

知识介绍

改性蒙脱土环保材料在环境安全治理中的研究与应用

陈有梅¹, 张亚婷¹, 周安宁¹, 颜冬²

(1. 西安科技大学化工学院, 陕西 西安 710054; 2. 北京恒天易德化工有限公司, 北京 100029)

摘要:介绍了改性蒙脱土的分类及改性蒙脱土环保材料在国内外环境安全治理、防治技术中的研究现状与应用前景,着重论述了我国改性蒙脱土环保材料在环境污染治理中废水处理的研究进展,指出目前我国改性蒙脱土环保材料研究中所存在的一些问题,最后对改性蒙脱土环保材料的应用前景进行了展望。

关键词:蒙脱土; 改性蒙脱土; 环保材料; 环境安全

中图分类号: X5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)01-0086-04

Research and application of modified montmorillonite environmental protection materials in environmental safety treatment

CHEN You-mei¹, ZHANG Ya-ting¹, ZHOU An-ning¹, YAN Dong²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;

2. Eternwin Chemicals (China) Co., Ltd., Beijing 100029, China)

Abstract: The kinds of modified montmorillonite, its research progress and application in the environmental safety treatments, the prevention and cure technology using modified montmorillonite environmental protection materials both at home and abroad are reviewed. The research progress of montmorillonite materials in wastewater treatment in China is mainly discussed. Some problems existing in the researches are pointed out. The future application of the modified montmorillonite materials for environmental protection is also previewed.

Key words: montmorillonite; modified montmorillonite; environment material; environmental security

在污染物的治理中,废水(污水)的处理是一个较难解决的问题,若采用传统的无机絮凝剂处理,不仅效力低、用量大,而且造成治理总成本居高不下。传统处理方法对一些特殊废水和污水的处理根本无效,用微生物处理废水和污水是一种比较理想的方法,但应用范围有一定局限性。寻找新的环保材料和效果良好的处理方法,是目前研究者所关注的问题。蒙脱土是具有很高的离子交换能力、良好的吸附性、特殊的体积膨胀性和可塑性的新型环保材料,并且不会在使用过程中造成二次污染问题,这些特性使蒙脱土及其改性蒙脱土在环保治理中具有巨大的应用潜力。

1 改性蒙脱土的分类

蒙脱土是膨润土的主要成分,属层状硅酸盐黏土矿物。蒙脱土属于单斜晶系,2:1型层状结构。蒙脱土具有负电性,因而可吸附交换性阳离子和极

性分子,具有良好的吸附性、离子交换性和体积膨胀性,在水溶液中可通过吸附、离子交换、混凝等作用与污染物发生作用。

用作环保材料的蒙脱土主要有 2 种形式,一是将钙基蒙脱土钠化改性制成钠基蒙脱土或酸化制成活性白土,或是将蒙脱土的层间插入一些无机、有机离子或分子,经过进一步的层间反应制得蒙脱土层间复合材料。蒙脱土经金属离子、有机季铵盐、羟基金属等柱撑后,其层间距、比表面积、吸附性能、表面酸性和耐热性能等性质得到改善,在环境治理、催化及其他领域中的应用得到了广泛关注。

天然蒙脱土大体分为钙基蒙脱土和钠基蒙脱土。目前在环保领域应用较多的改性蒙脱土分类有活化蒙脱土、有机蒙脱土、交联蒙脱土和有机交联蒙脱土。

(1)活化蒙脱土。蒙脱土活化的方法很多,酸化活化蒙脱土时,蒙脱土层间的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等转变为

可溶性盐溶出,层间距扩大,吸附能力增加。活化蒙脱土常用于脱色、油污处理等,还可生产4A沸石。

(2)有机蒙脱土。有机蒙脱土是由钠基蒙脱土经表面活性剂改性制成。根据改性所用表面活性剂的不同,可分为单阳离子有机蒙脱土、双阳离子有机蒙脱土、阴-阳离子有机蒙脱土等。对单阳离子有机蒙脱土研究较多。近年,开始探索双阳离子、阴-阳离子、阴离子、非离子表面活性剂改性的有机蒙脱土。双阳离子有机土具有强吸附性能。用非离子表面活性剂改性蒙脱土,其吸附容量高于单阳离子有机土,化学稳定性也更好。

