

# 蒙脱土和海泡石对水中苯、甲苯和乙苯的吸附研究

高廷耀 范瑾初 向 阳

(环境工程学院)

## 摘 要

本文讨论了以蒙脱土和海泡石为吸附剂,对水中有机污染物苯、甲苯和乙苯进行的吸附研究。结果表明,静态吸附的吸附时间均为 10h 左右,吸附容量为  $100\mu\text{g/g}$  (平衡浓度为  $1\text{mg/L}$ )。在对两种吸附剂进行 X 衍射和热分析试验后,发现有机物分子进入了粘土的层间,从而肯定了粘土对水中有机污染物吸附主要以层间吸附为主。结合这些实验数据,从粘土的化学结构着手,讨论了粘土的吸附机理,得出了需要对粘土进行表面改性的结论。此结论对改变粘土表面亲水性,应用粘土作为水质吸附剂有重要的理论意义。

**关键词:** 粘土, 有机污染物, 水处理。

## 一、引 言

在水处理中,用活性炭作为吸附剂去除水中污染物是目前最主要的方法之一。但其价格较贵,再生能耗较高,难以进一步推广。因此,人们开始研制高效、价廉的粘土吸附材料代替活性炭。

粘土比表面大,低温再生能力强,储量丰富,作为水质吸附剂具有许多潜在优点。天然粘土吸附水中有机污染物的能力很差,一般认为原因是其硅氧表面对水的结合较强以及层间阳离子的水解,阻止了有机物分子的吸附。本文用蒙脱土和海泡石对水中有机物进行吸附,证明天然粘土对有机污染物分子吸附平衡时间约 10h,吸附容量约  $100\mu\text{g/g}$  (平衡浓度为  $1\text{mg/L}$ ),不具备代替活性炭应用的可能。在对粘土进行 X 衍射和热分析的实验后,发现有机物分子进入粘土层间。从而证明粘土主要通过其层间结构对水中有机污染物进行吸附,而非传统的硅氧外表面的吸附。实验还发现硅藻土吸附容量远远低于有层状结构的粘土物质。这说明硅氧外表面由于结合了大量水分子而不能吸附有机物,而具有层状结构的粘土却可利用其层间对有机物进行吸附。此现象的发现对粘土物质通过改性用作水处理吸附剂有重要的理论和实际意义。

## 二、实 验 部 分

### 1. 吸附剂的制备

蒙脱土和海泡石由浙江矿产地质局赠送。蒙脱土含量超过 85%,已制成钠型,被研磨

本文收到日期: 1992 年 10 月 31 日

至 $<150$ 目。其阳离子交换容量CEC为 $100\text{meq}/100\text{g}$ ( $1\text{meq}=1\text{mmol}/\text{N}$ , N为化合价)。海泡石含量为 $60\sim 70\%$ ,其CEC未经测定,矿样被研磨至 $<150$ 目。硅藻土使用浙江嵊县原土,硅藻含量 $>80\%$ ,矿物经 $150$ 目过筛。三种物质置于烘箱中,于 $105^\circ\text{C}$ 烘干 $4\text{h}$ ,置于干燥皿中备用。

## 2. 苯、甲苯和乙苯储备溶液制备

用微量进样器,分别移取定量分析纯苯、甲苯和乙苯,用重蒸水稀释于容量瓶中,电磁搅拌器搅拌 $24\text{h}$ ,使其充分溶解,浓度分别为 $1000, 100, 50\text{ppm}$ 。用色谱纯苯、甲苯和乙苯的标准甲醇溶液标定。置于冰箱中备用。吸附实验中的有机物溶液由此储备液稀释而得。

## 3. 粘土对水中苯、甲苯和乙苯的静态吸附实验

分别称取 $0.5000\text{g}$ 蒙脱土、海泡石和硅藻土样品于 $125\text{ml}$ 安培瓶中,同时移入 $50\text{ml}$ 有机物配水溶液。用填有 $2\text{mm}$ 厚硅胶垫的塞子旋紧(塞子上开有小孔)安培瓶,置于恒温振荡器中振荡,一定时间后,将安培瓶转移至 $30\pm 1^\circ\text{C}$ 水浴中恒温 $1\text{h}$ 。用液上空间法取有机物蒸汽 $1\text{ml}$ ,于气相色谱中测定有机物含量<sup>[1]</sup>。SP2305型气相色谱工作条件:  $3\text{m}$ 内径 $4\text{mm}$ 不锈钢柱,上试101酸洗担体( $30\sim 80$ 目), $5\%$ 有机皂土+ $5\%$ 邻苯二甲酸二壬酯;载气( $\text{N}_2$ ): $5_0$ 格,氢气: $40$ 格,空气: $70$ 格;柱温 $100^\circ\text{C}$ ,汽化室 $150^\circ\text{C}$ ,检测室 $150^\circ\text{C}$ ,进样体积 $1\text{ml}$ 。

