

表面活性剂改性岩矿材料去除废水中 氯代烃的实验研究

胥思勤^{1,2}, 王焰新²

1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072
2. 中国地质大学工程学院, 湖北武汉 430074

摘要: 利用天然沸石、膨润土、碱性流纹岩及英安岩等岩矿材料及其表面活性剂 HDTMA-Br 改性产物对废水中有机氯化物的去除进行了实验研究。结果表明, 表面活性剂改性作用有利于增强岩矿材料对水中有机氯化物的去除作用, 其中, 改性膨润土去除效果最好, 二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯和氯苯的去除量分别达到 9.1, 18.9, 43.0, 20.0, 32.4 和 30.3 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。有机物在沉积物中的有机碳-水分配系数 K_{oc} 与岩矿材料对有机氯化物的去除量之间有良好的相关关系。

关键词: 有机氯化物; 废水; 岩矿材料; 沸石; 膨润土。

中图分类号: X703.1

文章编号: 1000-2383(2004)01-0055-04

收稿日期: 2003-05-08

Batch Experiments to Remove Chlorohydrocarbons from Wastewaters Using Surfactant-Modified Geomaterials

XU Si-qin^{1,2}, WANG Yan-xin²

1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China
2. Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Natural and surfactant-modified geomaterials (such as zeolite, bentonite, dacite and rhyolite) were used to remove chlorohydrocarbons from wastewater in this paper. The results show that surfactant (HDTMA-Br) can enhance the removal of chlorohydrocarbons by geomaterials, of which the modified bentonite shows the highest degree of removal of dichloromethane, trichloromethane, tetrachloromethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene, and chlorobenzene at 9.1, 18.9, 43.0, 20.0, 32.4 and 30.3 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. A good linear correlation exists between removal of chlorohydrocarbons and K_{oc} (which refers to the distribution coefficients of organic substances between the organic carbon of sediment and water).

Key words: chlorohydrocarbon; wastewater; geomaterial; zeolite; bentonite.

有机氯化物在化工、医药、制革、电子、农药等方面的广泛应用, 使其对环境和健康的影响日益引起全球的重视。相当一部分有机氯化物被列入美国 EPA 环境优先控制污染物, 严重威胁公众健康和环境。因此, 了解这些物质在环境中的迁移转化、发展有效的污染控制方法是当务之急。

许多岩矿材料因其特有的成分及结构特征而具有吸附、过滤、分离、离子交换、催化等优良的物理化学性能, 对环境污染物的治理具有独特的功效 (Lep-pert, 1994; Pansini, 1996; Li and Bowman, 1997, 1998; Li *et al.*, 1998; 李万山等, 1999; Penner and Lagaly, 2000)。同时, 它的储量丰富, 加工处理工艺

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (No. 49832005) 教育部优秀青年教师教学科研奖励计划。

作者简介: 胥思勤 (1972-), 女, 讲师, 2002 年毕业于中国地质大学 (武汉) 工程学院, 获环境工程专业博士学位, 现从事环境污染控制与修复的教学与科研工作。E-mail: xusiqin@263.net

相对简单,价格低廉。因此,岩矿材料的环境利用已经引起地学界和环境工程界的广泛重视。基于岩矿材料和水-岩相互作用机理的环境污染控制技术有望成为下个世纪重要的环保替代技术(林鸿福,1988;梁起和康定学,1994;沈耀良,1995;杨赞中等,1999;王焰新,2001;沈照理和王焰新,2002)。研究岩矿材料与污染物的作用,不仅有利于发展环境污染治理的新方法,而且有利于加深人们对污染物在环境中迁移转化的认识。

本实验选择二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯及氯苯作为目标污染物,以沸石、膨润土、碱性流纹岩、英安岩及其表面活性剂改性产物为实验材料,进行批次实验。

