

文章编号: 1000-6524(2001)04-0528-05

# 富含 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 蒙脱石对垃圾渗滤液中有机物的吸附

郑红<sup>1</sup>, 鲁安怀<sup>2</sup>, 张金<sup>1</sup>, 廖立兵<sup>1</sup>

(1. 中国地质大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京大学地质系, 北京 100871)

**摘要:** 由于层间含有高价态金属阳离子的蒙脱石对特定有机物的吸附能力可大大增强, 故分别用层间含有  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  的蒙脱石对垃圾渗滤液中的有机物进行吸附实验, 研究它们吸附苯酚、二甲苯和 COD 的能力及离子形态对吸附效果的影响。结果表明, 含高价金属阳离子的蒙脱石对苯酚和 COD 的吸附能力较高, 吸附能力由小到大的顺序为:  $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Cr}^{3+}$  蒙脱石; 各种类型蒙脱石对二甲苯的吸附能力相对较低, 并且没有一定的规律可循。并对氢键吸附机制进行了探讨。

**关键词:** 金属阳离子; 蒙脱石; 垃圾渗滤液; 有机物; 吸附

**中图分类号:** P619.23<sup>+</sup> 1; O647.32 **文献标识码:** A

目前国内外处理垃圾比较经济的办法是建造垃圾填埋场, 进行卫生填埋, 这一方法现已成为我国垃圾处理的首选技术。在垃圾的填埋过程中, 由于压实、降雨等作用, 会从垃圾层中渗出高浓度的有机废水——渗滤液, 如果处理不当, 会对地下水等水源造成污染, 并且用人工方法对污染水源进行再净化几乎是不可能的。所以在建造垃圾填埋场的时候, 除进行合理选址和科学规划设计外, 通常在垃圾填埋场的底部和四周还要设置填埋衬层来防止对地下水造成污染。由于天然粘土特别是蒙脱石具有良好的吸附性能, 往往被用来建造填埋场的衬层。

蒙脱石具有强烈的亲水性, 对有机物的吸附能力较差<sup>[1]</sup>, 不能完全起到防止垃圾渗滤液污染地下水的的作用, 因此一般要对蒙脱石进行有机化改造或进行柱撑。根据国外的研究报道, 层间含有高价态金属阳离子的蒙脱石对特定有机物的吸附能力可大大增强。如 Sawhney 和 Singh 研究证实, 层间含有  $\text{Al}^{3+}$  的蒙脱石吸附农药莠去津 (atrazine) 的能力远远大于钙基蒙脱石<sup>[2]</sup>; Pusino 等人用富含  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  的蒙脱石吸附除草(莠)剂 (dimepiperate), 吸附量为  $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$  蒙脱石<sup>[3]</sup>。如果能将吸附了有毒高价金属阳离子的蒙脱石进一步用作垃圾填埋场的衬层, 不仅可以为地下水的污染防治提供切实可行的技术, 同时还可以废治废, 解决蒙脱石回收利用的问题, 具有良好的经济效益和环境效益。本文选取了垃圾渗滤液中的典型有机污染物苯酚和二甲苯<sup>[4]</sup>作为研究对象, 并以 COD 作为有机物的综合指标, 研究了  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  蒙脱石吸附这些有机物的效果, 并对可能的吸附机理进行了探讨。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料与仪器

实验用膨润土取自河北省宣化市钙基膨润土, 主要矿物成分为蒙脱石87.4%, 石英3.6%,  $\alpha$ -方石英

收稿日期: 2001-05-08; 修订日期: 2001-09-24

基金项目: 中国地质调查局资助课题 (DK9902007)

作者简介: 郑红(1970-), 女, 满族, 博士, 副教授, 主要从事环境化学研究。

7.3%, 钾长石 0.7%, 其他 1.0% [由中国地质大学(北京)陈荣秀测定]。用沉降法提纯得到粒径小于 2 $\mu$ m 的蒙脱石, 然后用 NaCl 溶液将其转变为钠型蒙脱石。分别配制含 Al<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup> 的溶液, 各种金属离子的浓度均为 1 g·L<sup>-1</sup>, 然后取配好的金属离子溶液各 500 mL, 分别加入 Na<sup>+</sup> 蒙脱石 5 g, 在恒温振荡器中振荡 12 小时(温度 25 $\pm$ 0.2 $^{\circ}$ C, 转速 150 r/min), 离心, 水洗, 再研磨, 过 100 目筛, 即得到富含 Al<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup> 蒙脱石。各种蒙脱石中 Na<sub>2</sub>O、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量百分含量如表 1。实验用苯酚和二甲苯均为分析纯。垃圾渗滤液取自北京阿苏卫垃圾填埋场。

