



当代
杰出青年
科学文库

有机膨润土及其 在污染控制中的应用

朱利中 陈宝梁 著



科学出版社

www.sciencep.com

当代杰出青年科学文库

有机膨润土及其在污染 控制中的应用

朱利中 陈宝梁 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书评述了有机膨润土及其在污染控制中的应用进展,详细介绍了有机膨润土的合成方法及其结构特征,水中有机膨润土的吸附性能、机制及规律,有机膨润土对 VOC 的吸附特征及机制,有机膨润土吸附有机污染物的结构-效应关系,有机膨润土合成-废水处理一体化工艺,有机膨润土的回收利用方法,有机膨润土的生产及工程应用,有机膨润土在环境污染控制中的应用及研究展望等内容。

本书可作为环境科学与工程、材料科学等专业的研究生教学参考书,也可供环境科学、环境保护、黏土科学及相关科技工作者、工程技术人员参考使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机膨润土及其在污染控制中的应用/朱利中,陈宝梁著. —北京:科学出版社,2006

(当代杰出青年科学文库/白春礼主编)

ISBN 7-03-017103-9

I. 有… II. ①朱…②陈… III. 有机化合物:膨润土-应用控制-污染控制 IV. X32

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 029432 号

责任编辑:袁 琦 朱 丽 吴伶伶 王国华/责任校对:刘小梅

责任印制:钱玉芬/封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006 年 6 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2006 年 6 月第一次印刷 印张: 14

印数: 1—2 000 字数: 267 000

定价: 50.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

《当代杰出青年科学文库》编委会

主 编 白春礼

副主编 (按汉语拼音排序)

程津培 李家洋 谢和平 赵沁平 朱道本

编 委 (按汉语拼音排序)

柴玉成 崔一平 傅伯杰 高 抒 龚健雅

郭 雷 郝吉明 何鸣鸿 洪友士 胡海岩

康 乐 李晋闽 罗 毅 南策文 彭练矛

沈 岩 万立骏 王 牧 魏于全 邬江兴

袁亚湘 张 杰 张 荣 张伟平 张先恩

张亚平 张玉奎 郑兰荪

前 言

我国膨润土矿产资源丰富,居世界首位;探明储量 17 亿 t 以上,总蕴藏量大于 70 亿 t。有机膨润土吸附性能良好,在废水、废气吸附处理及污染环境修复中有很好的应用前景。但由于合成工艺复杂、废水处理中固-液分离困难、不易回收利用、处理成本较高等原因,有机膨润土未能应用到废水处理等环境工程领域。为此,十多年来,我们在国家自然科学基金(20125719、29777007、50378081)、国家高技术研究发展计划(“863 计划”)(2002AA302305)、浙江省青年人才基金(RC99032)、浙江省教委基金等资助下,研发了一系列新型高效有机膨润土,并首次应用微波合成有机膨润土;表征了新型有机膨润土的结构特征;深入探讨了废水、废气吸附处理中各类有机膨润土的结构-效应关系,特别是有机膨润土吸附处理废水或空气中有机污染物的性能、机制及其与改性时所用原土、表面活性剂种类、组成、浓度及有机物本身性质等之间的关系,发现有机膨润土能高效吸附处理水中多环芳烃等难降解有机污染物;开发了有机膨润土合成-废水处理一体化新工艺,建立了有机膨润土回收利用的方法;攻克了新型有机膨润土合成生产、废水处理工艺、回收利用等一系列技术难题,取得了具有我国自主知识产权的有机膨润土合成生产和污染控制的成套技术。开发的部分新型有机膨润土已批量生产,并成功应用到焦化废水、印染废水及电镀废水处理工程,为有效开发和利用我国丰富的膨润土资源及促进其在环境保护中的应用提供了科学依据和技术支撑。

本书评述了有机膨润土及其在污染控制中的应用进展,详细介绍了有机膨润土的合成方法及其结构特征,水中有机膨润土的吸附性能、机制及规律,有机膨润土吸附有机污染物的结构-效应关系,有机膨润土合成-废水处理一体化工艺,有机膨润土对 VOC 的吸附特征及机制,有机膨润土的回收利用方法,有机膨润土的生产及工程应用,有机膨润土在环境污染控制中的应用及研究展望。

本书是在总结近十多年来课题组发表的论文和申请的专利的基础上撰写的。在此,特向先后参加课题研究的苏玉红、沈学优、葛渊数、田森林、朱建喜、李济吾、雷乐成等表示衷心感谢。

