

有机膨润土在 Pb^{2+} 和 *p* 硝基苯酚复合污染中的吸附及机理

沈学优¹, 卢瑛莹², 吴双双¹, 孙俊杰¹, 朱利中¹

(1. 浙江大学环境科学系, 杭州 310028; 2. 浙江省环境保护科学设计研究院, 杭州 310007)

摘要: 以 Pb^{2+} 、*p* 硝基苯酚为代表污染物, 用实验室模拟法研究了有机膨润土在重金属-有机物混合污染体系中的吸附行为。结果表明, 在有机膨润土/ Pb^{2+} /*p* 硝基苯酚体系中, 溶液中共存 Pb^{2+} 会延缓 *p* 硝基苯酚在有机膨润土上的吸附速率; Pb^{2+} 与 *p* 硝基苯酚产生竞争吸附, 竞争作用的大小与溶液中 *p* 硝基苯酚和 Pb^{2+} 的浓度比 $c(\text{酚}/\text{Pb})$ 以及有机膨润土对污染物的吸附机制有关, 相对于吸附机制以分配作用为主的 100CTMAB 膨润土, Pb^{2+} 与 *p* 硝基苯酚在以表面吸附为主的 100TMAB 膨润土上的竞争吸附更强。

关键词: 有机膨润土; Pb^{2+} ; *p* 硝基苯酚; 吸附

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)03-0168-03

Adsorption Behavior and Mechanisms in Dual-solutes of Pb^{2+} and *p* Nitrophenol by Organobentonites

SHEN Xue-you¹, LU Ying-ying², WU Shuang-shuang¹, SUN Jur-jie¹, ZHU Li-zhong¹

(1. Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China; 2. Environmental Science Research & Design Institute of Zhejiang Province, Hangzhou 310007, China)

Abstract: The sorption behavior for organobentonites to sorb organic pollutants from metal-organic pollutant systems were investigated. The results suggested that in organobentonite/ Pb^{2+} /*p* nitrophenol solute systems, Pb^{2+} can slow the sorption velocity of organobentonite to adsorb *p* nitrophenol from water. Pb^{2+} and *p* nitrophenol exhibit a competitive effect. The competitive effects were relevant to ration of *p* nitrophenol and Pb^{2+} and adsorption mechanisms of organobentonites. Bentonite modified with TMAB adsorbing contaminants primarily by a adsorption process, and the process exhibits a stonger competitive effect in multi-solute systems.

Key words: organobentonites; Pb^{2+} ; *p* nitrophenol; adsorption

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^[1~3]。迄今为止, 研究最多的是有机膨润土对水中有机物的吸附性能、机理及影响因素^[4~6], 但在实际废水中, 重金属离子常与有机污染物共存, 因此在处理污水中的有机污染物时不能忽略重金属离子的影响。季铵盐阳离子表面活性剂改性膨润土对水中有机物的吸附存在 2 种吸附机制: 表面吸附和分配作用。一般用短碳链阳离子表面活性剂(如四甲基溴化铵 TMAB)改性的有机膨润土对有机物的吸附以表面吸附为主; 用长碳链阳离子表面活性剂(如十六烷基三甲基溴化铵 CTMAB)改性的有机膨润土对有机物的吸附以分配作用为主^[7]。重金属离子在有机膨润土上的吸附通常是矿物的表面吸附所致^[8]。因此研究复合污染中共存重金属离子对有机膨润土吸附有机物性能的影响, 对有机膨润土在多污染复杂体系中的吸附作用及机理具有一定的参考价值。本文选用 Pb^{2+} 为重金属离子代表, *p* 硝基苯酚为有机物代表, 制备了 TMAB 膨润土和 CTMAB 膨润土; 用于模拟处理无机-有机混合废水, 探讨废水中共存重金属离子对有机膨润土

吸附有机物性能的影响及机理。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

经干燥粉碎、研磨, 过 100 目筛而成的钠基膨润土, 测定其阳离子交换容量(CEC)为 90 mmol/100g; 溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)、溴化四甲基铵(TMAB)、*p* 硝基苯酚、 $Pb(NO_3)_2$ 为分析纯。主要仪器有 THZ-C 恒温振荡器, LDZ5-2 低速自动平衡离心机, UV-2401 紫外-可见分光光度仪。

