

DOI: 10.11766/trxb201912220511

张梦飞, 孟昭福, 任爽, 帅宾, 王腾. BS-12 改性不同磁性黏土矿物对苯酚的吸附[J]. 土壤学报, 2021, 58 (3): 712–721.

ZHANG Mengfei, MENG Zhaofu, REN Shuang, BU Shuaibin, WANG Teng. Adsorption of Phenol on BS-12-Modified Different Magnetic Clay Minerals[J]. Acta Pedologica Sinica, 2021, 58 (3): 712–721.

BS-12 改性不同磁性黏土矿物对苯酚的吸附*

张梦飞¹, 孟昭福^{1, 2†}, 任爽¹, 帅宾¹, 王腾¹

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌 712100; 2. 农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西杨凌 712100)

摘要: 采用共沉淀法制备磁性海泡石 (MST)、磁性沸石 (MZT) 和磁性凹凸棒石 (MAT), 并以两性表面活性剂十二烷基二甲基甜菜碱 (BS-12) 对其进行改性, 以 X 射线衍射 (XRD) 对不同吸附剂材料进行表征分析, 通过批处理法比较不同磁性黏土矿物经 BS-12 改性后对苯酚的吸附特征, 同时考察温度、pH 和离子强度对 BS-12 改性磁性黏土矿物吸附苯酚的影响。结果表明, 三种黏土矿物原样和磁化样对苯酚的吸附能力分别呈 NAT>NST>NZZT、MAT>MST>MZT 的大小顺序, 磁化对凹凸棒石的苯酚吸附能力影响最大, 这与 Fe₃O₄ 在凹凸棒石上的覆盖度较高有关。经 BS-12 改性后, 三种改性磁性黏土矿物对苯酚的吸附量均随改性比例的增大而增加, 具有一致性; 三种磁性黏土矿物中, BS-12 改性对磁性海泡石的苯酚吸附能力提升最多, 这与 BS-12 在磁性海泡石的改性率较高有关。温度和溶液初始 pH 的升高不利于 BS-12 改性磁化样对苯酚的吸附, 但离子强度的增加对 BS-12 改性磁化样吸附苯酚具有促进作用。BS-12 改性磁性黏土矿物对苯酚的吸附以疏水分配作用为主, 吸附能力取决于有机碳含量。三种改性磁性黏土矿物中, BS-12 改性磁性凹凸棒石上的有机碳含量最高, 对苯酚的吸附能力最强, 且吸附受温度、pH 和离子强度的影响最小。

关键词: 黏土矿物; BS-12 改性; 磁化; 苯酚; 吸附

中图分类号: X53 文献标志码: A

Adsorption of Phenol on BS-12-Modified Different Magnetic Clay Minerals

ZHANG Mengfei¹, MENG Zhaofu^{1, 2†}, REN Shuang¹, BU Shuaibin¹, WANG Teng¹

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2. Key Laboratory of Plant Nutrition and Agro-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: 【Objective】 Phenol is a common organic pollutant that comes along with wastewater discharged from chemical industries. Clay minerals are abundant in reserve and high in adsorptivity, and hence have good prospects in application as adsorbents. The technology of magnetization and amphoteric modification can keep clay minerals capable of adsorbing organic and heavy metal pollutants and separating solid from liquid as well, which is conducive to material recycling. However, so far little has been reported about researches on comparison between different types of magnetized and modified clay minerals in adsorption of phenols and its mechanism, which though has certain practical significance for the application of amphoteric modified magnetic clay minerals to treatment of organic wastewater pollution. 【Method】 Magnetic sepiolite (MST), magnetic

* 国家自然科学基金项目 (41271244) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41271244)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: zfmeng1996@nwsuaf.edu.cn

作者简介: 张梦飞 (1994—), 男, 安徽马鞍山人, 硕士, 研究方向为环境污染修复。E-mail: zmf1006@126.com

收稿日期: 2019–12–22; 收到修改稿日期: 2020–03–08; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2020–03–16

zeolite (MZT) and magnetic attapulgite (MAT) were prepared using the co-precipitation method, and then modified separately with the amphoteric surfactant dodecyl dimethyl betaine (BS-12). X-ray diffraction (XRD) was performed to characterize these adsorption materials, and then batch method was adopted to compare the three BS-12 modified magnetic clay minerals in phenol adsorption characteristics, while effects of temperature, pH, ionic strength and modification degree on the clay minerals adsorbing phenol were also investigated. 【Result】 Results show that in terms of phenol adsorption capacity of the three natural clay minerals and the three magnetized clay minerals exhibited an order of NAT > NST > NZT, and MAT > MST > MZT, respectively, and magnetization had the highest effect on the phenol adsorption capacity of attapulgite, which is highly related to the high Fe_3O_4 coverage on attapulgite. Once modified with BS-12, the three modified magnetic clay minerals increased in phenol adsorption capacity with increasing modification degree, showing a consistent trend; Among the three magnetic clay minerals, magnetic sepiolite increased the most phenol adsorption capacity in response to the BS-12 modification, which is related to its higher BS-12 modification rate. The increase in temperature or pH was not conducive to phenol adsorption on the BS-12-modified magnetic clay minerals, but the increase in ionic strength did have some positive effect. 【Conclusion】 Phenol adsorption on BS-12-modified magnetic clay minerals is dominated by hydrophobic partitioning, and phenol adsorption capacity of the minerals depends on organic carbon content. Among the three BS-12 modified magnetic clay minerals, BS-12 modified magnetic attapulgite has the highest phenol adsorption capacity as it has the highest organic carbon content, and its capacity is rarely affected by temperature, pH and ionic strength.

