

BS-CTMAB 复配修饰膨润土对苯酚的吸附

李 彬¹, 孟昭福^{2,3*}, 王建涛², 马麟莉², 许绍娥², 杨淑英¹

(1.西北农林科技大学理学院, 陕西 杨凌 712100; 2.西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 3.农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西 杨凌 712100)

摘 要:采用两性表面修饰剂十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)和阳离子表面修饰剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)复配修饰膨润土,通过批处理法研究了不同修饰比例、温度、pH 和离子强度等条件下,复配修饰膨润土对苯酚的吸附规律和热力学特征,并探讨了其吸附机制。结果表明,CTMAB 复配修饰显著增强了两性修饰膨润土对苯酚的吸附能力,30 ℃时吸附量呈现 100BS+100CT(100%BS-12+100%CTMAB)>100BS+50CT(100%BS-12+50%CTMAB)>50BS+100CT(50%BS-12+100%CTMAB)>100BS+150CT(100%BS-12+150%CTMAB)>50BS+50CT(50%BS-12+50%CTMAB)>100BS+25CT(100%BS-12+25%CTMAB)>50BS+150CT(50%BS-12+150%CTMAB)>50BS+25CT(50%BS-12+25%CTMAB)>100BS(100%BS-12)>50BS(50%BS-12)>CK(原土)的顺序。当 CTMAB 复配修饰比例在 0~100%CEC 时,两性复配修饰土样对苯酚的吸附量随着修饰比例的增大而升高,而在 100%~150% CEC 阶段,吸附量则随 CTMAB 修饰比例的增大有所降低;修饰土样对苯酚吸附量随着温度、pH 的升高而降低,在低浓度范围内,随着离子强度的增大而升高。Henry 模型适用于描述苯酚在供试土样的吸附,供试土样对苯酚的吸附属于自发的物理吸附过程,吸附呈现焓减、熵增特征。

关键词:复配修饰;苯酚;两性-阳离子表面修饰剂;膨润土;吸附

中图分类号:X703.5 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)06-1131-08 doi:10.11654/jaes.2014.06.012

Adsorption of Phenol on Amphoteric-Cationic Modified Bentonites

LI Bin¹, MENG Zhao-fu^{2,3*}, WANG Jian-tao², MA Lin-li², XU Shao-e², YANG Shu-ying¹

(1.College of Science, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2.College of Natural Resource and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 3.Key Laboratory of Plant Nutrition and Agri-Environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling 712100, China)

Abstract: Modified bentonites have been used as an adsorbent for environmental remediation. An experiment was designed to examine the adsorption of phenol on bentonites modified by a mixture of amphoteric modifier, dodecyl dimethyl betaine (BS-12), and cationic modifier, hexadecyltrimethylammonium bromide (CTMAB) as influenced by modifier ratios, ionic strength, temperature and pH. Adsorption capacity of phenol on bentonites was in order of 100BS+100CT(100%BS-12+100%CTMAB)>100BS+50CT(100%BS-12+50%CTMAB)>50BS+100CT(50%BS-12+100%CTMAB)>100BS+150CT(100%BS-12+150%CTMAB)>50BS+50CT(50%BS-12+50%CTMAB)>100BS+25CT(100%BS-12+25%CTMAB)>50BS+150CT(50%BS-12+150%CTMAB)>50BS+25CT(50%BS-12+25%CTMAB)>100BS(100%BS-12)>50BS(50%BS-12)>CK(unmodified soil). This revealed that the adsorption of phenol on modified bentonites increased with increasing CTMAB ratios at 0~100% of CEC, while decreased slightly at CTMAB ratios greater than 100% of CEC. The phenol adsorption was reduced by elevated temperature and pH, but increased with ionic strength at low concentration ranges. Henry equation could best describe the phenol isotherms. The adsorption of phenol on amphoteric-cationic modified bentonites is a spontaneous physical adsorption process characterized by both enthalpy decreases and entropy increases.

Keywords: combined modification; phenol; amphoteric-cationic modifier; bentonite; adsorption

收稿日期:2013-12-18

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);陕西省农业科技攻关项目(2012K02-15)

作者简介:李 彬(1988—),男,在读硕士,主要研究方向为土壤污染修复。E-mail:lishite@163.com

* 通信作者:孟昭福 E-mail:zfmeng1996@263.net

工农业生产的发展,污水、废气、固体废物、农药等的排入,使得土壤、水体环境中有机、重金属复合污染物已越来越成为环境污染的主要形式。采用不同种类和组成的表面活性剂修饰膨润土(或粘土)制备有机膨润土(Organobentonite)或有机粘土(Organoclay)可作为吸附剂材料、污染物防穿透、渗透衬底材料,可广泛应用于水环境治理和修复、垃圾填埋场衬底、土壤污染钝化剂等诸多方面,有机修饰材料已成为环境科学研究的热点之一^[1-6]。

