

# 第 1 章

## 绪 论

### 1.1 粘土的一般特征

粘土是岩石通过风化作用而形成，是自然界中广泛存在的一种物质，在人们的日常生活中发挥重要的作用，可以作为药品、颜料的添加剂，防渗墙等。现在，在环境保护方面其作用也渐渐被越来越受到重视，如作为絮凝剂用于海水赤潮的控制等。

#### 1.1.1 粘土的结构

粘土是一类具有层状结构的硅酸盐矿物质，由硅氧四面体和铝氧八面体组成。四面体和八面体排列的方式不同，组成了不同种类的粘土，如高岭土、蒙脱土和伊利土等，它们在土壤中广泛分布，影响土壤的结构和性质（沈钟，1997）。

以蒙脱土为例，它属于 2:1 型层状硅酸盐矿物质，每层中一个单位晶胞由两个硅氧四面体中间夹一个铝氧八面体构成，硅氧四面

体和铝氧八面体靠共用氧原子连接紧密堆积，使得每层具有高度有序的间隔排列，每层厚度约为 1 nm。由于蒙脱土晶格中存在着硅氧四面体中的  $\text{Si}^{4+}$  被低价的  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等离子替换，铝氧八面体中的  $\text{Al}^{3+}$  也被低价的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等离子替换，结果使蒙脱土的单位晶胞带负电荷，这些负电荷通过层间吸附可交换的阳离子（ $\text{Na}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ）来维持电荷的平衡（沈钟，1997）。

### 1.1.2 粘土的物理化学性质

蒙脱土的比表面积比较大，颗粒小，带有负电荷。蒙脱土颗粒的大小能改变水体的粘度（沈钟，1997）。

#### 1.1.2.1 粘土的离子交换能力

由于粘土的表面带有负电荷，可结合很多阳离子。同粘土结合的阳离子可以由另外一种阳离子替代，因此，粘土具有阳离子交换的能力（王晓蓉等，1997；Xu 等，1995），可以吸附水中的重金属如镉离子等。

#### 1.1.2.2 粘土对有机物的吸附能力

粘土对水中有机物有吸附作用，蒙脱土能吸附水中苯、甲苯和乙苯，也能吸附废水中酚和印染废水中酸性阳离子染料。蒙脱土还可以用来吸附水中农药等有机物，蒙脱土对百草枯、乐草快、劳氏意三种农药的吸附量超过其阳离子交换容量（CEC），而对亚甲基蓝、新亚甲基蓝、孔雀绿的吸附量相当于其 CEC。

#### 1.1.2.3 粘土对酸碱的中和能力

粘土矿物表面能形成质子酸，其质子来源于吸附水的解离作用或离子化作用。蒙脱土表面交换性阳离子的价态越高，半径越小，对其周围吸附水的极化作用越强，表面酸度越高。粘土表面的供质子能力也受制于体系的水分含量及粘土电荷的来源，因此，粘土可以中和碱。由于粘土也可以吸附质子，因此，可以中和酸，这使粘

土对酸、碱都有很强的缓冲能力（沈钟，1997）。

#### 1.1.2.4 粘土对有机物分解或合成反应的催化能力

由于粘土上含有大量的质子酸，因此，许多由酸催化的有机反应可在粘土矿物的参与下进行（Adams 等，1983）。蒙脱土可以催化乙烯水化形成乙醇，催化乙烯和乙酸合成乙酸乙酯。在山萘酸（二十二碳酸）的脱羧反应中，蒙脱土具有显著的催化性能，随着蒙脱土中  $\text{Fe}^{2+}$  含量增加，其催化活性增强。

目前对粘土催化作用的研究集中在蒙脱石晶层之间楔入不同大小和组分的柱状聚合物，从而合成特定晶层间距或特定孔径的层柱分子筛，有些楔入分子本身即为催化剂。这种改性后的蒙脱土即为交联粘土，有时也称为“人工沸石”。交联粘土可催化油气的裂解反应、氢化裂解反应、脱氢作用、环氧化作用。交联粘土还可以将甲醇转化为烃、丙烯聚合成寡聚物（邓友军等，2000）。

粘土矿物在地球的化学进化和早期的生物化学进化过程中起着至关重要的作用。粘土矿物可以合成并聚合氨基酸，并发现粘土矿物对 L 型氨基酸较 D 型氨基酸优先吸附和聚合。粘土矿物作为催化剂也可以将氨基酸聚合成肽（邓友军等，2000）。