(3)交联蒙脱土。交联蒙脱土是用交联剂代替蒙脱土层间可交换的阳离子,将单元层桥联并撑开,形成一种二维通道的“层柱”状结构的新矿物。常用的交联剂为金属阳离子(Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 等)水解产生的金属羟基阳离子。

(4)有机交联蒙脱土。将有机物插入交联蒙脱土层间,可得到孔径更大的有机交联蒙脱土,吸附性能进一步改善。吴平宵等^[1]用有机交联蒙脱土取得了较好的效果。

2 国内外蒙脱土环保材料的研究与应用现状

自20世纪80年代以来蒙脱土在环保上的应用有了较大发展,改性蒙脱土环保材料的研究主要是用于废水与污水处理。用于废水与污水净化处理的改性蒙脱土,其吸附能力超过活性炭,在污水净化中起捕收剂作用,不仅能吸附大量的有机悬浮物、重金属离子,还能去除细菌、病毒等微生物。国外研究发现,改性蒙脱土在废气处理、固体废物处理的效果也超过活性炭。

国外对于蒙脱土的应用研究比较早,特别是对于蒙脱土复合材料的研究,早在1977年Brindley等^[2]就利用聚合羟基铝离子和锆离子合成了黏土-无机聚合物复合材料。我国自20世纪90年代以

来,也开始研究蒙脱土在环保领域中的应用,目前国内蒙脱土环保材料在环境污染治理方面的研究,以废水与污水处理研究为主。

2.1 有机污染物废水的处理

有机蒙脱土用于废水中有机污染物的处理研究较多。如McBride等^[3]首先提出了使用改性蒙脱土吸附去除水中的有机物,比较了原矿、 Cu^{2+} 改性蒙脱土、十六烷基三甲基铵盐改性蒙脱土矿物对水中几种有机物的吸附行为,结果发现有机改性蒙脱土可去除71%的间二氯苯、57%的1,2,3-三氯苯。Wolf等^[4]系统地研究了丙基胺、十二烷基胺和十二烷基二胺的铵盐等11种有机污染物的吸附情况,结果表明丙基胺改性蒙脱土效果最佳。Boyd等^[5]提出有机蒙脱土去除杀虫剂,五氯苯酚、十八烷基二甲基季铵盐改性蒙脱土对五氯苯酚的吸附容量可达12 mmol/100 g,比未改性蒙脱土大30倍。Smith等^[6]用10种有机脂肪铵改性蒙脱土,结果苯基三乙基季铵盐改性土对三氯乙烯吸附容量可达2 000 mg/g。David等^[7]用季铵盐改性蒙脱土吸附水中的十二烷基苯磺酸钠,吸附很快,为单层吸附,并符合Freundlich吸附等温模型。孙家寿等^[8]用铝锆交联蒙脱土对废水中有机物有较好的吸附性能,可达55.6 mg/g。朱利中等^[9-10]用阴-阳离子有机蒙脱土吸附水中苯胺、苯酚,结果吸附性能优于单一阳离子有机蒙脱土。吴平宵等^[1]用有机交联蒙脱土处理苯酚废水,发现在一定条件下,苯酚的去除率可高达95%以上,且吸附了苯酚的有机交联土能通过灼烧再生,结论为:①有机土层间距和吸附量随改性所用表面活性剂碳链的增长而增大;②表面活性剂加入量低于蒙脱土阳离子交换容量(CEC)时,有机蒙脱土的层间距和吸附量随加入量的增加而增加,当加入量超过CEC时,层间距、吸附量将不再增加;③吸附作用大小取决于有机阳离子大小和CEC。蒙脱土层间复合材料不仅可以作为废水处理中的吸附剂,

(上接第85页)

