

CTMAB/CPAM 复合改性膨润土吸附水中苯酚和硝基苯

王通¹, 朱润良^{1*}, 葛飞¹, 朱建喜², 何宏平², 陈望香¹

(1. 湘潭大学环境科学与工程系, 湘潭 411105; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

摘要:用十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和阳离子型聚丙烯酰胺(CPAM)改性膨润土,制得系列 CTMAB-膨润土(C-Bt)、CPAM-膨润土(P-Bt)和复合改性膨润土(C/P-Bt)。采用 XRD 分析了各类有机膨润土的底面间距,并比较了它们吸附水中苯酚和硝基苯的性能。结果显示,C/P-Bt 的底面间距大于相应的 C-Bt 和 P-Bt,表明 CTMAB 与 CPAM 能同时层插到膨润土层间。C/P-Bt 吸附性能优于 C-Bt 及 C-Bt 加 P-Bt,在相同平衡浓度下(苯酚为 7.045 mg/L,硝基苯为 409 mg/L),60C/4% P-Bt 对苯酚和硝基苯的吸附量分别为 150 mg/g 和 69 mg/g,吸附量比 60C-Bt 分别提高了 26% 和 28%,比 60C-Bt 加 4% P-Bt 分别提高了 22% 和 26%,表现出明显协同吸附效应。这说明 CTMAB 在 C/P-Bt 层间的排列模式受 CPAM 的影响,形成了对有机物亲和能力更强的吸附介质。该新型有机膨润土在有机污染控制中有良好的应用前景。

关键词:有机膨润土;苯酚;硝基苯;吸附;废水处理

中图分类号:X52 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)02-0385-05

Sorption of Phenol and Nitrobenzene in Water by CTMAB/CPAM Organobentonites

WANG Tong¹, ZHU Run-liang¹, GE Fei¹, ZHU Jian-xi², HE Hong-ping², CHEN Wang-xiang¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A series of cetyltrimethyl ammonium bromide bentonite (C-Bt), cationic polyacrylamide bentonite (P-Bt) and composite organobentonite (C/P-Bt) were synthesized by modifying bentonite with cetyltrimethyl ammonium bromide (CTMAB) and/or cationic polyacrylamide (CPAM). The basal spacings of the obtained organobentonites were analyzed with XRD. The sorption capacities of phenol and nitrobenzene to these organobentonites from water were examined. The results showed that the basal spacing values of C/P-Bt were larger than those of C-Bt and P-Bt, which indicated a simultaneous intercalation of bentonite interlayers by CTMAB and CPAM. The sorption capacity of C/P-Bt was better than that of C-Bt. Under the same equilibrium concentration (7.045 mg/L for phenol and 409 mg/L for nitrobenzene), the sorbed amounts of phenol and nitrobenzene on 60C/4% P-Bt were 150 and 69 mg/g, which enhanced 26% and 28% respectively comparing with those on 60C-Bt. Furthermore, the sorption capacity of 60C/4% P-Bt was better than the sum of 60C-Bt and 4% P-Bt, and the sorbed amounts of phenol and nitrobenzene enhanced 22% and 26% respectively, showing an obvious synergistic sorption effect. An explanation for these results was that the arrangement model of CTMAB within the C/P-Bt interlayers was affected by CPAM, which led to the formation of organic phase with better affinity to the organic compounds. This novel organobentonites may have wide applications in organic pollution control.