由于作者水平有限,书中错误在所难免,欢迎读者批评指正。

作 者

2006 年 3 月 28 日

目 录

前言

第 1 章 有机膨润土及其在污染控制中应用进展	1
1.1 膨润土	3
1.1.1 膨润土的基本性质、结构及组成	3
1.1.2 层间域概念及表面性质	5
1.1.3 我国膨润土资源及开发概况	6
1.2 膨润土的改性及有机膨润土	7
1.3 有机膨润土在环境污染控制及修复中的应用	10
1.3.1 改性膨润土在废水处理中的应用	10
1.3.2 有机膨润土吸附处理有机废水的性能、机制和应用	13
1.3.3 有机膨润土吸附处理有机废气的机制和应用	17
1.3.4 有机黏土在污染环境修复中的应用	21
1.4 有机膨润土回收利用的方法	24
参考文献	26
第 2 章 有机膨润土的合成方法及其结构特征	32
2.1 合成方法	32
2.1.1 常规合成法	32
2.1.2 微波合成法	35
2.1.3 能耗分析	36
2.1.4 表面活性剂吸附的热力学和动力学	36
2.1.5 有机膨润土的稳定性	38
2.1.6 微波合成有机膨润土的机制	38
2.2 结构特征	40
2.2.1 X 射线衍射分析	40
2.2.2 有机碳含量	45
2.2.3 比表面积	47
2.2.4 表面分形特征	49
2.2.5 FTIR 分析	51
2.2.6 SEM	55
2.2.7 AFM	58
2.2.8 热分析	61
2.3 小结	66

参考文献	66
第 3 章 水中有机膨润土的吸附性能、机制及规律	68
3.1 单阳离子有机膨润土	68
3.1.1 有机膨润土吸附水中有机物的性能	69
3.1.2 有机膨润土吸附水中有机物的机制	71
3.2 双阳离子有机膨润土	77
3.2.1 双阳离子有机膨润土吸附水中有机物的性能	78
3.2.2 双阳离子有机膨润土吸附水中有机物的机制	78
3.2.3 有机物性质对双阳离子有机膨润土吸附性能的影响	85
3.3 阴-阳离子有机膨润土	87
3.3.1 阴-阳离子有机膨润土吸附水中有机物的性能	87
3.3.2 阴-阳离子有机膨润土吸附水中有机物的机制	88
3.4 阳-非离子有机膨润土	91
3.4.1 评价方法	91
3.4.2 结构表征	92
3.4.3 等温吸附曲线	93
3.4.4 阳-非离子有机膨润土对水中硝基苯的吸附机制	95
3.5 小结	96
参考文献	97
第 4 章 有机膨润土对 VOC 的吸附特征及机制	100
4.1 有机膨润土对气态苯的吸附性能和机制	100
4.1.1 评价方法	100
4.1.2 吸附性能	101
4.1.3 吸附机制	103
4.2 有机膨润土对 VOC 吸附选择性和热力学 IGC 研究	104
4.2.1 评价方法	105
4.2.2 有机膨润土对 VOC 的吸附作用规律	106
4.2.3 有机膨润土/ VOC 吸附体系的热力学	109
4.2.4 有机膨润土对 VOC 的吸附选择性	110
4.3 吸附机制的线性溶剂化能表征	111
4.3.1 评价方法	113
4.3.2 LSER 方程的多元统计分析	115
4.3.3 LSER 方程常数与有机膨润土性质的关系	117
4.3.4 CTMAB-膨润土吸附不同种类 VOC 的作用机制	118
4.3.5 CTMAB-膨润土吸附 VOC 的吸附常数预测	120
4.3.6 LSER 方程与吸附/分配模型的关系	121
4.4 小结	123

