

微波作用下表面活性剂在膨润土上的吸附行为特征

李济吾¹, 朱利中^{2*}, 蔡伟建¹

(1. 浙江工商大学食品生物与环境工程学院, 杭州 310035; 2. 浙江大学环境科学系, 杭州 310028)

摘要:探讨了微波辐照时间、CPC 浓度对微波合成有机膨润土的层间距、有机碳含量的影响, 以及 CPC 在有机膨润土合成过程中的吸附动力学与热力学。结果表明, 微波辐照 90 ~ 120 s 时, CPC 在膨润土的饱和吸附量与常规合成的相当, 达 $0.001\ 63\ \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 当微波辐照 2 min 时, CPC 浓度为 $1.20\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 合成的有机膨润土的层间距达到最佳的 2.44 nm, 有机碳含量达 23.45%; AFM 分析表明微波不会破坏膨润土的层状结构; 微波对 CPC 在膨润土上的吸附有较大的影响, 可提高吸附反应速度常数 107.6 倍, 并降低体系的自由能。

关键词:微波; 膨润土; 吸附; 表面活性剂; 原子力显微镜

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)11-2642-04

Sorption Characteristics of Surfactant onto Bentonite Using Microwave Irradiation

LI Ji-wu¹, ZHU Li-zhong², CAI Wei-jian¹

(1. College of Food Science, Biotechnology & Environmental Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China; 2. Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

Abstract: The sorption curve of cetylpyridinium chloride (CPC) onto bentonite by microwave irradiation was studied. The effects of microwave reaction time and CPC concentration on interlayer spacing and organic carbon content of organobentonite were tested, respectively. Thermodynamics and kinetics of sorption of CPC onto bentonite by microwave irradiation were studied. The saturated adsorption amount of CPC to bentonite with microwave irradiation time from 90 s to 120 s was equal to that of conventional sorption, up to $0.001\ 63\ \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. On the condition of microwave irradiation time with 2 min and concentration of CPC with $1.20\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, the interlayer spacing was attained to 2.44 nm at the best, and organic carbon content was 23.45%. The atomic force microscopy (AFM) showed that the typical layer morphological structure of bentonite was not devastated by microwave. Contrast to conventional sorption, sorption of CPC onto bentonite was greatly influenced by microwave, velocity constant of sorption reaction was increased 107.6 times, and free energy of sorption reaction system was decreased.

Key words: microwave; bentonite; sorption; surfactant; atomic force microscopy

膨润土的主要成分为蒙脱石, 它是 2:1 层结构的硅酸盐矿物质, 其化学式为 $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, 由 2 层 $\text{Si}-\text{O}_4$ 四面体夹 1 层 $\text{Al}-\text{O}_6$ 八面体构成。由于在膨润土层内发生同晶替代现象, 使层间阳离子具有可交换性, 同时这些层间阳离子可吸附大量的水分子, 使其具有较大的膨胀性与亲水性, 但不能吸附非极性有机物。用表面活性剂改性膨润土, 可显著改善其吸附有机污染物能力, 在环保等领域有着广阔的应用前景^[1~6]。

目前, 常用湿法合成有机膨润土^[2,5,6], 它是以水为分散介质, 将膨润土先制成浆液, 再与适量的添加物进行交换反应后, 用水洗涤, 经过滤, 在适当的温度下干燥, 制得有机膨润土。这种合成方法工艺复杂, 耗时耗能, 若搅拌不均匀, 会造成离子交换不完全, 土质不均匀。微波具有较强的热效应与非热效应, 可提高反应速率、降低反应活化能^[7]。微波等离子体制备新型材料已有研究报道^[8~10], 在有机膨润土合成方面具有制备的土质均匀与稳定性好, 节能与省时等特点^[11,12]。国内外对表面活性剂在膨润土

上的插层动力学、热力学与吸附特征研究较多^[13,14], 但鲜见微波作用下, 表面活性剂在膨润土上吸附行为及有机膨润土的结构、吸附特征的研究。本实验重点研究了微波对有机膨润土的层间距、有机碳含量、表面形貌的影响, 氯代十六烷基吡啶 (CPC) 在有机膨润土合成过程吸附动力学与热力学。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

膨润土, 过 100 目筛, 其阳离子交换容量 (cation exchanged capacity, CEC) 为 $1.20\ \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。表面活性剂为氯代十六烷基吡啶 (CPC), 水为重蒸水。

主要仪器: 自制微波反应器, 其温度用计算机自动控制。UV2540 分光光度计, DHZ-DA 型恒温振荡

收稿日期: 2006-11-21; 修订日期: 2006-12-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50378081); 浙江省自然科学基金项目 (Y505247)

作者简介: 李济吾 (1964 ~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为环境污染控制技术, E-mail: li169@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: zlz@zju.edu.cn

仪,LECO CS-344 碳硫测定仪,X'PertMPD 型 X-射线衍射仪,SPM-9500J3 型原子力显微镜.

