

文章编号: 1000-6524(2001)04-0490-05

改性膨润土在环境保护中的应用

黄少云¹, 马广伟², 葛学贵²

(1. 武汉化工学院, 湖北 武汉 430073; 2. 中国地质大学 材料化学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 综述了改性膨润土在环境修复、环境净化、环境替代功能等环境保护方面的应用研究最新进展, 并展望了改性膨润土在环境保护中的应用前景。

关键词: 改性膨润土; 环境保护; 应用

中图分类号: P619.25⁺5

文献标识码: A

膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的粘土矿物。蒙脱石的晶体结构由两层硅氧四面体夹一层铝氧四面体组成, 属2:1型层状硅酸盐矿物。它具有较大的比表面积和较强的吸附能力。蒙脱石特殊的硅铝结构及离子置换能力决定了其具有优异的离子交换性、膨胀性、分散性、流变性、可塑性、耐火性、润滑性等^[1]性能, 广泛应用于环境保护、化工、石油钻井、铸造、冶金、建材、医药、食品、纺织工业等^[2-4]。本文主要综述了膨润土在环境修复、环境净化、环境替代功能中的应用研究现状, 并展望了其潜在的应用前景。

1 在环境修复中的应用

1.1 土壤污染和地下水污染的修复

近年来, 国际上对污染土壤和地下水的修复开展了大量的研究^[5-8], 特别在利用表面活性剂改性生成有机粘土矿物用于土壤污染和地下水污染的修复方面获得较大进展, 其中有机改性膨润土应用尤为重要。

由于天然膨润土表面硅氧结构的亲水性及结构外部阳离子的水解, 加上硅氧结构本身带负电荷, 用于处理有机污染物和水中阴离子污染物并不理想, 因此需根据污染物的特点进行必要的改性。

采用有机阳离子表面活性剂, 利用有机离子之间存在疏水作用和强的分子间力, 膨润土中粘土层间的无机阳离子很容易通过离子交换被有机阳离子取代, 使其成为疏水性的有机膨润土^[9]。由于有机阳离子的水合作用明显小于无机阳离子, 在有机膨润土或其他粘土矿物表面难以形成水膜, 从而提高了其水中具疏水性的有机污染物的去除能力。采用季铵盐类表面活性剂改性的膨润土和土壤比天然粘土矿物和土壤去除有机污染物的能力高出几十至几百倍, 能有效遏制有机污染物在环境中的迁移^[10,11], 是一种简单、有效、经济、实用的环境修复工具。目前, 国外有的学者利用膨润土等粘土矿物易于形成有机粘土的性质, 模拟含有有机污染物的土壤和蓄水层的环境, 在其中加入季铵盐阳离子表面活性剂, 使其形成有机污染物的吸附区, 可以有效地截住流动的有机污染物, 将有机污染物固定在吸附区, 从而控制污染物在地下水中的迁移。再利用自然界中存在的微生物或化学方法降解或除去富集在吸附区的有机污染物, 彻底消除土壤和地下水的有机污染^[12-14]。例如, Alston等学者设计了一条沙土-膨润土防护带, 对泻湖、安大略湖流出的污染物进行模拟处理^[15], 结果表明处理是有效的; Ham等也用膨润土处理泻湖湖底土壤并与天然土壤相比, 其湖底有机污泥的渗透性显著减小^[16]; Filz等人在美国加利福尼亚的一个半导体厂外为防止污染水的渗入而修筑一条膨润土-沙土防护墙, 也起到了较好的防污染作用^[17]。另外, 膨润土与化肥等混合物

收稿日期: 2001-05-07; 修订日期: 2001-09-29

作者简介: 黄少云(1963-), 男, 汉族, 硕士, 讲师, 从事无机化学教学及相关研究。

一起施用可改良盐碱地的土质。

1.2 固体有害物填埋场防渗添加剂

国际上,对放射性废物的处理一般是将废物封闭贮存在金属结构容器内,永久埋藏在地质环境有利的大钻孔里。但这种方式有缺陷,如美国的11个埋藏地点中,已有3处渗漏出放射性成分^[18]。为了有效处理放射性废物,发达国家在90年代初期开始将膨润土用于核废物的地质处置回填材料,并进行了卓有成效的研究^[19]。结果显示,防渗性好、吸附性强的钠蒙脱石是一种封存封闭滤毒罐的理想隔绝材料。在深埋地下的滤毒罐周围使用钠基膨润土粉末堵塞,当蒙脱石遇水饱和膨胀后,与岩石和滤毒罐融为一体,既可避免滤毒罐与周围的岩土发生理化作用,又能过滤、捕集泄漏的小量放射性物质防止其向土壤中渗透,从而达到对放射性污染的控制。

