

溴化十四烷基吡啶对膨润土吸附萘的增强效应及机理

陈宝梁¹, 沈学优¹, 朱利中¹, 陶澍² (1. 浙江大学环境科学系, 杭州 310028; 2. 北京大学城市与环境学系, 北京 100871)

摘要:研究了溴化十四烷基吡啶(MPB)对膨润土吸附萘的增强效应、机理及影响因素, 试图为有机膨润土在污染环境修复中的应用提供新的技术路线。结果表明, MPB 能显著增强膨润土对萘的吸附作用, 增强效应及机理与 MPB 浓度有关。当 MPB 平衡浓度(X)在 $0 \sim 1/10\text{CMC}$ 之间, MPB 几乎全部被膨润土吸附, 对萘产生分配作用, 其表观分配系数(K_d^*)随 MPB 加入量的增大而急剧增大; 当 X 在 $1/10\text{CMC} \sim 1\text{CMC}$ 之间, 由于表面活性剂的吸附作用及其单体的增溶作用, K_d^* 值则缓慢减小; 当 X 大于 1CMC , 由于增加的表面活性剂主要起胶束增溶作用, K_d^* 值则急剧减小。引入了标化表观分配系数(K_{oc}^*)探讨萘在表面活性剂-膨润土-水体系中的吸附机理, 其倒数($1/K_{oc}^*$)与 X 呈线性关系; 由线性斜率和截距可求得 K_{oc} 、 K_{mn} 、 K_{mc} 参数。

关键词: 膨润土; 溴化十四烷基吡啶; 萘; 吸附; 增强效应

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)02-05-0092

Enhanced Sorption of Naphthalene into Bentonites in Water Containing Myristylpyridinium Bromide and Its Mechanism

Chen Baoliang¹, Shen Xueyou¹, Zhu Lizhong¹, Tao Shu² (1. Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China; 2. Department of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The influence of myristylpyridinium bromide (MPB) on sorption behavior of naphthalene into two bentonites in aqueous solution and its mechanism were investigated. The apparent sorption coefficients (K_d^*) of naphthalene on two bentonites with surfactant was dependent on MPB equilibrium concentration (X). When X was less than $1/10\text{CMC}$, the K_d^* value increased rapidly with increasing MPB primary concentration (X_0) that was mainly contributed to increasing the organic carbon contents (f_{oc}) of bentonites for partitioning naphthalene. The K_d^* value decreased slowly with increasing X_0 when X was intermediate $1/10\text{CMC}$ and 1CMC , because the adding MPB increased f_{oc} for sorption naphthalene was less than MPB monomer for enhancement solubility of naphthalene. Then The K_d^* value decreased sharply with increasing X_0 when X was larger than 1CMC , which resulted from that the addition of MPB only increased micelle concentration for enhancement solubility of naphthalene. The mechanism was explained by apparent partition coefficient normalized by f_{oc} (i. e. K_{oc}^*) for the first time. The relationship of $1/K_{oc}^*$ and X was linear. The value of K_{oc} , K_{mn} and K_{mc} can be calculated from the intercept and slope of the linear, which will provide theoretical gist for organobentonite applied on organic contaminant remediation.

Key words: bentonite; myristylpyridinium bromide; naphthalene; enhanced sorption

膨润土(bentonite)是以蒙脱石(montmorillonite)为主要成分的粘土矿物,经改性制得的有机膨润土对有机物具有很好的吸附性能^[1~8],广泛用于有机废水处理;其对多环芳烃的吸附系数比在土壤上高10~20倍^[9],使其成了非常有潜力的土壤及地下水有机污染修复剂^[10,11]。然而,国内外理论及应用研究中均先合成有机膨润土^[1~11],再研究其吸附性能。那么能否无需合成有机膨润土,直接用“膨润土 +

表面活性剂”混合物吸附处理水中有机污染物?水溶液中阳离子表面活性剂对膨润土吸附有机物的增强作用及机理又如何?解决这些问题将为有机膨润土在污染环境修复及水处理中的应用提供新的技术路线。为此,本文以萘为目标有

基金项目:国家自然科学基金重点项目(40031010);国家杰出青年基金项目(20125719)

作者简介:陈宝梁(1973~),男,博士生,讲师,主要研究方向为污染控制化学。

收稿日期:2002-06-07;修订日期:2002-09-23

机污染物,研究溴化十四烷基吡啶对膨润土吸附有机物的增强效应、机理及影响因素。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