1.2 吸附实验

将 50 mg 提纯的膨润土,加入到盛有 50 mL 一系列浓度的 CPC 溶液的碘量瓶(150 mL)中,微波辐照时间分别为 40 s、60 s、90 s 和 120 s,离心 10 min (5 000 r•min⁻¹),测定上清液中 CPC 浓度.对常规吸附,置于 60℃恒温水浴中,搅拌 60 min,然后离心、测定上清液中 CPC 浓度.

用 Langmuir 模型来拟合实验数据,其吸附模型如下:

$$\frac{c_e}{c_s} = \frac{1}{K_d Q_m} + \frac{c_e}{Q_m} \tag{1}$$

式中, Q_m 为最大吸附量, mol•g⁻¹; K_d 为吸附系数, L•mol⁻¹; c_s 为平衡时膨润土中的吸附量, mol•g⁻¹; c_e 为平衡浓度, mol•L⁻¹.

1.3 分析与评价方法

用紫外分光光度法测定水中 CPC 浓度,其最大吸收波长为 259.0 nm.膨润土吸附 CPC 后,经过滤、烘干,测定层间距(d_{001})、有机碳含量(f_{oc})指标以评价其吸附效果.

1.4 原子力显微镜分析

将膨润土样品分散在 5 mL 水中,滴 1 滴在 10 mm × 10 mm 云母片上,烘干后,颗粒就黏附在云母片表面上,待用.采用 SPM-9500J3 原子力显微镜,选用接触工作模式.据此分析微波对膨润土的表面结构与形态的影响.

1.5 吸附动力学

将 200 mg 提纯膨润土,加入到盛有 CPC 初始浓度为 1 718.4 mg•L⁻¹ 的溶液 50 mL 的碘量瓶(150 mL)中,微波辐照一定时间(5 ~ 50 s),离心 10 min (5 000 r•min⁻¹),测定上清液中 CPC 浓度,得到 CPC 浓度与反应时间的关系.对常规吸附,将其置于恒温 60℃水浴槽中,反应一定时间后,离心、测定上清液 CPC 浓度.

1.6 吸附热力学

将 200 mg 提纯膨润土,加入到盛有 CPC 初始浓度为 1 718.4 mg•L⁻¹ 的溶液 50 mL 的碘量瓶(150 mL)中,微波辐照恒温(35℃、45℃、60℃、70℃ 和 80℃)时间 6 min 后,离心 10 min (5 000 r•min⁻¹),测定上清液中 CPC 浓度.对常规吸附,将其置于恒温水浴槽中(20℃、35℃、45℃、60℃ 和 75℃),反应时间 10 min,离心、测定上清液 CPC 浓度.用公式(2)分别计算微波作用与常规吸附反应的平衡常数 K_c [12,13],

再按公式(3)、(4)计算吸附热力学参数.

$$K_c = c_s/c_e \tag{2}$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \tag{3}$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_c \tag{4}$$

式中, T 为反应温度, K; c_s 、 c_e 同式(1); R 为气体常数, 8.314 J•(K•mol)⁻¹; ΔH^0 、 ΔS^0 、 ΔG^0 分别为焓、熵与自由能, kJ•mol⁻¹.将式(3)的 $\ln K_c$ 对 $1/T$ 作图,可得到一条直线,从直线斜率得 ΔH^0 ,截距得 ΔS^0 ,由公式(4)得 ΔG^0 .

2 结果与讨论

2.1 吸附曲线

微波辐照时间短时,溶液体系升温快,难以做到恒温,这时测得是拟等温吸附线.将实验数据按式(1)进行线性回归分析,得吸附曲线(图 1),由图 1 中直线斜率与截距可得到 Q_m 与 K_d (表 1).由此可知,微波辐照 90 ~ 120 s 时, CPC 在膨润土上的饱和吸附量即达到常规合成的.