Key words: Clay minerals; BS-12 modification; Magnetization; Phenol; Adsorption

苯酚是废水中常见的有机污染物, 主要来源于合成纤维、炼油等化学工业中^[1]。采用吸附法处理含酚废水, 操作简单、投资成本低且污染物去除效率较高^[2]。黏土矿物因其储量丰富、吸附性强等优点, 作为吸附材料具有良好的应用前景^[3]。因此, 研究黏土矿物类吸附剂材料对于废水中苯酚的去除具有实际意义和应用价值。

磁化有助于增强黏土矿物的固液分离性能, 在外加磁场作用下, 磁性吸附材料表现出良好的回收效果。Liu 等^[4]采用共沉淀法制备的磁性凹凸棒石纳米颗粒 (ATP- Fe_3O_4) 具有超顺磁性, 且很容易从介质中分离出来; Mesdaghinia 等^[5]以同样方法制备沸石/ Fe_3O_4 磁性纳米复合材料吸附邻苯二甲酸酯的去除率达 41.14%, 且表现出稳定的活性和良好的回收效果。虽然磁性黏土矿物去除废水中重金属离子的能力因铁离子氧化性而有所增强^[6], 但对有机污染物的吸附效果不佳, 因而改善磁性黏土矿物对有机污染物的吸附能力具有重要的应用价值。

已有报道显示^[7-8], 有机改性能够使黏土矿物对有机污染物的吸附能力得到显著提升。两性表面活性剂的亲水基团带有正、负电荷, 能使黏土矿物具有同时吸附重金属和有机污染物的能力^[8]。前期研究发现^[8-10], 膨润土对有机污染物的吸附能力经两性改性后得到显著提升, 吸附机制以平衡分配作用

为主, 吸附容量随改性比例的增大而增加, 与两性改性膨润土样的有机碳含量呈正相关。

为增强对有机污染物吸附能力和解决固液分离问题, 结合磁化和两性改性技术研究了 BS-12 改性磁性膨润土对苯酚的吸附特征^[11], 结果表明, 制备的 BS-12 改性磁性膨润土具有超顺磁性, 在外加磁场作用下可达到快速的固液分离, 并且与膨润土原样和磁化样相比, 经 BS-12 改性后的苯酚吸附量提升了 4.76 倍~12.04 倍。但是, 对于不同类型的黏土矿物, 由于组成和结构上的差异, 磁化效果和 BS-12 改性机制会有所不同, 对有机污染物的吸附能力显然会造成影响, 目前尚未见到以不同类型黏土矿物为基质, 比较 BS-12 改性磁性黏土矿物对有机污染物苯酚吸附的研究报道。因此, 对 BS-12 改性不同磁性黏土矿物的构效机制的研究, 对于拓展两性改性磁性黏土矿物吸附材料及其在废水处理中的应用具有实际意义。

本研究以海泡石、沸石和凹凸棒石为基质, 采用共沉淀法制备磁性海泡石、磁性沸石和磁性凹凸棒石, 以两性表面活性剂十二烷基二甲基甜菜碱 (BS-12) 对其进行改性。以 X 射线衍射 (XRD) 对不同吸附剂材料进行表征分析, 通过批处理法研究不同磁性黏土矿物在不同改性比例下对苯酚的吸附特征, 同时考察温度、pH 及离子强度对苯酚吸附的

影响,旨在比较不同 BS-12 改性磁性黏土矿物对苯酚的吸附性能,为两性改性磁性黏土矿物在治理废水有机污染的应用中提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

海泡石 (Sepiolite, ST)、沸石 (Zeolite, ZT)、凹凸棒石 (Attapulgite, AT), 购自河北灵寿。

两性表面活性剂 BS-12 (30%, m/m, 分析纯), 分子式为 $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2CH_2COOH$, 相对分子质量 $271.44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 购自天津兴光助剂厂。

$FeCl_2\cdot 4H_2O$ 、 $FeCl_3\cdot 6H_2O$ 、 $NaOH$ 、 HCl 、苯酚均为分析纯, 购自天津天力化学试剂有限公司。

1.2 提纯

以水洗法进行提纯。100 g 海泡石、沸石和凹凸棒石分别置于烧杯中, 加 1 000 mL 去离子水, 搅拌至完全分散, 静置沉淀 20 min。对于海泡石和凹凸棒石, 倾倒入上层浆液至另一烧杯中, 弃去下层杂质, 重复水洗操作 5 次, 60°C 烘干上层浆液, 研磨过 60 目筛; 对于沸石, 水洗至上层溶液澄清透明, 倾去上层水洗液, 60°C 烘干下层沉淀, 研磨过 60 目筛。提纯后的海泡石、

沸石和凹凸棒石分别以 NST、NZT 和 NAT 表示。

1.3 磁性黏土矿物的制备

磁化以共沉淀法 (Co-precipitation method) [12] 进行, 以 $1.0 \text{ mol } FeCl_3\cdot 6H_2O$ 和 $0.5 \text{ mol } FeCl_2\cdot 4H_2O$ (2 : 1) 生成相同 Fe_3O_4 添加量, 60°C 烘干, 研磨过 60 目筛, 制备的磁性海泡石、磁性沸石和磁性凹凸棒石分别以 MST、MZT 和 MAT 表示。

1.4 BS-12 改性磁性海泡石、磁性沸石和磁性凹凸棒石的制备

采用水热法 (Hydrothermal method) [13] 制备 50% 和 100% CEC 改性比例的 BS-12 改性磁性海泡石、磁性沸石和磁性凹凸棒石, 60°C 烘干, 研磨过 60 目筛, 制得的 BS-12 改性磁性样以“改性比例-磁性黏土矿物”表示, 如 50BS-MST。其中 BS-12 添加量根据磁性黏土矿物的 CEC 按式 (1) 计算:

$$W_{BS} = m \cdot CEC \cdot M_{BS} \cdot 10^{-6} \cdot R_{BS}$$

式中, W_{BS} 为 BS-12 的添加量, g; m 为磁性黏土矿物的质量, g; CEC 为 MST/MZT/MAT 的阳离子交换量, $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$; M_{BS} 为 BS-12 的相对分子质量, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; R_{BS} 为 BS-12 改性比例。部分供试黏土矿物的基本理化性质见表 1。

