

膨润土纳米复合材料的制备、表征及吸附性能研究

孙洪良^{*,1,2} 朱利中¹

(¹ 浙江大学环境科学系, 杭州 310028)

(² 浙江工商大学环境科学与工程系, 杭州 310035)

摘要: 用有机螯合剂(CA)和十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB)共同改性膨润土(IMB), 制得一系列膨润土纳米复合材料 IMB-HDTMA-CA。X 射线衍射(XRD)、热分析(TG-DTA)、红外光谱(FTIR)以及 N₂-吸附脱附技术等研究发现, HDTMA⁺和 CA 已稳定柱撑在膨润土的片层结构中, 其层间距增大、比表面积减小而疏水性增强。吸附实验表明, IMB-HDTMA-CA 能协同吸附水中有机物对硝基苯酚(PNP)和重金属镉(Cd²⁺)。对水中对硝基苯酚的吸附源于 PNP 在膨润土层间有机相中分配作用的增加, 其吸附容量和膨润土内有机碳含量和层间距大小一致, 而与比表面积无关, 依次为 IMB-HDTMA-TEPA>IMB-HDTMA-TETA>IMB-HDTMA-En>IMB-HDTMA>IMB; FTIR 图谱显示, IMB-HDTMA-CA 吸附 Cd²⁺后的 N-H 吸收峰向低频方向移动, 其吸附能力和所形成配合物的稳定性一致。

关键词: 膨润土; Cd²⁺; 十六烷基三甲基溴化铵; PNP; 吸附

中图分类号: X131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2007)07-1148-05

Preparation, Characterization and Adsorbability of Bentonite Nanocomposites

SUN Hong-Liang^{*,1,2} ZHU Li-Zhong¹

(¹Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310012)

(²Department of Environmental Science & Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035)

Abstract: A series of bentonite nanocomposites IMB-HDTMA-CA have been synthesized by modifying bentonite (IMB) with organic chelating agents (CA) and hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMAB). The sorbents were characterized by XRD, TG-DTA, FTIR and N₂ adsorption / desorption. The results indicated that HDTMA⁺ and CA were intercalated into the interlayer of bentonites stably, the basal spacing was swollen, the specific surface area was decreased, and the hydrophobic ability was enhanced after modification. The sorption experiments found that IMB-HDTMA-CA could adsorb para-nitrophenol (PNP) and Cd²⁺ in water system simultaneously. PNP sorption onto IMB-HDTMA-CA was caused primarily by partitioning into an organic phase; the sorption capacity was in accord with organic carbon contents and basal spacings, but independent of specific surface areas of bentonite nanocomposites IMB-HDTMA-CA, the magnitude sequence was IMB-HDTMA-TEPA>IMB-HDTMA-TETA>IMB-HDTMA-En>IMB-HDTMA >> IMB. FTIR study revealed that the N-H vibrational frequency was downshifted after Cd²⁺ sorption. The sorption capacity of Cd²⁺ onto IMB-HDTMA-CA agrees with the stability constant of the complex formed in the interlayer of IMB-HDTMA-CA.

Key words: bentonite; Cd²⁺; hexadecyltrimethylammonium bromide; PNP; sorption

收稿日期: 2007-01-08。收修稿日期: 2007-04-24。

国家自然科学基金(No.50378081), 浙江省自然科学基金(No.Y504041)和浙江省教育厅基金(No.20041384)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sunhongliang@mail.zjgsu.edu.cn

第一作者: 孙洪良, 男, 46 岁, 副教授, 博士研究生; 研究方向: 溶液配位化学和污染控制化学。

膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的天然纳米吸附材料,近年来已被广泛应用于工业废水中重金属、有机污染物及染料等的吸附处理^[1-4]。膨润土一般经层间阳离子交换和表面吸附作用去除水中污染物。由于表面硅氧结构较强的亲水性和较弱的键合能力,膨润土原土吸附污染物的性能较差,应用受到一定限制。通过改变膨润土的表面性质和层间结构,能极大地提高其吸附选择性和吸附性能。用金属聚阳离子(如 Keggin 离子 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$)改性可以制得无机柱撑膨润土,而用季铵盐阳离子表面活性剂 $[R_3NR']^+$ (R 为甲基或乙基,R'为大于10个碳的长链烷基或苄基)改性得到有机膨润土。