参考文献	124
第 5 章 有机膨润土吸附有机污染物的结构-效应关系	127
5.1 水中 MPB-黏土吸附有机污染物的结构-效应关系	129
5.1.1 MPB 对有机物的增溶作用	129
5.1.2 MPB-黏土的结构-效应关系	130
5.2 水中 CTMAB-膨润土吸附有机物的结构-效应关系	138
5.3 有机膨润土吸附有机蒸气的结构-效应关系	143
5.4 小结	144
参考文献	144
第 6 章 有机膨润土合成-废水处理一体化工艺	147
6.1 有机膨润土在废水处理中的应用	147
6.2 有机膨润土合成-废水处理一体化工艺介绍	150
6.2.1 一体化工艺吸附处理水中对硝基苯酚的工艺参数	151
6.2.2 一体化工艺与传统工艺的比较	152
6.2.3 水中不同有机物的吸附处理效果	154
6.3 微波协同有机膨润土处理有机废水	155
6.3.1 微波协同膨润土吸附处理有机废水的效率	156
6.3.2 微波能对吸附性能的影响	158
6.3.3 有机膨润土用量的影响	159
6.3.4 微波协同法与传统振荡法吸附处理废水的效果	159
6.3.5 微波对有机膨润土固-液分离性能的影响	161
6.3.6 微波协同有机膨润土吸附作用的机制	162
6.4 吸附-分离一体化废水处理工艺	164
6.4.1 实验方法与装置	165
6.4.2 吸附-分离一体化技术的工艺条件	166
6.4.3 吸附-分离一体化技术的处理效果	168
6.5 小结	170
参考文献	171
第 7 章 有机膨润土的回收利用方法	173
7.1 多次吸附处理废水	173
7.2 热再生回收利用	174
7.3 回收有机膨润土制备中孔材料	175
7.3.1 PCH 制备及评价方法	177
7.3.2 PCH 的基本性质	179
7.3.3 PCH 对典型 VOC 的吸附行为	182
7.3.4 PCH 等温吸附曲线的 D-A 方程分析	184
7.3.5 PCH 的疏水性	187

7.3.6	PCH 的吸附热力学	189
7.3.7	PCH 热重分析	192
7.3.8	废弃有机膨润土制备 PCH 的过程	193
7.4	小结	195
	参考文献	195
第 8 章	有机膨润土的生产及工程应用	197
8.1	新型有机膨润土生产	197
8.1.1	ZD 系列新型有机膨润土的生产工艺	197
8.1.2	ZD 系列产品中试步骤	198
8.1.3	ZD 系列中试产品的性能	199
8.2	废水处理工程应用	199
8.2.1	电镀废水处理工程	199
8.2.2	印染废水处理工程	200
8.2.3	焦化废水处理工程	203
8.3	小结	204
第 9 章	有机膨润土在环境污染控制中的应用及研究展望	205
9.1	有机膨润土及其污染控制应用研究的主要成果	205
9.1.1	有机膨润土合成及结构特征	205
9.1.2	水中有机膨润土的吸附性能、机制及规律	206
9.1.3	有机膨润土合成-废水吸附处理一体化新工艺	207
9.1.4	有机膨润土吸附 VOC 的特征及机制	208
9.1.5	有机膨润土的回收利用方法	209
9.1.6	新型有机膨润土生产及废水处理工程应用	209
9.2	有机膨润土及其污染控制应用研究的主要创新点	210
9.3	有机膨润土及其在污染控制中应用的研究展望	211

第 1 章 有机膨润土及其在 污染控制中应用进展

当前大气、水体、土壤和生物等环境介质已普遍受到化学物质的污染,影响了生态环境的功能和人群健康。环境污染控制和修复是国内外环境科学和工程领域必须解决的重大问题之一^[1,2],为此,需不断探索环境污染控制与修复的新材料、新方法和新技术。膨润土是国内外开发最早、应用最广的非金属矿物之一。由于矿物的表面吸附作用、层间阳离子的交换作用、孔道的过滤作用及特殊的纳米结构-效应等,膨润土在环境污染控制中得到了广泛关注。有机膨润土是有机黏土系列中研究最多的一种,具有良好的吸附性能,在废水、废气吸附处理及环境污染修复中有良好的应用前景^[3,4]。

有机膨润土是由有机分子、离子、聚合物等以共价键、离子键、氢键、偶极作用以及范德华力等与蒙脱石(膨润土的主要成分)结合而成的蒙脱石有机复合物。常用的膨润土改性剂是季铵盐阳离子表面活性剂,根据改性时所用阳离子表面活性剂的不同,有机膨润土可以分为单阳离子有机膨润土、双阳离子有机膨润土、阴-阳离子有机膨润土和阳-非离子有机膨润土。1949年, Jordan^[5]首次使用有机铵盐制得膨胀性、疏水性较强的有机膨润土,之后又合成了一系列有机膨润土^[6,7]; 1991年, Smith等^[8]首次用溴化十二烷基三甲基二铵合成了双阳离子头基有机膨润土; 1995年, Smith等^[9]首次用两种不同碳链长度的季铵盐阳离子表面活性剂改性合成了含有两种碳链的双阳离子有机膨润土; 2000年以来, Zhu等^[10]首次合成了阴-阳离子有机膨润土、阳-非离子有机膨润土。

