

舒月红,贾晓珊. CTMAB-膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理——吸附动力学与热力学[J]. 环境科学学报,2005,25(11):1530-1536
SHU Yuehong, JIA Xiaoshan. The mechanisms for CTMAB-bentonites to adsorb CBs from water in the adsorption kinetics and thermodynamics view[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(11):1530-1536

CTMAB-膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理—— 吸附动力学与热力学

舒月红,贾晓珊*

中山大学环境科学与工程学院,广州 510275

收稿日期:2005-05-08 修回日期:2005-08-04 录用日期:2005-08-05

摘要:采用批量平衡实验,研究了 CTMAB-膨润土从水中吸附 4 种氯苯类化合物(CBs)的吸附特性,并从动力学及热力学角度探讨了 CBs 的吸附作用机理.结果表明,吸附过程符合伪二级动力学方程,吸附活化能较小,反应速率较快,达到平衡的时间较短. CBs 在 CTMAB-膨润土上的吸附符合 Linear 方程,吸附过程主要由分配作用所致;CBs 的辛醇-水分配系数越大,其在 CTMAB-膨润土中的分配系数 K_d 也越大.另外,CTMAB-膨润土的有机碳含量越高,其对 CBs 的 K_d 也越大. CBs 在 CTMAB-膨润土上的吸附是一个放热过程,同时伴随着熵值的增加,在 288 ~ 308 K 范围内,反应的吉布斯自由能变小,表明主要吸附作用力为疏水键力,吸附反应为自发过程.

关键词:氯苯类化合物(CBs); CTMAB-膨润土; 吸附; 动力学; 热力学

文章编号:0253-2468(2005)11-1530-07 中图分类号: 文献标识码:A

The mechanisms for CTMAB-bentonites to adsorb CBs from water in the adsorption kinetics and thermodynamics view

SHU Yuehong, JIA Xiaoshan

School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275

Received 8 May 2005; received in revised form 4 August 2005; accepted 5 August 2005

Abstract: A batch adsorption study was carried out to investigate the properties, kinetics and thermodynamics of adsorption process of CBs on CTMAB-bentonites. The adsorption followed pseudo-second-order kinetics with a small energy of activation, which led to large kinetic rate constant and small time to reach adsorption equilibrium. The experimental data yielded excellent fits with Linear isotherm equation, which was resulted from CBs partition into CTMAB-bentonites. With the increase of octanol-water partition coefficients of CBs and the organic carbon contents of CTMAB-bentonites, CBs distribution coefficients increased. The adsorption of CBs was exothermic in nature and was accompanied with an increase in entropy and a decrease in Gibbs energy in the temperature range of 288 ~ 308 K, which suggested that the adsorption behavior may be dominated by hydrophobic bonding and the spontaneous nature of the interaction without requiring large activation energies of adsorption.

Key words: CBs; CTMAB-bentonite; adsorption; kinetics; thermodynamics

土壤和沉积物中疏水性有机污染物(HOCs)的广泛存在,引起人们对其在水环境中的迁移、降解和最终产物进行大量的研究(Alexander, 1995; Luthy *et al.*, 1997; Weber Jr *et al.*, 2001; 朱利中等, 2000; 周岩梅等, 2003). 用有机阳离子替换土壤和沉积物粘土中的无机阳离子,可以大大提高土壤和沉积物对有机污染物的吸附能力. Lee 等人(1989)和 Xu 等人

(1995)的研究表明,利用 HDTMA 改性的土壤对一些有机污染物如苯和烷基苯的吸附系数增加了两个数量级以上. 土壤对 HOCs 吸附能力的增大能降低其迁移能力,说明了能通过此法对受污染的土壤和沉积物进行原位修复(Lee *et al.*, 1989). Nye 等人(1994)建议在地下注射季铵盐阳离子以便形成一个吸附阻止污染物的迁移,然后在此吸附区结合生物

基金项目:“985 工程”二期项目;中山大学重点资助项目(No. 32000—3253282)

作者简介:舒月红(1972—),女,博士研究生, E-mail: shonger@sohu.com; * 通讯作者(责任作者)

Foundation item: the second part of Project 985; Key sustentation project of Sun Yat-sen University(No. 32000—3253282)

Biography: SHU Yuehong (1972—), female, Ph. D. candidate, E-mail: shonger@sohu.com; * **Corresponding author**

降解途径来提供一种综合的原位修复工艺.因此,研究 HOCs 在有机粘土上的吸附行为,对于探讨 HOCs 在环境中的迁移转化规律,以及土壤和沉积物的修复有着重要意义.