由于改性所用柱撑剂的性质和种类不同,两类改性膨润土的表面性质和层间结构差异较大,它们对水中污染物的吸附具有较强的选择性。一般来说,无机柱撑膨润土吸附水中无机污染物(如重金属、P、As 等)的性能较好^[5-8],而有机膨润土去除水中有机污染物(如 BTEX、PAHs 等)的效果比较理想^[9-12],但它们都难以处理水中无机类和有机类污染物共存的复合污染废水。在实际工作中,常将城镇生活废水和各种工业污水混合后集中处理,导致废水中同时含有重金属、有机物和各种其他污染物^[13,14]。因而,开发和研制能同时去除混合废水中重金属和有机污染物的新颖膨润土纳米吸附材料具有一定的现实意义^[15]。

本文用长碳链阳离子表面活性剂和短碳链有机螯合剂同时改性膨润土,得到一系列膨润土纳米复合材料。一方面,利用膨润土层间螯合剂的强配位能力,可以有效去除水中重金属离子;另一方面,用有机螯合剂改性后的膨润土,其表面性质与表面活性剂单独改性的有机膨润土并无二致,可达到同时吸附去除有机污染物的目的。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

膨润土原土(IMB)系内蒙钙基膨润土,蒙脱石矿物含量高于95%,阳离子交换容量为 $1.084 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[16]。重金属离子 Cd^{2+} 溶液用分析纯硝酸盐配制并标定;十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB)、有机螯合剂CA(乙二胺-En、三乙烯四胺-TETA和四乙烯五胺-TEPA,含量>97%)、对硝基苯酚(PNP)及其余试剂均为分析纯或优于分析纯试剂。

日本岛津 UV-2450 型紫外分光光度计;AA700

型原子吸收光谱仪;Carlo Erba 型元素分析仪;日本理学 Rigaku D/Max-2550PC 型 X 射线衍射仪;NOVA 2000E 比表面积与孔径分析测定仪;600 型 DSC-TGA 热分析仪;Vector 22 傅立叶变换红外光谱仪。

1.2 膨润土纳米复合材料 IMB-HDTMA-CA 的制备

原土粉碎研磨后过 $74 \mu\text{m}$ (200 目)筛, 60°C 下烘干。称取 IMB 粉末样品 20 g,放入 200 mL 含 10 g HDTMAB 的溶液中,室温下搅拌 24 h 后加入一定配比的螯合剂。继续搅拌 24 h,离心后用去离子水洗涤,至洗出液中用 $AgNO_3$ 检测不含 Br^- 离子。合成得到的膨润土纳米复合材料 IMB-HDTMA-CA 在 60°C 下烘干后研磨过 $74 \mu\text{m}$ 筛,室温下置于干燥器中备用。不加螯合剂时制得有机膨润土 IMB-HDTMA。

1.3 吸附剂结构表征

膨润土纳米吸附材料(膨润土原土 IMB、有机膨润土 IMB-HDTMA 和膨润土纳米复合材料 IMB-HDTMA-CA) 的有机 C、N 含量用元素分析仪测定;XRD 衍射分析采用固体粉末压片制样,Cu $K\alpha$ 辐射;比表面积测定用高纯 N_2 作吸附介质(N_2 BET 法),样品在 110°C 条件下真空脱气 24 h;热分析的温度范围为室温至 800°C ;FTIR 光谱分析用溴化钾压片法,记录波数 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.4 有机物和重金属吸附实验

吸附实验采用分批平衡法(batch equilibrium method),目标污染物为等浓度($0\sim 1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)对硝基苯酚和重金属离子的混合溶液,吸附剂用量为 0.1 g。 25°C 下振荡 24 h 后离心分离,分别测定溶液中 PNP(紫外分光光度法,波长 317 nm)和 Cd^{2+} (原子吸收法,228.8 nm)的平衡浓度。根据初始浓度和平衡浓度计算吸附量。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

膨润土是由 2 个 Si-O 四面体中间夹 1 个 Al-O 八面体组成的 2:1 型层状铝硅酸盐,其晶体化学式为 $Na_{0.02}K_{0.02}Ca_{0.39}[Fe_{0.45}Mg_{1.10}Al_{2.51}][Si_{7.91}Al_{0.09}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$,属钙基膨润土^[16]。由表 1 可见,有机膨润土 IMB-HDTMA 和膨润土纳米复合材料 IMB-HDTMA-CA 的有机碳含量大大增加。由于 IMB-HDTMA-CA 制备过程中溶液并未酸化,因而,有机螯合剂 CA 不是经阳离子交换,而是通过长碳链烷基季铵盐阳离

