

CTMAB-膨润土吸附水中 1, 2, 4-三氯苯的动力学^{*}

舒月红^{1, 2}, 贾晓珊^{1, 3}

(1 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275)

(2 华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州 510006)

(3 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 采用静态吸附实验, 研究了不同 1, 2, 4-三氯苯浓度、不同吸附剂用量以及温度的情况下, 不同改性量的 CTMAB-膨润土从水中吸附 1, 2, 4-三氯苯的动力学及其吸附机理。结果表明, 吸附过程符合伪二级动力学方程; 在其它条件不变的情况下, 随着初始浓度的降低、温度的升高、膨润土改性时所加入的 CTMAB 量的增加、吸附剂用量的增加, 1, 2, 4-三氯苯在 CTMAB-膨润土上的吸附速率也随着增大。

关键词: 1, 2, 4-三氯苯; CTMAB-膨润土; 吸附; 动力学

中图分类号: X830.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2006) 05-0123-05

有机膨润土在水处理和环境修复中应用广泛^[1-7]。目前, 对有机膨润土吸附有机污染物的研究主要集中在单组分吸附规律、性能、机理及影响因素等方面, 但是对其吸附动力学的研究却不多, 尤其缺乏对非极性或弱极性有机污染物吸附动力学的研究^[8-10]。

1, 2, 4-三氯苯是一种优先控制污染物, 它通过各种途径进入环境, 对人类赖以生存的水土环境造成了严重的污染^[11-13]。因此, 完全去除或者将其降低至一个可接受的浓度水平, 已经成为保持生态环境质量的重大挑战。

本文以典型的弱极性有机污染物 1, 2, 4-三氯苯为研究对象, 主要从 1, 2, 4-三氯苯的初始浓度、溶液温度和吸附剂用量等方面研究了原土和溴化十六烷基三甲铵 (CTMAB) 改性的膨润土对 1, 2, 4-三氯苯的吸附动力学特征, 旨在从动力学角度揭示弱极性有机污染物在 CTMAB-膨润土上的吸附机制。

1 实验部分

1.1 实验材料和仪器

吸附实验所用的原土为钠基膨润土, 每 100g 钠基膨润土的阳离子交换量为 58.5 meq。CTMAB、1, 2, 4-三氯苯、NaCl、正己烷、甲醇等化学试剂均为分析纯。1, 2, 4-三氯苯的标准曲线则用

色谱纯试剂测定。所用 1, 2, 4-三氯苯的辛醇-水分配系数为 1.15×10^4 ^[14]。

主要仪器有气相色谱仪 (HP 6890 plus), HP 5 色谱柱 (30m × 0.32mm × 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 40g 加入到 200mL 一定浓度的 CTMAB 溶液中, 在室温下搅拌 24h, 产物经真空过滤, 用去离子水洗涤至用 Ag₂SO₄ 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 ~ 90℃ 下烘干, 再在 105℃ 左右活化 1h, 研磨后过 100 目筛, 即制成一系列 CTMAB 浓度不同的膨润土 (0.0 ~ 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。

1.3 吸附实验

在 1, 2, 4-三氯苯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 mol · 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。

采用批量法测定膨润土对 1, 2, 4-三氯苯的吸附等温线以及动力学曲线。称取一定量 CTMAB-膨润土或原土于 20mL 玻璃样品瓶, 准确加入一定浓度的 1, 2, 4-三氯苯吸附液后, 盖上内衬聚

* 收稿日期: 2005 12 09

基金项目: “985” 工程二期项目, 中山大学重点资助项目 (32000-3253282)

作者简介: 舒月红 (1972 年生), 女, 博士研究生; 通讯联系人: 贾晓珊; E-mail: eesjxs@mail.sysu.edu.cn

四氟乙烯的胶塞并用铝盖密封, 样品瓶于 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 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 1, 2, 4-三氯苯的浓度。所有吸附实验和空白实验分别重复两次。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

