

# 表面活性剂改性的螯合剂有机膨润土对水中 有机污染物和重金属的协同吸附研究

孙洪良<sup>1,2</sup>, 朱利中<sup>1</sup>

(1. 浙江大学环境科学系, 杭州 310028; 2. 浙江工商大学环境科学与工程系, 杭州 310035)

**摘要** 采用季铵盐阳离子(CTMA<sup>+</sup>)和有机螯合剂(Am)复合改性膨润土(IMB), 制得一系列螯合剂柱撑膨润土 IMB-CTMA-Am. 利用 X 射线衍射(XRD)分析、差热-热重(TG-DTA)分析、比表面积测定(N<sub>2</sub>-BET)以及元素分析等手段对吸附剂样品进行了表征. 结果表明, CTMA<sup>+</sup>和 Am 已柱撑进入膨润土层间. 吸附实验结果表明, IMB-CTMA-Am 能同时有效地去除有机污染物对硝基苯酚(PNP)和重金属铅(Pb<sup>2+</sup>), 其对水中对硝基苯酚的强吸附能力来源于分配作用的增加和层间距的增大, 而与比表面积无关. 傅里叶变换红外光谱(FTIR)显示, IMB-CTMA-Am 吸附 Pb<sup>2+</sup>后的 N—H 吸收峰向低频方向移动, 表明 Pb<sup>2+</sup>和膨润土层间的 Am 形成了稳定的配合物. 有机螯合剂 Am 和 Pb<sup>2+</sup>所形成配合物的稳定性越大, IMB-CTMA-Am 对 Pb<sup>2+</sup>离子的吸附能力也就越强.

**关键词** 改性膨润土; 协同吸附; 季铵盐阳离子; 对硝基苯酚; 重金属

**中图分类号** O661.1; O643; X131.2      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2007)08-1475-05

利用膨润土处理和再生废水已成为解决水环境污染的有效途径之一<sup>[1~3]</sup>. 膨润土是以蒙脱石为主要成分的层状铝硅酸盐, 层间可膨胀、阳离子交换容量大(CEC 一般为 0.8 ~ 1.2 mol/kg). 由于膨润土表面硅氧结构具有较强的亲水性, 层间阳离子易发生水合, 且键合能力较弱, 对水中污染物的吸附性能较差. 通过改变膨润土粘土矿物的表面性质和层间距, 能提高其吸附选择性和吸附性能. 采用季铵盐阳离子表面活性剂改性的膨润土是有机类污染物比较理想的吸附材料<sup>[4]</sup>; 用金属聚阳离子改性的膨润土对水中重金属等无机污染物具有较好的吸附性能<sup>[5]</sup>. 城镇生活废水和各种工业污水的混合处理导致混合废水中同时含有大量的有机物、重金属和各种其它污染物. 因而, 研制既能去除有机污染物, 又能同时去除重金属等无机污染物的膨润土吸附材料具有重要的应用价值<sup>[6]</sup>.

我们采用溴化十六烷基三甲基铵和有机螯合剂复合改性膨润土, 合成了一系列螯合剂柱撑有机膨润土, 研究了其吸附水中对硝基苯酚(PNP)和重金属离子(Pb<sup>2+</sup>)的行为.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

重金属离子 Pb<sup>2+</sup> 溶液用分析纯硝酸盐配制; 十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和对硝基苯酚(PNP)均为分析纯. 有机螯合剂乙二胺(En)、三乙烯四胺(TETA)和四乙烯五胺(TEPA)均为上海化学试剂公司产品, 分析纯, 纯度 >97%. 实验所用其它试剂均为分析纯或优于分析纯.

THZ-C 型台式恒温振荡器(江苏太仓实验设备厂); Carlo Erba 型元素分析仪; 日本岛津 UV-2450 型紫外分光光度计; AA700 型原子吸收光谱仪(Perkin-Elmer); Rigaku D/Max-2550PC 型 X 射线衍射仪; Vector 22(Bruker, Germany)傅里叶变换红外光谱仪; 600 型 DSC-TGA 热分析仪; NOVA 2000E 比

收稿日期: 2006-09-11.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50378081)、浙江省自然科学基金(批准号: Y504041)和浙江省教育厅科研基金(批准号: 20041384)资助.

联系人简介: 孙洪良(1960 年出生), 男, 博士, 副教授, 主要从事溶液配位化学和污染控制化学研究.

E-mail: sunhongliang@mail.zjgsu.edu.cn

表面积与孔径分析测定仪.

