2017,36(1):108-115

任 爽, 孟昭福, 刘 伟,等. 两性修饰磁性膨润土的表征及其对苯酚的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(1): 108-115. REN Shuang, MENG Zhao-fu, LIU Wei, et al. Characterization and adsorption performance of phenol on amphoteric modified magnetic bentonites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(1): 108-115.

两性修饰磁性膨润土的表征及其对苯酚的吸附

任 爽1, 孟昭福1,2*, 刘 伟1, 李文斌1, 邓 晶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.西 北农林科技大学图书馆,陕西 杨凌 712100)

摘 要:采用共沉淀负载 Fe₃O₄ 法制备了磁性膨润土,并以两性修饰剂十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)对其进行两性有机修饰,在 对样品进行分析表征的基础上,采用批处理法研究了 BS-12 修饰磁性膨润土对苯酚的吸附特征。结果表明,磁性膨润土及两性修 饰磁性膨润土磁性良好并利于回收;膨润土负载 Fe₃O₄ 后比表面积增加,两性修饰磁性膨润土的比表面积和孔容随 BS-12 修饰比 例的增大而减小,粒径随修饰比例的增大而增大;BS-12 修饰增大了磁性膨润土的 C、N 含量,在磁性膨润土上形成有机相。两性修 饰磁性膨润土对苯酚的吸附量,随 BS-12 修饰比例和离子强度的增大而增加,随 pH 和温度的升高而减少。Henry 模型适用于描述 两性修饰磁性膨润土对苯酚的吸附,吸附以分配机制为主。

关键词:磁性;膨润土;两性表面活性剂;苯酚;吸附

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)01-0108-08 doi:10.11654/jaes.2016-1057

Characterization and adsorption performance of phenol on amphoteric modified magnetic bentonites REN Shuang¹, MENG Zhao-fu^{1,2*}, LIU Wei¹, LI Wen-bin¹, DENG Jing³

(1.College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2.Key Lab of Plant Nutrition and A– gro-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling 712100, China; 3.Library of Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: In order to solve the problem of bentonite separation from wastewater and to improve adsorption capacity of bentonite on organic pollutants. After prepared magnetic bentonite by the co-precipitation method and then modified by amphoteric surfactant dodecyl dimethyl betaine (BS-12), the study on surface characteristics of amphoteric modified magnetic bentonite (AMMB), such as scanning electron microscopy(SEM), X-ray diffraction(XRD), Fourier transform infrared(FT-IR) etc., and its adsorption ability to phenol under different modification proportions, pH, temperature and ionic strength were carried out. The results showed that magnetic bentonite had higher magnetism and greater surface area than bentonite. With an increase of BS-12 modification proportion, C and N contents and particle size of AMMB increases, but the specific surface area and pore volume decreases. The adsorption amounts of 50BS-MBT, 100BS-MBT and 150BS-MBT were 4.76, 7.78 and 12.04 times higher than that of MBT, respectively. Phenol adsorption on AMMB depends mainly on partition effect due to its linear adsorption isotherm, the adsorption ability increased as temperature and pH dropped, but increased as ionic strength increased. Henry Equation was the optimal description for phenol's adsorption isotherms. The studies demonstrated that the AMMB had high adsorption capacity and can be removed easily compared with raw bentonite.

Keywords:magnetic; bentonite; amphoteric surfactant; phenol; adsorption

收稿日期:2016-08-15

作者简介:任 爽(1990—),女,山东平度人,博士研究生,主要从事环境污染修复研究。E-mail:rsrsfly@163.com

^{*}通信作者:孟昭福 E-mail:zfmeng1996@263.net

基金项目:国家自然科学基金项目(41271244)

 $[\]label{eq:project supported:The National Natural Science Foundation of China (41271244)$

随着工业的发展,废水的排放量不断增加,造成 环境污染,严重威胁人体健康^[1]。吸附法因具操作简 便、应用成本低、污染物去除效率高等特点被广泛用 于水体的净化^[2]。黏土矿物不仅具有丰富的自然储量, 还具有较大的比表面积和良好的污染物吸附能力,被 认为是最具工程应用前景的吸附剂之一四。虽然膨润 土等黏土矿物对亲水性重金属污染物的吸附效果良 好,但对苯酚等有机污染物的吸附能力较差^[4]。有研究 表明,对黏土矿物进行有机修饰是增强其对有机污染 物吸附能力的有效方法[5-6]。我们在研究中也发现,两 性表面活性剂分子结构同时具有疏水性基团和两个 分别带正、负电荷亲水基团,对膨润土进行修饰后, 对有机、重金属复合污染物具有良好的同时吸附能 力[7-8]。但经过修饰的膨润土吸附剂在水中具有良好的 分散性,存在固液分离困难的缺点,限制了其在实际 中的应用。

