

苯酚在 BS-Tw80 复配修饰膨润土和高岭土上吸附的比较

崔晓波¹, 孟昭福^{2*}, 杨亚莉¹, 李文斌², 狄鑫¹, 吴琼²

(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)

摘要:以不同阳离子交换量(CEC)的膨润土和高岭土为基质,采用两性表面修饰剂十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)+非离子表面修饰剂吐温 80(Tw80,T)进行复配修饰,以批处理法对比研究了不同修饰比例、温度、离子强度和 pH 条件下,两性复配修饰膨润土和高岭土对苯酚吸附的效果,并从吸附等温线、温度效应和热力学角度探讨比较了吸附机制。结果表明,土样 CEC 是影响复配修饰土样对苯酚吸附的关键因素,相同比例两性复配修饰的膨润土对苯酚吸附量均高于高岭土。不同因素对于复配修饰膨润土和高岭土吸附苯酚的影响总体具有良好的一致性,复配修饰均显著增强了膨润土和高岭土对苯酚的吸附能力,两种不同基质的 50 倍 CEC 的 BS-12 修饰基础上不同碳碳比例 Tw80(50BS+T)修饰土样随 Tw80 修饰比例加大对苯酚吸附量增大,100 倍 CEC 的 BS-12 修饰基础上不同碳碳比例 Tw80(100BS+T)修饰土样随 Tw80 修饰比例加大对苯酚吸附量降低,复配修饰两种吸附基质对苯酚吸附量均随着温度、pH 的升高而降低,随着离子强度的增大而升高。Henry 模型适用于描述苯酚在各供试土样的吸附。BS+T 复配修饰膨润土对苯酚的吸附决定于焓减和熵增,是多种吸附形式并重的吸附机制,而 BS+T 复配修饰高岭土是焓减决定的以疏水分配吸附为主的吸附机制。

关键词:两性复配修饰;膨润土;高岭土;BS-12;吐温 80;苯酚;吸附

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2015)10-1905-09 doi:10.11654/jaes.2015.10.010

Comparison of Phenol Adsorption on Bentonite and Kaolinite Co-modified by BS-12 and Tween-80

CUI Xiao-bo¹, MENG Zhao-fu^{2*}, YANG Ya-li¹, LI Wen-bin², DI Xin¹, WU Qiong²

(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)

Abstract: Clay minerals modified by different types of surfactants have showed enhanced capability of remediating soil or water polluted by heavy metals and organic substances. An experiment was designed to compare the adsorption of phenol on bentonite and kaolinite co-modified by dodecyl dimethyl betaine(BS-12)+ Tween80(Tw80, T) at different ratios of modifiers, ionic strength, temperature and pH using batch experiments. The adsorption mechanisms were explored by adsorption isotherms, temperature effects and thermodynamics. Results showed that CEC was the main factor influencing adsorption of phenol on co-modified clays. At the same ratio of the modifiers, bentonite with high CEC adsorbed more phenol than kaolinite with low CEC. The adsorption of phenol on modified bentonite and kaolinite showed consistent trends under different factors. The adsorption capacity of bentonite and kaolinite co-modified by BS-12+Tw80 was obviously higher than unmodified clays. It was found that the adsorption capacity of bentonite and kaolinite modified by 50BS+T increased with increasing Tw80 ratios, while that by 100BS+T decreased with increasing Tw80 ratios. The adsorption of phenol decreased with increasing temperature and pH, but increased with increasing ionic strength. Henry model very well described the adsorption of phenol. The adsorption of phenol on bentonite modified by BS+T was characterized by enthalpy decreases and entropy increases, showing different forms of adsorption process, whereas the adsorption of phenol by kaolinite modified by BS+T was a hydrophobic adsorption process driven by enthalpy decreases.

Keywords: combined modification; bentonite; kaolinite; BS-12; Tween 80; phenol; adsorption

收稿日期:2015-05-20

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:崔晓波(1988—),男,陕西榆林人,西北农林科技大学应用化学专业硕士研究生,主要从事土壤修复的研究。E-mail:379033048@qq.com

* 通信作者:孟昭福 E-mail:zfmeng1996@263.net

用不同种类和组成的表面活性剂修饰黏土矿物来增强对有机、重金属污染物吸附能力,是废水处理和污染环境修复的常用方式,也是环境科学研究的热点之一^[1-3]。不同类型的有机黏土矿物能够降低有机物或重金属在土壤溶液中的有效性和活动性,防止其通过植物吸收进入食物链或随土壤水向下迁移而污染地下水,对于保护生态环境和人体健康具有重要的意义。

国内外较多研究用单阳离子、双阳离子和阴-阳离子表面活性剂来修饰黏土矿物或土壤^[4-9],以增大对土壤中有机污染物的吸附固定能力。经表面活性剂修饰的黏土矿物表面为疏水性,或者有烷基相存在,所以到目前为止对于有机修饰黏土矿物的研究大多都基于非离子型有机化合物的吸附,对于重金属离子吸附的研究相对较少^[10-12]。出于对重金属和有机物同时吸附的思路,Meng等^[13-14]在研究中以同时具有烷基疏水碳链和两个分别带正、负电荷亲水基团结构特征的两性修饰剂修饰黏土矿物或土壤,并取得较好的进展。

