

阴-阳离子有机膨润土吸附水中苯胺、苯酚的性能

朱利中, 王晴, 陈宝梁 (浙江大学环境科学系, 杭州 310028, E-mail: lzzhu@mail.hz.zj.cn)

摘要: 首次用阴、阳离子表面活性剂改性膨润土, 制得一系列阴-阳离子有机膨润土, 表征了有机膨润土的结构特征; 研究了阴-阳离子有机膨润土吸附水中苯酚、苯胺等有机物的性能及影响因素, 并初步探讨了其吸附机理。结果表明, 阴-阳离子有机膨润土的层间距和有机碳含量与改性时阴、阳离子表面活性剂的组成和配比有关; 阴-阳离子表面活性剂在有机膨润土中形成了增溶(分配)作用较强的有机相, 从而对水中的有机污染物产生协同去除效应。

关键词: 阴-阳离子有机膨润土; 有机污染物; 协同吸附; 水处理

中图分类号: X783 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)04-0042-05

Sorption of Aniline and Phenol to Anion-cation Organobentonites from Water

Zhu Lizhong, Wang Qing, Chen Baoliang (Department of Environmental Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China E-mail: lzzhu@mail.hz.zj.cn)

Abstract: A series of anion-cation organobentonites were synthesized by covering anion-cation mixed surfactants on the bentonite. The interlayer spacings and organic carbon contents of anion-cation organobentonites were analyzed. The sorption properties, mechanisms and optimal conditions of organic compounds to anion-cation organobentonite were discussed. The results indicate that the organic carbon contents of anion-cation organobentonites are proportional to the amounts of anion and cation surfactants covering onto bentonite. Partition medium are excellently created in anion-cation organobentonites for organic pollutants in water. The sorption properties of anion-cation organobentonites are fine when the alkyl-chain of anion surfactant is same as of cation surfactants exchanging on bentonite. Removal rates of organic pollutants from water are improved by synergistic solubilization of anion and cation surfactant on the organobentonites.

Keywords: anion-cation organobentonite; organic pollutants; synergistic sorption; wastewater treatment

用不同种类和组成表面活性剂改性膨润土(或粘土), 制备有机膨润土(organobentonite)或有机粘土(organoclay), 从而创造出较好的吸附介质, 并用于废水处理和污染环境的修复, 已成为环境科学研究的热点之一^[1-3]。根据改性所选用的表面活性剂的不同, 有机膨润土可分为单阳离子有机膨润土、双阳离子有机膨润土和阴-阳离子有机膨润土; 其中研究最多的是单阳离子有机膨润土^[4-7], 对双阳离子有机膨润土研究也有一些报道^[8-10]。然而迄今, 国内外对阴-阳离子有机膨润土(anion-cation organobentonite)吸附水中有机物性能和机理的研究仍为空白。此外, 在吸附性能和机理的研究中常常选择非极性有机物作为处理对

象^[1, 2, 4, 5, 8]。笔者曾研究过有机膨润土吸附不同极性有机物的特征、机理及规律^[6, 7, 9, 10], 研究发现, 有机膨润土对水中有机物的吸附机理包括表面吸附和分配作用^[8]; 用长碳链表面活性剂改性膨润土, 可以创造出一个好的分配环境, 使有机物“溶解”在长碳链阳离子表面活性剂形成的有机介质中。阴、阳离子表面活性剂在一定条件下能形成混合胶束, 对有机物能产生协同增溶作用^[11]。基于这种考虑, 笔者用阴、阳离子表

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(Project Supported by the National Natural Science Foundation of China): 29777005

作者简介: 朱利中(1959~), 男, 浙江上虞人, 教授(博导), 主要研究方向有污染控制化学、环境污染化学和环境分析化学。

收稿日期: 1999-10-27

面活性剂共同改制制备有机膨润土, 试图增大有机物在有机膨润土有机相中的“溶解度”, 即增强其分配作用, 进一步提高有机膨润土吸附去除水中有机物的效率。

本研究制备了一系列阴-阳离子有机膨润土; 以极性有机物苯胺、苯酚为例, 研究了阴-阳离子有机膨润土的吸附性能及其影响因素, 并初步探讨其吸附机理。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

所用原土为钠基膨润土, 经测定其阳离子交换容量(CEC)为 60meq/100g; 溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)、十二烷基硫酸钠(SDS)、苯酚、苯胺均为分析纯; 溴化十二烷基三甲铵(DTMAB, 95%)、溴化十四烷基苄基二甲基铵(TPAC, 90%)、溴化十八烷基三甲铵(OTMAB, 80%)为工业纯, 经提纯后使用。