溴化十四烷基吡啶 (myristylpyridium, MPB)、萘为分析纯。膨润土 1 和 2 均为钠基膨润土,场地分别为浙江省和内蒙古自治区;过 100 目孔径筛后使用。其阳离子交换容量 (CEC)、BET- N_2 比表面积 (SA)、孔隙 (V_h)、有机碳含量 (f_{oc}) 数据见表 1。日本岛津 UV-2401 型紫外分光光度计, THZ-C 恒温振荡器, Heraeus 冷冻离心机, Coulter 公司 100CX 型比表面积测定仪, LECO CS-344 碳硫测定仪。

表 1 2 种膨润土的基本性质

Table 1 Properties of two bentonites

种类	CEC	SA	V_h	$f_{oc}/\%$
	/ meq $\cdot 100g^{-1}$	/ m $^2\cdot g^{-1}$	/ mL $\cdot 100g^{-1}$	
膨润土 1	60.0	22.50	6.608	0.057
膨润土 2	104.5	60.87	0.118	0.040

1.2 基本实验方法

(1) MPB 对萘的增溶曲线 在 50 mL 碘量瓶中,分别加入 20 mL 一系列浓度的 MPB 溶液和稍微过量的萘固体,溶液中 $CaCl_2$ 浓度控制在 0.005 mol/L,盖紧塞子;在 $25 \pm 1^\circ C$ 和 150 r/min 条件下,振荡 48 h,将溶液倒入 25 mL 离心管中,盖好盖子,在 $25^\circ C$ 和 4000 r/min 下,离心 20 min;准确移取一定量上清液于 10 mL 比色管中,定容,测定 223 nm 处的吸光度,计算萘的表观溶解度。绘制表面活性剂浓度对萘表观溶解度的增溶曲线。比较有无 MPB 存在下萘的工作曲线表明,当测定溶液中 MPB 浓度小于 $500 \mu g \cdot mL^{-1}$ 时,对测定的影响可以忽略不计,所以测定溶液中 MPB 浓度稀释至小于 $500 \mu g \cdot mL^{-1}$ 。

(2) MPB 在膨润土上的等温吸附曲线 在 50 mL 碘量瓶中,分别加入一定量的膨润土、20 mL 一系列浓度的 MPB 溶液,溶液中 $CaCl_2$ 浓度控制在 0.005 mol/L,盖紧塞子;在 $25 \pm 1^\circ C$ 和 150 r/min 条件下,振荡 12 h,吸附液倒入 25 mL 离心管中,盖好盖子,在 $25^\circ C$ 和 4000 r/min 下,离心 10 min;准确移取一定量上清液于 10

mL 比色管中,定容,测定 259 nm 处的吸光度,计算 MPB 的平衡浓度;由 MPB 吸附前后的浓度差计算吸附量。绘制吸附量对平衡浓度的等温吸附曲线。

(3) 萘在膨润土上的等温吸附曲线 在 50 mL 碘量瓶中,分别加入一定量的膨润土、20 mL 一系列浓度的萘溶液和一定量的 MPB 阳离子表面活性剂溶液,溶液中 $CaCl_2$ 浓度控制在 0.005 mol/L,盖紧塞子;在 $25 \pm 1^\circ C$ 和 150 r/min 条件下,振荡 12 h,吸附液倒入 25 mL 离心管中,盖好盖子,在 $25^\circ C$ 和 4000 r/min 下,离心 10 min;准确移取一定量上清液于 10 mL 比色管中,定容,于 223 nm 下测定,计算萘的平衡浓度;由萘吸附前后的浓度差计算吸附量。由吸附量和平衡浓度绘制等温吸附曲线。测定时 MPB 浓度稀释至小于 $500 \mu g \cdot mL^{-1}$,消除 MPB 对萘测定的影响;萘的挥发损失由平衡浓度,通过亨利定律计算扣除。

2 结果与讨论

2.1 溴化十四烷基吡啶对萘的增溶作用

溴化十四烷基吡啶对萘的增溶曲线见图 1。表面活性剂浓度小于 $530.6 \mu g \cdot mL^{-1}$ 时,表观溶解度增加不大;表面活性剂浓度大于 $530.6 \mu g \cdot mL^{-1}$ 时,表观溶解度随表面活性剂浓度急剧增加,增溶曲线方程见表 2。