## 1.2 螯合剂柱撑有机膨润土 IMB-CTMA-Am 的制备

将 20 g 干燥、经研磨后过 200 目筛的内蒙膨润土原土(IMB)置于 200 mL 含 10 g CTMAB 的阳离子表面活性剂溶液中,于室温(25 °C)下搅拌 24 h 后,加入 200 mL 含一定配比的一种有机螯合剂 Am 溶液.继续在 25 °C 下搅拌 24 h,经离心后将沉淀用去离子水洗涤多次,直到洗出溶液用 AgNO<sub>3</sub> 检测无 Br<sup>-</sup> 存在为止.将沉淀于 60 °C 下烘干、研磨,过 200 目筛,在室温下置于干燥器中备用.

## 1.3 有机物和重金属吸附实验

将 0.1 g 有机膨润土加入到装有 40 mL 的一系列含相同浓度(0 ~ 1.5 mmol/L)PNP 和 Pb<sup>2+</sup> 的混合溶液的 50 mL 碘量瓶中,盖紧塞子,于 25 °C 以 150 r/min 的速度振荡 24 h,然后以 3000 r/min 速度离心后,取上层清液 20 mL,置于 25 mL 离心管中,加入 1 滴 0.1 mol/L HCl 溶液,混匀后分别测定溶液中 PNP 和 Pb<sup>2+</sup> 的平衡浓度. Pb<sup>2+</sup> 浓度用原子吸收法测定,测定波长为 217 nm; PNP 浓度用 UV-2450 型紫外分光光度计在波长 317 nm 下测定;根据初始浓度和平衡浓度计算吸附量.

## 1.4 吸附剂结构表征

对膨润土原土和各类改性膨润土进行 X 射线衍射(XRD)分析、差热-热重(DTA-TG)分析及 FTIR 光谱分析.将吸附剂样品在 110 °C 温度下真空脱气 16 h 后进行比表面积测定,吸附介质为高纯氮(N<sub>2</sub>-BET 法).

# 2 结果与讨论

## 2.1 结构表征

由表 1 元素分析结果可见,膨润土原土 IMB 中的 C 和 N 含量几乎为零,表明所用膨润土原土是一种无机粘土,XRD 物相分析结果表明,膨润土原土蒙脱石矿物含量高于 95%,阳离子交换容量为 1.084 mol/kg<sup>[7]</sup>.而有机膨润土 IMB-CTMA 中 C 和 N 的含量比为 16.30,这一结果和 CTMA 中的理论 C 和 N 的含量比(16.29)一致.IMB-CTMA 中含 CTMA<sup>+</sup> 为 934 mmol/kg,相当于 1.27 CEC 的膨润土原土阳离子交换容量.由表 1 可见,在 IMB-CTMA 中加入螯合剂 Am 后,C 和 N 含量增加,C 和 N 的含量比下降,表明 Am 已进入膨润土层间.由于在 IMB-CTMA-Am 制备过程中并未将溶液(pH 约为 7)进行酸化,因而有机螯合剂 Am 不是由阳离子交换,而是通过层间域内的长链烷基季铵盐阳离子 CTMA<sup>+</sup> 对其的疏水键合<sup>[8]</sup>(hydrophobic anchoring)进入到膨润土内.

Table 1 Elemental analysis of natural and modified bentonites

Sample	C <sup>a</sup> (%)	N (%)	C/N	Content of CTMA <sup>b</sup> / (mmol · kg <sup>-1</sup> )	Content of Am <sup>c</sup> / (mmol · kg <sup>-1</sup> )
IMB <sup>d</sup>	0.02	0.00			
IMB-CTMA	21.34	1.31	16.30	943 <sup>e</sup>	
IMB-CTMA-En	21.98	1.44	15.24	958	35.7
IMB-CTMA-TETA	23.11	1.73	13.52	991	61.5
IMB-CTMA-TEPA	23.26	1.82	12.75	992	62.0

a. The organic carbon contents of CTMA, En, TETA and TEPA are 80.2%, 40.0%, 49.3% and 50.8%, respectively; b. the contents of CTMA per kilogram of modified bentonites; c. the contents of organic chelating agents Am (Am = En, TETA and TEPA) per kilogram of modified bentonites; d. IMB refers to Inner Mongolia of bentonites; e. calculated from organic carbon content.