表 1 各种蒙脱石中 Na<sub>2</sub>O、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量w<sub>B</sub>/%Table 1 Mass percentages of Na<sub>2</sub>O, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in different sorts of montmorillonite

蒙脱石类型	Na- Mt	Ca- Mt	Al- Mt	Cr- Mt
Na <sub>2</sub> O	3.87	0.30	0.24	0.26
CaO	0.54	1.43	0.37	0.31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.89	13.85	17.09	13.29
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	2.83

测试单位及测试者: 中国地质大学(北京)化学分析室龙梅。

主要仪器有岛津 UV-160 型紫外分光光度计、HZS-H 型水浴恒温振荡器、D/max-rA 型 XRD 分析仪及 HP6890 型气相色谱仪。

## 1.2 实验方法

分别用富含 Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup> 的蒙脱石吸附一定浓度的苯酚、二甲苯和垃圾渗滤液中的有机物(以 COD 为指标)。在 100 mL 的磨口三角瓶中, 加入一定浓度的不同溶液 20 mL, 再分别加入 0.1 g 富含 Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup> 的蒙脱石, 盖紧封闭后, 固定在恒温振荡器中, 在 25 $\pm$ 0.2 $^{\circ}$ C, 以 160 r/min 的转速恒温振荡一定时间至吸附达平衡, 取出后采用不同的测试方法进行分析, 计算对有机物的吸附率。

## 1.3 测试方法

苯酚平衡浓度用 UV-160 型紫外分光光度计在 269 nm 苯酚最大吸收波长处测定; 二甲苯用气相色谱法测定; COD 的测定采用重铬酸钾法<sup>[5]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同类型的蒙脱石对苯酚、二甲苯和垃圾渗滤液中有机的吸附

以含 Al<sup>3+</sup> 的蒙脱石为例测定了吸附达到平衡的时间。在一系列 100 mL 的磨口三角瓶中, 苯酚初始浓度为 10 mg/L, 固定 pH 值为 5, 温度为 25 $\pm$ 0.2 $^{\circ}$ C, 振荡速度为 140 r/min, 实验结果(图 1)显示含有 Al<sup>3+</sup> 的蒙脱石对于苯酚的吸附很快达到了平衡, 振荡 20 分钟后, 其吸附率接近最大值, 随着振荡时间的增加, 苯酚的吸附率变化不大。

由不同类型的蒙脱石对苯酚、二甲苯和垃圾渗滤液中有机的吸附结果(表 2)可以看出, 4 种蒙脱石对苯酚和 COD 的吸附率均按照下列顺序增加: Na<sup>+</sup> < Ca<sup>2+</sup> < Al<sup>3+</sup> < Cr<sup>3+</sup> 蒙脱石, 即含有高价阳离子蒙脱石的吸附率高于含低价阳离子蒙脱石的吸

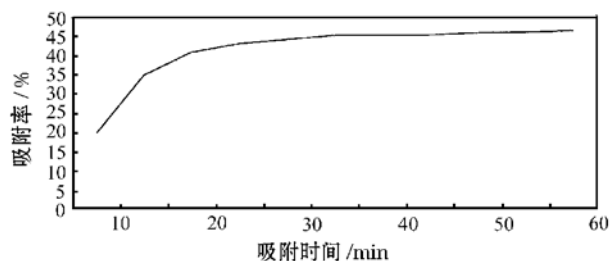


图 1 富含 Al<sup>3+</sup> 的蒙脱石对苯酚的吸附率随时间的变化曲线

Fig. 1 The sorption of phenol by Al<sup>3+</sup>-saturated montmorillonite at different time

附率,而且  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  蒙脱石对苯酚的吸附能力要远大于  $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  蒙脱石。虽然随着层间离子价态的升高,对苯酚和 COD 的吸附量均有增加,但层间离子的种类对于苯酚吸附过程的影响要大于对 COD 的影响。在实验条件下,富含  $\text{Cr}^{3+}$  蒙脱石对苯酚的吸附率达到 67.5%,对 COD 的吸附率达到 60.3%。而各种蒙脱石对二甲苯的吸附量均相对较小,而且没有一定的规律可循。