我们已有研究^[7]表明,用两性表面修饰剂十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)修饰阳离子交换量(CEC)较低的壤土制备得到的两性修饰土能同时吸附有机物和重金属,采用两性-阳离子^[8]复配修饰壤土对有机物的吸附能力与两性单一修饰壤土相比有明显的提高,两性-非离子^[9]和两性-阴离子^[10]类型的两性复配修饰壤土相比于未修饰壤土对重金属的吸附能力也显著增强。但两性单一、复配修饰壤土对有机污染物的吸附效果与阳离子型有机修饰膨润土比较还具有较大的差距^[7-8]。因此,作为吸附材料,在保持两性(复配)修饰土对有机物和重金属同时吸附能力的前提下,进一步提高两性(复配)修饰土对有机污染物的吸附能力是提高两性(复配)修饰土性能和应用性的关键。从土样修饰方法上考虑,提高修饰土样有机碳含量是增强土壤表面疏水相、提高对有机物吸附能力的有效方法,显然修饰具有较高CEC的基质,能明显提高按基质中CEC来计算修饰比例的两性(复配)表面修饰剂的添加量,增强基质对两性(复配)表面修饰剂的结合能力,从而较大程度地提高修饰土样的有机碳含量,具有达到在保留原有有机、重金属同时吸附能力的前提下,进一步增大对有机物的吸附能力的可能性。因此,采用具有较高阳离子交换量基质代替CEC较低的壤土基质,研究两性(复配)高CEC基质对有机污染物的吸附能力增强效应,对于开发具有较强有机、重金属同时吸附能力的新型吸附剂具有十分重要的理论意义和实用价值,但相关研究迄今尚未见报道。

本文以阳离子交换量高的膨润土作基质,在两性

修饰剂BS-12修饰的基础上,以阳离子表面修饰剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)进行复配修饰,研究BS-12+CTMAB复配修饰的膨润土对水中苯酚的吸附特征及修饰比例、温度、pH值、离子强度等因素对复配修饰土样苯酚吸附的影响,旨在为两性复配修饰土对污染物吸附的研究和应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试土样为钠基膨润土,购自河南信阳,由表1可知膨润土的理化性质,两性修饰剂采用十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12,下文以BS表示),阳离子型修饰剂采用十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB,下文以CT表示),有机污染物采用苯酚配制,以上均为分析纯。

1.2 两性-阳离子复配修饰膨润土的制备

1.2.1 膨润土的提纯

称取1000g膨润土原土,分次缓慢加入到10L水中,搅拌成泥浆状后浸泡24h,搅拌15min后静置沉降约4h,分离上部悬浮泥浆与底部沉淀杂质,底部沉淀杂质弃去,上部悬浮泥浆继续搅拌15min后静置沉降8h,分离底部沉淀的粗土与上部悬浮泥浆;将提出粗土后的上部悬浮泥浆继续搅拌15min后静止沉降约12h,再分离出上部悬浮泥浆,离心分离(1800 r·min⁻¹,10 min)后,将上部悬浮液于烘箱内105℃下烘干,然后研磨过60目筛,即得膨润土纯土。

1.2.2 膨润土的复配修饰

修饰膨润土样采用湿法制备:称取一定质量提纯的膨润土纯土样,按土水比1:10加入预先制备好的BS溶液中,在不断搅拌下水浴保持40℃恒温反应3h,然后4800 r·min⁻¹离心分离10min,弃去上部清液,得到BS修饰土样,再用去离子水以离心分离的方式洗涤3次;然后按土水比1:10加入到预先配制好的CT水溶液,在不断搅拌下40℃水浴恒温反应3h,离心(4800 r·min⁻¹,10 min)分离,弃去上部清液,得到BS+CT复配修饰土样,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。

表1 膨润土原土样理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of bentonites

CEC/mmol·kg ⁻¹	膨胀容 Swelling capacity/mL·g ⁻¹	pH	吸蓝量 Ethane blue adsorption/g·100 g ⁻¹	蒙脱石的质量分数 Montmorillonite content/%
1 003.3	98.5	9.59	38.9	88.6

注:CEC测定采用乙酸钠-火焰光度法;蒙脱石质量分数测定采用吸蓝法;pH值测定采用玻璃电极法;膨胀容及吸蓝量的测定方法参照文献^[11]。

Note:CEC determined by sodium acetate-flame photometry;Montmorillonite content measured by ethane blue adsorption;pH analyzed by glass electrode;Swelling capacity and Ethane blue adsorption by the methods in references^[11].

膨润土原土及修饰土样有机碳采用 LECOCS-344 碳硫测定仪测定,680 °C 催化燃烧氧化,非色散红外吸收检测,进样时间为 6~7 min。

1.3 实验设计

苯酚浓度设 5、10、20、50、100、200、300、400、500 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 9 个浓度梯度,均含一定浓度 KNO_3 作为背景离子,每个处理设 2 个重复。等温吸附采用批量平衡法进行,平衡时间设为 24 h。

1.3.1 膨润修饰比例对苯酚吸附的影响

将 BS+CT 按膨润土样中 CEC 的量,以 50%+25%、50%+50%、50%+100%、50%+150%、100%+25%、100%+50%、100%+100%、100%+150% 的比例进行修饰,分别以 50BS+25CT、50BS+50CT、50BS+100CT、50BS+150CT、100BS+25CT、100BS+50CT、100BS+100CT、100BS+150CT 表示各复配修饰土样。以未修饰膨润土(CK)和 50%CEC(50BS)、100%CEC(100BS)单一 BS 修饰土为对照。修饰后供试土样中 BS 和 CT 的实际含量经过测定,50%BS、100%BS、25%CT、50%CT、100%CT、150%CT 在土样中的实际吸附量分别为 CK 原土 CEC 的 47.62%、83.68%、18.48%、38.7%、80.33%、119.08%。此时温度设为 30 °C,pH 值为 7,0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3 作为背景离子。