已有研究表明,采用两性表面修饰剂修饰土可以同时吸附有机物和重金属^[15-16],但对有机污染物吸附能力不足,在两性修饰土的基础上引入另外一种表面修饰剂进行两性复配修饰,进一步增加修饰土中有机质含量,从理论上说在保留两性修饰剂对重金属吸附性能的前提下,进一步增加了对有机污染物的吸附能力。研究结果显示,两性-阳(阴)离子复配修饰壤土和膨润土对有机物的吸附能力与单一两性修饰及原土相比有明显提高^[17-19],表明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。由于不带电且与其他修饰剂具有良好的复配性能,非离子型修饰剂可在保留对重金属离子良好吸附前提下,增加两性复配修饰黏土矿物有机碳含量,进而增加对有机污染物的吸附。

两性(复配)修饰剂的添加量由基质的阳离子交换量(CEC)决定。不同CEC的基质对修饰剂的结合量和结合能力不同,最终修饰土样的有机碳含量不同导致对有机物的吸附能力不同,因此对不同基质进行两性-复配修饰吸附有机物的对比研究,对于确定影响两性复配修饰基质吸附有机污染物的关键因素具有十分重要的作用。前期关于两性-非离子复配修饰吸附重金属的研究已有报道证实,十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)+辛烷基酚聚氧乙烯醚(OP)修饰壤土和BS-12+吐温20(Tw20)修饰膨润土对重金属的吸附能

力相比于BS-12单一修饰土及未修饰土有所提高^[20-21],但对两性-非离子复配对有机污染物吸附能力及其不同吸附基质的对比研究,迄今尚未见报道。

本文在前期研究基础上,以BS-12为基础两性修饰剂,吐温80(Tw80)为复配非离子修饰剂,选择具有较大CEC差异的膨润土和高岭土为基质,制备了2个系列的BS-12+Tw80复配修饰黏土矿物,对比研究了不同条件下,两性-非离子修饰膨润土和高岭土对有机污染物苯酚的吸附,并探讨其吸附机理的差异,目的在于探讨不同基质对两性复配修饰黏土矿物吸附性能的影响,找出决定修饰基质吸附性能的关键性指标,为两性复配修饰土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和高岭土,均购于河南信阳,膨润土预先经水洗提纯,提纯膨润土的CEC为 $1\,003.3\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,蒙脱石质量分数为88.6%,高岭土CEC为 $88.69\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

修饰剂采用十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12, AR, 天津兴光助剂厂)、吐温80(Tw80, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司),苯酚(AR, 西陇化工股份有限公司)。

1.2 两性-非离子复配修饰黏土矿物的制备

复配修饰膨润土和高岭土均采用湿法制备。称取一定质量的膨润土或高岭土,按土水比1:10加入预先制备好的BS-12溶液中,在不断搅拌下水浴保持 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温反应3 h,然后 $4800\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心分离10 min,弃去上部清液,得到BS-12修饰膨润土和高岭土,再用去离子水以离心分离的方式洗涤3次;按土水比1:10将制备好的BS-12修饰膨润土和高岭土加入到预先配制好的Tw80水溶液中,在不断搅拌下 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴恒温反应3 h,得到BS-12+Tw80复配修饰膨润土和高岭土, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干,过60目尼龙筛,备用。

所制得的两性-非离子修饰膨润土和高岭土的TOC含量、比表面积和层间距见表1。

1.3 实验设计

两性修饰剂BS-12按黏土矿物CEC分别设50%CEC和100%CEC两个比例,复配修饰剂按Tw80/BS-12总碳比,膨润土分别设0.1、0.25、0.35、0.5复配修饰比例,高岭土分别设0.25、0.5、1、1.5复配修饰比例。制得的两性-非离子修饰膨润土和高岭土用BS+T

表 1 修饰膨润土和高岭土 TOC 含量、比表面积和层间距

Table 1 Organic carbon content, specific surface area and interlayer spacing of modified bentonite and modified kaolinite

土样 Soil	处理 Treatment	TOC 含量 Organic carbon content/%	层间距 Interlayer spacing/nm	比表面积 Specific surface area/m ² ·g ⁻¹
膨润土 Bentonite	CK	0.40	1.43	50.61
	50BS	13.17	1.52	11.87
	50BS+0.1T	12.19	1.67	15.70
	50BS+0.25T	16.19	1.78	—
	50BS+0.35T	22.15	1.79	2.08
	50BS+0.5T	30.17	1.79	0.20
	100BS	18.52	1.75	6.25
	100BS+0.1T	20.67	1.85	9.10
	100BS+0.25T	23.37	1.77	—
	100BS+0.35T	25.91	1.79	0.35
	100BS+0.5T	29.09	1.77	0.10
高岭土 Kaolinite	CK	0.12	0.97	11.32
	50BS	0.64	0.99	10.88
	50BS+0.25T	—	1.00	—
	50BS+0.5T	—	0.99	7.08
	50BS+1T	2.28	0.99	4.16
	50BS+1.5T	5.37	0.97	1.87
	100BS	1.11	0.99	10.52
	100BS+0.25T	0.91	0.99	—
	100BS+0.5T	1.13	0.99	4.43
	100BS+1T	1.58	1.00	4.54
	100BS+1.5T	3.87	0.99	3.06

表示,字母前分别加数字前缀表示各自修饰比例,如 100BS+0.5T 表示在 100%CEC 的 BS-12 两性修饰基础上以 Tw80/BS-12 总碳比 0.5 复配修饰得到的两性-非离子复配修饰黏土矿物。前期研究结果证实,50BS+T 修饰膨润土和高岭土表面修饰剂的实际修饰率为 80%~95%,100BS+T 修饰膨润土和高岭土表面修饰剂的实际修饰率为 60%~85%。