表 1 部分供试黏土矿物的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the clay minerals tested

供试样品 Sample	阳离子交换量 CEC / ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	总有机碳 TOC / ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	比表面积 SSA / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径 PS / nm
NST	154.0	1.05	3.15	45.14
NZT	66.7	1.07	2.16	44.76
NAT	978.5	1.94	8.87	39.74
MST	72.1	1.38	28.10	27.22
MZT	62.3	1.01	26.39	21.28
MAT	327.4	2.27	67.78	16.45
50BS-MST	25.1	13.30	24.65	29.17
50BS-MZT	49.3	9.66	27.80	22.57
50BS-MAT	250.0	29.90	56.33	18.20
100BS-MST	18.3	30.64	13.01	24.57
100BS-MZT	49.5	15.10	30.80	23.19
100BS-MAT	232.0	76.90	49.19	20.07

1.5 实验设计

X 射线衍射分析以 1.3 和 1.4 制备的 MST、MZT、MAT 和 100BS-MST、100BS-MZT、100BS-MAT 为供试样品, 以未磁化未改性的原样 NST、NZT、NAT 为对照。

吸附实验以 1.4 制备的 50BS-MST、50BS-MZT、50BS-MAT 和 100BS-MST、100BS-MZT、100BS-MAT 为供试样品, 以未磁化未改性的 NST、NZT、NAT 和 1.3 制备的磁化未改性的 MST、MZT、MAT 为对照样品。每个处理设 2 个重复。吸附实验包括:

改性比例的影响, 苯酚初始浓度设 5、10、20、50、100、200、300、400、500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 9 个梯度。实验温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 溶液初始 pH 为 6, 离子强度为 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液。

温度的影响, 实验温度设 10 $^{\circ}\text{C}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$ 3 个温度, 苯酚初始浓度为 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液初始 pH 为 6, 离子强度为 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液。

pH 的影响, 溶液初始 pH 设 3、5、7、9、10、11, 苯酚初始浓度为 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 实验温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 离子强度为 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液。

离子强度的影响, 离子强度设 0.01、0.05、0.1、0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl, 苯酚初始浓度为 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 实验温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 溶液初始 pH 为 6。

吸附实验以批处理法 (Batch method) 进行, 移液管取 20.00 mL 设定苯酚溶液至 50 mL 离心管中, 以 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 和 HCl 调节溶液 pH 至设定值, 以电子天平准确称取 0.2000 g 供试样品加入离心管中, 使用 ZWY-2012D 恒温振荡器在设定温度下振荡 24 h, 通过外加磁场进行固液分离, 取上清液过 0.45 μm 滤膜测定苯酚浓度, 差减法计算苯酚平衡吸附量。

苯酚浓度采用紫外分光光度法测定, 以 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 稀释上清液, 使用 MAPADA UV-3200 分光光度计于 287 nm 波长处测定吸光值。

X 射线衍射分析: 采用 D/max 2200PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测定供试样品的晶体特征峰。

1.6 数据处理

苯酚平衡吸附量计算公式为:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中, c_0 和 c_e 分别为溶液中苯酚初始浓度和平衡浓

度, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为加入苯酚溶液体积, mL; m 为样品质量, g; q 为供试样品对苯酚的平衡吸附量, $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

Henry 模型方程为:

$$q = K_{ce} \quad (3)$$

式中, K 为吸附质在吸附剂与溶液中的分配系数。采用 Origin9.0 软件进行模型拟合及绘图。

Fe_3O_4 表面覆盖度计算公式如下:

$$M_s = \frac{F_M - F_N}{S_N} \quad (4)$$

式中, M_s 为表面覆盖度参数, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$; F_M 为磁性黏土矿物上铁含量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; F_N 为黏土矿物原样上铁含量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; S_N 为黏土矿物原样比表面积, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$;

BS-12 改性率计算公式为:

$$\eta = \frac{am}{(\beta - \alpha)W_{BS}} \quad (5)$$

式中, r_i 为 BS-12 改性率, %; α 为 BS-12 改性的磁性黏土矿物与未改性的磁性黏土矿物碳质量分数差值; β 为 BS-12 分子中的碳质量分数, 71%; m 为样品质量, g; W_{BS} 为 BS-12 添加质量, g。

2 结 果

2.1 X 射线衍射分析 (XRD)

供试样品的 XRD 分析结果如图 1 所示。相较于 NST、NZT 和 NAT, MST、MZT 和 MAT 在 $2\theta = 35.5^{\circ}$ 、 43.2° 、 57.1° 和 62.7° 处均出现明显的 Fe_3O_4 晶体衍射峰, 说明 Fe_3O_4 对三种黏土矿物的负磁成功^[14]。MST 中的海泡石特征峰 ($2\theta = 10.7^{\circ}$) 和 MZT 中的沸石特征峰 ($2\theta = 11.1^{\circ}$ 、 22.3°) 均存在且未发生明显偏移, 但 MAT 中的凹凸棒石特征峰 ($2\theta = 27.5^{\circ}$ 、 34.6°) 几乎完全消失或被 Fe_3O_4 特征峰掩盖, 证实 Fe_3O_4 只沉积在海泡石和沸石表面, 未改变其结构, 而对凹凸棒石的晶体结构有较大影响^[4-15, 15]。