CTMAB-膨润土和原土对 1, 2, 4-三氯苯的吸附等温线见图 1, 图中实线为用 Linear 吸附模型拟合实验数据所得。由图 1 可知, 在所研究的 1, 2, 4-三氯苯溶液浓度范围内, 吸附量与平衡浓度有良好的线性关系。根据舒月红等^[8]等的报道, CTMAB-膨润土对 1, 2, 4-三氯苯的吸附主要是分配作用所致。并且, 膨润土原土对 1, 2, 4-三氯苯的吸附很弱, 而 CTMAB-膨润土对 1, 2, 4-三氯苯的吸附量则大大增加, 且随着改性剂 CTMAB 的增加, 吸附量也随着增大。这是由于随着 CTMAB 的增加, 导致有改性膨润土有机碳含量增大, 而 1, 2, 4-三氯苯在 CTMAB-膨润土上的吸附主要是在其有机相中的分配过程, 因此 1, 2, 4-三氯苯在 CTMAB-膨润土上的分配系数随着有机碳含量的增加而增大。

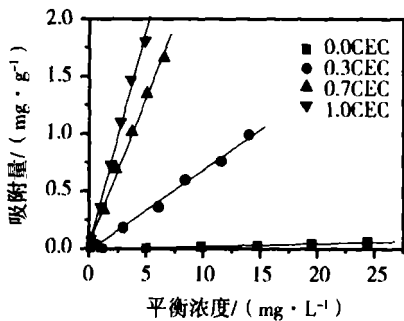


图 1 1, 2, 4-三氯苯在 CTMAB-膨润土上的等温吸附曲线

Fig 1 Sorption isotherms of 1, 2, 4-trichlorobenzene on CTMAB bentonites

2.2 吸附动力学

为了分析在不同条件下有机膨润土对 1, 2, 4-三氯苯的吸附速率情况, 分别用两种简化的动力学模型对实验数据进行模拟^[15]。

伪一级动力学方程:

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

式中 k_1 是伪一级反应速率常数 (min^{-1}), q_e 是伪平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。

伪二级动力学方程:

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

式中 k_2 是伪二级反应速率常数 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$); $h=k_2 q_e^2$ 为初始吸附速率 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)。上述伪一级动力学方程和伪二级动力学方程基本上包含了吸附的所有过程, 如外部液膜扩散、吸附和内部颗粒扩散等^[16], 通过用这两种动力学方程对实验数据进行模拟分析, 能够较为真实地揭示 1, 2, 4-三氯苯在 CTMAB-膨润土上的吸附动力学机理。

2.2.1 初始浓度的影响 25°C 时, 由不同初始浓度的 1, 2, 4-三氯苯在 1.0CEC 的 CTMAB-膨润土上吸附所得数据见图 2 和表 1。表 1 中的数据是分别由 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 和 t/q_t 对 t 作线性回归图, 从直线的斜率和截距得出的上述 2 个动力学模型的参数。图 2 是不同 1, 2, 4-三氯苯初始浓度对其在 1.0CEC CTMAB-膨润土上吸附动力学影响的典型吸附曲线。图中实线是由表 1 中伪二级动力学参数理论计算所产生的。图 2 中的数据显示出与伪二级动力学方程良好的相关性。实际上, 由表 1 也可以看出, 由伪二级动力学方程拟合所得相关系数都大于 0.997, 且通过模型计算所得的平衡吸附量与实验结果非常接近。同样可以判断, 伪一级动力学方程并不适合描述 1, 2, 4-三氯苯在 CTMAB-膨润土上的吸附。

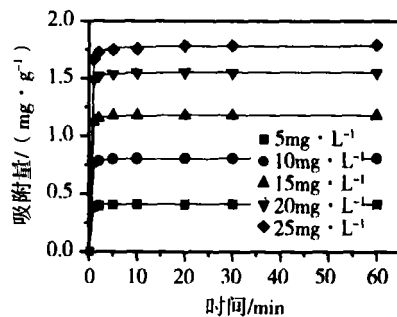


图 2 不同初始浓度下 1, 2, 4-三氯苯的吸附量随时间的变化曲线

Fig. 2 Plot of sorbed amount versus time for 1, 2, 4-trichlorobenzene at various initial concentrations

表 1 所示的初始吸附速率 h 和伪二级速率常数 k_2 均随着 1, 2, 4-三氯苯初始浓度的降低而升高。当 1, 2, 4-三氯苯的初始浓度由 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高至 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, h 从 $15.93\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 下降到 $3.12\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, 而 k_2 由 $93.39\text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 降低至 $0.97\text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。所得