图 1 为 X 射线衍射分析(XRD)图谱.膨润土原土的层间距( $d_{001}$ )为 1.52 nm,相当于蒙脱石结构层(0.96 nm)与二层吸附水分子厚度之和,表明此原土为钙基蒙脱石<sup>[9,10]</sup>.由图 1 中  $d_{001}$  值可知,各类膨润土层间距的大小顺序为 IMB-CTMA-TEPA > IMB-CTMA-TETA > IMB-CTMA-En > IMB-CTMA > IMB.显然,改性后的膨润土层间距增大,而螯合剂柱撑有机膨润土层间距的大小顺序则与螯合剂 Am 的分子结构大小一致,即 TEPA > TETA > En.

膨润土原土和改性膨润土的差热曲线(DTA)如图 2 所示.可见,改性后的膨润土层间吸附水的逸出温度呈下降趋势,从原土的 111 °C(图 2 中虚线 A)下降到 IMB-CTMA-TEPA 的 61 °C.这是由于螯合剂柱撑有机膨润土的表面疏水性增强,对水分子的吸附固定能力减弱,使层间吸附水减少所致.螯合

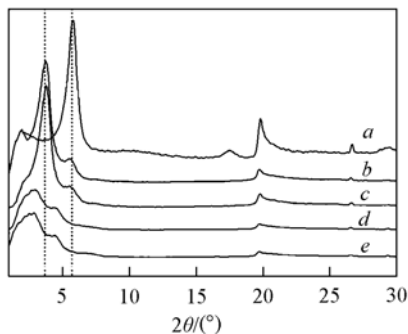


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of natural and modified bentonites

a. IMB,  $d_{001} = 1.52$  nm; b. IMB-CTMA,  $d_{001} = 2.32$  nm;  
c. IMB-CTMA-En,  $d_{001} = 2.36$  nm; d. IMB-CTMA-TETA,  
 $d_{001} = 3.02$  nm; e. IMB-CTMA-TEPA,  $d_{001} = 3.07$  nm.

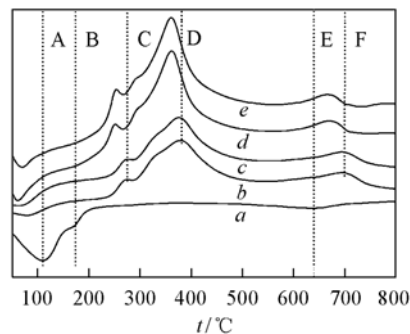


Fig. 2 DTA curves of natural and modified bentonites

a. IMB; b. IMB-CTMA; c. IMB-CTMA-En;  
d. IMB-CTMA-TEPA; e. IMB-CTMA-TETA.

剂柱撑有机膨润土结构水的脱羟基温度也从原土的 639 °C (图 2 虚线 E) 下降到 IMB-CTMA-TEPA 的 561 °C. 有机膨润土 IMB-CTMA 在 273 °C (图 2 虚线 C) 和 379 °C (图 2 虚线 D) 的放热峰对应的是有机物分解燃烧的温度. 由图 2 可见, IMB-CTMA-Am 的这两个放热峰均向低温区移动, 表明螯合剂 Am 已进入蒙脱石结构中<sup>[11]</sup>.

图 3 为膨润土原土、有机膨润土 IMB-CTMA 以及 IMB-CTMA-En 吸附  $Pb^{2+}$  前后的 FTIR 图谱. 由图 3 可见, IMB-CTMA-En 吸附前在  $1648\text{ cm}^{-1}$  处的 N—H 特征吸收峰较弱, 和  $1636\text{ cm}^{-1}$  处的层间水分子羟基 O—H 弯曲振动吸收峰重叠后难以分辨. 但在其吸附了  $Pb^{2+}$  后, 在  $1384\text{ cm}^{-1}$  处出现一强吸收峰, 可归属于螯合剂 En 中—NH<sub>2</sub> 和  $Pb^{2+}$  配位后的 N—H 弯曲振动. 这是由于进入膨润土层间的重金属离子与螯合剂 En 上的胺氮发生配位后, N—H 键的力常数降低, 其吸收峰向低频方向移动所致<sup>[12]</sup>.

## 2.2 吸附性能

本文中各类膨润土对重金属离子  $Pb^{2+}$  和对硝基苯酚 (PNP) 的吸附满足 Freundlich 吸附等温方程为

$$Q = K_f c_e^n$$

式中,  $c_e$  为水中吸附质的平衡浓度;  $Q$  为平衡时的吸附量 (mmol/kg);  $n$  为 Freundlich 吸附指数,  $K_f$  为 Freundlich 吸附常数.