参考文献

- [1] Oda J, Akimoto K, Sano F, *et al.* Diffusion of energy efficient technologies and CO₂ emission reductions in iron and steel sector[J]. *Energy Economics*, 2007, 29: 868 - 888.
- [2] 白冰, 李小春等. 中国CO₂集中排放源调查及其分布特征[J]. *岩石力学与工程学报*, 2006, 25(1): 2918 - 2923.
- [3] Kim Y, Worrell E. International comparison of CO₂ emission trends in the iron and steel industry[J]. *Energy Policy*, 2002, 30: 827 - 838.
- [4] Price L, Sinton J, Worrell E, *et al.* Energy use and carbon dioxide emissions from steel production in China[J]. *Energy*, 2002, 27: 429 - 446.
- [5] 周和敏, 聂祥仁等. 钢铁生产流程CO₂编目分析评价[J]. *广州环境科学*, 2002, 17(1): 21 - 24.
- [6] 韦保仁, 八木田浩史. 中国钢铁生产量及其能源需求和CO₂排放量情景分析[J]. *冶金能源*, 2005, 24(6): 3 - 6.
- [7] UNEP, OECD, IPCC Guideline for National Greenhouse Gas Inventories [J]. IPCC Bracknell, 1995(3): .
- [8] 孟繁强, 姜琪, 等. 钢铁行业清洁生产评价指标体系研究[J]. *钢铁*, 2003, 38(S1): 152 - 157. ■

也是蒙脱土深加工的一个主要方向。

纺织印染废水具有量大、有机物含量高、成分复杂等特点,成为难处理的工业废水之一,其常用的治理法有物化法、生物法、物化-生物串联法三大类。吸附法与混凝法属于常规的且又比较行之有效的物化方法^[10],陈天虎等^[11]将钙基蒙脱土经钠化和无机聚合物改性后,大幅度地提高蒙脱土对有机污染物的吸附能力,使处理后的印染废水的水质达到回用的要求。邵颖等^[12]采用无机-有机改性方法,将双长链阳离子表面活性剂插入蒙脱土层间,从而提高了有机蒙脱土的亲油性和对废水中有机污染物的吸附能力,改性蒙脱土吸附处理废水中分散大红溶液时,平衡速度快,吸附性能好。研究表明改性蒙脱土对印染废水的处理效果甚佳,是高效廉价的染料废水吸附剂。

2.2 重金属废水的处理

在环保领域重金属一般是指 Hg、Cd、Pb、Cr 等毒性显著的元素,也指具有一定毒性的一般重金属,如 Zn、Cu、Co、Ni、Sn 等元素。重金属不能被生物降解为无害物,它们在水中富集起来,造成水体污染,最终危害人类健康;重金属废水主要来自金属矿山、冶炼、电镀、染料等工业。研究表明,利用蒙脱土处理重金属废水对于整个重金属废水处理行业来说无疑又多了一种可选择的有效方法。如孔家寿等^[13]用 Mg、Al 等化合物改性蒙脱土经焙烧后用来处理含铬、磷废水,经一次或几次处理后,水质均可达到国家排放标准。孙胜龙等^[14]指出钙基蒙脱土经 Na、Al 物化改性后,可去除溶液中大于 95% Cr(IV)。改性蒙脱土与活性炭相比较,处理低浓度含 Cr(IV)溶液相似,在处理高浓度含 Cr(IV)溶液时,其效果优于活性炭。

2.3 味精废水的处理

我国是味精生产大国,2006 年产量达到 170 多万 t,占世界产量首位。味精生产绝大多数是以粮食为原料,除部分变成谷氨酸和逸出二氧化碳气体外,大部分以菌体蛋白、残糖、氨基酸、铵盐、有机酸及酸根的形式随母液排放了。通常所指的味精废水是指味精发酵液提取谷氨酸后排放的母液,为高浓度有机废水,具有酸性强、高 COD、高 BOD、高硫酸根、高菌体含量、低温等特点,难以压缩沉降,治理困难。张法军等^[15]研究出一种味精废水处理的新方法,精选蒙脱土经活化后,可生产 HB 絮凝剂。当其与味精废水混合时,沉降污泥中的蛋白质的质量分数为

