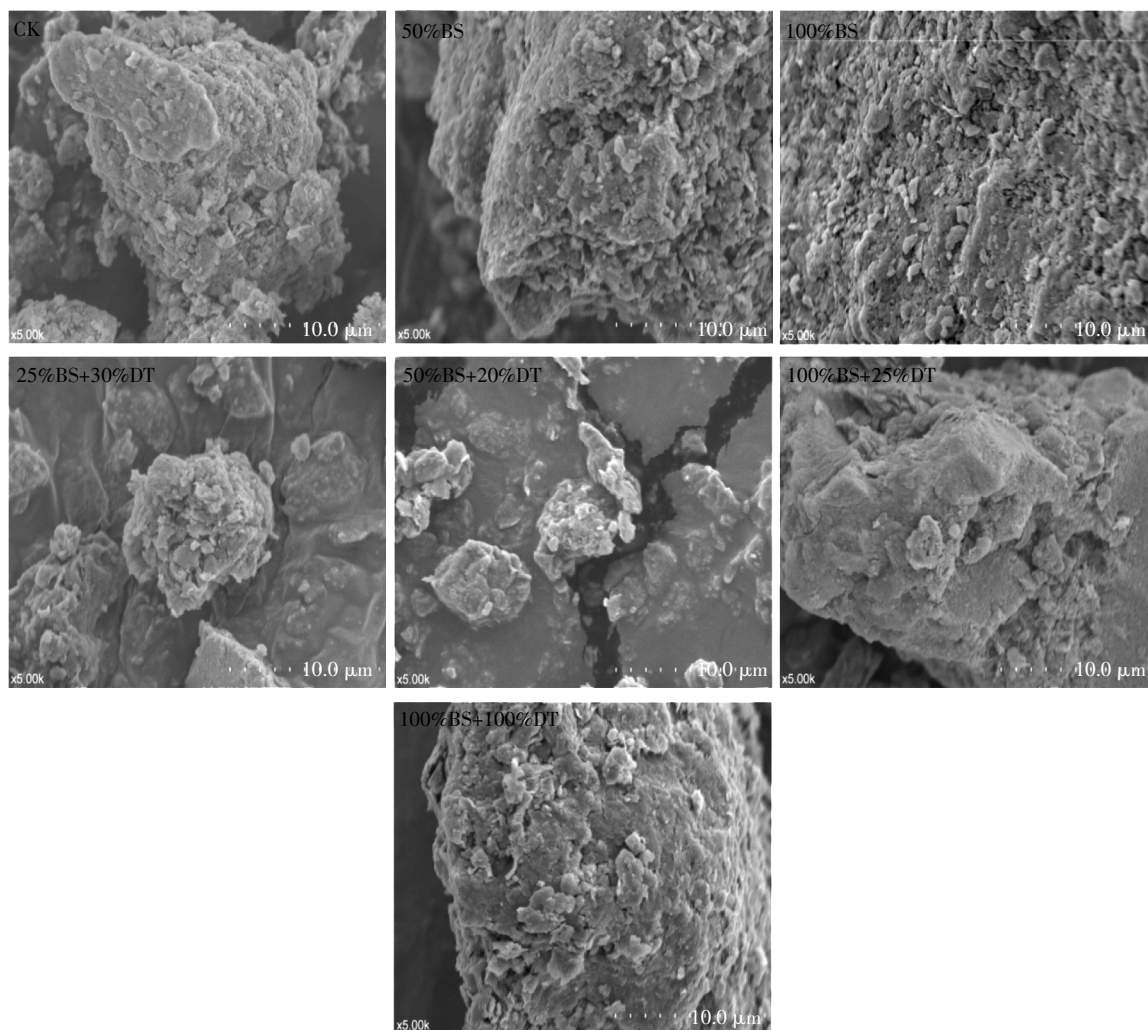


图 5 各供试膨润土的 SEM 特征

Figure 5 SEM of original and different modified bentonites

正效应,不同模式膨润土对 DTAB 吸附呈增温负效应。CK 和不同模式 BS 膨润土 S_{40}/S_{20} 转折的比例(DTAB 疏水修饰)分别为 200%、150%、60%和 20%。各土样对 DTAB 吸附均属自发反应,CK 对 DTAB 的吸附为吸热反应,而不同模式 BS 膨润土对 DTAB 的吸附为放热反应。CK 和 25%BS 膨润土对 DTAB 吸附的混乱度较高,50%BS 修饰以后膨润土对 DTAB 吸附逐渐均一化。TOC 含量、 d_{001} 均随土样表面 BS-12 疏水修饰的增强而增大, S_{BET} 随疏水修饰模式的增强而减小。随 BS+DT 疏水修饰模式的增强,各土样热解失重率逐渐增大。IR 曲线和 SEM 特征均证明了 BS-12 和 DTAB 在膨润土表面的修饰。

