

文章编号: 1000- 6524 (2001) 04- 0455- 06

有机膨润土制备条件对其吸附 有机污染物性能的影响

韩丽荣¹, 鲁安怀², 陈从喜², 郑红³, 方勤方³

(1. 中国地质科学院 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 北京大学 地质系, 北京 100871;
3. 中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 以溴化十六烷基三甲铵为改性剂, 对天然钙基膨润土进行有机化改性, 系统地研究了改性剂用量以及钠化、热活化和酸活化对有机膨润土吸附苯酚、苯胺、苯、甲苯和二甲苯的影响, 并初步探讨了有机膨润土与有机物间的作用机理。实验结果表明, 改性剂用量是影响有机膨润土对有机物吸附性能的主要因素; 改性剂用量相同时, 钠化土的吸附效果明显好于直接改性的6.0%土, 而热活化和酸活化对于有机膨润土吸附不同的有机物时影响程度也不同。应用有机膨润土建造垃圾填埋场防渗衬层具有一定的可行性。

关键词: 膨润土; 蒙脱石; 有机化改性; 吸附; 苯系物及其衍生物

中图分类号: P619.25⁺ 5; O647.32 **文献标识码:** A

有关天然膨润土的有机化改性在国内外都进行过广泛的研究, 有机膨润土的制备已经形成了比较成熟的工艺, 并已有商品化的有机膨润土生产, 其中技术比较成熟、易于实现的就是以季铵盐型阳离子表面活性剂作为改性剂对膨润土进行的有机化改性^[1-4]。有机膨润土的应用范围很广泛, 在环保领域中的应用多集中于废水处理方面^[3,4], 而利用有机膨润土作为垃圾填埋场的防渗衬层在当前是一种全新的尝试。卫生填埋法是目前处理城市垃圾的主要方法之一, 由于结构上存在局限性, 填埋垃圾消化后生成的有机渗滤液不能完全被密封在填埋场体内, 对附近的地表及地下水体可造成不同程度的污染。地下水体一旦遭到污染后再进行治理几乎是不可能的。若能将有有机膨润土应用于垃圾填埋场防渗层建造, 将大大增强其基底密封层对渗滤液中有机污染物的滞留能力, 避免有机污染物对地下水体的污染。据文献报道, 钠化、热活化和酸活化对膨润土的有机化改性效果都有一定的影响^[5,6], 但目前尚未获得相关实验数据且并未对其进行系统的比较研究。在前人工作的基础上, 本文选用效果较好且经济易得的溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)作为有机改性剂, 对膨润土进行改性, 详细地研究了改性剂用量、钠化、热活化及酸活化对有机膨润土性能的影响, 比较了有机膨润土对垃圾渗滤液中几种典型有机污染物的吸附效果, 总结出有机膨润土吸附有机污染物的一般规律, 为在垃圾填埋场中的实际应用提供参考。

1 实验方法

1.1 主要材料及仪器

所用膨润土为河北宣化地区产出的天然钙基膨润土, 主要矿物成分为: 蒙脱石 87.4%, 石英 3.6%, 钾长石 0.7%, α -方英石 7.3%, 其他矿物 1.0%。阳离子交换容量为 83.87 meq/100g。原土干燥过 100 目

收稿日期: 2001- 06- 10; 修订日期: 2001- 08- 05

基金项目: 中国地质调查局资助课题(DK9902007)

作者简介: 韩丽荣(1974-), 女, 硕士, 主要从事分析化学等方面的研究工作。

筛置于广口瓶中备用。

溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)、苯酚、苯胺、苯、甲苯、二甲苯均为分析纯。

主要仪器有岛津 UV-160 型紫外分光光度计、HP6890 型气相色谱仪、HZS-H 型水浴恒温振荡器、SHZ-D 循环水式真空泵、JI80-2B 台式离心机、DG/20-0020 台式干燥箱等。