1.3.2 温度对苯酚吸附的影响

选取膨润土原土 CK、50BS、100BS、50BS+100CT 和 100BS+100CT 土样为供试土样,考虑环境实际温度范围,实验温度分别设为 10、20、30、40 °C。此时 pH 值设为 7,0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3 作为背景离子。

1.3.3 pH 值对苯酚吸附的影响

选取膨润土原土 CK、100BS 和 100BS+100CT 修饰土样为供试土样,通过 KOH 和 HNO_3 调节苯酚起始溶液 pH 值为 4、7、10。此时实验温度设为 30 °C,0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3 作为背景离子。

1.3.4 离子强度对苯酚吸附的影响

选取膨润土原土 CK、100BS 和 100BS+100CT 修饰土样为供试土样,通过改变 KNO_3 背景溶液浓度(0.01、0.05、0.1、0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)调节溶液的离子强度,实验温度设为 30 °C,溶液 pH 设为 7。

1.4 实验方法

分别称取 0.500 0 g 供试土样于 9 只 50 mL 具塞塑料离心管中,并用移液管加入 20.00 mL 上述不同浓度梯度的苯酚溶液。恒温振荡 24 h(前期动力学实验表明,24 h 已达到吸附平衡),4800 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 15 min,然后测定上清液中苯酚的浓度,用差减法确定供

试土样对水中苯酚的平衡吸附量和去除率。

苯酚采用 UV-1200 紫外可见分光光度计以 4-氨基安替比林法测定,试剂空白校正背景吸收。以上测定均插入苯酚标准进行分析质量控制。

1.5 数据处理

采用 Henry 模型^[12],该式定义为 $S=Kc$ (S 为吸附平衡时固相吸附剂吸附苯酚的量, $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$; c 为平衡时土样上清液中含有的苯酚浓度, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; K 为表征吸附质在固相吸附剂与溶剂中的分配系数,也在一定程度上表示固相吸附剂表面与吸附质的结合能力)。模型拟合通过逐步逼近的方法,采用 CurveExpert 1.4 拟合软件进行非线性拟合。

在同一温度下和相同的平衡浓度下,引入参数 K_r :表示各修饰土样对苯酚的平衡吸附量 q 与未被修饰土样对苯酚平衡吸附量的比值,同时也是各修饰土样经过 Henry 模型拟合后的分配系数 K 与未被修饰土样的 K 的比值^[12]。

Henry 模型的参数 K 为同一平衡浓度范围内热力学平衡常数(被称为表观平衡常数),即 $K=K_a$,由 K_a 计算出的热力学参数被称为表观热力学参数^[13],其计算公式如下:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

$$\Delta H = R \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \cdot \ln \left(\frac{K_{a,T_2}}{K_{a,T_1}} \right)$$

2 结果与讨论

2.1 两性-阳离子复配修饰土对苯酚的吸附

各供试土样对苯酚的吸附等温线如图 1 所示。在 30 °C 条件下,各供试土样对苯酚的吸附量随苯酚平衡浓度的增大而增加,且吸附等温线均为直线。采用 Henry 模型拟合各供试土样对苯酚的吸附等温线,模型拟合参数的结果以及各修饰土与 CK 土样模型 K 值的比值 K_r 列于表 2。结果显示,采用 Henry 模型拟合的各供试土样吸附等温线的相关系数 r 均达到极显著水平($P < 0.01$),说明 Henry 模型适用于描述各供试土样对苯酚的吸附。

2.1.1 修饰比例对苯酚吸附的影响

由图 1 各土样吸附等温线可以看出,在 50BS 和 100BS 两性修饰基础上,经过各修饰比例的 CT 复配修饰后,对苯酚的吸附效果比 CK 和 BS 单一分别提高 14.54~31.03 倍和 1.76~9.47 倍,对苯酚吸附效果最

