

阮秀秀, 朱利中, 陈宝梁. 2009 有机膨润土层间硅氧烷表面对亲水性芳香胺的吸附 [J]. 环境科学学报, 29(4): 797- 801

Ruan X X, Zhu L Z, Chen B L. 2009 The sorption of aromatic amines onto the interlayer siloxane surface of organobentonites [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(4): 797- 801

有机膨润土层间硅氧烷表面对亲水性芳香胺的吸附

阮秀秀, 朱利中*, 陈宝梁

浙江大学环境科学系, 污染环境修复与生态健康教育部重点实验室, 杭州 310028

收稿日期: 2008-06-19 录用日期: 2009-02-03

摘要: 用 3 种吡啶阳离子 (氯化吡啶、溴化丁基吡啶、溴化十四烷基吡啶) 改性制备高、低电荷的有机膨润土, 研究其吸附亲水性芳香胺 (苯胺和 N, N-二甲基苯胺) 的性能, 并通过有机碳含量分析、粉末 X 射线衍射、N₂-BET 等手段表征了有机膨润土的结构, 试图揭示有机膨润土层间硅氧烷表面的暴露程度与吸附性能之间的关系。结果表明, 通过减少层间电荷和用较小分子尺寸的吡啶阳离子改性, 能在膨润土层间暴露较大面积的硅氧烷表面, 从而增强对亲水性有机物的吸附。如在六种吡啶盐改性的有机膨润土中, 用最小分子尺寸的吡啶阳离子 (氯化吡啶) 改性的低电荷膨润土 (LHP) 具有较大的内比表面积 ($145 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 和孔容 (0.082 mL g^{-1}), 显示出较强的吸附性能, 对水中 20 mg L^{-1} 的 N, N-二甲基苯胺和苯胺的去除效率分别为 85% 和 52%。研究结果为进一步开发新型高效有机膨润土吸附材料提供理论依据。

关键词: 有机膨润土; 吡啶盐; 芳香胺; 硅氧烷表面; 表面吸附

文章编号: 0253-2468(2009)04-797-05 中图分类号: X131 文献标识码: A

The sorption of aromatic amines onto the interlayer siloxane surface of organobentonites

RUAN Xixiu*, ZHU Lizhong, CHEN Baoliang

Department of Environmental Science, Zhejiang University, Ministry of Education Key Lab of Environmental Remediation and Ecosystem Health, Hangzhou 310028

Received 19 June 2008 Accepted 3 February 2009

Abstract Studies of the interlayer siloxane surface are important for improving the sorption capability of organobentonite. In this study, reduced-charge bentonite and normal-charge bentonite were modified with pyridinium chloride, butylpyridinium bromide and myristylopyridinium bromide. The sorption of N, N-dimethylbenzylamine and aniline onto these organobentonites was investigated and compared. The greatest sorption magnitudes of N, N-dimethylbenzylamine and aniline were observed on the reduced-charge bentonite modified with pyridinium chloride (LHP). The respective removal efficiencies of 20 mg L^{-1} N, N-dimethylbenzylamine and aniline by LHP were 85% and 52%. To reveal the sorption mechanism, the structures of the organobentonites were characterized by their organic carbon content, surface area, interlayer spacing, etc. Among these organobentonites, LHP had the largest internal surface area ($145 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and pore volume (0.082 mL g^{-1}), indicating the greatest exposure of the interlayer siloxane surface. These results demonstrate that the sorption of aromatic amines on organobentonites is significantly enhanced by exposing the interlayer siloxane surface, which may aid in the design of powerful sorbents.

Keywords organobentonite; pyridinium; aromatic amine; siloxane surface; adsorption

1 引言 (Introduction)

有机膨润土作为一类环境友好的吸附材料, 由于其高效的吸附性能、廉价的原料成本及结构-功能

可调控等特点, 在污染控制, 特别是废水处理中有广阔的应用前景 (Zhu et al., 1998)。实际废水常含有各种不同性质的有机污染物, 成分复杂, 水质水量变化大, 常见的长碳链季铵盐改性的有机膨润土

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 20737002, 50378081); 浙江省科技厅重大项目 (No. 2006C13058); 教育部长江学者和创新团队计划 (No. IRT 0536)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20737002, 50378081), the Provincial Science and Technology Project of Zhejiang (No. 2006C13058) and the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University (No. IRT 0536)

作者简介: 阮秀秀 (1978—), 女, 博士研究生; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: zl@zju.edu.cn