在吸附材料中引入磁性物质,是通过外加磁场实 现固液快速分离的有效手段^[9]。Fe₃O₄具有较好的稳定 性,常被用作磁性材料引入吸附剂^{10]}。有学者在研究 中指出,虽然在膨润土中引入磁性物质 Fe₃O₄ 可实现 吸附剂的快速分离,但其对有机污染物的吸附能力仍 然较低^[11]。因此,对磁性膨润土进行有机修饰,综合磁 性膨润土的快速分离能力和修饰土对有机污染物的 高吸附能力^{10]},对于提高废水处理的能力和吸附剂从 水中的分离速度具有十分重要的实用价值。

本文采用共沉淀法制备了磁性膨润土,并以两性 表面活性剂十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)为修饰 剂对其进行了不同修饰比例的有机修饰,制备两性修 饰磁性膨润土。在对其进行结构表征的基础上,通过 批实验法探讨了 pH、离子强度和温度等环境条件对 其吸附苯酚的影响,旨在探明两性修饰磁性膨润土对 苯酚的吸附特征,为两性修饰磁性膨润土在处理废水 中兼顾快速分离和对有机物高吸附能力的应用提供 了理论依据,相关研究迄今尚未见国内外报道。

1 材料与方法

1.1 实验材料

膨润土(BT)购自河南信阳,蒙脱石含量 88.6%, 阳离子交换量 1 003.32 mmol·kg⁻¹。FeCl₂·4H₂O、FeCl₃· 6H₂O、NaOH、苯酚均为分析纯,购自天津天力化学试 剂有限公司。BS-12(30%,m/m,分析纯),分子式 C₁₂H₂₅N(CH₃)₂CH₂COO,相对分子质量 271.44 g·mol⁻¹, 临界胶束浓度(CMC)1.8×10⁻³ mol·L⁻¹,购自天津兴光 助剂厂。

1.2 磁性膨润土的制备

采用共沉淀法¹¹³:将 50.00 g BT 分散到 5.0 L 去 离子水中,搅拌 30 min,在氮气保护下分别加入 1 mol FeCl₃·6H₂O 和 0.5 mol FeCl₂·4H₂O,60 ℃水浴充分搅 拌 2 h,然后升温至 75 ℃,并用 5 mol·L⁻¹ NaOH 溶液 调节 pH 为 10,继续搅拌 1 h 后自然冷却,磁铁分离 出磁性物质,用去离子水洗涤产物数次,60 ℃烘干, 于玛瑙研钵研磨后过 60 目筛备用,此为磁性膨润土 (MBT)。经测定,Fe₃O₄ 所占质量分数为 64.43%。CEC 为 695.65 mmol·kg⁻¹,用于 BS-12 两性修饰。

1.3 BS-12 两性修饰磁性膨润土制备

采用湿法制备^[8]: 于 10.00 mL 去离子水中投加 1.00 g MBT,根据 MBT 的 CEC 以式(1)计算确定用量 的 BS-12,于 40 ℃搅拌 3 h 后用磁铁分离出磁性物 质,去离子水洗涤产物 3 次,60 ℃烘干,以玛瑙研钵 研磨后过 60 目筛。制得 50%CEC、100%CEC 和 150% CEC 修饰比例的两性修饰磁性膨润土(BS-MBT),分 别记为 50BS-MBT、100BS-MBT 和 150BS-MBT。经测 定,50BS-MBT、100BS-MBT 和 150BS-MBT 中 Fe₃O₄ 含量分别为 62.28%、61.23%和 59.64%。

W_{BS}=3.33×m×CEC×M_{BS}×10⁻⁶×R_{BS} (1) 式中:W_{BS}为BS-12(30%,m/m)的质量,g;m为MBT 质量,g;CEC为MBT的阳离子交换量,mmol·kg⁻¹;M_{BS} 为BS-12的相对摩尔质量,g·mol⁻¹;R_{BS}为BS-12修 饰比例。