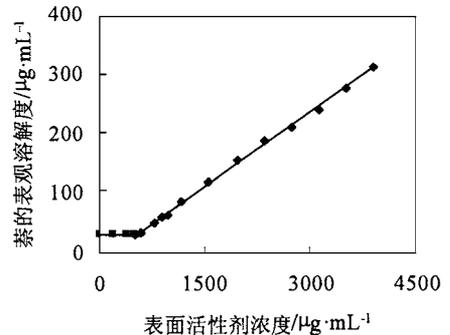


图 1 MPB 对萘的增溶曲线

Fig. 1 Solubility enhancement of naphthalene by MPB

表面活性剂对萘的增溶作用可用下式来描述^[12]:

$$S_w^* / S_w = 1 + X_{mn} K_{mn} + X_{mc} K_{mc} \quad (1)$$

式中, S_w^* 是表面活性剂总浓度为 X ($X = X_{mn} + X_{mc}$) 时萘的表观溶解度; S_w 是萘在纯水中的

溶解度; X_{mn} 是表面活性剂单体浓度(当 $X \leq CMC$, $X_{mn} = X$; 当 $X > CMC$, $X_{mn} = CMC$); X_{mc} 是以胶束形式存在的表面活性剂浓度(当 $X \leq CMC$, $X_{mc} = 0$; 当 $X > CMC$, $X_{mc} = X - CMC$); K_{mn} 是萘在单体和水之间的分配系数;

K_{mc} 是萘在胶束和水之间的分配系数. 由表 2 和式(1), 可求出萘的 K_{mn} 和 K_{mc} . 表面活性剂的临界胶束浓度 CMC 、萘在纯水中的溶解度 S_w (见表 2).

2.2 MPB 在膨润土上的吸附作用

表 2 MPB 对萘的增溶曲线和 K_{mn} 、 K_{mc} 、 CMC 、 S_w

Table 2 Equation of naphthalene solubility enhancement by MPB, and calculation value of K_{mn} 、 K_{mc} 、 CMC 、 S_w

MPB conce.	Eq. of Solub. Enhance. ($y, x/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	Relat. Coeffi., r	$K_{mn}/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_{mc}/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	$CMC/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$S_w/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
< CMC	$y = 0.00418x + 31.27$	0.958	133.7	2638	530.6	31.27
> CMC	$y = 0.0825x - 10.27$	0.999				

2 种不同阳离子交换容量的膨润土对溴化十四烷基吡啶的等温吸附曲线(见图 2)符合 Langmuir 等温式. 在 MPB 平衡浓度为 1 CMC 时, 达到饱和吸附量(Q^0); Q^0 分别为 500 940 mg/g , 与膨润土的阳离子交换容量成正相关. 根据 MPB 在膨润土上的吸附量, 可计算出吸附 MPB 后的膨润土中的有机碳含量(f_{oc}) (见表 3).

$$\frac{Q}{c_w + c_{\text{增溶}}} = \text{等温吸附曲线斜率}(K) \quad (2)$$

式中, Q 为萘在膨润土上的吸附量, $\mu\text{g}/\text{g}$; c_w 为溶解在水中的萘的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; $c_{\text{增溶}}$ 为萘增溶于溶解态表面活性剂中的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; ($c_w + c_{\text{增溶}}$) 为溶解态萘的总浓度. 在 MPB 存在下, 萘在两种膨润土上的 K_d^* 及相应的 MPB 平衡浓度见表 3. 萘的 K_d^* 分别与 MPB 的加入浓度和平衡浓度关系见图 3.

由表 3 和图 3 可得, 萘在有机碳含量很低的膨润土上的 K_d^* 值几乎为 0, 加入 MPB 对膨润土吸附水中萘起到了增强作用, 增强大小与表面活性剂的加入量有关. 随表面活性剂加入量(X_0) 的增大, K_d^* 值急剧增大, 当 MPB 的平衡浓度(X) 为 $1/10CMC$ 时, K_d^* 值到达最大值, 对膨润土 1 和 2 分别为 1405.2 和 3435.2 mL/g , 与膨润土本身的阳离子交换容量成正相关; 当 X_0 继续增大, K_d^* 值则缓慢下降; 当 $X > 1 CMC$ 后, K_d^* 则急剧下降.