Biography RUAN Xixiu (1978—), female, Ph. D. candidate; * Corresponding author, E-mail: zl@zju.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

主要通过分配作用吸附有机污染物, 对强疏水性有机物具有很好的吸附处理效果, 而对实际废水中量大面广的亲水性有机污染物的吸附处理效率相对较低 (Zhu et al., 2000; Chen et al., 2005)。常见的短碳链季铵盐改性的有机膨润土由于其吸附位点有限, 吸附容量较小, 也无法高效去除亲水性有机污染物。因此, 要实现有机膨润土的大规模废水处理工程应用, 达到高效去除各类有机污染物的目的, 需进一步提高有机膨润土吸附去除亲水性有机污染物的能力。

膨润土层间硅氧烷表面具有疏水性, 可作为有机污染物的表面吸附位点 (Jaynes et al., 1991), 由于受到水合无机阳离子或有机阳离子的覆盖, 难以暴露。有研究表明, 通过降低膨润土的层间电荷并用较小分子尺寸的有机阳离子改性, 可暴露部分硅氧烷表面 (Jaynes et al., 1990; Jaynes et al., 1991; Zhu et al., 2008)。溴化十四烷基吡啶等吡啶盐阳离子, 是有效的膨润土改性剂, 其改性的有机膨润土对酚类、多环芳烃具有较好的吸附效果 (Chen et al., 2005)。但迄今为止, 尚未有人尝试用不同碳链长度的吡啶盐阳离子改性较低层间电荷的膨润土, 以开发膨润土层间硅氧烷表面, 增强对亲水性

有机污染物的吸附。

本文采用减电荷法制备较低层间电荷的膨润土, 并用不同碳链长度的吡啶盐阳离子改性, 试图开发有机膨润土层间的硅氧烷表面, 增强其吸附亲水性有机物的能力。芳香胺是工业废水中广泛存在的、具有“三致”效应的有机污染物 (Walpole et al., 1958), 且大多具有较大的水溶解度。因此, 本文以芳香胺作为亲水性有机污染物的代表, 考察各有机膨润土的吸附性能, 并讨论其结构与吸附性能间的关系, 试图为开发新型高效的有机膨润土提供理论依据。

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验材料与仪器

实验所用的膨润土来自内蒙古自治区, 为钙基膨润土。蒙脱石矿物含量高于 95%; 阳离子交换容量为 1.08 mol kg^{-1} , 单位晶胞平均电荷为 $-0.82e$ 。氯化锂、氯化吡啶 (HP)、溴化丁基吡啶 (BP)、溴化十四烷基吡啶 (MP)、苯胺和 N, N-二甲基苯胺均为分析纯。各吡啶盐阳离子的分子结构和尺寸如图 1 所示。N, N-二甲基苯胺和苯胺的物理化学性质见表 1。

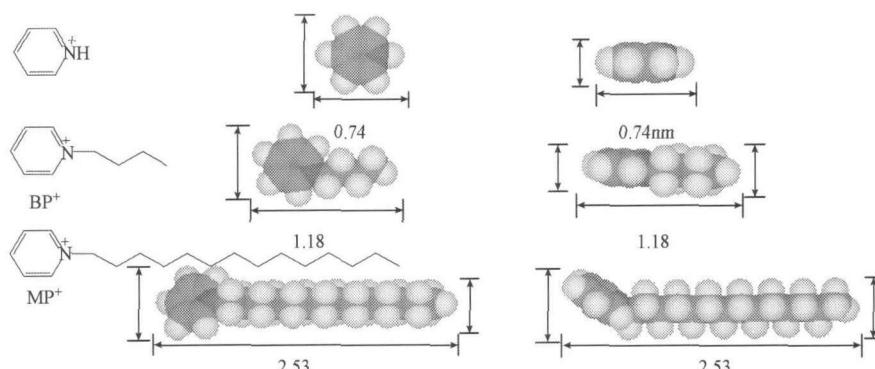


图 1 吡啶盐分子结构和尺寸图

Fig. 1 The structure and molecular dimensions of the pyridinium species

表 1 芳香胺的理化性质 (Yaws, 1999)

Table 1 Properties of the aromatic amines

有机物	K_{ow}	$S_w / (\text{mg L}^{-1})$	$M_w / (\text{g mol}^{-1})$	pK_a	$\lambda_{max} / \text{nm}$
苯胺	0.9	34160	93	4.60	230
N, N-二甲基苯胺	2.31	1105	121	4.09	243