2.2.1 对有机物 PNP 的吸附 各类膨润土吸附水中 PNP 的等温曲线如图 4(A) 所示. 由图 4(A) 可以看出, 膨润土原土由于其表面具有较强的亲水性, 所以吸附 PNP 的性能很弱, 而用 CTMA<sup>+</sup> 经层间阳离子交换改性后, 其吸附能力显著增加. 这是因为改性后的膨润土亲水性减弱, 疏水性增强, 从而提高了对有机物的吸附性能. 同时进入膨润土内的表面活性剂在膨润土层间创造一个较好的分配介质, 使有机物“溶解”在阳离子表面活性剂 CTMA<sup>+</sup> 中非极性长烷基脂肪链所形成的有机相中.

Smith 等<sup>[13]</sup> 研究发现, 有机膨润土对有机污染物的吸附一般通过表面吸附与层间有机相中的分配作用来实现. 短碳链阳离子表面活性剂改性的有机膨润土对有机物的吸附特征为表面吸附、强的溶质吸收和竞争吸附; 而长碳链阳离子表面活性剂改性的有机膨润土则为分配作用、弱的溶质吸收和非竞争吸附. 由图 4(A) 可见, 采用螯合剂 Am 和 CTMAB 共同改性的膨润土 IMB-CTMA-Am, 其吸附水中对硝基苯酚的能力要比 CTMAB 单一改性的膨润土 IMB-CTMA 强. 比较图 4(A) 中吸附等温线发现, 改性膨润土吸附水中 PNP 能力大小的顺序为 IMB-CTMA-TEPA > IMB-CTMA-TETA > IMB-CTMA-En, 这一顺

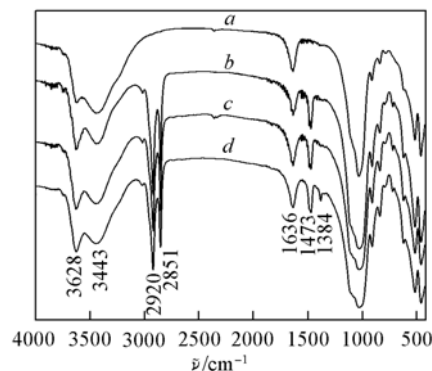


Fig. 3 FTIR spectra of IMB (a), IMB-CTMA (b) IMB-CTMA-En before (c) and after (d) sorption

序和螯合剂 Am 的碳链长度大小的顺序一致, 即 TEPA > TETA > En.

吸附剂比表面积也是反映吸附性能的一个重要参数. 一般来说, 吸附剂比表面积越大, 其饱和吸附量越大. 但  $N_2$ -BET 法比表面积测定结果表明, 各类改性膨润土的比表面积 ( $3.19 \sim 7.89 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 均要比膨润土原土的比表面积 ( $58.544 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 小. 由此可以认为, 用长碳链阳离子表面活性剂 CTMAB 改性的有机膨润土对水中 PNP 的吸附主要表现为 PNP 在长碳链疏水介质中的分配. 当 CTMAB 与 Am 共同改性膨润土后, 提高了螯合剂柱撑有机膨润土中有机碳的含量, 获得了一种更强的分配介质, 有利于有机物从水相转移到膨润土层间的有机相而发生吸附. 与此同时, 随着螯合剂 Am 的加入, 膨润土的层间距增加. 因而, IMB-CTMA-Am 对水中 PNP 的强吸附能力是源于 PNP 在膨润土层间有机相中分配作用的增加和膨润土层间距的增大.