有机改性后的膨润土表面由亲水性变为疏水性,有机碳含量大大提高,对环境中疏水性有机污染物的吸附性能明显增强。研究表明,有机膨润土吸附水中有机污染物的能力比原土(未改性的膨润土)高几十倍至几百倍^[10~15]; 对水中有机物的吸附系数(K_{∞})约是土壤或沉积物的10~20倍^[16,17]。因此,有机膨润土是良好的环境吸附材料,能有效吸附处理废水、废气中的有机污染物,常用作土壤、地下水有机污染修复剂,有机废气处理剂,危险固废稳定剂。

膨润土的开发应用始于1898年^[18],在水处理中的应用可追溯到20世纪30年代^[19~21],当时将膨润土用作混凝剂处理水和废水;有机膨润土应用于水处理研究则始于40年代末。50~60年代,人们主要研究有机膨润土吸附水中有机物的性能^[22~25]; Barrer等^[26]则系统研究了各种有机膨润土对有机、无机气体的吸附、分离作用。70~80年代,人们集中探讨单阳离子有机膨润土的吸附机制及

影响因素^[14,15]。90年代以来,人们开始研究双阳离子有机膨润土吸附有机物的机制及性能^[8,9,13],并继续深入研究有机膨润土的吸附性能及机制。

长期以来,由于合成工艺复杂、废水处理中固-液分离困难、不易回收利用、处理成本较高、常见的有机膨润土功能结构单一而不能有效处理各类复杂的有机废水等原因,有机膨润土在废水处理等污染控制中的应用仍停留在实验室研究阶段。此外,有机膨润土的结构特征、吸附性能及机制研究尚不能为开发及应用新型高效有机膨润土提供技术支撑。为此,1993年以来我们研发了一系列新型的双阳离子有机膨润土、阴-阳离子有机膨润土^[10,27,28]、阳-非离子有机膨润土,并首次应用微波合成有机膨润土;分析表征了新型有机膨润土的结构特征;深入探讨了废水、废气吸附处理中各类有机膨润土的结构-效应关系,特别是有机膨润土吸附废水或空气中有有机污染物的性能、机制及其与改性时所用原土、表面活性剂的种类、组成、浓度及有机物本身性质等之间的关系,发现有机膨润土能高效吸附处理水中多环芳烃等持久性有机污染物,并于1998年综述了有机膨润土在废水处理中的应用及其进展^[29];开发了有机膨润土合成-废水吸附处理一体化新工艺;建立了有机膨润土回收利用的方法;攻克了新型有机膨润土合成生产、废水处理工艺、回收利用方法等一系列技术难题,取得了一些具有我国自主知识产权的有机膨润土合成生产和污染控制的成套技术。南京大学王晓蓉等也深入研究了有机膨润土的吸附性能及工程应用,探讨了生物法回收利用有机膨润土的方法,取得了较大进展。

有机膨润土及其在环境污染控制和修复中的应用研究已成为国内外环境科学与工程领域的热点之一。有关这方面研究的论文统计见图1-1。本章将介绍膨润土和有机膨润土的结构性质,重点阐述有机膨润土在有机废水、废气吸附处理和污染环境修复中的应用和机制,以及有机膨润土回收利用的方法。

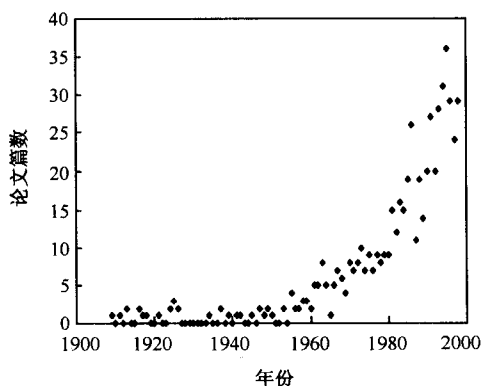


图 1-1 20 世纪发表的有机膨润土及其应用的论文

1.1 膨 润 土

1.1.1 膨润土的基本性质、结构及组成

膨润土又叫膨土岩或斑脱岩,是以蒙脱石(也称微晶高岭石、胶岭石等)为主要成分的黏土岩——蒙脱石黏土岩,是应用最为广泛的非金属矿产之一。膨润土具有良好的吸水膨胀性、黏结性、吸附性、催化活性、触变性、悬浮性、可塑性、润滑性和阳离子交换等性能,因而它被作为黏结剂、吸收剂、吸附剂、填充剂、催化剂、触变剂、絮凝剂、洗涤剂、稳定剂和增稠剂等,广泛应用于冶金、机械、化工、石油、纺织、食品、水利、交通、医药、造纸和环保等领域。