仪器有 THB282A 台式恒温振荡器, Hitachi 7200 高效液相色谱, Heraeus 台式高速冷冻离心机, Shimadzu SSM-5000A 固体有机碳测定仪, Rigaku D/Max-2550PC 型 X 射线衍射仪, NOVA 2000 比表面

分析仪。

2.2 测定方法

苯胺和 N, N-二甲基苯胺由高效液相色谱-紫外检测器测定; 色谱柱为 $4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ 烷基 C18

反相柱; 流动相为甲醇 水, 流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱温 40°C ; 进样量 $15 \mu\text{L}$; 检测波长分别为 230 nm 和 243 nm , 检测限分别为 0.02 mg L^{-1} 和 0.03 mg L^{-1} .

2.3 低电荷膨润土和有机膨润土的制备

低电荷膨润土的制备 (Alba *et al.*, 1998; Komadel *et al.*, 2005): 研磨过 100目筛的钙基膨润土用 1 mol L^{-1} LiCl 溶液饱和 3次, 过滤, 去离子水洗涤至无氯离子, 60°C 烘干, 研磨过 100目筛, 制得锂基膨润土 (H-LiBent), 其阳离子交换容量不变。将 H-LiBent 在 130°C 加热 24 h, 制得低电荷锂基膨润土 (L-LiBent), 用离子交换法 (胡秀荣等, 2000) 测得其阳离子交换容量为 0.65 mol kg^{-1} 。

称取 H-LiBent 和 L-LiBent 各 20 g 分别加至 200 mL 含一定浓度吡啶盐的溶液中, 室温搅拌 2 h, 然后 70°C 陈化 12 h, 离心分离, 去离子水洗涤至无氯离子; 60°C 烘干, 研磨过 100目筛。氯化吡啶 (HP)、溴化丁基吡啶 (BP)、溴化十四烷基吡啶 (MP) 改性的高电荷膨润土分别命名为 H-HP , H-BP 和 H-MP , 相应的低电荷有机膨润土分别命名为 L-HP , L-BP 和 L-MP 。

2.4 基本实验方法

称取 0.1 g 有机膨润土加入至含 20 mL 系列浓度的有机物溶液 (溶液 pH 控制 $7.0 \sim 7.5$) 的离心管中, 用带特氟隆垫片的盖子密封, 25°C 振荡 4 h 后离心, 取 1 mL 上清液于液相瓶, HPLC 测定有机物的平衡浓度。由初始浓度和平衡浓度之间的差值计算吸附量, 并根据平衡浓度和吸附量绘制等温吸附曲线。

2.5 有机膨润土结构表征

在 25°C 和 50% 相对湿度的条件下, 样品有机碳含量 (TOC) 用日本岛津 (SHIMADZU) SSM-5000A 固体有机碳分析仪测定, 测定温度为 900°C , 仪器检测限为 0.04%。

X射线衍射 (XRD) 分析用 Rigaku DMAX-2550PC 型 X 射线衍射仪测定, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 2θ 扫描范围 $0.5^\circ \sim 30^\circ$; 样品测试温度为室温 ($\sim 25^\circ\text{C}$), 相对湿度为 50% ~ 60%。样品采用的粉晶压片法。

N_2 吸附-脱附曲线采用 Quantachrome 公司 NOVA 2000E 比表面积与孔径分析测定仪测定, 样品分析前先在 100°C 温度条件下真空脱气 12 h。BET 比表面积、孔特性计算采用系统自带 Autosorb for Windows Version 1.25 软件分析。

3 结果 (Results)

3.1 有机膨润土的有机碳含量和层间距

各有机膨润土的有机碳含量 (f_{oc}) 和层间距见表 2, 由表可见, 各有机膨润土的 CEC 饱和率均接近 1.0, 说明阳离子交换过程接近完全, 无机阳离子可近似看作被有机阳离子完全置换。

表 2 有机膨润土的有机碳含量和底面间距

Table 2 Organic carbon contents and interlayer spacings of the organobentonites

样品	f_{oc}	CEC 饱和率 ¹⁾	层间距 (d_{001}) /nm
L-HP	3.56%	0.96	1.29
L-BP	5.67%	1.07	1.34
L-MP	13.0%	1.04	1.74
H-HP	5.67%	0.95	1.37
H-BP	10.5%	1.03	1.44
H-MP	19.9%	1.06	2.64