氯苯类化合物(Chlorobenzenes, CBs)是一类疏水及持久性有机污染物.由于其容易在含脂肪丰富的组织中蓄积,且大多具有致癌、致畸、致突变性(WHO, 1991),因此被很多国家列入环境优先控制污染物或者“黑名单”之中(Keith *et al.*, 1979).现有的研究表明, CBs 的污染范围非常广泛,在土壤和沉积物、各种自然水体、蔬菜、鱼类、甚至在人类的脂肪组织和乳液以及极地生物体内都有检出(Oliver *et al.*, 1982; Wang *et al.*, 1994; Williams *et al.*, 1988; Katrin *et al.*, 2004),这为受其污染的环境修复带来了沉重的压力.

有机粘土矿物对有机污染物吸附行为的研究在国内外已经开展多年, Chiou 等人(1990), Smith 等人(1995), 朱利中等(2000; 1999)对有机膨润土吸附水中有机污染物,如四氯化碳、三氯乙烯、苯、酚类、胺类等的性能及作用机理进行了较为深入的研究.纵观国内外文献,对于 CBs 在有机膨润土上吸附的研究较少,尤其缺乏从热力学和动力学的角度对 CBs 在有机膨润土上的吸附行为进行系统研究.

本文以土壤和沉积物的重要粘土成分膨润土以及氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯和 1,2,4,5-四氯苯为研究对象,旨在研究溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)改性的膨润土从水中吸附 4 种氯苯类化合物(CBs)的吸附特性,并从动力学和热力学的角度探讨 CBs 的吸附作用机理.此项研究对于开发受 CBs 污染的土壤和沉积物修复技术具有重要意义.

1 实验部分(Experimental)

1.1 实验材料和仪器

吸附实验所用原土为钠基膨润土,每 100 g 钠基膨润土的阳离子交换量为 $58.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$. CTMAB、CBs、NaCl、正己烷、甲醇等化学试剂均为分析纯. CBs 的标准曲线则用色谱纯试剂测定.所用氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯和 1,2,4,5-四氯苯的辛醇-水分配系数分别为 6.03×10^2 、 2.82×10^3 、 1.15×10^4 、 5.25×10^4 (王连生等, 2003).

主要仪器有气相色谱仪(HP 6890 plus), HP 5 色谱柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm), 恒温培养振荡器(ZHWY 200B), 低速离心机(TDL-40B).

1.2 有机膨润土的制备

将干燥、过 100 目的膨润土原土 40 g 加入到 200 mL 一定浓度的 CTMAB 溶液中,在室温下搅拌 24 h,产物经真空过滤,用去离子水洗涤至用 Ag_2SO_4 溶液检验不到滤液中有 Br^- 存在为止.将滤干后的有机膨润土在 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 下烘干,再在 105°C 左右活化 1 h,研磨后过 100 目筛,即制成一系列 CTMAB 浓度不同的膨润土(0.3 ~ 1.0CEC 表示不同改性量的有机膨润土).膨润土的有机碳含量用重铬酸钾容量法测定,膨润土原土、0.3CEC、0.5CEC、0.7CEC、1.0CEC CTMAB-膨润土的有机碳含量(f_{oc})分别为:0.221%, 3.595%, 6.965%, 9.768%和 15.504%.

1.3 吸附实验

CBs 贮备液的配制过程中加入少量甲醇以增加溶解度(体积比不超过 2%),然后根据需要用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液将贮备液稀释成不同浓度作为吸附液.每次所用吸附液均为新鲜配制.

采用批量平衡法测定膨润土对 CBs 的吸附等温线以及动力学曲线.称取 0.2 g 有机膨润土或原土于 20 mL 玻璃瓶,准确加入一定浓度的 CBs 吸附液,保留最小的顶空,瓶内不留气泡,防止挥发.立即盖上内衬聚四氟乙烯的胶塞,并用铝盖密封,于 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的摇床内恒温振荡一定时间后,取出于 $3500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下离心 10 min.上清液用正己烷萃取,无水硫酸钠干燥后,气相色谱测定 CBs 的浓度. CBs 的萃取回收率为 91.2% ~ 106.5%.所有吸附实验和空白实验分别重复两次.