因此，粘土作为地球上数量众多的一种物质，具有很多特性可以在各个方面应用。

## 2 有机粘土制备和性质

早在 1949 年 Jordan 等人就合成了有机粘土（Jordan 等，1949）。但直到 1960 年代以后，才见到有关有机粘土吸附水和废水中有机物的报道（Mortland 等，1970、1986；Moyd 等，1988）。近年来，国内外对表面活性剂改性的改性粘土和改性土壤进行了大量的研究，其中利用表面活性剂改性粘土矿物吸附和固定有机物获得重要进展（王晓蓉等，1997、1999；朱利中，1998、1999；李万山，1999a、1999b；Smith 等，1995；Kakkudapu 等，1995；Wang 等，1997；Zhu

等, 1997; Zhao 等, 1998; Christopher、Ruth. 1998; Gullick、Weber, 2001; Lo、Yang, 2001; Li、Denham, 2000; El-Nahhal 等, 2000; Carrizosa 等, 2000; Jaynes、Vance, 1999)

天然粘土矿物存在着大量可交换的亲水性无机阳离子, 使天然粘土表面通常有一层薄薄的水膜, 因而不能有效地吸附疏水性有机污染物 (Spencer 等, 1970; Yaron 等, 1972; Chiou 等, 1985)。如果利用有机阳离子, 通过离子交换, 把粘土矿物中原先存在的无机阳离子置换出来, 使其成为疏水性的改性粘土矿物, 同时又增加粘土矿物中有机质含量, 就可以大大增加粘土矿物从水中去除疏水性有机污染物的能力 (Boyd 等, 1988a、1988b; Lee 等, 1989; Smith 等, 1990; Michot 等, 1991; Wagner, 1994; Haggerty 等, 1994; Staleton 等, 1994)。

对于粘土矿物的改性, 目前研究得最多的是利用阳离子表面活性剂制备改性粘土矿物, 由于有机阳离子之间存在着疏水作用和强烈的范德华力, 粘土层间的无机阳离子很容易被有机阳离子取代而生成有机粘土矿物 (Xu 等, 1995a、1995b; Sullivan 等, 1998)。常用的阳离子表面活性剂是一些分子大小不等的季铵盐阳离子表面活性剂。这类有机阳离子含有不随 pH 值变化的永久性正电荷, 拥有链长不等的烷基或芳基, 可用来制备具有不同表面特性的改性粘土矿物。用季铵盐阳离子表面活性剂改性粘土矿物, 由于有机阳离子的水合作用明显小于无机阳离子, 通常没有水膜存在于改性粘土矿物表面, 最多只有一二层水分子包围在有机阳离子周围, 因而从水中去除有机污染物的能力至少比用天然粘土矿物或土壤高几十至几百倍, 可以有效地固定环境中的有机污染物。由于改性粘土矿物价廉易得, 因此, 可广泛用来作为废物填埋的防渗添加材料、用作油库防渗墙, 阻止有机污染物的迁移, 或者用于工业废水中有机污染物的处理等 (Barrer 等, 1961; Boyd 等, 1991)。美国学者 Smith 和 Jaffe 研究了含有改性粘土的土地填埋防渗材料中苯的迁移情况 (Smith 等, 1994)。在相同的环境条件下, 加入改性粘土可显著地延缓苯渗漏的速度, 与未改性的天然粘土矿物相比, 苯的穿透时间

从 4 年推迟至大约 275 年。

已有的研究表明,利用十六烷基三甲基溴化铵改性粘土得到的有机粘土对有机污染物有很强的吸附能力。从美国依阿华市采集的韦伯斯特 (Webster) 土壤经 HDTMA 处理后,对水溶液中氯苯和三氯乙烯的吸附能力增加了 100 倍左右 (王晓蓉等, 1997)。

### 1.2.1 有机粘土的制备

通常,有机粘土的合成是将粘土悬液与待结合的有机化合物的溶液相混合,在搅拌或振荡条件下进行充分反应而制得 (Gao 等, 2000)。现在有更多的方法被用于有机粘土的合成 (邓友军等, 2000):

#### I. 熔融态有机物与粘土矿物相复合

Ogawa 等将十四烷基胺在  $60^{\circ}\text{C}$  下熔融 (十四烷基胺的熔点为  $38^{\circ}\text{C}$ ) ,并将 Na 蒙脱土浸入过量熔融物中,反应 1 h 后在  $60^{\circ}\text{C}$  下过滤,减压干燥后制得烷基胺蒙脱土,这种产物的晶层间距为 4.5 nm。

#### II. 粉末研磨法

Wada 曾用研磨法将醋酸钾楔入高岭土晶层中, Ogawa 等也成功地将多种有机物如烷基胺盐、丙烯酰胺、2,2'-二氮吡啶用研磨法结合在蒙脱土上,并发现在干燥空气条件下仅研磨数分钟即可使这些有机物有效地与蒙脱土结合,制得的有机蒙脱土的 X 光衍射谱、红外光谱和差热分析等矿物学性质与常规法合成的非常一致。