1.2 测定方法

苯酚、苯胺浓度用 UV-160 型紫外分光光度计进行测定,最大吸收波长分别为 269 nm 和 230 nm;苯、甲苯、二甲苯浓度由 HP6890 型气相色谱仪测定。

1.3 有机膨润土制备

为分析改性条件对有机膨润土性能的影响,重点从温度、改性剂用量、原土钠化、热活化和酸活化等方面进行有机膨润土的制备。实验操作过程是:称取 40 g 原土,倒入 200 mL 一定浓度的 CTMAB 溶液中,摇匀后放入恒温振荡器中恒温振荡 2.5 h,温度为 50 °C,振速为 170 r·min⁻¹。取出后抽滤洗涤至无溴离子,在 90 °C 左右烘干,研磨过 100 目筛备用。

(1) 不同改性剂用量有机膨润土制备

改性温度为 50 °C,选定改性剂用量即改性剂在水溶液中的质量分数分别为 1.5%、3.0%、4.5%、6.0%、7.5%、9.0%、10.0%,其他条件同实验操作,所得改性土分别按改性剂用量的比例称为 1.5% 土、3.0% 土、4.5% 土、6.0% 土、7.5% 土、9.0% 土、10.0% 土。

(2) 不同改性温度有机膨润土制备

将改性温度分别设为 50 °C 和 65 °C,改性剂用量为 6.0%,其他条件同改性实验操作。所得改性土分别称为 6.0% 土和 65 °C 土。

(3) 钠化有机膨润土制备

将一部分天然膨润土钠化以后再进行有机化改性。在温度为 50 °C,改性剂用量为 6.0%,其他同实验操作的条件下对钠化膨润土进行有机化改性,所得有机膨润土称为钠化土,以 N 表示。

(4) 热活化有机膨润土制备

将烘干的 6.0% 土和 65 °C 土在 110 °C 恒温 1 h,得热活化土,分别用 R₁、R₂ 表示。

(5) 酸活化有机膨润土制备

选用硫酸作活化剂,将膨润土原土、改性剂和水混合均匀后再分别加入占所用膨润土质量 2% 和 20% 的浓硫酸,搅匀后置于恒温振荡器中。改性剂用量为 6.0%,反应温度 50 °C。由此制得两种不同酸用量的改性土,分别称作 2% 酸化土和 20% 酸化土,以 S₁ 和 S₂ 表示。

1.4 吸附实验

在 100 mL 的磨口三角瓶或 100 mL 细口瓶中分别加入一定质量的上述改性土和 25 mL 不同浓度的有机物溶液,将细口瓶用特制的压盖器密封。摇匀后放入恒温振荡器中恒温振荡一定时间,振速为 150 r·min⁻¹,温度为室温 25 °C。取出后,苯酚和苯胺溶液离心 5 min 后,取上层清液过 0.45 μm 的微孔滤膜,用紫外分光光度计测定浓度。苯、甲苯和二甲苯溶液用全玻璃注射器取出 5 mL 于 10 mL 可密封的玻璃瓶中,直接用顶空气相色谱法测定浓度。

2 结果与讨论

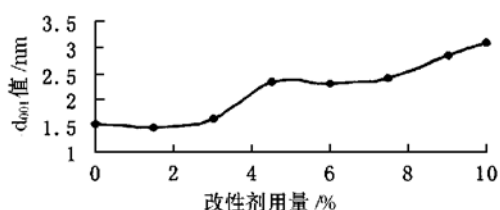
2.1 改性剂用量对有机蒙脱石 d₀₀₁ 值的影响

膨润土的主要矿物组成是蒙脱石,对膨润土进行有机化改性的实质就是对蒙脱石的有机化改性,所以通过 X-射线衍射分析测定改性前后膨润土中蒙脱石 d₀₀₁ 值的变化情况,可了解改性效果。改性剂用量对有机膨润土中蒙脱石 d₀₀₁ 值的影响见表 1 和图 1。