## 4. X衍射实验

取蒙脱土胶体溶液少许,制成定向薄膜,于 $105^\circ\text{C}$ 下烘干,置入各种有机污染物中浸泡 $24\text{h}$ ,于Philip PW-1700型X衍射仪上测定 $001$ 面间距。衍射仪工作条件: $40\text{kV}$ 电压, $35\text{mA}$ 电流,扫描角度 $3.010\sim 31.990^\circ$ ,使用铜靶 $k_{\text{Al}}=1.5405\times 10^{-10}\text{m}$ , $k_{\text{K2}}=1.54435\times 10^{-10}\text{m}$ 。由于海泡石纯度不够,衍射图谱太复杂而未进行衍射实验,硅藻土为非晶体矿物,无衍射图谱。

## 5. 差热曲线和热失重曲线的测定

取蒙脱土少量,分别浸泡各种有机物溶液, $24\text{h}$ 后,于Sigma-2300热分析仪中测定差热曲线和热失重曲线。热分析仪升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,控温 $1100^\circ\text{C}$ ,TG电流 $500\mu\text{m}$ ,DTA电压 $0.2\text{mV}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作参比。

## 6. 比表面测定

称取定量蒙脱土、海泡石和硅藻土,用 $\text{N}_2$ 分子吸附法测定样品的比表面。解吸过程采用真空脱附技术,温度 $110^\circ\text{C}$ 。如此测定可避免粘土晶格塌陷。测试条件为: $110^\circ\text{C}$ 抽真空 $4\text{h}$ ,连续流动色谱法,BET公式计算。

# 三、结果和讨论

## 1. 比表面测定结果

$\text{N}_2$ 分子吸附法测定的比表面分别为:蒙脱土 $169.45$ ,海泡石 $361.65$ ,硅藻土 $38.30\text{m}^2/\text{g}$ 。由于 $\text{N}_2$ 无法进入粘土层间,故此法只能测定粘土外表面数值\*。海泡石具有较大的比表面,几乎接近质量较差的活性炭。由于吸附容量与吸附剂比表面成正比,因此,海泡石对有机物的吸附容量应同活性炭相差不大,但吸附实验证明情况并非如此。

## 2. 粘土对苯、甲苯和乙苯静态吸附参数试验

蒙脱土和海泡石对三种有机物的吸附平衡时间见图1、2。由图可见两种粘土对几种有机

\* 陈隆懋等,地质样品的分析与测试,浙江省地质矿产研究所,1989。

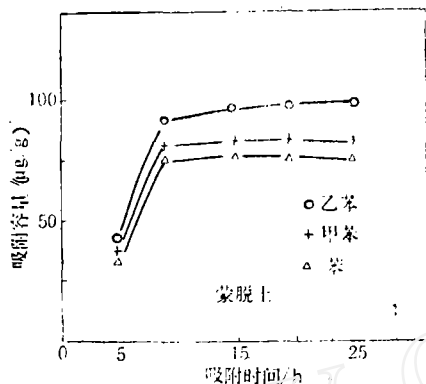


图1 吸附平衡时间测定(蒙脱土)

Fig. 1 Determination of Montmorillonite adsorption equilibrium time

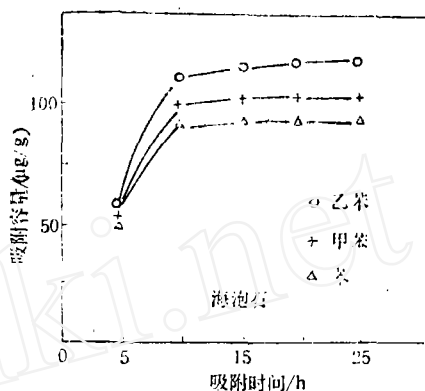


图2 吸附平衡时间测定(海泡石)

Fig. 2 Determination of Meerschaum adsorption equilibrium time

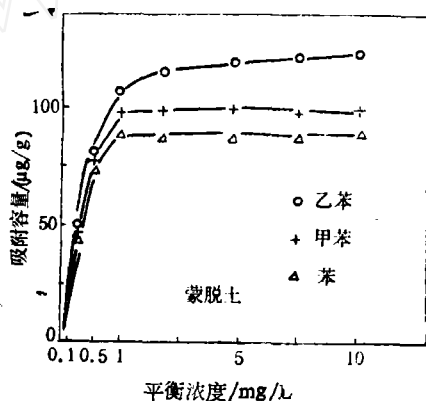


图3 25℃时等温吸附曲线(蒙脱土)

Fig. 3 Adsorption isothermal of Montmorillonite to organic pollutants (25℃)