膨润土具有优良的吸湿膨胀性、低渗透性、高吸附性及良好的自封闭性能,尤其是钠基膨润土的吸水性强、膨胀倍数大、阳离子交换容量高,即使是在较高温度下仍能保持其膨胀性和吸附能力^[20]。在有机污染物和生活垃圾的土地填埋中,若在防渗材料中将有机粘土矿物和传统的钠基蒙脱石混合使用,其中有机粘土矿物可吸附有机污染物,分散的钠基膨润土可以阻止水的流动,可延缓污染物穿透防渗材料的速度。

Smith和Jaffe研究了含有机膨润土的土地填埋防渗材料中苯的迁移情况,结果表明:在相同的条件下,与天然膨润土相比,加入有机膨润土可使苯穿透防渗材料的时间从4年延至大约275年,显著降低了苯穿渗防渗材料的速率^[21]。刘长礼等研究了用膨润土砂土混合材料作为填埋场防渗层对垃圾污染质的阻隔能力和防渗性^[22]。在不同级类的砂中加入膨润土,当含量达到5%时,防渗性能约达 $10^{-9}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$,且城市垃圾渗透液中的污染质对混合材料防渗性能的影响不大,已达到城市垃圾填埋场对防渗衬垫性能的要求。另外,改性膨润土对重金属离子的吸附性能可用于控制重金属离子对土壤的污染。

1.3 污泥中有机物的治理

由于污泥对有机污染物的吸附能力强,采用生物降解或传统的方法难以达到治理效果。若加入对有机污染物吸附能力更强的有机粘土矿物,使污染物重新分配,则有可能去除污泥中有机污染物。Park和Jaffe基于这一思路,用一价阴离子表面活性剂改性三氧化二铁,将其用于含菲的污泥,菲从污泥中转移到三氧化二铁周围的有机相中,再用磁铁将其分离,污泥中的菲的去除率可达98%~99%^[23]。Irfan等在处理含油污泥时,先通过精制、分离的方法提炼出油类,再利用2.5%膨润土和0.75%草酸液对油类进行脱色,使其成为可利用的油品,从而变废为宝^[24]。

2 在环境净化中的应用

2.1 对污染水体中有机物的净化

通过酸、氧化剂、无机盐等无机物对膨润土进行改性,可明显改善其对有机污染物的吸附性和离子交换性能。冀静平等将聚铁改性的膨润土用于直接黑、酸性大红BS、活性艳红KE-3B等染料废水处理,其对各类染料废水中的有机物均有稳定的去除效果,并对其机理进行了探讨^[25];孙家寿等用铝铅交联膨润土处理淀粉厂有机废水,其COD的去除率达85.5%^[26];周慈由等则用钠化硫酸铝二步改性膨润土,并引入有机絮凝剂和助凝剂来去除赤潮生物及海水中的DPR、COD,取得了一定的效果,为改善污染海水水质提供了一种新方法^[27]。

将改性的有机膨润土用于水体有机污染物处理已成当今研究的热点之一。根据改性所用表面活性剂的不同,有机膨润土可分为单阳离子有机膨润土、双阳离子有机膨润土、阴阳离子有机膨润土,研究最多的是单阳离子有机膨润土^[28-31]。朱利中等人对此进行了系统的研究,分别制备出单阳离子、双阳离子、阴阳离子有机膨润土,研究了各类有机膨润土处理水中多环芳烃^[30]、苯酚^[31]、苯胺^[31]、对硝基苯酚^[32]等有机物的吸附适宜条件及机理,结果表明其吸附能力远大于原土。笔者认为:有机膨润土的层间距和对有机物的去除率随所用表面活性剂的碳链长度和加入量的增加而增加,当达到原土的阳离子交换容量时,去除率和层间距达到最大值;而采用双阳离子、阴阳离子有机膨润土处理水中有机物时,除上述作用外,还具有对

