

HDTMA 改性蒙脱土的稳定性

杨柳燕, 府秋琴, 蒋丽娟, 王晓蓉 (南京大学环境学院污染控制与资源化国家重点实验室, 南京 210093, E-mail: yangly@nju.edu.cn)

摘要: 利用十六烷基三甲基溴化铵 (HDTMA) 改性天然蒙脱土, 观察其不同环境条件下的稳定性。试验结果表明: 随着阳离子交换量 (CEC) 的增加改性蒙脱土在蒸馏水中的稳定性逐渐降低, 1.0CEC 改性蒙脱土中 HDTMA 发生解吸。改性蒙脱土在水体中的稳定性随着振荡强度的加强而降低。从室温到 70℃ 对改性蒙脱土的稳定性几乎无影响。超声波处理使改性蒙脱土的稳定性有所降低。NaCl 能提高水体中改性蒙脱土的稳定性, 而 CaCl₂ 却使其稳定性有所下降。同酸性条件相比, 在碱性条件下改性蒙脱土的稳定性更好。因此, 废水的温度、pH 和无机盐对低改性蒙脱土稳定性的影响都较小, 这为改性蒙脱土处理废水和它的再生提供了可能。同时在较低振荡强度下, 改性蒙脱土也许还能成为废水生物处理的载体。

关键词: 改性蒙脱土; 十六烷基三甲基溴化铵; 稳定性

中图分类号: X505 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)02-05-0087

Stability of HDTMA Modified Montmorillonite

Yang liuyan, Fu Qiuqin, Jiang Lijuan, Wang Xiaorong (State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210093, China E-mail: yangly@nju.edu.cn)

Abstract: In order to probe the stability of organic montmorillonite, the nature montmorillonite was modified with hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) in different cation exchange capacity (CEC). The results of experiments showed that the stability of modified montmorillonite declined as its CEC was big and HDTMA was desorbed from 1.0CEC modified montmorillonite. HDTMA bound to the montmorillonite surface was resistant to temperature (70℃) and instable to strong ultrasonic and to vibrational intensity (180r/min). The result also indicated that the stability of modified montmorillonite increased to NaCl (1.8 mol/L) but decreased to CaCl₂ (1.8 mol/L) and modified montmorillonite was more stable in high pH environment (12.00) than in low pH environment (2.06). On the basis of the results of these studies, low CEC modified montmorillonite appeared suitable as a sorbent for wastewater chemical treatment and as carrier for wastewater biotreatment in low stir environment.

Key words: modified montmorillonite; hexadecyltrimethylammonium; stability

利用阳离子表面活性剂改性粘土制得的有机粘土 (organoclay) 对非极性有机物具有很大的吸附能力, 可以用来处理有机废水, 也可以用于垃圾堆埋场的防渗处理和地下水的修复^[1~8]。但是与活性炭、吸附树脂相比, 有机粘土要成为一种新型的废水处理剂其成本相对较高, 这样有必要研究有机粘土的再生。有机粘土再生的一个重要前提就是其自身必须具有一定的稳定性^[1,9,10]。同时改性粘土的比表面积大, 相对沉降性能较好, 对微生物的毒性小, 也许可作为废水生物处理的载体, 这也需要有机粘土具有一定的稳定性^[5]。关于改性蒙脱土在多种条件下的稳定性研究鲜见报道。本研究利用十

六烷基三甲基溴化铵 (HDTMA) 改性蒙脱土, 得到了不同改性量的改性蒙脱土。观测其在水溶液中的稳定性, 试验结果表明低改性量的蒙脱土稳定性较好, 环境因素对其影响小, 因此, 改性蒙脱土有望成为一种吸附剂或载体在废水处理中得到应用。

1 试验材料和方法

1.1 材料

改性蒙脱土: 天然蒙脱土由南京地质研究

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29779014); 江苏省环保局资助项目 (9710)

作者简介: 杨柳燕 (1963~), 男, 副教授, 主要研究方向为环境生物和环境工程。

收稿日期: 2001-02-16; 修订日期: 2001-04-11

所提供, HDTMA 由上海试剂公司生产.