表 1 膨润土纳米吸附材料的元素分析结果

Table 1 Elemental analysis of nanoparticle bentonite sorbents

Sample	C ^a / wt%	N / wt%	C/N	HDTMA ^b / (mmol·kg ⁻¹)	CA ^c / (mmol·kg ⁻¹)
IMB	0.02	0.00			
IMB-HDTMA	21.34	1.31	16.30	934 ^d	
IMB-HDTMA-En	21.98	1.44	15.24	958	35.7
IMB-HDTMA-TETA	23.11	1.73	13.32	991	61.5
IMB-HDTMA-TEPA	23.26	1.82	12.75	992	62.0

^a The organic carbon contents of HDTMA, En, TETA, and TEPA are 80.2%, 40.0%, 49.3%, and 50.8%, respectively. ^b Millimoles of HDTMA per kilogram of nanoparticle bentonite sorbents. ^c Millimoles of organic chelating agents CA (CA=En, TETA, and TEPA) per kilogram of nanoparticle bentonite sorbents. ^d Calculated from organic carbon content.

子 HDTMA⁺ 对其的疏水键合^[17](hydrophobic anchoring)进入到膨润土层间。

粉末 X 射线衍射分析(XRD)结果如图 1 所示。膨润土原土的层间距为 1.52 nm, 相当于蒙脱石结构层(0.96 nm)与二层吸附水分子厚度之和,表明此原土为钙基膨润土^[18]。当 HDTMA⁺经离子交换进入膨润土层间后,底面间距增大到 2.32 nm,主衍射峰位向小角度方向偏移。加入螯合剂 CA 后,层间距 $d_{(001)}$ 进一步变大,IMB-HDTMA-En、IMB-HDTMA-TEPA 和 IMB-HDTMA-TEPA 的层间距分别为 2.36、3.02 和 3.07 nm,其顺序与螯合剂 CA 的分子结构大小一致(TEPA>TETA>En)。

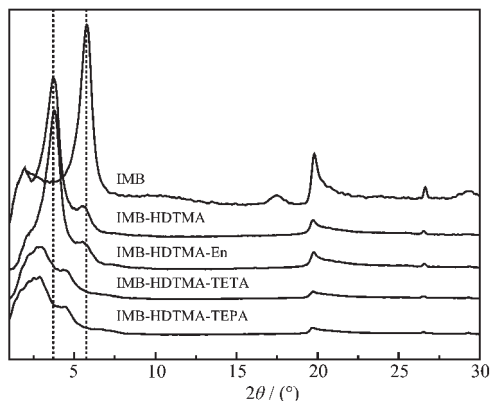


图 1 膨润土纳米吸附材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of nanoparticle bentonite sorbents

DTA 热分析表明,改性膨润土层间吸附水的逸出温度呈下降趋势,从原土的 111 °C 下降到 IMB-HDTMA-TEPA 的 61 °C。同时在 TG 曲线中表现为失重下降,从膨润土原土的 15.8%逐渐减少到 IMB-HDTMA-TEPA 的 2.7%。这是由于改性后膨润土的表面疏水性增强,层间吸附水减少所致。改性后膨润土结构水的脱羟基温度也从原土的 639 °C 下降到 IMB-CTMA-TEPA 的 561 °C。与之相应,膨润土纳