实验均采用批量平衡法进行等温吸附,平衡时间设为 24 h。膨润土修饰系列苯酚设 20、50、100、200、300、400、500 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 7 个浓度,高岭土修饰系列苯酚设 10、20、50、100、200、300、500 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 7 个浓度,溶液均含一定浓度 KNO_3 作为背景,每个处理设 2 个重复。

1.3.1 修饰比例对苯酚吸附的影响

供试土样为上述膨润土和高岭土各 8 种修饰比例 BS+T 复配修饰土,分别以 50BS、100BS 和未修饰土 CK 为对照。实验温度设为 30 $^{\circ}\text{C}$,pH 设为 7.00,溶

液均含 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3 作为背景。

1.3.2 温度对苯酚吸附的影响

供试土样膨润土设 50BS+0.5T 和 100BS+0.5T,高岭土设 50BS+0.25T 和 100BS+0.25T,分别以 50BS、100BS 和未修饰土 CK 为对照。分别控制温度为 20、30、40 $^{\circ}\text{C}$,pH 为 7.0,溶液均含 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3 作为背景。

1.3.3 离子强度对苯酚吸附的影响

供试土样膨润土设 50BS+0.5T 和 100BS+0.5T,高岭土设 50BS+0.25T 和 100BS+0.25T,分别以 50BS、100BS 和未修饰土 CK 为对照。分别控制 KNO_3 背景浓度为 0.05、0.1、0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,温度为 30 $^{\circ}\text{C}$,pH 为 7.0。

1.3.4 pH 对苯酚吸附的影响

供试土样膨润土设 50BS+0.5T 和 100BS+0.5T,高岭土设 50BS+0.25T 和 100BS+0.25T,分别以 50BS、100BS 和未修饰土 CK 为对照。分别控制苯酚溶液在反应前 pH 为 4、7、10,温度为 30 $^{\circ}\text{C}$,溶液均含 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3 作为背景。

1.4 实验方法

取 14 只 50 mL 具塞塑料离心管,膨润土组实验每只离心管准确称取 0.500 0 g 供试土样,用移液管加入 20 mL 上述浓度梯度溶液;高岭土组实验每只离心管准确称取 2.000 0 g 供试土样,用移液管加入 20 mL 上述浓度梯度溶液。将离心管恒温振荡 24 h,经 4800 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 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苯酚的平衡吸附量。

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

1.5 数据处理

采用 Henry 模型,该模型定义为:

$$S=Kc$$

式中: 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。

模型采用 CurveExpert 1.4 拟合软件通过逐步逼近的方法进行非线性拟合。在同一温度和相同的平衡浓度下,定义 K_r 为各修饰土样经过 Henry 模型拟合后的分配系数 K 与未被修饰土样的 K 的比值,表示各修饰土样对苯酚的平衡吸附量与未修饰土样对苯酚平衡吸附量的比值。

表观热力学参数计算公式如下:

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

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

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

式中: $K_a = K$, K_a 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), K 为 Henry 模型的参数; ΔG 、 ΔH 及 ΔS 为表观吸附热力学参数, 根据不同温度的 K_a 值利用上述公式计算 ΔG 、 ΔH 及 ΔS 。

2 结果与讨论

2.1 两性-非离子复配修饰膨润土和高岭土对苯酚的吸附

复配修饰膨润土和高岭土对苯酚的吸附等温线分别如图 1、图 2 所示。在 30 ℃ 条件下, 膨润土和高岭土对苯酚的吸附量均随苯酚平衡浓度的增大而增加, 吸附等温线均为直线形式。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、各

修饰土与 CK 土样模型 K 值的比值 K_r 以及热力学参数见表 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 ($P < 0.01$), 说明复配修饰膨润土和高岭土对苯酚的吸附均适用 Henry 模型描述, 两种土样具有一致性。

2.1.1 修饰比例对苯酚吸附的影响

由图 1、图 2 可以看出, 修饰膨润土对苯酚的吸附表现为 $50BS+0.5T > 50BS+0.35T > 50BS+0.1T > 50BS+0.25T > 50BS > CK$, $100BS+0.1T > 100BS+0.25T > 100BS+0.35T > 100BS+0.5T > 100BS > CK$; 高岭土对苯酚的吸附表现为 $50BS+1.5T > 50BS+0.25T > 50BS+1T > 50BS+0.5T > 50BS > CK$, $100BS+0.25T > 100BS+0.5T > 100BS+1T > 100BS+1.5T > 100BS > CK$ 。这显示 BS 单一修饰明显提高了膨润土、高岭土对苯酚的吸附效果, 50BS 和 100BS 修饰膨润土、高岭土对苯酚吸附效果分别是相应 CK 的 6.45 倍和 8.39 倍、1.33 倍和 2.47 倍。经 Tw80 复配修饰膨润土对苯酚的吸附效果进一步提升, $100BS+0.1T$ 膨润土、 $50BS+1.5T$ 高岭土对苯酚的

