

物理改性膨润土吸附苯胺的比较研究

刘 怡^{1,2}, 唐 燕², 郑骏鸣², 林志森², 黄振中², 宋之光¹

(¹中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室.

广东广州 510640; ²华南农业大学资源环境学院, 广东广州 510642)

摘要: 利用高温焙烧和超声波的物理方式改性膨润土, 对水溶液中苯胺的吸附进行系统地研究, 考察了改性条件(焙烧温度与超声波功率)和吸附条件(pH与温度)对吸附效果的影响, 结果表明: 超声波和焙烧改性的膨润土对水溶液中苯胺的吸附率分别为 40.61% 和 38.74%, 明显优于未改性的膨润土(30.49%).

关键词: 改性膨润土; 吸附; 苯胺

中图分类号: O647.32 文献标识码: A 文章编号: 1001-411X(2007)02-0116-03

Comparative Study of the Adsorption Aniline on Modified Bentonites

LIU Yi^{1,2}, TANG Yah², ZHENG Jun-ming², LIN Zhi-sen², HUANG Zhen-zhong², SONG Zhi-guang¹

(¹ State Key Lab of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; ² College of Resources and Environment, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: This paper mainly deals with the method of modifying natural bentonite by baking or ultrasonic wave. Adsorption of the modified bentonite for aniline was investigated. In the study, the effects of baking temperature, ultrasonic power, pH and temperature on the adsorption efficiency were discussed. The results showed that the adsorption rate of modified bentonite by baking and ultrasonic wave was 40.61% and 38.74%, respectively, better than that of raw bentonite(30.49%).

Key words: modified bentonite; adsorption; aniline

膨润土具有很大的表面积、良好的吸附性能和阳离子交换能力, 作为吸附剂在废水处理中应用广泛, 近年来关于化学方式改性的膨润土提高有机物吸附效率的研究较为活跃^[1-8], 但对物理方式改性膨润土的研究甚少. 本文采用高温焙烧和超声波改性膨润土, 详细研究了改性条件与吸附条件对改性膨润土吸附性能的影响, 比较了改性膨润土对苯胺的吸附效果, 并总结出相关的规律, 为有机废水的治理提供一定的参考依据.

1 材料与方法

1.1 主要仪器及试剂

循环水式真空泵, 马福炉, 超声仪, 烘箱, 恒温振

荡器, 离心机, 分光光度计; 苯胺、硫酸、N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐、氨基磺酸铵、亚硝酸钠、无水碳酸钠、硫酸氢钾, 均为分析纯; 膨润土取自广东和平.

1.2 改性方法

1.2.1 焙烧改性 将原土放入马福炉内, 升至预定温度, 恒温一段时间, 取出冷却, 研磨过筛, 备用.

1.2.2 超声波改性 取一定量膨润土和纯水置于三角瓶内, 放入超声浴槽内, 经过一段时间, 倒出, 抽滤, 105℃烘干, 研磨过筛, 备用.

1.3 吸附试验

称取一定量改性膨润土置于 50 mL 的聚乙烯塑料瓶中, 注入 100 mg/L 的苯胺模拟水样 25 mL(预先调节 pH), 盖好瓶盖, 振荡 90 min, 离心, 取上清液测

收稿日期: 2005-12-06

作者简介: 刘 怡(1966—), 女, 副教授, 在职博士研究生, E-mail: liuyilucia@scau.edu.cn

基金项目: 国家 973 项目子课题(2002CB410803)

定苯胺的含量,计算其吸附率.在本试验条件下,已证明苯胺在容器上的吸附与挥发可以忽略不计.

1.4 分析方法

N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐偶氮分光光度法测定苯胺(GB 11889—89),水分、有机质和阳离子交换量(CEC)的测定参阅《土壤农化分析》^[9],烧失率是测定膨润土在600℃下恒温4h的失质量百分比.

2 结果与分析

2.1 改性条件对吸附效果的影响

2.1.1 焙烧温度 450℃焙烧改性的膨润土,吸附苯胺能获得较好的效果(表1),温度过高或过低都不利于吸附,而且焙烧改性的膨润土外观呈现砖红色.这与文献[2]和[8]报道一致.

2.1.2 超声波功率 在改性过程中,保持超声波的

频率为20kHz不变,超声波功率为80W时改性的膨润土吸附苯胺可以获得较好的效果(表2),并且优于焙烧改性的膨润土.