主要仪器有 THB-82A 台式恒温振荡器, 电动低速离心机, 722-型分光光度仪, LECO CS-344 碳硫测定仪, X' PertMPD 型 X-射线衍射仪。

1.2 水中有机物的测定方法

用 4-氨基安替比林分光光度法测定水中苯酚的含量, 检测限为 0.1mg/L; 用盐酸萘乙二胺分光光度法测定苯胺的含量, 检测限为 0.12mg/L。

1.3 阴-阳离子有机膨润土的制备

用十二烷基硫酸钠(SDS)分别与长碳链阳离子表面活性剂(DTMAB、TPAC、CTMAB、OTMAB)按一定配比混合改性膨润土, 制得一系列阴-阳离子有机膨润土。具体方法为: 将 40g 干燥、过 100 目筛的原土倒入 400ml 一定配比的阴-阳离子表面活性剂溶液中, 在 60~70℃ 水浴中搅拌 2h, 产物经过滤, 用蒸馏水洗涤 2 次, 滤干后, 在 80~90℃ 下烘干, 再在 105℃ 下活化 1h, 经研磨, 过 100 目筛, 制成一系列阴-阳离子有机膨润土。

制得的阴-阳离子有机膨润土用 2 种相应的表面活性剂的英文缩写加一个数字前缀表

示, 数字代表改性时加入的表面活性剂占原土阳离子交换容量(CEC)的百分数。例如: 100CTMAB/20SDS 表示用 100%CEC(所用原土)的 CTMAB 和 20%CEC 的 SDS 共同改性制得的阴-阳离子有机膨润土。

1.4 基本实验方法

在 100ml 碘量瓶中分别加入 1.0g 阴-阳离子有机膨润土(或单阳离子有机膨润土), 25ml 一定浓度的有机物溶液, 盖紧塞子, 在 25℃、150r/min 条件下振荡 1h。离心 10min 后, 取上层清液, 测定水中有机物的残留量(即平衡浓度), 计算出各种有机膨润土对水中苯酚、苯胺的去除率和吸附量。

2 结果与讨论

2.1 有机碳含量和 X-射线衍射分析

在 25℃ 和 50% 相对湿度条件下, 分别用 X-射线衍射分析和有机碳分析方法(SY5116-86), 测得阴-阳离子有机膨润土的层间距和有机碳含量(见表 1)。

结果表明: ①阴-阳离子有机膨润土中的有机碳含量和层间距均大于原土; ②单一阳离子有机膨润土的有机碳和层间距随改性时阳离子表面活性剂加入量和碳链长度增大而增大; 如 120DTMAB > 100DTMAB > 90DTMAB > 80DTMAB > 70DTMAB, 100OTMAB > 100CTMAB > 100TPAC > 100DTMAB; ③当阴离子表面活性剂加入量一定时, 阴-阳离子有机膨润土的有机碳含量和层间距随改性时阳离子表面活性剂加入量和碳链长度增大而增大; 如 120DTMAB/20SDS > 100DTMAB/20SDS > 90DTMAB/20SDS > 80DTMAB/20SDS > 70DTMAB/20SDS; 阴-阳离子有机膨润土的有机碳含量还与改性时阳离子表面活性剂的碳链长度呈正相关, 如 100OTMAB/20SDS > 100CTMAB/2SDS > 100TPAC/20SDS > 100DTMAB/20SDS; ④与相应的单阳离子有机膨润土比较, 阴-阳离子有机膨润土的层间距小于单一阳离子有机膨润土, 而有机碳含量大于单阳离子有机膨润土。

表 1 有机膨润土和原土的层间距和有机碳含量

Table 1 The interlayer spacings and organic carbon contents of organobentonites and original bentonites

土样	层间距/nm	有机碳含量/%	土样	层间距/nm	有机碳含量/%
原土	1.227	0.057	120DTMAB	1.871	11.36
120DTMAB/20SDS	1.853	12.98	100DTMAB	1.810	10.08
100DTMAB/20SDS	1.784	11.74	90DTMAB	1.808	9.05
90DTMAB/20SDS	1.464	10.84	80DTMAB	1.711	8.28
80DTMAB/20SDS	1.450	9.72	70DTMAB	1.408	7.39
70DTMAB/20SDS	1.388	8.98	100TPAC	1.953	10.58
100TPAC/20SDS	1.922	12.08	100CTMAB	1.986	11.28
100CTMAB/20SDS	1.832	13.68	100OTMAB	2.012	12.58
100OTMAB/20SDS	1.875	13.98			