由上述的模拟研究可得, MPB 的浓度对萘在膨润土上的 K_d^* 值影响巨大. 在一定的 MPB 浓度下, 膨润土和 MPB 组成的混合物对萘具有很好的吸附性能, 因此, 其可代替合成的有机膨润土, 应用于有机废水处理 and 有机污染环境修复中, 简化处理或修复过程, 从而降低成本.

2.4 增强吸附机理探讨

MPB 在水-膨润土体系中, 以吸附态和溶解态 2 种形式存在; 吸附态 MPB 的烷基长碳链形成有机相, 对萘产生分配作用; 溶解态 MPB 形

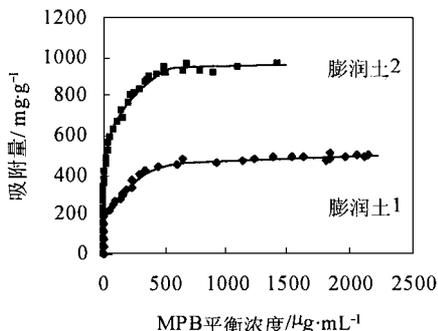


图 2 MPB 在膨润土上的等温吸附曲线

Fig. 2 Isotherms of MPB on bentonites

2.3 MPB 对膨润土吸附萘的增强作用及影响因素

试验了在 $0 \sim 3893.8 \mu\text{g}/\text{mL}$ 之间 16 种不同浓度的 MPB 存在下, 2 种膨润土对萘的增强吸附作用; 等温吸附曲线均呈线性, 回归系数分别为 $0.980 \sim 1.0$ (膨润土 1), $0.977 \sim 0.999$ (膨润土 2), 是由吸附态的 MPB 对萘的分配作用和溶解态的 MPB 对萘的增溶共同作用所致. 在表面活性剂存在下, 有机物在土壤上的吸附行为常用表观分配系数(K_d^*) 描述:

$$K_d^* = \frac{\text{吸附态萘}}{\text{溶解态萘}} =$$

表 3 萘在膨润土-水- MPB体系中的表观分配系数 (K_d^* 、 K_{oc}^*) 膨润土的有机碳含量 (f_{oc})及相应的 MPB的平衡浓度

Table 3 Apparent partition coefficients (K_d^* 、 K_{oc}^*) of naphthalene in bentonite- water- MPB system, organic carbon contents (f_{oc}) of bentonite and the corresponding equilibrium concentration of MPB

MPB primary conc. / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	膨润土 1				膨润土 2			
	MPB equil. conc./ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	K_d^* / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$f_{oc}/\%$	K_{oc}^* / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	MPB equil. conc./ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	K_d^* / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$f_{oc}/\%$	K_{oc}^* / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$
0	0	≈ 0	0	0	≈ 0	0		
194.7	≈ 0	323.3	3.09	10455.9	0.73	740.2	5.91	12520.9
389.4	≈ 0	387.9	5.95	6519.4	1.07	1525.8	11.35	13441.0
778.8	2.02	983.4	11.25	8737.9	2.62	3021.5	20.25	14920.7
973.4	12.46	1146.6	13.67	8389.9	3.01	3367.3	24.13	13952.2
1168.1	47.67	1405.2	15.49	9071.8	31.35	3435.2	26.99	12726.6
1557.5	110.4	1316.6	19.23	6845.2	90.60	3236.0	32.52	9952.1
1752.2	146.4	1241.2	20.97	5919.6	140.4	3121.8	34.44	9065.4
1946.9	161.0	1164.2	22.71	5125.7	255.5	2875.7	35.49	8103.3
2336.3	294.2	1095.8	25.21	4346.9	294.2	2314.0	39.68	5832.4
2531.0	311.3	1071.7	26.70	4014.5	350.0	2304.2	41.83	5507.9
2725.7	362.8	1068.4	27.98	3818.9	435.8	2109.7	43.02	4903.5
2920.4	526.0	991.2	28.14	3521.8	496.0	1977.1	43.99	4494.4
3115.0	654.8	670.5	28.74	2333.4	693.5	1537.0	44.35	3465.5
3504.4	1011.2	523.4	29.17	1794.1	1092.8	992.0	43.96	2256.6
3893.8	1290.3	385.8	29.89	1290.8	1414.8	667.6	44.44	1502.3

