

Al-CTMAB 复合膨润土同时吸附处理水中菲和磷酸根

朱润良, 朱利中*, 朱建喜

(浙江大学环境科学系污染环境修复与生态健康教育部重点实验室, 杭州 310028)

摘要: 用 AlCl_3 和溴化十六烷基三甲基铵 (CTMAB) 共同改性制得无机-有机复合膨润土 Al-CTMAB-Bent, 并研究其同时吸附处理水中菲和 PO_4^{3-} 的性能. 结果表明, 在菲和 PO_4^{3-} 的初始浓度分别为 1 mg/L 和 5 mg/L (以 P 计)、水土比为 800:1 时, Al-CTMAB-Bent 对菲和 PO_4^{3-} 的去除率分别为 96.3% 和 90.2%. Al-CTMAB-Bent 沉降性能良好, 沉降 1 h 后剩余浊度比相应的有机膨润土下降 81.4%, 为解决实际污水处理中有机膨润土固-液分离难题提供依据.

关键词: 无机-有机复合膨润土; 菲; 磷酸盐; 吸附; 水处理

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)01-0091-04

Simultaneous Sorption of Aqueous Phenanthrene and Phosphate onto Bentonites Modified with AlCl_3 and CTMAB

ZHU Run-liang, ZHU Li-zhong, ZHU Jian-xi

(Key Laboratory of Pollution Remediation and Ecosystem Health of Ministry of Education, Department of Environment Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

Abstract: Inorganic-organic bentonites (Al-CTMAB-Bent) were synthesized by modifying bentonites with AlCl_3 and cetyltrimethyl ammonium bromide (CTMAB). Simultaneous sorption of aqueous phenanthrene and phosphate onto Al-CTMAB-Bent were examined. Removal rates of phenanthrene and phosphate from water are 96.3% and 90.2%, respectively, at their respective initial concentrations of 1mg/L and 5mg/L when the added amount of Al-CTMAB-Bent was 1.25 g/L. The residual turbidity of Al-CTMAB-Bent suspension decreased 81.4% comparing to that of organobentonite suspension after 1 hour settlement. Thus inorganic-organic bentonite can be used to treat wastewater containing both organic pollutants and phosphate.

Key words: inorganic-organic bentonites; phenanthrene; phosphate; sorption; water treatment

我国污水处理过程中常将生活污水和各种工业废水混合后集中处理, 导致污水中大量有机物和磷酸盐共存. 传统污水处理工艺能有效去除易生物降解有机物和部分磷酸盐, 但处理后的出水中仍含有难降解有机物和磷酸盐, 有必要对其进行深度处理. 许多学者分别开发了多种水中难降解有机物或磷酸根的吸附剂^[1-4], 但鲜见能同时有效吸附去除这 2 类污染物的相关报道.

有机膨润土对水中有机物有良好吸附性能^[2,5], 而负载铝的粘土矿物或多孔材料能有效吸附水中 PO_4^{3-} ^[3,6,7]. 因此, 有机膨润土负载铝后有可能同时吸附去除水中难降解有机物和 PO_4^{3-} . 此外, 有机膨润土沉降性能较差, 固-液分离困难, 负载铝后有望改善其沉降性能, 使其更适用于实际污水处理. 本文用 AlCl_3 和溴化十六烷基三甲基铵 (CTMAB) 共同改性制得了无机-有机复合膨润土, 研究了其同时吸附处理水中菲和 PO_4^{3-} 的性能, 试图开发一种能同时去除水中难降解有机物和 PO_4^{3-} 的高效吸附剂.

1 材料与方法

1.1 实验材料和仪器

钙基膨润土 (Bent) 取自内蒙古自治区, 其阳离子交换容量 (CEC) 为 1.084 mmol/g. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、菲、磷酸二氢钾和 CTMAB 均为分析纯.

主要仪器有 Shimadzu UV-2450 紫外可见分光光度计, Agilent 1100 series 高效液相色谱, Rigaku D/MAX-2550PC 型 X 射线衍射仪, LECO CS-344 碳硫测定仪, QZ201 散射式浊度仪.