图 1 同时显示, 100BS 改性的 MZT、MAT 中的黏土矿物特征峰和 Fe_3O_4 特征峰均无明显偏移,

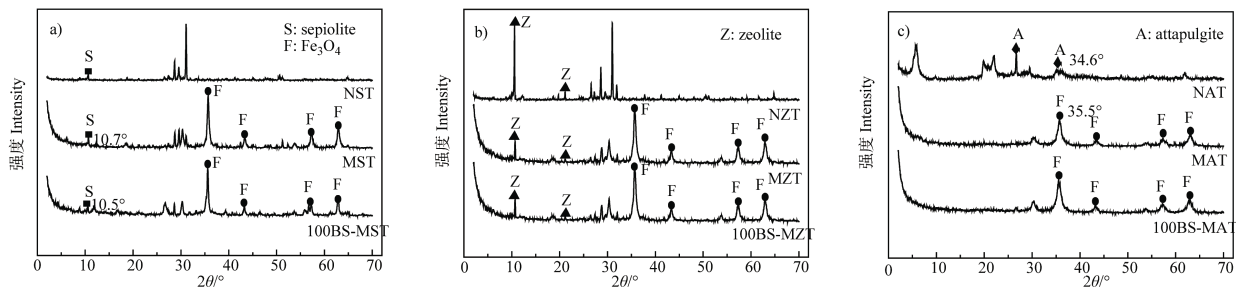


图 1 供试样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD spectra of the samples tested

而 100BS-MST 中的海泡石特征峰相比于 MST 出现轻微左移 ($2\theta = 10.5^\circ$), 晶面层间距 (d_{130}) 由 8.28 nm 增加至 8.39 nm, 说明 BS-12 改性对于磁性沸石、磁性凹凸棒石结构的影响依然不大, 以表面改性为主^[16-17], 但 BS-12 对磁性海泡石可能存在少量的插层机制^[18]。

2.2 供试样品对苯酚的平衡吸附

25℃ 时不同比例 BS-12 改性不同磁性黏土矿物对苯酚的吸附等温线如图 2 所示。以 Henry 模型对等温吸附结果进行拟合, 拟合结果见表 2。可见, 拟合决定系数 R^2 值均达到极显著水平 ($P < 0.01$), 说明 Henry 模型适于描述各供试样品对苯酚的吸附等温线。

图 2 可见, 平衡吸附量均随苯酚平衡浓度的增大而线性增加, 且在供试浓度范围内均未达到吸附饱和。同种黏土矿物在相同平衡浓度下, 分别呈 100BS-MST > 50BS-MST > NST > MST、100BS-MZT > 50BS-MZT > NZT \approx MZT 和 100BS-MAT > 50BS-MAT \approx NAT > MAT 的高低顺序, 增大改性比例对三种黏土矿物吸附苯酚的促进作用具有一致性。表 2 同样显示, 同种黏土矿物, 磁化后苯酚吸附能力均有所下降, MST、MZT 和 MAT 的分配系数 K 值分别为

NST、NZT 和 NAT 的 0.68 倍、0.87 倍和 0.62 倍, 说明三种黏土矿物中, 磁化对凹凸棒石的苯酚吸附能力影响最大, 海泡石次之, 沸石最小; 磁性黏土矿物经 BS-12 改性后 K 值显著增加, 且均随改性比例的增大而增加, 与吸附等温线的高低顺序一致, 其中 100BS-MST、100BS-MZT 和 100BS-MAT 是 MST、MZT 和 MAT 的 2.75 倍、2.45 倍和 1.96 倍, 是 NST、NZT 和 NAT 的 1.87 倍、2.12 倍和 1.21 倍, 说明相较于黏土矿物原样和磁化样, BS-12 改性不同磁性黏土矿物对苯酚的吸附能力均能得到显著提升, 而在三种磁性黏土矿物中, BS-12 改性对磁性海泡石的苯酚吸附能力提升最大。

在相同改性比例的不同平衡浓度下, 图 2 中三种黏土矿物的原样、磁化样和 BS-12 改性样间的吸附等温线均呈 AT > ST > ZT 的高低顺序, 与表 2 中 K 值顺序相同, NAT 分配系数 K 值分别是 NST 和 NZT 的 2.73 倍、3.65 倍, MAT 的 K 值分别是 MST 和 MZT 的 2.47 倍、2.60 倍, 100BS-MAT 的 K 值分别是 100BS-MST 和 100BS-MZT 的 1.76 倍、2.08 倍, 说明凹凸棒石各样品在与海泡石和沸石比较中均表现出最高的苯酚吸附能力, 其中, BS-12 改性磁性样品的 K 值与其有机碳含量 TOC 的大小关系一致(表 1)。

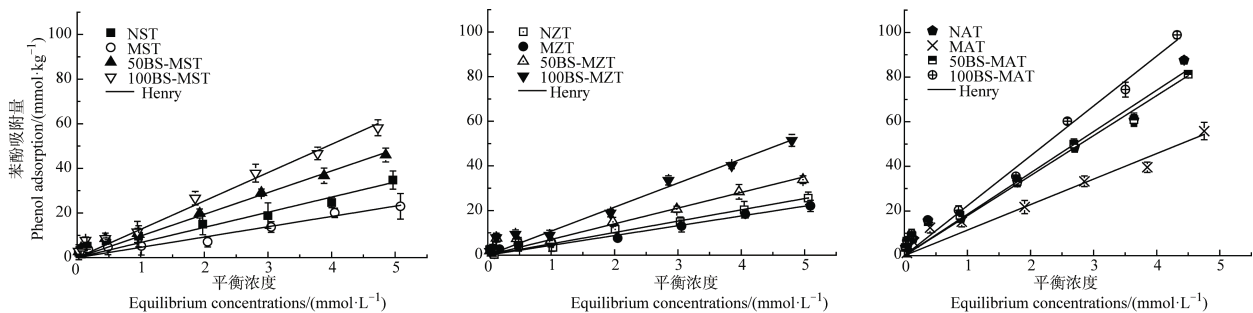


图 2 供试样品的苯酚吸附等温线

Fig. 2 Phenol adsorption isotherms of the test samples (25 °C)