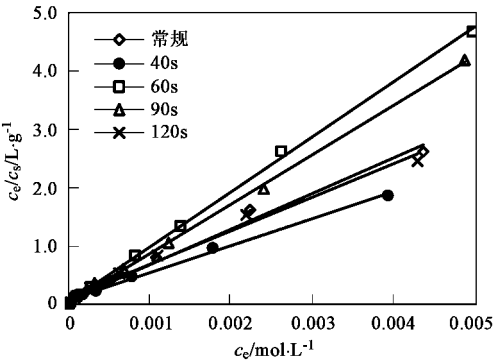


图 1 CPC 在膨润土上的吸附曲线
Fig.1 Sorption cures of CPC onto bentonite

表 1 CPC 在膨润土上的吸附参数

Table 1 Sorption parameters for CPC on bentonite			
时间 /s	$Q_m \times 10^{-3}$ /mol•g ⁻¹	$K_d \times 10^4$ /L•mol ⁻¹	R^2
40	1.59	1.02	0.997
60	1.51	1.71	0.998
90	1.63	1.35	0.990
120	1.64	2.22	0.996
常规	1.63	0.861	0.989

2.2 微波辐照时间对吸附的影响

在 CPC 浓度为 1.20 mmol•L⁻¹ 时,在不同的微波辐照时间下,膨润土吸附 CPC 后得到的有机膨润土的层间距与有机碳含量如表 2.结果表明,微波作用

2 min 时,有机膨润土的层间距与有机碳含量达到最大,随着微波作用时间增加,膨润土的层间距与有机碳含量有所降低.这是由于微波作用过长,可能会引起部分 CPC 从膨润土中脱附出来.

表 2 微波作用时间对有机膨润土的层间距与有机碳含量的影响¹⁾

项目	时间/min				原土
	1	2	4	10	
d_{001}/nm	2.32	2.44	2.27	2.23	1.49
实测 $f_{\text{oc}}/\%$	17.87	23.45	17.71	17.61	0.069

1)测试条件:管压 40kV,管流 45mA,Cu 靶,步进 0.02,环境温度 22℃,湿度 65%

2.3 CPC 浓度对其吸附的影响

在微波处理 2 min 下,不同 CPC 浓度合成的有机膨润土的层间距与有机碳含量如表 3.结果表明,随着 CPC 浓度的增加,层间距与有机碳含量均增加,当 CPC 浓度达到 1.20 mmol·L⁻¹时,层间距最大.此后,CPC 浓度增加,层间距并不增加,而有机碳含量仍增加,这说明增加的 CPC 部分吸附在膨润土的外表面上,并未进入其层间.实测的有机碳含量与理

论计算的有差异,可认为有部分 CPC 没有被膨润土吸附而残留在溶液中.

表 3 CPC 浓度对有机膨润土的层间距与有机碳含量的影响¹⁾

项目	浓度/mmole·L ⁻¹				
	0.36	0.60	0.96	1.20	1.80
d_{001}/nm	1.50	2.14	2.26	2.44	2.33
实测 $f_{\text{oc}}/\%$	8.787	14.58	20.17	23.45	27.61
理论 $f_{\text{oc}}/\%$	11.42	17.68	25.58	30.05	39.19

1) 测试条件:管压 40 kV,管流 45 mA,Cu 靶,步进 0.02,环境温度 22℃,湿度 65%;理论 $f_{\text{oc}} = cMV/(cMV + W)$,式中 c 、 M 、 V 和 W 分别为 CPC 的浓度(mol·L⁻¹)、分子量(g·mol⁻¹)、溶液体积(L)和膨润土重量(g)

2.4 AFM 测试结果

原土、常规法与微波法制备的有机膨润土的 AFM 分析结果如图 2 所示.膨润土的典型层状结构很明显,有机改性后,其层状结构并没有根本改变,但其表面微观形貌有所区别,这说明微波不会破坏有机膨润土的层状结构,表面活性剂已进入膨润土的层间.