数据表明, 1, 2, 4-三氯苯的初始浓度影响着吸附达到平衡所必须的接触时间, 并且初始浓度增大, 吸附量也随着增加 (表 1)。这是因为随着溶液中 1, 2, 4-三氯苯初始浓度的增加, 其分子间的碰撞几率也随着增大, 从而抑制了 1, 2, 4-三

氯苯在吸附剂颗粒外液膜层的扩散, 使得吸附速率下降。另外, 随着 1, 2, 4-三氯苯初始浓度的增加, 导致因浓度梯度增大而引起的吸附驱动力也随着增大, 从而使得吸附剂吸附容量的增大^[17]。

表 1 初始浓度 1, 2, 4-三氯苯吸附影响的动力学参数
Tab. 1 The effect of initial concentration on 1, 2, 4-trichlorobenzene sorption kinetics parameters

初始浓度 / (mg·L ⁻¹)	伪 q_e (mg·g ⁻¹)	一 k_1 (h ⁻¹)	级 R^2	伪 q_e (mg·g ⁻¹)	二 k_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	级 R^2	h (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)
5	0.0260	0.097	0.712	0.413	93.39	1.000	15.93
10	0.0224	0.075	0.707	0.808	21.63	0.997	14.12
15	0.0785	0.043	0.819	1.182	6.84	0.999	9.56
20	0.0854	0.042	0.733	1.552	1.47	1.000	3.53
25	0.0737	0.029	0.701	1.793	0.97	0.997	3.12

2.2.2 温度的影响 不同温度的情况下, 1, 2, 4-三氯苯初始浓度为 10mg·L⁻¹时, 1.0CEC 的 CTMAB-膨润土对 1, 2, 4-三氯苯吸附速率的影响见图 3。表 2 中的参数是由方程 (2) 得出。可以看出, 温度越高, 吸附速度越快。这是因为温度升高, 加快了粒子的迁移, 促进了 1, 2, 4-三氯苯的吸附, 这与反应动力学的基本原理是相一致的。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, 所得直线回归方程为 $y = -1329x + 7.5544$, $R^2 = 0.9901$, 由直线斜率可得吸附过程的活化能为 11.05kJ·mol⁻¹。较小的活化能导致了吸附反应速率较快, 达到平衡所需的时间较短; 同时说明 1, 2, 4-三氯苯在 CTMAB-膨润土上的吸附基本为一物理过程^[8]。

2.2.3 CTMAB-膨润土改性量不同的影响 图 4 是 25℃下, 固定 1, 2, 4-三氯苯初始浓度为 10mg·L⁻¹时, 不同改性量的有机膨润土对 1, 2

表 2 温度对 1, 2, 4-三氯苯吸附影响的伪二级动力学参数

Tab. 2 The effect of temperature on 1, 2, 4-trichlorobenzene sorption pseudo second order kinetics parameters

温度 /K	q_e (mg·g ⁻¹)	k_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2	h (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)
288	0.812	17.26	0.998	11.38
298	0.808	21.63	0.997	14.12
308	0.802	25.15	1.000	16.18

4-三氯苯的吸附速率的影响情况, 由方程 (2) 计算所得的常数见表 3。结果表明, 改性时所加入的 CTMAB 量越大, 吸附速率越快, 这可能与 1, 2, 4-三氯苯在有机膨润土上的吸附机制有关。随着膨润土改性时所加入的 CTMAB 量的增大, 使得改性后的有机膨润土晶片面间距增大, 同时层间域的疏水性更强, 因而更有利于疏水性有机化合物 1, 2, 4-三氯苯向膨润土有机相中的分配, 从而加快了吸附速率。

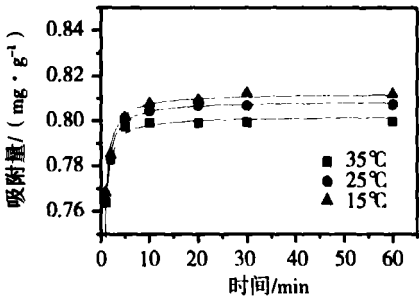


图 3 不同温度下 1, 2, 4-三氯苯的吸附量随时间的变化曲线

Fig. 3 Plot of sorbed amount versus time for 1, 2, 4-trichlorobenzene at various temperatures