参考文献:

- [1] Bergaya F, Lagaly G. Surface modification of clay minerals[J]. *Applied Clay Science*, 2001, 19(1): 1-3.
- [2] Wang T, Zhu J, Zhu R, et al. Enhancing the sorption capacity of CTMA-bentonite by simultaneous intercalation of cationic polyacrylamide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1): 1078-1084.
- [3] 孟昭福,李荣华,张一平,等. 有机修饰壤土对苯胺的吸附[J]. *土壤通报*, 2008, 39(1): 143-149.
MENG Zhao-fu, LI Rong-hua, ZHANG Yi-ping, et al. Adsorption of aniline on an organic modified Lou soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(1): 143-149.
- [4] McBride M B. Environmental chemistry of soils[M]. New York: Oxford University Press, 1994: 363.
- [5] Li Z H, Bowman R S. Sorption of perchloroethylene by surfactant-modified zeolite as controlled by surfactant loading[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(15): 2278-2282.
- [6] Xu S H, Boyd S A. Cationic surfactant sorption to a vermiculitic subsoils via hydrophobic bonding[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(2): 312-320.
- [7] 孟昭福,龚宁,李荣华,等. 有机修饰剂对壤土的离子交换修饰研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(5): 1412-1417.
MENG Zhao-fu, GONG Ning, LI Rong-hua, et al. Ionic exchange mod-