Key words: organobentonites; phenol; nitrobenzene; sorption; wastewater treatment

有机膨润土是指有机阳离子/分子吸附到膨润土层间形成的一类有机-无机复合材料,对有机物吸附性能良好^[1],与活性炭等传统吸附剂相比,具有对多种有机物无明显竞争吸附、吸附效率相对稳定、吸附容量大、易回收等特点^[2-3],因而在废水和废气处理、土壤修复、垃圾填埋场及石油类有机液体储存场所防渗处理等污染控制领域有广阔的应用前景,与活性炭优势互补^[2,4-7]。

目前常用的改性有机阳离子是带长烷基链的季铵盐型阳离子表面活性剂^[8-13],有机物主要通过分配作用进入到表面活性剂烷基链形成的有机相

中^[2],而烷基链的排列模式和堆积密度是影响有机膨润土吸附性能的重要因素^[14-16]。此外,也有研究用高分子聚合物改性制备有机膨润土^[17-22],可以通过特殊吸附作用(如形成氢键)而吸附有机污染物。因此,用阳离子表面活性剂和 高分子聚合物共同改

收稿日期:2009-03-30;修订日期:2009-06-30

基金项目:国家杰出青年科学基金项目(40725006);国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA06Z328);湘潭大学青年基金项目(08XZX15);湖南省研究生科研创新基金项目(X2008YJSCX20)

作者简介:王通(1984~),男,硕士研究生,主要研究方向为新型污水处理吸附材料,E-mail:mickey0316@163.com

* 通讯联系人,E-mail:zhurunliang@gmail.com

性制备的新型有机膨润土,有望能通过多种吸附原理的共同作用而增强对有机物的吸附性能. 本试验用十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)共同改性制备了复合有机膨润土,分析了膨润土底面间距的变化特征,研究了复合有机膨润土吸附水中苯酚和硝基苯的性能,以期为开发新型高效有机黏土吸附剂提供参考.

1 材料与方法

1.1 实验材料和仪器

钙基膨润土(Bt)取自内蒙古自治区,其阳离子交换容量(CEC)为 1.08 mmol/g,有机碳含量为 0.04%. CPAM 为工业级,相对分子质量约为 1 000 万,苯酚、硝基苯和 CTMAB 均为分析纯.

主要仪器有 UV1100 型紫外-可见分光光度计, D8GADDS X-射线衍射仪, TOC-V CPH 型总有机碳分析仪, ZD-85 型恒温振荡器, CT15RT 型高速冷冻离心机.

1.2 有机膨润土的制备

称取过 100 目筛的膨润土加入到 CTMAB 和 CPAM 的混合液中, 60℃ 下恒温搅拌 6 h, 陈化 12 h 后抽滤分离, 蒸馏水洗涤, 60℃ 下烘干, 粉碎过 100 目筛, 制得复合膨润土(C/P-Bt). 实验中 CTMAB 用量为膨润土 CEC 的 0.6 倍或 1.0 倍, CPAM 用量为膨润土质量的 2%、4% 或 6%. 用 60C/2% P-Bt 表示 CTMAB 负载量为 0.6CEC、CPAM 插层量为 2% 的复合膨润土, 以此类推. 为了对比, 实验中同时制备了 CTMAB 改性膨润土(C-Bt)和 CPAM 改性膨润土(P-Bt).

1.3 基本实验方法

称取 0.3 g 或 0.4 g 有机膨润土于 25 mL 的离心管中, 然后加入 20 mL 一定浓度的苯酚或硝基苯溶液, 用带特氟隆垫片的盖子密封, 25℃ 下以 150 r/min 振荡 6 h, 4 000 r/min 离心分离 15 min 后取上清液分析苯酚($\lambda_{\max} = 270$ nm)或硝基苯($\lambda_{\max} = 268$ nm)的浓度, 计算吸附量.

干燥粉末样品的 X-射线衍射分析条件为: Cu K α 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 300 mA, 2θ 扫描范围 $0.5^\circ \sim 20^\circ$, 扫描速度 (2θ) $4^\circ/\text{min}$, DS/SS 可变狭缝; 测试温度为室温(约 25℃), 相对湿度为 50% ~ 60%.

总有机碳分析条件为: 采用 680℃ 催化燃烧氧化/非色散红外检测, 进样约 6 ~ 7 min, 测试温度为室温(约 25℃).