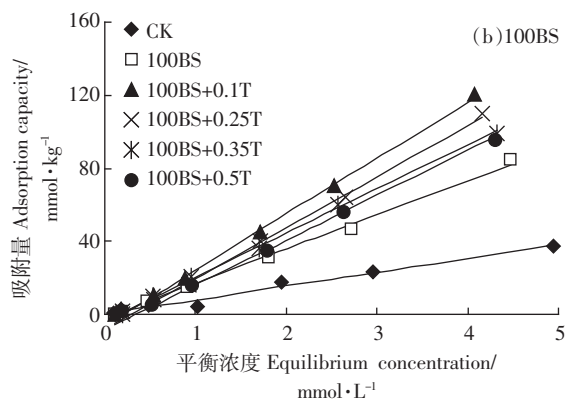
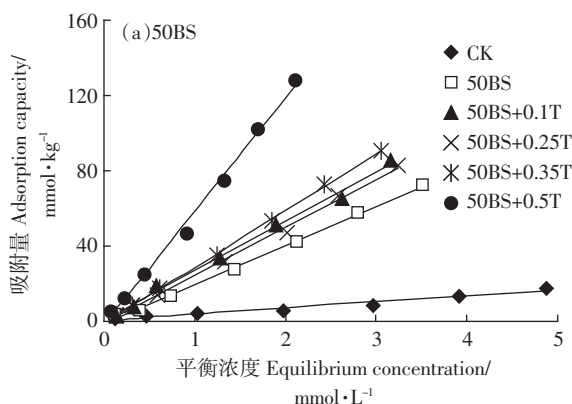


图 1 供试膨润土土样对苯酚的等温吸附曲线

Figure 1 Adsorption isotherms of phenol on modified bentonite

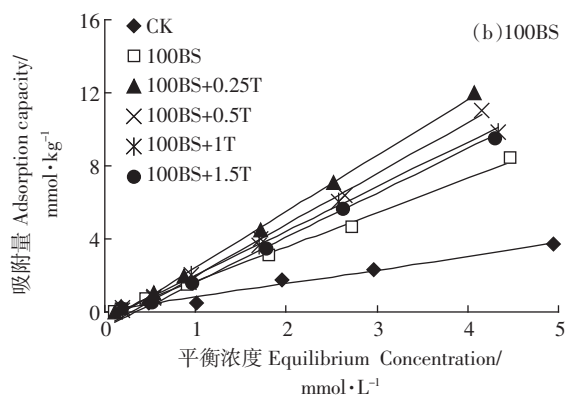
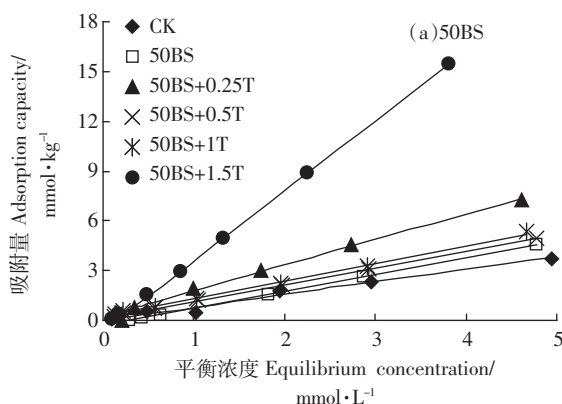


图 2 供试高岭土土样对苯酚的等温吸附曲线

Figure 2 Adsorption isotherms of phenol on modified kaolinites

吸附量达到相应原土的 20.81、5.55 倍,分别是相应的 50BS 和 100BS 单一两性修饰膨润土、高岭土的 3.23 倍和 2.48 倍、4.17 倍和 2.24 倍。当 Tw80 修饰比例保持一定时,除 BS+0.5T 修饰膨润土、BS+1.5T 修饰高岭土外,各 Tw80 复配修饰比例下均为 50BS<100BS,与 BS 单一处理的修饰比例的影响具有一致性。当 BS 修饰比例保持一定时,在 50BS 修饰基础上,两种土样随着 Tw80 修饰比例增加吸附量增大,在 100BS 修饰基础上,均随着 Tw80 修饰比例增大吸附量减小。

这说明经过两性-非离子表面修饰剂复配修饰膨润土、高岭土对苯酚的吸附量均比未修饰原土增加,且在相应 BS 修饰基础的复配修饰土样均高于单一两性修饰剂 BS 修饰土样对苯酚的吸附,BS 修饰比例增大有利于苯酚吸附,Tw80 修饰比例对苯酚的吸附受 BS 修饰比例影响。

比较表 2 中在 30 ℃时不同处理 Henry 方程的斜率可见,膨润土原土、50BS 修饰膨润土和 50BS+0.5T 修饰膨润土对苯酚的吸附能力分别是高岭土原土、

表 2 苯酚吸附的 Henry 拟合参数及热力学参数
Table 2 Henry and apparent thermodynamic parameters of phenol adsorption

土样 Soil	温度 Temperature/℃	处理 Treatment	r	K	K_r	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
膨润土 Bentonite	20	CK	0.992 3**	3.98		-3.48	-15.7	-42.09
		50BS	0.999 7**	23.02	5.78	-7.9	-7.59	0.17
		100BS	0.997 5**	29.25	7.35	-8.5	-5.85	8.1
		50BS+0.5T	0.995 4**	64.26	16.15	-10.49	-4.42	19.52
		100BS+0.5T	0.999 1**	47.12	11.84	-9.71	-2.57	23.26
	30	CK	0.986 6**	3.22		-2.94		
		50BS	0.998 6**	20.77	6.45	-7.64		
		100BS	0.999 7**	27.02	8.39	-8.3		
		50BS+0.1T	0.996 3**	26.13	8.11			
		50BS+0.25T	0.997 6**	25.43	7.9			
		50BS+0.35T	0.999 7**	29.9	9.29			
		50BS+0.5T	0.998 9**	60.53	18.8	-10.34		
		100BS+0.1T	0.992 0**	67	20.81			
		100BS+0.25T	0.992 9**	57.24	17.78			
		100BS+0.35T	0.999 3**	48.77	15.15			
		100BS+0.5T	0.999 7**	45.51	14.13	-9.62		
高岭土 Kaolinite	20	CK	0.990 4**	1.18		-0.41	-32.26	-108.7
		50BS	0.989 4**	3.22	2.73	-2.94	-85.51	-281.8
		100BS	0.991 2**	5.98	5.07	-4.5	-85.34	-275.88
		50BS+0.25T	0.992 1**	4.5	3.81	-3.79	-78.48	-254.92
		100BS+0.25T	0.990 3**	7.83	6.64	-5.18	-68.85	-217.29
	30	CK	0.990 9**	0.76		0.69		
		50BS	0.995 4**	1.01	1.33	-0.03		
		100BS	0.998 6**	1.88	2.47	-1.59		
		50BS+0.25T	0.980 5**	1.56	2.05	-1.11		
		50BS+0.5T	0.994 8**	1.03	1.35			
		50BS+1T	0.980 6**	1.18	1.56			
		50BS+1.5T	0.982 9**	4.22	5.55			
		100BS+0.25T	0.994 9**	3.08	4.05	-2.83		
		100BS+0.5T	0.987 1**	2.79	3.68			
		100BS+1T	0.992 1**	2.42	3.22			
		100BS+1.5T	0.994 0**	2.45	3.19			