2 结果(Results)

2.1 吸附等温线

在 25°C 、pH 为 7 的条件下,CTMAB-膨润土和原土对 CBs 的吸附等温线见图 1.如图 1 所示,在所研究的 CBs 溶液浓度范围内,吸附量与平衡浓度具有良好的线性关系.将实验数据按 Linear 吸附等温式: $Q = K_d C_e + b$ (式中 Q 为 CBs 在膨润土上的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e 为 CBs 的平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), K_d 为分配系数, b 为常数)进行回归处理的结果见表 1.由图 1 和表 1 可以看出,膨润土原土对 CBs 的吸附很弱,而 CTMAB-膨润土对 CBs 的吸附量则大大增加,且随着 CTMAB-膨润土改性量由 0.3CEC 增加到 1.0CEC,吸附量和 K_d 也随着增大.

2.2 吸附动力学

图 2 表示了 25°C 下, pH 为 7 时, CBs 在不同膨

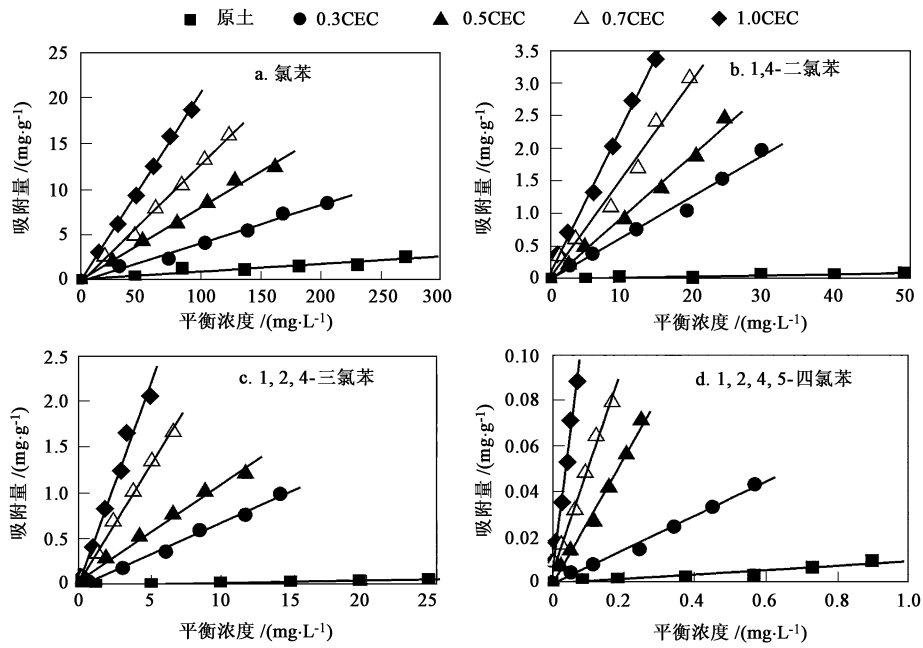


图1 CTMAB膨润土对CBs的吸附等温线

Fig. 1 The adsorption isotherm curves of CBs on CTMAB-bentonites

表1 吸附等温线的回归数据及分配系数(K_d)

Table 1 Regression data for adsorption isotherms and partition coefficients(K_d)

CBs	膨润土	回归方程	R ²	K _d	n	p
氯苯	原土	y = 0.0084x + 0.1421	0.893 9	8.4	14	0.001 3
	0.3CEC	y = 0.0418x - 0.1235	0.987 9	41.8	14	< 0.000 1
	0.5CEC	y = 0.0790x + 0.0657	0.993 9	79.0	14	< 0.000 1
	0.7CEC	y = 0.1288x - 0.2556	0.996 4	128.8	14	< 0.000 1
	1.0CEC	y = 0.2056x - 0.1076	0.998 6	205.6	14	< 0.000 1
1,4-二氯苯	原土	y = 0.0018x + 0.0029	0.853 6	1.8	14	0.002 94
	0.3CEC	y = 0.0644x - 0.0086	0.987 5	64.4	14	< 0.000 1
	0.5CEC	y = 0.0974x - 0.0335	0.992 7	97.4	14	< 0.000 1
	0.7CEC	y = 0.15330x + 0.0144	0.983 1	153.3	14	< 0.000 1
	1.0CEC	y = 0.2258x + 0.0723	0.995 9	225.8	14	< 0.000 1
1,2,4-三氯苯	原土	y = 0.0026x - 0.0085	0.963 9	2.6	14	< 0.000 1
	0.3CEC	y = 0.0700x - 0.0181	0.994 1	70.0	14	< 0.000 1
	0.5CEC	y = 0.1059x + 0.0456	0.99011	105.9	14	< 0.000 1
	0.7CEC	y = 0.2556x + 0.0343	0.996 8	255.6	14	< 0.000 1
	1.0CEC	y = 0.3776x + 0.0209	0.995 7	377.6	14	< 0.000 1
1,2,4,5-四氯苯	原土	y = 0.0096x - 0.0003	0.897 8	9.6	14	0.001 18
	0.3CEC	y = 0.0749x - 0.0007	0.992 0	74.9	14	< 0.000 1
	0.5CEC	y = 0.2761x - 0.0012	0.990 9	276.1	14	< 0.000 1
	0.7CEC	y = 0.4601x + 0.0036	0.991 9	460.1	14	< 0.000 1
	1.0CEC	y = 1.2199x + 0.0027	0.991 7	1219.9	14	< 0.000 1