米复合材料 IMB-HDTMA-CA 的放热峰均向低温区移动,表明螯合剂 CA 已经稳定柱撑进入到蒙脱石结构中^[19]。

膨润土纳米复合材料 IMB-HDTMA-En 吸附 Cd²⁺前后的 FTIR 光谱示于图 2。与原土 IMB 相比,HDTMA 改性后膨润土的红外收峰增加了 3 个: 2 920 cm⁻¹ 的 C-H 反对称伸缩振动吸收峰,2 851 cm⁻¹ 的 C-H 对称伸缩振动吸收峰,以及 1 473 cm⁻¹ 波数处的 C-H 弯曲振动吸收峰。由图发现,IMB-HDTMA-En 吸附前在 1 648 cm⁻¹ 处的 N-H 特征吸收峰较弱,与 1 636 cm⁻¹ 处的层间水分子羟基 O-H 弯曲振动吸收峰重叠后难以分辨。当其吸附了 Cd²⁺后,在 1 384 cm⁻¹ 波数处出现一强吸收峰,这是由于进入膨润土层间的重金属离子 Cd²⁺与螯合剂 En 上的胺氮发生配位后,N-H 键力常数降低,其吸收峰向低频方向移动所致^[20],表明层间有机螯合剂 En 和 Cd²⁺形成了稳定的配合物[Cd(CA)_n]²⁺(n=1 或 2)。

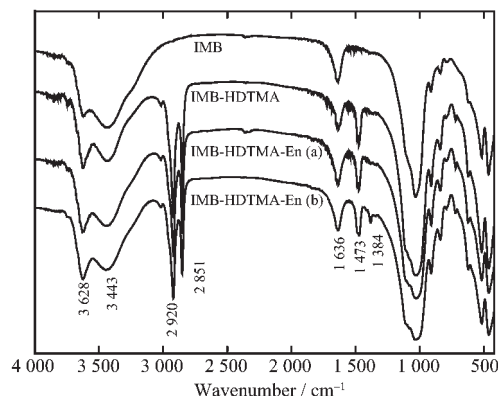


图 2 IMB-HDTMA-En 吸附前(a)后(b)的 FTIR 图

Fig.2 FTIR spectra of IMB-HDTMA-En before (a) and after (b) sorption

2.2 吸附研究

粘土矿物对水中污染物的吸附通常可用朗缪

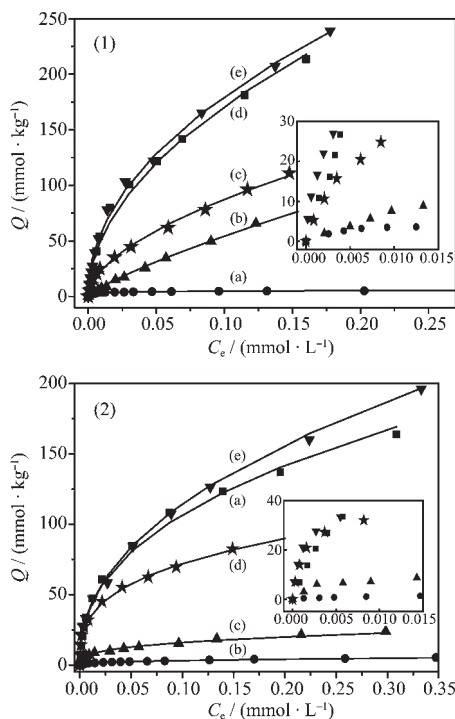
尔(Langmuir)和弗罗因德利希(Freundlich)两类吸附等温方程来描述。本文膨润土纳米吸附材料对水中污染物的吸附满足 Freundlich 吸附等温方程:

$$Q = K_f C_e^n$$

式中: C_e 为水中被吸附物的平衡浓度($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$); Q 为平衡时的吸附量 ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$); K_f 为 Freundlich 吸附常数, n 为 Freundlich 吸附指数。

2.2.1 对硝基苯酚在膨润土纳米复合材料上的吸附

图 3(1)为等浓度对硝基苯酚和重金属离子的混合水溶液中对硝基苯酚在膨润土纳米吸附材料上的吸附等温曲线。图中曲线 a 表明,原土 IMB 对有机物 PNP 几乎没有吸附,这是由于原土表面硅氧结构较强的亲水性及层间阳离子的水合,使得膨润土原土吸附有机污染物的能力很弱所致。由图 3(1)曲线 b 可以看出,有机膨润土 IMB-HDTMA 吸附 PNP 的能力要比原土强得多,这与早期研究结果相同^[1],可以解释为改性后有机膨润土的疏水性增强。



(a) IMB; (b) IMB-HDTMA; (c) IMB-HDTMA-En; (d) IMB-HDTMA-TETA; (e) IMB-HDTMA-TEPA

25 °C, the mixed solution was made by equal concentration of the mixture between 0~1.5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 3 对硝基苯酚(1)和 Cd^{2+} (2)的 Freundlich 吸附等温线
Fig.3 Freundlich sorption isotherms of PNP (1) and Cd^{2+} (2)