1.4 表面特性

供试膨润土样 MBT、50BS-MBT、100BS-MBT和 150BS-MBT,以 BT为对照。采用日本理学 D/max 2200 PC型X射线衍射仪(XRD)测定晶体结构;V-Sorb 2800P比表面积分析仪测定比表面积;德国 Elementar Vario Macro元素分析仪进行有机元素C、N含量分析; Nicolet 5DX型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)进行有 机官能团鉴定;Lakeshore 665振动样品磁强计(VSM) 测定磁力曲线;HITACHI S450扫描电镜(SEM)观察表 面形貌;Mastersizer 2000E激光粒度仪测定粒径。

1.5 吸附特征

1.5.1 吸附实验方法

采用吸附等温线的方法,进行 BS-12 磁性膨润 土对苯酚的等温吸附。苯酚浓度梯度设定 5、10、20、 50、100、200、300、400、500 mg·L⁻¹,温度为 30 ℃,pH 6.0,以 0.1 mol·L⁻¹ NaCl 溶液为背景溶液。

不同条件下 BS-12 磁性膨润土对苯酚的平衡吸

附的影响研究,均以 BT、MBT、50BS-MBT、100BS-MBT 和 150BS-MBT 为供试土样,苯酚浓度设为 500 mg·L⁻¹。研究温度对吸附的影响时,温度分别设为 20、 30、40 ℃,且 pH6.0,背景溶液为 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液;研究 pH 值对吸附的影响时,pH 分别为 3.0、 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0、温度 30℃,背景 溶液为 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaCl;研究离子强度对吸附的影响时,背景溶液分别为 0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液,pH6.0,温度 30 ℃。各处理均平 行进行 2 次。

实验采用批处理法进行。分别准确称取 0.400 0 g 的供试土样于塑料离心管中,加入 40.00 mL 预先调 节好 pH 和离子强度的不同浓度的苯酚溶液,恒温振 荡 12 h 后,外加磁场使固液分离,上清液过 0.45 μm 滤膜。其中苯酚浓度使用 MAPADA UV-3200 分光光 度计在 287 nm 采用紫外分光光度法^[14]测定(BS-12 在 287 nm 处无吸收),以差减法计算各供试土样对苯 酚的吸附量。

1.5.2 数据处理

供试土样对苯酚的平衡吸附量按式(2)计算:

(2)

(3)

 $q_e = (c_0 - c_e)V/m$

式中: c_0 为苯酚初始浓度,mmol·L⁻¹; c_e 为苯酚平衡浓度,mmol·L⁻¹;V 为溶液体积,mL;m 为土样质量,g; q_e 为供试土样对苯酚的平衡吸附量,mmol·kg⁻¹。

采用 Henry 模型¹⁵⁵对吸附等温线进行拟合,如式 (3)所示:

q_e=Kc_e

式中:K 为吸附质在吸附剂与溶液中的分配系数,表 征吸附质与固相吸附剂表面的结合能力。

Henry 模型的参数 K 相当于同一平衡浓度范围 内热力学平衡常数 K_a,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[®],其计算公式如下:

$$\Delta G = -RTInK$$
(4)

$$\Delta G = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$
(5)

$$\Delta \mathbf{H} = \mathbf{R} \left(\frac{\mathbf{T}_1 \cdot \mathbf{T}_2}{\mathbf{T}_2 - \mathbf{T}_1} \right) \cdot \ln \left(\frac{\mathbf{K}_{\mathbf{a}, \mathbf{T}_2}}{\mathbf{K}_{\mathbf{a}, \mathbf{T}_1}} \right)$$
(6)

2 结果与讨论

2.1 表面特征

供试土样 XRD 图谱如图 1 所示。原始 BT 在 2*θ*= 6.20°、19.84°、21.92°、28.74°、36.20°和 61.96°处出现的 较强衍射峰,呈现膨润土典型硅铝酸盐结构。经过磁

农业环境科学学报 第36卷第1期

化后的 MBT 的衍射峰中,BT 的衍射峰几乎消失,而 在 2θ=30.38°、35.64°、43.24°、57.30°、62.80°处出现了 较强的新衍射峰,新出现的衍射峰位置与 JCPDS 标 准卡片中的 Fe₃O₄ 峰位一致,证实 MBT 具有良好的 Fe₃O₄ 尖晶石结构,Fe₃O₄ 的衍射峰掩盖了膨润土的衍 射峰。这一点和前人研究结果¹⁰完全一致,与膨润土 所占比例较低有关。BS-12 两性修饰后制得的 50BS-MBT、100BS-MBT 和 150BS-MBT 衍射峰和 MBT 基 本一致,说明 BS-MBT 与 MBT 相比,晶型结构未发生 较大改变。