矿物协同增溶作用,产生协同去除效应。除此之外,张建英等还采用酸性膨润土和硫酸铝联用的方法处理染料废水,与原土比较,处理效率显著提高,同时还可提高悬浮絮聚体的沉降速率,缩短沉降分离时间^[33]。肖子敬等用钠基膨润土和 AlCl_3 交联剂等材料研制出成型化的膨润土基多孔材料,将其应用于直接大红 F 和阳离子红 X- GRL 的红色染料废水的脱色处理,获得了良好的效果,并且对阳离子红 X- GRL 的脱色可以多次循环使用^[34]。

国外,Smith 等研究了长、短两类季铵盐改性的膨润土对水中有机物的吸附分配性质,前者为线性的,后者是非线性的;Smith 等还研究了单阳离子、双阳离子改性的膨润土吸附有机污染物的性能^[28]。另外,美国 ET Verture 公司利用胺类聚合物,使膨润土离子表面从亲水性改良成亲油性,生成易溶解烃类的粘土矿物,再结合活性炭,对 Tensleep 油层的产出水进行处理,能迅速而有效地脱除水中的烃类化合物^[35]。国内的郭继香等用改性的膨润土对油田污水进行了初步研究,也取得了良好的效果^[36]。

2.2 对重金属离子的吸附处理

膨润土具有较大的比表面积及离子交换容量,吸附性能好,对废水中重金属离子的吸附有着特殊功效。有关研究表明:膨润土对重金属离子如 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 有一定的吸附能力,通过膨润土的改性可显著提高其对重金属离子的去除能力^[37,38]。如黄德荣等采用硫酸亚铁和改性膨润土处理冶金厂的含铬废水,铬的总去除率可达 99.7%,色度和 COD 也大为改善^[39];而孙家寿等用铝交联膨润土处理模拟含铬(VI)废水,其去除率达 97%^[40]。

2.3 无机抗菌材料的开发应用

由于无机抗菌剂具有比有机抗菌剂更优良的持久性、耐热性、缓释性等性能,越来越受重视。粘土矿物用于新型无机抗菌剂的载体的开发研制发展迅速,特别是钠基蒙脱石,因其吸附能力强、离子交换容量大且易被具有抗菌性能的 Ag^+ 等置换而成为首选无机抗菌载体。在使用过程中, Ag^+ 缓慢溶出,对微生物的细胞膜产生损伤,同时通过电化学反应来破坏微生物体内的电子传导系统来杀死细菌^[41],从而达到抗菌效果。

3 在环境替代方面的应用

作为一种新型环境材料,膨润土已得到广泛应用,如 Kinze 等利用改性膨润土建立了一种新的具有环境保护功能的漂白系统,在不影响白度等质量下,可替代一些复杂的有机原料和硅酸钠^[42];用于造纸原料漂白,可减少 DTPA 和硅酸钠的用量,COD 和一些阴离子废物的量也随之减少,而对废纸的处理则完全替代碱性硅酸盐,通过化学药剂的优化配制和部分连二亚硫酸钠的减少,降低了处理费用。

恽建荣等研究了在活性染料印花糊料中用膨润土部分替代海藻酸钠的应用,其混合比例 1:1 时效果较好,可以降低成本,减轻污水处理负担,且存放稳定性好^[43];王继波等用膨润土和其他添加剂研制出水产养殖增氧消灭剂,能明显增加养殖水体中的溶解氧,降低氨氮、硫化氢及重金属离子的含量,改善水质,在对虾的现场养殖试验中取得了良好的效果^[44];陈亚明则在冬季羔羊舍饲育肥中添加膨润土,提高了饲料的转化效率,改善羔羊瘤胃消化代谢并促进羔羊生长^[45]。另外,还可利用膨润土制备出耐高温、抗辐射、阻燃、防水、杀菌、除臭、脱色、轻质保温等环保型建材。

4 应用展望

随着国民经济的迅速发展及人民生活水平的提高,伴随而来的是日益严重的环境污染,已到了必须治理的程度。但是,由于技术条件的限制,目前国内的污水处理成本高,许多企业难以承受,寻找一条经济可行的污染防治途径势在必行。我国的膨润土矿物资源丰富,价格低廉,随着改性膨润土矿物在环境修复、环境净化、环境替代技术方面研究的进一步深入,可望在诸如化工厂、印染厂、农药厂等处污染土壤的修复、废水的净化及清洁生产中获得广泛的应用。

参考文献:

- [1] 崔学奇, 吕宪俊, 周国华. 膨润土的性能及其应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2000, 14(2): 6~ 9.
- [2] 胡智荣, 钟旭东. 锂基膨润土在高温涂料中的应用[J]. 非金属矿, 1999, 22(6): 22~ 24.
- [3] Lagaly G, Reese M, Abend S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions. II. Rheological properties of smectite-laden emulsions[J]. Applied Clay Science, 1999, 14(5): 279~ 298.
- [4] 熊谱成. 膨润土在饲料工业中的应用[J]. 饲料与畜牧, 1998, (1): 24~ 24.
- [5] Dipak, Smith J A. Enhanced trichloroethene desorption from long-term contaminated soil using triton X-100 and pH increase[J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31(7): 1910~ 1915.
- [6] Mccary J E, Brusseau M L. Cyclodextrin-enhanced in situ flushing of multiple-component immiscible organic liquid contaminated at the field scale mass removal Effectiveness[J]. Environ. Sci. Technol., 1998, 32(9): 1285~ 1293.
- [7] Imhoff P T, Arthur M H. Complete dissolution of trichloroethylene in saturated porous media[J]. Environ. Sci. Technol., 1998, 32(16): 2417~ 2424.
- [8] 高士祥, 高松亭, 韩逆睽, 等. 表面活性剂清洗法在污染土壤修复中的应用[J]. 环境科学, 2000, 21(1): 84~ 86.
- [9] Mortland M M. Clay-organic complexes and interactions[J]. Adv. Agron., 1970, 22: 75~ 117.
- [10] Wagner J, Chen H, Brownawell B J, et al. Use of cationic surfactants to modify soil surfaces to promote sorption and migration of hydrophobic organic compounds[J]. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 231~ 237.
- [11] Christopher B. Characterization and use of polycation-exchanged bentonites[J]. Applied Clay Science, 1999, 15(1): 187~ 219.
- [12] Burris D R, Antworth C P. In-Situ modification of aquifer material by a cationic surfactant to enhance retardation of organic contaminants[J]. J. Contam. Hydrol., 1992, 10: 325~ 327.
- [13] Nye J V, Guerin W F, Boyd S A, et al. Heterotrophic activity of microorganisms in soils treated with quaternary ammonium compounds[J]. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 944~ 951.
- [14] Crocker F H, Guerin W F, Boyd S A, et al. Bioavailability of naphthalene sorbed to cationic surfactant to enhance retardation of organic contaminants[J]. Environ. Sci. Technol., 1995, 29: 2953~ 2958.
- [15] Alston, Daniel C, David E. Design and construction of sand-bentonite liner for effluent treatment lagoon, Marathon, Ontario[J]. Canadian geotechnical journal, 1997, 34(6): 841~ 852.
- [16] Ham, Jay M D, Tom M. Seepage losses and nitrogen export from swine-waste lagoons: a water balance study[J]. Journal of Environmental Quality. 1999, 28(4): 1090~ 1099.
- [17] Filz, Baxter G M Diane Y B, et al. Ground deformations adjacent to a soil-bentonite cutoff wall[J]. Geotechnical Special Publication, 1999, 90: 121~ 139.
- [18] 林年丰, 李昌铮, 钟佐, 等. 环境水文地质学[M]. 北京: 地质出版社, 1990. 103~ 104.
- [19] 姚道坤. 中国膨润土矿床及其开发应用[M]. 北京: 地质出版社, 1994.
- [20] 白庆中, 刘阳生, 李强, 等. 新型人工合成膨润土防渗卷材的研制及其性能[J]. 环境科学, 2000, 21(6): 56~ 60.
- [21] Smith J A, Jaffe P R. Benzene transport through landfill liners containing organophilic bentonite[J]. J. Environ. Engr., 1994, 120: 1559~ 1577.
- [22] 刘长礼, 王秀艳, 张云. 垃圾填埋场砂土衬垫中膨润土添加剂的防渗能力[J]. 地球学报, 2000, 21(1): 101~ 103.
- [23] Park J W, Jaffe P R. Phenanthrene removal from soil slurries with surfactant-treated oxides[J]. J. Environ. Engr., 1995, 121: 430~ 437.
- [24] Irfan, Sitorus M, Hajar E, et al. Preliminary study of recovery and refining of sludges oil[J]. SEAISI Quarterly (South East Asia Iron and Steel Institute), 1999, 28(2): 69~ 75.
- [25] 冀静平, 祝万鹏, 孙欣. 膨润土的改性及对染料废水的处理研究[J]. 中国给水排水, 1998, 14(4): 7~ 9.
- [26] 孙家寿, 刘羽, 等. 交联粘土矿物吸附特性研究(VI)——铝铅交联土对废水中有机的吸附[J]. 武汉化工学院