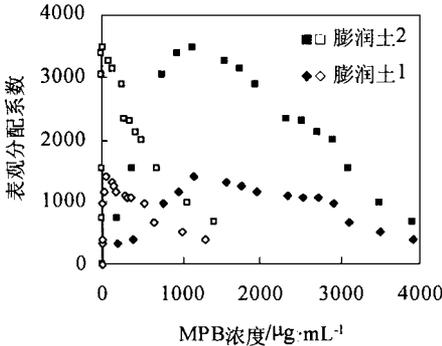


图 3 萘在膨润土上的 K_d^* 与 MPB 浓度之间的关系 (■, ◆: 为起始浓度, □, ◇: 平衡浓度关系)

Fig. 3 The relationship between K_d^* of naphthalene and the corresponding concentration of MPB

成单体或胶束对萘产生增溶作用,从而减弱吸附态 MPB 的分配作用.表观分配系数 (K_d^*) 与计算得到的 f_{oc} 的关系见图 4.用 f_{oc} 标化表观分配系数 (K_{oc}^*),则可得标化表观分配系数 (K_{oc}^*) (见表 3).

由图 4 和表 3 可得,表观分配系数 (K_d^*) 与有机碳含量 (f_{oc}) 之间的关系出现 2 个明显的拐点(对应的 MPB 平衡浓度为: 1/10CMC、1 CMC),在第一个拐点之前,加入的 MPB 绝大部分为增加膨润土的有机碳含量,对萘产生分配作用, K_d^* 与 f_{oc} 呈线性关系;在 2 个拐点之

间,增加的 MPB 也提高膨润土的有机碳含量,但此时增加的溶解态 MPB 所起的增溶作用(单体增溶)超过吸附态 MPB 的吸附作用;第二个拐点之后,MPB 在膨润土上达到饱和吸附,增加的表面活性剂不再增加膨润土的 f_{oc} ,只增加胶束增溶作用.因此,表观分配系数 (K_d^*) 随表面活性剂浓度增大而呈现上述的变化规律.

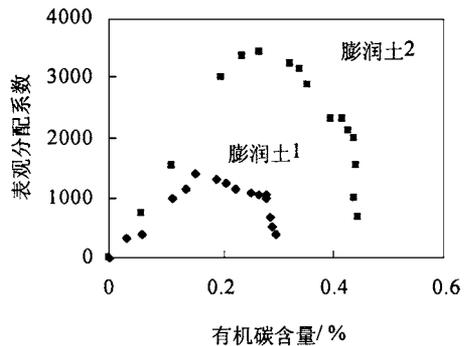


图 4 萘的 K_d^* 与膨润土 f_{oc} 之间的关系

Fig. 4 The relationship between K_d^* of naphthalene and f_{oc} of bentonite sorbed MPB

有机碳标化表观分配系数 (K_{oc}^*) 随表面活性剂平衡浓度的增大而减小,开始为急剧下降,而后趋于缓和.由式(1)(2),萘的表观分配系数 (K_d^*) 可表达为:

$$K_d^* = \frac{Q}{c_w(1 + K_{mn} X_{mn} + K_{mc} X_{mc})} \quad (3)$$

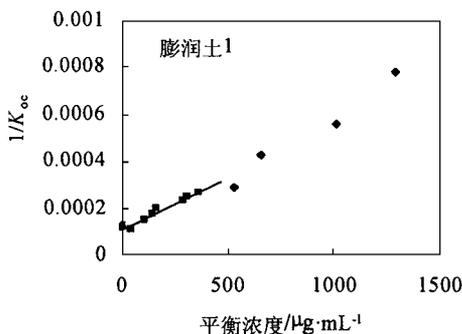
其中萘的吸附量 Q 可用公式(4)计算:

$$Q = c_w \times K_{oc} \times f_{oc} \quad (4)$$

所以,有机碳标化的表观分配系数(K_{oc}^*)为:

$$K_{oc}^* = \frac{K_d^*}{f_{oc}} = \frac{K_{oc}}{1 + K_{mn} X_{mn} + K_{mc} X_{mc}} \quad (5)$$

式中, K_{oc} 为溶液中无表面活性剂存在的理想情况下,萘在有机膨润土上有机碳标化的分配系数.当表面活性剂浓度小于CMC时,式(5)变



$$\text{为: } \frac{1}{K_{oc}^*} = \frac{1}{K_{oc}} + \frac{K_{mn}}{K_{oc}} \times X \quad (6)$$

当表面活性剂浓度大于 CMC 时,式(5)变为:

$$\frac{1}{K_{oc}^*} = \frac{1}{K_{oc}} + \frac{K_{mn} - K_{mc}}{K_{oc}} \times CMC + \frac{K_{mc}}{K_{oc}} \times X \quad (7)$$