注: 1) CEC 饱和率 = 有机阳离子实际上载量 / 膨润土阳离子交换容量

从有机膨润土的 d_{001} 数值可以看出, 同一层间电荷的有机膨润土, 其底面间距随吡啶盐碳链增长而增大。而同一吡啶阳离子改性的有机膨润土, 高电荷膨润土具有更大的底面间距。从 d_{001} 数值中扣除膨润土硅氧片层的厚度 (0.96 nm), 可得有机膨润土的层间距。除 MP^+ 改性膨润土外, 其余各有机膨润土的层间距均在 $0.33 \sim 0.48 \text{ nm}$ 之间。结合图 1 所示的各吡啶阳离子的尺寸和各有机膨润土的层间距, 可知在 HP^+ 和 BP^+ 改性有机膨润土的层间, HP^+ 和 BP^+ 为单层排列, 而 L-MP 和 H-MP 膨润土的层间距为 0.78 nm 和 1.68 nm , 均大于 MP^+ 的平躺高度且低于其竖直高度, 推测 MP^+ 在层间以倾斜单层或平躺多层的形式排列。

3.2 有机膨润土的 N_2 吸附特征及表面积、孔体积和分形维数

有机膨润土的 N_2 等温吸附曲线见图 2, L-HP 膨润土对 N_2 的吸附性能最好, L-BP 膨润土次之, HP^+ 和 BP^+ 改性有机膨润土的吸附性能均高于由 MP^+ 改性的相应电荷的膨润土。

根据上述 N_2 等温吸附曲线, 分别用多点 BET 法计算了有机膨润土的总比表面积, 用 t 法计算了内、外比表面积和孔容, 结果如表 2 所示。从表 2 的数据可以看出, 在低电荷有机膨润土上, 总比表面积、内比表面积和孔容均与吡啶阳离子的碳链长度呈反比。 L-HP 膨润土具有最大的内比表面积 ($145 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 和孔容 ($0.082 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$)。同时, 根据膨润土层间的

单位电荷理论占据的内表面 (0.94 nm^2 ·单位电荷 $^{-1}$) 和每个 HP 阳离子的平面面积 ($0.67 \times 0.74 = 0.50 \text{ nm}^2$), 可计算 L-HP 膨润土层间暴露的硅氧烷表面积 { $(0.94 - 0.50) \times (e - 18) \times (6.022e +$

$23) \times (65e - 5) = 172 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ }, 该值与实际测定的内比表面积相接近, 说明在 L-HP 土层间的确暴露了大量的硅氧烷表面, 并由此形成了较大的孔容.

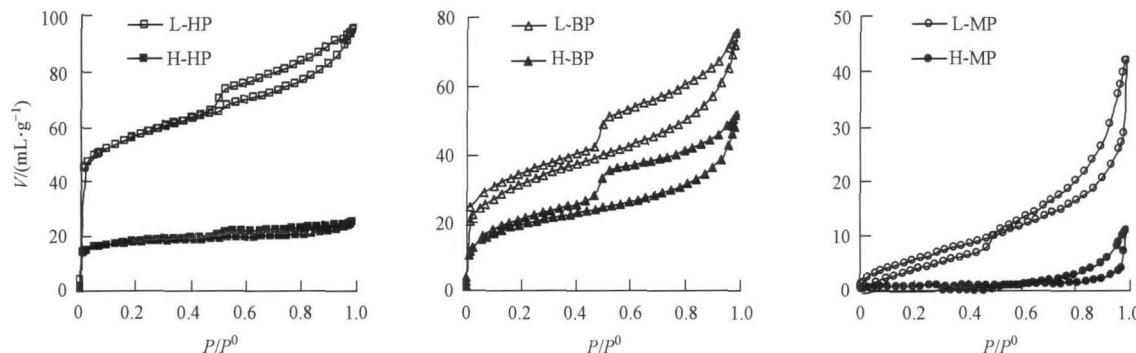


图 2 有机膨润土 N_2 吸附等温线

Fig. 2 Sorption isotherms of nitrogen onto the organobentonites

表 3 有机膨润土的总比表面积、内外比表面积和孔体积

Table 3 The total surface areas, internal/external surface areas and pore volume of the organobentonites

样品	总比表面积 / 外比表面积 / 内比表面积 /	孔容 /	
	($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
L-HP	181.0	35.9	145.0
L-BP	108.0	40.3	67.3
L-MP	25.3	25.2	0.1
H-HP	59.9	14.2	45.7
H-BP	65.4	29.7	37.7
H-MP	2.34	2.3	0.1

3种高电荷有机膨润土的总比表面积、内比表面积和孔容都比相应的低电荷有机膨润土小, 外比表面积相差不大, 由此可以证实高低电荷膨润土结构的差异主要存在于膨润土层间. 特别是 MP⁺ 改性的有机膨润土 (L-MP 和 H-MP), 其内表面积和孔容都接近于 0 可见其层内空间几乎完全被 MP⁺ 所堵

塞, 没有暴露的硅氧烷表面, 这与推算的 MP⁺ 在层间的排列方式相符.