表 2 供试样品对苯酚吸附的 Henry 模型拟合结果

Table 2 Fitting of phenol adsorption on the samples with the Henry model (25 °C)

供试样品 Sample	海泡石 ST		沸石 ZT		凹凸棒石 AT	
	R^2	K	R^2	K	R^2	K
N-CK	0.9336**	6.78	0.8985**	5.07	0.9697**	18.53
M-CK	0.9341**	4.62	0.9551**	4.39	0.9493**	11.43
50BS-M-CK	0.9676**	9.71	0.9316**	7.03	0.9691**	17.92
100BS-M-CK	0.9769**	12.70	0.9670**	10.76	0.9784**	22.35

注: **表示在 $P=0.01$ 上显著相关。下同。Note: ** indicates significant correlation at $P=0.01$. The same below.

表 3 分配系数 K 与各项理化性质间的相关性Table 3 Correlation analysis of K and basic physical and chemical properties

项目 Item	分配系数 K	阳离子交换量 CEC	总有机碳 TOC	比表面积 SSA
分配系数 K	1			
阳离子交换量 CEC	0.465	1		
总有机碳 TOC	0.925**	0.978**	1	
比表面积 SSA	0.374	0.975**	0.104	1
平均孔径 PS	-0.396	-0.833	-0.134	-0.826*

2.3 温度对苯酚吸附的影响

温度对各供试样品吸附苯酚的影响如图 3a 所示。在 10℃~40℃ 范围内, 各供试样品对苯酚的吸附量随温度的升高均有所下降, 总体呈增温负效应。相较于 10℃ 时, 40℃ 时黏土矿物原样 NST、NZT 和 NAT 对苯酚的吸附量分别下降 29%、7% 和 20%, 磁性黏土矿物 MST、MZT 和 MAT 的苯酚吸附量分别下降 53%、61% 和 20%, 而 BS-12 改性磁性黏土矿物 BS-MST、BS-MZT 和 BS-MAT 对苯酚的吸附量分别下降 28%~29%、30%~48% 和 7%~8%。比较发现, 同种黏土矿物, 经 BS-12 改性后, 温度对苯酚吸附的影响减弱, 显示出明显的感温钝化效应^[19]。三种黏土矿物中, 以 BS-12 改性磁性凹凸棒石吸附苯酚时受温度的影响最小。

2.4 pH 对苯酚吸附的影响

pH 对各供试样品吸附苯酚的影响如图 3b 所示。溶液初始 pH 在 3~11 范围内, 苯酚吸附量均随 pH 的升高而下降, 三种黏土矿物具有一致性, ST、ZT 和 AT 的原样、磁化样和 BS-12 改性磁化样对苯酚吸附量分别下降 71%、85% 和 36%, 90%、95% 和 36%, 39%~68%、69%~87% 和 12%~29%, 其中 pH 在 9~11 范围内吸附量下降尤为显著。比较发现,

同种黏土矿物, 磁化样吸附苯酚受 pH 的影响较黏土矿物原样大, 而经 BS-12 改性后 pH 的影响明显减弱; 三种黏土矿物中, 以 BS-12 改性磁性凹凸棒石吸附苯酚时受 pH 的影响最小。

2.5 离子强度对苯酚吸附的影响

离子强度对各供试样品吸附苯酚的影响如图 3c 所示。NaCl 浓度在 0.01~0.5 mol·L⁻¹ 范围内, 三种黏土矿物具有一致性, 苯酚吸附量均随离子强度的增强而增加, 其中在 0.01~0.1 mol·L⁻¹ 范围吸附量增加显著。ST、ZT 和 AT 的原样、磁化样和 BS-12 改性磁化样对苯酚吸附量分别增加了 44%、125% 和 20%, 87%、197% 和 22%, 10%~24%、7%~39% 和 6%~17%。比较发现, 同种黏土矿物, 磁化增大了离子强度对苯酚吸附的影响, 但经 BS-12 改性后又有所减弱; 三种黏土矿物中, 以 BS-12 改性磁性凹凸棒石对苯酚的吸附受离子强度的影响最小。