表 2 不同类型的蒙脱石对各类有机物吸附率

Table 2 The sorption percentages of several kinds of organic contaminants by different sorts of montmorillonite

蒙脱石类型	Na- Mt	Ca- Mt	Al- Mt	Cr- Mt
苯酚	6.0%	9.0%	40.5%	67.5%
二甲苯	17.2%	14.0%	22.1%	5.5%
COD	34.1%	48.0%	59.6%	60.3

苯酚和二甲苯的初始浓度均为 10mg/L,悬浊液的 pH 值依次为 7.05, 6.45, 4.95, 4.40; COD 经稀释后初始值为 160.8 mg/L<sup>-1</sup>,实验 pH 值为 6.00。

## 2.2 pH 值对吸附效果的影响

以  $\text{Al}^{3+}$  为例来检验 pH 值对吸附苯酚、二甲苯和 COD 的影响。在一系列 100 mL 的磨口三角瓶中,温度为  $25 \pm 0.2$  °C,苯酚和二甲苯的初始浓度均为 10 mg/L,垃圾渗滤液经稀释后 COD 初始浓度为 160.8 mg/L,粒径小于 2 $\mu\text{m}$  的蒙脱石的用量均为 0.1 g/20 mL,调节各瓶内的 pH 值至设定的范围,振荡 20 分钟吸附达平衡后,分析测定苯酚、二甲苯和 COD 的残余浓度,求出吸附率,观察吸附率随 pH 值变化的情况。从图 2 可以清楚地看出,随着 pH 值的增加,  $\text{Al}^{3+}$  蒙脱石对苯酚和 COD 的吸附率增加,而且对苯酚吸附率的影响要大于对 COD 吸附率的影响,而对于二甲苯的吸附率影响不明显。

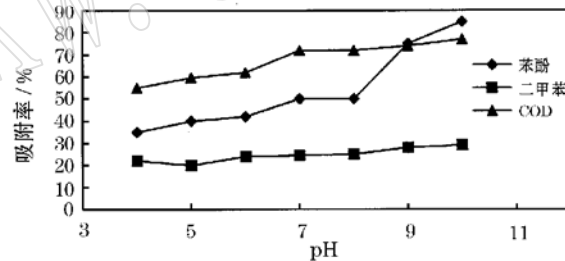


图 2 pH 值对含  $\text{Al}^{3+}$  蒙脱石吸附苯酚、二甲苯和 COD 能力的影响

Fig. 2 The sorption of phenol, dimethylbenzene and COD by  $\text{Al}^{3+}$ -saturated montmorillonite under different pH conditions

## 2.3 蒙脱石吸附有机物的可能机理

### 2.3.1 层间距 $d_{001}$ 值的影响

一般认为,由于有机分子结构比较复杂,如果要吸附到蒙脱石层间需要较大的层间距。对含  $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  的蒙脱石进行 X 射线衍射分析,其底面反射  $d_{(001)}$  面网间距的值依次为 1.3065 nm, 1.5019 nm, 1.5601 nm 和 1.6598 nm[由中国地质大学(北京)陈荣秀测定],即这几种蒙脱石的层间距由小到大的顺序为  $\text{Na}^{+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Cr}^{3+}$  蒙脱石,与吸附苯酚和 COD 能力的顺序相同,但对于二甲苯的吸附量并没有遵循这一规律。可见较大的层间距有利于有机分子进入到蒙脱石的层间,但较大的层间距只是吸附过程的必要条件,而不是充分条件。另外,4 种离子的半径大小依次为  $\text{Na}^{+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cr}^{3+}$ ,但富含这些阳离子的蒙脱石的层间距大小顺序却相反,可见层间距大小不仅与层间离子半径的大小有关,还与进入层间离子的数量以及离子的电荷大小等因素有关。

### 2.3.2 氢键机制

目前研究者多认为,之所以层间含有高价态金属阳离子的蒙脱石对有机分子具有更强的吸附能力,主要是因为高价态阳离子具有更强的内层配位能力,能和周围更多的水分子结合,而水分子的 OH 基团可通过氢键与有机分子相互作用,从而吸附更多的有机分子。Ukrainczyk 和 Smith 通过对蒙脱石吸附吡啶