随改性剂用量的增加,有机蒙脱石 d₀₀₁ 值基本呈增大的趋势。在改性剂用量从 1.5% 增大到 10.0% 时,有机蒙脱石 d₀₀₁ 值由 1.474 nm 增大为 3.087 nm,并且在改性剂用量小于 3.0% 和在 4.5%~7.5% 之间

表1 改性剂用量与蒙脱石 d_{001} 值的关系Table 1 d_{001} values of montmorillonite from original bentonite and organobentonite

试样	原土	1.5% 土	3.0% 土	4.5% 土	6.0% 土	7.5% 土	9.0% 土	10.0% 土
d_{001}/nm	1.533	1.474	1.626	2.354	2.311	2.412	2.848	3.087

图1 不同改性剂用量的有机膨润土中蒙脱石 d_{001} 值的变化Fig. 1 d_{001} values of montmorillonite from organobentonite containing different amounts of CTMAB

出现两段平台,之后随改性剂用量增加, d_{001} 值继续增大,这一变化趋势与已有文献^[3,4]中报道的情况不同。文献^[3,4]认为进入蒙脱石层间改性剂的量与蒙脱石阳离子交换容量相当时会达到饱和,有机蒙脱石的 d_{001} 值和对有机物的吸附能力都不再随改性剂用量的增加而增加。本实验所用膨润土的阳离子交换容量 CEC 值用钡粘土法测定为 83.87 meq/100 g, 等当量交换时, 40 g 膨润土需要 CTMAB 13.10 g, 即溶液体积为 200 mL 时 CTMAB 的浓度约为 6.5%。由表 1 可看出, 当改性剂用量大于 7.0% 时有机蒙脱石的 d_{001} 值还在增大, 这显然表明可进入膨润土层间的表面活性剂的最大量与膨润土的 CEC 值没有直接关系, 即进入蒙脱石层间的改性剂的量可以大于其 CEC 值。考虑到实际应用的成本, 没有开展改性剂用量大于 7.0% 的改性土对有机物的吸附效果实验。

2.2 改性剂在蒙脱石层间排列方式

关于有机改性剂在粘土矿物层间的排列方式有过不同的讨论结果。文献讨论改性剂溴化十六烷基三甲铵在蛭石层间的排列方式时, 认为若改性剂在蛭石层间作倾斜立式排列, 则有机蛭石的 d_{001} 值将取决于改性剂在层间的倾角, 与改性剂在层间的含量多少无关。若改性剂在层间采取平铺方式排列, 则随层间改性剂含量的增加会由单层排列变成多层排列; 有机蛭石的 d_{001} 值也就与改性剂在层间的含量有关, 即改性剂含量增加 d_{001} 值增大^[7]。而文献认为有机阳离子在蒙脱石层间的排列为双层排列和双层吸附, 即有机改性剂被分别吸附在蒙脱石层间的上下层面上, 与上下层面间夹角 θ 的变化范围为 $0\sim 90^\circ$, 而 θ 角的大小主要与改性剂所含烷基链的长度有关^[8]。

根据上述实验结果, 我们认为在改性剂用量逐步增加过程中, 改性剂用量低于 2% 时, 有机蒙脱石 d_{001} 值与原土中蒙脱石 d_{001} 值相差不大, 表明改性剂的进入不影响蒙脱石层间距的变化; 当改性剂用量再增加时, 由于改性剂的双层排列方式使蒙脱石层间距开始增大(图 2), 在改性剂为 4.5%~7.5% 之间出现的 d_{001} 值平台, 可能是改性剂作倾斜排列而不改变蒙脱石 d_{001} 值的结果。一旦改性剂用量进一步增加并在层间的排列由平铺逐渐转向直立过程中, 蒙脱石 d_{001} 值相应增大, 可达 3.087 nm。此时蒙脱石层间距为 2.427 nm (蒙脱石 d_{001} 值 3.087 nm, 蒙脱石结构单元层厚度 0.66 nm), 略大于改性剂溴化十六烷基三甲铵的链长 2.35 nm^[9], 充分表明改性剂在蒙脱石层间的排列已经变得完全直立起来。

