

# 苯蒸气在有机膨润土上的吸附动力学

第六图书馆

本文研究了苯蒸气在溴化十六烷基三甲基胺(CTMAB)系列单阳离子有机膨润土上的吸附动力学过程。结果表明,苯蒸气在有机膨润土上的吸附符合一级动力学方程,即: $r=KvCo$ ;在12h内,吸附反应均可达到平衡,吸附速率常数( $Kv$ )与温度( $T$ )成正相关,吸附反应的活化能在9.50-17.92kJ·mol<sup>-1</sup>之间。本文研究了苯蒸气在溴化十六烷基三甲基胺(CTMAB)系列单阳离子有机膨润土上的吸附动力学过程。结果表明,苯蒸气在有机膨润土上的吸附符合一级动力学方程,即: $r=KvCo$ ;在12h内,吸附反应均可达到平衡,吸附速率常数( $Kv$ )与温度( $T$ )成正相关,吸附反应的活化能在9.50-17.92kJ·mol<sup>-1</sup>之间。气态苯 吸附 动力学 活化能 苯蒸气 废气处理环境化学苏玉红 沈学优 等浙江大学环境科学系,杭州3100282001第六图书馆

# 苯蒸气在有机膨润土上的吸附动力学<sup>1)</sup>

苏玉红 沈学优 朱利中<sup>2)</sup>

(浙江大学环境科学系, 杭州, 310028)

## 摘 要

本文研究了苯蒸气在溴化十六烷基三甲基铵 (CTMAB) 系列单阳离子有机膨润土上的吸附动力学过程。结果表明, 苯蒸气在有机膨润土上的吸附符合一级动力学方程, 即:  $r = K(C_0 - C_t)$ ; 在 12h 内, 吸附反应均可达到平衡, 吸附速率常数 ( $K$ ) 与温度 ( $T$ ) 成正相关, 吸附反应的活化能在 9.50—17.92 kJ·mol<sup>-1</sup> 之间。

关键词: 气态苯、吸附、动力学、活化能。

气态吸附是环境中挥发性有机物 (VOCs) 的一种重要存在形式, 研究结果表明, 粘土类矿物对气态 VOCs 有较强的吸附能力<sup>[1-4]</sup>, 其大小与粘土颗粒的表面性质及含水量高低有关, 吸附机理复杂<sup>[5]</sup>。阳离子表面活性剂进入土壤中对 VOCs 的吸附有显著影响<sup>[1]</sup>, 因此, 研究 VOCs 在改性粘土上的吸附行为对于探讨 VOCs 在环境中的迁移转化规律具有重要意义。

目前, 含苯废气治理技术主要有: 吸附净化技术、吸收净化技术、催化燃烧净化技术和生物净化技术<sup>[6]</sup>, 其中最常用的是活性炭吸附净化法。膨润土是一种以蒙脱石为主要矿物的粘土岩, 具有较大的比表面积和阳离子交换容量, 吸附性能好。与活性炭相比, 其价格低廉, 后处理方便, 用季铵盐阳离子表面活性剂改性制得的有机膨润土在水处理及污染环境修复中有很好的应用潜力, 已引起许多学者关注<sup>[7,8]</sup>。

本文以苯为研究对象, 对比研究了原土和溴化十六烷基三甲基铵 (CTMAB) 改性的有机膨润土对苯蒸气的吸附动力学行为, 试图为研究 VOCs 在环境中的迁移转化规律及有机膨润土在有机废气处理中的应用提供理论参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及仪器

原土为钠基膨润土, 阳离子交换容量为 60 meq·100g<sup>-1</sup> 土, 在膨润土中分别加入一定浓度的阳离子表面活性剂溶液, 恒温振荡 2h, 产物经洗涤、真空抽滤后, 在空气 (相对湿度为 60%) 中干燥、研磨、过筛, 即制得有机膨润土。制得的有机膨润土用相应表面活性剂的英文缩写加上一个数字前缀表示, 例如, 100CTMAB-膨润土表示用 100%

1) 国家自然科学基金资助项目, 项目号: 29777005 2) 通讯联系人。

CEC (原土) 的 CTMAB 改性制得的有机膨润土。

福立-9790L 型气相色谱仪; CQ-250 型超声波清洗器。

### 1.2 实验方法

一定温度下 (277—317K), 在 50ml 具塞碘量瓶中加入 0.50g 原土或有机膨润土 (过 100 目筛), 通入一定量的苯蒸气, 密封, 用气相色谱法迅速测定瓶中苯蒸气的初始浓度, 恒温静置, 每隔 1h 测定一次瓶中苯蒸气的浓度, 校正后计算有机膨润土中苯的吸附量, 绘制吸附量 ( $Q$ ) 与时间 ( $t$ ) 的关系曲线, 确定吸附速率, 通过改变苯蒸气的起始浓度, 求出一定温度下的吸附速率常数 ( $K_1$ ), 根据  $K_1$  与起始浓度的关系, 确定吸附反应级数; 通过改变反应温度, 求出吸附反应的活化能 ( $E_a$ ) 及指前因子 ( $A$ )。