3 讨论

不同类型黏土矿物的组成结构不同, 导致磁化效果和 BS-12 改性机制不同, 对苯酚的吸附能力就存在差异。

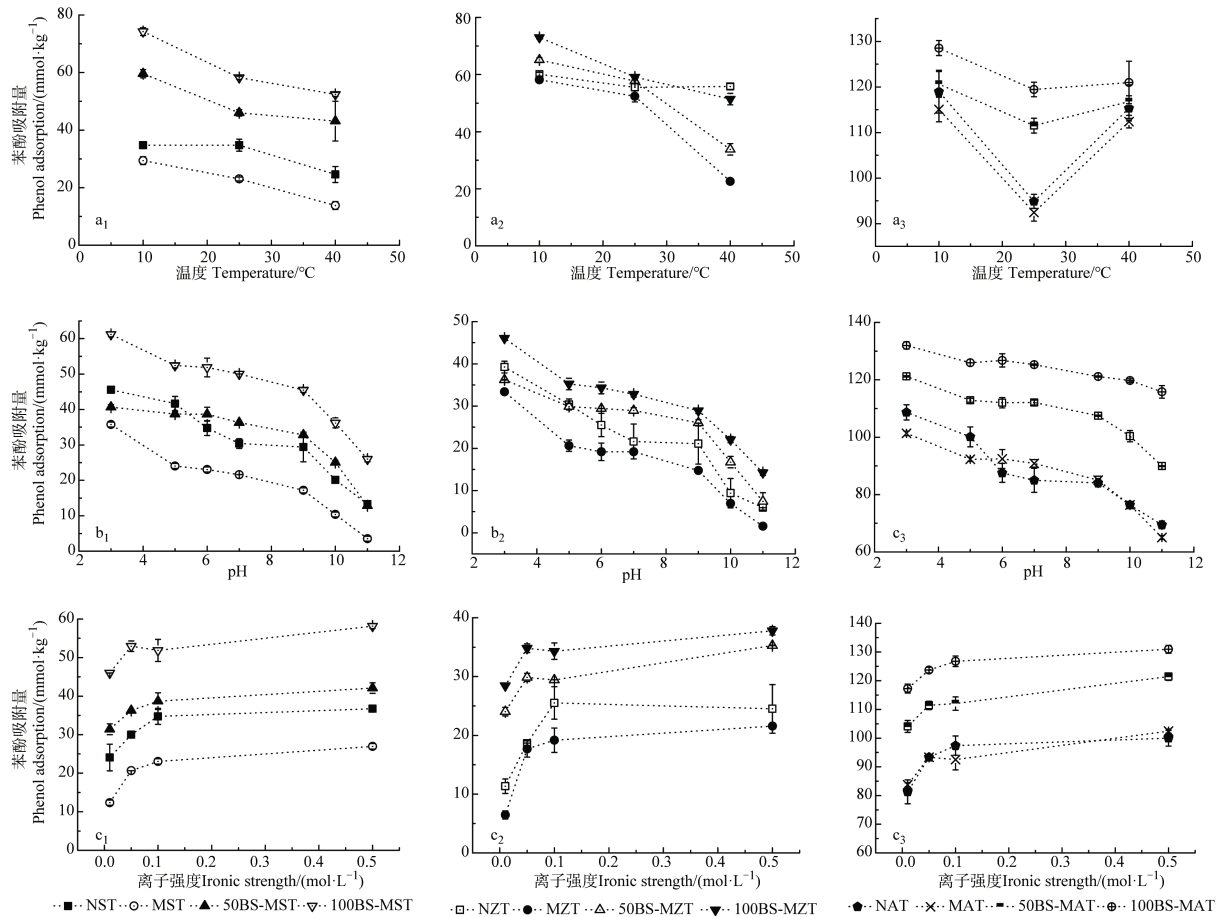


图3 温度、pH和离子强度对供试样品吸附苯酚的影响

Fig. 3 Effect of temperature, pH or ionic strength on phenol adsorption on the test samples

海泡石和凹凸棒石是由硅氧四面体和镁（铝）氧八面体组成的2:1型层链状黏土矿物，而沸石晶体结构由硅（铝）氧四面体以不同排列方式组成，具有多孔性特征。三种黏土矿物表面通常带有净负电荷，其中以凹凸棒石CEC水平最高，负电荷数量最多，海泡石次之，沸石最少（表1）。对苯酚的吸附主要来自于表面硅（铝）醇基团Si/Al-OH与酚羟基间的氢键作用^[20-22]，而黏土矿物中的水对于氢键的生成具有促进作用^[23]。从晶体结构上看，2:1型海泡石和凹凸棒石比多孔性沸石的水化能力更强，产生氢键吸附点位的可能性更大^[23]；相较于海泡石，凹凸棒石单位晶胞中含有更多的Al³⁺，而Al³⁺较Mg²⁺具有更多的极化水^[24]。因此，在三种黏土矿物中，凹凸棒石表现出最高的苯酚吸附能力，海泡石次之，沸石最低。

磁性黏土矿物对苯酚的吸附能力弱于黏土矿物原样，原因在于，XRD图谱显示，相较于海泡石和沸石，凹凸棒石自身特征晶体结构受磁化影响较大，

且堆积在表面的Fe₃O₄对于黏土矿物的负电荷具有掩盖效应，导致黏土矿物表面的氢键吸附能力有所下降；另一方面，Fe₃O₄颗粒表面带正电（pH_{ZPC}=7.4），与阴离子态苯酚C₆H₅O⁻存在静电引力，但此时苯酚电离程度低（pK_a=9.96），静电吸附作用弱，Fe₃O₄颗粒对苯酚的表面吸附作用也有所减弱^[25]，从而导致磁性黏土矿物对苯酚的吸附能力较原样有所降低。在三种磁性黏土矿物中，磁化对于不同黏土矿物吸附苯酚的影响程度是不同的，这主要与Fe₃O₄对不同黏土矿物的表面覆盖度有关。由表4覆盖度可见，三种磁性黏土矿物中，磁性凹凸棒石上的Fe₃O₄覆盖度最高，与前述XRD分析结果相互印证，说明相较于磁性海泡石和磁性沸石，磁性凹凸棒石上的氢键作用点位受到Fe₃O₄较大程度的遮蔽，对苯酚的吸附受磁化影响较大。

前人对BS-12改性膨润土的研究表明^[11]，BS-12分子中带正电的季胺基通常以静电引力结合至磁性膨润土表面的负电荷点位，长疏水碳链向外

延伸,导致 BS-12 改性的磁性黏土矿物有机碳含量增加,表面疏水性增强,苯酚在磁性黏土矿物上的疏水分配作用增强,此时对苯酚的吸附以疏水分配作用为主,而随改性比例的增大,分配作用的物理吸附特征凸显,与其吸附等温线呈线性一致。此外,有机碳含量 TOC 与未改性磁性黏土矿物的 CEC 呈极显著相关(表 3),即在相同改性比例下,三种磁性黏土矿物中,CEC 水平较高的磁性凹凸棒石上 TOC 含量最高,故而表现出对苯酚最高的吸附能力,海泡石次之,沸石最低。上述结果表明,即使不同的黏土矿物结构和表面特征不同,但由 CEC 决定的 TOC 是 BS-12 改性磁化样对苯酚吸附的决定因素。