#### III. 小分子有机化合物与粘土作用后被聚合

一般而言,有机聚合大分子很难进入粘土矿物晶层之间。为了得到有较高含量聚合有机物的粘土, Ogawa 等曾先将简单小分子丙烯酰胺用常规方法结合在蒙脱土上,然后在  $70^{\circ}\text{C}$  下用过氧化苯酰作催化剂反应 1d,可将其中的丙烯酰胺聚合成聚丙烯酰胺。反应所得的聚丙烯酰胺-蒙脱土的持水能力是原钠质蒙脱土的 1.6 倍。Fukushima 等用类似的方法将聚六酰胺 (尼龙 6) 结合在蒙脱土上。

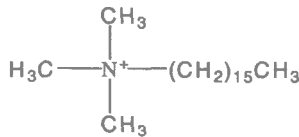
#### IV. 通过夹带剂结合有机化合物

对于带负电荷极少的高岭土和埃洛石等 1:1 型矿物,可以通过

极性极强的有机物如甲酰胺、水合联胺、二甲基亚砷等夹带剂，将另外的有机分子结合到高岭石上。如水合联胺 ( $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ ) 可将高岭土层间距由 0.72 nm 扩展到 1.13 nm，埃洛石也可被扩展到 1.05 nm，棕榈酸钠或油酸钠等脂肪酸盐与经联胺处理的高岭土作用可以合成晶层间距为 1.10 nm 的脂肪酸—高岭土复合体。

#### V. 有机粘土的湿法改性

把阳离子表面活性剂溶解到水体后，再加入粘土进行改性，称为湿法改性。常采用的阳离子表面活性剂是十六烷基三甲基铵离子 (hexadecyltrimethylammonium, HDTMA) 改性粘土，它的分子结构式为：



有机阳离子与粘土矿物中的无机阳离子之间可以进行离子交换反应，表示为：



式中，A——粘土矿物中可交换的无机阳离子；

v——无机阳离子的价数；

OC——有机阳离子；

$\alpha$ ——有机阳离子的价数；

$\text{X}_v$ ——粘土矿物中进行离子交换的位置。

这种制备方法一般是将与粘土矿物阳离子交换容量相当的有机阳离子加入到粘土悬浮液中，搅拌 4~5 h。用蒸馏水洗涤数次后，即制成有机粘土矿物。利用不同数量的 HDTMA 改性蒙脱土可以获得不同改性量的有机蒙脱土。天然蒙脱土矿物和改性后的有机蒙脱土的理化性质见表 1.1。表中列出天然蒙脱土和改性后蒙脱土的有机物含量和层间距的数值。天然蒙脱土经过改性后，层间距变大，有

利于对有机污染物的吸附。

表 1.1 天然蒙脱土和有机蒙脱土的理化性质

	0 CEC	0.3 CEC	0.5 CEC	0.7 CEC	1.0 CEC
CEC/mol · kg <sup>-1</sup>	0.945				
有机质含量/%	未检出	7.20	11.8	15.8	21.2
层间距/nm	1.54	1.84	2.05	2.31	2.47

有机化合物在粘土矿物表面的吸附可通过阳离子交换（季铵离子和质子化的官能团）、有机阴离子与矿物边缘上的正电位的静电吸引、离子偶极和配位键、氢键、共价键和  $\pi$  键等形式进行。天然蒙脱土中存在着大量的可交换的无机阳离子，在用有机阳离子改性时，通过离子交换和有机阳离子之间存在着疏水作用以及强烈的范德华力，蒙脱土层间无机阳离子很容易被有机阳离子取代而生成有机蒙脱土。当加入的阳离子表面活性剂量小于或者相当于粘土矿物的阳离子交换容量时，所有的阳离子表面活性剂基本上都通过离子交换吸附在蒙脱土上。当加入的阳离子表面活性剂量大于其阳离子交换容量时，有的阳离子表面活性剂通过疏水键吸附在蒙脱土上（Xu 等，1995a）。用季铵盐阳离子表面活性剂制备有机蒙脱土，由于有机阳离子的水合作用明显小于无机阳离子，因而水中有机污染物容易分配或吸附到有机蒙脱土上。

### 1.2.2 有机粘土表面性质

由于有机粘土在工业和环境方面的广泛应用，人们对有机化合物在粘土矿物上的复合模式及条件有了更深入的认识，如烷基胺（铵）盐等脂族分子的吸附可通过离子交换完成。大量关于烷基胺盐—蒙脱土的研究表明烷基胺可以呈单层、双层、假三层等形式平卧于硅氧层表面，也可斜交或直立于硅酸盐表面（石蜡质构型）（王晓蓉等，1997）。以上结构中蒙脱土晶层间距是逐渐递增的。如果希望烷基平卧于矿物表面，以使其在有机溶剂中分散性能最好，必