y 为吸附量(mg g⁻¹), x 为 CBs 的平衡浓度(mg L⁻¹)

润土上的吸附量随时间的变化情况. 图中氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯和 1,2,4,5-四氯苯的初始浓度分别为 100、20、10、0.6 mg L⁻¹. 由图 2 可以看出, CBs 的吸附量在前 5 min 内上升很快, 随后在 20 min 左右逐渐达到平衡, 说明吸附速度较快.

为了分析在不同条件下膨润土对 CBs 的吸附速率情况, 分别用以下 3 种简化的动力学方程对实验数据进行模拟(Juang *et al.*, 2000).

伪一级动力学方程:

$$\ln(q_c - q_t) = \ln q_c - k_1 t \quad (1)$$

伪二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

二级动力学方程:

$$1/(q_e - q_t) = 1/q_e + k_2 t \quad (3)$$

式中, k_1 、 k_2 、 k_2 分别为伪一级反应速率常数 (min^{-1})、伪二级反应速率常数 ($\text{g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 和二级反应速率常数 ($\text{g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), q_e 是伪平衡吸附量 (mg g^{-1}). 模拟结果列于表 2. 各模型的可信度可通过比较相关系数进行判断. 由图 2 和表 2 可以看出, 伪二级动力学方程最适合描述 CBs 在 CTMAB-膨

润土上的吸附动力学过程, 其线性回归的可决系数皆大于 0.99, 且通过模型计算所得的平衡吸附量与实验结果非常接近 (如图 2 中的实线所示). 表 3 所示为从不同温度吸附实验数据所求的伪二级动力学参数 (CBs 的初始浓度同图 2). 表 3 的结果表明, 温度越高, 吸附速度越快. 另外, 根据 Arrhenius 公式: $\ln k = \ln A - E_a/RT$ (式中 k 为反应速率常数, E_a 为活化能, R 为理想气体常数), 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 由斜率可得吸附过程的活化能, $E_{a, \text{氯苯}} = 9.61 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{a, 1,4\text{-二氯苯}} = 8.39 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{a, 1,2,4\text{-三氯苯}} = 6.24 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{a, 1,2,4,5\text{-四氯苯}} = 5.99 \text{ kJ mol}^{-1}$.