由图 2 FTIR 图谱可见,与 BT 相比,MBT、50BS-MBT、100BS-MBT 和 150BS-MBT 均在 572 cm⁻¹ 处出 现Fe₃O₄ 的 Fe-O 伸缩振动特征峰^[17]。与 MBT 相比, 50BS-MBT、100BS-MBT 和 150BS-MBT 均在 2922 cm⁻¹和 2851 cm⁻¹ 处出现了-CH₃和-CH₂-的伸缩振动 吸收峰,在 1475~1300 cm⁻¹ 处出现了 C-N 伸缩振动 以及-CH₃和-CH₂-的弯曲振动吸收峰。这表明 BS-12 已被引入 MBT 结构中。

供试土样的磁滞回线结果见图 3(A)。由图可知, MBT、50BS-MBT、100BS-MBT 和 150BS-MBT 的饱和



图 1 膨润土、磁性膨润土及两性修饰磁性膨润土的 XRD 图谱 Figure 1 XRD patterns of BT, MBT and BS-MBT



图 2 膨润土、磁性膨润土及两性修饰磁性膨润土的 FTIR 图谱 Figure 2 FTIR spectra of BT, MBT and BS-MBT

磁化强度分别为 36.40、33.48、32.56、32.05 emu·g⁻¹, 随着 BS-12 的修饰比例增加磁性逐渐减小,但变化 幅度不大。这与 Fe₃O₄ 在 BS-MBT 中所占比例减小有 关。各供试土样的饱和磁化强度均高于能通过外加磁 场分离回收的饱和磁化强度 16.3 emu·g^{-1[18]},四条磁 滞回线均无磁滞环,具有较强的超顺磁性¹⁰⁹,可以快 速分离回收。经测定,在一定磁场强度下,BS-12 修饰 磁性膨润土沉降速度比 BS-12 修饰膨润土高 8~11 倍,分离效果见图 3(B)。

图 4 为供试土样的 SEM 图。由图看出 Fe₃O₄ 纳米 颗粒均匀地分布在膨润土上,没有明显团聚现象。BT 和 MBT 的膨润土片层结构疏松且棱角分明,孔隙结 构明显。随着修饰比例逐渐增大,BS-MBT 的片层结 构边缘棱角趋模糊,片层孔隙被填充。该结果得到孔 容数据的证实。



图 3 磁性膨润土及两性修饰磁性膨润土的磁力曲线结果 Figure 3 VSM of MBT and BS-MBT

供试土样的 C 含量、N 含量、比表面、孔径、孔容、 平均粒径结果见表 1。与 BT 相比,MBT 中的 C 和 N 元素含量有所降低,而经过 BS-12 修饰后的 50BS-MBT、100BS-MBT 和 150BS-MBT 中的 C 和 N 元素 含量则显著增加,且增加幅度随着 BS-12 含量的增 加而增加。经计算,BS-12 的含量分别为 6.89%、 11.34%和 14.21%,BS-MBT 中的 C/N 比均在 13 左 右,与 BS-12 分子的 C/N 比(13.71)+分接近,证明了 BS-MBT 中 C 和 N 含量的增加是由于 BS-12 的修饰 所引起的。

MBT 与 BT 相比孔径和孔容没有变化,说明磁化 没有改变膨润土的孔隙结构,经 BS-12 修饰后 BS-MBT 的孔径大小不变而孔容减小,说明 BS-12 占据 了膨润土的孔内空间。BT 的平均粒径为 22.47 nm, MBT 平均粒径为 5.07 nm,磁化后粒径减小;50BS-MBT、100BS-MBT 和 150BS-MBT 的平均粒径随 BS-12 修饰比例增加而增大,说明 BS-12 的包覆增大了 土样的粒径。