HDTMA 改性蒙脱土的制备: 称取一定量的天然蒙脱土, 置于烧杯中, 根据其阳离子交换容量加入不同数量的 HDTMA, 置电磁搅拌器上搅拌 8 h, 静置分层, 倾去上清液. 蒸馏水洗涤至用 Ag_2SO_4 溶液检测不到上清液有 Br^- 存在为准. 所制得改性蒙脱土在 40°C 鼓风干燥箱中干燥后, 碾磨, 过 80 目筛, 储于广口瓶中备用.

其它试剂: NaOH (分析纯), 盐酸 (分析纯), NaCl (分析纯), CaCl_2 (分析纯).

1.2 测试方法

使用 TOC-5000 测定仪测定废水中总有机碳, 采用 pHS-3C 精密 pH 计测定 pH 值, 采用 H66025 T 超声清洗机进行超声试验, 使用 THZ-82 型恒温振荡器进行稳定性试验.

1.3 实验步骤

(1) 振荡时间的确定 称取改性蒙脱土 1 g, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入蒸馏水 100 mL, 在恒温振荡器上振荡, 温度为 34°C , 2 h 后取下, 静置分层, 取上层液约 10 mL, 离心. 测离心后所得到的上清液的总有机碳含量 (TOC). 加 10 mL 蒸馏水于锥形瓶中以保持其中蒸馏水为 100 mL, 继续振荡, 1 h 后再取下, 测 TOC, 如此重复 2 次. 同时, 以未改性的天然蒙脱土作为空白对照也进行试验.

(2) 改性蒙脱土的稳定试验 称取未改性和改性的蒙脱土各 1 g, 置于锥形瓶中, 加 100 mL 蒸馏水, 在不同的条件下将装有改性蒙脱土悬浮液的锥形瓶置于恒温振荡器上振荡或于超声清洗仪中超声. 经一定时间后取下, 静置分层, 高速离心分离, 然后测定上清液中的 TOC 值.

(3) 试验条件 本试验选择不同的振荡强度、温度、超声、无机盐和 pH, 进行改性蒙脱土的稳定性试验. 调节恒温振荡器的转速和温度, 观察改性蒙脱土的稳定性. 把装有改性蒙脱土悬浮液的锥形瓶放入超声清洗仪中, 调节电流强度得到不同的超声强度, 弱的超声强度电流为 0.4 mA, 强的超声强度的电流为 0.6 mA. 分别采用盐酸和 NaOH 调节改性蒙脱土悬浮液的

pH 值得到酸性或碱性环境条件. 在改性蒙脱土悬浮液中分别加入不同数量的固体 NaCl 和 CaCl_2 , 观察不同种类和浓度的无机盐对其稳定性的影响.

2 实验结果

2.1 振荡时间的确定

在振荡强度为 180 r/min 时, 不同振荡时间对改性蒙脱土悬浮液中 TOC 有一定的影响 (图 1). 在振荡 3 h 以后所测得的 TOC 值基本保持不变. 所以稳定性试验中的振荡时间和超声时间确定为 3 h. 并且可看出振荡 3 h, 不同改性量蒙脱土悬浮液的 TOC 值大小依次为: $1.0\text{CEC} > 0.7\text{CEC} > 0.5\text{CEC} = 0.3\text{CEC}$. 所以, 不同改性蒙脱土稳定性依次为 $0.3\text{CEC} = 0.5\text{CEC} > 0.7\text{CEC} > 1.0\text{CEC}$, 改性蒙脱土的改性量越低, 其稳定性越好. 图 1 中有负值的存在, 其原因可能是测定时所用的 TOC 检测管精确度不够.