须符合蒙脱土单位交换点占有面积与覆盖剂离子截面积二者相匹配的原则，如对于层电荷为 0.38~0.44 的蒙脱土，单位交换点占有面积为 1.10~1.25 nm<sup>2</sup>。其最佳的覆盖剂是离子截面积为 1.10~1.25 nm<sup>2</sup> 的长链单烷基季铵盐，如十六烷基三甲基铵盐、十八烷基铵盐和十八烷基三甲基铵盐。在这种结合中，蒙脱土表面被烷基离子有效地覆盖，并以稳定的双层平卧状态排列，因此，在有机溶剂中能被充分溶剂化，并解离成薄片，显示出较好的凝胶性能。而当烷基胺离子过小时，矿物的一部分层面未被“碳—氢化”；当烷基过大时，有机分子则斜交于矿物表面。对于烷基较大的季铵盐，其烷基链可通过“亲脂作用”吸附更多的表面活性剂分子，因而季铵盐在粘土矿物表面的吸附量可远高于其阳离子交换量。

近年来，在对有机粘土表面化学性质的研究中，人们较为感兴趣的是有机物对粘土矿物表面的修饰作用。许多有机物如 DDT、氯酚或溴酚、联酚等在水溶液中只能被自然粘土表面极少量地吸附，但是当粘土表面上覆盖有既具疏水基又具亲水基的有机化合物如烷基胺时，则可大大增强其对非极性或弱极性有机物的吸附能力。如十六烷基三甲基铵—蒙脱土和十六烷基吡啶（CPC）—蒙脱土对水溶液中对硝基苯酚的吸附量可分别达到 475 mg/g 和 400 mg/g，远远大于自然蒙脱土的吸附量（125 mg/g）（朱利中等，1995）。有机粘土对吸附苯、烷基（甲基、乙基、丙基、丁基等）苯、萘、三氯乙烯也具有显著的增加作用。蛭石、伊利石与蒙脱土一样也可因吸附烷基胺盐而增加对上述芳香化合物的吸附能力。另外，改性粘土中 HDTMA 的含量越高，HDTMA 改性粘土的晶层间距越大，对这些非离子性有机化合物的吸附能力也越强（王晓蓉等，1997）。曾用二甲基双十八烷基铵、十八烷基苯—二甲基胺与蒙脱土复合，发现它们对几种有机物吸附能力的顺序为：酚、苯胺和硝基乙烷 > 十六烷基吡啶和二乙基酮 > 顺丁烯二酸和乙氧基醋酸。Boyd 等对五氯酚（PCP）在几种有机粘土上吸附能力的研究中发现：含有强疏水性基团的双十八烷基二甲基铵—蒙脱土对 PCP 的吸附能力是自然蒙脱土的 10 倍，而含有弱疏水性基团的四甲基铵—蒙脱土对 PCP 的吸附能

力要弱得多。以上特性表明季铵盐上烃基的性质对合成的有机粘土的疏水性起决定性作用。除了对芳香化合物的吸附外，有机粘土对污水中的油脂具有更显著的去油能力，其吸油能力可达自身重量的60%。

有机阳离子烷基链的长度和粘土矿物电荷大小，决定了有机阳离子在粘土内层的排列方式。利用长链季铵盐有机阳离子（如 HDTMA, DODMA 等）制成的有机粘土矿物中，阳离子的 N 端被吸附在带负电荷的粘土表面上，烷基链相互挤在一起形成一有机相。这一有机相的厚度取决于粘土的阳离子交换容量及烷基链的大小，例如 HDTMA 的烷基链可以平卧的单层（0.41 nm）、双层（0.81 nm）、准三层（1.21 nm）甚至倾斜立着等方式排列在粘土内层。单层排列的有机阳离子，两面都直接与粘土层接触；双层排列的有机阳离子，只有一面与粘土层直接接触；而倾斜立着的有机阳离子，其排列方式就完全不同，它们和粘土层表面之间没有直接接触，因而可明显改变有机粘土矿物对有机污染物的吸附能力。对于常见的低电荷密度的蒙脱土（如 CEC 为 90 cmol/kg），有机相最多由二层烷基链组成。但高电荷密度的蒙脱土（如 CEC 为 120 cmol/kg）可形成准三层烷基链有机相。蛭石一般可以形成倾斜立着的烷基链有机相。烷基链在粘土层间的排列可由 X 射线衍射法测定层间距来确定。