表 4 不同磁性黏土矿物上的 Fe_3O_4 含量覆盖度

Table 4 Fe_3O_4 content coverage on the magnetic clay minerals relative to type

供试样品 Sample	Fe_3O_4 含量 ($F_M - F_N$) / ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	覆盖度 $M_S / (\text{mg} \cdot \text{m}^{-2})$
MST	145.89	46.31
MZT	80.46	37.25
MAT	473.07	57.33

本文研究显示,BS-12 改性对于不同磁性矿物苯酚吸附能力的提升程度不同,这与相同改性比例下,BS-12 对不同磁性黏土矿物的改性率不同有关。

由表 5 中 BS-12 改性率结果可见,相同改性比例下,磁性海泡石的 BS-12 改性率最高,磁性凹凸棒石次之,磁性沸石最低,这与 BS-12 改性后 CEC 的下降程度相一致(磁性海泡石下降 75%,磁性凹凸棒石下降 29%,磁性沸石下降 21%),说明磁性黏土矿物上的负电荷数量是影响其 BS-12 改性率的关键因素,与前述 BS-12 对磁性黏土矿物的静电改性机制相符。三种磁性黏土矿物中,磁性凹凸棒石的 CEC 大,改性剂添加量高,导致 BS-12 持续改性的空间位阻较大^[26],而由 XRD 分析结果可知,磁性海泡石改性率较高的原因可能与其少量存在的插层改性机制有关。故而 BS-12 在磁性海泡石上的改性程度最高,BS-12 改性对其吸附苯酚能力的提升程度最大。

随溶液 pH 的升高,苯酚电离程度增大,阴离子态苯酚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 增多,与黏土矿物表面负电荷的静电斥力增强,与此同时,黏土矿物、磁性黏土矿物和 BS-12 改性磁性黏土矿物表面可变电荷量增加,进一步增强了黏土矿物表面与苯酚离子间的静电斥力,从而导致供试黏土矿物对苯酚的吸附量下降。有研究表明^[27],改性在黏土矿物上的有机相降低了溶液中 pH 变化对吸附的影响,本研究同样显示 pH 对 BS-12 改性磁性黏土矿物吸附苯酚的影响较磁化样品有所减弱,而在三种 BS-12 改性的磁性黏土矿物中,以 BS-12 改性磁性凹凸棒石吸附苯酚时受 pH 的影响最小。

表 5 BS-12 在不同磁性黏土矿物上的改性率

Table 5 BS-12 modification rate of the magnetic clay minerals relative to type

供试样品 Sample	C 质量分数/%	BS-12 添加量 W_{BS}/g	BS-12 改性率 /%
100BS-MST	3.064	3.914	65.91
100BS-MZT	1.510	2.820	35.89
100BS-MAT	7.690	5.990	39.22

离子强度的影响主要来自于对苯酚溶解度的影响,苯酚作为弱电解质,在强电解质 NaCl 浓度增加时,盐析效应使得苯酚溶解度降低^[12],从而增强了苯酚在各供试样品上的吸附,吸附量有所增加。但吸附剂表面疏水性的增强会导致盐析作用的减弱^[28],故而离子强度对 BS-12 改性磁性黏土矿物吸附苯酚的影响较磁化样有所减小,显然 TOC 含量最高的

BS-12 改性磁性凹凸棒石吸附苯酚时受离子强度的影响最小。

4 结 论

黏土矿物磁化后苯酚吸附量虽有所下降,但经 BS-12 改性后,苯酚吸附能力显著提升,且吸附量

随改性比例的增大而增加。相同改性比例下,以凹凸棒石各供试样品对苯酚的吸附量最高,海泡石次之,沸石最低。BS-12 改性磁性黏土矿物对苯酚的吸附呈增温负效应,升高 pH 不利于吸附,但增强离子强度可以促进吸附。BS-12 改性不同磁性黏土矿物对苯酚的吸附机制以疏水分配作用为主,吸附能力取决于改性黏土矿物的有机碳含量。三种黏土矿物中,磁化对凹凸棒石的苯酚吸附能力影响最大,BS-12 改性对海泡石的苯酚吸附能力提升最多。BS-12 改性磁性凹凸棒石上的 TOC 最高,苯酚吸附能力最强,且吸附受温度、pH 和离子强度的影响最小。

参考文献 (References)