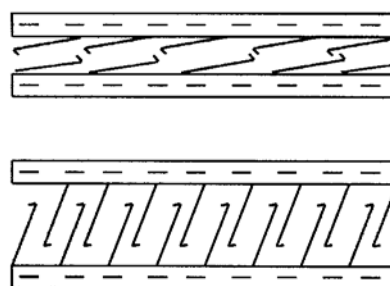


图2 CTMAB 在蒙脱石层间排列方式示意图

Fig. 2 Sketch diagram showing arrangement of CTMAB in structural layer of montmorillonite

上图中改性剂作双层平铺式排列, 下图改性剂作双层直立式排列

2.3 改性剂用量对有机膨润土吸附有机物的影响

加入不同改性剂用量制备的有机膨润土对不同初始浓度的苯酚、苯胺、苯、甲苯和二甲苯的去除效果见表2及图3。图、表显示改性剂用量变化对有机膨润土吸附这些污染物的影响基本相似,即随着改性剂用量的增加,有机膨润土对其去除率呈增加的趋势。

表2 改性剂用量对有机膨润土吸附有机物的影响

Table 2 Effects of organobentonite containing different amounts of CTMAB on removal of organic compounds

试样	初始浓度 mg·L ⁻¹	去除率/%					
		原土	1.5%土	3.0%土	4.5%土	6.0%土	7.5%土
苯酚	10	8.2	67.3	78	85.2	85.3	95
苯胺	20	64.1	70.5	84.4	88	89.1	92.3
苯	23	1.3	12.2	41.7	47.2	59	57.8
甲苯	24	0	28.6	49.1	61.3	68.9	58.8
二甲苯	18	1.3	56.9	75.4	81.2	87.8	87.6

实验结果表明,进行有机化改性后膨润土对有机物的吸附能力显著增强,在改性剂用量为1.5%时,有机膨润土对有机物的吸附能力明显强于天然膨润土;在同一改性剂用量下有机膨润土对3种苯系物的去除率顺序为二甲苯>甲苯>苯,这一趋势与苯系物分子的大小有关。

2.4 钠化、热活化和酸活化对有机蒙脱石 d_{001} 值的影响

改性剂用量均为6.0%时,钠化改性土和热活化土 R_1 中蒙脱石的 d_{001} 值分别为2.263 nm、2.246 nm,均接近于6.0%土的2.311 nm。而在相同实验条件下,另一实验室测得的热活化土 R_2 中蒙脱石 d_{001} 值为2.133 nm,也与6.0%土蒙脱石 d_{001} 值2.175 nm较为接近。这充分说明钠化及热活化对有机膨润土中蒙脱石的 d_{001} 值影响不大。

改性剂用量仍然为6.0%,酸活化土 S_1 和酸活化土 S_2 中蒙脱石的 d_{001} 值分别为1.953 nm和1.834 nm,明显小于6.0%土中蒙脱石的 d_{001} 值2.311 nm。而且随着硫酸浓度的增加,即由酸活化土 S_1 的2%到酸活化土 S_2 的20%,蒙脱石 d_{001} 值呈减小的趋势。一般认为酸活化作用往往是离子半径较小的 H^+ 去置换蒙脱石层间离子半径较大的 Ca^{2+} ,这势必导致蒙脱石层间距的减小^[5]。当然蒙脱石层间 Ca^{2+} 离子失去与 H^+ 离子进入,大大改善了蒙脱石层间的表面性质,使蒙脱石内表面性质与外表面性质具有相似特征,无疑也就增加了蒙脱石的比表面积,从而成为增强蒙脱石表面吸附性能的一条途径。