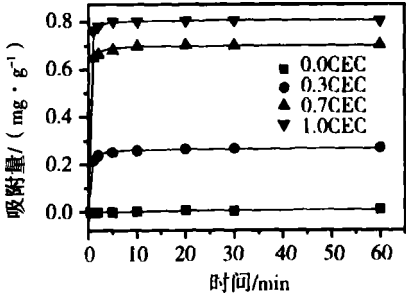


图 4 不同改性量的 CTMAB-膨润土对 1, 2, 4-三氯苯的吸附量随时间的变化曲线

Fig. 4 Plot of sorbed amount versus time for 1, 2, 4-trichlorobenzene on different CTMAB-bentonites

表 3 不同改性量的 CTMAB-膨润土对 1,2,4-三氯苯吸附影响的伪二级动力学参数

Tab.3 The effect of the amount of CTMAB during modification on 1,2,4-trichlorobenzene sorption pseudo second order kinetics parameters

吸附剂	q_e (mg·g ⁻¹)	k_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2	h (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)
原土	0.008	7.93	0.982	5.08×10^{-4}
0.3CEC CTMAB-膨润土	0.269	16.33	0.998	1.18
0.7CEC CTMAB-膨润土	0.703	17.16	1.000	8.48
1.0CEC CTMAB-膨润土	0.808	21.63	0.997	14.12

2.2.4 不同 CTMAB-膨润土剂量的影响 在 25℃ 下, 1,2,4-三氯苯初始浓度固定为 10mg·L⁻¹ 时, 吸附剂用量对吸附动力学的影响结果见图 5。由 3 个不同吸附剂用量情况下所得的动力学参数列于表 4 中。图 5 是吸附剂用量对 1,2,4-三氯苯在 CTMAB-膨润土上吸附动力学影响的典型吸附曲线。数据同样与伪二级动力学方程非常吻合, 所得线性回归的相关系数大 0.997。图 5 表明, 对于所有不同的吸附剂用量, 在反应开始时, 1,2,4-三氯苯的吸附量迅速增加, 而随着反应接近平衡, 吸附速率明显放慢。并且, 绝大部分的 1,2,4-三氯苯是在很短的一段时间内被吸附。由图 5 还可以看出, 在任一时间, 吸附剂用量较低时 1,2,4-三氯苯的吸附量较大, 说明平衡吸附量大小是吸附剂用量的函数。由表 4 可以看出, 初始吸附速率随着吸附剂用量的增加而增大。这是因为, 在 1,2,4-三氯苯初始浓度不变时, 吸附剂用量的增加, 使得反应体系有机碳含量也增加, 也就是说增加了吸附体系的疏水区域, 从而有利于 1,2,4-三氯苯向其中的分配。

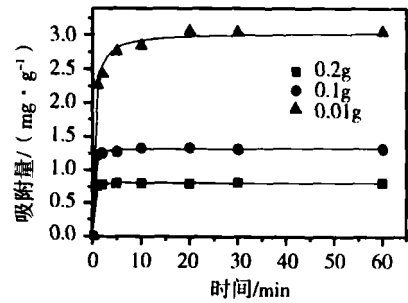


图 5 吸附剂用量不同时 1,2,4-三氯苯的吸附量随时间的变化曲线

Fig.5 Plot of sorbed amount versus time for 1,2,4-trichlorobenzene at various CTMAB-bentonite doses

3 结 论

(1) 吸附实验表明, CTMAB-膨润土能从水溶液中有效地吸附 1,2,4-三氯苯, 等温吸附曲

表 4 吸附剂用量对 1,2,4-三氯苯吸附影响的伪二级动力学参数

Tab.4 The effect of CTMAB-bentonite dose on 1,2,4-trichlorobenzene sorption pseudo second order kinetics parameters

吸附剂用量/g	q_e (mg·g ⁻¹)	k_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2	h (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)
0.2	0.808	21.63	0.997	14.12
0.1	1.326	7.23	0.998	12.71
0.02	3.042	0.83	0.999	7.68

线为线性, 说明吸附过程主要是 1,2,4-三氯苯在有机膨润土有机质中的分配作用所致。

(2) 1,2,4-三氯苯在 CTMAB-膨润土上的吸附速度很快, 在 20 分钟左右即已达到平衡。用伪一级和伪二级动力学模型对实验数据进行分析的结果表明, 伪二级动力学模型能更好地拟合实验数据, 所得平衡吸附量与实验结果非常接近。

(3) 1,2,4-三氯苯的初始浓度影响着吸附达到平衡所必须的接触时间, 随着初始浓度的降低, 吸附量也随着降低, 而吸附速率加快; 同样, 温度越高, 吸附速度也越快。