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 $P=0.01$ level. Critical $r=0.765$ at $\text{DOF}=8$ and $P=0.01$.

50BS 修饰高岭土和 50BS+0.5T 修饰高岭土的 4.24、20.57、58.25 倍,可见具有较高 CEC 的膨润土对苯酚的吸附效果明显好于高岭土。

上述结果表明,BS 单一修饰和 BS+T 修饰比例对两种基质吸附性能的影响表现出良好的一致性。

2.1.2 温度对苯酚吸附的影响

各膨润土和高岭土对苯酚的平衡吸附量与温度的关系如图 3 所示。温度从 20 °C 升高到 40 °C,各膨润土和高岭土对苯酚的吸附量均随温度升高而降低,呈现增温负效应现象,膨润土原土及 50BS、100BS、50BS+0.5T、100BS+0.5T 修饰膨润土对苯酚的吸附量分别减小了 38.35%、12.98%、25.13%、10.41%、16.74%;高岭土原土及 50BS、100BS、50BS+0.25T、100BS+0.25T 修饰高岭土对苯酚的吸附量分别减小了 51.5%、34.74%、37.97%、33.33%、23.98%。这显示温度对膨润土和高岭土原土吸附苯酚的影响均大于修饰膨润土和高岭土,说明修饰对土样吸附苯酚的温度效应均具有抑制作用,证实了两种基质吸附苯酚的机制具有一致性,均具有物理吸附的特征。比较两种土样可见,温度对高岭土土样吸附苯酚的影响大于膨润土土样,显

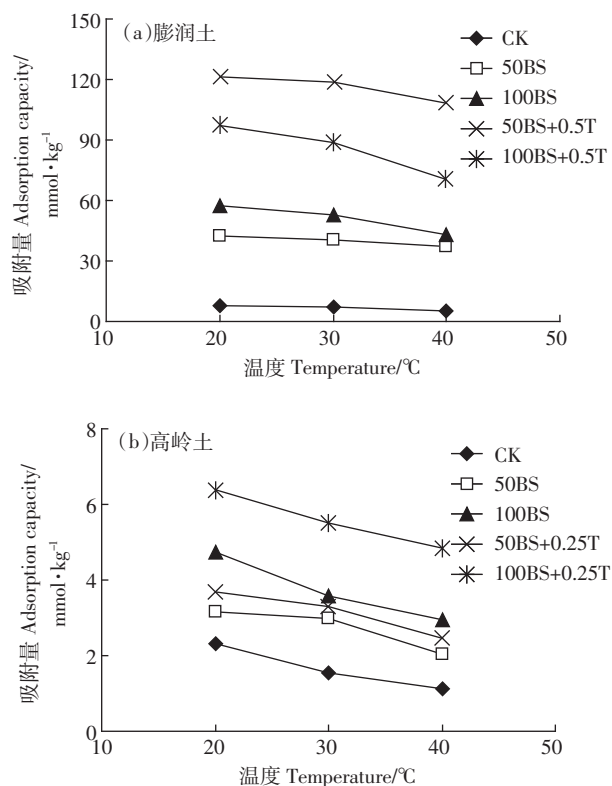


图3 温度对修饰土吸附苯酚的影响

Figure 3 Effect of temperature on phenol adsorption on modified bentonite and kaolinite

示出二者的不同。

2.1.3 离子强度对苯酚吸附的影响

离子强度对苯酚的平衡吸附量影响如图 4 所示。在 0.05~0.5 mol·L⁻¹ KNO₃ 浓度范围内,膨润土原土和高岭土原土均在 KNO₃ 浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 时吸附能力最强,而经两性单一和复配修饰膨润土和高岭土土样总体上有相同趋势,即离子强度增大修饰土样对苯酚吸附量增大,且离子强度对各修饰土样吸附苯酚的影响都大于原土对苯酚吸附的影响。

比较两种土样可见,在 KNO₃ 浓度 0.05~0.1 mol·L⁻¹ 范围内,离子强度对膨润土吸附苯酚的影响强于高岭土,而 KNO₃ 浓度从 0.1 mol·L⁻¹ 到 0.5 mol·L⁻¹,离子强度对膨润土和高岭土吸附苯酚的影响具有一致性,均变化不大。