2.5 钠化、热活化和酸活化对有机膨润土吸附有机物的影响

由表3可以看出钠化、热活化和酸活化条件对有机膨润土吸附有机物的影响:改性剂用量相同时,钠化改性膨润土对苯酚和苯胺的吸附能力略好于6.0%土,两种热活化土对苯系物的去除能力相近。

酸活化土对苯胺的去除率在实验条件下达100%,明显好于6.0%土。酸活化有机膨润土吸附有机物的能力与有机物本身的极性和酸碱性有关,且与pH值对吸附效果的影响趋势较一致,即有机膨润土对苯酚的吸附率随介质pH值增大而增加^[10],对苯胺的吸附能力随pH值增大而减小^[11]。而其对于苯、甲苯、

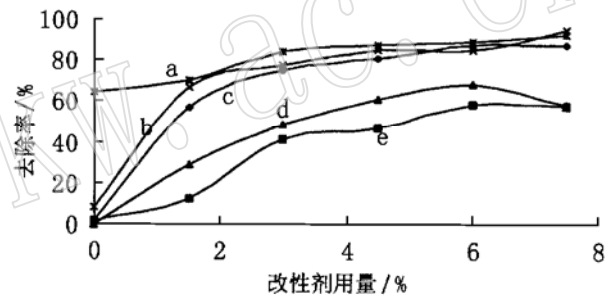


图3 改性剂用量对有机膨润土吸附性能的影响

Fig. 3 Effects of organobentonite containing different amounts of CTMAB on removal of organic compounds

a—苯胺; b—苯酚; c—二甲苯; d—甲苯; e—苯

二甲苯的吸附效果与介质 pH 值的变化关系不大。

表 3 钠化土、热活化土及酸活化有机改性土对几种有机物去除率的比较
Table 3 Efficiencies of different organobentonites in disposing organic compounds

试样	去除率/ %					d ₀₀₁ 值/ nm
	苯酚	苯胺	苯	甲苯	二甲苯	
R ₁	90.3	—	54.00	62.81	87.74	2.246
R ₂	93.0	90.9	59.42	62.38	87.60	2.133*
N	94.0	96.5	—	—	—	2.263
S ₁	86.5	100.0	52.67	—	84.59	1.953
S ₂	87.1	100.0	46.42	57.04	82.49	1.834
6.0%土	85.3	89.1	58.99	68.90	87.81	2.311/2.175*

注: 带* 数据为中国地质大学(北京)X 光室测定, 其他数据为石油勘探开发院实验中心测定。

2.6 有机膨润土吸附有机污染物机理分析

不同改性条件对有机膨润土吸附能力的影响还与有机膨润土对不同有机物的吸附机理有关。对于钠化改性作用, 一般认为钠离子比钙离子易于交换, 可在相同改性剂用量下使有机改性剂更好地进入蒙脱石层间, 从而增强改性效果^[5]。酸活化和热活化改性作用则主要是通过失水或与 H⁺ 离子交换作用增大膨润土的比表面积。Fusi 发现 4-氨基苯磺酸-甲氨基甲酸酯(除莠剂)与 A1-蒙脱石和 H-蒙脱石反应时, -NH₂ 基团因为“酸性水”的作用而质子化, 并且配位于矿物层间的阳离子^[12]。差热分析结果表明, 有机膨润土层间仍含有一定量的水^[10], 可以认为酸活化改性膨润土对苯胺的吸附效果显著增强应该是质子化作用的结果。有机膨润土与苯酚和苯胺等极性有机物作用时, 除了在长碳链烷基形成的疏水性环境中分散外, 还存在不同 pH 值条件下有机物不同形态与蒙脱石表面极性基团间的相互作用。在吸附苯系物等非极性有机物时则主要是疏水性介质的隔离作用。因此钠化改性对有机膨润土的吸附能力影响比较明显, 而热活化和酸活化改性则只对吸附作用与表面有关的极性有机物如苯酚和苯胺有较大影响。