1 实验方法

(1)实验材料。本实验所用岩矿材料有4种:膨润土、沸石、英安岩及碱性流纹岩。膨润土和沸石产自河南信阳,英安岩及碱性流纹岩产自湖北鄂州。其中膨润土以蒙脱石为主,英安岩以石英、长石、方解石为主,碱性流纹岩主要含石英、长石,沸石以片沸石及蒙脱石为主(X射线粉晶衍射图略)。化学成分分析结果见表1。

表面活性剂改性材料的制备:将12.027 g十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA-Br)稀释至500 mL,配制成0.066 M的HDTMA-Br溶液。分别将150 mL、0.066 M的HDTMA-Br溶液加入装有50 g、60~100目的蒙脱石、沸石、碱性流纹岩、英安岩的烧杯中,20℃振荡8 h。然后以4 500 r/min的速度,离心分离20 min,将上层清液置于一容器中。分别向残余固体中加入170 mL去离子水,振荡8 h后,离心分离,离心条件同上,将上层清液置于同一容器中。如此重复两次。固体物质在45℃条件下干燥,即得表面活性剂改性材料。

(2)实验仪器。带OI Analytical 4560型吹扫捕

集样品浓缩器的HP6890型气相色谱分析仪。吹扫捕集样品浓缩器工作参数:吹扫气体为高纯N₂,吹扫温度20℃,吹扫时间11 min,解吸温度180℃,解吸时间4 min,烘烤温度180℃,烘烤时间20 min,阀温度100℃,传输温度100℃,样品温度20℃,样品进口温度40℃。

气相色谱工作参数:氢火焰离子化检测器(FID)250℃,HP-INNOWax聚乙烯乙二醇(polyethylene glycol)毛细管色谱柱,色谱柱程序升温:初始温度35℃(1 min),升温速率4℃/min,最终温度140℃。

(3)实验程序。将1.000 g、60~100目的实验材料(包括碱性流纹岩、改性碱性流纹岩、英安岩、改性英安岩、沸石、改性沸石、膨润土及改性膨润土等)置于40 mL玻璃瓶中,加入40 mL含有6种有机氯化物的模拟废水(其质量浓度组成为二氯甲烷1 200 μg·L⁻¹、三氯甲烷1 256 μg·L⁻¹、四氯化碳1 320 μg·L⁻¹、三氯乙烯1 185 μg·L⁻¹、四氯乙烯1 242 μg·L⁻¹、氯苯1 381 μg·L⁻¹)。盖上瓶盖,在20℃,150 r/min恒温振荡2 h。取出试样,用注射过滤器过滤,将滤液注入OI Analytical 4560型吹扫捕集样品浓缩器,用HP6890型气相色谱仪测定试样中各有机氯化物的浓度。

(4)有机氯化物空白损失实验。由于本实验所选目标污染物均为挥发性有机化合物,因此,在进行实验研究前,笔者进行了有机氯化物空白损失实验,以了解在本实验条件下目标化合物的挥发损失情况。

将40 mL工作溶液(其中二氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯、氯苯的质量浓度分别为1 199,1 202,1 214,1 147 μg·L⁻¹)置于40 mL玻璃瓶中,盖上瓶盖后,置于20℃恒温振荡箱中振荡。一段时间后取出,取一定体积溶液,用吹扫捕集-气相色谱法测定空白试样中有机氯化物浓度。结果表明,该实验条件

表1 实验材料化学成分

Table 1 Chemical compositions of experimental materials

名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	H ₂ O	w _n /%
英安岩	68.67	12.74	1.57	0.46	2.06	3.34	2.65	0.27	0.04	0.03	2.52	8.02
流纹岩	70.96	14.62	1.56	0.04	0.16	4.32	5.95	0.27	0.05	0.04	0.63	1.82
膨润土	63.40	11.74	1.42	2.66	1.54	0.35	0.26	0.08	0.02	0.01	12.78	18.32
沸石	79.45	12.12	0.59	1.68	1.66	1.09	1.14	/	0.05	/	/	10.68

注:沸石的化学成分引自梁起和康定学(1994);其余测试由中国地质大学分析测试中心完成。
万方数据

下,振荡时间在 23 h 以内时,有机氯化物的浓度变化极小.因本实验在 2 h 内完成,故可以忽略实验过程中有机氯化物的挥发.