1.2 无机-有机复合膨润土的制备

在 60℃ 水浴条件下, 将一定量 CTMAB 加入 AlCl_3 溶液中, 搅拌 10min 制得复合改性剂, 然后加入过 100 目筛的膨润土, 搅拌 60min; 所得悬浮液在 80~90℃ 烘干粉碎, 过 100 目筛, 即得无机-有机复

收稿日期: 2005-01-12; 修订日期: 2005-02-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50378081); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA302305)

作者简介: 朱润良 (1979~), 男, 硕士研究生, 主要从事污水处理吸附剂开发研究.

* 通讯联系人

合膨润土(Al-CTMAB-Bent). 本实验中 CTMAB 用量固定为膨润土 CEC 的 0.2 倍, AlCl₃ 用量分别为每 g 膨润土 0.5 和 1.0 mmol Al, 产物分别记为 Al_{0.5}-CTMAB-Bent 和 Al₁-CTMAB-Bent. 同时制备了 0.2CEC 的有机膨润土 CTMAB-Bent.

用 X 射线衍射仪和碳硫测定仪分别测定了各种膨润土的底面间距和有机碳含量, 并计算了复合膨润土中负载 Al 的量, 结果见表 1.

表 1 膨润土原土和各种改性膨润土的基本性质¹⁾

Table 1 Properties of original bentonite and modified bentonites

土样	底面间距/nm	f_{Al} /mmol·g ⁻¹	f_{oc} /%
Bent	1.52		0.01
CTMAB-Bent	1.53		4.65
Al _{0.5} -CTMAB-Bents	1.50	0.42	4.03
Al ₁ -CTMAB-Bents	1.47	0.76	3.66

1) f_{Al} 为改性膨润土中负载 Al 的量, 不包括膨润土原土的结构 Al;
 f_{oc} 为改性膨润土有机碳含量

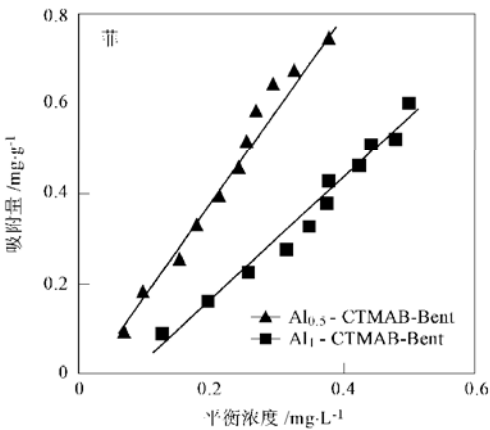
1.3 吸附实验

称取不同量 Al-CTMAB-Bent 加入到 25 mL 的离心管中, 然后向离心管中加入 20 mL 一定浓度菲和 PO₄³⁻ (以 P 计) 的混合溶液, 盖紧离心管塞, 25 ℃ 于 150 r/min 振荡 4 h 后以 3 000 r/min 离心分离 15 min, 取上清液分析菲和 PO₄³⁻ 的浓度, 计算吸附量.

分别用高效液相色谱和磷钼蓝分光光度法分析了水中菲和 PO₄³⁻ 的浓度, 测定波长分别为 250 nm 和 700nm^[8]. 空白实验表明, 实验过程中菲和 PO₄³⁻ 的损失可忽略不计.

1.4 浊度测定

按 800: 1 的水土比称取一定量 Bent .CTMAB-Bent 和 Al-CTMAB-Bent 加入 25 mL 水中, 振荡 30min 后静置不同时间, 测定悬浮液浊度.



2 结果与讨论

2.1 改性膨润土吸附性能比较

在菲和 PO₄³⁻ 的初始浓度分别为 1 mg/L 和 5 mg/L, 水土比为 800: 1 条件下, 比较研究了各种膨润土同时吸附水中菲和 PO₄³⁻ 的性能, 结果见表 2.