如表 1.1 和图 1.1 所示 利用 X 衍射测定天然蒙脱土和有机粘土的层间距，可知经长链的 HDTMA 改性的蒙脱土的层间距有了明显的增加，而且改性量越大，层间距越大。

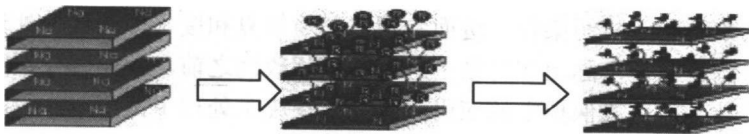


图 1.1 经 HDTMA 改性后的蒙脱土的层间距扩大示意图

同活性炭相比，有机粘土并不是利用表面区域的微孔进行表面

吸附，因此，当所吸附的组分中含有高分子量的有机物时，就不存在由于空隙被堵塞而导致的吸附性能下降的问题。恰恰相反，由于改性后层间距变大以及有机粘土吸附有机污染物的分配作用的机理，使有机粘土对大分子量非极性有机化合物有很强的吸附能力。

由于有机粘土和活性炭在吸附机理上的不同，常用的活性炭的再生方法也就不能全部适用于有机粘土的再生。Pinnavaia 实验室曾用灼烧的方法处理吸附了氯代苯酚的表面活性剂改性过的粘土，可以完全去除氯代苯酚和表面活性剂，经测定其表面积和层间距，发现其结构没有任何改变。把表面活性剂再次引入到蒙脱土中，可以继续吸附氯代苯酚。灼烧的方法对有些化合物效果较好但是成本高，表面活性剂被分解，从经济角度考虑是需要改进的。另外有机化合物灼烧分解还可能会对环境造成二次污染。Park 和 Jaffe 曾用改性粘土矿物去除被污泥吸附的有机物。原理就是有机污染物会在污泥和有机粘土之间重新分配，而有机粘土具有较大的吸附能力，进而有机污染物被分离出来（Park、Jaffe, 1995）。但是用同样的思路来处理有机粘土确实很难行得通。因为有机粘土已经具有很强的吸附能力，再寻找一种吸附能力更强的吸附剂不仅是困难的，而且再处理这种吸附剂困难更大。所以寻找一种高效低耗的再生方法，具有现实意义。

### 1.3 有机粘土对有机污染物吸附

在环境科学研究中，经过阳离子表面活性剂改性的有机粘土主要用来吸附有机污染物，进而希望在环境修复和废水、废气的处理中得到应用。实际上在对粘土进行有机化改性之前，人们就在不断探索粘土在环境保护中的应用。膨润土在废水处理中主要用作吸附剂和絮凝剂，早在 1930 年代已用于水和废水的处理中。最近几年，膨润土在废水处理中的应用研究较为活跃，用于废水中有机物和重金属的处理。高廷耀等研究了蒙脱土对水中苯、甲苯和乙苯的吸附作用；张彩云等还用膨润土吸附处理废水中的酚；赵东源等则用天

然蒙脱土吸附处理印染废水，对酸性阳离子染料的脱色率达 90% 以上，COD 去除率达 96.9%；张法军等用膨润土絮凝剂处理味精废水；夏海萍等还用膨润土处理焦化废水中氨氮。人们还用膨润土—混凝剂联合处理废水，以进一步提高污染物的去除效果和固—液分离速度。用膨润土吸附—絮凝法处理废水中的 Pb，使废水中低浓度 Pb 的去除率达 93.1%。

虽然膨润土具有较好的吸附性能，但直接用于废水处理，往往不能达到很好的处理效果。一般用于废水处理的膨润土是经过一次或二次改性处理，或将膨润土焙烧成粒状大面积材料，进一步增强其吸附能力及去除效果。膨润土改性的常见方法两种：一是活化；二是添加无机或有机化合物或同时加入无机、有机化合物制成复合膨润土，以满足不同用途的需要，并提高其处理废水的能力。陈天虎等的研究表明，天然蒙脱土经钠化和无机聚合物改性处理后，对有机污染物的吸附能力大幅度提高。改性蒙脱土在投加量为 0.1% 时，处理红色印染废水，COD 去除率 85%，脱色率 88% 以上；处理蓝色印染废水，COD 去除率 94%，脱色率达 98%。沈学优等分别用  $Zn(NO_3)_2$ 、 $Cu(NO_3)_2$  改性膨润土制得 ZnO-膨润土、CuO-膨润土，并分别研究了 ZnO-膨润土、CuO-膨润土、活性膨润土对水中苯胺光化学降解的催化作用，结果表明，改性膨润土能有效地催化苯胺的光解。由此可见，改性膨润土不论在废水的吸附处理，还是在水中有机污染物的催化光解方面都有良好的应用前景。

