

超声法十二烷基三甲基氯化铵改性凹凸棒土 对水中苯酚的吸附行为研究

郭文君¹ 李 晋¹ 王文浩² 张 弛¹ 张 峰¹ 张继龙³ 高丽丽^{1*}

(1.太原理工大学环境科学与工程学院,太原 030024;2.悉尼大学商学院,悉尼 2006;

3.太原理工大学矿业工程学院,太原 030024)

摘 要 采用超声搅拌法,制备十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)改性的凹凸棒土,探讨了改性后的 DTAC-凹凸棒土对水中苯酚的吸附行为。对比了超声搅拌和机械搅拌这两种工艺在 DTAC 改性凹凸棒土过程中的作用;优化超声搅拌时间和 DTAC/凹凸棒土的用量配比,通过正交试验得到其最佳值分别为 9min 和 40mmol/100g。采用优化改性的 DTAC-凹凸棒土对水中苯酚进行吸附研究,结果表明,超声改性的 DTAC-凹凸棒土比未改性凹凸棒土的吸附量最多可提高近 12 倍;碱性条件有利于苯酚的吸附;DTAC-凹凸棒土对苯酚的吸附是一个快速过程,5min 即可达到最大吸附容量的 80%,动力学过程符合准二级动力学模型,线性相关系数 $R^2 = 0.9999$;吸附等温线符合 Langmuir 等温吸附模型($R^2 > 0.98$),说明该吸附以单层吸附为主;热力学结果表明,该行为是一个自发的、放热的、熵减少的吸附过程。

关键词 DTAC 改性凹凸棒土,苯酚,吸附,超声法

Research of adsorption behavior for phenol in water on DTAC-modified-attapulgite via ultrasonic method

Guo Wenjun¹ Li Jin¹ Wang Wenhao² Zhang Chi¹ Zhang Feng¹ Zhang Jilong³ Gao Lili¹

(1.College of Environmental Science and Engineering,Taiyuan University of Technology,

Taiyuan 030024;2.Bachelor of Commerce,University of Sydney,Sydney 2006;

3.College of Mining Engineering,Taiyuan University of Technology,Taiyuan 030024)

Abstract Dodecyl trimethyl ammonium chloride (DTAC) modified attapulgite was prepared via ultrasonic agitation method,and the adsorption behavior of DTAC-attapulgite for phenol in water was discussed.As comparison,mechanical mixing method was investigated as well.The ultrasonic time and dosage ratio of DTAC/attapulgite were also optimized by orthogonal experiment,which were 9min and 40mmol/100g respectively.The results showed that the adsorption capacity of DTAC-attapulgite could be improved twelve times compared with the natural attapulgite.The adsorption process was proved to be a fast process,and the adsorption capacity could reach 80% of maximum adsorption capacity within 5 minutes.Besides,the adsorption process could be well described by the pseudo-second order kinetic model ($R^2 = 0.9999$).And Langmuir model was found to be applicable to the prediction of isothermal adsorption ($R^2 > 0.98$),revealing the adsorption was monolayer.The thermodynamic experimental results showed that the adsorption was a spontaneous,exothermic and entropy-reduction process.

Key words DTAC-modified-attapulgite,phenol,adsorption,ultrasonic method

含酚废水来源广泛,石油石化、炼焦、制药和造纸等工业都产生含酚废水^[1-2]。其中苯酚是一种典型的酚类污染物,是一种有毒、致癌物质^[3],对人体健康有严重的危害,我国环保部、美国环保署均将苯酚列为优先控制污染物。处理苯酚废水的方法很多,如化学氧化^[4]、生物降解^[5]和吸附法^[6]等,其中

吸附法应用十分广泛,吸附剂种类繁多,如活性炭^[7]和黏土^[8]等。

凹凸棒土 $[\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 是水合富镁硅酸盐的黏土矿物,具有较大的比表面积、独特的层链状结构。凹凸棒土是一种天然矿物,不可避免的杂质比较多,经常适当改性后再应用,改

基金项目:国家自然科学基金(51408397);山西省自然科学基金(201601D102013)