膨润土最早于1898年在美国怀俄明、达科他、蒙大拿等地区发现,得名于美国怀俄明州洛基山河附近的钠质膨润土地“Fort Benton”^[18]。膨润土主要由含水的铝硅酸盐矿物组成,主要化学成分是二氧化硅、三氧化铝和水,有时氧化镁和氧化铁含量也较高,钙、钠、钾等碱金属和碱土金属常以不同形式和含量存在于膨润土中。根据交换性钠离子和钙离子的相对含量,膨润土分为钠基膨润土和钙基膨润土。

膨润土最显著的性质是吸湿膨胀性和阳离子交换性。吸附水或有机物之后,膨润土底面间距 d_{001} 增大,导致体积膨胀,能吸附8~15倍于自身体积的水量;膨润土有很强的离子交换能力,阳离子交换容量为50~150 cmol·kg⁻¹,对各种气体、液体、有机物质有一定的吸附能力,最大吸附量可达5倍于自身的质量。膨润土的这些性质主要取决于所含的蒙脱石种类和含量。

蒙脱石为含水的层状铝硅酸盐矿物,理论分子式与叶蜡石结构相当 $[(OH)_4Si_8Al_4O_{20}]$,单位晶胞由两层硅氧四面体夹一层铝氢氧四面体组成,蒙脱石八面体中的Al³⁺和(或)四面体中的Si⁴⁺往往部分(或全部)被其他阳离子置换。蒙脱石晶层表面都是氧原子,没有氢氧原子组,晶层间没有氢键结合力,只有松弛的范德华力联系;晶层间距离为0.96~2.14 nm;水分子或其他交换性阳离子可以进入层间。此外,蒙脱石表面带负电性,其来源为:①在黏土矿物形成过程中,常常会发生同晶替代作用,在蒙脱石的四面体中有不少于1/15的Si⁴⁺被Al³⁺置换,八面体中有1/6~1/3的Al³⁺被Mg²⁺置换,造成晶层间产生永久性负电荷,它不受pH的影响;②离子吸附的电负性,当Si—O、Al—O或Al—OH在水介质中发生断裂时,在晶体端面的破键能吸附一定的离子,pH>7时端面带负电性;③晶格离解形成的电负性,八面体晶片在水介质中可分离出Al³⁺和OH⁻或(AlO₃⁻),从而使端面在pH>7时,因Al³⁺离解占优势而带负电性,此负电荷由处于层状结构外部的K⁺、Na⁺等来平衡,这些离子的水解,使膨润土为亲水性环境。天然膨润土中有机碳含量很低,如浙江的钠基膨

润土 ($60 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 有机碳含量仅为 0.057% 。膨润土具有很大的表面积 ($600 \sim 800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)，它不仅有很大的外表面，而且具有巨大的内表面。巨大的表面积伴随产生巨大的表面能，使其具有较大的吸附能力。这些特征决定了蒙脱石具有较高的阳离子交换容量 ($\text{CEC} = 80 \sim 120 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 及良好的吸附性能，为膨润土及改性膨润土在水处理中的应用奠定了基础。

蒙脱石的晶体结构属于单斜晶系， $a_0 = 5.23 \text{ nm}$ ， $b_0 = 9.06 \text{ nm}$ ， c_0 在 $0.96 \sim 2.05 \text{ nm}$ 之间变化，与层间交换性阳离子类型和水分子层厚度有关^[30]。蒙脱石的晶体结构模型对研究其性质和改性途径等有重要意义，但人们的认识并不一致，具有代表性的是如图 1-2 所示的 Hofmann 和 Edelman 结构^[31]。两者差别在于 Si—O 四面体层的结构差异，Hofmann 结构的 Si—O 四面体处于同一高度，而 Edelman 结构的 Si—O 四面体则有两种相反的取向，同一层 Si—O 四面体处于两种不同的高度，一些羟基出现在层面上，取代翻转的 Si—O 四面体的顶端氧。Hofmann 结构可以说明蒙脱石的 XRD 等实验现象，但不能解释诸如线性膨胀性、高度离子交换性等蒙脱石的某些性质和现象。Edelman 结构由于 Si—O 四面体的两种相反取向，层面上存在的羟基与蒙脱石的线性膨胀性有关。翻转的 Si—O 四面体与柱化剂的羟基可能存在某种反应，因此，Edelman 结构能更好地解释多孔黏土材料的形成机制^[32,33]。该模型的主要依据之一是蒙脱石可以和亚硫酸(二)氯等有机物发生酯化反应，但后来证实这类反应并非由内部羟基引起^[34]。