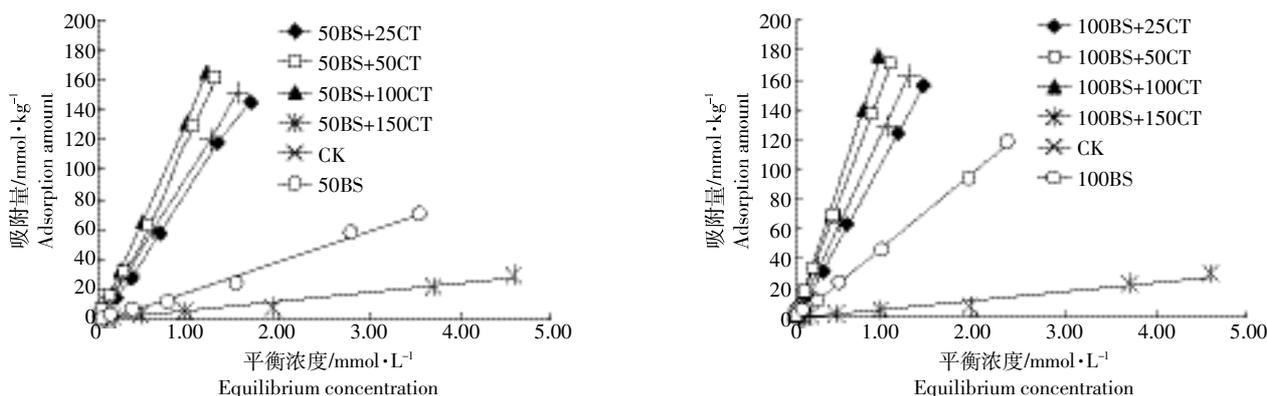


图1 供试土样对苯酚的吸附等温线

Figure 1 Adsorption isotherms of phenol on modified bentonites

表2 苯酚吸附的 Henry 模型拟合结果(温度:30 °C)

Table 2 Results fitting Henry model of phenol adsorption(Temperature:30 °C)

处理 Treatment	r	K	K_r
CK	0.989 7**	5.95	
50BS	0.994 4**	19.5	3.28
100BS	0.999 5**	49.1	8.25
50BS+25CT	0.999 2**	86.53	14.54
50BS+50CT	0.998 6**	122.79	20.64
50BS+100CT	0.999 3**	136	22.86
50BS+150CT	0.999 9**	97.84	16.44
100BS+25CT	0.999 8**	109.99	18.49
100BS+50CT	0.999 9**	160.23	26.93
100BS+100CT	0.998 6**	184.62	31.03
100BS+150CT	0.999 8**	129.02	21.68

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: **indicates that the correlation coefficient is significant at $P=0.01$ level ($r=0.765$ when the degree of freedom $f=8$ and the level of significance $P=0.01$).

好的 100BS+100CT 膨润土样的吸附量为原土的 31.03 倍, 分别是 50BS、100BS 单一两性修饰土样的 9.47、3.76 倍。证明经过阳离子表面活性剂 CT 复配修饰后的两性修饰膨润土样对苯酚的吸附量均比未修饰原土显著增加, 且均高于两性表面活性剂单一修饰膨润土样。

50BS、100BS 修饰土样基础上复配不同修饰比例 CT 对苯酚吸附均表现为 100CT>50CT>150CT>25CT>BS>CK, 在 0~100%CEC 的 CT 修饰比例下复配修饰土样对苯酚的吸附量随着 CT 修饰比例的增大而增大, 而高于 100%CEC 修饰比例的 CT 复配修饰土样对苯酚的吸附量则低于 100CT 和 50CT, 表现出对苯酚吸附降低的趋势, 说明 150CT 复配修饰土样在吸

附苯酚过程中土样表面有机相的疏水作用弱于 100CT 和 50CT 复配修饰土。当 CT 修饰比例保持一定时, 随着两性修饰剂 BS 修饰比例的增加, 吸附量也呈增加趋势, 各 CT 复配修饰比例下均为 50BS<100BS, 和 BS 单一处理的修饰比例的影响具有一致性。这表明 CT 修饰比例在 0~100%CEC 时, 总体上增大 CT 或 BS 的修饰比例, 都会使苯酚的吸附量增加。

由表 2 中 Henry 模型拟合的参数 K 值可以看出, 各土样 K 值大小的顺序及各修饰土样的苯酚吸附量比 (K_r) 与图 1 各供试土样吸附等温线的高低顺序一致, 进一步证实了拟合结果的可靠性和合理性, 表明分配系数 K 值用来表征修饰土吸附能力的结果具有极好的实际意义。

表 3 中, 不同苯酚初始浓度对各供试土样去除水体中苯酚的结果表明, 在苯酚的初始浓度范围内 (5~500 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), 膨润土原土对苯酚的去除效果最差, 去除率仅在 9.29%~15.15%, 两性单一修饰土样 100BS 对水中苯酚的去除率在 52.66%~56.79%, 两性复配修饰膨润土样 100BS+100CT 的吸附效果最佳, 去除率在 78.92%~82.56%, 并且各修饰土样随起始苯酚浓度变化其去除率变化差别不大。当起始苯酚浓度在 200~500 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 范围内, BS+CT 复配修饰土样对苯酚的去除率最高, 表明两性复配膨润土在该浓度范围内对苯酚处理效果最佳。

Meng 等^[7]研究了两性修饰剂 BS 单一修饰壤土对初始浓度范围在 5~500 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 苯酚的吸附, 结果表明吸附效果最佳的 100BS 修饰壤土土样对苯酚的最大吸附量约为 23.5 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$; 王学友等^[14]研究了 CT+SDS 复配修饰壤土粘化层对初始浓度范围在 5~500 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的苯酚的最大吸附量约为 38 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$; 白俊凤等^[8]研究了 BS 和 CT 复配修饰壤土对苯酚的吸

表3 苯酚初始浓度对复配修饰膨润土吸附去除水中苯酚吸附率的影响(%)

Table 3 Effects of initial concentrations of phenol on its removal rates from water by modified bentonites(%)