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射和有机碳含量分析

X-射线衍射是表征有机黏土结构最常用的手段, 可以得到其微观层结构信息. 结合有机阳离子分子尺寸大小, 可推测有机阳离子的插层状况. 有机膨润土的 X-射线衍射图谱见图 1. 膨润土原土的衍射主峰对应的底面间距为 1.48 nm. P-Bt 的 d_{001} 面的衍射主峰偏移很小, 其底面间距与原土接近. C-Bt 的衍射主峰明显向低角度方向移动, 表明底面间距被 CTMAB 撑大. 而 C/P-Bt 的衍射主峰进一步向小角度方向偏移, 其底面间距明显大于相应的 C-Bt 和 P-Bt 的底面间距, 表明 CTMAB 和 CPAM 同时进入了复合膨润土层间, 共同将膨润土底面间距撑大. 但随着 CPAM 插层量逐渐增大, C/P-Bt 的底面间距没有明显地再继续增大.

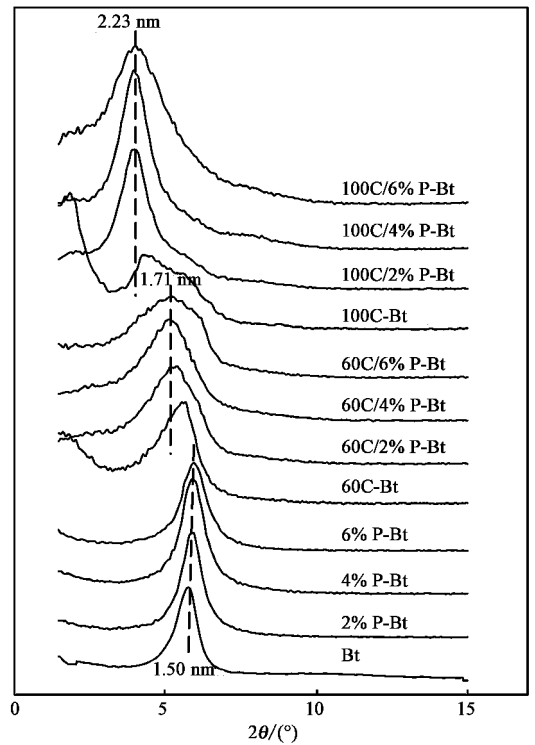


图 1 有机膨润土的 XRD 图

Fig. 1 XRD spectra of organobentonites

据报道, 阳离子负载量在膨润土 CEC 以下时, CTMAB 和 CPAM 都很容易吸附到膨润土上^[23, 24]. 本研究中也测得各复合膨润土的滤液中有机碳都低于 12 mg/L, 表明改性剂基本层插到膨润土中, 据此分析得到各有机膨润土的有机碳含量(表 1). 由于 CPAM 的插层量较小, 因而 C/P-Bt 和 C-Bt 的有机碳含量接近.

表 1 有机膨润土的有机碳含量

Table 1 Organic carbon contents of organobentonites

| 样品 | 有机碳含量/% | 样品 | 有机碳含量/% |
|-------------|---------|--------------|---------|
| 2% P-Bt | 1.06 | 60C/6% P-Bt | 15.44 |
| 4% P-Bt | 2.14 | 100C-Bt | 20.51 |
| 6% P-Bt | 3.25 | 100C/2% P-Bt | 20.71 |
| 60C-Bt | 13.20 | 100C/4% P-Bt | 20.96 |
| 60C/2% P-Bt | 14.20 | 100C/6% P-Bt | 21.20 |
| 60C/4% P-Bt | 14.99 | | |