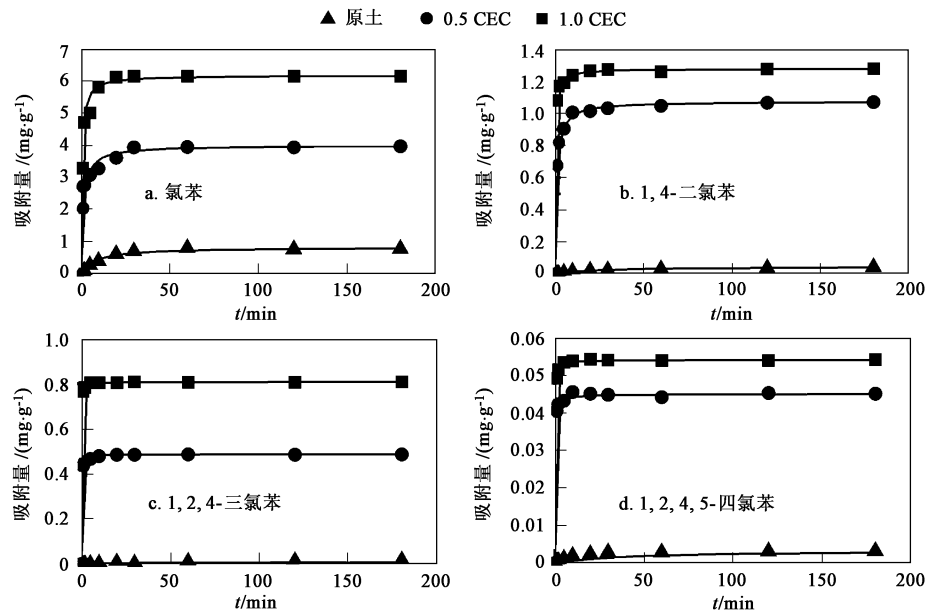


图 2 CBs 在膨润土上吸附量随时间的变化曲线

Fig. 2 Variation of the amount of CBs adsorption with time by bentonites

表 2 CTMAB-膨润土及膨润土原土吸附 CBs 的动力学参数

Table 2 Kinetics parameters for adsorption of CBs on CTMAB-bentonites and original bentonite

CBs	膨润土	伪一级			伪二级			二级		
		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	q_e	k_2	R^2
氯苯	原土	0.478	0.029	0.864 3	0.829	0.139	0.997 1	4.562	0.363	0.938 6
	0.5CEC	0.694	0.035	0.577 1	3.994	0.192	0.999 9	0.180	0.334	0.405 4
	1.0CEC	0.224	0.041	0.530 9	6.173	0.282	0.999 8	0.007	6.295	0.573 8
1,4-二氯苯	原土	0.983	3.331	0.960 4	0.046	0.895	0.995 2	0.708	1.413	0.982 8
	0.5CEC	0.963	1.426	0.801 7	1.075	0.995	0.999 3	1.440	0.695	0.971 3
	1.0CEC	0.964	2.234	0.535 6	1.279	2.491	1.000 0	0.089	3.077	0.696 9
1,2,4-三氯苯	原土	0.016	0.015	0.963 0	0.008	7.911	0.997 9	0.023	2.552	0.940 2
	0.5CEC	0.038	0.110	0.879 9	0.487	17.10	0.999 8	0.009	4.706	0.791 1
	1.0CEC	0.025	0.147	0.883 6	0.808	22.53	0.991 5	0.013	15.80	0.968 0
1,2,4,5-四氯苯	原土	0.980	0.020	0.865 6	0.003	38.51	0.999 8	0.002 9	52.60	0.946 9
	0.5CEC	0.987	0.013	0.698 7	0.045	102.16	0.999 9	0.001 4	13.07	0.493 4
	1.0CEC	0.002	0.084	0.663 3	0.054	185.14	1.000 0	0.001 4	44.67	0.750 3

表 3 不同温度下 CTMAB-膨润土(1.0CEC)吸附 CBs 的伪二级动力学参数

Table 3 Pseudo-second-order kinetics parameters for adsorption of CBs on CTMAB-bentonites(1.0CEC)

温度/ /	氯苯			1,4-二氯苯			1,2,4-三氯苯			1,2,4,5-四氯苯		
	q_e	k_2	R^2	q_e	k_2	R^2	q_e	k_2	R^2	q_e	k_2	R^2
15	6.527	0.239	0.999 9	1.326	2.270	0.999 6	0.813	21.06	1.000 0	0.055	174.8	1.000 0
25	6.173	0.282	0.999 8	1.279	2.491	0.999 9	0.808	22.53	0.998 7	0.054	185.1	0.999 8
35	5.967	0.310	0.996 9	1.266	2.852	1.000 0	0.801	24.99	0.999 2	0.053	205.7	0.996 8

2.3 吸附热力学

根据不同温度下 CBs 在 CTMAB-膨润土(1.0CEC)上的吸附数据求取分配系数.结果表明,在试验温度范围内, K_d 随温度升高而降低,该吸附是一放热过程(表 4).

吸附过程中的热力学参数可用下列等式(Khan *et al.*, 1995)对不同温度下的吸附平衡数据作图计算得到,其结果同样汇总于表 4 中.

$$\lg K_d = \frac{S^0}{2.303 R} - \frac{H^0}{2.303 RT} \quad (4)$$

表 4 CBs 在 CTMAB-膨润土(1.0CEC)上分配系数和热力学参数

Table 4 K_d and thermodynamics parameters for adsorption of CBs on CTMAB-bentonites(1.0CEC)

温度 /	氯苯				1,4-二氯苯				1,2,4-三氯苯				1,2,4,5-四氯苯			
	K_d	G^0	H^0	S^0	K_d	G^0	H^0	S^0	K_d	G^0	H^0	S^0	K_d	G^0	H^0	S^0
15	244.7	13.13			248.3	13.22			440.6	14.56			1291	17.16		
25	205.6	13.25	9.58	12.3	225.7	13.39	8.24	17.3	377.6	14.72	9.84	16.4	1220	17.60	4.57	43.7
35	188.9	13.38			198.5	13.57			337.5	14.89			1141	18.03		