1.2 测定方法

p 硝基苯酚用紫外分光光度法测定, 测定波长为 317 nm, 检测限为 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$, $Pb(NO_3)_2$ 对 *p* 硝基苯酚的测定无干扰。

1.3 有机膨润土的制备

在膨润土中加入定量由短碳链阳离子表面活性

收稿日期: 2003-05-13; 修订日期: 2003-08-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29777005; 20277032); 浙江省自然科学基金资助项目(GJ0202)

作者简介: 沈学优(1958~), 男, 副教授, 主要从事污染控制化学和环境分析化学等方面的研究。

剂(TMAB)与长碳链阳离子表面活性剂(CTMAB)按一定配比混合而成的水溶液,恒温搅拌,产物经洗涤、过滤后烘干、活化、研磨过筛,制得一系列有机膨润土。制得的有机膨润土用相应表面活性剂的英文缩写加一个数字前缀表示,数字代表改性时加入的表面活性剂为所用膨润土的阳离子交换量(CEC)的百分数。例如100TMAB表示用100%CEC的TMAB改性制得的有机膨润土。自制短碳链单阳离子有机膨润土100TMAB、长碳链单阳离子有机膨润土100CTMAB备用。

1.4 实验方法

在50 mL碘量瓶中分别加入0.5 g土样和25 mL一定浓度的有机物(或有机物+ Pb^{2+})溶液,盖紧后置于恒温振荡器中,在25℃、150 r/min条件下振荡1 h至充分平衡后离心,测定滤液中有机物残留量(即平衡浓度),计算出各条件下土样对水中有机物的吸附量。

2 结果与讨论

2.1 吸附速率

25℃振荡速度为150 r/min条件下,分别试验了100CTMAB膨润土吸附水中*p*-硝基苯酚及含 Pb^{2+} 溶液中*p*-硝基苯酚的吸附速率,见图1。实验选取*p*-硝基苯酚初始浓度为100 mg/L, Pb^{2+} 浓度为

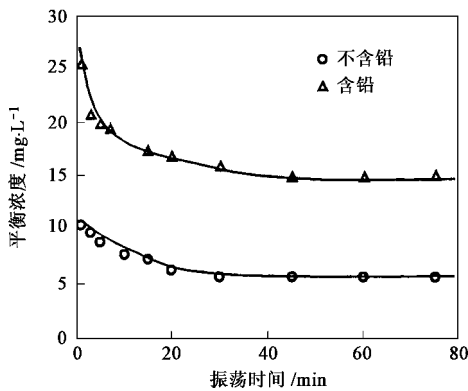


图1 *p*-硝基苯酚在有机膨润土上的吸附速率曲线

0.001 mol/L,实验证明加入 Pb^{2+} 引起的溶液pH值变化可忽略不计。结果表明,有机膨润土对水中*p*-硝基苯酚吸附速度很快,振荡20~30 min后平衡浓度趋于恒定。溶液中的 Pb^{2+} 存在使*p*-硝基苯酚的平衡浓度增大,即降低了有机膨润土对*p*-硝基苯酚的去除率,且延缓了吸附速率,振荡45 min后平衡浓度趋于恒定。

2.2 水溶液中共存 Pb^{2+} 对有机膨润土吸附*p*-硝

基苯酚的影响及机理

25℃、150 r/min转速条件下,分别试验了100TMAB膨润土、100CTMAB膨润土吸附水中不同浓度的*p*-硝基苯酚时,0.001 mol/L共存 Pb^{2+} 对其吸附效果的影响(见图2~3)。结果表明,*p*-硝基苯酚初始浓度较低时, Pb^{2+} 的存在大大降低了其在有机膨润土上的去除率;随着*p*-硝基苯酚浓度的增加, Pb^{2+} 的影响逐渐减小,在高浓度时基本可以忽略。说明在该实验条件下,溶液中的 Pb^{2+} 浓度相对较大时与*p*-硝基苯酚产生竞争吸附。