(4) 膨润土改性时所加入的 CTMAB 量越大, 1,2,4-三氯苯的吸附速率越快。另外在 1,2,4-三氯苯初始浓度不变时, 吸附剂用量的增加使得反应体系内有机碳含量也增加, 从而有利于 1,2,4-三氯苯向其中的分配, 吸附速率也会加快。

参考文献:

[1] 朱利中, 陈宝梁, 罗瑜. 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, 2000 20(1): 21-25

[2] ZHU LZ, LIYM and Zhang JY. Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water[J]. Environ Sci Technol 1997 31: 1407-1410

[3] SMITH JA, JAFFER R, CHIOU C T. Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloroethane sorption to clay from water[J]. Environ Sci Technol 1990 24:

1167-1172

[4] LEE J F, CRUM J, BOYD S A. Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations [J]. Environ Sci Technol 1989, 23: 1365-1372

[5] NYE J V, GUERN W F, BOYD S A. Heterotrophic Activity of Microorganisms in Soils Treated with Quaternary Ammonium Compounds [J]. Environ Sci Technol 1994, 28: 944-951.

[6] XU S, BOYD S A. Cationic surfactant sorption to a vermiculitic subsoil via hydrophobic bonding [J]. Environ Sci Technol 1995, 29: 312-320

[7] NYE J V, GUERN W F, BOYD S A. Heterotrophic Activity of Microorganisms in Soils Treated with Quaternary Ammonium Compounds [J]. Environ Sci Technol 1994, 28: 944-951.

[8] 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

[9] 林翠英, 杨 砾, 李 凌, 蒋家兴, 等. 有机膨润土吸附水中苯酚的动力学 [J]. 环境科学学报, 2003, 23: 738-741

[10] YILMAZ N, YAPAR S. Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium bentonites [J]. Applied Clay Science 2004, 27: 223-228

[11] OLIVER B G, NICOLE K D. Chlorobenzenes in sediment, water and selected fish from Lakes Superior, Huron, Erie and Ontario [J]. Environ Sci Technol 1982, 16: 532-536

[12] KATRIN V, FRANK R, Marianne Glasius, Maria Pécseli, Michel Lebeuf, Derek Muir. Chlorobenzenes, chlorinated pesticides, coplanar chlorobiphenyls and other organochlorine compounds in Greenland biota [J]. Sci Total Environ 2004, 331: 157-175.

[13] 王大娟, 贾晓珊. 耕作土壤中多氯代有机污染物的含量与分布特征-以珠江三角洲部分地区为例 [J]. 环境科学学报, 2005, 25: 1078-1084

[14] 王连生. 环境有机化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 804.

[15] JUANG R S, WU F G, TSENG R L. Mechanism of adsorption of dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum kernel [J]. J Colloid and Interface Sci 2000, 227: 437-444.

[16] CHANG M Y, 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 2004, 278: 18-25.

[17] BHARGAVA D S, SHELDARKAR S B. Use of TNSAC in phosphate adsorption studies and relationships: Literature, experimental methodology, justification and effects of process variables [J]. Wat Res 1993, 27: 303-312.

Kinetics of 1, 2, 4-Trichlorobenzene Sorption onto CTMAB-bentonite

SHU Yue hong^{1, 2}, JIA Xiao shan^{1, 3}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat Sen University, Guangzhou 510275, China;
2. School of Chemistry and environment, South China Normal University, Guangzhou 510631, China;
3. Guangdong Provincial Key Lab of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Guangzhou 510275, China)

Abstract The sorption kinetic of 1, 2, 4-trichlorobenzene from aqueous solution onto CTMAB-bentonite was studied. The sorption experiments were conducted in an agitated batch reactor at various initial 1, 2, 4-trichlorobenzene concentrations, CTMAB-bentonite dose, solution temperature and the amount of CTMAB during modification. The results show that all sorption processes followed pseudo-second-order kinetics equation. The sorption rate of 1, 2, 4-trichlorobenzene onto CTMAB-bentonite increased respectively with the increase of temperature, the amount of CTMAB during modification, CTMAB-bentonite dose and the decrease of initial 1, 2, 4-trichlorobenzene concentrations.

Key words 1, 2, 4-trichlorobenzene; CTMAB-bentonite; sorption; kinetics