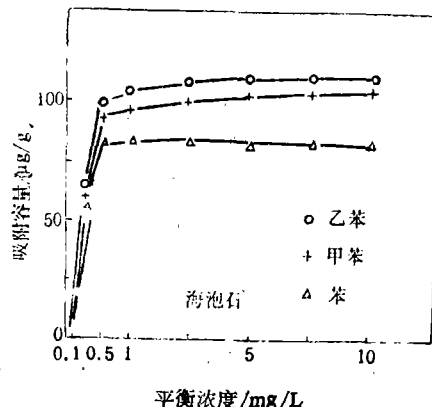


图4 25℃时等温吸附曲线(海泡石)

Fig. 4 Adsorption isothermal of Meerschaum to organic pollutants(25℃)

物的吸附平衡时间均约10h。两种粘土以及硅藻土的等温吸附曲线(25℃)见图3、4、5。从图中可看出:(1)两种粘土对几种有机物的吸附容量相差不大,均在100μg/g左右(平衡浓度为1mg/L),这与比表面数据得出的结论不符。按照一般观点,海泡石的比表面大,应该吸附更多的有机物,但结果并非如此,所以在这里比表面大小并非决定吸附容量大小的因素。(2)图5显示了无层状结构的硅藻土的等温吸附曲线。硅藻土为无定形的硅化合物,其外表面与粘土类似,均为极性的硅氧表面。其吸附曲线表明,硅藻土的吸附容量远远低于

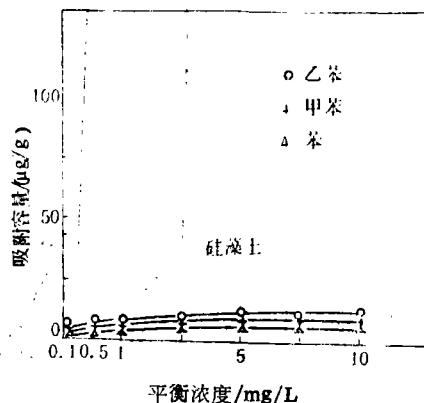


图5 25℃时等温吸附曲线(硅藻土)

Fig. 5 Adsorption isothermal of diatomaceous earth to organic matters

粘土,证明极性的硅氧表面无法自水中有效吸附有机污染物分子。因此粘土对有机物的吸附一定与其独特的层间结构有关。后面的X衍射数据和热分析曲线均能证实此结论。(3)三种有机物在粘土上的吸附容量呈现出乙苯>甲苯>苯这一规律。这可用粘土表面的强极性来解释。苯为非极性化合物,而乙苯和甲苯均为极性化合物,根据相似相吸的原理,乙苯和甲苯的吸附容量应该大于苯。

### 3. X 衍射分析

由于海泡石不纯,X衍射图谱受长石和石英峰干扰,解析困难,故此处只列出蒙脱土的衍射数据(见表1)。

表 1 蒙脱土吸附有机物后(001)面的衍射数据

| 样 品      | $d$ 值/ $\text{\AA}$ | $\Delta d$ 值 |
|----------|---------------------|--------------|
| 蒙脱土原土    | 15.01               |              |
| 蒙脱土+苯    | 15.28               | 0.27         |
| 蒙脱土+甲苯   | 15.34               | 0.33         |
| 蒙脱土+乙苯   | 15.39               | 0.38         |
| 蒙脱土+一氯苯  | 16.63               | 1.62         |
| 蒙脱土+二氯苯  | 14.87               | -0.14        |
| 蒙脱土+氯仿   | 15.46               | 0.45         |
| 蒙脱土+四氯化碳 | 15.00               | 0            |
| 蒙脱土+硝基苯  | 14.94               | 0            |

Tab. 1 XRD results of montmorillonite saturated with organic pollutants

从表中看出,苯、甲苯和乙苯均使蒙脱土层间发生了明显的膨胀,膨胀大小遵循一个规律,乙苯>甲苯>苯。这是因为分子越大,层间膨胀距离就越大。其它几种有机物也如此。这证明粘土可通过其层间吸附有机污染物。