2 实验结果与讨论

岩矿材料吸附有机氯化物的批次实验结果见表 2 和图 1.

(1)表面活性剂改性作用有利于岩矿材料对水中有机氯化物的去除.实验结果表明,虽然这几种性质表 2 岩矿材料吸附有机氯化物的批次实验结果

Table 2 Results of batch sorption experiments of chlorohydrocarbons

吸附材料	有机氯化物质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)					
	二氯甲烷	三氯甲烷	四氯化碳	三氯乙烯	四氯乙烯	氯苯
模拟废水	1 200	1 256	1 320	1 185	1 242	1 381
碱性流纹岩	1 168	1 198	1 148	1 124	1 130	1 264
改性碱性流纹岩	1 142	1 100	1 023	1 054	1 056	1 198
英安岩	1 134	1 176	1 101	1 089	1 101	1 243
改性英安岩	1 098	1 086	946	1 019	956	1 201
沸石	1 102	1 023	820	948	897	1 120
改性沸石	1 011	853	567	794	541	698
膨润土	1 056	902	678	848	801	902
改性膨润土	973	784	246	685	432	623

吸附材料	有机氯化物去除量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)					
	二氯甲烷	三氯甲烷	四氯化碳	三氯乙烯	四氯乙烯	氯苯
碱性流纹岩	1.3	2.3	6.9	2.4	4.5	4.7
改性碱性流纹岩	2.3	6.2	11.9	5.2	7.4	7.3
英安岩	2.6	3.2	8.8	3.8	5.6	5.5
改性英安岩	4.1	6.8	15.0	6.6	11.4	7.2
沸石	3.9	9.3	20.0	9.5	13.8	10.4
改性沸石	7.6	16.1	30.1	15.6	28.0	27.3
膨润土	5.8	14.2	25.7	13.5	17.6	19.2
改性膨润土	9.1	18.9	43.0	20.0	32.4	30.3

质差异较大的岩矿材料对模拟废水中有机氯化物的

去除量有较大差异,但同种岩矿材料在表面活性剂改性前后对有机氯化物的吸附却有相同的趋势,即表面活性剂改性后的岩矿材料对有机氯化物的去除量总是高于相应天然岩矿材料.例如,天然沸石对四氯化碳的去除量为 $20.0 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,改性沸石对四氯化碳的去除量达 $30.1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$.

(2)表面活性剂对不同材料有机氯化物去除的增强作用不同.以四氯化碳为例,改性碱性流纹岩、改性英安岩、改性沸石及改性膨润土对四氯化碳的去除量分别比相应的天然岩矿材料的去除量增加了 5.0 、 6.2 、 10.1 、 $17.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$.由此可见,表面活性剂对有机氯化物的吸附增强作用是与材料本身的性质密切相关的,即对不同的材料有不同的吸附增强能力.天然材料的吸附能力越强,表面活性剂改性后对有机氯化物的吸附增强能力越强,水中有机氯化物的去除量也就越大.

这是由于自然材料吸附能力越大,在改性处理时吸附的表面活性剂越多,与水接触后保持表面活性剂的能力越强,进入水体的表面活性剂较少,较多的表面活性剂仍然保留在固体材料颗粒表面,这就意味着有更多的疏水基团可以吸引水中的有机化合物,另一方面,吸附在固体表面的有机化合物比较稳定,不易再解吸进入水体.