由表 2 可知, Bent 对菲有一定的吸附能力, 对 PO₄³⁻ 则几乎没有吸附作用. CTMAB-Bent 能有效吸附去除菲, 但吸附 PO₄³⁻ 的能力很差. Al-CTMAB-Bent 基本保持了 CTMAB-Bent 对菲的吸附效果, 同时对 PO₄³⁻ 的吸附能力比 Bent 和 CTMAB-Bent 都有极大的提高, 表明负载 Al³⁺ 后, 膨润土中生成了大量能吸附 PO₄³⁻ 的位点. 模拟污水用 Al₁-CTMAB-Bent 处理后 PO₄³⁻ 的剩余浓度降至 0.49mg/L, 达到了国家一级排放标准^[9]. 因此, Al-CTMAB-Bent 能同时去除水体难降解有机物和 PO₄³⁻, 有望成为污水深度处理的高效吸附剂.

表 2 改性膨润土同时吸附菲和 PO₄³⁻ 效果比较

Table 2 Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene by modified bentonite

土样	菲		PO ₄ ³⁻	
	剩余浓度	去除率	剩余浓度	去除率
	/mg·L ⁻¹	/%	/mg·L ⁻¹	/%
Bent	0.518	48.2	4.93	1.46
CTMAB-Bent	0.018	98.2	4.83	3.37
Al _{0.5} -CTMAB-Bent	0.032	96.8	1.06	78.8
Al ₁ -CTMAB-Bent	0.037	96.3	0.49	90.2

2.2 吸附等温线

Al-CTMAB-Bent 同时吸附菲和 PO₄³⁻ 的吸附等温线见图 1, 分别可用线性方程和 Langmuir 方程对其进行拟合, 结果见表 3 和表 4.

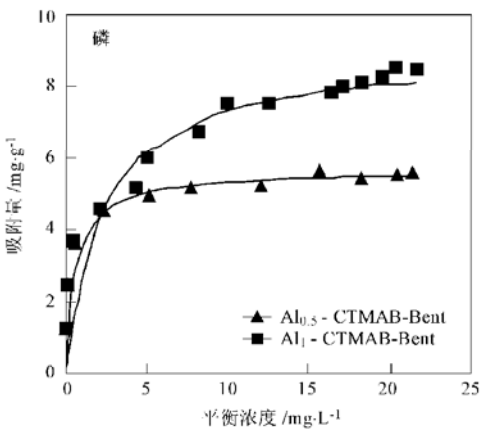


图 1 Al-CTMAB-Bent 同时吸附菲和磷酸根的吸附等温线

Fig. 1 Isotherms of phenanthrene and phosphate sorption on Al-CTMAB-Bent

由表 3 可知, 菲在 A₁-CTMAB-Bent 上的吸附主要为分配作用, 其中 Al_{0.5}-CTMAB-Bent 对菲的分配系数 K_p 较大. 有机碳标化的分配系数 $K_{oc}(=K_p/f_{oc})$ 可表征表面活性剂的利用效率^[10]. 从表 3 可知, Al_{0.5}-CTMAB-Bent 的 K_{oc} 比 Al₁-CTMAB-Bent 大, 表明前者有更好的表面活性剂利用率. 表面活性剂在膨润土层间的密度对改性膨润土吸附有机物的性能有很大影响, 在一定表面活性剂载量范围内, 其密度较高时往往可以得到较大的 K_{oc} ^[10]. 从表 1 f_{oc}

值可知, Al_{0.5}-CTMAB-Bent 的表面活性剂密度比 Al₁-CTMAB-Bent 大, 因此形成了更有效的分配相, 从而有较大的 K_{oc} .