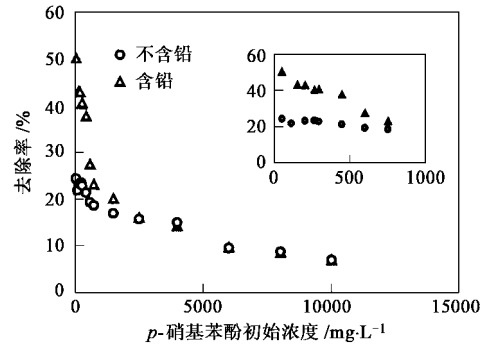


图2 Pb^{2+} 对100TMAB膨润土去除不同浓度*p*-硝基苯酚的影响

Fig.2 Effects of Pb^{2+} on adsorption *p*-nitrophenol under different concentration by 100CTMAB-bentonite

为了更直观地比较2种有机膨润土吸附*p*-硝基苯酚时,溶液中共存 Pb^{2+} 的竞争作用,将溶液中有无 Pb^{2+} 存在时,*p*-硝基苯酚去除率的差值(即相同条件下不含 Pb^{2+} 时*p*-硝基苯酚的去除率减去 Pb^{2+} 共存时*p*-硝基苯酚的去除率)为纵坐标,以*p*-硝基苯酚的初始浓度为横坐标作图,见图4。结果表明,*p*-硝基苯酚浓度较低时,100TMAB膨润土的去除率差值明显大于100CTMAB膨润土,即相对于自身的吸附容量,100TMAB膨润土受共存的 Pb^{2+} 的干扰大,竞争作用更为明显;而*p*-硝基苯酚浓度较高时, Pb^{2+} 的存在基本无影响。这可能是由于 Pb^{2+} 在膨润土上的吸附主要是矿物的表面吸附所致^[8],而有机膨润土对*p*-硝基苯酚的吸附在低浓度时以表面吸附为主,在高浓度时以分配作用为主^[9,10];因此低浓度*p*-硝基苯酚与 Pb^{2+} 产生强烈的竞争吸附。另一方面,相对于土样的主要吸附机制来说,100TMAB膨润土的吸附机制以表面吸附为主,100CTMAB膨润土的吸附机制以分配作用为主;因此 Pb^{2+} 与*p*-硝基苯酚在100TMAB膨润土上的竞争作用更强。这说明 Pb^{2+} 与*p*-硝基苯酚的竞争作用大小和吸附机制有关。

另外,本文试验了不同重金属浓度对有机物在

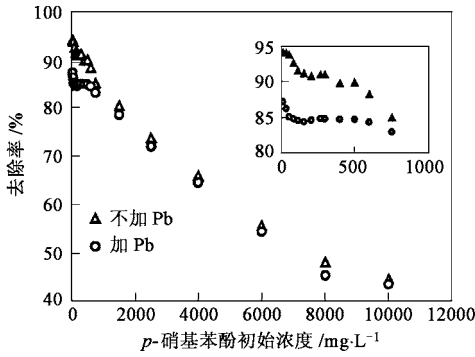


图 3 Pb²⁺对 CTMAB 膨润土去除不同浓度 p 硝基苯酚的影响

Fig.3 Effects of Pb²⁺ on adsorption p nitrophenol under different concentration by 100 CTMAB bentonite

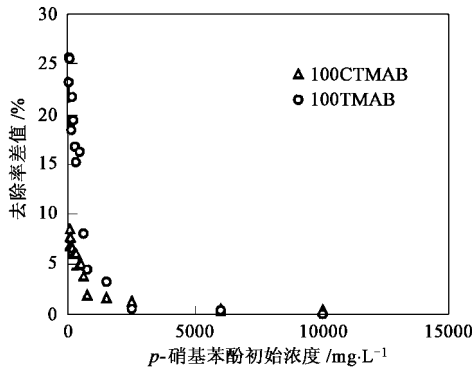


图 4 共存 Pb²⁺对有机膨润土吸附 p 硝基苯酚的影响

Fig.4 Effect of Pb²⁺ on adsorption p nitrophenol from water by organobentonites

膨润土上吸附效果的影响,即固定 p 硝基苯酚浓度为 500 mg/L,加入不同浓度的 Pb²⁺,探讨 Pb²⁺与 p 硝基苯酚不同浓度比条件下有机物的去除率,结果见图 5~6.若用 c(酚/Pb)表示溶液中 p 硝基苯酚和 Pb²⁺的浓度比,可见有机膨润土对 p 硝基苯酚的去除率随 c(酚/Pb)的增大而增大,说明竞争作用的大小和 c(酚/Pb)有关.从实验结果可以定量描述与 p 硝基苯酚产生竞争吸附的共存的 Pb²⁺量.即 c(酚/Pb) < 20 时,两者存在竞争吸附;c(酚/Pb) > 20 时,竞争作用不明显,可以忽略.