2.2 改性前后膨润土性质的变化

分别选取自然风干的原土、450℃焙烧改性的膨润土和80W超声波改性的膨润土进行测定,观察改性前后膨润土性质的变化.结果(表3)表明:焙烧改性失去原来的表面水、结构水和少量的有机质,在膨润土表面形成孔穴,表面极性减弱,有利于有机物的吸附;由于超声波改性是在水中进行,膨润土上原有的有机质因水解或在超声波的作用下转化为水溶性成分,造成一部分的流失而导致有机质含量下降,另外,超声波的空化作用将膨润土的卷边片层结构剥离,导致表面的负电荷增加,即表面极性也增强.

表1 焙烧温度对改性膨润土吸附能力的影响

Tab.1 Effect of baking temperature on the adsorption capability of modified bentonites

<i>t</i> (焙烧 baking)/℃	300	350	400	450	500	550	600	原土
吸附率 adsorption capability/%	33.43	36.25	37.92	38.74	34.98	29.14	26.32	30.49

表2 超声波功率对改性膨润土吸附能力的影响

Tab.2 Effect of ultrasonic power on the adsorption capablility of modified bentonites

超声波功率 ultrasonic power/W	50	80	100	120	150	180	200	原土
吸附率 adsorption capability/%	36.45	40.61	37.25	36.03	34.72	33.63	33.38	30.49

表3 改性前后膨润土性质的变化

Tab.3 Change of quality with bentonite modification

土壤 soil	<i>w</i> (水分 moisture)/%	烧失率 roast missing rates/%	有机质 organic matter/(g·kg ⁻¹)	阳离子交换量 cation exchange capacity/(cmol·kg ⁻¹)
原土 raw bentonite	4.6	8.0	9.2	38.19
焙烧改性的膨润土 modified bentonite by roast	1.9	3.9	1.8	30.71
超声波改性的膨润土 modified bentonite by ultrasonic	4.7	7.9	5.7	42.46

2.3 吸附条件对吸附效果的影响

2.3.1 pH 改变苯胺溶液的pH,观察改性膨润土吸附苯胺的效果.在pH为3~12的范围内,pH对膨润土吸附苯胺的影响较大,随着溶液pH的增大,膨润土对苯胺的吸附率呈现明显的减小趋势(图1a),这是因为苯胺属于弱碱(pKa=3.6),苯胺在酸性介质中以阳离子状态存在,而膨润土本身特殊的结构单元内带有永久负电荷,与苯胺阳离子通过静电作用吸附苯胺,同时层间的Ca²⁺、Mg²⁺也与苯胺阳离子进行离子交换,因此,溶液的酸度越大,苯胺在膨润土

上的吸附越多,这说明无论是原土还是改性土,对苯胺的吸附都是依靠其自身而具有强的离子交换性能.

2.3.2 温度 控制溶液的pH在酸性范围,观察温度对改性膨润土吸附苯胺的影响.随着温度的升高,苯胺在膨润土上的吸附逐渐减少(图1b),这说明膨润土吸附苯胺是放热的过程,低温更有利于吸附.