2.2 吸附水中有有机物的适宜条件

以 120DTMAB/20SDS 为例, 试验了用土量(见图 1)、振荡时间(见表 2)、起始浓度(见表 3)对阴-阳离子有机膨润土吸附水中有有机污染物(以苯酚为例)性能的影响。由图 1 可见, 阴-阳离子有机膨润土对水中苯酚的去除率随加入

土量的增加而增大, 考虑到处理费用, 实验选择的用土量为 1.0g/25ml; 振荡时间为 30min; 有机物起始浓度为 50mg/L。

2.3 不同配比的阴-阳离子有机膨润土对水中有有机物去除效率的影响

比较研究了不同配比阴-阳离子表面活性

表 2 振荡时间对阴-阳离子有机膨润土吸附去除水中苯酚的影响

Table 2 Effects of time on removal rates of phenol from water by anion-cation organobentonites

振荡时间/min	15	30	45	60	90	120	150	180
去除率/%	63.75	65.33	65.25	65.25	65.25	63.01	62.26	62.26

表 3 起始浓度对阴-阳离子有机膨润土吸附去除水中苯酚的影响

Table 3 Effects of original concentration on removal rates of phenol from water by anion-cation organobentonites

起始浓度/mg·L ⁻¹	5.2	26.0	50.5	104.1	203.3
去除率/%	52.20	62.92	65.33	65.77	66.36

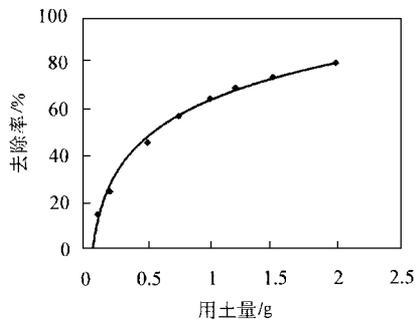


图 1 用土量对阴-阳离子有机膨润土去除苯酚的影响

Fig. 1 Effects of amount of anion-cation

organobentonites on removal rates of phenol from water

剂对阴-阳离子有机膨润土吸附水中苯酚、苯胺性能的影响(见表 4)。

由表 4 可知: ①阴-阳离子有机膨润土吸附苯酚、苯胺的性能比相应的单一阳离子有机膨润土好, 如 100DTMAB/20SDS > 10DTMAB; 这是由于阴、阳离子表面活性剂进入有机膨润土后, 对有机污染物具有协同“增溶”作用, 由此对有机物产生协同去除效应。②阴-阳离子有机膨润土对水中苯酚、苯胺的去除效果与改性时阴-阳离子表面活性剂的组成有关。当阴离子表面活性剂固定和阴、阳离子表面活性剂配比相同时, 阴-阳离子有机膨润土的吸附性能与改性时加入的阳离子表面活性剂碳链长度有关, 在实验所用的阳离子表面活性剂中, 碳链长度愈短, 制得的阴-阳离子有机膨润土的吸附性能愈好, 当阴、阳离子表面活性剂的碳链长度相当时吸附性能最好, 即: 100DTMAB/20SDS > 100TPAC/20SDS > 100CTMAB/20SDS > 100OTMAB/20SDS。③当加入的阴离子表面活性剂量一定时, 阴-阳离子有机膨润土对水中苯酚、苯胺的去除率与阳离子表面活性剂加入量成正比相关, 即: 120DTMAB/20SDS >

表 4 不同配比的阴-阳离子有机膨润土对水中苯酚、苯胺去除率的影响/%

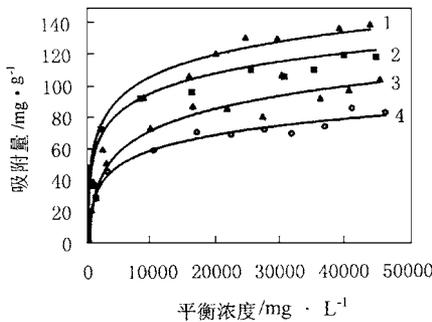
Table 4 Effects of amounts and kinds of anion-cation mixed surfactants on the removal rates of phenol and aniline from water by anion-cation organobentonites and cation organobentonites