3 结 论

(1) 改性剂用量是影响有机膨润土吸附有机物性能的主要因素, 随着改性剂用量的增加有机膨润土中蒙脱石 d₀₀₁ 值和对有机物的吸附能力都呈增大的趋势。

(2) 酸活化和热活化膨润土对于有机膨润土吸附不同的有机物时影响的程度不同。酸活化后的改性土 S₁ 和 S₂ 对苯胺的吸附能力有显著提高。

(3) 从已有的实验数据及钠化、热活化和酸活化对有机膨润土的作用机理以及有机膨润土对不同有机物的吸附机理来看, 钠化是提高有机膨润土吸附能力的有效方法。

(4) 天然膨润土经过有机化改性后对有机物的吸附能力大大增强。应用有机膨润土建造垃圾填埋场防渗衬层具有一定的可行性。

参考文献:

- [1] Sheng G Y, Boyd S A. Relation of water and neutral organic compounds in the interlayers of mixed Ca/trimethylphenylammonium-smectites[J]. Clays and Clay Minerals[J], 1998, 40(1): 10~ 17.
- [2] Smith J A, Jaffe P R, Chiou C T. Effect of ten Quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water[J]. Environ. Sci. Technol., 1990, 24(8): 1167~ 1172.
- [3] 李益民. 有机膨润土的吸附性能研究[J]. 高等学校化学学报, 1997, 18(5): 722~ 725.

- [4] 朱利中. CTMAB-膨润土吸附水中有机物的性能及应用[J]. 环境化学, 1997, 16(3): 233~237.
- [5] 陈济美. 蒙脱石的阳离子交换性质及其应用[J]. 地质实验室, 1991, 7(2): 185~188.
- [6] 刘玉兰, 王寒竹. 膨润土在环境保护中的应用研究现状[J]. 地学探索, 1997~1998, 13辑: 213~216.
- [7] 吴平霄. HDTMA改性蛭石的结构特征研究[J]. 地学前缘, 2001, 8(2): 321~325.
- [8] 陈济美. 有机膨润土的合成与特性研究[J]. 地质实验室, 1994, 10(4~5): 292~297.
- [9] 刘树堂, 苏海全, 胡襄. 有机膨润土的制备及特性研究[J]. 地质实验室, 1994, 10(1): 51~53.
- [10] 韩丽荣, 鲁安怀, 郑红, 等. 有机膨润土制备及其对苯酚的吸附研究[J]. 环境化学, 2001(待刊).
- [11] 郑红, 鲁安怀, 韩丽荣, 等. 有机膨润土吸附垃圾渗滤液中有机污染物的性能及应用研究[J]. 环境化学, 2001(待刊).
- [12] Fusi P, Ristori G G, Malquori A. Montmorillonite-Asulam interactions: I. Catalytic decomposition of asulam adsorbed on H₂O and Al₂O₃ clay[J]. Clay Minerals, 1980, 15(2): 147~155.

Modified Conditions of Organobentonite for Adsorbing Organic Contaminants

HAN Li_rong¹, LU An_huai², CHEN Cong_xi², ZHENG Hong³ and FANG Qin_fang³

(1. National Laboratory of Geological Sciences, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037, China; 2. Department of Geology, Peking University, Beijing, 100871, China; 3. College of Material Science and Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Organobentonite was synthesized by placing cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB) surfactants into montmorillonite-layer in bentonite. The factors affecting the capacity of organobentonite for adsorbing such organic contaminants as phenol, aniline, benzene, toluene and xylene from refuse percolate were investigated, and the laws governing the adsorption of organic contaminants are summarized. It is shown that the key factor affecting the adsorption of organic contaminants by organobentonite is the amount of the modification reagent. When the amount of modification reagent is identical, the ability of organobentonite with Na is obviously better than that of 6% directly modified organobentonite, and the influence of organobentonite prepared by heat treatment on adsorbing organic contaminants is different from that prepared by acid treatment. The organobentonite can be used to build liner of landfill.

Key words: bentonite; montmorillonite; organic modified conditions; adsorption; ramification of benzene