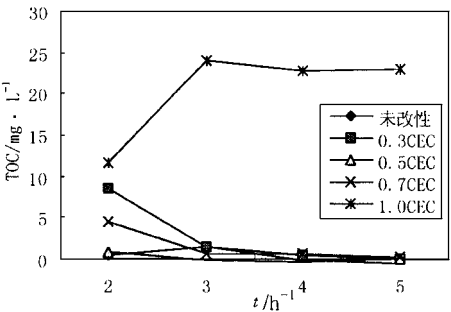


图 1 振荡时间对改性蒙脱土稳定性的影响

Fig.1 Effect of shaking time on stability of modified montmorillonite

2.2 振荡强度对改性蒙脱土稳定性的影响

在 34°C 时, 随着振荡强度的加强, 不同改性量蒙脱土悬浮液的 TOC 值略有上升 (图 2). 由此可见, 改性蒙脱土的稳定性随振荡强度的提高而略有降低. 除 1.0CEC 改性蒙脱土悬浮液的 TOC 值较大外, 其它改性量蒙脱土悬浮液的 TOC 值都很小, 这说明在不同振荡强度下, 除 1.0CEC 改性蒙脱土外, 其它改性量蒙脱土的稳定性都较好. 因此, 采用改性蒙脱土处理废水时, 要尽量降低悬浮液的搅拌或振荡的强度.

2.3 超声对改性蒙脱土稳定性的影响

在不同的超声强度下, 不同改性量蒙脱土

稳定性变化的趋势有所不同(图3),在强超声条件下,0.5CEC 改性蒙脱土悬浮液的 TOC 值明显大于 0.3CEC 及 0.7CEC 改性蒙脱土悬浮

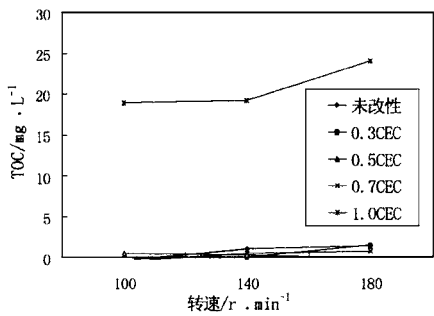


图 2 振荡强度对改性蒙脱土稳定性的影响

Fig.2 Effect of shaking intensity on stability of modified montmorillonite

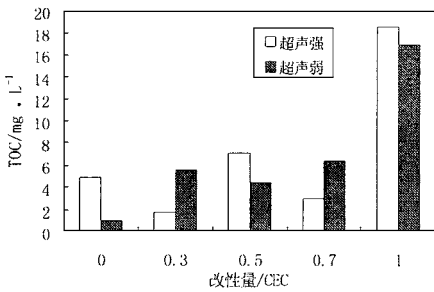


图 3 超声强度对改性蒙脱土稳定性的影响

Fig.3 Effect of ultrasonic intensity on stability of modified montmorillonite

液的 TOC 值,即 0.5CEC 的稳定性差.而在弱超声条件下则完全相反,0.5CEC 改性蒙脱土的稳定性比 0.3CEC、0.7CEC 的稳定性要好.在这 2 种超声强度下,1.0CEC 改性蒙脱土的稳定性比未超声时略有提高,而其它改性量的蒙脱土在超声条件下其稳定性下降.同时,高强度超声使天然蒙脱土中能溶出较多的有机物.另外,超声处理使改性蒙脱土的沉降性能下降,不利于改性蒙脱土的自然沉降分离或离心分离.因此,改性蒙脱土尽量不要采用超声波处理.

2.4 温度对改性蒙脱土稳定性的影响

在振荡速率为 140r/min 时,不同温度对相同改性量的改性蒙脱土悬浮液的 TOC 值影响不大(图4).所以,可认为在 70℃以下对改性蒙脱土的稳定性不会产生不利的影响,0.7CEC 以下的改性蒙脱土仍然保持较高的稳定性.这样,

改性蒙脱土可以处理较高温度的有机废水或通过加温的方式进行改性蒙脱土的再生.