作者简介:郭文君(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为有机废水处理。

联系人:高丽丽(1982-),女,博士,副教授,主要研究方向为水污染控制。

性方法主要有热改性、酸改性和有机改性等。王素青等^[9]用硅钨酸改性制得的凹凸棒土处理水中苯酚,去除率是原凹凸棒土的近 6 倍。宋燕等^[10]利用十六烷基三甲基溴化铵有机改性,吸附 4-氯苯酚的速率很快,30min 即可达到吸附平衡。

然而以上改性过程多采用传统的机械搅拌法,本研究采用超声搅拌法制备十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)改性的凹凸棒土(DTAC-凹凸棒土)。调整 DTAC/凹凸棒土的用量配比和超声搅拌时间,通过正交试验优化 DTAC 改性条件,并讨论了溶液初始 pH 的影响,分析了 DTAC-凹凸棒土对水中苯酚的吸附动力学和热力学过程。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

凹凸棒(200 目),甘肃靖远宏丰有限公司;十二烷基三甲基氯化铵(DTAC,分析纯),天津科密欧有限公司;苯酚(分析纯),天津市北辰方正试剂公司。

紫外分光光度计(UV-5500PC 型),上海元析仪器公司;超声波清洗器(SB-5200DT 型),宁波新芝生物科技公司;水浴恒温振荡器(THZ-82A 型),金坛市杰瑞尔电器公司;数显恒温多头磁力搅拌器(HJ-6A 型),北京科伟永兴仪器公司;pH 计(IS126C 型),上海仪迈仪器科技公司。

1.2 DTAC 改性凹凸棒土的制备

1.2.1 超声搅拌法制备 DTAC 改性凹凸棒土

先将一定量的 DTAC 完全溶于蒸馏水中,再加入 2g 凹凸棒土,通过 DTAC 用量(DTAC/凹凸棒土用量配比:10、15、20、25、30、35、40、45 和 50mmol/100g)来调节与凹凸棒土的配比。在超声波清洗器中放置容器,控制温度 30℃,将样品置于容器中超声一定时间(超声搅拌时间:3、6、9、12 和 15min),然后将改性后的凹凸棒土离心、洗涤、烘干、研磨、过 200 目筛备用。

1.2.2 机械搅拌法制备 DTAC 改性凹凸棒土

先将一定量的 DTAC 完全溶于蒸馏水中,再加入 2g 凹凸棒土,调整 DTAC/凹凸棒土的用量配比(10、20、30、35、40、45 和 50mmol/100g),在 30℃ 恒定温度下,磁力搅拌 2h^[11],然后将改性后的凹凸棒土离心、洗涤、烘干、研磨、过 200 目筛备用。

1.3 吸附实验

1.3.1 吸附剂优选试验

分别称取 0.6g 不同条件下制备的改性凹凸棒土,投入含有苯酚中性溶液($V = 100\text{mL}$ 、 $C_0 =$

500mg/L)的碘量瓶中。将碘量瓶放入水浴振荡器,温度 30℃,振荡 90min 后离心、取上清液,测定吸光度,计算苯酚吸附量,通过正交试验得到优化改性的凹凸棒土,即 DTAC-凹凸棒土。优选因子:DTAC/凹凸棒土配比、超声时间。

苯酚的吸附量(q , mg/g)按式(1)计算:

$$q = (C_0 - C_t)V/W \tag{1}$$

式中, C_0 为溶液初始浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻溶液浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; W 为凹凸棒土质量,g。

1.3.2 吸附单因素试验

采用优选的 DTAC-凹凸棒土,进行苯酚吸附单因素试验,分别讨论溶液初始 pH、吸附时间和吸附温度等因素对苯酚吸附的影响。

1.4 分析方法

苯酚采用紫外分光光度仪在 269nm 下进行分析测定。制作苯酚吸光度标准曲线,见图 1。

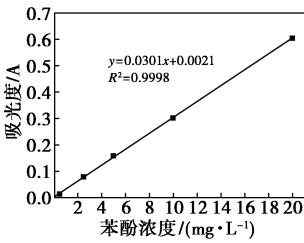


图 1 苯酚吸光度标准曲线图

2 结果与讨论

2.1 超声搅拌法与机械搅拌法对改性凹凸棒土的 影响

将不同配比的 DTAC/凹凸棒土分别采用超声和机械搅拌的方式改性。超声搅拌条件:时间 9min,温度 30℃;机械搅拌条件:时间 2h,温度 30℃。将两种方式制得的凹凸棒土进行苯酚吸附