2.2 苯酚和硝基苯吸附性能比较

对比研究了各有机膨润土对水中苯酚和硝基苯的吸附性能,等温吸附曲线见图 2 和图 3. P-Bt 对苯酚和硝基苯的吸附量均很小,而 C-Bt 对苯酚和硝基苯的吸附效果要远优于 P-Bt,最大吸附量约为 P-Bt 的 44 倍. C/P-Bt 对苯酚和硝基苯的吸附效果要好于相应的 C-Bt. 相同平衡浓度下(苯酚为 7 045 mg/L,硝基苯为 409 mg/L),60C/2% P-Bt、60C/4% P-Bt、60C/6% P-Bt 和 60C-Bt 对苯酚的吸附量分别为 133、150、128 和 119 mg/g,对硝基苯的吸附量分别为 64、69、62 和 54 mg/g;其中 60C/4% P-Bt 对苯酚和硝基苯的吸附量比 60C-Bt 分别提高了 26% 和

28%. CTMAB 负载量为 1.0CEC 的 C/P-Bt 有类似结果,其中 100C/2% P-Bt 对苯酚和硝基苯的吸附量比 100C-Bt 分别提高了 20% 和 19%.

CPAM 插层量能显著影响 C/P-Bt 的吸附性能. 由图 2(b)和图 3(b)可以看出,当 CTMAB 负载量为 0.6CEC 时,随着 CPAM 插层量的增大,复合膨润土的吸附量先增大后减小,即 60C/4% P-Bt > 60C/2% P-Bt > 60C/6% P-Bt > 60C-Bt;由图 2(c)和图 3(c)可以看出,当 CTMAB 负载量为 1.0CEC 时,随着 CPAM 插层量的增大,复合膨润土的吸附量逐渐减小,即 100C/2% P-Bt > 100C/4% P-Bt > 100C/6% P-Bt > 100C-Bt.

图 2 和图 3 还将 C/P-Bt 吸附有机物性能与 C-Bt 加 P-Bt 的吸附性能进行了比较. C/P-Bt 对苯酚和硝基苯的吸附性能均优于 C-Bt 加 P-Bt 的吸附性能,表现出明显的协同吸附效应. 如苯酚和硝基苯平衡浓度分别为 7 045 mg/L 和 409 mg/L 时,60C/4% P-Bt 吸附量比 60C-Bt 加 4% P-Bt 的吸附量可分别增大 22% 和 26%. 这表明复合插层后,CTMAB 和 CPAM 在膨润土层间形成更有效的吸附介质.