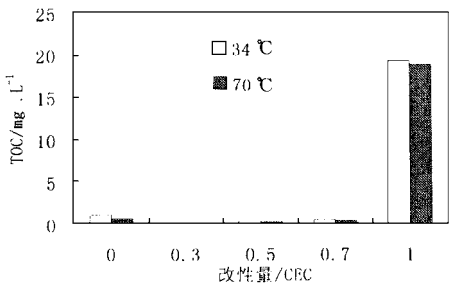


图 4 温度对改性蒙脱土稳定性的影响

Fig.4 Effect of temperature on stability of modified montmorillonite

2.5 无机盐种类及浓度对改性蒙脱土稳定性的影响

2.5.1 NaCl 对改性蒙脱土稳定性的影响

随着 NaCl 浓度的增高,改性蒙脱土悬浮液中的 TOC 值缓慢下降(图5),即随 NaCl 浓度的增加使不同改性量蒙脱土的稳定性略有提高.在蒸馏水中 1.0CEC 改性蒙脱土的 TOC 为 20 mg/L 左右,而在 0.2 mol/L NaCl 时,TOC 只有 0.4 mg/L,因此,同改性量低的蒙脱土相比,NaCl 对改性量大的蒙脱土稳定性的影响要大得多,这与文献[9]结果一致.所以,用改性蒙脱土处理废水时,废水中的 NaCl 会对其稳定性产生有利影响.

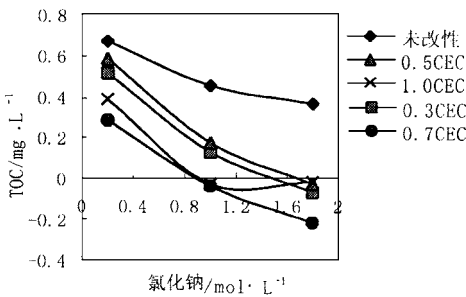


图 5 NaCl 对改性蒙脱土稳定性的影响

Fig.5 Effect of NaCl on stability of modified montmorillonite

2.5.2 CaCl₂ 对改性蒙脱土稳定性的影响

在改性蒙脱土悬浮液中加入 CaCl₂,使 0.3CEC 改性蒙脱土的稳定性有所下降,而使 1.0CEC 改性蒙脱土的稳定性有所提高(图6).在 0.2~1.8 mol/L 范围内 CaCl₂ 浓度的变化对

改性蒙脱土稳定性的影响比较小,但总体看,如果采用低改性量的蒙脱土处理含有 CaCl_2 的废水时,改性蒙脱土的使用寿命会有所降低.

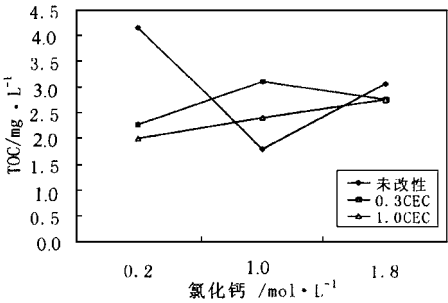


图 6 CaCl_2 对改性蒙脱土稳定性的影响

Fig.6 Effect of CaCl_2 on stability of modified montmorillonite

2.6 pH 对改性蒙脱土稳定性的影响

在酸性或碱性条件下,改性蒙脱土悬浮液的 TOC 都比较低,即其稳定性都较好,但是相对而言,改性蒙脱土在碱性条件下的稳定性更好些(图 7).因此,改性蒙脱土更适合于在碱性条件下处理废水或进行再生.

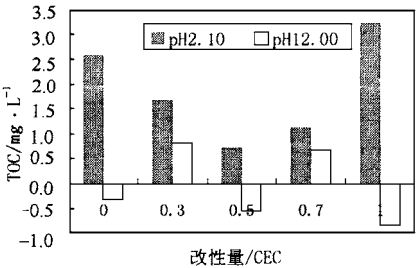


图 7 pH 对改性蒙脱土稳定性的影响

Fig.7 Effect of pH on stability of modified montmorillonite

3 讨论

3.1 改性蒙脱土的基本特性

天然蒙脱土中存在着大量的可交换的无机阳离子,在用有机阳离子改性时,通过离子交换和有机阳离子之间存在着疏水作用以及强烈的范德华力,蒙脱土层间无机阳离子很容易被有机阳离子取代而生成有机蒙脱土^[1].当加入的阳离子表面活性剂量小于或者相当于粘土矿物的阳离子交换容量时,所有的阳离子表面活性剂基本上都通过离子交换吸附在蒙脱土上.当加入的阳离子表面活性剂量大于其阳离子交换容量时,有的阳离子表面活性剂通过疏水键吸