(pyridine)的NMR研究,有力地证明了吸附过程中的氢键作用机制<sup>[6]</sup>。在本实验中,钠型蒙脱石、钙型蒙脱石对苯酚的吸附能力较差,而高价的离子如Al<sup>3+</sup>和Cr<sup>3+</sup>由于具有更强的内层配位能力,能和周围更多的水分子结合,水分子内的OH基团可通过氢键与苯酚分子相互作用,从而吸附更多的苯酚分子。根据氢键作用机制,蒙脱石层间与金属阳离子配位的水分子和苯酚分子之间的氢键作用如图3。对二甲苯的吸附能力较低,是因为二甲苯支链上的两个-CH<sub>3</sub>中C的电负性较弱,不能和水分子中的OH基团形成氢键被吸附,而且蒙脱石具有较强的亲水性,不能大量的吸附疏水的二甲苯。由于COD是有机物含量的综合指标,包括了以有机物为主的多种还原性物质,按照氢键作用机制,渗滤液中相当大部分的有机分子如有机酸等含有电负性强、半径小的原子,能与层间和高价态金属离子配位结合的水分子形成氢键,所以对COD的吸附也呈现出和苯酚较为相似的现象,但由于有些诸如二甲苯的有机分子不能和配位的水分子形成氢键被吸附,所以蒙脱石层间离子类型的变化对COD吸附量的影响没有对苯酚吸附量的影响大。

pH值对吸附效果的影响从另一方面验证了吸附过程的氢键机制。从pH值对吸附苯酚的影响可以看出,当pH值为3~8时,苯酚以中性分子C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH的形式和金属离子周围的水分子形成氢键被吸附。随着pH值的增加,有利于蒙脱石层间金属离子和水分子进行配位,围绕在这些金属离子周围的水分子进一步吸附苯酚分子,吸附率增加;pH值大于8时,苯酚开始解离,各种蒙脱石对苯酚的吸附除通过氢键作用外,还可以通过静电与蒙脱石边缘表面存在的正电荷及层间其他阳离子作用,使吸附量增大;随着pH值的增大,溶液中苯酚的分子大部分已离子化,主要以阴离子C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>存在,静电作用进一步增强,此时,蒙脱石对苯酚的吸附将达到最大值。而吸附二甲苯时,由于二甲苯和金属离子周围的配位水分子不能形成氢键,而且二甲苯始终以分子形态存在,所以pH的改变对吸附能力的影响不大。

对于同是正三价的Al<sup>3+</sup>和Cr<sup>3+</sup>,其吸附同一有机物能力的差别主要受离子半径的影响。金属阳离子进入到蒙脱石层间,主要是金属阳离子与层间的Na<sup>+</sup>或Ca<sup>2+</sup>进行交换的结果。蒙脱石对金属阳离子的吸附具有选择性,一般说来,金属离子的电价越高,离子半径越小,越容易进行交换,取代蒙脱石层间的Na<sup>+</sup>或Ca<sup>2+</sup>越多<sup>[7]</sup>。我们选择的4种类型的蒙脱石层间的金属离子的电价高低为:Na<sup>+</sup><Ca<sup>2+</sup><Al<sup>3+</sup>=Cr<sup>3+</sup>,而它们的离子半径的大小则为:Na<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Al<sup>3+</sup>>Cr<sup>3+</sup>,那么这4种离子进入蒙脱石层间由难到易的顺序为:Na<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Al<sup>3+</sup>>Cr<sup>3+</sup>,即Cr<sup>3+</sup>最容易进入蒙脱石的层间,所以Cr<sup>3+</sup>蒙脱石层间会有更多配位结合的水分子,这些水分子可以和特定有机物分子形成氢键从而可以吸附更大量的有机分子。我们对各种类型蒙脱石中吸附水的含量进行了测试,富含Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>蒙脱石中吸附水的含量分别为7.23%、7.80%、10.89%、11.54%[由中国地质大学(北京)化学分析室龙梅测定],从Na型蒙脱石到Cr型蒙脱石,吸附水的含量有较大的增加,也就是说更多的水分子和高价态的Cr<sup>3+</sup>阳离子发生了配位,这从另一方面证明了氢键作用机制。