表 3 菲等温吸附曲线线性回归方程
Table 3 Regression data for sorption of phenanthrene on A₁-CTMAB-Bent

吸附剂	线性回归方程	R^2	K_p	K_{oc}
Al _{0.5} -CTMAB-Bent	$y = 2.23x - 0.06$	0.981	2 230	55 300
Al ₁ -CTMAB-Bent	$y = 1.37x - 0.12$	0.974	1 370	37 400

表 4 PO_4^{3-} 等温吸附曲线 Langmuir 回归方程
Table 4 Regression data for sorption of phosphate on A₁-CTMAB-Bent

吸附剂	Langmuir 回归方程	R^2	$Q_{max}/mg \cdot g^{-1}$	$Q_{Al}/mg \cdot mmol^{-1}$
Al _{0.5} -CTMAB-Bent	$Q = 5.62c_e / (0.60 + c_e)$	0.923	5.62	13.48
Al ₁ -CTMAB-Bent	$Q = 9.80c_e / (3.51 + c_e)$	0.931	9.80	12.93

由表 4 可知, Al₁-CTMAB-Bent 对 PO_4^{3-} 的吸附性能比 Al_{0.5}-CTMAB-Bent 好, 饱和吸附容量 Q_{max} 达到了 9.80 mg/g, 表明 Al 载量较大的复合膨润土产生了更多的 PO_4^{3-} 吸附位点. $Q_{Al}(=Q_{max}/f_{Al})$ 为用 f_{Al} 标化过的饱和吸附容量, 表示单位负载 Al 对 PO_4^{3-} 的饱和吸附量. 2 种复合膨润土的 Q_{Al} 相近 ($\approx 13\text{ mg/mmole}$), 表明其所负载的单位 Al 对 PO_4^{3-} 具有相近的吸附位. 负载 Al 的粘土矿物、多孔材料等吸附剂表面往往含有 Al—OH 和 Al—H₂O 基团, 这些基团作为活性吸附位能对水体 PO_4^{3-} 等阴离子产生配体交换作用^[3, 11]. A₁-CTMAB-Bent 中含大量的 Al—H₂O 基团, 这类基团在水中可以部分水解而生成 Al—OH, 与 PO_4^{3-} 发生配体交换作用而将其吸附, 同时向水体释放 OH⁻.

2.3 沉降性能

各种膨润土沉降不同时间后的剩余浊度见图 2. 2 种 A₁-CTMAB-Bent 的沉降性能均比 CTMAB-Bent 好, 静置 1 h 后剩余浊度比 CTMAB-Bent 分别下降了 71.7% 和 81.4%. 表明 A₁-CTMAB-Bent 的沉降性能远优于 CTMAB-Bent, 从而更适用于实际污水处理.

有机膨润土沉降性能与其颗粒微观结构有关^[12, 13], 阳离子表面活性剂吸附到膨润土上后, 其带电端朝向膨润土表面, 而碳链端向外伸长, 在表面活性剂碳链的相互作用下, 有机膨润土细颗粒相互聚集成大颗粒, 大颗粒之间可以形成许多孔隙. 由于有机膨润土颗粒表面疏水, 所以水分子难以进入颗粒之间的孔隙, 因而孔隙之间只含少量的水而保留

着大量空气(如图 3), 这使得有机膨润土“表观密度”小, 进而导致了有机膨润土沉降性能较差.

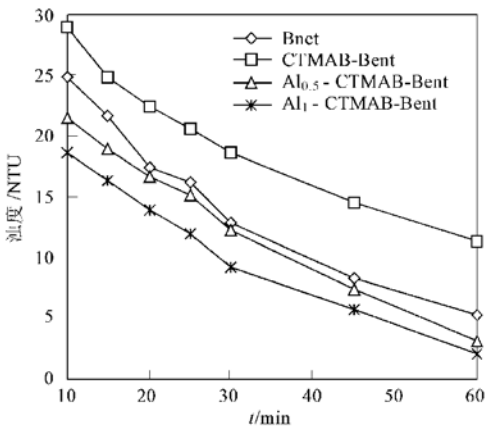


图 2 膨润土悬浮液剩余浊度
Fig. 2 Residual turbidity of bentonite suspension

有机膨润土负载了高价无机离子后, 部分表面活性剂碳链的伸长方向发生了改变, 由原来的向外伸长转变为向膨润土表面伸长, 因而碳链之间的相互作用下降, 絮凝性能降低^[12, 13]. A₁-CTMAB-Bent 表面负载的 Al³⁺ 及其水解产物改变了膨润土中表面活性剂的排列方式, 碳链之间的相互作用降低, 生成膨润土大颗粒的几率减小, 从而减少了孔隙的形成; 此外, 由于表面活性剂碳链影响下降, A₁-CTMAB-Bent 颗粒表面疏水性降低, 水分子更容易进入已经形成的颗粒之间的孔隙. 因此, 复合膨润土颗粒的“表观密度”比相应的有机膨润土颗粒大. 因此, A₁-CTMAB-Bent 的沉降性能比 CTMAB-Bent 有

极大改善.