处理 Treatment	起始浓度 Initial concentration/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$							
	5	10	20	50	100	200	400	500
CK	15.15	10.53	11.44	14.21	11.61	9.29	12.87	13.64
50BS	24.98	26.72	32.71	27.22	27.51	28.09	33.97	33.07
100BS	53.32	56.79	53.24	52.66	54.11	54.11	54.65	55.62
50BS+25CT	62.12	63.58	63.53	64.08	65.54	67.73	68.80	68.39
50BS+50CT	70.89	72.71	72.85	72.30	73.03	73.76	75.47	75.84
50BS+100CT	71.62	72.35	75.04	74.67	75.95	76.50	77.02	77.67
50BS+150CT	63.58	70.52	70.11	70.29	70.47	70.84	70.90	71.10
100BS+25CT	71.54	71.25	71.38	71.93	72.11	73.03	73.28	73.51
100BS+50CT	78.19	78.92	78.51	78.69	79.05	80.15	80.12	80.01
100BS+100CT	78.92	78.92	79.17	81.06	80.70	80.70	82.13	82.56
100BS+150CT	74.18	74.18	74.53	76.13	76.13	76.50	76.20	76.43

附,结果表明在初始苯酚浓度范围 $5\sim 500\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 内,复配修饰土样对苯酚的最大吸附量约为 $43.8\ \text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。本文膨润土经过 BS+CT 复配修饰后对苯酚的最大吸附量为 $175.52\ \text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,两性单一修饰膨润土对苯酚的吸附量也达到了 $118.1\ \text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,证实 BS+CT 复配修饰膨润土对苯酚的吸附能力远远高于两性单一、两性复配修饰壤土基质,表明采用更大 CEC 土样基质确实能够显著增大对有机污染物的吸附能力。

2.1.2 温度对苯酚吸附的影响

同一平衡浓度下各供试土样对苯酚的平衡吸附量与温度的关系如图 2 所示,表明在 $10\sim 40\ ^\circ\text{C}$ 范围内,各供试土样对苯酚的吸附量均随温度升高而降低。通过分析温度对各土样吸附苯酚的影响程度,发现随着温度的升高,CK 原土的苯酚吸附量减少了

45% ,50BS 和 100BS 修饰土的吸附量分别减小 23% 和 17% ,50BS+100CT 和 100BS+100CT 复配修饰土的吸附量减小 10% 和 7% ,表明修饰剂对温度影响修饰土样吸附苯酚具有抑制作用,且各供试土样均呈现增温负效应现象,证实了两性修饰土样和复配修饰土样吸附苯酚的方式是通过范德华力以及分配作用完成的,表现出物理吸附特征。这一点与李婷等^[11]研究结果相类似,相互印证。

2.1.3 pH 值对苯酚吸附的影响

pH 对 CK、100BS 和 100BS+100CT 土样吸附苯酚的影响如图 3 所示,结果显示膨润土 CK 原土在 $\text{pH}=7$ 时对苯酚的吸附量最大,而当溶液 pH 从 4 增加到 10 时,BS 两性修饰土和 BS+CT 复配修饰土样对苯酚的吸附量均减小。有研究表明^[3,6],苯酚在有机膨润土/水界面间的吸附主要包括分配作用(Partition)和表面吸附(Adsorption)两部分,其中分配作用对有机物的吸附量随着平衡浓度的增加而呈线性变化,是弱的溶质吸收;而表面吸附对溶质的吸附量随平衡浓度变化呈非线性,是强的溶质吸收。

由图 1 可知,各供试土样对苯酚的吸附等温线均呈直线,表明分配吸附模式是各供试土样吸附苯酚的主要模式。而以分配吸附为基础的苯酚的吸附主要与苯酚在水中的溶解度和供试土样的表面性质有关,苯酚的溶解度愈大,其被吸附的量愈小。苯酚在水中的离解常数 $\text{pK}_a=9.95$,当 pH 值小于 9.95 时,苯酚主要以 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 分子的形式存在,随着 pH 值的升高,苯酚离子化增强,使得分配作用对苯酚的吸附能力减弱。BS 两性修饰土样和 BS+100CT 复配修饰土样随 pH 值升高的