### 1.3.1 有机粘土吸附地下水和土壤中的有机物

经表面活性剂改性后的粘土矿物有机质含量大大增加，增加量来自吸附在粘土上的阳离子表面活性剂。由于蒙脱土的 CEC 比较大（0.945 mol/kg），经交换、吸附的表面活性剂的量比较多。天然蒙脱土中有机质含量很低几乎到了不可测的程度，经改性后其有机质含量很高（7.20%~21.2%），说明改性可以使粘土从“无机”特征变成成为部分的“有机”特征。

天然土壤对环境中有有机污染物的吸附，存在两种不同的作用机

制 (Prost, 1975; Chiou 等, 1979) : 矿物质的表面吸附作用 ; 有机物在土壤有机质中分配 , 即有机污染物从水中分配到土壤有机质中 , 是一种分配作用 (Prost, 1975; Chiou 等, 1979、1983) .

Mingelgrin 等人认为 , 有机污染物在土壤上发生表面吸附作用 , 浓度相当低时 , 可以观察到线性关系 (Wu 等, 1986) 。但大多数研究者都认为 , 非离子化有机物在土壤上的吸附主要是通过分配作用来完成的 (Sheng 等, 1995; Xu 等, 1994) 。Karickhoff 指出 , 所有憎水性有机化合物的吸附等温线在较宽浓度范围内都是线性的 , 并且线性系数和所研究的土壤的有机质含量相关 (Mcbride 等, 1977) 。按照这种理论 , 有机污染物在土壤中吸附量主要与土壤有机质含量和污染物的憎水性相关 , 因此通过一定的方法提高天然土壤中有机质的含量 , 就可以增加土壤对非离子型有机污染物的吸附能力。因此 , 经过简单的离子交换 , 所生成的有机粘土矿物能极为有效地吸附非离子型有机污染物。

有机粘土矿物对非离子型有机污染物的吸附作用 , 主要取决于有机阳离子的大小及粘土的阳离子交换容量。用长链季铵盐阳离子制成的有机粘土 , 矿物中的烷基有机相具有疏水性质 , 水分子一般难以存在于这类有机粘土矿物的层间 , 而非离子型有机化合物却极易被烷基有机相所吸附 , 使这类有机粘土矿物成为极好的吸附剂。

由于分配理论成功地应用于天然土壤对水中有机污染物的吸附 (即吸附等温线是直线 , 没有竞争性吸附等) , 人们把这类有机粘土矿物对水中有机物的吸附也看作是分配过程。Sheng 等人的研究表明 (Sheng 等, 1995) , 这类有机粘土矿物对脂肪族化合物的吸附等温线呈向上翘的形状 , 而对芳香族化合物的吸附等温线则呈双 S 型。进一步的研究表明 , 脂肪族化合物是通过分配而被这类有机粘土矿物所吸附。但由于吸附量极高 (比天然土壤高几十甚至成百倍) , 层间的有机相已不再是纯的烷基有机相 , 而是由原烷基有机相加上所吸附的脂肪族化合物组成 , 使其对脂肪族化合物的吸附能力进一步提高 , 导致吸附等温线呈向上翘的形状。另一方面 , 由于芳环中离域  $\pi$  键的存在 , 芳环与有机阳离子 N 端一粘土表面之间的偶极发

生强烈作用，这种作用实际上产生了溶剂化效应，使有机阳离子的 N 端也吸附了许多芳香化合物分子。这种协同性的吸附使吸附等温线呈 S 型，同样，芳香化合物也通过分配被有机粘土矿物所吸附。由于溶剂化效应的存在，溶剂化所产生的能量足以使粘土的层与层之间膨胀开来，这就更加促进了分配过程的进行，使这类有机粘土矿物对芳香化合物的分配吸附比对脂肪族化合物的分配吸附更高，故由分配造成的吸附等温线仍向上翘。上述吸附机理的研究表明，把这类有机粘土矿物吸附剂应用于含有多种有机污染物的水处理过程中不会产生竞争效应而降低吸附效率。研究表明，脂肪族化合物吸附到有机粘土矿物上可以提高有机粘土矿物中有机相的吸附能力，从而提高有机粘土矿物对其他有机物的吸附；芳香族化合物吸附到有机粘土矿物上可以增加粘土层间距和提高粘土中有机相的含量，从而提高粘土对其他有机物的吸附能力。总之，多种有机污染物的存在可产生协同效应，进一步增大了有机粘土矿物的吸附容量（王晓蓉等，1997）。