- 学报, 2000, 22(2): 33~ 35.
- [27] 周慈由, 方志山, 郑爱榕, 等. 改性膨润土对赤潮藻种及海水中的 DPR .COD 的去除效应[J]. 海洋学报, 1999, 21(2): 49~ 55.
- [28] Smith J A, Galon A. Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water[J]. Environ. Sci. Technol., 1995, 29: 685~ 692.
- [29] 朱利中, 陈宝梁, 沈韩艳, 等. 双阳离子有机膨润土吸附水中有机物的性能[J]. 中国环境科学, 1999, 19(6): 325~ 329.
- [30] 朱利中, 陈宝梁, 罗 瑜. 有机膨润土吸附水中多环芳烃的性能及机理的研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(1): 21~ 26.
- [31] 朱利中, 王 晴, 陈宝梁. 阴- 阳有机膨润土吸附水中苯胺、苯酚的性能[J]. 环境科学, 2000, 21(4): 42~ 46.
- [32] 朱利中, 陈宝梁, 葛渊数, 等. 对硝基苯酚在阴- 阳离子有机膨润土/ 水间的界面行为研究[J]. 环境化学, 2000, 19(5): 419~ 425.
- [33] 张建英, 梁缘东, 陈曙光, 等. 染色废水吸附混凝效应研究[J]. 环境污染与防治, 1998, 20(3): 9~ 12.
- [34] 肖子敬, 戴敬草, 叶 玲. 膨润土基多孔材料对红色染料的脱色作用[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2000, 21(2): 144~ 148.
- [35] 余庆东, 徐文芹, 何光中. 用改性聚合物膨润土处理油田产出的矿场试验[J]. 国外油田工程, 2000, 4: 17~ 19.
- [36] 郭继香, 袁存光. 吸附法处理石油污水中 COD 的实验研究(I) ——吸附剂及吸附条件的选择[J]. 精细化工, 2000, 17(9): 522~ 525.
- [37] 夏畅斌, 何湘柱. 膨润土对 Zn(II) 和 Cd(II) 离子的吸附作用研究[J]. 矿产综合利用, 2000, 4: 38~ 40.
- [38] 郭坤梅, 马毅杰. 膨润土 Pb^{2+} 吸附性能及影响吸附的主要因素[J]. 环境科学学报, 2000, 20(5): 654~ 656.
- [39] 黄德荣. 冶金厂含铬废水还原吸附治理[J]. 南京化工大学学报, 2000, 22(3): 61~ 64.
- [40] 孙家寿, 刘 羽, 鲍世聪, 等. 铝络交联膨润土对废水中铬的吸附研究[J]. 非金属矿, 2000, 23(3): 13~ 14.
- [41] 杨赞中, 胡发社, 任京成. 粘土矿物在环境保护中应用研究进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2000, 14(2): 23~ 26.
- [42] Kinze H J, Ruf F, Schott H F. Teilersatz organischer komplexbildner und wasserglas durch anorganische ionenaustauscher bei der oxidativen bleiche part substitution of inorganic ion exchangers for organic complexing agents and alkali silicate during oxidative blef[J]. Wochenblatt fuer Papierfabrikation, 1999, 127(6): 375~ 379.
- [43] 恽建荣, 周立群. 膨润土糊料在活性染料印花中的应用[J]. 染整技术, 1999, 21(3): 25~ 26.
- [44] 王继波, 曹登宫. 水产养殖增氧消毒剂的研制及其在对虾养殖中的应用[J]. 广西轻化工, 1999, (1): 27~ 30.
- [45] 陈亚明. 冬季羔羊舍饲育肥中应用膨润土的试验研究[J]. 家畜生态, 1999, 20(3): 12~ 15.

The Application of Modified Bentonite to Environmental Protection

HUANG Shao_yun¹, MA Guang_wei² and GE Xue_gui²

(1. Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073, China; 2. China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: In this paper, the current researches on the application of modified bentonite to such aspects of environmental protection as environmental remediation, environmental purity and environmental substitute function are summarized. The prospect of applying modified bentonite to environmental protection is also presented.

Key words: modified bentonite; environmental protection; application