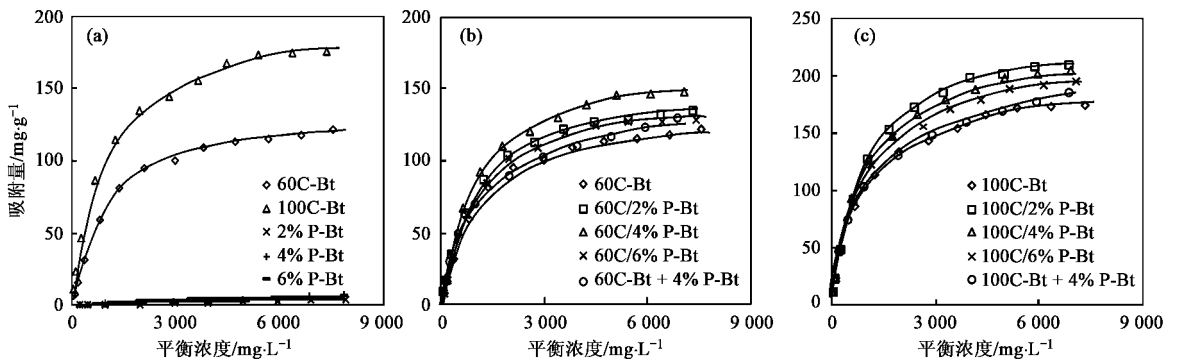


图 2 苯酚的等温吸附曲线

Fig. 2 Sorption isotherms of phenol on organobentonites

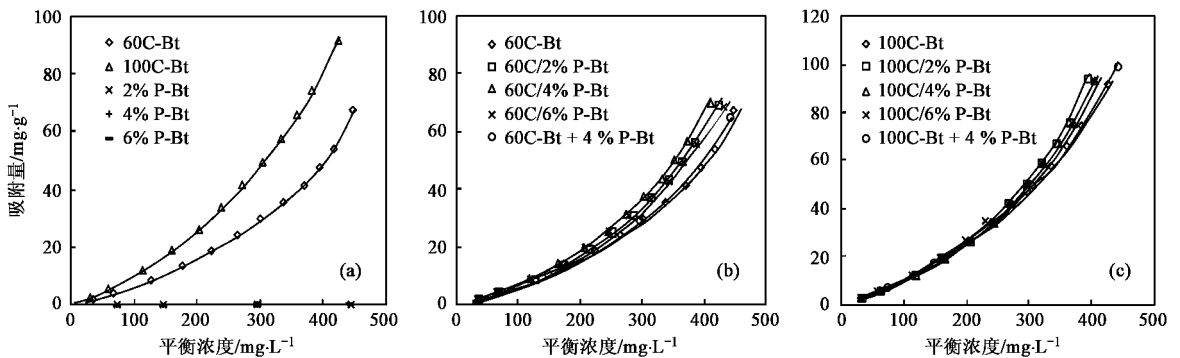


图 3 硝基苯的等温吸附曲线

Fig. 3 Sorption isotherms of nitrobenzene on organobentonites

此外,还检测了在 C-Bt 吸附体系中直接加入 CPAM 后对有机物的吸附效果,并与其它吸附体系进行了对比,结果见表 2。可见,C/P-Bt 对苯酚和硝基苯的吸附性能优于 C-Bt 加 CPAM 体系的吸附性能,如 60C/4% P-Bt 的吸附量比 60C-Bt 加 4% CPAM 体系分别提高了 23% 和 8.6%,表现出明显的协同吸附效应。

表 2 不同体系对苯酚和硝基苯的吸附性能¹⁾

Table 2 Sorption capacities of phenol and nitrobenzene to different systems

| 土样 | 苯酚 | | 硝基苯 | |
|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | $c/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $Q/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | $c/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $Q/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ |
| 60C-Bt + 4% CPAM | 4 725 | 113 | 346 | 35 |
| 60C-Bt + 4% P-Bt | 4 732 | 117 | 338 | 36 |
| 60C/4% P-Bt | 4 227 | 139 | 301 | 38 |
| 100C-Bt + 4% CPAM | 4 635 | 157 | 316 | 48 |
| 100C-Bt + 4% P-Bt | 4 492 | 170 | 305 | 49 |
| 100C/4% P-Bt | 4 169 | 189 | 296 | 51 |

1) c 为平衡浓度; Q 为吸附量; 苯酚和硝基苯的初始浓度分别为 7 000 mg/L 和 1 050 mg/L。

3 吸附原理探讨

以上研究结果显示,复合改性后有机膨润土的吸附性能显著提高,表现出协同吸附效应,表明 2 种改性剂在膨润土层间形成了对有机物亲和能力更强的吸附介质。由图 2 和图 3 可以看出,C/P-Bt 与 C-Bt 的吸附性能较好,而 P-Bt 的吸附性能较差,可以推测表面活性剂烷基链的排列模式影响 C/P-Bt 的吸附性能,而 CPAM 的特殊吸附作用并不是 C/P-Bt 吸附性能增强的主要原因。