有机改性膨润土对有机污染物的吸附一般通过表面吸附与层间有机相分配实现。表面吸附与粘

土的比表面积有关,比表面积越大,饱和吸附量越大。但从比表面积测定结果看,改性后膨润土的比表面积($3.19 \sim 7.89 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)都比原土($58.54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)小,显然,有机膨润土 IMB-HDTMA 和膨润土纳米复合材料 IMB-HDTMA-CA 对 PNP 的吸附与比表面积并无多大关系。比较图 3(1)可以发现,3 种膨润土纳米复合材料 IMB-HDTMA-CA 吸附水中对硝基苯酚的能力比 IMB-HDTMA 要强,其大小顺序为 IMB-HDTMA-TEPA > IMB-HDTMA-TETA > IMB-HDTMA-En > IMB-HDTMA >> IMB,其中 3 种膨润土纳米复合材料对 PNP 吸附能力与有机螯合剂 CA 的碳、氮含量(链长)是一致的,即:四乙烯五胺(TEPA) > 三乙烯四胺(TETA) > 乙二胺(En)。

上述结果表明,IMB-HDTMA 和 IMB-HDTMA-CA 对 PNP 的吸附机理主要为对硝基苯酚在长碳链疏水介质中的分配。也就是说,膨润土层间域内的十六烷基季铵盐阳离子 HDTMA⁺经离子交换进入膨润土层间后,构成了一个有机相分配介质,使有机污染物 PNP 能“溶解”在 HDTMA⁺中非极性长烷基脂肪链所形成的有机相中^[1]。有机螯合剂 CA 与 HDTMA⁺共同改性膨润土后,一方面 IMB-HDTMA-CA 中有机碳含量提高(表 1),使其在层间创造出一种更强的分配介质,有利于有机物 PNP 从水相转移到 IMB-HDTMA-CA 层间的有机相而发生吸附。另一方面,随着有机螯合剂 CA 的加入和重金属离子的吸附,膨润土的层间距增大,对 PNP 的吸附容量也随之增大。因此,膨润土纳米复合材料 IMB-HDTMA-CA 对水中对硝基苯酚的强吸附能力是源于分配作用的增加和层间距的增大。

2.2.2 重金属离子 Cd^{2+} 在膨润土纳米复合材料上的吸附

膨润土一般经层间阳离子交换和表面配位去除水中重金属离子。由于有机膨润土表面疏水性强,同时层间可交换离子已被表面活性剂替换,故对重金属离子等无机污染物的吸附能力很弱。如图 3(2)所示,含对硝基苯酚水溶液中 Cd^{2+} 在有机膨润土 IMB-HDTMA 上的等温吸附曲线几近水平。

前已述及,用有机螯合剂 CA 与 HDTMA⁺共同改性得到的膨润土纳米复合材料 IMB-HDTMA-CA,层间有机碳含量增加、表面疏水性增强。如果没有其他因素影响,IMB-HDTMA-CA 对 Cd^{2+} 的吸附,也应该与 IMB-HDTMA 一样极弱。但由图 3 (2) 可以看出,膨润土纳米复合材料 IMB-HDTMA-CA 对

Cd^{2+} 的吸附能力要比 IMB-HDTMA 强得多, 其中 IMB-HDTMA-TEPA 对 Cd^{2+} 的吸附性能要优于膨润土原土。这一结果显然无法用膨润土改性后表面性质的变化来解释, 可以肯定, 有机螯合剂 CA 的引入是膨润土吸附 Cd^{2+} 能力增加的主要因素。这是因为膨润土层间的有机螯合剂 CA 可以和重金属离子 Cd^{2+} 形成稳定的配合物, 早期 FTIR 红外光谱等的结构表征已证实了粘土类矿物层间重金属配合物的存在^[20]。事实上, 由于螯合剂和重金属离子形成了金属配阳离子 $[\text{Cd}(\text{CA})_n]^{2+}$ ($n=1$ 或 2), 后者和膨润土的负电表面产生静电引力, 使得本来通过 HDTMA⁺ 疏水键合的螯合剂 CA 能更稳定地占据在膨润土层间。在水溶液中, En、TETA 和 TEPA 与 Cd^{2+} 形成配合物的稳定常数 $\lg K$ 分别为 9.98、10.63 和 14.0^[21], 即配合物的稳定性为 $[\text{Cd}(\text{TEPA})]^{2+} > [\text{Cd}(\text{TETA})]^{2+} > [\text{Cd}(\text{En})]^{2+}$, 这一稳定性顺序恰好和相应膨润土纳米复合材料 IMB-HDTMA-CA 对 Cd^{2+} 吸附能力的大小顺序一致, 依次为 IMB-HDTMA-TEPA > IMB-HDTMA-TETA > IMB-HDTMA-En。