3 讨论(Discussion)

研究表明,膨润土原土对 CBs 的吸附很弱,这主要是因为天然膨润土存在着大量可交换的亲水性无机阳离子,使水溶液中粘土表面通常存在一层薄的水膜,从而不能有效地吸附疏水性有机污染物 CBs.而当用 CTMAB 的有机阳离子取代膨润土中的无机阳离子而对膨润土进行改性后,则改变了膨润土表面的亲水特性,从而使得 CTMAB-膨润土对 CBs 的吸附能力大大提高. CBs 在 CTMAB-膨润土吸附等温线的线性回归分析中 R^2 大于 0.98,可以认为 CTMAB-膨润土对 CBs 的吸附主要是 CBs 在其有机相中的分配作用所致,因此,增加改性剂 CTMAB 的量,导致了 CTMAB-膨润土有机碳含量的增大,从而使得 CBs 在 CTMAB-膨润土上的吸附量和分配系数随着有机碳含量的增加而增大.另外,用公式 $K_{oc} = K_d/f_{oc}$ 计算出的 CBs 在不同的 CTMAB-膨润土上用有机碳标准化过的分配系数 K_{oc} 基本为一常数,氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯和 1,2,4,5-四氯苯的 K_{oc} 平均值分别为 1.35×10^3 、 1.56×10^3 、 2.13×10^3 、 4.66×10^3 ,其值比 CBs 在土壤中的约高 6~15 倍(Chiou

$$G^0 = H^0 - T S^0 \quad (5)$$

式中, K_d 是平衡吸附分配系数, S^0 为标准吸附熵变($J \cdot mol^{-1}$), H^0 为标准吸附焓变($kJ \cdot mol^{-1}$), G^0 为标准吸附自由能变($kJ \cdot mol^{-1}$), T 为绝对温度(K).

从表 4 结果可知,吸附体系的 G^0 为负值,表明此反应是一个自发的吸附过程.吸附过程的 H^0 为负,进一步说明 CTMAB-膨润土从水中吸附 CBs 是一个放热过程.

et al., 1983),这为受 CBs 污染的土壤或含水层的原位修复提供了理论依据.

通过用伪一级、伪二级和二级动力学方程对实验数据的模拟,伪二级方程最适合描述 CBs 在 CTMAB-膨润土上的吸附过程,而且拟合的效果非常好,这说明伪二级动力学模型包含吸附的所有过程,如外部液膜扩散、吸附和内部颗粒扩散等(Chang *et al.*, 2004),能够更为真实地反映 CBs 在 CTMAB-膨润土上的吸附机理.一般来说,物理吸附速度较快,需要的活化能很小,一般为 $8.368 \sim 25.1 kJ \cdot mol^{-1}$ 左右;化学吸附所需要的活化能通常大于 $83.72 kJ \cdot mol^{-1}$ (谭凯旋等, 1994).而 CBs 在 CTMAB-膨润土上吸附的活化能较小(E_a 为 $5.99 \sim 9.61 kJ \cdot mol^{-1}$),结果导致了吸附反应速率较快,达到平衡所需时间较短;CBs 在 CTMAB-膨润土上的吸附主要是一物理过程.

Hulscher 和 Cornelissen(1996)认为,在吸附过程中通常有两种类型的力在起作用:一种作用力与焓变有关,它影响着吸附剂对吸附质的作用力与吸附质和溶剂之间作用力的大小;另一种作用力与熵变有关,它影响的是吸附体系中自由度或者混乱度的

变化.与焓变相关的吸附作用力有范德华力、氢键、配位基交换、偶极间力和化学吸附(共价键的形成)等.在水相中与焓变有关的作用力是指围绕在溶解的吸附质周围的高度规整的水化膜的消失而引起的混乱度的增加.

对于没有任何极性基团的 HOCs 来说,吸附过程中的主要驱动力是所谓的“疏水键力”,“疏水键力”用来描述吸附质与吸附剂之间的范德华力和从溶液中移走吸附质而引起的熵变的共同作用力,而其它的作用力对 HOCs 的吸附过程作用甚小(Hulscher *et al.*, 1996).对于具有一个极性基团的化合物来说,能够形成氢键或者吸附质与吸附剂之间的静电引力会增加吸附过程焓变引起的放热效应.Hulscher 和 Cornelissen (1996)认为,温度对吸附平衡的影响大小是吸附作用强弱的直接证据.吸附作用力越弱,平衡吸附的焓变越小,因此温度对吸附的影响就越小.