表 1 超声搅拌和机械搅拌制得的 DTAC 改性凹凸棒土 吸附性能的对比

DTAC:凹凸棒土/ (mmol·g ⁻¹)	吸附量/(mg·g ⁻¹) (超声法, $q_{\text{超声}}$)	吸附量/(mg·g ⁻¹) (机械法, $q_{\text{机械}}$)	$q_{\text{超声}} / q_{\text{机械}}$
10:100	4.88	2.11	2.31
20:100	8.20	4.32	1.90
30:100	11.51	5.98	1.92
35:100	13.17	7.08	1.86
40:100	13.72	7.64	1.80
45:100	13.72	8.20	1.67
50:100	13.72	8.20	1.67

实验,吸附条件一致,投加量均为 0.6g,pH 为中性,结果见表 1。由表可知,超声法得到的吸附剂比机械搅拌法得到的吸附剂吸附量高 2 倍左右(2.31~1.67 倍),因此超声法更有利于凹凸棒土的改性。机械搅拌是宏观的搅拌,具有不均匀、力度弱的特点,而超声搅拌是微米级搅拌,混合均匀、力度强,可以快速实现 DTAC 在凹凸棒土表面均匀、有效分散,有利于其改性。

2.2 正交试验优选 DTAC-凹凸棒土

在超声 9min 的条件下,不同 DTAC/凹凸棒土配比对所制凹凸棒土吸附性能的影响见图 2(a)。由图可知,DTAC/凹凸棒土从 10mmol/100g 增加到 35mmol/100g 时,吸附量几乎线性增加,DTAC 继续增加,吸附量变化不大。因而选用 DTAC/凹凸棒土配比为 35mmol/100g,探讨不同超声时间对所制凹凸棒土吸附性能的影响,结果见图 2(b)。由图可知,3~9min 之间,凹凸棒土的吸附量呈线性增加,9min 后无明显增加。通过正交试验优化工艺,对 DTAC/凹凸棒土配比(35mmol/100g、40mmol/100g)和超声搅拌时间(6min、9min,)这两个因素优化,

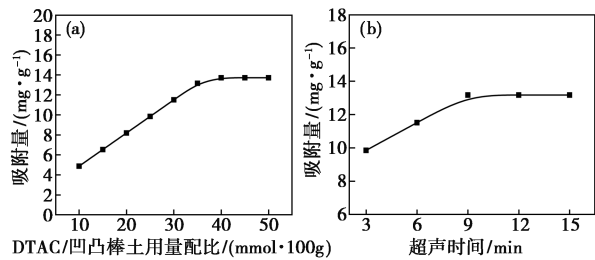


图 2 DTAC/凹凸棒土用量配比(a)和超声时间(b)对吸附苯酚的影响

表 2 正交试验方案和结果

试验号、 数据分析	DTAC 与凹凸棒土配比	超声搅拌时间/	吸附量/ (mg•g ⁻¹)
	(mmol/100g)	min	
	A	B	
试验号			
1	35(1)	6(1)	11.51
2	35(1)	9(2)	13.17
3	40(2)	6(1)	13.17
4	40(2)	9(2)	13.72
数据分析			
K ₁	24.68	24.68	
K ₂	26.89	26.89	
$\bar{K}_1$	12.34	12.34	
$\bar{K}_2$	13.45	13.45	
R	2.21	2.21	

正交试验方案和结果见表 2。两因素的极差 R 值相等,因此,DTAC/凹凸棒土配比、超声时间这两个因素同样重要。最佳工艺条件为 DTAC/凹凸棒土配比 40mmol/100g,超声搅拌 9min,采用此条件下制得 DTAC-凹凸棒土作为吸附剂,进行实验。