有机膨润土中苯的吸附量用  $CS_2$  脱附法校正: 吸附后的有机膨润土中加入适量  $CS_2$ , 超声提取 15min, 用气相色谱法测定溶液中苯的含量, 实验结果表明, 用  $CS_2$  超声提取法脱附原土及有机膨润土中的苯, 其提取率可达 82—95%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附速率和平衡时间

每隔 1h 测定一次有机膨润土中吸附的苯, 以确定吸附反应的吸附速率和平衡时间, 实验结果表明, 在 277—317K 范围内, 有机膨润土吸附苯蒸气的反应在 12h 内均可达到平衡, 吸附速率与起始浓度及有机膨润土本身的性质有关, 例如: 在 303K 时, 用 40CTMAB-膨润土吸附苯蒸气, 吸附反应的平衡时间和吸附速率依次增大, 见图 1。

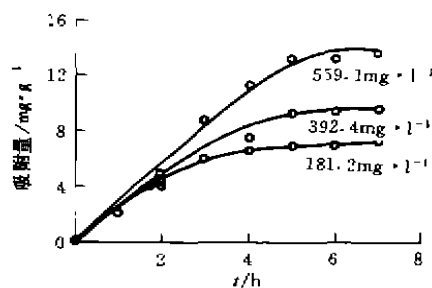


图 1 苯蒸气在 40CTMAB-膨润土上的吸附速率曲线

Fig. 1 Sorption rate curves of vapor phase benzene onto 40CTMAB-organobentonite

吸附速率与有机膨润土本身的性质, 如孔容、孔隙率、层间距、比表面积、有机碳含量等有关, 如在 303K,  $C_0 = 180 \pm 20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  时, 四种有机膨润土的吸附速率为: 60CTMAB > 40CTMAB; 80CTMAB > 100CTMAB, 见图 2。其中 40CTMAB-膨润土最快达到吸附平衡, 吸附速率基本为一恒定值, Pernel 等的研究表明<sup>[5]</sup>, 在不饱和土壤体系中, VOCs 的吸收 (uptake) 机理包括: 吸附于固体矿物质表面, 即气/固界面吸附; “相似相溶”于土壤有机质中; 吸附于气/水界面; 溶解于土壤吸附态水膜中, 几种吸收机理的相对贡献率与土壤粒度及表面性质, 有机质含量、湿度、温度及 VOCs 本身性质紧密相

次。在低湿度土壤中, VOCs 主要以前两种形式存在。由图 2 可知, 80CTMAB-膨润土和 100CTMAB-膨润土的吸附速率先迅速增大, 再逐渐减小至恒定值, 表明吸附过程中, 不同吸附机理的贡献率发生了变化, 由最初的矿物质表面吸附为主逐渐转变为有机质“相似相溶”(即分配作用)为主。

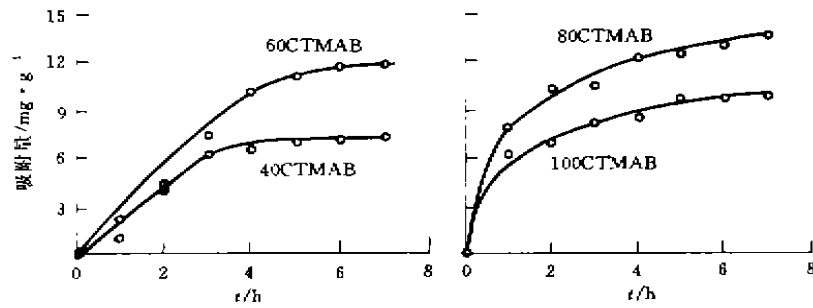


图 2 苯蒸气在有机膨润土上的吸附速率曲线

Fig. 2 Sorption rate curves of vapor phase benzene onto organobentonite

## 2.2 吸附速率方程

根据实验方法, 测定不同吸附时间内原土和有机膨润土中的苯, 并对所得吸附速率曲线进行线性回归, 求出吸附速率 ( $r$ ,  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ), 通过改变起始浓度, 求出吸附反应的级数 ( $n$ ), 实验结果表明, 原土或膨润土对苯蒸气的吸附速率与起始浓度 ( $C_0$ ) 呈线性关系, 回归方程如下:

$$r = K_1 C_0 + M \quad (1)$$

式中,  $K_1$  为吸附速度常数,  $M$  为一常数。由 (1) 式可知, 苯蒸气在原土和有机膨润土上的吸附为一级反应 ( $n=1$ ), 不同温度下, 其吸附速率方程及吸附速率常数见表 1。

表 1 苯蒸气在原土和有机膨润土上的吸附速度方程和吸附速度常数 ( $K_1$ )

Table 1 Equations of sorption rate of benzene vapor onto original bentonite and organobentonites