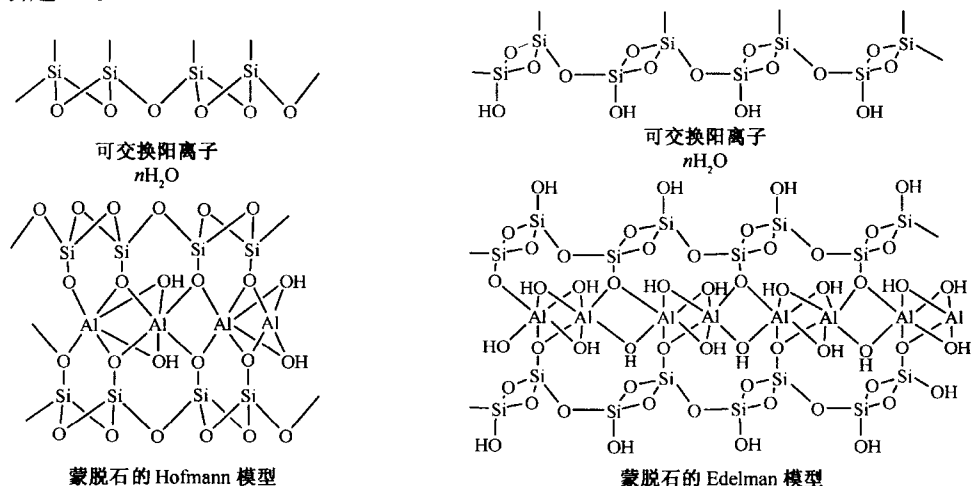


图 1-2 蒙脱石晶体结构

蒙脱石晶格中的负电荷具有吸附阳离子和极性有机分子的能力。层间存在的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 H^+ 以及 Li^+ 等，在一定条件下可以互相取代，一般

在悬浮液中,浓度高的阳离子可交换浓度低的阳离子;在给定价态的阳离子系列中,阳离子的选择性吸附与水化半径呈负相关,即水合离子半径越小,吸附越强;离子浓度相同的情况下,它们的大致交换顺序是 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ 。

蒙脱石的化学式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{MgCa})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或 $m\{\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2\} \cdot p\{(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。理论化学组成为: SiO_2 66.7%, Al_2O_3 25.3%, H_2O 8%。

蒙脱石层间能吸附和放出水分子和(或)有机阳离子,其含量与蒙脱石的交换性阳离子的性质有关。膨润土具有较大的比表面积,虽然它的外表面积较小,只有十几到几十克每平方米,但根据晶体结构计算的内表面积很大,理论总表面积可达 $600 \sim 800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,是膨润土广泛应用废气、废水吸附处理等方面的基础。但在自然状态下,膨润土层间主要被水分子和平衡阳离子占据,交换能力较弱的分子难以进入层间。因此,提高膨润土吸附性能的主要途径是改变其内部的疏水性,增强对弱极性物质的吸附,其次是在层间引入其他物质,利用其层间易膨胀性,扩大层内空间。

1.1.2 层间域概念及表面性质

蒙脱石等黏土矿物具有很高的比表面积、强的表面活性以及价廉易得等特性,作为一种新型矿物吸附材料已得到较广泛的应用。例如,在地质及土木工程中可用作重金属的吸附剂^[35~38]、放射性元素^[39~42]和有毒有机污染物的阻隔层(barrier)^[43]、水相及非水相的增稠剂、废水吸附处理材料^[44,45]、抗菌剂等。所有这些应用过程都涉及黏土矿物层间内部空间的界面——层间域。