附在蒙脱土上^[9].用季铵盐阳离子表面活性剂改性蒙脱土,由于有机阳离子的水合作用明显小于无机阳离子,因而水中有机污染物容易分配或吸附到有机蒙脱土上,故其对有机污染物去除能力比天然蒙脱土提高几十至几百倍.

由于改性蒙脱土稳定性主要用吸附于其上的 HDTMA 解吸量多少来表示,解吸量多则说明改性蒙脱土的稳定性差,解吸量少则稳定性好.根据已进行的试验,HDTMA 的解吸量多少,可从被测液体中 TOC 含量高低来得到反映,因为试验所用蒸馏水的 TOC 很低,一般小于 0.302 mg/L,所以,TOC 值大,即 HDTMA 解吸量多,从而衡量改性蒙脱土的稳定性.

3.2 物理因素对改性蒙脱土稳定性的影响

只有在各种环境条件下具有良好的稳定性,改性蒙脱土才能作为吸附剂或微生物的载体在废水处理中加以应用.试验结果发现:低于 0.7CEC 的改性蒙脱土的稳定性较好,而 1.0CEC 的改性蒙脱土的稳定性较差,其原因是低交换容量的改性蒙脱土中阳离子表面活性剂与蒙脱土表面只要是通过离子键结合在一起的,由于离子键的键能较高,因此,键合在蒙脱土表面上的阳离子表面活性剂不易解吸出来.高交换容量的改性蒙脱土中阳离子表面活性剂与蒙脱土表面不仅通过离子键结合在一起,而且有的阳离子表面活性剂是通过长链脂肪烃之间的疏水键作用结合在一起,由于疏水键的键能低于离子键,因此,通过疏水键结合的阳离子表面活性剂容易从改性蒙脱土中脱附出来使溶液中的有机物的浓度升高.本试验条件下的振荡强度、超声和温度不足以使离子键断裂,因而低交换容量的改性蒙脱土的稳定性较高.由于改性蒙脱土吸附水体中有机污染物的能力随着阳离子交换容量的提高而提高,但是其稳定性随着离子交换容量的提高而降低,因此选择 0.5CEC 到 0.7CEC 的改性蒙脱土用于废水处理比较适合.另外,超声波的作用使改性蒙脱土不易沉降,因此,不宜采用超声的方法对改性蒙脱土进行再生.由于温度变化对改性蒙脱土稳定性影响小,从改性蒙脱土所吸附的有机污染

物的沸点出发,选择适当的温度对改性蒙脱土进行再生可能是一种有效的方法。

3.3 化学因素对改性蒙脱土稳定性的影响

在不同种类和浓度的离子作用下,改性蒙脱土的稳定性发生不同程度的变化。改性蒙脱土悬浮液中分别加入 NaCl 和 CaCl_2 , 由于 Ca^{2+} 的交换容量大于 Na^+ , 因此, Ca^{2+} 与 Na^+ 对改性蒙脱土的稳定性影响是不同的。 NaCl 使 0.3CEC 改性蒙脱土的稳定性提高而 CaCl_2 使其稳定性下降,其原因可能是 Ca^{2+} 比 Na^+ 对蒙脱土有更大的亲和力,因此,溶液中 Ca^{2+} 比 Na^+ 更能取代改性蒙脱土中的 HDTMA,使改性蒙脱土中 HDTMA 的解吸能力提高。1.0CEC 改性蒙脱土的稳定性随着 NaCl 浓度的提高而不断提高,随着 CaCl_2 浓度的提高而迅速提高然后基本不变。因为提高离子强度使阳离子表面活性剂之间疏水键的键能上升,使水溶液中的 HDTMA 更多地结合到有机蒙脱土的表面,从而使改性蒙脱土中脱附出来的 HDTMA 数量减少。因此, CaCl_2 对改性蒙脱土稳定性的不利影响要比 NaCl 大^[9],在利用改性蒙脱土处理废水时,要注意废水中的盐离子的种类和浓度,特别是注意钙盐对其产生的不利影响。