由式(6)、(7)可得,标化表观分配系数的倒数($1/K_{oc}^*$)与表面活性剂平衡浓度(X)成线性关系,当 $X \leq CMC$ 时,直线斜率为 K_{mn}/K_{oc} ,截距为 $1/K_{oc}$;当 $X > CMC$ 时,直线斜率为 K_{mc}/K_{oc} ,截距为 $[1/K_{oc} + (K_{mn} - K_{mc}) \times CMC/K_{oc}]$,

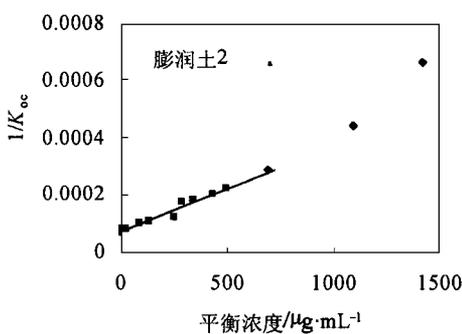


图 5 萘的标化表观分配系数倒数($1/K_{oc}^*$)与表面活性剂平衡浓度之间的关系

Fig. 5 The relationship between ($1/K_{oc}^*$) and equilibrium concentration of MPB

见图 5.根据 $1/K_{oc}^* - X$ 线性方程的斜率和截距,可以求出有机物在水-膨润土-表面活性剂体系中的 K_{oc} 、 K_{mn} 、 K_{mc} 值.对膨润土 1,求得的 K_{oc} 、 K_{mn} 分别为 9342、130 mL/g;对膨润土 2,则为 14122、137 mL/g;膨润土 1、2 的 K_{mn} 的平均值为 133.5 mL/g,与增溶实验测得的数据(133.7 mL/g)基本一致.

3 结论

(1) 溴化十四烷基吡啶(MPB)显著增强膨润土对萘的吸附作用,因此,“膨润土+表面活性剂”混合物可直接用于吸附处理有机废水.

(2) MPB 对膨润土吸附萘的增强效应和机理与 MPB 浓度有关,当 MPB 平衡浓度(X)在 0~1/10CMC 之间,MPB 几乎全部被膨润土吸附,对萘产生分配作用,其表观分配系数(K_d^*)随 MPB 加入量的增大而急剧增大;当 X 在 1/10CMC~1CMC 之间,由于表面活性剂的吸附作用及其单体的增溶作用, K_d^* 值则缓慢减小;当 X 大于 1CMC,由于增加的表面活性剂主要起胶束增溶作用, K_d^* 值则急剧减小.

参考文献:

- Smith J A, Jaffe P R, Chiou C T. Effect of Ten Quaternary Ammonium Cations on Tetrachlorometane Sorption to Clay from Water. *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**: 1167 ~ 1172.
- Zhu L, Li Y, Zhang J. Sorption of Organobentonites to Some Organic Pollutants in Water. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**(5): 1407 ~ 1410.
- Zhu L, Ren X, Yu S. Use of Cetyltrimethylammonium Bromide-Bentonite to Remove Organic Contaminants of Varying Polar Character from Water. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**(21): 3374 ~ 3378.
- Boyd 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, Galan A. Sorption of nonionic Organic Contaminants to Single and Dual Organic Cation Bentonites from Water. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**(3): 685 ~ 692.
- Zhu L, Chen B, Shen X. Sorption of Phenol, *p*-Nitrophenol, and Aniline to Dual-cation Organobentonite from Water. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**(3): 468 ~ 475.
- Zhu L, Chen B. Sorption Behavior of *p*-Nitrophenol on the Interface between Anionic-Cation Organobentonite and Water. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**(14): 2997 ~ 3002.
- 李益民,朱利中,王珏等.有机膨润土的吸附性能研究.高等学校化学学报,1997,**18**(5): 723 ~ 725.
- Chen B, Zhu L. Partition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Organobentonites from Water. *J. Environ. Sci.*, 2001, **13**(2): 129 ~ 136.
- Xu S, Sheng G, Boyd S A. Use of Organoclays in Pollution Abatement. *Advances in Agronomy*, 1997, **59**: 25 ~ 62.
- 王晓蓉,吴顺年,李万山等.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 ~ 13.
- Chiou C T. In Meyers R A. *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*. New York: Wiley, 1998. 4517.