(3)不同材料对水中有机氯化物的去除作用不同.这一点与各种材料之间性质的巨大差别有关.膨润土是以蒙脱石为主要成分的粘土,蒙脱石是 2:1 型层状铝硅酸盐,具有很大的比表面积、较强的吸附能力和离子交换能力,特别是改性后形成的有机膨润土.有机膨润土是指有机覆盖剂与膨润土层间或表面的阳离子发生交换作用,形成以离子链为主的有机复合物(沈照理和王焰新,2002).有机膨润土

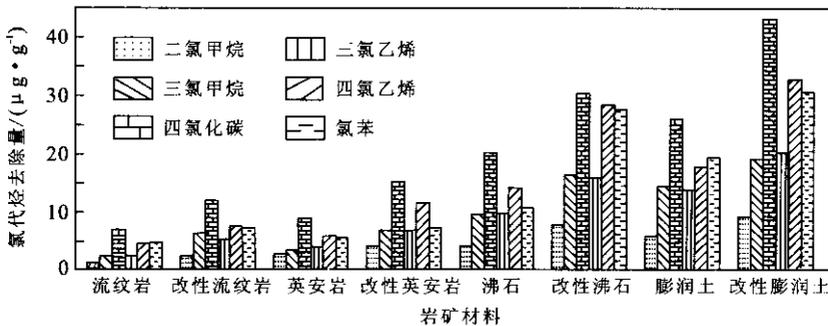


图 1 岩矿材料对水中氯代烃的去除

Fig. 1 Removal of chlorohydrocarbons by different geomaterials

对有机物的吸附有 2 种情况,一种是离子交换吸附,另一种是表面活性剂的非极性脂肪链“萃取”水中有机物。由于有机膨润土中非极性脂肪链的疏水作用,对有机物有较强的亲和力,有机氯化物主要是有机膨润土非极性脂肪链的“萃取”作用被有机膨润土所吸附。在本实验所用材料中,膨润土是吸附能力最强的材料。沸石也具有较强的吸附能力。沸石之所以能大量吸附物质,主要是由它独特的内部结构决定的。当沸石格架中的水被赶走,形成一个个内表面很大的孔穴,可以吸附并储存大量的分子。沸石的内表面远比一般颗粒的外表面大,1 μm 大小的一般固体颗粒每 g 仅有几个 m^2 的表面积,而每 g 沸石的内表面积竟有近千余 m^2 。因此,沸石的吸附量远远超过一般物质。碱性流纹岩及英安岩则是以石英、长石为主的火山岩,虽然经粉碎后具有一定的表面积,但是它们对有机氯化物的去除作用比较小。

(4)相同吸附材料对各有机氯化物的吸附能力不同。对于同一种材料,吸附作用的差异体现了化合物性质的某些差异。从实验数据看,不同材料对 6 种有机氯化物的吸附行为相当有规律,具体表现在:对于同一种吸附材料,氯代甲烷类同系物中随着化合物氯化度增大,氯代甲烷同系物的吸附量增大,四氯乙烯的吸附量也比相应的三氯乙烯的吸附量高。而氯苯的吸附量介于四氯乙烯与四氯化碳之间,与四氯乙烯相近。

考察各有机氯化物的物理化学参数和主要环境参数后发现,有机氯化物的主要环境参数之一,有机物在沉积物中有机碳-水中的分配系数 K_{oc} (简称为沉积物水分配系数)与有机氯化物的去除量之间有良好的直线相关关系,其中改性沸石和改性膨润土对有机氯化物的去除量与有机氯化物的 K_{oc} 的相关系数分别为 0.97 和 0.96。

沉积物水分配系数 K_{oc} 是表示有机化合物在固相中的有机碳和在水中的浓度分配的一个定量参数。通过该参数及其与有机氯化物吸附去除量的相关性,可以用来预测其他有机氯化物在吸附材料上的吸附作用大小。

3 结论

(1)表面活性剂改性作用有利于岩矿材料对有机氯化物的吸附。(2)不同表面活性剂改性岩矿材

料对有机氯化物的吸附能力存在差异。总体上讲,吸附能力由大到小的顺序为:改性膨润土 > 改性沸石 > 改性英安岩 > 改性流纹岩。(3)有机物在沉积物中的有机碳-水分配系数 K_{oc} 与岩矿材料对有机氯化物的去除量之间有良好的相关关系。

致谢:本项目研究得到了国家自然科学基金地球科学部和教育部人事司的支持,得到李义连博士和韩鸿印工程师的帮助,谨此致谢!