3 小结

(1) 溶液中共存 Pb²⁺会降低有机膨润土对 p 硝基苯酚的去除率,并延缓其吸附速率.

(2) 在有机膨润土/Pb²⁺/p 硝基苯酚体系中,Pb²⁺与 p 硝基苯酚产生竞争吸附.竞争作用的大小与溶液中 p 硝基苯酚和 Pb²⁺的浓度比 c(酚/Pb)有关;c(酚/Pb) < 20 时,两者存在竞争吸附;c(酚/Pb) > 20 时,竞争作用不明显,可以忽略.

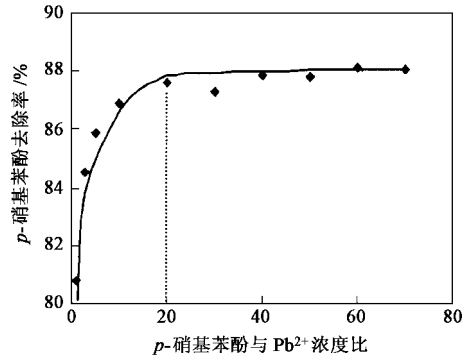


图 5 不同 Pb²⁺浓度对 100CTMAB 膨润土吸附效果的影响

Fig.5 Effect of Pb²⁺ under different concentration on adsorption p nitrophenol by 100 CTMAB bentonite

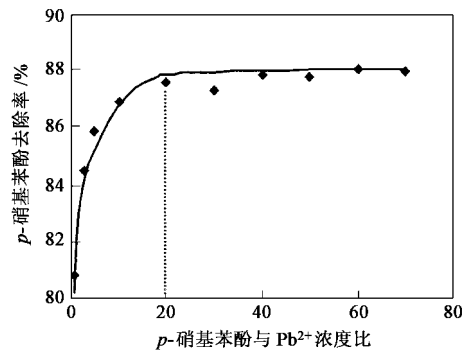


图 6 不同 Pb²⁺浓度对 100TMAB 膨润土吸附效果的影响

Fig.6 Effect of Pb²⁺ under different concentration on adsorption p nitrophenol by 100 TMAB bentonite

(3) Pb²⁺与 p 硝基苯酚在有机膨润土上竞争吸附作用的大小还跟其对污染物的吸附机制有关.相对于吸附机制以分配作用为主的 100CTMAB 膨润土,Pb²⁺与 p 硝基苯酚在以表面吸附为主的 100TMAB 膨润土上的竞争吸附更强.

参考文献:

- [1] 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):51~61.
- [2] 王晓蓉,吴顺年,李万山,盛光遥.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] George R Alther, et al. Organically modified clay removes oil from water[J]. Waste Management, 1995, 15(8):623~627.
- [4] Zhu J, Chen B, Shen X. Sorption of phenol, p nitrophenol, and aniline to dual-cation organobentonites from water[J]. Environmental Science Technology, 2000, 34(2):468~475.
- [5] Smith J A, Jaffe P R, Chiou C T. Effects of ten Quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water[J]. Environmental Science Technology, 1990, 24:1167~1172.
- [6] Zhu L, Li Y, Zhang J. Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water[J]. Environmental Science Technology, 1997, 31(5):1407~1410.
- [7] Smith J A, et al. Sorption of Nonionic Organic Contaminants to Single and Dual Organic Cation Bentonites from Water[J]. Environmental Science Technology, 1995, 29(3):685~692.
- [8] 苏玉红,王强.有机膨润土对重金属离子的吸附性能研究[J].新疆有色金属,2002,25(3):24~26.
- [9] 朱利中,陈宝梁,等.双阳离子有机膨润土吸附水中有机物的特征及机理研究[J].环境科学学报,1999,19(6):597~603.
- [10] 沈学优,卢瑛莹,朱利中.有机物在水/双阳离子有机膨润土界面的吸附贡献率研究[J].浙江大学学报(理学版),2003,30(1):69~74.