用短链季铵盐阳离子制成的有机粘土矿物，对水中有机污染物的吸附发生在硅氧表面上，可以较好地用 Langmuir 等温式来描述。但最近的研究表明，用 Langmuir 等温式来描述这类吸附仍产生较大的偏差，其原因是 Langmuir 等温式没有考虑到吸附剂表面的不均匀性。由于粘土表面电荷的不均匀分布，有机阳离子在表面上的分布也是不均匀的，孔径大小分布的测定反映了这一点。TMPA—蒙脱土对苯和丙苯的吸附表明，由于苯分子相对较小，它们可吸附在大小不一的孔中，Langmuir 等温式不能准确地描述苯的吸附，而必须采用带有能量分布函数的等温式来描述。另一方面，由于丙苯的分子相对较大，它们不能进入小孔，而只能吸附在较大的孔中及平面上，Langmuir 等温式能很好地描述丙苯在 TMPA—蒙脱土上的吸附（王晓蓉等，1997）。

有机粘土对垃圾渗滤液中的卤代烷烃、苯系物、氯代苯类、酚类、硝基苯类、萘胺、重金属及其化合物等主要污染物都有很好的吸附能力，这种优越的性能，应该在环境保护方面，特别是日益严重的垃圾污染中得到更深入的研究开发和更广泛的综合利用。由于

垃圾填埋场的填土层对垃圾渗滤液有很强的吸附能力，在达到饱和之前，多层填土层对污染物质的净化数量是相当可观的。但垃圾渗滤液具有高浓度、强污染、组分复杂，特别是有机污染物种类繁多的特点，从垃圾渗滤液中检测出 77 种有机污染物，有相当数量的致癌物和有毒有机物，被列入我国环境优先污染物“黑名单”的就有 5 种。若采用粘土矿物直接用于填土层，虽有一定的效果，但很有可能产生有机物的外漏，特别是对有机组分复杂、含量高的渗滤液。有机污染物在土壤中的迁移能力依赖于土壤对污染物的吸附程度，在填埋防渗材料中加入少量有机粘土矿物，将增加防渗材料对有机污染物的吸附能力，明显延缓有机污染物穿透填埋防渗材料的速度。有机粘土矿物将成为一种简单、有效、经济的污染控制和环境修复的有用工具，当然，实际中的应用还有待于进一步试验和研究。美国已有人提出向底层土壤或蓄水层现场注入阳离子表面活性剂，使其形成一个吸附区，用来拦截或固定污染物，防止地下水进一步污染，同时配合化学和生物降解手段，可提供一种新的“现场”综合修复技术，来永久地消除地下水污染物（王晓蓉等，1997）。

土壤中有机物的转化都是在微生物如细菌、真菌等的作用下进行的，土壤胶体物质影响微生物的数量、群落结构和生物活性，进而影响有机物的转化。这是一个复杂的生物化学过程，虽然有人就土壤矿物对微生物数量、活性的影响进行过研究，但其中的未知因素仍远远多于所得的初步结论。这一领域的研究将有赖于有机化学家、微生物学家和粘土矿物学家们的共同努力。

### 1.3.2 有机粘土处理有机废水

我国朱利中等人曾将有机粘土用于印染废水的处理，发现用有机粘土和  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  联合处理有机废水，可以有效地降低水样的 COD，提高固-液分离速度（Mcbride 等，1977；朱利中等，1994、1998）。孙家寿等用膨润土、硫酸铝、溴化十六烷基三甲铵制成膨润土复合吸附剂，并将其用于处理煤气洗涤废水，可使煤气洗涤废水的 COD 值由 13 850 mg/L 降至 2 286 mg/L，去除率 83.5%；酚由 1 570 mg/L

降至 630 mg/L,去除率 59.9% ;油类物质由 150 mg/L 降至微量 ;SS 则由 2018 mg/L 降至 30 mg/L,去除率 98.6%。无机-有机复合膨润土还可以用于去除工业废水中苯并(a)芘、多氯酚等优先有机污染物。

朱利中等人分别利用氯化十六烷基吡啶和溴代十六烷基三甲铵改性膨润土,研究有机粘土处理苯酚废水的能力。发现这两种有机粘土对水中苯酚吸附很快达到平衡, pH 值为 3~9 时,有机膨润土处理苯酚的效果基本一致; pH 大于 11 时,有较高的去除率,比原土处理苯酚的效果提高 8 倍以上(朱利中等, 1994、2000)。

### 1.3.3 有机粘土处理有机废气

利用有机粘土处理有机废气的研究,相对于处理有机废水要少得多,研究结果表明,粘土类矿物对气态挥发性有机物也具有一定吸附能力。在研究有机膨润土吸附水中不同极性有机物的基础上,发现用长碳链表面活性剂改性的膨润土,可以创造出一个很好的分配介质,使有机物“溶解”在长碳链阳离子表面活性剂形成的有机介质中,因此,有机膨润土可以吸附气态苯等有机废气。