本研究中, H^0 的绝对值较小表明吸附过程中无化学键力和配位基交换力(Von open *et al.*, 1991),同时由于 CTMAB-膨润土从水中吸附 CBs 的吸附等温线呈线性,主要表现为 CBs 在有机膨润土中的分配作用,因此推断其主要吸附机制为疏水键力的分配作用,同时可能存在偶极键力和范德华力的作用(Hulscher *et al.*, 1996; Von open *et al.*, 1991; 朱利中等, 2001).

吸附过程的 S^0 为正值,表明 CBs 分子倾向于优先选择在 CTMAB-膨润土表面上吸附.一般来说,气体分子在固体上的吸附往往伴随着熵值的变小,因为分子从杂乱无章的气态变成在固体吸附剂表面的整齐排列.而对于从复杂的溶液体系中向表面不均一的有机膨润土表面的吸附来说情况并不如此.在固液吸附体系中,同时存在溶质的吸附和溶剂的解吸,溶质分子吸附在吸附剂上,自由度减小,是一熵减小的过程,而溶剂分子的解吸是一熵增大的过程.因为 CBs 分子的体积比水分子大得多,每个 CBs 分子的吸附都会有数量更多的水分子脱附,结果水脱附引起的熵增加远大于 CBs 分子吸附引起的熵减小,从而使熵变为正值(范顺利等, 1995).

4 结论(Conclusions)

1) 吸附实验表明 CTMAB-膨润土能从水溶液中有效地吸附 CBs,吸附等温线为线性,说明吸附过程主要是 CBs 在 CTMAB-膨润土有机碳中的分配所致.

CBs 的辛醇-水分配系数越大,其在 CTMAB-膨润土中的 K_d 也越大.另外,CTMAB-膨润土的有机碳含量越高,其对 CBs 的 K_d 也越大.

2) CBs 在 CTMAB-膨润土上的吸附速度很快,20 min 左右即已达到平衡.伪二级动力学模型能很好地拟合实验数据,拟合所得平衡吸附量与实验结果非常接近.反应活化能为 $5.99 \sim 9.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,较小的活化能使得反应速率较快,反应达到平衡的时间较短.

3) CBs 在 CTMAB-膨润土上的吸附是一个自发的放热过程(G^0 为 $-13.13 \sim -18.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); H^0 为 $-4.57 \sim -9.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,说明反应中无配位基交换和化学键等强作用力.

通讯作者简介:贾晓珊(1962—),男,中山大学教授,博士生导师,目前主要研究方向为:环境微生物、环境生物治理技术和危险污染物管理与调控. E-mail: eesjxs@zsu.edu.cn, Tel: 020-84114545.

参考文献(References):

- Alexander M. 1995. How toxic are toxic chemicals in soil? [J]. *Environ Sci Technol*, 29: 2713—2717
- Chang M Y, 2004. Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. *J Colloid and Interface Sci*, 278: 18—25
- Chiu C T, Porter P E, Schmedding D W. 1983. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water[J]. *Environ Sci Technol*, 17: 227—231
- Fan Shunli and Sun Shoujia. 1995. Thermodynamics and mechanism studies for adsorption of phenols from aqueous solution onto activated carbon [J]. *Acta Chimica Sinica*, 53: 526—531 (in Chinese)
- Hulscher Th E M, Cornelissen G. 1996. Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants—a review [J]. *Chemosphere*, 32(4): 609—626
- Juang R S, Wu F C, Tseng R L. 2000. Mechanism of adsorption of dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum kernels [J]. *J Colloid and Interface Sci*, 227: 437—444
- Katrin Vorcamp, Frank Riget, Marianne Gasius, *et al.* 2004. Chlorobenzenes, chlorinated pesticides, coplanar chlorobiphenyls and other organochlorine compounds in Greenland biota [J]. *Sci Total Environ*, 331: 157—175
- Keith L H and Telliard W A. 1979. Priority pollutants—a perspective view [J]. *Environ Sci Technol*, 13: 416—423
- Khan S A, Rehman R, Khan M A. 1995. Adsorption of Cr(), Cr() and Ag() on bentonite[J]. *Waste Manage*, 15: 271—282
- Lee J F, Crum J, Boyd S A. 1989. Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations [J]. *Environ Sci Technol*, 23: 1365—1372