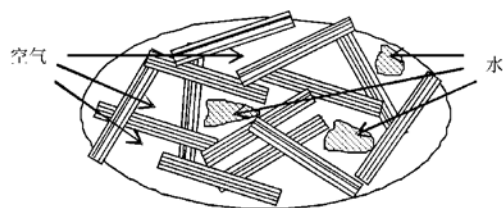


图 3 有机膨润土大颗粒结构示意图

Fig. 3 Schematic representation of organobentonite particles

3 结论

Al-CTMAB-Bent 能同时去除水中菲和 PO_4^{3-} , 在菲和 PO_4^{3-} 的初始浓度分别为 1 mg/L 和 5 mg/L 水土比为 800:1 时, 其对菲和 PO_4^{3-} 的去除率分别为 96.3% 和 90.2%. Al-CTMAB-Bent 对菲的吸附主要为分配作用, 吸附等温线呈线性; 对 PO_4^{3-} 的吸附主要为配体交换作用, 吸附等温线符合 Langmuir 方程. 负载的 Al 改变了膨润土中表面活性剂碳链的伸长方向, 使其颗粒表面观密度增大, 因此 Al-CTMAB-Bent 沉降性能优于 CTMAB-Bent.

参考文献:

- [1] Zhao H T, Nagy K L, Waples J S, *et al.* Surfactant-templated mesoporous silicate materials as sorbents for organic pollutants in water [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**: 4822~ 4827.
- [2] Zhu L Z, Ren X G, Yu S B. Use of cetyltrimethylammonium bromide-bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**: 3374~ 3378.
- [3] Shin E W, Han J S. Phosphate adsorption on aluminum-impregnated mesoporous silicates: surface structure and behavior of adsorbents [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**: 912~ 917.
- [4] Tanada S, Kabayama M, Kawasaki N, *et al.* Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **257**: 135~ 140.
- [5] Zhu L Z, Chen B L. Sorption behavior of *p*-nitrophenol on the interface between anion-cation organic bentonites and water [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**: 2997~ 300.
- [6] Saha U K, Hiradate S, Inoue K. Retention of phosphate by hydroxyaluminosilicate and hydroxyaluminum-montmorillonite complexes [J]. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 1998, **62**: 922~ 929.
- [7] He J Z, Cristofaro A D, Violante A. Comparison of adsorption of phosphate, tartrate and oxalate on hydroxyl aluminum montmorillonite complexes [J]. *Clays Clay Miner.*, 1999, **479** (2): 226~ 233.
- [8] 叶伊兵. 中国环境保护标准汇编——水质分析方法[M]. 北京: 中国标准出版社, 2001. 188.
- [9] 张中和, 杭世君, 李艺, 等. 给水排水设计手册——城镇排水 (第二版) [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2004. 245.
- [10] Bartelt-Hunt S L, Burns S E, Smith J A. Nonionic organic solute sorption onto two organobentonite as a function of organic carbon content [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **266**: 251~ 258.
- [11] Kasama T, Watanabe Y, Yamada H. Sorption of phosphate on Al-pillared smectites and mica at acidic to neutral pH [J]. *Appl. Clay Sci.*, 2004, **25**: 167~ 177.
- [12] Srinivasan K R, Fogler H S. Use of inorganic-organic clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: structure aspects [J]. *Clays Clay Miner.*, 1990, **38**(3): 277~ 286.
- [13] Srinivasan K R, Fogler H S. Use of inorganic-organic clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: adsorption of benzo(a) pyrene and chlorophenols from aqueous solutions [J]. *Clays Clay Miner.*, 1990, **38**(3): 287~ 293.