天然蒙脱土能吸附强酸,即蒙脱土的表面对 H^+ 具有很强的结合能力,因此, H^+ 能取代改性蒙脱土中以离子键结合的 HDTMA,使其稳定性下降,但是对 1.0CEC 改性蒙脱土而言, H^+ 虽然能降低离子键的键能,但能提高 HDTMA 之间结合的疏水键的键能,从而使其稳定性提高。pH 12.00 的碱性条件下,由于 OH^- 能使 HDTMA 更容易通过疏水键结合到蒙脱土上,加上 Na^+ 的作用,使改性蒙脱土的稳定性大大提高,其中对 1.0CEC 的改性蒙脱土稳定性影响最大。因此,改性蒙脱土在碱性条件下很稳定,可用来吸附碱性废水中的有机物,也可以通过加碱来再生吸附有机物后的改性蒙脱土。同时,改性蒙脱土稳定性较好的条件也是微生物适宜生长的环境条件,这为改性蒙脱土作为微生物的载体用于废水的生物处理提供可能。

4 结论

(1) 改性蒙脱土在蒸馏水中随着 HDTMA 交换量的增加其稳定性逐渐降低,0.7CEC 以下的改性蒙脱土比较稳定。在悬浮液中改性蒙脱土的稳定性随着振荡强度的加强而略有降低。

(2) 从室温到 70℃对改性蒙脱土的稳定性几乎无影响。超声波处理使改性蒙脱土的稳定性有所降低。

(3) 随着悬浮液中 NaCl 浓度的提高,改性蒙脱土稳定性提高。而随着悬浮液中 CaCl_2 浓度的提高,改性蒙脱土稳定性却有所下降。同酸性条件相比,在碱性条件下其稳定性更好。

(4) 从 HETMA 改性蒙脱土的稳定性来看,在一定条件下它可作为吸附剂来处理废水,同时,在较低振荡强度下,改性蒙脱土也许能成为废水生物处理的载体。

参考文献:

- 1 王晓蓉,吴顺年,李万山,盛光遥.有机粘土矿物对污染环境修复的研究进展.环境化学,1997,16(1):1~14.
- 2 朱利中,陈宝梁.有机膨润土在废水处理中的应用及其进展.环境科学进展,1998,6(3):53~61.
- 3 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.环境科学,2000,21(4):42~46.
- 4 刘学良,刘莺,王进防,王俊德,商振华.改性的膨润土或沸石在废水处理中的应用展望.环境污染治理技术与设备,2000,1(4):57~60.
- 5 Gao B, Yang L, Wang X, Zhao J, Sheng G. Influence of modified soils on the removal of diesel fuel oil from water and the growth of oil degradation microorganism. Chemosphere, 2000, 41:419~428.
- 6 Boyd S A, Lee J F, Mortland M M. Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. Nature, 1988, 33:345~347.
- 7 Zhu L, Li Y, Zhang J. Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water. Environ. Sci. Technol., 1997, 31(5):1407~1410.
- 8 Xu S, Boyd S A. Alternative model for cationic surfactant adsorption by layer silicates. Environ. Sci. Technol., 1995, 29:3022~3028.
- 9 Xu S, Boyd S A. Cationic surfactant sorption to a vermiculitic subsol via hydrophobic bonding. Environ. Sci. Technol., 1995, 29(2):312~320.
- 10 Li Z, Roy S, Zou Y, Bowman R. Long-term chemical and biological stability of surfactant-modified zeolite. Environ. Sci. Technol., 1998, 32(17):2628~2632.