前期研究结果表明,表面活性剂烷基链堆垛密度是影响有机相对有机分子亲和能力的重要因素,合适的烷基链堆垛密度有利于增强有机黏土的吸附性能^[15-17]。XRD 结果显示,C/P-Bt 底面间距明显大于 C-Bt,表明复合层插后 CTMAB 排列模式发生了改变。这可以归因于 CPAM 较高的电荷/质量比:即使是较小的插层量仍能占据膨润土层间较多的电荷位点,从而促使 CTMAB 排列更加紧密,烷基链堆垛密度增加,因而 C/P-Bt 的吸附性能增强。对于 CTMAB 负载量为 0.6CEC 的 C/P-Bt,随着 CPAM 插层量增大,烷基链堆垛密度增加,C/P-Bt 吸附性能增大,表现出 60C/4% P-Bt > 60C/2% P-Bt,随着 CPAM 插层量继续增大,烷基链堆垛密度将超过最佳范围,因而 C/P-Bt 吸附性能降低,表现出 60C/4% P-Bt > 60C/6% P-Bt。对于 CTMAB 负载量为 1.0CEC 的 C/P-Bt,由于本身烷基链堆垛密度就较大,因而添加少量的 CPAM 就可使得烷基链堆垛密

度过高,所以表现出的吸附性能为 100C/2% P-Bt > 100C/4% P-Bt > 100C/6% P-Bt。因此,选择合适的 CPAM 剂量与 CTMAB 复合改性膨润土,可以制备新型高效的有机黏土吸附剂。

对比图 2 和图 3 结果还可以得到,C/P-Bt 对苯酚和硝基苯的吸附性能与它们 K_{ow} 值并不一致。苯酚 K_{ow} 值为 29,远小于硝基苯的 K_{ow} 值 71^[25];但在相同平衡浓度下,C/P-Bt 对苯酚和硝基苯的吸附能力接近。这可能是因为羟基和硝基对苯环的影响不同。羟基中氧原子的 p 轨道与苯环上的大 π 键发生电子云的离域作用,形成 $p-\pi$ 共轭,使苯环上的电子云密度增加,偏负电性;而硝基上的 π 电子云发生离域作用,与苯环上的大 π 键形成吸电子的 $\pi-\pi$ 共轭效应,且硝基自身存在着吸电子的诱导效应,使苯环上的电子云密度降低,偏正电性^[26]。因此 C/P-Bt 对苯酚吸附产生更有利影响,吸附性能与硝基苯接近。

4 结论

(1) CTMAB 和 CPAM 能同时进入膨润土层间,共同将膨润土底面间距撑大,得到一种新型复合插层有机膨润土。

(2) C/P-Bt 对有机物有明显的协同吸附效应。C/P-Bt 吸附量大于相应的 C-Bt 加 P-Bt 吸附量之和,对苯酚和硝基苯的吸附量分别可提高 22% 和 26%;同时 C/P-Bt 的吸附性能优于 C-Bt 加 CPAM 体系的吸附性能,对苯酚和硝基苯的吸附量可分别提高 23% 和 8.6%。

(3) CPAM 能影响复合膨润土层间 CTMAB 的排列模式,从而提高 C/P-Bt 的吸附性能。

参考文献:

- [1] 朱利中,陈宝梁. 有机膨润土及其在污染控制中的应用[M]. 北京:科学出版社,2006. 1-2.
- [2] 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[J]. 环境化学,1997,16(1):1-13.
- [3] Yang L Y, Zhou Z, Xiao L, et al. Chemical and biological regeneration of HDTMA-modified montmorillonite after sorption with phenol[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(21): 5057-5061.
- [4] 朱利中,陈宝梁. 有机膨润土在废水处理中的应用及其进展[J]. 环境科学进展,1998,6(3):53-61.
- [5] Tian S L, Zhu L Z, Shi Y. Characterization of sorption mechanisms of VOCs with organobentonites using a LSER approach[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(2):489-495.
- [6] Matott L S, Bartelt-Hunt S L, Rabideau A J, et al. Application