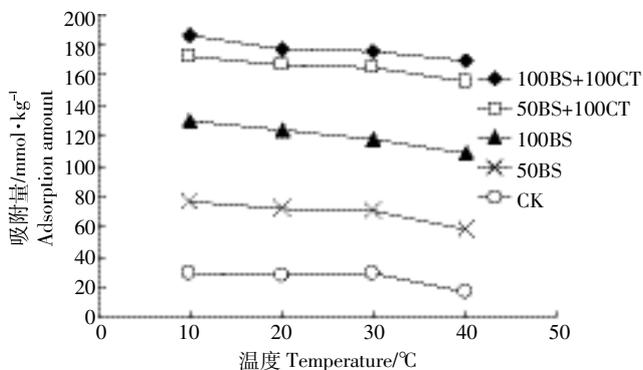


图2 温度对苯酚吸附的影响

Figure 2 Effect of temperature on phenol adsorption on modified bentonites

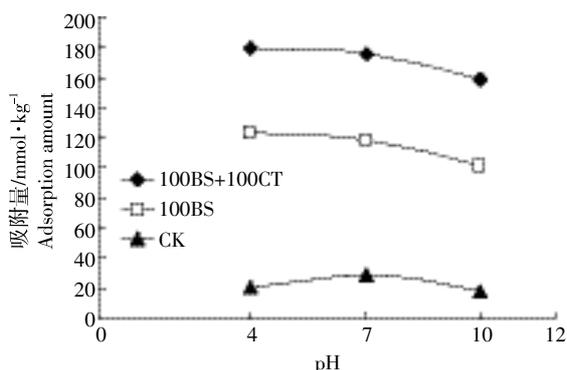


图3 pH对苯酚吸附的影响

Figure 3 Effect of pH on phenol adsorption on modified bentonites

变化规律具有一致性,主要是由于苯酚的离子化增强使 $C_6H_5O^-$ 增多,同时BS的COO基团电离程度相应增大,由于阴离子之间的相互排斥使 $C_6H_5O^-$ 不易被修饰土样吸附,使得两性修饰和复配修饰土样吸附苯酚的能力降低。上述实验事实也进一步佐证了分配作用对于两性 and 复配修饰土样吸附苯酚的主导机制。

2.1.4 离子强度对苯酚吸附的影响

离子强度对CK、100BS和100BS+100CT土样吸附苯酚的影响如图4所示。电解质 KNO_3 浓度在 $0.01\sim 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 离子强度范围内,膨润土CK原土对苯酚的吸附量随 KNO_3 浓度增大而增加,而在 $0.1\sim 0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 离子强度范围内,CK原土的吸附量随 KNO_3 浓度增大而降低。在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 两种离子强度下,BS两性修饰膨润土和BS+CT复配修饰土吸附苯酚的量分别是 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度下吸附量的1.17、1.23倍和1.18、1.19倍,表明离子浓度由 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增大到 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附量随着溶液中离子强度的增加而增大较多。而离子浓度由 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

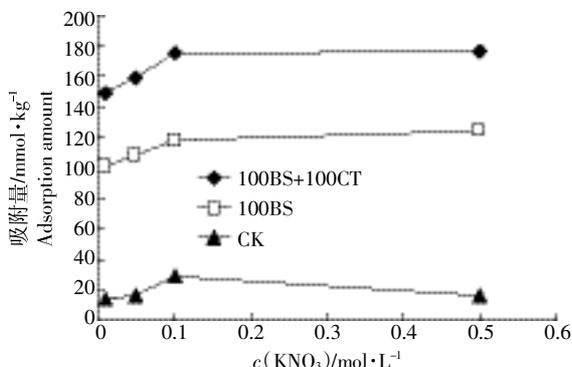


图4 离子强度对苯酚吸附的影响

Figure 4 Effect of ionic strength on phenol adsorption on modified bentonites

增大到 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,苯酚吸附量基本保持稳定。因此,背景溶液 KNO_3 的浓度在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,各供试土样对苯酚吸附效果最好。

从离子强度对两性修饰土样和复配修饰土样吸附苯酚的影响上看,BS和BS+CT规律一致,证明它们对苯酚吸附机制的相似性。由于苯酚是一种弱电解质,往苯酚溶液中加入强电解质溶液时,由于 KNO_3 盐析效应,使得苯酚的溶解度降低,从而增强了复配修饰土样和两性修饰土样表面以分配作用为主的吸附^[11]。而 KNO_3 浓度在较低范围时,随着 KNO_3 浓度的提高,盐析作用逐渐加强,使得苯酚在水中的溶解度越小,苯酚越易被吸附。当 KNO_3 浓度增加到一定程度时,盐析作用对苯酚在水中的溶解度影响变化不大,使得修饰土样对苯酚吸附量增加程度不明显。由于膨润土CK原土表面具有双电层结构,存在着大量可交换的亲水性无机阳离子,具有亲水、极性的表面特性, KNO_3 浓度在较低范围内时,对双电层影响不大,所以此时表面物理性吸附占主体,随离子浓度增加,CK原土对苯酚的吸附量也逐渐增加,当离子强度增加到一定程度时,膨润土CK原土双电层被压缩,表面电荷密度增大,亲水性增加,抑制了苯酚的吸附,使得膨润土CK原土对苯酚吸附量有所下降。

2.2 两性-阳离子复配修饰土吸附苯酚的热力学特征

以Henry模型拟合的参数 K 值(选取 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下)按1.5节列出的公式计算出对苯酚吸附的表观热力学参数,结果列于表4。由热力学参数 ΔG 的结果可知,两个温度下,各供试土样对苯酚吸附的表观自由能变 ΔG 均小于0,说明各供试土样对苯酚的吸附是自发的。除原土CK对苯酚的吸附呈 $\Delta S < 0$ 外,其余各修饰土的表观熵变 $\Delta S > 0$,表观焓变 $\Delta H < 0$,呈现放热、熵增过程。各供试土样对苯酚吸附的 ΔH 均为负值,表明该吸附过程是放热反应,温度降低有利于苯酚吸附过程的进行,即各供试土样对苯酚的吸附是以物理吸附为主,具有负增温效应。这一结论与上述温度效应的结论相互验证。