- Luthy R G, Aiken G R, Brusseau M L, *et al.* 1979. Sequestration of hydrophobic organic compounds[J]. *Environ Sci Technol*, 31: 3341—3347
- Nye J V, Guerin W F, Boyd S A. 1994. Heterotrophic Activity of Microorganisms in Soils Treated with Quaternary Ammonium Compounds [J]. *Environ Sci Technol*, 28: 944—951
- Oliver B G and Nicole K D. 1982. Chlorobenzenes in sediments, water and selected fish from Lakes Superior, Huron, Erie and Ontario [J]. *Environ Sci Technol*, 16: 532—536
- Smith J A, Jaffe P R, Chiou C T. 1990. Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water [J]. *Environ Sci Technol*, 24: 1167—1172
- Smith J A, Galan A. Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water [J]. *Environ Sci Technol*, 69: 685—692
- Tan Kaixuan, Zhang Zheru, Wang Zhonggang. 1994. The mechanism of surface chemical kinetics of dissolution of minerals [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 14: 207—213 (in Chinese)
- Von open B, Kordel W, Klein W. 1991. Sorption of nonplus and polar compounds to soils: Processes, measurement and experience with the applicability of the modified OECD-guideline [J]. *Chemosphere*, 22 (4): 285—304
- Wang M J, Jones K C. 1994. Occurrence of Chlorobenzenes in nine United Kingdom retail vegetables [J]. *J Agric Food Chem*, 42: 2322—2328
- Wang Liansheng 2003. *Environmental Organic Chemistry* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 804 (in Chinese)
- Weber Jr W J, Leboeuf E J, Young T M, *et al.* 2001. Contaminant interactions with geosorbent organic matter: insights drawn from polymer sciences [J]. *Water Res*, 35: 853—868
- Williams D T, Lebel G L, Junkins E. 1988. Organohalogen residues in human autopsy samples from six Ontario municipalities [J]. *J Assoc Off Anal Chem*, 71: 410—414
- WHO (World Health Organization). 1996. Chlorobenzenes other than hexachlorobenzene [M]. *International Programme on Chemical Safety, Environ Health Criteria*, 128
- Xu S, Boyd S A. 1995. Cationic surfactant sorption to a vermiculitic subsoil via hydrophobic bonding [J]. *Environ Sci Technol*, 29: 312—320
- Zhou Yanmei, Liu Ruixia, Tang Hongxiao. 2003. Influence of dissolved organic matter in sorption process of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 23 (2): 216—223 (in Chinese)
- Zhu Lizhong, Chen Baoliang, Li Mingxia, *et al.* 1999. The characteristics and mechanisms for dual-cation organobentonites to sorb organic compounds from water [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 19 (6): 597—603 (in Chinese)
- Zhu Lizhong, Chen Baoliang, Luo Yu. 2000. The properties and mechanisms for organobentonites to sorb polycyclic aromatic hydrocarbons in water [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 20 (1): 21—25 (in Chinese)
- Zhu Lizhong, Yang Kun, Xu Gaojin. 2001. Characters of p-nitrophenol sorption in sediments-sorption isotherms and sorption thermodynamics [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 21 (6): 674—678 (in Chinese)

中文参考文献:

- 范顺利, 孙寿家. 1995. 活性炭自水溶液中吸附酚的热力学与机理研究 [J]. *化学学报*, 53: 526—531
- 谭凯旋, 张哲儒, 王中刚. 1994. 矿物溶解的表面化学动力学机理 [J]. *矿物学报*, 14: 207—213
- 王连生. *环境有机化学* [M]. 2003. 北京: 化学工业出版社, 804
- 周岩梅, 刘瑞霞, 汤鸿霄. 2003. 溶解有机质在土壤及沉积物吸附多环芳烃类有机污染物过程中的作用研究 [J]. *环境科学学报*, 23 (2): 216—223
- 朱利中, 陈宝梁, 李铭霞, 等. 1999. 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*, 19 (6): 597—603
- 朱利中, 陈宝梁, 罗瑜. 2000. 有机膨润土吸附水中多环芳烃的性能及机理研究 [J]. *环境科学学报*, 20 (1): 21—25
- 朱利中, 杨坤, 许高金. 2001. 对硝基苯酚在沉积物上的吸附特征—吸附等温线和吸附热力学 [J]. *环境科学学报*, 21 (6): 674—678