- of heuristic optimization techniques and algorithm tuning to multilayered sorptive barrier design[J]. Environ Sci Technol , 2006 , **40**(20) : 6354-6360.
- [7] Bartelt-Hunt S L , Smith J A , Burns S E , *et al.* Evaluation of granular activated carbon , shale and two organoclays for use as sorptive amendments in clay landfill liners [J]. J Geotech Geoenviron , 2005 , **131**(7) : 848-856.
- [8] Akçay M , Akçay G. The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite[J]. J Hazard Mater , 2004 , **113**(1-3) : 189-193.
- [9] Lee S Y , Kim S J , Chung S Y , *et al.* Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays[J]. Chemosphere , 2004 , **55**(5) : 781-785.
- [10] 朱润良 , 朱利中 , 朱建喜. Al-CTMAB 复合膨润土同时吸附处理水中菲和磷酸根[J]. 环境科学 , 2006 , **27**(1) : 91-94.
- [11] Shakir K , Ghoneimy H F , Elkafrawy A F , *et al.* Removal of catechol from aqueous solutions by adsorption onto organophilic-bentonite[J]. J Hazard Mater , 2008 , **15**(3) : 765-773.
- [12] Chen B L , Huang W H , Mao J F , *et al.* Enhanced sorption of naphthalene and nitroaromatic compounds to bentonite by potassium and cetyltrimethylammonium cations[J]. J Hazard Mater , 2008 , **158**(1) : 116-123.
- [13] Changchaivong S , Khaodhiar S. Adsorption of naphthalene and phenanthrene on dodecylpyridinium-modified bentonite [J]. Appl Clay Sci , 2009 , **43**(3-4) : 317-321.
- [14] Zhu R L , Zhu L Z , Xu L H. Sorption characteristics of CTMA-bentonite complexes as controlled by surfactant packing density [J]. J Colloids Surf A , 2007 , **294**(1-3) : 221-227.
- [15] Zhu R L , Zhu L Z , Zhu J X , *et al.* Structures of surfactant -clay complexes and their sorptive characteristics toward HOCs[J]. Sep Purif Technol , 2008 , **63**(1) : 156-162.
- [16] Zhu R L , Zhu L Z. Thermodynamics of naphthalene sorption to organoclays : role of surfactant packing densities [J]. J Colloid Interface Sci , 2008 , **322**(1) : 27-32.
- [17] 张红梅 , 彭先佳 , 栾兆坤 , 等. PDMDAAC-膨润土对对硝基苯酚吸附特性的研究[J]. 环境化学 , 2005 , **24**(2) : 205-208.
- [18] 李静 , 岳钦艳 , 李倩 , 等. 阳离子聚合物/膨润土对苯酚的吸附及其机理研究[J]. 山东大学学报(理学版) , 2008 , **43**(9) : 31-35.
- [19] Breen C , Watson R. Polycation-exchanged clays as sorbents for organic pollutants : influence do layer charge on pollutant sorption capacity[J]. J Colloid Interface Sci , 1998 , **208**(2) : 422-429.
- [20] Breen C. The characterization and use of polycation-exchanged bentonites[J]. Appl Clay Sci , 1999 , **15**(1-2) : 187-219.
- [21] Churchman G J. Formation of complexes between bentonite and different cationic polyelectrolytes and their use as sorbents for non-ionic and anionic pollutants [J]. Appl Clay Sci , 2002 , **21**(3-4) : 177-189.
- [22] Al-Asheh S , Banat F , Abu-Aitah L. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites[J]. Sep Purif Technol , 2003 , **33**(1) : 1-10.
- [23] 任海贝 , 李明玉. 阳离子聚丙烯酰胺复合插层有机膨润土的脱色性能[J]. 水处理技术 , 2005 , **31**(12) : 13-15.
- [24] 任海贝 , 李明玉. CPAM 二次改性有机膨润土的脱色性能研究[J]. 环境科学与技术 , 2006 , **29**(3) : 13-14.
- [25] Yaws C L. 化合物性质手册[M]. 北京 : 世界图书出版社 , 1999. 377.
- [26] 尹冬冬. 有机化学(上册) [M]. 北京 : 高等教育出版社 , 2006. 127-128.