由表4可知,从CK到BS修饰再到BS+CT复配修饰, $-\Delta G$ 、 ΔS 值均逐渐增大而 $-\Delta H$ 逐渐减小,其中 $-\Delta G$ 的大小顺序与表4中Henry模型拟合的分配系数 K 的顺序保持一致,证实吸附自发性越大,吸附质越易于吸附在吸附剂上,平衡吸附量越大。其中 $-\Delta H$ 逐渐减小, ΔS 值均逐渐增大说明随着两性复配修饰剂的比例增大,膨润土样经修饰后有机相覆盖增多,对苯酚进行物理吸附更容易,因此吸附过程中所需热能减小。

表4 修饰膨润土对苯酚吸附的 Henry 拟合参数及热力学参数

Table 4 Henry and thermodynamic parameters of phenol adsorption on modified bentonites

温度 Temperature	土样 Soils	Henry 模型拟合参数 Fit results of Henry model		表观热力学参数 Apparent thermodynamic parameters		
		<i>r</i>	<i>K</i>	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
20 °C	CK	0.997 9**	4.23	-3.52	-10.29	-23.12
	50BS	0.996 7**	17.43	-6.97	-6.73	0.79
	100BS	0.996 7**	48.66	-9.47	-6.33	10.70
	50BS+100CT	0.998 8**	130.11	-11.87	-6.20	19.32
	100BS+100CT	0.999 9**	178.7	-12.64	-4.77	26.84
40 °C	CK	0.998 7**	3.23	-3.05	-10.29	-23.12
	50BS	0.998 7**	14.61	-6.98	-6.73	0.79
	100BS	0.999 9**	41.22	-9.68	-6.33	10.70
	50BS+100CT	0.999 5**	110.59	-12.25	-6.20	19.32
	100BS+100CT	0.999 6**	157.7	-13.18	-4.77	26.84

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

Note: **indicates that the correlation coefficient is significant at $P=0.01$ level ($r=0.765$ when the degree of freedom $f=8$ and the level of significance $P=0.01$).

混乱度增大是由于修饰剂对土样表面覆盖程度增加,导致苯酚与修饰土样表面吸附点位增加,使得苯酚在吸附过程中分子的排列取向具有多向性^[3],因此在修饰土样表面存在多种状态,混乱度增加,从而呈现熵变增大的过程。

2.3 两性-阳离子复配修饰土对苯酚的吸附机理探讨

两性表面修饰剂 BS 分子结构上有一个十二烷基疏水碳链,同时具有带正电荷的季胺基和带负电荷的羧基两个亲水基团^[8],阳离子表面修饰剂 CT 含有一个十六烷基疏水长碳链和一个带正电的季胺基亲水基团。将两性表面修饰剂 BS 与阳离子表面修饰剂 CT 进行复配修饰后,两性表面修饰剂 BS 通过正电荷基团——N⁺端吸附在带有净负电荷位点的膨润土表面上^[7],而 BS 的负电荷基团可以与 CT 的正电荷端结合,同时 CT 的正电荷也可以吸附在没有被 BS 覆盖的膨润土表面,这样 BS 与 CT 向外伸展的疏水长碳链通过疏水作用相互之间在膨润土表面形成有机相,使膨润土表面从亲水疏油变为疏水亲油。随着加入 CT 修饰比例的提高,修饰土样表面的有机相覆盖增多,产生的疏水作用增强,使疏水性的苯酚分子更容易通过分配作用的形式被吸附在有机膨润土界面。但随着 CT 加入量 >100%CEC 时,CT 与膨润土以及 BS 表面负电荷点位的结合已达到饱和,过量的 CT 则与已经吸附在膨润土表面的修饰剂彼此之间通过长碳链的疏水作用结合,使得过量 CT 中带有正电季胺基亲水基团形成了修饰膨润土的外表面,这样导致了 150CT 复配修饰膨润土样表面的有机相疏水作用和

50CT、100CT 相比有所减弱,因此 150CT 修饰土样对苯酚的吸附量低于 50CT、100CT。图 1 中各供试土样的吸附等温线证明了这一点。

实验测得的 CK 原土有机碳质量分数为 0.4%,50BS、100BS 两性修饰土样的有机碳质量分数分别为 13.17%、18.52%。在 50BS 两性修饰基础上,25CT、50CT、100CT 和 150CT 复配修饰土样的有机碳分别为 12.29%、16.41%、22.17%、26.24%;在 100BS 两性修饰基础上,25CT、50CT、100CT 和 150CT 复配修饰土样的有机碳分别为 17.14%、19.58%、24.34%、27.07%,说明各供试土样中有机碳质量分数随 CT 复配修饰比例的提高而增大,除 150CT 复配修饰土样外,其余各供试土样中有机碳质量分数的高低和图 1 中各供试土样中吸附等温线以及表 2 中 Henry 模型拟合的参数 *K* 值的顺序一致。这同时也解释了虽然 150CT 复配修饰土样中有机碳质量分数最高,但是过量的 CT 却降低了 150CT 修饰土样表面有机相的疏水作用,使得 150CT 对苯酚的吸附能力低于 50CT、100CT。因此,当 CT 加入量在 0~100%CEC 时,有机碳仍是决定修饰土壤表面疏水相强弱以及影响吸附的主要因素。由于膨润土 CEC(1 003.32 mmol·kg⁻¹)高于壤土 CEC(280.90 mmol·kg⁻¹),随 BS、CT 修饰膨润土所用比例增大,其表面疏水性或有机相的量均大于同等条件下修饰壤土土样,采用复配更大 CEC 土样基质对于以分配机制为主的苯酚吸附具有显著促进作用。这也验证了 BS 和 CT 修饰剂的修饰比例不大于 100%CEC 时,加入量越大对苯酚的吸附能力越强的