42.5%,可用作优质饲料添加剂,污泥可综合利用。

2.4 放射性废物的处理与处置

近年来随着核电站建设的发展,利用黏土矿物处理核废料的问题已受到许多国家的重视。国际上一般采用蒙脱土来处理核废料。放射性核素在蒙脱土上的吸附有效地阻止了其在废物处置时的迁移;地下水在蒙脱土中的移动非常慢,也减缓了放射性核素在蒙脱土中的迁移。此外有机蒙脱土的热稳定性可达 200℃,在核废物工程屏蔽中有更好的利用,阻挡和缓冲放射性废料扩散,起到保护环境和防护人身免受放射性污染物危害的作用。Karamanis 等^[16]报道了以 NH₃ 及 Na⁺ 来处理聚合羟基铝蒙脱土复合材料可对 Sr²⁺ 和 Cs⁺ 放射性离子具有快速吸附的特性。若进一步研究,改性的羟基铝蒙脱土可望解决日趋严重的放射性元素环境污染问题。

2.5 土壤和地下水污染的防止及修复

蒙脱土在土壤和地下水污染的防止及修复方面主要用作土地填埋防渗。在垃圾填埋中,利用蒙脱土的吸附和阻挡性能,将蒙脱土作为放置场所的坑壁及坑底隔水混凝土的添加剂,能有效地提高混凝土的隔水效果和防渗能力,且能有效地防止有害物污染地下水水质。蒙脱土在水泥体系中改善了混凝土中的结构缺陷,并且能吸附污染物。若将有机土和传统的蒙脱土混合使用,其中的有机土可吸附有机污染物,而高度分散的钠基蒙脱土可以有效地阻止水的流动,防渗效果更好。

欧美国家在地下水污染修复方面取得了很大的进展。国外研究者正致力于“现场”综合修复技术的应用研究,利用土壤和蓄水层物质中含有的黏土,在现场注入季铵盐阳离子表面活性剂,使其形成有机蒙脱土矿物,用来截住和固定有机污染物,防止地下水进一步污染,并配合生物降解和其他手段,永久地消除地下水污染。

2.6 其他应用

蒙脱土环保材料也用于废气处理。采用钙盐、钠盐、氢氧化铝、氢氧化铁为活性组成物,以蒙脱土为载体,经混碾挤条后干燥、焙烧制成的脱氯剂,可用于石油化工气体的脱氯。在日本等国已有改性蒙脱土用于空气净化;蒙脱土与 MgO、CaCO₃ 混合干燥制成颗粒作为空气氧化硫分离剂;蒙脱土和钴化物在 800℃ 以上高温下焙烧制成催化剂用以内燃机废气净化,尤其能有效地吸附空气中的氧化硫与氧化氮,达到净化空气的效果。

3 我国蒙脱土环保材料开发与应用所存在的问题和应用前景

目前我国蒙脱土在环保开发应用方面存在一些问题:第一,从目前研究成果来看,我国蒙脱土在“三废”处理的研究应用范围较窄,在一些重要领域中的应用如油污处理、废塑料处理、城市垃圾处理、空气净化与废气处理和放射性废物处理方面资料不是很多;第二,目前大多数的研究成果还处于实验室的研究阶段,而且实验中所用废水绝大多数为模拟废水而非实际工业废水,工业废水与模拟废水相比更为复杂,影响处理的因素更多,这些实验室成果相对于实际生产,尚存在差距;第三,用作环保材料的蒙脱土多为原土或经过简单处理的初级产品,深加工产品也以有机蒙脱土作吸附材料居多,这也反映了目前我国蒙脱土产品开发的现状。利用改性蒙脱土层间复合材料的深加工产品作为环保材料将成为今后主要的应用与研究的方向。

当前传统的环保工艺及环保材料已经不能有效地解决日益增长的各种复杂的污染物的处理,只有发展新的环保材料才能很好的解决这一问题。蒙脱土作为一类重要的非金属矿物,经过多年来国内外学者的共同研究,越来越显示其在环保领域中应用的可行性和巨大的发展潜力。