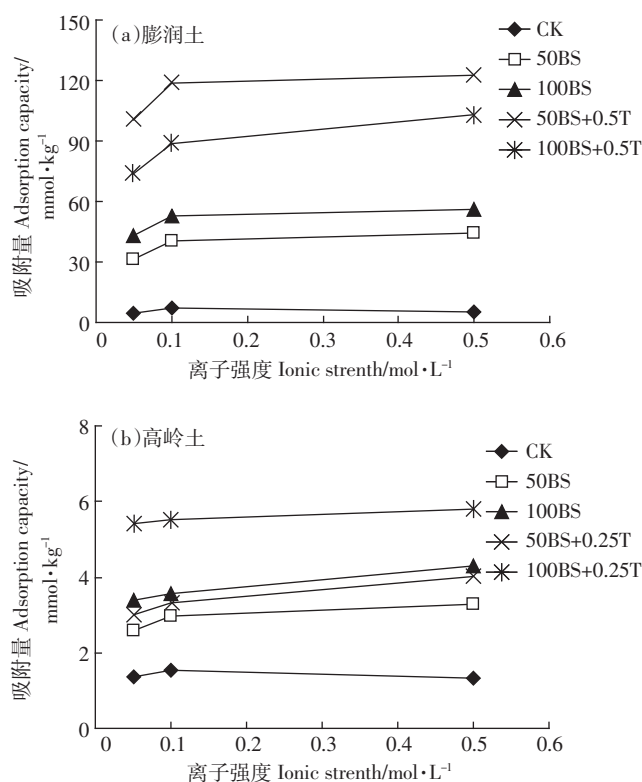


图4 离子强度对修饰土吸附苯酚的影响

Figure 4 Effect of Ionic strength on phenol adsorption on modified bentonite and kaolinite

2.1.4 pH 对苯酚吸附的影响

由图 5 可见,膨润土原土对苯酚吸附量在 pH=7 最大,而高岭土原土在 pH=4 时吸附量最大,在 pH 4~10 范围内,BS 单一两性修饰和 BS+T 复配修饰膨润土和高岭土对苯酚的吸附量均随溶液 pH 值升高逐渐减小,两者表现出类似的规律。

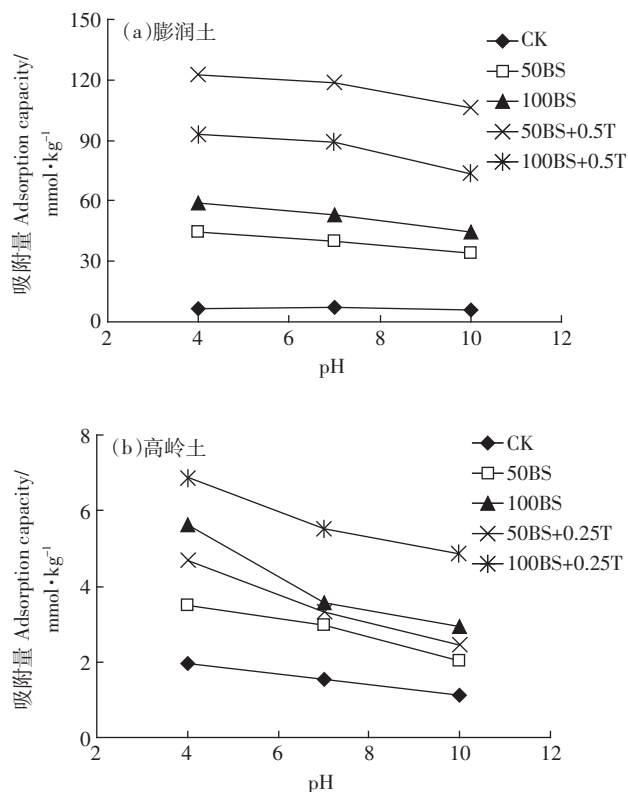


图 5 pH 对修饰土吸附苯酚的影响

Figure 5 Effect of pH on phenol adsorption on modified bentonite and kaolinite

2.2 两性-非离子复配修饰膨润土和高岭土吸附苯酚的热力学特征

利用热力学公式(见 1.5)计算得供试膨润土和高岭土对苯酚吸附的热力学参数见表 2。由热力学参数 ΔG 的结果可知,两个温度下,各供试膨润土和高岭土对苯酚吸附的表现自由能变 ΔG 均小于 0,说明各供试膨润土和高岭土土样对苯酚的吸附均是自发的。各供试膨润土和高岭土土样吸附反应的表现焓变均呈现 $\Delta H < 0$ 的结果,表明吸附的热效应为放热反应,这和前述温度降低有利于苯酚吸附的结果相呼应。随着修饰比例的增加修饰土样的 $-\Delta G$ 和 ΔS 均逐渐增大, $-\Delta H$ 均逐渐减小。

由表 2 可见,修饰膨润土 $-\Delta G$ 均高于相应的修饰高岭土,但差值不大,说明相同修饰比例下膨润土的吸附自发性略好于高岭土。各修饰膨润土 $-\Delta H$ 均低于相应的高岭土,同时修饰膨润土的 ΔS 为正值,而修饰高岭土 ΔG 为负值,说明修饰膨润土吸附苯酚的放热效应小于修饰高岭土,修饰膨润土吸附是混乱度增加即熵增的过程,修饰高岭土吸附是混乱度减小即熵减的过程。可见,两种不同修饰机制对苯酚吸附