2.3 凹凸棒土改性前后对其吸附性能的影响

在 100mL 500mg/L 苯酚中性溶液中,依次投入 0.2~6g 的 DTAC-凹凸棒土;作为对比,同样在 100mL 500mg/L 苯酚中性溶液中,依次投入 0.2g~6g 的未改性凹凸棒土,均在恒温 30℃下振荡 90min 进行吸附实验,结果见图 3。由图可知,随着吸附剂投加量的增多,吸附量先快速变小后逐渐趋于平缓,由于凹凸棒土投加量增多时活性位点增多,单位质量的凹凸棒土吸附苯酚的质量减少。

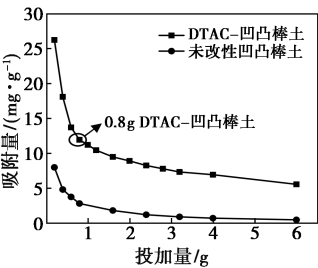


图 3 凹凸棒土改性前后对其吸附性能的影响

DTAC-凹凸棒土与未改性凹凸棒土吸附量的对比数据见表 3。由表可知,DTAC-凹凸棒土比未改性凹凸棒土的吸附量大,最多可提高 11.39 倍,将近 12 倍,由于凹凸棒土是富含镁硅酸盐的无机粘土^[12],含有 Mg²⁺、Fe³⁺和 Al³⁺等无机阳离子,而经 DTAC 改性后,有机阳离子 DTAC⁺进入层间,替代无机阳离子,其亲油性提高,并且层间距被撑大,对苯酚的吸附量大大增加。

表 3 DTAC-凹凸棒土与未改性凹凸棒土吸附量的对比

吸附剂	吸附量/(mg·g ⁻¹)	吸附量/(mg·g ⁻¹)	q 改性 / 用量/g (DTAC-凹凸棒土,q 改性)	q 未改性 / (未改性凹凸棒土,q 未改性)
0.8	11.95	2.83	4.22	
1.6	9.50	1.83	5.19	
2.4	8.27	1.22	6.78	
3.2	7.34	0.91	8.07	
4.0	6.95	0.73	9.52	
6.0	5.58	0.49	11.39	

2.4 pH 对 DTAC-凹凸棒土吸附苯酚效果的影响
改变溶液初始 pH(2—13),在 100mL 500mg/L 苯酚溶液中,投入 0.8g DTAC-凹凸棒土,恒温 30℃

振荡 90min,考察 pH 对 DTAC-凹凸棒土吸附苯酚效果的影响,结果见图 4。由图可知,随着溶液初始 pH 升高,DTAC-凹凸棒土的吸附量随之增大。在 pH=12 时,DTAC-凹凸棒土对苯酚的吸附量最大,为 14.86mg/L。苯酚电离产生的 H^+ 是一种弱酸,当溶液偏酸性时($\text{pH}<7$),抑制苯酚电离出 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$,其含量减少;当溶液偏碱性时($\text{pH}>7$),促进苯酚向正反应方向电离,溶液中有更多的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-^{[13]}$,吸附量增大。

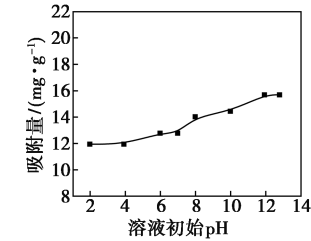


图 4 初始 pH 对 DTAC-凹凸棒土吸附苯酚效果的影响

2.5 吸附动力学分析

在 100mL 500mg/L 苯酚中性溶液中,投加 0.8g DTAC-凹凸棒土,恒温 30℃,考察吸附时间对 DTAC-凹凸棒土吸附苯酚效果的影响,结果见图 5(a)。由图可知,在吸附反应初期 5min,对苯酚的吸附量迅速达到吸附总量的 80%左右,这是由于 DTAC-凹凸棒土上有大量的活性位点;之后 5~30min,由于活性位点相对减少,吸附量增加平缓,30min 时吸附量大约达到吸附总量的 97%,60min 内对苯酚的吸附基本平衡。