- ification mechanism between organic modifier and Lou soil[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(5): 1412–1417.
- [8] Lee S M, Tiwari D. Organo and inorgano-organically modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview[J]. *Applied Clay Science*, 2012, 59/60: 84–102.
- [9] 戴荣玲, 章钢娅, 古小治, 等. 有机黏土矿物修复有机污染研究进展[J]. *土壤*, 2007, 39(5): 718–725.
- DAI Rong-ling, ZHANG Gang-ya, GU Xiao-zhi, et al. Advancement in the study on organoclay minerals in remediation of organic contaminated soils[J]. *Soils*, 2007, 39(5): 718–725.
- [10] 甘莉, 杨晓燕, 刘欣萍, 等. 改性低品质膨润土处理柴油废水[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(7): 117–121.
- GAN Li, YANG Xiao-yan, LIU Xin-ping, et al. Treatment of diesel oil wastewater using modified low quality bentonite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(7): 117–121.
- [11] 朱利中, 陈宝梁, 沈韩艳, 等. 双阳离子有机膨润土吸附处理水中有机物的性能[J]. *中国环境科学*, 1999, 19(4): 38–42.
- ZHU Li-zhong, CHEN Bao-liang, SHEN Han-yan, et al. Property of dual-cation organobentonites to remove organic compounds from water[J]. *China Environmental Science*, 1999, 19(4): 38–42.
- [12] 杨维, 杨军锋, 王立东, 等. 阴/阳离子有机膨润土制备及其对苯酚吸附性能的实验研究[J]. *环境污染与防治*, 2007, 29(10): 725–730.
- YANG Wei, YANG Jun-feng, WANG Li-dong, et al. Preparation of anion-cation organic bentonite and its adsorption of phenol[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2007, 29(10): 725–730.
- [13] 朱利中, 杨坤, 董舒. 阳-非离子混合表面活性剂对沉积物吸附硝基苯的影响[J]. *环境科学*, 2004, 25(3): 164–167.
- ZHU Li-zhong, YANG Kun, DONG Shu. Adsorption of cation-non-ionic mixed surfactants onto sediment and their effects on adsorption of nitrobenzene from water[J]. *Environmental Science*, 2004, 25(3): 164–167.
- [14] Meng Z F, Zhang Y P, Zhang Z Q. Simultaneous adsorption of phenol and cadmium on amphoteric modified soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2/3): 492–498.
- [15] 崔晓波, 孟昭福, 杨亚莉, 等. 苯酚在 BS-Tw80 复配修饰膨润土和高岭土上吸附的比较[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(10): 1905–1913.
- CUI Xiao-bo, MENG Zhao-fu, YANG Ya-li, et al. Comparison of phenol adsorption on bentonite and kaolinite co-modified by BS-12 and Tween-80[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(10): 1905–1913.
- [16] 李婷, 孟昭福, 张斌. 两性修饰膨润土对苯酚的吸附及热力学特征[J]. *环境科学*, 2012, 33(5): 1632–1638.
- LI Ting, MENG Zhao-fu, ZHANG Bin. Adsorption of amphoteric modified bentonites to phenol and its thermodynamics[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(5): 1632–1638.
- [17] 李彬, 孟昭福, 王建涛, 等. BS-CTMAB 复配修饰膨润土对苯酚的吸附[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(6): 1131–1138.
- LI Bin, MENG Zhao-fu, WANG Jian-tao, et al. Adsorption of phenol on amphoteric-cationic modified bentonites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(6): 1131–1138.
- [18] 王建涛. BS-SDS 复配修饰膨润土对 Cd(II)、苯酚和 Cr(VI) 的吸附特征[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2014: 37–40.
- WANG Jian-tao. Adsorption characteristics of Cd(II), Cr(VI) and phenol on complex modified bentonites with BS-12 and SDS[D]. Yangling: Northwest A&F University of China, 2014: 37–40.
- [19] Zhang Z Z, Sparks D L, Scrivner N C. Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(8): 1625–1631.
- [20] Alkaram U F, Mukhlis A A, Al-Dujaili A H. The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1): 324–332.
- [21] Carvalho M N, Motta M D, Benachour M, et al. Evaluation of BTEX and phenol removal from aqueous solution by multi-solute adsorption onto smectite organoclay[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 239/240: 95–101.
- [22] Ikhtiyarova G A, Özcan A S, Gök Ö, et al. Characterization of natural and organo-bentonite by XRD, SEM, FT-IR and thermal analysis techniques and its adsorption behaviour in aqueous solutions[J]. *Clay Minerals*, 2012, 47(1): 31–44.
- [23] 路来福, 高芒来, 杨森锋, 等. 两性表面修饰剂改性膨润土的制备及其对环丙沙星的吸附性能[J]. *材料研究学报*, 2013, 27(6): 577–582.
- LU Lai-fu, GAO Mang-lai, YANG Sen-feng, et al. Preparation and adsorption for ciprofloxacin of bentonite modified by zwitterionic surfactant[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2013, 27(6): 577–582.
- [24] 杨亚莉. BS-12 与 OTMA 复配修饰膨润土和高岭土的性能表征及其对 Cd²⁺、苯酚的吸附[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2015: 10–20.
- YANG Ya-li. Characterization of bentonites and kaolinite complex modified with BS-12 and OTMA and its adsorption of Cd²⁺ and phenol[D]. Yangling: Northwest A&F University of China, 2015: 10–20.
- [25] 李彬. BS-12 和 CTMAB 复配修饰膨润土对苯酚、Cd²⁺ 和 CrO₄²⁻ 平衡吸附的研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2014: 39–45.
- LI Bin. Studies on the equilibrium adsorption of amphoteric-cationic modified bentonites to Cd²⁺, CrO₄²⁻ and phenol[D]. Yangling: Northwest A&F University of China, 2014: 39–45.
- [26] 李文斌, 杨淑英, 孟昭福, 等. DTAB 对两性膨润土的复配修饰机制和吸附非的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(9): 1722–1729.
- LI Wen-bin, YANG Shu-ying, MENG Zhao-fu, et al. Composite modification mechanism of different BS-12 bentonite with DTAB and their adsorption for phenanthrene[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(9): 1722–1729.
- [27] 王泽民, 周凤岐, 马小凡, 等. 膨润土的提纯及应用研究[J]. *非金属矿*, 1999, 22(3): 19–20.
- WANG Ze-min, ZHOU Feng-qi, MA Xiao-fan, et al. The purification and application of bentonite[J]. *Non-Metallic Mines*, 1999, 22(3): 19–20.