土 样	苯酚	苯胺	土 样	苯酚	苯胺
70DTMAB	25.39	33.10	100DTMAB/20SDS	57.31	45.84
70DTMAB/20SDS	29.84	38.59	120DTMAB	56.57	41.78
80DTMAB	35.78	35.96	120DTMAB/20SDS	65.33	47.82
80DTMAB/20SDS	38.75	42.22	100OTMAB/20SDS	34.30	44.19
90DTMAB	46.18	37.93	100CTMAB/20SDS	36.53	44.74
90DTMAB/20SDS	48.40	45.29	100TPAC/20SDS	38.75	45.40
100DTMAB	51.37	40.35	原土	2.62	

100DTMAB/20SDS > 90DTMAB/20SDS > 80DTMAB/20SDS > 70DTMAB/20SDS; 该大小顺序与阴-阳离子有机膨润土的有机碳含量大小顺序一致。④同一种阴-阳离子有机膨润土对水中有机污染物的吸附效果与有机物本身的性质有关, 如: 苯酚 > 苯胺。

2.4 等温吸附曲线

绘制了一系列阴-阳离子有机膨润土和有机膨润土吸附水中苯酚、苯胺的等温吸附曲线(见图 2~ 4)。经回归处理, 等温吸附曲线满足 Langmuir 和 Freundlich 方程, 也满足对数方程, 回归数据见表 5。

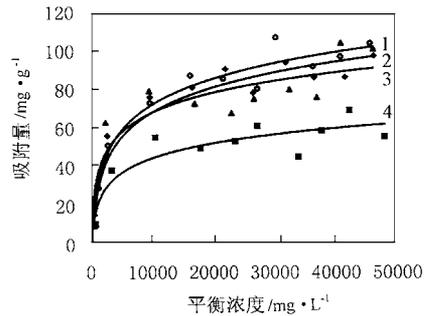


1. 120DTMAB/20SDS 2. 120DTMAB
3. 100DTMAB/20SDS 4. 80DTMAB/20SDS

图 2 苯酚等温吸附曲线

Fig. 2 Sorption isotherms of phenol

结果表明: ①阴-阳离子有机膨润土对水中苯酚的吸附能力优于相应的单阳离子有机膨润土, 如对苯酚的去除效果为 120DTMAB/20SDS > 120DTMAB。长碳链阳离子表面活性剂改性的有机膨润土对水中有机污染物的吸附主要表现为有机物在长碳链疏水介质中的分配。它在与阴离子复配的情况下, 提高了有机膨



1. 100DTMAB/20SDS 2. 100OTMAB/20SDS
3. 100CTMAB/20SDS 4. 100TPAC/20SDS

图 3 不同组成的阴-阳离子有机膨润土对苯酚的等温吸附曲线

Fig. 3 Sorption isotherms of phenol on different composition anion-cation organobentonites

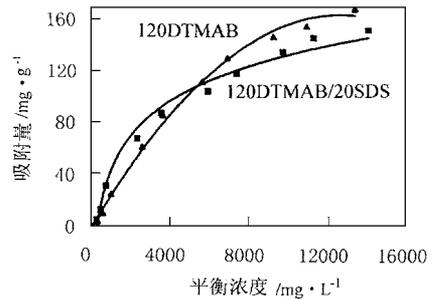


图 4 苯胺等温吸附曲线

Fig. 4 Sorption isotherms of aniline

润土中有机碳含量, 创造出一种较强的分配介质; 这更有利于有机物从水相转移到有机膨润土的有机质上而发生吸附; 因此, 阴、阳离子有机膨润土对苯酚等有机物产生协同去除效应。②阴-阳离子有机膨润土对有机物的吸附量随阳离子表面活性剂用量的增加而增大, 即 120DTMAB/20SDS > 100DTMAB/20SDS >

表 5 有机膨润土对苯酚的等温吸附曲线的回归数据

Table 5 Regression data for isotherms of phenol on organobentonites

土 样	Freundlich 方程		对数方程	
	回归方程	<i>r</i>	回归方程	<i>r</i>
120DTMAB/20SDS	$Q = 0.222c_c^{0.6368}$	0.979	$Q = 19.567 \ln c_c - 73.876$	0.974
120DTMAB	$Q = 0.175c_c^{0.6505}$	0.962	$Q = 17.510 \ln c_c - 65.456$	0.950
100DTMAB/20SDS	$Q = 0.3444c_c^{0.3206}$	0.957	$Q = 19.568 \ln c_c - 108.31$	0.962
80DTMAB/20SDS	$Q = 5.041c_c^{0.2612}$	0.975	$Q = 13.887 \ln c_c - 68.702$	0.977
100TPAc/20SDS	$Q = 1.246c_c^{0.3714}$	0.884	$Q = 11.129 \ln c_c - 58.069$	0.888
100cTMAB/20SDS	$Q = 2.920c_c^{0.3275}$	0.873	$Q = 14.991 \ln c_c - 70.185$	0.875
100OTMAB/20SDS	$Q = 0.690c_c^{0.4743}$	0.874	$Q = 18.907 \ln c_c - 106.26$	0.944