负载 Fe₃O₄ 的 MBT 的比表面积高于 BT,而 50BS-MBT、100BS-MBT 和 150BS-MBT 与 MBT 相 比,随着修饰比例的增大比表面积逐渐减小。这是由 于经磁化后膨润土土样平均粒径减小,生成的 Fe₃O₄ 颗粒比表面积大、晶型结构较好,通过机械镶嵌在膨 润土上,改善孔隙结构,使得 MBT 的比表面积略有增 加^[20],而 BS-12 通过插层和表面吸附占据了MBT 的内、外表面,同时增大了两性磁性膨润土的平均粒 径,故而导致比表面积减小^[21]。上述变化趋势得到了



图 4 膨润土、磁性膨润土及两性修饰磁性膨润土的 SEM 图谱 Figure 4 SEM of BT, MBT and BS-MBT

农业环境科学学报 第36

第36卷第1期

Table 1 The carbon content, nitrogen content and surface characteristic parameters C/N 比 孔容 Porevolume/ C含量 N含量 孔径 平均粒径 Average 比表面积 SBET/ 土样 Soils Carbon content/% Nitrogen content/% C/N ratio Pore size/nm cm³•g⁻¹ particle size/nm m²•g⁻¹ 50.61 ΒT 0.09 1.13 2.5 0.012 22.47 0.08 0.04 0.07 2.5 0.012 5.07 MBT 0.57 63.62 50BS-MBT 4.88 0.38 12.84 2.5 0.010 47.03 48.04 100BS-MBT 8.03 0.58 13.84 2.5 0.010 62.90 45.87 63.71 150BS-MBT 10.06 0.74 13.78 2.5 0.008 41.20

表1 供试土样的C含量、N含量及表面特征参数

SEM 结果的支持。

2.2 苯酚吸附特征

2.2.1 BS-12 修饰比例的影响

各供试土样在 30 ℃条件下对苯酚的吸附等温线 见图 5。对比 Freundlich 模型、Langmuir 模型、BET 模 型和 Henry 模型对吸附数据的拟合结果,最佳吸附模 型 Henry 模型的拟合结果见表 2,相关系数 r 均达到 极显著水平(P<0.01),说明 Henry 模型适于描述两性 修饰磁性膨润土对苯酚的吸附。由图5可见,各供试 土样对苯酚的吸附量随平衡浓度的增大而增大,呈现 直线型吸附等温线特征。在实验浓度范围内,各供试 土样对苯酚的吸附均未达到吸附饱和程度,吸附等温 线仍呈现上升趋势。负载磁性 Fe₃O₄ 后,对苯酚的吸 附量略有减小,经过 BS-12 修饰的可以显著提高对 苯酚的吸附能力,且吸附能力随着 BS-12 的修饰比 例增加而增大。表 2 中 Henry 模型拟合的参数 K 值 大小的顺序与图 5 中吸附等温线的高低顺序完全一 致,50BS-MBT、100BS-MBT、150BS-MBT(K,)与 MBT 相比,吸附量分别提高了 4.76、7.78、12.04 倍,与两性 修饰未经磁化的膨润土对苯酚吸附量增长变化规律 基本一致¹⁸。

两性表面活性剂 BS-12 的分子中同时具有一个



Figure 5 Adsorption isotherms of phenol adsorption

:	表 2	苯酚吸附的)Henry 柞	莫型拟合约	吉果(30 ℃)	
Table 2	Resu	ults fitting He	enry mode	el of pheno	l adsorption(30 ℃)

土样 Soils	r	К	Kr
BT	0.941 8**	4.55	_
MBT	0.972 7**	3.49	—
50BS-MBT	0.996 1**	16.61	4.76
100BS-MBT	0.996 3**	27.16	7.78
150BS-MBT	0.999 0**	42.03	12.04

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).

疏水碳链以及分别带有正电荷的季胺基和负电荷的 羧基两个亲水基团^{□7}。BS-12 修饰 MBT 时,通过带正 电的 N⁺端与带有净负电的 MBT 表面结合,而BS-12 疏水碳链向外延伸,在 MBT 表面形成有机相,使MBT 的亲水疏油表面变为疏水亲油表面[®],进而表现出随 着 BS-12 修饰比例的增大,BS-MBT 的 C 和 N 含量 显著增加、比表面积下降的表面特征。