- [1] Zhang Q R, Han Y, Wu L C. Influence of electrostatic field on the adsorption of phenol on single-walled carbon nanotubes: A study by molecular dynamics simulation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 363: 278—284.
- [2] Shao L S, Huang J H. Controllable synthesis of N-vinylimidazole-modified hyper-cross-linked resins and their efficient adsorption of p-nitrophenol and o-nitrophenol[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 507: 42—50.
- [3] El-Dib F I, Tawfik F M, Eshaq G, et al. Remediation of distilleries wastewater using chitosan immobilized Bentonite and Bentonite based organoclays[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 86: 750—755.
- [4] Liu Y S, Liu P, Su Z X, et al. Attapulgite-Fe₃O₄ magnetic nanoparticles via co-precipitation technique[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255 (5): 2020—2025.
- [5] Mesdaghinia A, Azari A, Nodehi R N, et al. Removal of phthalate esters(PAEs) by zeolite/Fe₃O₄: Investigation on the magnetic adsorption separation, catalytic degradation and toxicity bioassay[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 233: 378—390.
- [6] Yu T P, Dai Y Z, Wang W P, et al. Adsorption characteristic and mechanism of heavy metals onto magnetically modified sepiolite[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32 (8): 1566—1570. [余铁萍, 戴友芝, 王未平, 等. 磁性海泡石吸附水中重金属离子的特性及机理[J]. *环境化学*, 2013, 32 (8): 1566—1570.]
- [7] Meng Z F, Zhang Y P, Wang G D. Sorption of heavy metal and organic pollutants on modified soils[J]. *Pedosphere*, 2007, 17 (2): 235—245.
- [8] Meng Z F, Zhang Y P, Zhang Z Q. Simultaneous adsorption of phenol and cadmium on amphoteric modified soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159 (2/3): 492—498.
- [9] Li T, Meng Z F, Zhang B. Adsorption of amphoteric modified bentonites to phenol and its thermodynamics[J]. *Environmental Science*, 2012, 33 (5): 1632—1638. [李婷, 孟昭福, 张斌. 两性修饰膨润土对苯酚的吸附及热力学特征[J]. *环境科学*, 2012, 33 (5): 1632—1638.]
- [10] Bai J F, Meng Z F, Liu Y H, et al. Adsorption of phenol on amphoteric-cationic modified Lou soil[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30 (10): 1389—1394. [白俊凤, 孟昭福, 刘源辉, 等. 两性-阳离子复配修饰壤土对苯酚的吸附[J]. *中国环境科学*, 2010, 30 (10): 1389—1394.]
- [11] Ren S, Meng Z F, Liu W, et al. Characterization and adsorption performance of phenol on amphoteric modified magnetic bentonites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36 (1): 108—115. [任爽, 孟昭福, 刘伟, 等. 两性修饰磁性膨润土的表征及其对苯酚的吸附[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36 (1): 108—115.]
- [12] Wan D, Li W B, Wang G H, et al. Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 349: 988—996.
- [13] Liu C M, Wu P X, Zhu Y J, et al. Simultaneous adsorption of Cd²⁺ and BPA on amphoteric surfactant activated montmorillonite[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1026—1032.
- [14] Ren S, Meng Z F, Wang T, et al. Comparison of amphoteric-cationic and amphoteric-anionic modified magnetic bentonites: Characterization and sorption capacity of phenol[J]. *Environmental Science*, 2018, 39 (1): 187—194. [任爽, 孟昭福, 王腾, 等. 阳(阴)离子复配修饰两性磁性膨润土的表面特征差异及对苯酚吸附的影响[J]. *环境科学*, 2018, 39 (1): 187—194.]
- [15] Yu S M, Zhai L, Zhong S S, et al. Synthesis and structural characterization of magnetite/sepiolite composite and its sorptive properties for Co(II) and Cd(II) [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 59: 221—228.
- [16] Gaffer A, Al Kahlawy A A, Aman D. Magnetic zeolite-natural polymer composite for adsorption of chromium(VI) [J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2017, 26 (4): 995—999.
- [17] Zou M F, Chen X Y, Lin X J, et al. Fabrication of magnetic carboxyl-functionalized attapulgite/calcium alginate beads for lead ion removal from aqueous solutions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 120: 789—800.
- [18] Li W B, Meng Z F, Wu Q, et al. Modification mechanism of amphoteric modifier BS-12 on two different clays. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2016, 25 (10): 3993—4003.
- [19] Meng Z F, Zhang Y P. Cd²⁺ adsorption of organic modified soils and its temperature effect[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42 (2): 238—246. [孟昭福, 张一平. 有机修饰改性土对镉离子的吸附及温度效应[J]. *土壤学报*, 2005, 42 (2): 238—246.]

- [20] Akyüz S, Akyüz T, Yakar A E. FT-IR spectroscopic investigation of adsorption of 3-aminopyridine on sepiolite and montmorillonite from Anatolia[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2001, 565/566: 487—491.
- [21] Yousef R I, El-Eswed B. The effect of pH on the adsorption of phenol and chlorophenols onto natural zeolite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2009, 334 (1/2/3): 92—99.
- [22] Huang J H, Wang X G, Jin Q Z, et al. Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto OTMAC-modified attapulgite[J]. *Journal of Environmental Management*, 2007, 84 (2): 229—236.
- [23] Wu P X. Clay mineral materials and environmental restoration[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. [吴平霄. 黏土矿物材料与环境修复[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.]
- [24] Sawhney B L. Sorption of atrazine by Al- and Ca-saturated smectite[J]. *Clays & Clay Minerals*, 1997, 45 (3): 333—338.
- [25] Wu H H, Lin Y Y, Wu J Y, et al. Surface adsorption of iron oxide minerals for phenol and dissolved organic matter[J]. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15 (6): 133—141.
- [26] Zhao Q, Burns S E. Molecular simulation of electro kinetics of montmorillonite surface coated with hexadecyltrimethylammonium cations[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 516: 354—361.
- [27] Zhu L Z, Qi Q, Shen X Y, et al. Dynamic simulation of TEMIK residues and its movement in soil[J]. *Environmental Pollution & Control*, 1994, (6): 15—17. [朱利中, 戚群, 沈学优, 等. 有机膨润土吸附苯胺的性能及其在水处理中的应用[J]. *环境污染与防治*, 1994, (6): 15—17.]
- [28] Wei L, Zhu L, Qiu Y P. Effect of salting-out and ion-pairing on column transport of ionic liquids. *Water Pollution and Treatment*, 2019, 7 (2): 91—100. [魏丽, 祝凌, 邱宇平. 影响离子液体迁移的盐析和离子对效应. *水污染及处理*, 2019, 7 (2): 91—100.]

(责任编辑: 卢 萍)