3.3 有机膨润土对亲水性芳香胺的吸附

有机膨润土对 N, N-二甲基苯胺和苯胺的等温吸附曲线分别如图 3(a)、图 3(b)所示. HP⁺ 和 BP⁺ 改性低电荷有机膨润土的吸附性能均高于相应的高电荷有机膨润土; 而 MP⁺ 改性的高电荷有机膨润土的吸附性能却高于其改性的低电荷膨润土. 有机膨润土吸附去除疏水性高的 N, N-二甲基苯胺的效率均高于苯胺. 在 6 种有机膨润土中, L-HP 的吸附性能最佳, 对 20 mg L^{-1} 的 N, N-二甲基苯胺和苯胺的去除率分别达 85.6% 和 52.8%, 远高于其它吡啶盐改性的有机膨润土. 相同浓度下, 长碳链吡啶 MP 改性的有机膨润土对两种芳香胺的去除率均不超过 40%.

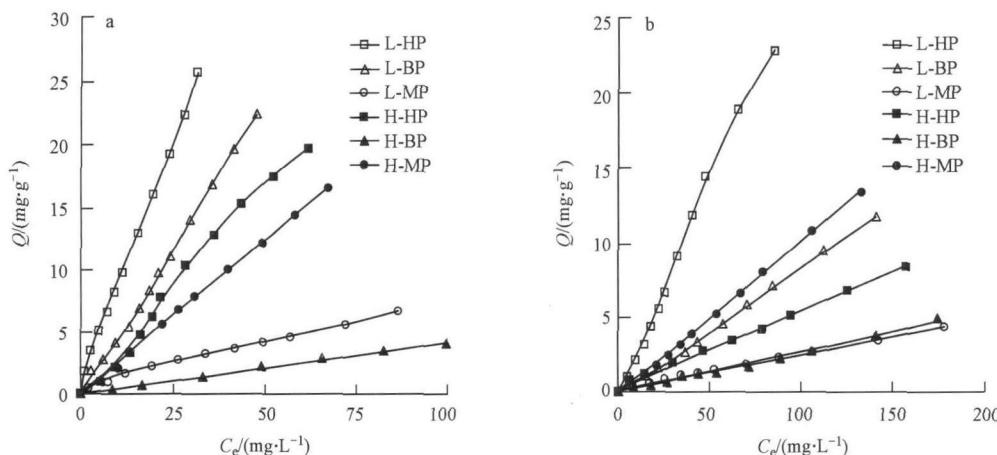


图 3 N, N-二甲基苯胺 (a) 和苯胺 (b) 在各有机膨润土上的吸附

4 讨论 (Discussion)

从有机膨润土的层间结构, 可知在 HP^+ 和 BP^+ 改性的有机膨润土层间, 均暴露一定面积的硅氧烷表面, 吡啶阳离子起到撑层的作用。该类有机膨润土以表面吸附为主, 层间暴露的硅氧烷表面和有机阳离子都是潜在的表面吸附位点 (Chun *et al.*, 2003; Zhu *et al.*, 2008)。由图 3 可见, 虽然 L-HP 和 L-BP 膨润土层间有机阳离子的数量要小于 H-HP 和 H-BP 膨润土 (L-HP 和 L-BP 的 f_{oc} 小于 H-HP 和 H-BP 的 f_{oc}), 但 L-HP 和 L-BP 膨润土对 N, N-二甲基苯胺和苯胺的吸附均强于相应的 H-HP 和 H-BP 膨润土, 与 L-HP 和 L-BP 膨润土的内比表面积均大于 H-HP 和 H-BP 膨润土的现象相一致。可以看出, 层间有机阳离子并不是主要的表面吸附位点。低电荷有机膨润土层间有机阳离子的数量少于高电荷有机膨润土, 于是暴露出更多的硅氧烷表面。由此可见, HP^+ 、 BP^+ 改性的有机膨润土对亲水性芳香胺的吸附强弱与其暴露的硅氧烷表面积的大小相关, 说明硅氧烷表面是该类有机膨润土表面吸附的位点。 HP^+ 相比于 BP^+ 具有更小的分子尺寸, 因而在其改性的有机膨润土层间暴露出更多的硅氧烷表面, 吸附性能优于相应 BP^+ 改性的有机膨润土。