蒙脱石层间域是指结构层之间的几何空间,其空间可以有化学组分存在,也可以是空的(图1-3中虚线所示范围)。层间域高度可通过XRD方法测定,即用

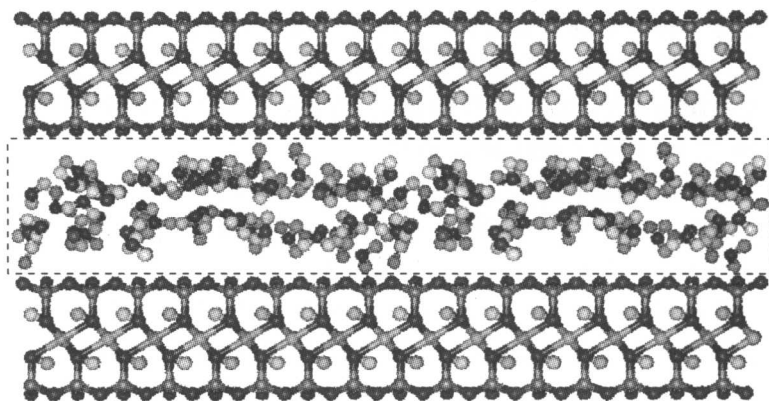


图1-3 蒙脱石矿物层间域结构

XRD测定的 d_{001} 减去0.96 nm(两个四面体片和一个八面体片的厚度)。自然情况下,蒙脱石层间是由层间可交换性阳离子及水分子来填充。由于与水结合能力的不同,自然状况下钙基蒙脱石通常会形成两个水分子层高度,为0.5~0.6 nm,而钠基蒙脱石层间域内为单个水分子层高度,为0.25~0.3 nm。因此,自然状况下 d_{001} 为1.5 nm左右可判定为钙基蒙脱石,而 d_{001} 为1.2 nm左右为钠基蒙脱石。

由于蒙脱石颗粒(粒径 $< 2 \mu\text{m}$)通常是由成百上千的蒙脱石结构单元层堆垛而成,单元层之间构成的层间域就成为一个具有巨大的内表面空间。相对而言,颗粒外缘表面则显得较小。即使按照粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 计算,每个蒙脱石黏土颗粒中也会有约数十个结构单元层“片体”所夹的层间域,其颗粒整体外表面积相对于层间域内部表面积要小得多,有学者甚至认为发生在这种(001)面之外的作用几乎可以忽略不计^[46]。

蒙脱石的层间距(d_{001})随水分子和(或)有机阳离子含量的增加而增大,其变化范围为0.96~2.05 nm,有机大分子/离子进入层间时,层间距可增大到4.8 nm,此时层间会形成由吸附胶束(admicelle)组成的、具有表面活性剂单层、双层等结构的层间有机相^[47]。

黏土矿物的层间域是近年来最活跃的研究内容之一^[48,49]。研究层间域性质,不仅有理论意义,而且有实际应用价值,如通过离子交换、插入置换、层间聚合、层间催化、交联柱撑等物化方法,把其他离子或化合物引入黏土矿物层间,改变其层间域电荷、介质环境、层间距,破坏黏土矿物的层电荷分布平衡,使其结构与性质(酸碱环境、极性条件等)发生相应的变化,制备出具有不同功能性质的新型高效吸附材料。

1.1.3 我国膨润土资源及开发概况

膨润土是一种重要的非金属矿产,世界上膨润土资源丰富、分布广泛。我国膨润土资源,居世界首位,分布在23个省区,已发现矿点400多处,并有超大型矿床,总蕴藏量大于70亿t,探明储量17.4亿t,具有较高利用价值的钠基膨润土达5.86亿t,其中工业储量2.05亿t^[50]。

膨润土的应用领域非常广泛,自1920年美国开始应用膨润土代替一般黏土,用作铸造型砂黏结剂以来,在机械、冶金、钻探、石油、化工、食品、环保等行业中的应用不断扩展。近年来,膨润土的消费已由传统的钻井泥浆、铁矿球团和铸造三大行业向石化、轻工、农业、医药、环保、建筑等领域广泛延伸,膨润土的需求量也相应增加。全球各种膨润土年总消费量1000万t。世界白色膨润土的年消费量在15万t左右,每吨价格从200美元到超过1500美元。有机膨润土年产量为3万~4万t,美国有机膨润土的每吨价格为3500~4960美元。

国际上膨润土的开发应用已有上百年历史,而我国膨润土的开发利用的程度很低,累计开采量不足已探明储量的1%。生产的膨润土产品多为初级产品,其中4/5仅用于冶金球团、铸造型砂的黏结剂、钻井泥浆及油脂脱色等。国内外对膨润土深加工产品,如AP I级钻井泥浆土、白炭黑、颗粒活性白土、分子筛、铸造级膨润土、有机膨润土、猫砂等的需求量大,往往供不应求。因此,在国际市场上我国膨润土贸易呈现“低出高进”的局面,即出口低级产品(原矿、铸造用、钻井用、低档活性白土等),进口高级产品(洗衣粉柔顺剂、高档有机膨润土、膨润土防水毯等)。近几年,随着纳米新技术的兴起,我国膨润土资源的开发利用正向精、尖、深方向发展。