已有研究¹²¹表明,有机物在土/水界面间的吸附主要通过表面吸附及分配作用两种形式,表面吸附的吸附量随平衡浓度呈非线性变化趋势,存在最大吸附容量,而分配作用的吸附量则随平衡浓度呈线性变化趋势。BS-12 修饰后的 BS-MBT 的比表面积下降,但苯酚在各供试土样上的吸附等温线均为直线,呈现吸附量随平衡浓度的增大而线性上升的现象,证实表面吸附不是苯酚吸附在 BS-MBT 上的主要方式,而是以分配吸附为主的吸附机制^[6]。这一结果和我们已有的两性修饰土对苯酚吸附的结果完全一致^[8,21],也说明对于膨润土的磁性化处理并不影响两性修饰土对有机污染物的吸附机制。

2.2.2 pH 对吸附的影响

pH 的影响结果如图 6 所示。结果显示各供试土 样对苯酚的吸附量均随着 pH 的增大而减小,BT 和

MBT 与 BS-MBT 随体系 pH 增加对苯酚的吸附减小 量不同。BT和 MBT在 pH≥10时吸附量明显下降,而 50BS-MBT、100BS-MBT 和 150BS-MBT 在 pH≥7 时 对苯酚的吸附量迅速降低,且随着 BS-12 修饰比例 的增大,吸附量的下降趋势愈发明显。当 pH 增大到 11.0 时,4 种供试土样的吸附量分别较 pH 3.0 时下降 了 33.89%、45.81%、53.24%和 53.41%。出现该结果一 方面与苯酚的存在形式有关,由于 pH<9.95 时苯酚主 要以中性分子 C_6H_5OH 的形式存在,随着溶液 pH 值 的升高,苯酚的离子化加强,带负电的 C₆H₅O⁻增多,荷 负电的膨润土表面对苯酚的斥力增大,减弱了对苯酚 的分配吸附能力^{[23};另一方面也与 BS-12 本身的化学 结构有关,由于 BS-12 的等电区在 pH5.1~6.1,当 pH 高于等点区时,修饰后的 BS-MBT 表面的负电基团 (如羧基、羟基等)的电离增大,膨润土表面的负电性 也增强,这些带负电的基团同样会增强对负电的 C₆H₅O⁻的斥力,使吸附不易进行,导致 BS-MBT 对苯 酚的吸附能力随 pH 升高而下降。

2.2.3 温度对吸附的影响

温度对苯酚的平衡吸附的影响如图 7 所示。在 20~40 ℃范围内,各供试土样对苯酚的吸附量均随温 度升高而呈现近于直线的下降趋势。40 ℃时 BT、 MBT、50BS-MBT、100BS-MBT 和 150BS-MBT 对苯酚 的吸附量与 20℃时相比分别减小了 12.08%、37.36%、 2.67%、4.32%和 2.80%。BS-MBT 的吸附量减小趋势 低于 BT 和 MBT,显示出两性修饰土样具有"感温钝 化"效应^[24]。各供试土样对苯酚的吸附均呈现增温负 效应现象,证实了物理吸附的放热反应特征,佐证了 分配吸附的吸附机制。

以 Henry 模型拟合的参数 K 值(取 20 ℃和 40 ℃ 条件下)计算出对苯酚吸附的热力学参数,结果见表



Figure 6 Effect of pH on phenol adsorption



Figure 7 Effect of temperature on phenol adsorption

3。热力学参数 ΔG 均为负值,说明该吸附过程自发进 行,两性磁性修饰土吸附自发性高于 BT 和 MBT,并 随 BS-12 修饰比例增大而增加;ΔH 为负值,说明吸 附过程放热,升温不利于吸附进行。修饰土样的 ΔS 值由负值变为正值,熵变由熵减变为熵增,呈现混乱 度增大的过程。

2.2.4 离子强度对吸附的影响

离子强度对各供试土样吸附苯酚的影响见图 8。 结果显示,在背景溶液 NaCl 浓度为 0.05~0.5 mol·L⁻¹范 围内,各供试土样对苯酚的吸附均随着溶液中离子强度

表 3 热力学参数 Table 3 Thermodynamic parameters

土样 Soils –	∆G/kJ·mol ⁻¹ 20 °C 40 °C		– ∆H/kJ∙mol⁻¹	∆S/ kJ∙mol⁻¹∙K⁻¹
BT	-3.82	-3.48	-8.81	-0.017
MBT	-3.09	-2.39	-13.49	-0.035
50BS-MBT	-6.88	-7.14	-3.14	0.013
100BS-MBT	-8.34	-8.60	-4.56	0.013
150BS-MBT	-9.29	-9.54	-5.53	0.013