### 3 结论

(1) 层间含有高价态金属阳离子的蒙脱石对特定有机分子有较强的吸附能力,对垃圾渗滤液中有有机物具有较好的吸附效果。实验结果表明,富含Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>和Cr<sup>3+</sup>的蒙脱石吸附苯酚和COD的能力由小到大的顺序为:Na<sup>+</sup><Ca<sup>2+</sup><Al<sup>3+</sup><Cr<sup>3+</sup>蒙脱石;Cr<sup>3+</sup>蒙脱石对苯酚的吸附率为67.5%,对COD的吸附率为60.3%,而对二甲苯的吸附效果不明显,且没有一定的规律可循。

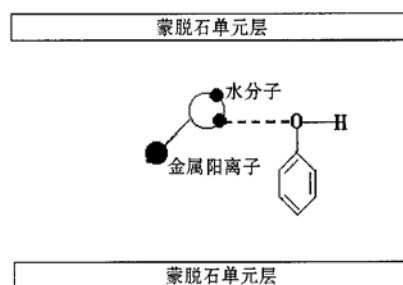


图3 蒙脱石层间与金属阳离子配位的水分子和苯酚分子之间的氢键作用

Fig. 3 H<sub>2</sub>O bonding between phenol molecule and water molecule coordinated with metal cation on montmorillonite interlayer surface

(2) 层间含高价态金属阳离子的蒙脱石对特定有机分子具有较强吸附能力的主要原因在于,一方面,这些高价的阳离子具有更强的内层配位能力,能和周围更多的水分子结合,水分子内的 OH 基团可通过氢键与有机分子相互作用;另一方面,价态较高、半径较小的金属阳离子更容易进入蒙脱石层间,与更多的水分子结合,从而通过氢键吸附更多的有机分子。层间距增大也是吸附有机分子的必要条件之一。

#### 参考文献:

- [1] 王晓蓉, 吴顺年, 李万山, 等. 有机粘土矿物对污染环境修复的研究进展[J]. 环境化学, 1997, 16(1): 1~ 14.
- [2] Sawhney B L and Singh S S. Sorption of atrazine by Al- and Ca-saturated smectite[J]. Clay and Clay Minerals, 1997, 45(3): 333~ 338.
- [3] Pusino A, Liu W and Gessa C. Dimefiperate adsorption and hydrolysis on Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, and Na<sup>+</sup>-montmorillonite [J]. Clay and clay minerals, 1993, 41(3): 335~ 340.
- [4] 张兰英, 韩静磊, 安胜姬, 等. 垃圾渗滤液中有机污染物的污染及去除[J]. 中国环境科学, 1998, 18(2): 184~ 188.
- [5] 魏复盛. 水和废水监测分析方法[J]. 中国环境科学出版社. 1989.
- [6] Ukrainezyk I and Smith K. Solid state <sup>15</sup>N NMR study of pyridine adsorption on clay minerals[J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30: 3167~ 3176.
- [7] 何宏平, 郭九皋, 谢先德, 等. 蒙脱石等粘土矿物对重金属离子吸附选择性的实验研究[J]. 矿物学报, 1999, 19(2): 231~ 235.

## The Sorption of Organic Contaminants by Na<sup>+</sup>-, Ca<sup>2+</sup>-, Al<sup>3+</sup>- and Cr<sup>3+</sup>-saturated Montmorillonite from Refuse Percolate

ZHENG Hong<sup>1</sup>, LU An\_huai<sup>2</sup>, ZHANG Qian<sup>1</sup> and LIAO Li\_bing<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. Department of Geology, Beijing University, Beijing, 100871, China)

**Abstract:** The sorption percentages of organic contaminants from refuse percolate by Na<sup>+</sup>-, Ca<sup>2+</sup>-, Al<sup>3+</sup>- and Cr<sup>3+</sup>-saturated montmorillonite and their influencing factors are studied in this paper. The results show that the sorption capacities of montmorillonite saturated by trivalent cation for phenol and COD are relatively high, and increase in order of Na<sup>+</sup>-, Ca<sup>2+</sup>-, Al<sup>3+</sup>- and Cr<sup>3+</sup>-montmorillonite. Higher pH values are favorable. Under the experimental conditions, the sorption percentages of phenol and COD by Cr<sup>3+</sup>-montmorillonite are up to 67.5% and 60.3%, respectively. The sorption capacities of the several kinds of montmorillonite for dimethylbenzene are low. Different adsorption effects of different montmorillonite can be attributed to H-bonding mechanism.

**Key words:** metal cation; montmorillonite; refuse percolate; organic contaminants; sorption