1.2 膨润土的改性及有机膨润土

膨润土具有较大的比表面及阳离子交换容量,吸附性能较好,可用于废水中重金属等污染物的吸附处理。由于膨润土层间阳离子的水解,故未经改性的膨润土(原土)吸附处理水中有机物的性能较差,大大限制了膨润土在废水处理中的应用。自从Jordan制备有机膨润土以来,国内外大多采用季铵盐阳离子表面活性剂等改性制得有机膨润土,大大改善膨润土吸附去除水中有机污染物的性能。

蒙脱石具有盐的离子交换性、酸与醇的酰化、加成反应,不同反应类型形成不同键型的有机复合物。蒙脱石与卤代硅烷、羟基硅烷、卤代烷、酰氯环氧烷等反应,形成共价键为主的有机复合物;蒙脱石与中性分子如醇类等反应,形成以氢键、偶极作用为主的有机复合物。在环境污染控制和修复中应用的有机膨润土通常由季铵盐阳离子表面活性剂改性制得。季铵盐阳离子表面活性剂与蒙脱石发

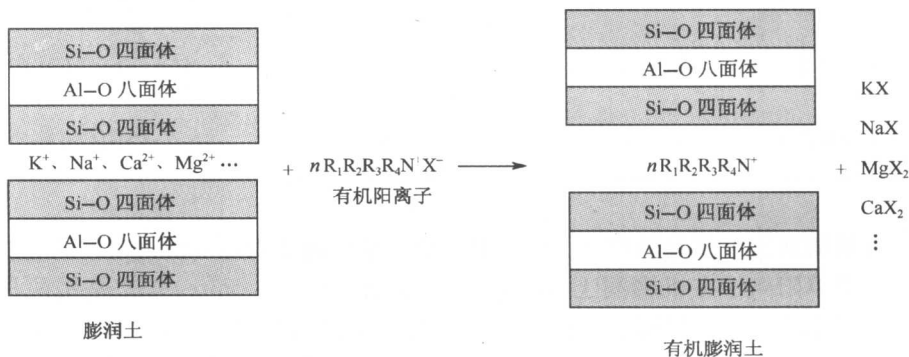


图 1-4 有机膨润土制备示意图

R_1 、 R_2 是 $C_1 \sim C_4$ 的烷基,一般是 CH_3- ; R_3 是 $C_{12} \sim C_{18}$ 烷基; R_4 是 $C_1 \sim C_4$ 烷基, $C_{12} \sim C_{18}$ 烷基或 C_7 的芳基; X^- 为 Cl^- 、 Br^- 、 HSO_4^- 和 CH_3COO^-

生的离子交换反应如图 1-4 所示。常见的有机阳离子的名称及结构式见表 1-1。

表 1-1 常见的有机阳离子的名称及结构式

中文名称	英文名称	英文简称	结构式
二-十八烷基二甲基铵离子	dioctadecyldimethylammonium	DODMA ⁺	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3 \end{array}$
十六烷基三甲基铵离子	hexadecyltrimethylammonium	HDTMA ⁺ 或 CTMA ⁺	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
四甲基铵离子	tetramethylammonium	TMA ⁺	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
三甲基苯基铵离子	trimethylphenylammonium	TPMA ⁺	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
三甲基苄基铵离子	benzyltrimethylammonium	BTMA ⁺	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
三乙基苄基铵离子	benzyltriethylammonium	BTEA ⁺	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
十六烷基吡啶离子	hexadecylpyridinium	HDPY ⁺	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$
十四烷基吡啶离子	myristylpyridinium	MP ⁺	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$

有机膨润土主要有四类：一是用单一季铵盐阳离子表面活性剂改性的有机膨润土，即单阳离子有机膨润土（single-cation organobentonite）；二是用两种不同碳链长度的季铵盐阳离子表面活性剂改性制得的双阳离子有机膨润土（dual-cation organobentonite）；三是用阴离子和阳离子表面活性剂共同改性制得的阴-阳离子有机膨润土（anion-cation organobentonite）；四是用阳-非离子表面活性剂共同改性制得的阳-非离子有机膨润土（nonionic-cation organobentonite）。其中单阳离子有机膨润土又可分为长碳链有机膨润土（由长碳链季铵盐阳离子表面