强度的增大而略有升高,整体表现为近于直线递增趋势。苯酚是一种弱电解质,当在溶液中存在非相同离子的强电解质 NaCl 时,NaCl 可以产生"盐析效应"减小苯酚在水溶液中的溶解度,进而增大苯酚在各土样上的吸附¹⁸。

2.3 成本估算

对原料价格估算可知,制备1gMBT、50BS-MBT、 100BS-MBT和150BS-MBT的价格分别为0.0037、 0.0038、0.0040元和0.0042元,与污水处理中常用 的吸附剂活性炭售价基本一致。由于BS-MBT具有 对有机、重金属同时吸附的良好效果,在外加磁场条 件下可实现吸附剂的快速分离,避免二次污染,成本 低且稳定性优,预期具有良好的应用前景。

3 结论

供试土样的表征结果表明,Fe₃O₄ 纳米颗粒均匀 负载在 BT 表面,两性表面活性剂被修饰到 MBT 上, BS-12 对 MBT 的修饰使得膨润土的片层结构模糊, 孔隙减少,C 含量显著增高,Fe₃O₄ 的 XRD 衍射峰掩 盖了膨润土的衍射峰,MBT 的比表面积高于 BT,BS-MBT 的比表面积随着 BS-12 修饰比例的增大而减 小,MBT 及各 BS-MBT 均具有良好的磁性分离性能。 各土样在 pH3.0~11.0 的溶液中未检测到 Fe 溶出,表 明 MBT、50BS - MBT、100BS - MBT 和 150BS - MBT 具 有良好的稳定性。

两性修饰促进磁性膨润土对苯酚的吸附,BS-12 修饰磁性膨润土对苯酚的吸附量顺序为 150BS-MBT>100BS-MBT>50BS-MBT>MBT。Henry 模型适用 于描述各土样对苯酚的吸附,吸附以分配机制为主。 各供试土样对苯酚的吸附具有负增温效应,吸附量随 pH 升高而减少,随离子强度增大而增加。

参考文献:

- [1] Weng C J, Yen G C. Chemopreventive effects of dietary phytochemicals against cancer invasion and metastasis: Phenolic acids, monophenol, polyphenol, and their derivatives[J]. Cancer Treatment Reviews, 2012, 38(1):76-87.
- [2] Huang L, Zhou Y, Guo X, et al. Simultaneous removal of 2, 4 dichlorophenol and Pb(II) from aqueous solution using organoclays: Isotherm, kinetics and mechanism[J]. Journal of Industrial and Engi– neering Chemistry, 2015, 22:280–287.
- [3] EI Dib F I, Tawfik F M, Eshaq G, et al. Remediation of distilleries wastewater using chitosan immobilized Bentonite and Bentonite based organoclays[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 86:750-755.

- [4] Badmaeva S V, Khankhasaeva S T. Regularities of phenol adsorption from aqueous solutions on carbon-mineral materials obtained from bentonite clay[J]. Colloid Journal, 2015, 77(6):685-691.
- [5] Anirudhan T S, Ramachandran M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2015, 95:215-225.
- [6] 朱利中, 王 晴, 陈宝梁. 阴-阳离子有机膨润土吸附水中苯胺、苯酚的性能[J]. 环境科学, 2000, 21(4):42-46. ZHU Li-zhong, WANG Qing, CHEN Bao-liang. Sorption of aniline and phenol to anion-cation organobentonites from water[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2000, 21(4):42-46.
- [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, 2008, 159(2):492-498.
- [8]李 婷. 两性修饰膨润土对苯酚和 Cd²'的平衡吸附特征[D]. 杨凌:西 北农林科技大学, 2012.

LI Ting. Equilibrium adsorption characteristics of amphoteric modified bentonites to Cd($\rm I\!I$) and phenol[D]. Yangling:Northwest A&F University, 2012.