80DTMAB/20SDS; 可见, 阴、阳离子表面活性剂对有机物产生协同去除效应与它们的配比有关, 一般为阳离子表面活性剂的加入量增大, 协同效应明显. ③当配比一定时, 不同组成的阴-阳离子有机膨润土对水中有机物的去除效果与阳离子表面活性剂的碳链长度有关, 一般当阴、阳离子表面活性剂的碳链长度相当时, 产生的协同效应较好. ④当处理的苯胺浓度较低时, 阴-阳离子有机膨润土对其的吸附量大于相应的单阳离子有机膨润土, 阴、阳离子表面活性剂对苯胺产生协同去除效应; 当处理浓度较高时, 阴-阳离子有机膨润土对苯胺的吸附量反而小于单一阳离子有机膨润土; 可见, 协同去除作用还与有机污染物本身的浓度有关. 在实际应用中, 绝大多数废水中有机物浓度较低, 故一般应用时阴-阳离子有机膨润土能产生协同去除效果.

3 结论

(1) 首次用阴、阳离子表面活性剂共同改性制得了阴-阳离子有机膨润土, 这类有机膨润土的层间距和有机碳含量与改性时加入的阴、阳离子表面活性剂的配比与组成有关.

(2) 阴-阳有机膨润土对水中有机物产生协同去除效果, 这主要由于阴、阳离子表面活性剂对有机物具有协同“增溶”作用, 从而提高了有机物在阴-阳离子有机膨润土中的分配作用.

(3) 有机膨润土上的阴、阳离子表面活性剂对水中有机物的协同去除效应与改性时所用的表面活性剂种类、浓度、配比以及有机物本身的性质和存在浓度有关.

参考文献:

- Park J-W, Jaffe P R. Phenanthrene Removal from Soil Slurries with Surfactants Treated Oxides. *J. Environ. Eng.*, 1995, **121**: 430~ 437.
- Smith J A, Jaffe P R. Benzene Transport through Landfill Liners Containing Organophilic Bentonite. *J. Environ. Sci Technol.*, 1994, **20**: 1559~ 1577.
- Xu S, Sheng G, Boyd S A. Use of Organoclay in Pollutants Abatement. *Advances in Agronomy*, 1997, **59**: 25~ 62.
- Boy S A, Mortland M M, Chiou C T. Sorption Characteristics of Organic Compounds on Hexadecyltrimethylammonium smectite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1988, **52**: 652~ 657.
- Smith J A, Jaffe P R, Chiou C T. Effects of Ten Quaternary Ammonium Cations on Tetrachloromethane Sorption to Clay from Water. *Environ. Sci Technol.*, 1990, **24**: 1167~ 1172.
- Zhu L, Zhang J, Li Y, Shen X, Qi W. Organobentonites as Adsorbents for Some Organic Pollutants and Its Application in Wastewater Treatment. *J. Environ. Sci.*, 1996, **8** (3): 378~ 383.
- Zhu L, Li Y, Zhang J. Sorption of Organobentonites to Some Organic Pollutants in Water. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**(5): 1407~ 1410.
- Smith J A, Galan A. Sorption of Nonionic Organic Contaminants to Single and Dual Cation Bentonites from Water. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**(3): 685~ 692.
- 朱利中, 陈宝梁, 沈艳艳, 陈仙花. 双阳离子有机膨润土吸附处理水中有机物的性能. *中国环境科学*, 1999, **19**(6): 325~ 329.
- 朱利中, 陈宝梁, 李铭霞, 张孙玮. 双阳离子有机膨润土吸附水中有机物的特征及机理研究. *环境科学学报*, 1999, **19**(6): 592~ 598.
- 戚文彬, 朱利中. 离子型-非离子型混合表面活性剂对显色反应作用的研究及其应用. *化学学报*, 1987, **45**: 707~ 710.