的热力学机制存在显著差异,修饰膨润土的吸附自发性来源于熵增和焓减共同控制,而修饰高岭土主要是由焓减决定的。

2.3 两性-非离子复配修饰膨润土和高岭土吸附苯酚机理比较

膨润土属 2:1 型的黏土矿物,有强膨胀性,且阳离子交换容量皆远高于高岭土。高岭土为 1:1 型黏土矿物,性能比较稳定,在其晶架内部水铝片和硅氧片中几乎没有或极少发生同晶替换。由表 1 可知,膨润土的有机碳含量、比表面积和层间距均大于高岭土。对于 BS-12 单一修饰而言,BS-12 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的两性修饰剂 BS 修饰膨润土和高岭土,两性表面修饰剂 BS 通过正电荷基团吸附在带有净负电荷位点(静电引力形式)的膨润土和高岭土表面上,当吸附的 BS-12 量达到一定程度时,后续修饰的 BS-12 就可能通过疏水碳链的键和模式结合在已经修饰土样表面的 BS-12 所形成的有机相上,同时由表 1 中 BS 修饰膨润土和高岭土层间距和比表面积可知,还有部分 BS 进入膨润土层间,使得膨润土层间距增大,而高岭土几乎没有。随 BS-12 修饰比例变化膨润土修饰对苯酚的吸附有 $-\Delta H_{CK} > -\Delta H_{50BS} > -\Delta H_{100BS}$ 和 $\Delta S_{CK} < \Delta S_{50BS} < \Delta S_{100BS}$ 的趋势,表现出放热减少、熵变增加的特点,对苯酚的吸附增大,说明膨润土对苯酚的吸附多样性增加,而具有放热反应特征的苯酚疏水分配模式吸附比例减少。这主要由于膨润土具有较大的 CEC,BS 修饰量大,使得在 50BS 修饰膨润土时就可能出现部分 BS-12 疏水键合修饰形式,而修饰剂增加到 100BS 时疏水键合修饰现象就更明显。对于高岭土有 $-\Delta H_{CK} < -\Delta H_{50BS} > -\Delta H_{100BS}$ 和 $\Delta S_{CK} > \Delta S_{50BS} < \Delta S_{100BS}$ 的趋势,在 50BS 修饰时表现为放热增加、熵变减小的特征,说明 50BS 修饰高岭土对苯酚的吸附以 BS12 疏水碳链形成的疏水相的分配吸附为主。这主要由于 CEC 较小,BS 修饰量小,50BS 修饰高岭土中 BS-12 的修饰主要以电性引力吸附为主,而与 50BS 高岭土相比,以 100BS 修饰高岭土表现出类似于膨润土的焓减熵增特征,这是由于 BS 修饰量增大,BS12 开始出现疏水键合形式的修饰模式。

非离子表面活性剂 Tw80 对 BS 修饰膨润土和高岭土的复配修饰也具有多样化特征,Tw80 的长碳链疏水基和亲水的聚氧乙烯链均可以在 BS12 修饰土样表面相结合而发生复配修饰反应,多种复配修饰形式同时存在^[21]。BS-12 和 Tw80 在膨润土和高岭土表

面形成混合有机相,表面进一步复杂化,对苯酚的吸附模式多样化,因此 BS+T 复配修饰膨润土和高岭土对苯酚的吸附均表现出放热减小而熵变增大的特征,这正是疏水分配模式(放热)比例下降而其他吸附模式(如氢键、离子-偶极作用力)比例上升的具体体现。由于熵增的促进作用,使得复配修饰土对苯酚的吸附强于两性单一修饰土。

从热力学参数特征上看,BS+T 复配修饰膨润土对苯酚的吸附决定于焓减和熵增的特征,同样证实了苯酚吸附是疏水分配、氢键、离子-偶极相互作用多种吸附形式并重的吸附机制,而 BS+T 复配修饰高岭土依然是以疏水分配吸附为主的吸附机制。

在膨润土和高岭土 50BS、100BS 修饰基础上,随着 Tw80 复配修饰比例的增加,对苯酚吸附变化规律不同显然决定于 50BS、100BS 修饰基础。前述虽然 50BS 修饰膨润土表面的 BS12 出现疏水键合模式,但和高岭土一样其修饰模式主要以电性引力形式为主,而 100BS 修饰膨润土和高岭土表面的 BS-12 则均为电性引力和疏水键合双重修饰模式。在 50BS 修饰土样上,由于依然存在未被 BS12 覆盖的亲水吸附点位,Tw80 的复配修饰大部分以亲水基在土样表面的结合为主,修饰膨润土和高岭土外表面由有机相覆盖,Tw80 复配修饰比例增大,土样表面有机相比比例增大,疏水性增强,分配吸附形式的苯酚分子更易被吸附。由表 1 可以看到 50BS+T 修饰膨润土和高岭土的有机碳质量分数随着 Tw80 比例增大而增加,可以很好地证实这一点;在 100BS 修饰土样上,由于土样表面基本上被 BS-12 所覆盖,Tw80 的复配修饰大部分以疏水基在 BS-12 修饰土样表面疏水有机相上发生疏水键合修饰,使得 Tw80 中的亲水基团形成了修饰膨润土和高岭土的外表面,Tw80 复配修饰比例增大,疏水键合修饰比例越大,亲水基越多,表面亲水性越强,从而抑制对苯酚的吸附。这与表 1 中 BS+T 修饰膨润土和高岭土的有机碳质量分数随 Tw80 比例增加而增大并不矛盾,反而可以更好地证实 Tw80 在 100BS 修饰基础上以疏水键合为主,表面被 Tw80 亲水基团覆盖。这证实 50BS+T 修饰膨润土和高岭土中有机碳是决定修饰黏土矿物表面疏水相强弱以及影响吸附的主要因素,100BS+T 修饰膨润土和高岭土中 Tw80 的结合方式起决定作用,这和前述 BS 单一修饰和 BS+T 复配修饰模式相互印证。