改性蒙脱土用于环境污染治理,近年来理论研究活跃,但实际应用较少。蒙脱土改性深加工后作为废水(污水)处理的吸附环保材料,具有许多优点:①我国蒙脱土资源储量大,容易获得;②蒙脱土经活化、改性或柱撑后效果比原土明显提高很多;③改性蒙脱土可以去除水中无机的和有机的污染物;④蒙脱土具有比较高的物理、化学和生物稳定性;⑤比较容易再生,所产生的“有机污泥”可以加工后再利用。⑥蒙脱土不会在使用过程中造成二次污染。

加强蒙脱土在环保材料方面的科研工作,大力推广科研成果,使其尽快转化为工业生产力,使蒙脱

土在环保工程中发挥更大的作用。

参考文献

- [1] 吴平宵,张惠芬.无机-有机柱撑蒙脱石对苯酚的吸附[J].地球化学,1999,28(1):58-69.
- [2] Brindley G W, Sempel R E. Preparation and properties of some hydroxy-aluminium beidellites[J]. Clays Minerals, 1977(12):229-237
- [3] McBride M B, Pinnavaia T J, Mortland M M. Adsorption of aromatic molecules by clays in aqueous suspension[J]. Adv Environ Sci Technol, 1977(8):145-154.
- [4] Wolf T A, Demirel T, Baumann E R. Adsorption of organic pollutants on montmorillonite treated with amines[J]. Clays and Clay Minerals, 1985, 33(4):301-311.
- [5] Boyd S A. Pentachlorophenol sorption by organic-clays[J]. Clays and Clay Minerals, 1988, 36(2):125.
- [6] Smith J A, Jaffe P A, Chiou C T. Effects of ten quaternary ammonium cations in tetrachloromethane sorption to clay from water[J]. Environ Sci Technol, 1990, 24(8):1167-1172.
- [7] Rodríguez-Sarmiento D C, Pinzón-Bello J A. Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites[J]. Applied Clay Science, 2001, 18(6):173-181.
- [8] 孙家寿,刘羽,鲍世聪,等.交联黏土矿物的吸附特性研究(VI)[J].武汉化工学院学报,2000,22(2):33-35.
- [9] 朱利中,王晴,陈宝梁.阴-阳离子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.
- [10] 朱利中,任晓刚,俞绍斌,等.CTMAB-膨润土去除水中有机物的性能及机理[J].中国环境科学,1998,18(5):450-454.
- [11] 陈天虎,汪家权.蒙脱石黏土改性吸附剂处理印染废水实验研究[J].中国环境科学,1996,16(1):60-63.
- [12] 邵颖,王青清,刘维屏.膨润土改性及其在分散大红溶液脱色处理中的应用[J].环境科学与技术,1997(4):16-18.
- [13] 孙家寿,吴晓云.膨润土对铬、磷的吸附性能研究[J].非金属矿,1992(2):23-34.
- [14] 孙胜龙,赵晓明.钠、铝改造型膨润土对溶液中铬吸附及其机理研究[J].水处理技术,1999,25(5):344-349.
- [15] 张法军,张舟舟.膨润土絮凝剂在味精废水处理中的应用[J].非金属矿,1993(2):38-40.
- [16] Karamanis D T, Aslanoglou X A. An aluminum pillared montmorillonite with fast uptake of strontium and cesium from aqueous solution[J]. Clays and Clay Minerals, 1997, 45(5):709-807. ■

更正启事

2008年10月30日出版的《现代化工》增刊(2)中刊出的2篇文章:《渗透汽化膜分离技术如何在燃料乙醇的生产中发挥作用》(作者江冠金等,47~48,50页);《渗透汽化技术在燃料乙醇生产中的应用》(作者张鹏霞,144~146页),编辑在编辑稿件过程中误将“汽化”替换为“气化”,特此更正。

《现代化工》编辑部