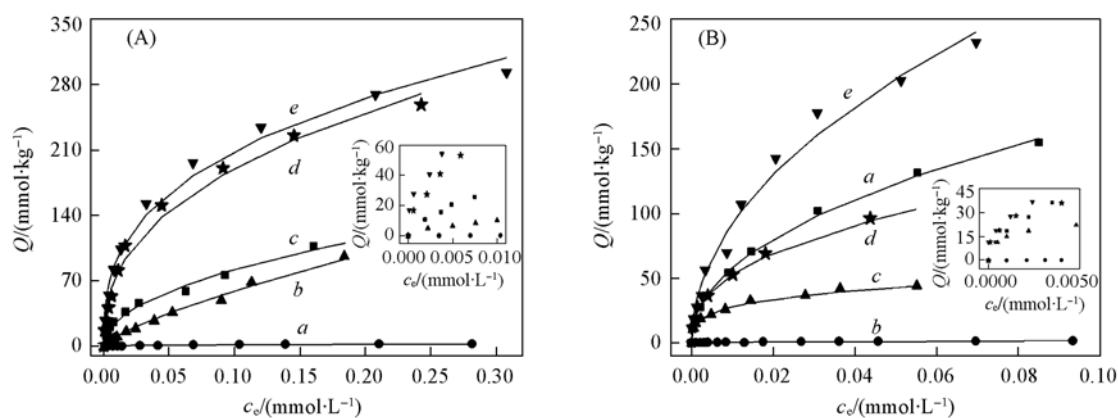


Fig. 4 Freundlich sorption isotherms of PNP (A) and  $Pb^{2+}$  (B) onto natural and modified bentonites ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0\text{--}1.5 \text{ mmol/L}$ )

a. IMB; b. IMB-CTMA; c. IMB-CTMA-En; d. IMB-CTMA-TETA; e. IMB-CTMA-TEPA.

2.2.2 对重金属离子  $Pb^{2+}$  的吸附 通常, 用阳离子表面活性剂改性得到的有机膨润土, 由于其层间可交换的阳离子已被表面活性剂替换, 对重金属离子等无机污染物的吸附能力非常弱. 从图 4(B) 可见,  $Pb^{2+}$  在 IMB-CTMA 上的等温吸附曲线几乎近似为一条水平直线 (曲线 b). 同样, 如果没有其它因素影响, 螯合剂柱撑有机膨润土 IMB-CTMA-Am 对重金属离子的去除效果也应该与 IMB-CTMA 一样很弱. 但从图 4(B) 可见, 3 种螯合剂柱撑有机膨润土 IMB-CTMA-En (曲线 c)、IMB-CTMA-TETA (曲线 d) 和 IMB-CTMA-TEPA (曲线 e) 对  $Pb^{2+}$  的吸附能力都比 IMB-CTMA 强得多. 这一结果显然无法用表面性质的改变和层间距的变化来解释, 因为用 CTMAB 和 Am 共同改性得到的螯合剂柱撑有机膨润土的有机碳含量提高, 疏水性增强, 更不利于极性水合金属离子的吸附. 从图 4(B) 可以看出, 3 种螯合剂柱撑有机膨润土吸附重金属离子  $Pb^{2+}$  的能力强弱的顺序为 IMB-CTMA-TEPA > IMB-CTMA-TETA > IMB-CTMA-En. 而在水溶液中, TEPA、TETA 和 En 与重金属  $Pb^{2+}$  形成配合物的稳定常数  $\lg K$  分别为 10.5, 10.4 和 8.45<sup>[14]</sup>, 即配合物的稳定性大小顺序为  $[M(\text{TEPA})]^{2+} > [M(\text{TETA})]^{2+} > [M(\text{En})_2]^{2+}$ , 这一顺序与上述螯合剂柱撑有机膨润土对  $Pb^{2+}$  吸附能力的大小顺序一致, 即螯合剂 Am 和  $Pb^{2+}$  所形成配合物的稳定性越大, 螯合剂柱撑有机膨润土 IMB-CTMA-Am 对重金属离子  $Pb^{2+}$  的吸附能力就越强.

由上述结果可见, 有机螯合剂 Am 的引入是导致膨润土吸附重金属离子能力增强的主要因素, 这是因为溶液中的重金属离子  $Pb^{2+}$  可以通过和膨润土层间的有机螯合剂 Am 形成配合物而被吸附. 事实上, 粘土类矿物层间重金属配合物的存在已经得到证实<sup>[12]</sup>, 当然, 螯合剂和重金属离子在膨润土层间所形成配合物的结构和存在状态还有待于进一步研究.

较有意义的是, 在较低浓度范围内, 螯合剂柱撑有机膨润土对  $Pb^{2+}$  的吸附能力要比膨润土原土强, 而 IMB-CTMA-TEPA 对  $Pb^{2+}$  的去除效果在本实验浓度下都好于膨润土原土. 这意味着 IMB-CTMA-Am 不仅可以同时去除水中的重金属离子和有机污染物, 而且还能有效地去除低浓度废水中的重金属离子. 因此, 螯合剂柱撑有机膨润土在城镇混合污水的深度处理中具有潜在的应用价值.