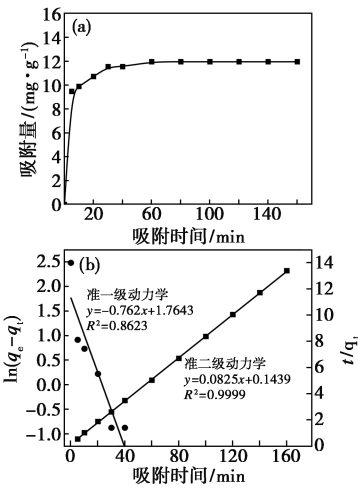


图 5 吸附时间对 DTAC-凹凸棒土吸附苯酚效果的影响(a)以及吸附动力学模型的拟合曲线(b)图

为分析 DTAC-凹凸棒土对苯酚的动力学数据,采用准一级(式 2)和准二级(式 3)动力学模型拟合:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{2}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \tag{3}$$

式中, q_e 为苯酚平衡吸附量,mg/g; q_t 为苯酚 t 时刻的吸附量,mg/g; k_1 为准一级速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ 。

根据上述两类动力学公式,对吸附数据线性拟合,结果见图 5(b),参数见表 4。由图 5(b)和表 4 可知,准二级动力学模型可更好地描述吸附过程($R^2=0.9999$)。

表 4 动力学模型拟合参数

准一级动力学方程			准二级动力学方程		
$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_1/$ (min^{-1})	R^2	$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_2/(\text{g}\cdot$ $\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
5.837	0.076	0.8623	12.121	0.047	0.9999

2.6 吸附等温线分析

在 0.8g DTAC-凹凸棒土,100mL 苯酚中性溶液中,改变苯酚中性溶液的初始浓度 C_0 (100~1500mg/L),改变吸附温度 (30、35 和 40℃),振荡 90min,进行等温吸附实验,结果见图 6。由图可知,在苯酚中性溶液初始浓度较低时,吸附量明显增加,而增大到 700mg/L 之后,吸附量缓慢增加。这是由于苯酚中性溶液初始浓度变大,有更多苯酚吸附在 DTAC-凹凸棒土上,DTAC-凹凸棒土的活性位点是有限的,当苯酚含量增加到某一值时,活性位点相对不足,苯酚中性溶液初始浓度继续增加使吸附量增加缓慢;且随温度降低,对苯酚的吸附量略有增大,说明该吸附过程是放热反应。

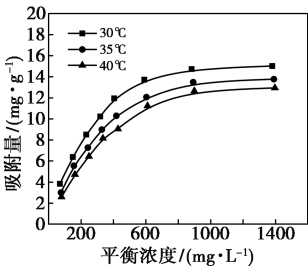


图 6 吸附等温线图

为分析同一温度,不同的初始浓度下的吸附量吸附机理。由 Langmiur(式 4)和 Freundlich(式 5)等温吸附模型对实验数据拟合^[14],拟合结果见图 7 和表 5。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \tag{4}$$

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{5}$$

式中, q_e 为苯酚平衡吸附量,mg/g; $q_{\max}$ 为苯酚

最大吸附量,mg/g; C_e 为吸附平衡的浓度,mg/L; b 和 k_f 分别为 Langmiur 和 Freundlich 模型的吸附平衡常数; n 为浓度指数。

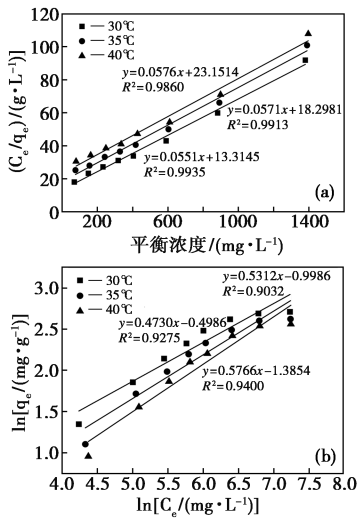


图 7 Langmiur(a)和 Freundlich(b)等温吸附模型拟合曲线图

表 5 等温吸附模型的拟合参数

温度/ ℃	Langmiur 模型			Freundlich 模型		
	$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	b	R^2	k_f	n	R^2
30	18.149	0.0041	0.9935	0.607	2.1142	0.9275
35	17.513	0.0031	0.9913	0.368	1.8825	0.9302
40	17.361	0.0025	0.9860	0.250	1.7343	0.9400