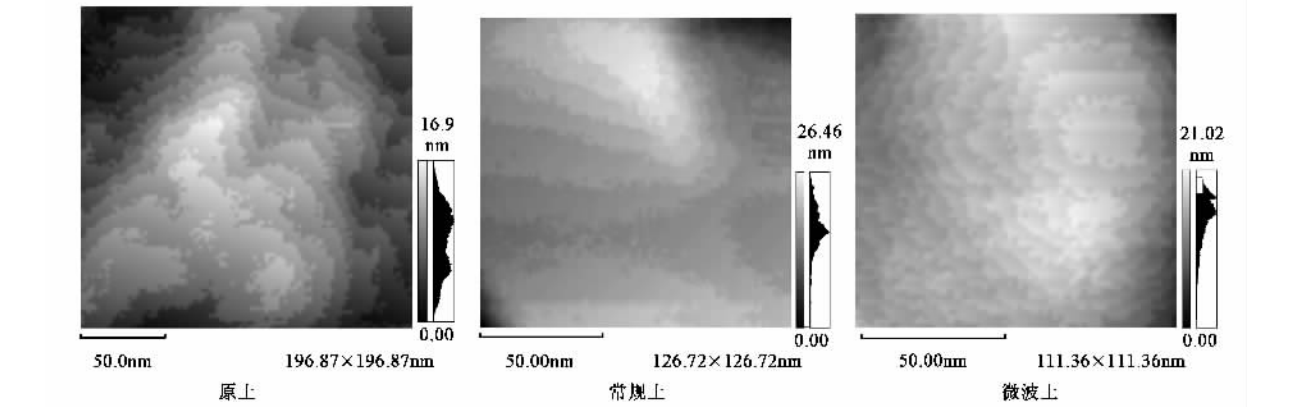


图 2 有机膨润土 AFM 表面形貌的二维视图
Fig.2 AFM phase images of organobentonite

2.5 吸附动力学

CPC 在膨润土上吸附反应实质上是阳离子交换反应,可用下列反应式表示:

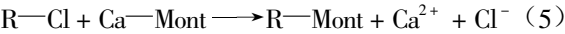


图 3 与图 4 表明,常规与微波合成反应均是一级反应,其反应动力学方程分别为式(6)、(7),由此可知,微波作用时,反应式(5)的反应速度常数增加 107.6 倍.

$$-\ln c_e = 0.0179t + 7.194 \quad (6)$$

$$-\ln c_e = 1.927t + 5.924 \quad (7)$$

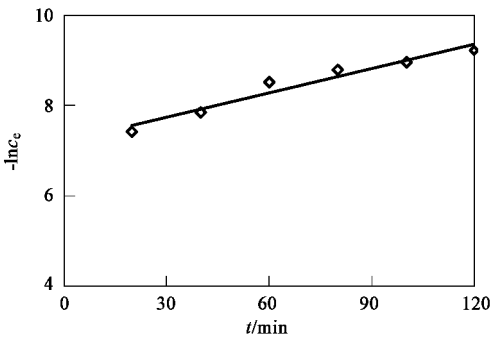


图 3 常规合成吸附反应 CPC 浓度与时间关系
Fig.3 Relationship between CPC concentration and time in conventional sorption reaction

式中, c_e 为平衡浓度, mol/L; t 为吸附反应时间, min.

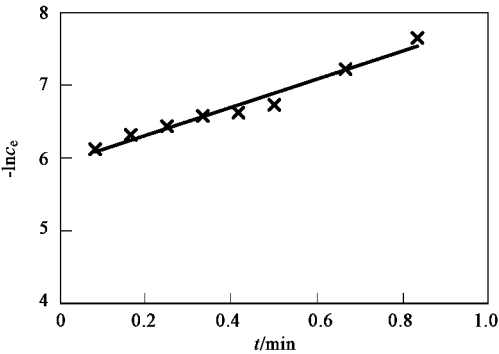


图 4 微波合成吸附反应 CPC 浓度与时间关系
Fig.4 Relationship between CPC concentration and time
in microwave sorption reaction

2.6 吸附热力学

由图 5 与式(3)、(4), 可得到热力学参数 ΔH^0 、 ΔS^0 、 ΔG^0 如表 4. 在表 4 中, $\Delta H^0 > 0$ 说明 CPC 在膨润土上的吸附过程是吸热过程. 微波作用下, 体系的焓增加, 自由能减少, 这将有利的 CPC 在膨润土上的吸附.