2.4 吸附动力学曲线

未改性的膨润土与改性土在28℃下吸附水中苯胺的动力学曲线如图2所示.在吸附的前50min内,吸附量迅速上升,高达总量的70%以上;随着时

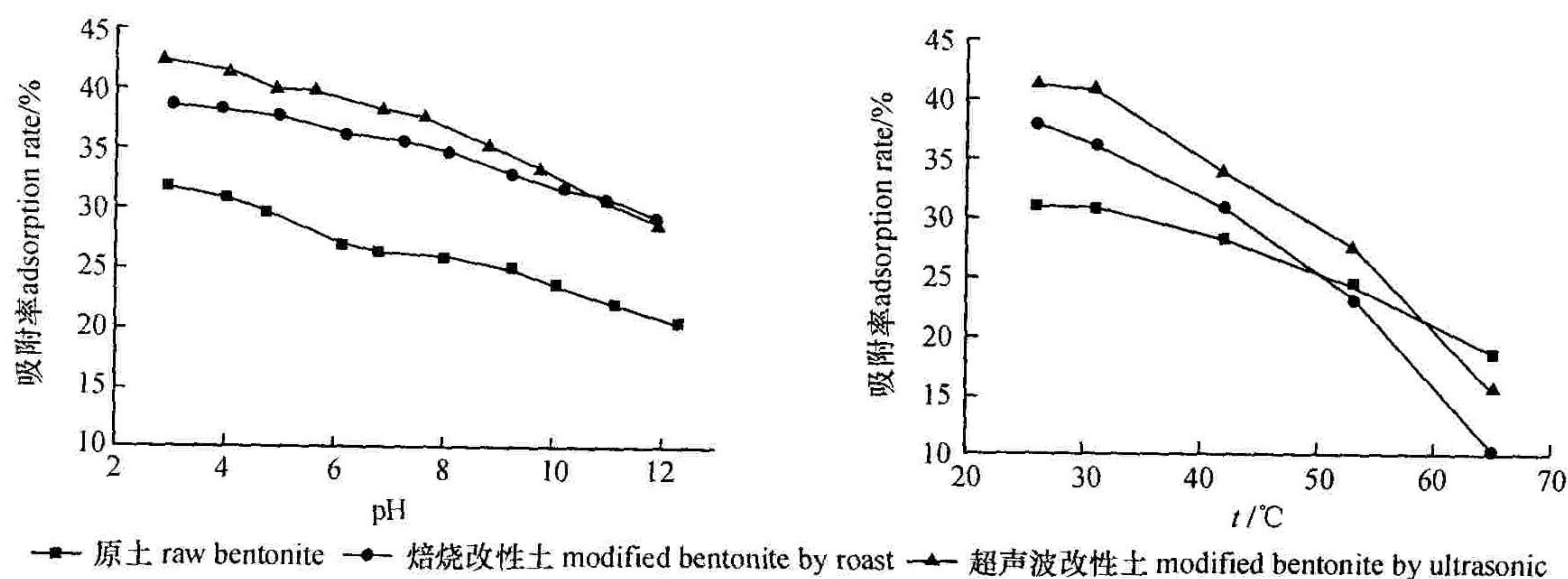


图1 pH和温度对膨润土吸附能力的影响

Fig. 1 Effect of pH and temperature on adsorption ability of modified bentonite

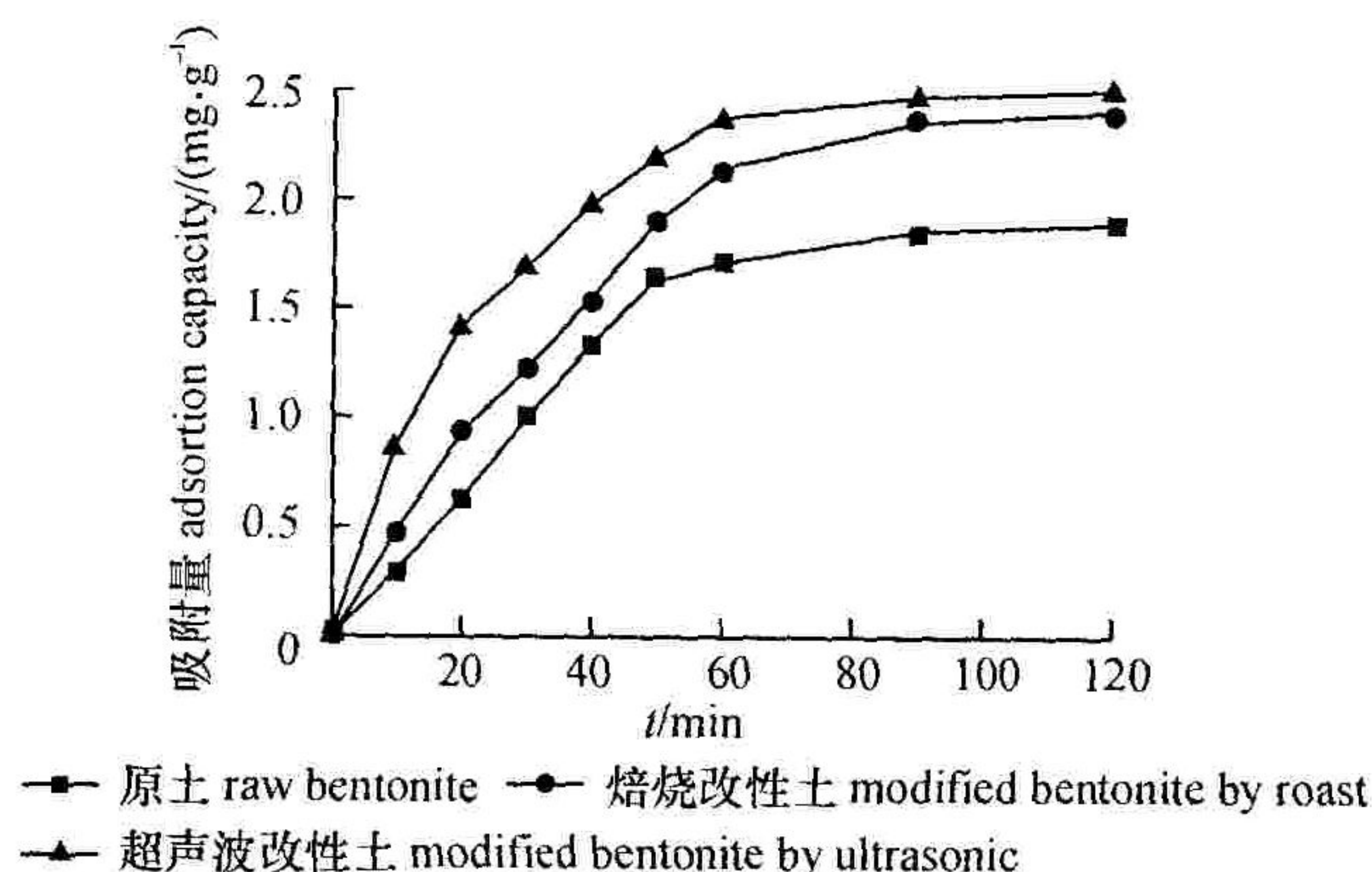


图2 膨润土在28℃的吸附动力学曲线

Fig. 2 Adsorption dynamics isotherms at 28 °C

间的延长,吸附量缓慢上升,在90 min内吸附基本达到平衡,这可能是由于苯胺在膨润土表面上吸附的速率较快,而苯胺向膨润土的孔隙内部迁移、扩散速率较小所致。

3 结论

本文利用高温焙烧和超声波的物理方式改性膨润土,对改性条件和吸附条件影响苯胺在膨润土的吸附进行比较研究。结果表明:这2种改性方式在一定程度上能提高膨润土吸附苯胺的能力,吸附苯胺的能力依次为超声波改性的膨润土>高温焙烧的膨润土>未改性的膨润土;溶液的酸性越强,膨润土对苯胺的吸附率越高;吸附作用随温度的升高而减弱,这说明吸附是放热的过程。由于单纯用物理方式改性的膨润土吸附苯胺远不如化学方式改性的效

果^[4,5]明显,但仍然可以作为辅助手段与化学方式联合运用^[1,10],实现1+1>2的功效,为改性膨润土应用于有机废水的治理开拓新的思路。

参考文献:

- [1] 黄健花,王兴国,金青哲,等. 超声波改性 OTMAC-凹凸棒土吸附苯酚[J]. 水处理技术, 2005, 31(9): 61-64.
- [2] 葛渊数,朱利中. 阳-非离子有机膨润土对水中硝基苯的吸附作用[J]. 中国环境科学, 2004, 24(2): 192-195.
- [3] 沈学优,孙晓慧,陈宝梁,等. CPC 在膨润土处理含 p-硝基苯酚废水中的增强效应[J]. 中国环境科学, 2004, 24(5): 552-555.
- [4] 郑红,彭英春,栾兆坤. Cr^{3+} 改性膨润土对苯胺的吸附性能研究[J]. 环境化学, 2003, 22(4): 369-377.
- [5] 曹明礼,张明,刘世珍. 有机膨润土制备及其对水溶液中苯胺吸附作用的研究[J]. 非金属矿, 2003, 26(1): 52-53.
- [6] 张惠芬,冯璜,郭九皋,等. 粘土矿物钝化改性和钝化机理初步研究[J]. 高校地质学报, 2000, 6(2): 287-291.
- [7] 曾秀琼. 无机-有机膨润土对活性艳红染料废水的处理[J]. 环境科学与技术, 2000(3): 30-32.
- [8] 王连军,黄中华,刘晓东,等. 膨润土的改性研究[J]. 工业水处理, 1999, 19(1): 26-29.
- [9] 中国土壤学会. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [10] 金叶玲,陈静,钱运华,等. 超声水热法制备高纯超细凹凸棒石黏土[J]. 非金属矿, 2005, 28(3): 42-44.

【责任编辑 周志红】