苯酚是一种弱电解质,由于 KNO_3 盐析效应,苯酚溶液离子强度增加,使得苯酚的溶解度降低,从而

增强了两性及其复配修饰土样表面以分配作用为主的吸附^[23],而 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。

苯酚在水中的离解常数 $\text{p}K_a=9.95$,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,同时 BS 的 COO^- 基团电离程度相应增大,阴离子之间的相互排斥使 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 不易被修饰土样吸附,从而两性修饰和复配修饰土样吸附苯酚的能力降低。

3 结论

两性-非离子修饰膨润土和高岭土对苯酚的吸附都有增强作用,在 50BS 修饰基础上,除 50BS+0.1T 膨润土和 50BS+0.25T 高岭土外,其余土样都随 Tw80 修饰比例升高对苯酚的吸附增强,在 100BS 修饰基础上,都随 Tw80 修饰比例升高对苯酚吸附减弱。两性-非离子复配修饰具有较高阳离子交换量的膨润土土样对苯酚吸附比复配修饰高岭土有更好效果。Henry 模型适合描述各供试土样对苯酚的吸附。复配修饰膨润土和高岭土对苯酚吸附量均随着温度、pH 的升高而降低,随着离子强度的增大而升高。BS+T 复配修饰膨润土对苯酚的吸附决定于焓减和熵增,是多种吸附形式并重的吸附机制,而 BS+T 复配修饰高岭土对苯酚的吸附是焓减决定的以疏水分配吸附为主的机制。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 吴大清,刁桂仪,彭金莲. 高岭石等粘土矿物对五氯苯酚的吸附及其与矿物表面化合态关系[J]. *地球化学*, 2003, 32(5): 501-505.
WU Da-qing, DIAO Gui-yi, PENG Jin-lian. Adsorptions of pentachlorophenol onto clay minerals and relationship with their surface speciation[J]. *Geochimica*, 2003, 32(5): 501-505.
- [3] Divincenzo J P, Sparks D L. Sorption of the neutral and charged forms of pentachlorophenol on soil: Evidence for different mechanisms[J]. *Environ Contam Toxicol*, 2001, 40(4): 445-450.
- [4] 陈宝梁,朱利中,林斌,等. 阳离子表面活性剂增强固定土壤中的苯酚和对硝基苯酚[J]. *土壤学报*, 2004, 41(1): 148-151.
CHEN Bao-liang, ZHU Li-zhong, LIN Bin, et al. Enhancement of cationic surfactant on immobilizing p-nitrophenol and phenol in soils[J].

- Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(1):148-151
- [5] 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.
- [6] 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):597-603.
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):597-603.
- [7] Zhu L Z, Feng S. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nonionic surfactants[J]. *Chemosphere*, 2003, 53:459-467.
- [8] Aicha K, Boubekra Z, Bentaleb K, et al. Removal of 2, 4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 146:345-354
- [9] Allen-King R M, Grathwohl P, Ball W P. New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks[J]. *Advances in Water Resources*, 2002, 25(8/9):985-1016.
- [10] Bahrnowski K, Gashior M, Kielski A, et al. Copper-doped alumina-pillared montmorillonites catalysts for oxidation of toluene and xylenes with hydrogen peroxide[J]. *Clay Miner*, 1999, 34:79.
- [11] Krishna B S, Murty D S R, Jai Prakash B S. Thermodynamics of chromium(VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 229(1):230-236.
- [12] Jović-Jovićić N P, Milutinović-Nikolić A D, Žunić M J, et al. Synergic adsorption Pb^{2+} and reactive dye-RB5 on two series of organomodified bentonites[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013, 150(1):1-11.
- [13] 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.
- [14] Meng Z F, Zhang Y P, Wang G D. Sorption of heavy metal and organic pollutants on modified soils[J]. *Pedosphere*, 2007, 17(2):235-245.
- [15] Reynier N, Blais J F, Mercier G, et al. Decontamination of metals, pentachlorophenol, and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans polluted soil in alkaline conditions using an amphoteric biosurfactant[J]. *Environmental Technology*, 2014, 35(2):177-186.
- [16] Mouton J, Mercier G, Blais J F. Amphoteric surfactants for PAH and lead polluted-soil treatment using flotation[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2009, 197(1/4):381-393.
- [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] 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.
- [19] 王建涛, 孟昭福, 杨亚提, 等. SDS 对两性修饰膨润土吸附 Cd^{2+} 的影响[J]. 环境科学, 2014, 35(7):2596-2603.
WANG Jian-tao, MENG Zhao-fu, YANG Ya-ti, et al. Effect of SDS on the adsorption of Cd^{2+} onto amphoteric modified bentonites[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(7):2596-2603.
- [20] 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 Cd^{2+} 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 Cd^{2+} on amphoteric-nonionic surface active agent co-modified Loess soil[J]. *Journal of Northwest A&F University*, 2010, 38(9):137-147.
- [21] 马麟莉, 孟昭福, 杨淑英, 等. BS-Tween20 复配修饰膨润土对 Cd^{2+} 吸附的研究[J]. 土壤学报, 2014, 51(6):1309-1316.
MA Lin-li, MENG Zhao-fu, YANG Shu-ying, et al. Cd^{2+} adsorption of BS-Tween20 compounded modified bentonite[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(6):1309-1316.
- [22] Li J, Hu J, Sheng G, et al. Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature on the adsorption of Cu(II) from aqueous solution to GMZ bentonite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 349(1):195-201.
- [23] 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*, 2011, 33(5):1633-1638.