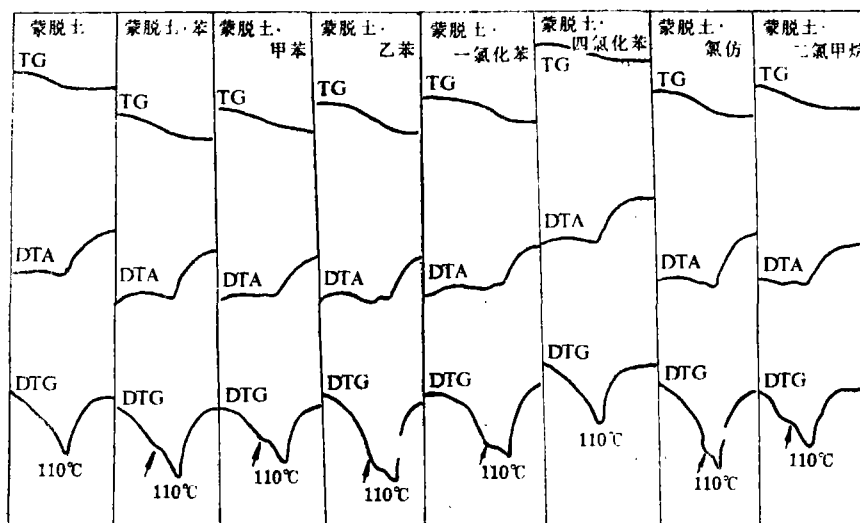


图 6 浸泡了各种有机污染物后的蒙脱土差热曲线

Fig. 6 TG, DTA and DTG curves of Montmorillonite saturated with various organic pollutants

#### 4. 热分析曲线结果

蒙脱土差热曲线有两个明显的吸热峰。110℃的峰为层间水逸出时所产生的;710℃的峰为二八面体层间晶格塌陷所产生。图7列出了蒙脱土吸附了各种有机物后出现在110℃的吸热峰,原土在110℃的吸热峰光滑平整,但吸附有机物后此峰左侧明显出现一凸出峰(图中短箭头所示)。此峰大小随分子极性增加而越来越明显,即乙苯>甲苯>苯峰。我们认为此凸出峰为粘土层间吸附了有机物分子所致。有机物分子进入层间,随温度升高而与层间水同时逸出,因此这些凸出峰均在105℃时出现,并非有机物的正常沸点。

#### 5. 吸附模式推测

粘土主要是由硅氧四面体和铝氧八面体组成的具有层间结构的晶体矿物,其层间可交换一些阳离子(如 $K_1^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 等)。水分子按氢键方式与硅氧外表面结合成一稳定的水化膜,或通过阳离子的水解进入层间,粘土被投入水中后,表面立即结合了一层水膜,有机物分子要在粘土表面吸附,必须先穿过这一水膜,但氢键的特殊稳定性使得这一过程十分困难。在层间,水分子与阳离子的键合相对于外表面的氢键要弱一些,有机物分子有可能通过布朗运动扩散进入层间,其示意图如图9所示。

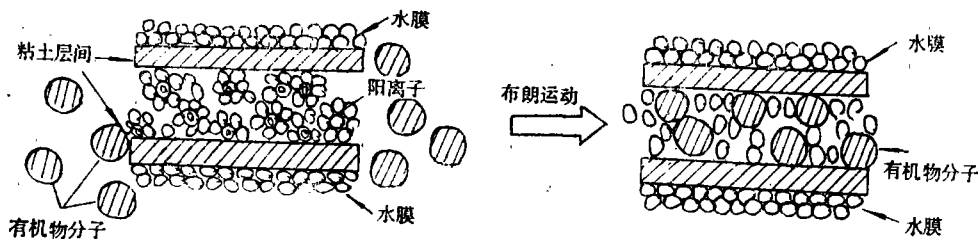


图7 粘土层间吸附有机物分子的示意图

Fig. 7 Schematic diagram of adsorbing organic molecules by interlamellar space of clay

## 四、结 论

以上讨论可得出如下结论:(1)粘土主要是利用其层间结构吸附有机污染物分子,其表面吸附作用甚微,主要原因是水膜的形成阻止了有机物分子向粘土表面的扩散。(2)极性越大的有机物越易被吸附。(3)由于粘土吸附有机物需要较长的吸附时间,且吸附容量较小,所以天然粘土还无法直接应用于水处理工艺。为提高粘土吸附容量,需要对其表面进行加工处理,改变粘土表面的亲水特性。

## 参 考 文 献

- [1] 水质分析大全编写组编. 水质分析大全. 重庆: 科学技术文献出版社重庆分社, 1989: 376.

## Study on Adsorption of Low Concentration Prior Pollutants by Montmorillonite and Meerschaum

*Gao Tingqiao Fan Jinchu Xiang Yang*

(School of Environmental Engineering)

### Abstract

Adsorption study of Low concentration benzene, toluene and ethylbenzene in water by montmorillonite and meerschaum was made. Adsorption time and adsorption capacity were examined in detail. The mode of adsorption of organic molecules by the clay was studied and proposed with techniques of XRD and thermal analysis. It is suggested that the chemical structure of clay surface should affect the adsorption capacity. So, further study has been conducted on some chemically treated clays, and the result will be reported in a successive paper.

**Keywords:** Clay, Organic pollutants, Water treatment.