实验发现, 在较低浓度范围内, 膨润土纳米复合材料对 Cd^{2+} 的吸附能力要比膨润土原土强, 表明膨润土纳米复合材料 IMB-HDTMA-CA 不仅可以同时去除水中重金属离子和有机污染物, 而且还能有效去除低浓度废水中的重金属离子。因而, 膨润土纳米复合材料有望在城镇混合污水的深度处理中具有良好的应用前景。

3 结 论

膨润土纳米复合材料 IMB-HDTMA-CA 能同时有效去除水中有机污染物 PNP 和重金属离子 Cd^{2+} , 对水中对硝基苯酚的吸附机理主要为 PNP 在膨润土层间长碳链疏水介质中的分配, 吸附能力和膨润土内有机碳含量和层间距一致; 对重金属离子 Cd^{2+} 的吸附能力和所形成配合物的稳定性一致, 即螯合剂 CA 和 Cd^{2+} 所形成配合物的稳定性越大, 膨润土纳米复合材料 IMB-HDTMA-CA 对重金属离子 Cd^{2+} 的吸附能力就越强。

参考文献:

- [1] Bailey S E, Olin T J, Bricka R M, et al. *Water Res.*, **1999**, **33** (11):2469~2479
- [2] Sjöblom R, Bjurström H, Pusch R. *Appl. Clay Sci.*, **2003**, **23**: 187~193
- [3] TIAN Sen-Lin(田森林), ZHU Li-Zhong(朱利中), SHI Yao(施耀). *Huanjing Kexue Xuebao(Acta Scientiae Circumstantiae)*, **2003**, **23**(4):488~493
- [4] Hu Q H, Qiao S Z, Haghseresht F, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, **45**(2):733~738
- [5] Saha U K, Taniguchi S, Sakurai K. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **2002**, **66**:117~128
- [6] Lothenbach B, Furrer G, Schulin R. *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, **31**(5):1452~1462
- [7] Manohar D M, Noeline B F, Anirudhan T S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, **44**(17):6676~6684
- [8] Lenoble V, Bouras O, Deluchat V, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, **255**:52~58
- [9] Smith J A, Galan A. *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, **29**(3):685~692
- [10] Sheng G, Xu S, Boyd S A. *Water Res.*, **1996**, **30**:1483~1489
- [11] Zhu L, Chen B, and Shen X. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, **34**(3):468~475
- [12] Jaynes W E, Vans G F. *Clays Clay Miner.*, **1999**, **47**(3):358~362
- [13] Abollino O, Aceto M, Malandrino M, et al. *Water Res.*, **2003**, **37**(7):1619~1627
- [14] Andini S, Cioffi R, Montagnaro F, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2006**, **31**:126~133
- [15] Jiang J Q, Zeng Z. *Chemosphere*, **2003**, **53**:53~62
- [16] Ma J, Zhu L. *J. Hazard. Mater.*, **2006**, **136**(3):982~988
- [17] Malakul P, Srinivasan K R, Wang H Y. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, **37**:4296~4301
- [18] (a) PAN Zhao-Lu(潘兆橐), WAN Pu(万 朴). *Applied Mineralogy(应用矿物学)*. Wuhan: Wuhan Technical University Press, **1993**. 217
(b) WANG Hong-Xi(王鸿禧). *Bentonite(膨润土)*. Beijing: Geological Press, **1980**. 83~85
- [19] He H, Ding Z, Zhu J, et al. *Clays and Clay Minerals*, **2005**, **53**(3):287~293
- [20] Velghe F, Schoonheydt R A, Uytterhoeven J B, et al. *J. Phys. Chem.*, **1977**, **81**(12):1187~1194
- [21] Smith R M, Martell A E. *Critical Stability Constants, Vol.2: Amine*. New York-London: Plenum Press, **1975**.