- [9] Li R, Wang J J, Zhou B, et al. Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate - based fertilizer substitute[J]. Bioresource Technology, 2016, 215:209-214.
- [10] Yousef R I, EI-Eswed B, AI-Muhtaseb A H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3):1143-1149.
- [11] Mockovčiaková A, Orolínová Z, Škvarla J. Enhancement of the bentonite sorption properties[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 180 (1):274-281.
- [12] Hank D, Azi Z, Hocine S A, et al. Optimization of phenol adsorption onto bentonite by factorial design methodology[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(4):2256-2263.
- [13] Wan D, Li W, Wang G, et al. Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material [J]. Applied Surface Science, 2015, 349:988-996.
- [14] 刘雅巍, 池勇志, 费学宁, 等. 紫外分光光度法对苯酚、苯胺和苯甲酸的同时测定方法的研究[J]. 安全与环境学报, 2005, 5(2):72-74. LIU Ya-wei, CHI Yong-zhi, FEI Xue-ning, et al. On simultaneous determination of phenol aniline and benzoic acid by ultraviolet absorption spectrometry[J]. Journal of Safety and Environment, 2005, 5(2):72-74.
- [15] Guo J, Chen S, Liu L, et al. Adsorption of dye from wastewater using chitosan-CTAB modified bentonites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 382(1):61-66.
- [16] Yan L, Li S, Yu H, et al. Facile solvothermal synthesis of Fe₃O₄/bentonite for efficient removal of heavy metals from aqueous solution[J]. Powder Technology, 2016, 301:632-640.
- [17] Chen K, Wang G H, Li W B, et al. Application of response surface methodology for optimization of Orange II removal by heterogeneous

2017年1月 任 爽,等:两性修饰磁性膨润土的表征及其对苯酚的吸附

Fenton-like process using Fe₃O₄ nanoparticles[J]. Chinese Chemical Letters, 2014, 25(11): 1455-1460.

- [18] Zhang S X, Zhao X L, Niu H Y, et al. Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1): 560-566.
- [19] Cui Y J, Li Y F, Yang Y, et al. Facile synthesis of amino-silane modified superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles and application for lipase immobilization[J]. Journal of Biotechnology, 2010, 150(1):171-174.
- [20] 万 栋, 王光华, 李文兵, 等. 不同改性膨润土负载纳米磁性 Fe₃O₄ 的制备及表征[J]. 工业安全与环保, 2014, 40(9):27-29, 50. WAN Dong, WANG Guang-hua, LI Wen-bing, et al. Preparation and characterization of supported Fe₃O₄ nanoparticles with different modified bentonite[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2014, 40(9):27-29,50.
- [21] 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.

- [22] Smith J A, Galan A. Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(3):685-692.
- [23] Adak A, Pal A, Bandyopadhyay M. Removal of phenol from water environment by surfactant - modified alumina through adsolubilization [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 277(1):63-68.
- [24] 孟昭福, 张一平. 有机修饰改性土对镉离子的吸附及温度效应[J]. 土壤学报,2005,42(2):238-246.

MENG Zhao-fu, ZHANG Yi-ping. Cd2+ adsorption of organic modified soils and its temperature effect[J]. Acta Pedologica Sinica, 2005, 42(2): 238-246





杰环境修复与节能技术从中

污染土壤生物

修复原理与技术

"十三五"水污染治理实用技术

中国环境保护产业协会水污染治理委员会、环境保护部对外合作中心编 本书共分为四篇:第一篇就"水十条"的出台对我国水污染治理行业的影响及在"水十条"引领 下水处理细分领域技术与装备的发展方向进行分析与论述;第二篇选编了27个生活污水治理实用 技术,其中包括城市生活污水处理实用技术和小规模村镇以及农村分散型生活污水处理实用技术; 第三篇精选了43个重污染行业废水治理实用技术;第四篇精选了21个水污染治理部分装备与药 剂材料,可以基本反映我国污水处理设备的制造技术和国产化装备水平。同时,各个技术与产品介

※书号:9787122277244	※定	价 :98.0 元
※开本 :16	※出版	日期:2017年1月

绍最后附有技术与产品持有单位的简介、联系方式等信息。

污染土壤生物修复原理与技术

李法云、吴龙华、范志平 等 编著

本书共分10章,论述了土壤的性质和环境容量、土壤污染与可持续利用、典型污染物在土壤 环境中的化学行为及其生态效应、污染土壤微生物修复原理、植物修复原理、动物修复原理、生物 修复工程技术、生物修复工程设计和项目管理以及生物修复技术工程应用案例。

※书号:9787122265265	※定价:85.0
※开本:16	※出版日期:2016年12月

如需更多图书信息,请登录 www.cip.com.cn 服务电话:010-64518888,64518800(销售中心) 网上购书可登录化学工业出版社天猫旗舰店:http://hxgycbs.tmall.com 邮购地址:(100011)北京市东城区青年湖南街 13 号 化学工业出版社

如要出版新著,请与编辑联系,联系电话:010-64519525。