朱利中研究了有机膨润土对苯蒸气的吸附,结果表明,苯蒸气在原土上的等温吸附曲线呈非线性,其吸附热为  $-30.6 \text{ kJ/mol}$ ,主要吸附机理为矿物质表面吸附。表面活性剂改性后,膨润土的吸附能力远大于原土,苯蒸气在有机膨润土上的吸附等温线呈线性,共吸附热  $29.7\sim 20.8 \text{ kJ/mol}$ ,吸附作用中有机质的分配作用贡献率较大,吸附系数与有机碳含量成正相关(朱利中、苏玉红, 2001; 苏玉红、朱利中, 2001)。

有机粘土对非离子有机物有比较高的吸附能力,但是其吸附容量常常远低于活性炭,由于阳离子表面活性剂价格相对较高,如果没有再生的手段,利用有机粘土处理有机废水是不经济的,因此,有必要开发有机粘土的回用技术。

## 1.4 好氧生物流化床处理废水研究

### 1.4.1 前言

好氧生物流化床是一种将生物膜法和化工流态化技术运用于污水处理的一种新型生化处理装置。由于它具有处理效率高、容积负荷大、抗冲击能力强、设备紧凑、占地少等优点，因而引起了环境工程研究者的极大兴趣，并进行了广泛研究，被认为是未来最具发展前途的一种生物处理工艺。目前研究和应用最普遍的是三相流化床，研究热点是三相好氧生物流化床的结构和载体的选择，它们是好氧生物流化床发挥高效作用的关键所在。

### 1.4.2 好氧生物流化床的类型

从床型结构来看，目前的三相好氧生物流化床大体上可分为传统外循环流化床和气升式内循环流化床两类。

传统外循环流化床依靠空气的提升作用或辅助循环泵使载体流态化并与污水在主床和外床间作循环运动，这类流化床生物载体脱膜较为困难，需采用专门的机械脱膜装置进行处理。

气升式内循环流化床含有一根或多根内导流筒，依靠空气的升液作用，载体粒子和污水在内管与外筒之间作循环流动，外覆生物膜的载体粒子在整个反应器内较为均匀地分布，在供氧良好的条件下同底物充分接触，非常适合于好氧生化处理。

日本的室山胜彦研究了内循环三相流化床对 BOD 与难降解酚及有机胺等有机物的生化处理特性后，认为气升式内循环流化床比传统外循环流化床更具有优越性，在同一条件下，含导流筒的内循环流化床反应器的底物去除率约为外循环流化床反应器的 1.5 倍。因此，当今三相生物流化床反应器的研究与应用，大多集中在气升式内循环流化床反应器上。

### 1.4.3 好氧生物流化床的载体类型

流化床生物载体一般选择那些易于生物附着生长、密度适当、易流化、少流失和能脱膜的颗粒。其粒径约在  $0.2 \sim 10 \text{ mm}$ 。比重常在  $1.0 \sim 3.0 \text{ g/cm}^3$ ；流化床载体投配率一般在  $5\% \sim 10\%$ 。常用的生物载体有砂粒、陶瓷、焦炭、活性炭、塑料球等。蔡建安等发现，在气升式流化床反应器中使用粗粒焦炭与细粒石英砂组成的混合载体来处理废水，有良好的效果。与单一载体相比，不同粒径级配的混合载体容积负荷高，不易流失，有利于载体挂膜和氧的转移传质，可降低曝气能耗。李探微等也采用气升式流化床反应器处理污水，对炉渣、焦炭、塑料颗粒载体进行了比较试验。结果表明，塑料颗粒较易流化，但稍有流失；载体挂膜效果，焦炭略优于炉渣，塑料效果最差；有机物降解作用，焦炭、炉渣两者对 COD 去除率相当，塑料效果最差。Edwards 在研究生物流化床处理高浓度化工废水时发现，颗粒活性炭流化床比以砂粒作载体的流化床具有更高的抗 COD 冲击负荷的能力，也能更迅速地启动。Ouyang 等用不同大小的粒状活性炭研究最佳载体大小，发现  $30 \sim 40$  目大小的活性炭处理效率最高，运行最稳定。

在利用生物流化床处理废水的过程中，载体的选择是非常重要的，因此，本研究以有机粘土作为载体，探索用有机粘土生物流化床处理含油废水和对苯二甲酸废水的可能性。

## 1.5 本研究的主要内容、目的和意义

### 1.5.1 本研究的主要内容

在前人研究的基础上，从实际应用所要考虑的问题出发，重点从以下几个方面研究有机粘土在环境保护中的应用。