综上所述, 螯合剂柱撑有机膨润土 IMB-CTMA-Am 能有效地吸附水中的对硝基苯酚和  $Pb^{2+}$ , 对有

机物对硝基苯酚的吸附主要表现为 PNP 在长碳链疏水介质中的分配, 其吸附能力和膨润土内有机碳含量和层间距一致, 而与比表面积无关; 对水中重金属离子的吸附机理是  $Pb^{2+}$  和进入膨润土层间的有机螯合剂 Am 形成了配合物, 其吸附能力和所形成配合物的稳定性一致。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Sjöblom R. , Bjurström H. , Pusch R. . Appl. Clay Sci. [J] , 2003 , **23** : 187—193
- [ 2 ] Pivato A. , Raga R. . Waste Manage[J] , 2006 , **26**(2) : 123—132
- [ 3 ] Villar M. V. , García-Siñeriz J. L. , Bárcena I. , *et al.* . Engineering Geology[J] , 2005 , **80** : 175—198
- [ 4 ] Zhu L. , Chen B. , Shen X. . Environ. Sci. Technol. [J] , 2000 , **34**(3) : 468—475
- [ 5 ] Saha U. K. , Taniguchi S. , Sakurai K. . Soil Sci. Soc. Am. J. [J] , 2002 , **66** : 117—128
- [ 6 ] Andini S. , Cioffi R. , Montagnaro F. , *et al.* . Appl. Clay Sci. [J] , 2006 , **31** : 126—133
- [ 7 ] Ma J. , Zhu L. . J. Hazard. Mater. [J] , 2006 , **136**(3) : 982—988
- [ 8 ] Malakul P. , Srinivasan K. R. , Wang H. Y. . Ind. Eng. Chem. Res. [J] , 1998 , **37** : 4296—4301
- [ 9 ] PAN Zhao-Lu(潘兆橹) , WAN Pu(万朴) . Applied Mineralogy(应用矿物学)[M] , Wuhan: Wuhan Technical University Press, 1993 : 217
- [ 10 ] WANG Hong-Xi(王鸿禧) . Bentonite(膨润土)[M] , Beijing: Geological Press, 1980: 83—85
- [ 11 ] He H. , Ding Z. , Zhu J. , *et al.* . Clays and Clay Minerals[J] , 2005 , **53**(3) : 287—293
- [ 12 ] Velghe F. , Schoonheydt R. A. , Uytterhoeven J. B. , *et al.* . J. Phys. Chem. [J] , 1977 , **81**(12) : 1187—1194
- [ 13 ] Smith J. A. , Galan A. . Environ. Sci. Technol. [J] , 1995 , **29**(3) : 685—692
- [ 14 ] Smith R. M. , Martell A. E. . Critical Stability Constants, Vol. 2: Amine[M] , New York-London: Plenum Press, 1975

## Simultaneous Adsorption of Organic Pollutant and Heavy Metal onto Surfactant-Modified Organobentonites with Chelating Ligands

SUN Hong-Liang<sup>1,2\*</sup> , ZHU Li-Zhong<sup>1</sup>

(1. Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310012, China;

2. Department of Environmental Science & Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China)

**Abstract** The surfactant-modified organobentonites with chelating ligands, IMB-CTMA-Am, were synthesized, where IMB refers to natural bentonite obtained from Inner Mongolia of China, CTMAB refers to quaternary ammonium cation surfactant of cetyltrimethylammonium bromide, and Am refers to the chelating ligands, respectively. The adsorbent samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric and differential thermal (TG-DTA) analyses, specific surface area ( $N_2$ -BET) measurements, and elemental analysis. The results indicated that CTMA<sup>+</sup> and Am intercalated into the lamellae of bentonites successfully. The adsorption experiments showed that IMB-CTMA-Am could effectively adsorb organic pollutant *p*-nitrophenol (PNP) and heavy metal ion  $Pb^{2+}$  in waste water system simultaneously. The adsorption capabilities of IMB-CTMA-Am are greater than natural bentonite IMB and modified bentonite IMB-CTMA. Fourier transform infrared (FTIR) spectrum study revealed that the N—H vibrational frequency of IMB-CTMA-Am was downshifted after  $Pb^{2+}$  adsorption, which demonstrates the formation of a metal complex between metal ion  $Pb^{2+}$  and Am in the interlayers of the modified bentonites. The adsorption capacity of  $Pb^{2+}$  onto IMB-CTMA-Am agrees with the stability constant of the complex formed.

**Keywords** Modified bentonite; Simultaneous adsorption; Quaternary ammonium cation; *p*-Nitrophenol; Heavy metal

(Ed. : K, G)