而在 MP^+ 改性的有机膨润土层间, MP^+ 呈多层排列, 可形成有机相, 将以分配作用为主要吸附机制 (Chen *et al.*, 2005)。 MP^+ 改性的高电荷膨润土吸附性能高于相应的低电荷膨润土, 是由于 MP^+ 在高电荷膨润土上具有更大的有机碳含量, 形成更高的层间堆垛密度, 从而形成更有效的有机相, 增强对有机污染物的分配作用 (Zhu *et al.*, 2007)。

5 结论 (Conclusions)

降低膨润土的层间电荷和用较小分子尺寸的吡啶阳离子改性, 能暴露膨润土层间的硅氧烷表面, 从而提高有机膨润土吸附去除亲水性有机污染物的效率。由吡啶阳离子 (HP^+) 改性的低电荷有机膨润土 (L-HP) 具有较大的内比表面 ($145 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 和孔容 ($0.082 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$), 对 20 mg L^{-1} 的 N, N-二甲基苯胺和苯胺的去除效率分别达 85.6% 和 52.8%。

责任编辑简介: 朱利中 (1959—), 浙江大学求是特聘教授, 博士生导师, 国家杰出青年基金获得者。主要从事有机污染

过程及控制研究, 发表 SCI 论文 110 多篇; 出版专著、教材 4 部, 获得国家发明专利 6 项, 1 项成果获国家科技进步二等奖, 10 项成果获省部级奖, 指导的两名博士分别获全国百篇优秀博士学位论文和提名论文。E-mail: zl@zju.edu.cn

参考文献 (References):

- Alba M D, Albero R, Becerro A I *et al.* 1998. Chemical behavior of lithium ions in reexpanded蒙脱土 [J]. *J Phys Chem B* 102 (12): 2207—2213
- Chen B L, Zhu L Z, Zhu J X, *et al.* 2005. Configurations of the bentonite-sorbed methylpyridinium cation and their influences on the uptake of organic compounds [J]. *Environ Sci Technol* 39 (16): 6093—6100
- Chun Y, Sheng G Y, Boyd S A. 2003. Sorptive Characteristics of Tetraalkylmonium-exchanged smectite clays [J]. *Clays Clay Miner* 51 (4): 415—420
- 胡秀荣, 吕光烈. 2000. 六氨基合钴离子交换法测定粘土中阳离子交换容量 [J]. *分析化学*, 28 (11): 1402—1405
- Hu X R, Li G L. 2000. Determination of cation-exchange capacity in clay $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ exchange method [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 28 (11): 1402—1405 (in Chinese)
- Jaynes W F, Boyd S A. 1990. Trimethylphenyl ammonium-smectite as an effective adsorbent of water soluble aromatic hydrocarbons [J]. *J Air Waste Manage Assoc*, 490 (12): 1649—1653
- Jaynes W F, Boyd S A. 1991. Hydrophobicity of siloxane surface in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water [J]. *Clays Clay Miner* 39 (4): 428—436
- Komadel P, Madejová J, Bujdak J. 2005. Preparation and properties of reduced-charge smectites—a review [J]. *Clays Clay Miner* 53 (3): 313—334
- Wapole A L, Williamson H C. 1958. Aromatic amines as carcinogens in industry [J]. *Brit Med Bull* 14 (2): 141—145
- Yaws C L. 1999. Chemical Properties Handbook [M]. McGraw-Hill Book Co. 364—388
- Zhu L Z, Ren X, Yu S. 1998. Use of Cetyltrimethylammonium Bromide-Bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water [J]. *Environ Sci Technol* 32 (21): 3374—3378
- Zhu L Z, Chen B L, Shen X Y. 2000. Sorption of phenol, p-nitrophenol and aniline to dual cation organobentonites from water [J]. *Environ Sci Technol* 34 (3): 468—475
- Zhu L Z, Ruan X X, Chen B L, *et al.* 2008. Efficient removal and mechanism of water soluble aromatic contaminants by a reduced-charge bentonite modified with benzyltrimethyl ammonium cation [J]. *Chemosphere*, 70 (11): 1987—1994
- Zhu R L, Zhu L Z, Xu L H. 2007. Sorption characteristics of CTMA-bentonite complexes as controlled by surfactant packing density [J]. *Colloid Surface A*, 294 (2): 221—227