结果。

3 结论

(1)在 50BS、100BS 两性修饰膨润土样基础上,复配阳离子型表面活性剂 CT 后,增加了两性修饰土样的有机碳含量,显著提高两性修饰土样对苯酚的吸附能力,并且复配修饰土对苯酚的平衡吸附量与修饰时所用的修饰比例有关:当 CT 加入量在 0~100%CEC 时,两性复配修饰土样对苯酚的吸附量随着修饰比例的增加而升高;而在 100%~150% CEC 阶段,随 CT 修饰比例的增大,对苯酚的吸附量有所降低,具体表现为 100CT>50CT>150CT>25CT>BS>CK。两性复配修饰土样对苯酚吸附的等温线适合用 Henry 模型描述。

(2)两性复配修饰土样对苯酚的吸附具有负增温效应,以物理吸附为主;pH 升高不利于苯酚吸附;离子强度在 0.01~0.1 mol·L⁻¹ 范围内,盐析效应对修饰土吸附苯酚有促进作用。

(3)热力学参数结果表明,修饰膨润土样吸附苯酚是一个自发的、放热熵增的物理吸附过程,且从 CK 到 BS 两性修饰土再到 BS+CT 复配修饰土,吸附呈现放热减小而混乱度增大的特征。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Nourmoradi H, Nikaeen M, Khiadani M, et al. Removal of benzene, toluene, ethyl benzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant; Equilibrium, kinetic and thermodynamic study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 191: 341-348.
- [3] Smith J A, Jaffe P R. Effects of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water[J]. *Environ Sci Technol*, 1990, 24(4): 1167-1172.
- [4] Xu L H, Zhu L Z. Structures of hexamethonium exchanged bentonite and the sorption characteristics for phenol[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 307(1-3): 1-6.
- [5] Sheng G Y, Boyd S A. Polarity effect on dichlorobenzene sorption by hexadecyl trimethyl ammonium exchanged clays[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2000, 48(1): 43-50.
- [6] Zhu L Z, Chen B L, Shen X Y, et al. Sorption of phenol, *p*-nitrophenol, and aniline to dual-cation organobentonites from water[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(3): 468-475.
- [7] Meng Z F, Zhang Y P, Zhang Z Q. Simultaneous adsorption of phenol and cadmium on amphoteric modified soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 159(2-3): 492-498.
- [8] 白俊风, 孟昭福, 刘源辉, 等. 两性阳离子复配修饰壤土对苯酚的吸附[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(10): 1389-1394.
BAI Jun-feng, MENG Zhao-fu, LIU Yuan-hui, et al. Adsorption of phenol on amphoteric-cationic modified loess soil[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(10): 1389-1394.
- [9] 郑萍英, 罗 坤, 孟昭福, 等. 两性-非离子表面修饰剂复配修饰壤土吸附 Cd²⁺的动力学[J]. *西北农林科技大学学报*, 2010, 38(9): 137-147.
ZHENG Ping-ying, LUO Kun, MENG Zhao-fu, et al. Adsorption kinetics of Cd²⁺ on amphoteric-nonionic surface active agent co-modified loess soil[J]. *Journal of Northwest A & F University*, 2010, 38(9): 137-147.
- [10] 刘源辉, 孟昭福, 白俊风, 等. Cd²⁺在两性-阴离子复配修饰壤土上的吸附-解吸行为[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(10): 2011-2016.
LIU Yuan-hui, MENG Zhao-fu, BAI Jun-feng, et al. Adsorption and desorption of Cd²⁺ on loess soil modified with a mixture of amphoteric and anionic modifiers[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(10): 2011-2016.
- [11] 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*, 2011, 33(5): 1633-1638.
LI Ting, MENG Zhao-fu, ZHANG Bin. Adsorption of amphoteric modified bentonites to phenol and its thermodynamics[J]. *Environmental Science*, 2011, 33(5): 1633-1638.
- [12] 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 loess soil [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(1): 143-149.
- [13] 孟昭福, 张一平, 李荣华. 有机修饰壤土对苯酚的吸附及其热力学特征[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(10): 1365-1372.
MENG Zhao-fu, ZHANG Yi-ping, LI Rong-hua. Effects of modification of manural loessial soil by adding organic compounds on phenol adsorption and its thermodynamic characteristics [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(10): 1365-1372.
- [14] 王学友, 孟昭福, 张增强, 等. 两种表面活性剂对壤土吸附苯酚的影响[J]. *干旱地区农业研究*, 2006, 24(3): 177-180.
WANG Xue-you, MENG Zhao-fu, ZHANG Zeng-qiang, et al. Effect of different surfactants on phenol adsorption on loess soil[J]. *Agricultural Research in the Arid Areas*, 2006, 24(3): 177-180.