Langmiur 模型的 $R^2>0.98$,拟合度要比 Freundlich 模型好,说明 DTAC-凹凸棒土吸附水中苯酚的过程,更符合单层吸附。

2.7 吸附热力学分析

根据等温吸附实验结果,热力学参数吉布斯自由能变 (ΔG , kJ/mol)、焓变 (ΔH , kJ/mol)、熵变 [ΔS , J/(mol·K)]可由式(6)一式(7)^[15] 计算得出:

$$\Delta G = -RT\ln K_d \tag{6}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{7}$$

式中, R 为普适气体常数,8.314J/(mol·K); T 为温度,K; $K_d = q_e/C_e$,为固相与液相间的分配系数,mL/g;联合式(6)和式(7)可得到式(8)。

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{8}$$

根据式(7)和式(8),计算出 ΔH 、 ΔS 和 ΔG ,结果见表 6。由表可知,不同温度下的 ΔG 均小于零,说明 DTAC-凹凸棒土吸附苯酚的过程是自发的。 ΔH 均为负值,说明该反应放热。 ΔS 均为负值,表明该过程是熵减少的行为。

表 6 吸附热力学参数

初始浓度 $C_o/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	自由能变 $\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			焓变	熵变 $\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	R^2
	303K	308K	313K	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	
100	-10.059	-9.540	-9.021	-41.514	-103.813	0.9785
400	-8.728	-8.511	-8.294	-21.876	-43.390	0.9934
700	-7.900	-7.727	-7.553	-18.413	-34.697	0.9748
1500	-6.005	-5.895	-5.785	-12.666	-21.985	0.9925

3 结论

(1)超声搅拌 DTAC-凹凸棒土优化工艺条件为:DTAC/凹凸棒土配比 40mmol/100g、超声搅拌 9min。超声搅拌 9min 有机改性凹凸棒土,其吸附量是机械搅拌 2h 时的近 2 倍,改性时间大大缩短。因此,超声法改性是一种可行高效的方法。

(2)DTAC-凹凸棒土层链间被有机阳离子修饰,吸附有机物能力大大增强,比原凹凸棒土的吸附量最多可提高近 12 倍,碱性体系,有利于苯酚的吸附。

(3)DTAC-凹凸棒土吸附苯酚是一个快速的过程,5min 时的吸附量约是最大吸附量的 80%,60min 内吸附逐渐达到平衡,准二级动力学模型可以很好地描述这个过程($R^2=0.9999$)。

(4)DTAC-凹凸棒土吸附苯酚,可以用 Langmiur 等温吸附公式较好的描述($R^2>0.98$),该过程主要是单层吸附。热力学结果说明, ΔG 、 ΔH 、 ΔS 均为负值,表明该行为是自发的、放热的、熵减少的吸附过程。

参考文献

[1] Kakavandi B, Jahangiri-Rad M, Rafiee M, et al. Development of response surface methodology for optimization of phenol and *p*-chlorophenol adsorption on magnetic recoverable carbon[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 231 (1):192-206.

[2] Yang G, Chen H L, Qin H D, et al. Amination of activated carbon for enhancing phenol adsorption: effect of nitrogen-containing functional groups[J]. Applied Surface Science, 2014, 293(28):299-305.

[3] Zhang D F, Huo P L, Liu W. Behavior of phenol adsorption on thermal modified activated carbon [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2016, 24(4):446-452.

[4] Jiang J, Gao Y, Pang S Y, et al. Understanding the role of manganese dioxide in the oxidation of phenolic compounds by aqueous permanganate[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(1):520-528.