土样	$T$ / K	吸附速度方程	相关系数	$K_1$ / $\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
原土	277	$r = 0.089 C_0 + 0.001$	0.991	0.089
	287	$r = 0.098 C_0 + 0.002$	0.997	0.098
	317	$r = 0.167 C_0 - 0.003$	0.993	0.167
20CTMAB-膨润土	277	$r = 0.051 C_0 + 0.001$	0.998	0.051
	287	$r = 0.083 C_0 - 0.001$	0.992	0.083
	317	$r = 0.144 C_0 - 0.007$	0.958	0.144
40CTMAB-膨润土	287	$r = 0.079 C_0 - 0.002$	0.965	0.079
	297	$r = 0.082 C_0 + 0.001$	0.997	0.082
	317	$r = 0.117 C_0 - 0.001$	0.992	0.117

续表 1

土样	T/K	吸附速度方程	相关系数	$K_v/\mu^{-1}\cdot h^{-1}$
60CTMAB-膨润土	287	$r = 0.078 C_0 - 0.001$	0.991	0.033
	297	$r = 0.089 C_0 - 0.003$	0.932	0.069
	313	$r = 0.134 C_0 - 0.004$	0.970	0.134
80CTMAB-膨润土	287	$r = 0.075 C_0 + 0.003$	0.956	0.075
	297	$r = 0.060 C_0 - 0.001$	0.992	0.060
	313	$r = 0.105 C_0 - 0.001$	0.937	0.105
100CTMAB-膨润土	287	$r = 0.035 C_0 - 0.001$	0.949	0.035
	297	$r = 0.041 C_0 + 0.001$	0.975	0.041
	317	$r = 0.054 C_0 - 0.002$	0.864	0.054

### 2.3 活化能及指前因子

由 Arrhenius 公式:

$$K_v = A \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

$$\ln K_v = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

用  $\ln K$  对  $1/T$  作图, 可求出吸附反应的活化能  $E_a$  和指前因子  $A$ 。见表 2。

表 2 苯蒸气在原土和有机膨润土上吸附反应的活化能和指前因子

Table 2 Activation energy and preexponential factor of sorption of benzene vapor onto original bentonite and organobentonites

土样	原土	20CTMAB	40CTMAB	60CTMAB	80CTMAB	100CTMAB
活化能 $(kJ \cdot mol^{-1})$	11.88	17.92	10.39	15.52	9.50	10.91
指前因子	14.96	133.81	5.88	50.81	4.09	3.40

## 3 结论

苯蒸气在有机膨润土上的吸附符合一级动力学方程, 即:  $r = K_v C_0$ , 其吸附速率与苯蒸气的起始浓度及有机膨润土的性质 (如有机碳含量、层间距、孔密度等) 有关。在 12h 内, 吸附反应均可达到平衡, 吸附速率常数 ( $K_v$ ) 与温度 ( $T$ ) 成正相关, 吸附反应的活化能在  $9.50 \sim 17.92 kJ \cdot mol^{-1}$  之间。

### 参 考 文 献

- [1] Spencer M Steinberg, Vapor Phase Sorption of Benzene by Cationic Surfactant Modified Soil. *Chemosphere*, 1999, **38** (9): 2143-2153
- [2] Yang Guo, Gas-Phase Adsorption and Desorption of Single-Component and Binary Mixtures of Volatile Organic Contaminants on Soil. *Environ. Eng. Sci.*, 1998, **15** (3): 203-214
- [3] Fergus A Morrissey, Mark E Grismer, Kinetics of Volatile Organic Compound Sorption/Desorption on Clay Minerals. *J. Contam. Hydrol.*, 1999, **36** (3): 291-313

- [4] Molly S Costanza, Mark I Brusseau, Contaminant Vapor Adsorption at the Gas-Water Interface in Soils. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34** (1): 1—11
- [5] Kurt D Perret, R Dean Rhue, P Surash L Rao et al., Vapor-Phase Sorption of *p*-Xylene and Water on Soils and Clay Minerals. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26** (4): 756—763
- [6] 陶有胜, “三苯”废气治理技术, 环境保护, 1999, (8): 20—21
- [7] Zhu Lizhong, 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
- [8] Zhu Lizhong, Chen Baohang, Shen Xueyou, Sorption of Phenol, *p*-Nitrophenol, and Aniline to Dual-Cation Organobentonites from Water. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34** (2): 468—475

2000年11月30日收到.

## KINETICS OF BENZENE VAPOR SORPTION ONTO ORGANOBENTONITES

Su Yuhong    Shen Xueyou    Zhu Lizhong

(Department of Environmental Sciences, Zhejiang University, Hangzhou, 310028)

### ABSTRACT

Sorption kinetics of benzene vapor onto organobentonites modified by cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB) was discussed. Results indicated that the sorption was the first order reaction  $r = K_s C_0$ , the sorption rates depended on initial concentration of benzene vapor, Sorptive equilibrium has been achieved within 12 hours at 277—317K. The  $K_s$  was shown to be correlated with the temperature ( $T$ ). The activation energies were ranged from 9.50  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  to 17.92 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Keywords:** benzene vapor, sorption, kinetics, activation energy.