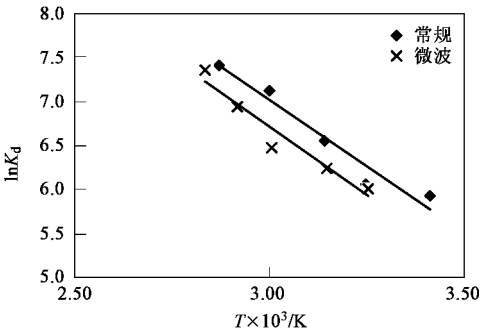


图 5 CPC 在膨润土上吸附平衡常数随温度的变化
Fig.5 Variation of equilibrium constant of sorption
of CPC on bentonite with temperature

表 4 微波作用时 CPC 在膨润土上吸附热力学参数
Table 4 Thermodynamic functions of sorption of CPC
on bentonite with microwave irradiation

吸附	T/K	K_e	$\Delta H^0 /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0 /$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G^0 /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
微波	308.0	404.9	25.69	132.9	-15.24
	318.0	520.6			-16.57
	333.0	655.2			-18.57
	343.0	1 019			-19.90
	353.0	1 568			-21.22
常规	293.0	373.0	23.95	126.6	-13.14
	308.0	433.6			-15.04
	318.0	695.7			-16.31
	333.0	1 220			-18.21
	348.0	1 634			-20.11

3 结论

微波辐照 90 ~ 120 s 时, CPC 在膨润土的饱和吸附量与常规合成的相当, 达 0.001 63 mol/g. 当微波作用 2 min, CPC 浓度为 1.20 mmol · L⁻¹ 时, 合成的有机膨润土的层间距达到最佳 2.44 nm、有机碳含量达 23.45%. 微波不会明显改变有机膨润土的层状结构. 微波对表面活性剂 CPC 在膨润土的吸附有较大的影响, 可提高吸附反应速度常数 107.6 倍, 降低体系的自由能, 有利于有机膨润土的合成反应.

参考文献:

[1] Zhu L, Chen B, Shen X. Sorption behavior of *p*-nitrophenol on the interface between anion-cation organobentonite and water [J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(14): 2997 ~ 3002.

[2] Koh S M, Dixon J B. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene [J]. Appl Clay Sci, 2001, **18**(3): 111 ~ 122.

[3] Srinivasan K R, Fogler H S. Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: structural aspects [J]. Clay Minerals, 1990, **38**(3): 277 ~ 286.

[4] Lee J F, Crum J R, Boyd S A. Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations [J]. Environ Sci Technol, 1989, **23**(6): 1365 ~ 1372.

[5] Smith J A, Galon A. Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water [J]. Environ Sci Technol, 1995, **29**(4): 685 ~ 695.

[6] Zhu L, Chen B. Sorption of phenol, *p*-nitrophenol, aniline to dual-cation organobentonite from water [J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(3): 468 ~ 475.

[7] 金钦汉. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 11 ~ 17.

[8] 孙德坤, 朱建华, 时捷, 等. 微波法制备 Al₂O₃/NaY 新型复合多孔催化材料[J]. 催化学报, 1998, **19**(1): 81 ~ 84.

[9] Deng S G, Lin Y S. Microwave heating synthesis of supported sorbents [J]. Chem Engineer Sci, 1997, **52**(10): 1563 ~ 1575.

[10] Carmona J G, Clemente R R, Morales J G. Comparative preparation of microporous VPI-5 using conventional and microwave heating techniques [J]. Zeolites, 1997, **18**: 340 ~ 346.

[11] 李济吾, 朱利中, 蔡伟建. 微波合成有机膨润土及其吸附水中有机物的性能[J]. 中国环境科学, 2004, **24**(6): 665 ~ 669.

[12] Li J, Zhu L, Cai W. Characteristics of organobentonite prepared by microwave as a sorbent to organic contaminants in water [J]. Colloids Surfaces A: Physicochem and Engineer Aspects, 2006, **281**(1 ~ 3): 177 ~ 183.

[13] Krishna B S, Murty D S R, Jai Prakash B S. Therodynamics of chromium (V) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay [J]. J Colloid Interface Sci, 2000, **229**: 230 ~ 236.

[14] Gemeay A H, El-Shebiny A S, Zaki A B. Adsorption and kinetic studies of the intercalation of some organic compounds onto Na⁺-montmorillonite [J]. J Colloid Interface Sci, 2002, **245**: 116 ~ 125.