References

- Leppert D. ,1994. Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: Alternatives for treating contaminated soil and water. *Mining Engineering* 2 :604 - 608.
- Li W. S. ,Gao B. ,Feng J. F. ,et al. ,1999. Adsorption of BTEX in simulated groundwaters using HDTMA modified clay. *Chinese Environmental Science* ,19(3) :211 - 214 (in Chinese with English abstract).
- Li Z. H. ,Bowman R. S. ,1997. Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite. *Environmental Science & Technology* 31(8) :2407 - 2412.
- Li Z. H. ,Bowman R. S. ,1998. Sorption of perchloroethylene by surfactant-modified zeolite as controlled by surfactant loading. *Environmental Science & Technology* 32(8) :2278 - 2282.
- Li Z. H. ,Roy S. J. ,Zou Y. Q. ,et al. ,1998. Long-term chemical and biological stability of surfactant-modified zeolite. *Environmental Science & Technology* 32(8) :2628 - 2632.
- Liang Q. ,Kang D. X. ,1994. Treatment of industrial wastewater using zeolites. *Henan Chemical Engineering* ,1 :27 - 29 (in Chinese with English abstract).
- Lin H. F. ,1988. Application and preparation of organic bentonite. *Geology Lab* 4(2) :134 - 139 (in Chinese with English abstract).
- Pansini M. ,1996. Natural zeolites as cation exchangers for environment protection. *Mineral Deposita* 31 :563 - 575.
- Penner D. ,Lagaly G. ,2000. Influence of organic and inorganic salts on the coagulation of montmorillonite dispersions. *Clays and Clay Minerals* 48(2) :246 - 255.
- Shen Y. L. ,1995. Several low-cost sorbents in wastewater treatment. *Chongqing Environmental Science* ,17(3) :49 - 53 (in Chinese with English abstract).
- Shen Z. L. ,Wang Y. X. ,2002. Review and outlook of water-rock interaction studies. *Earth Science—Journal*

nese).

- Sondi J, Shi S, Matijevi E. 2001. Precipitation of monodispersed basic iron (III) sulfate(sodium jarosite) particles. *Colloid Polymer Sciences* 279 :161 - 165.
- Shum M, Lavkulich L. 1999. Speciation and solubility relationships of Al ,Cu and Fe in solutions associated with sulfuric acid leached mine waste rock. *Environmental Geology* 38(1) 59 - 68.
- The Editorial Committee of Metal and Other Useful Components Extraction from Solution ,1995. Metal and other useful components extraction from solution. Metallurgy Industry Press , Beijing 398 - 399 (in Chinese).
- Wang Z. M. ,Ma X. F. ,Sun W. T. ,et al. ,1995. Study on acidic purification of diatomite and comprehensive utilization of wastewater. *Non-metallic Mines* ,1 :16 - 19 (in Chinese with English abstract).
- Yang Y. Q. ,Tian H. ,Wang H. ,1994. Experiment of producing $FeCl_3$ from acidic leaching water using a non-chlorine oxidation method. *Environmental Protection of Chemical Industry* ,14(2) :88 - 91 (in Chinese with English abstract).
- You Z. M. ,1990. A method of recovery of sulfuric acid leaching water. Chinese Patent ,CN104353A.
- Zheng J. ,Ma H. W. ,Chen H. ,et al. 2001. Experimental research into iron removal from K-feldspar powder by acid leaching. *Earth Science—Journal of China University of Ge-*

osciences 26(6) 657 - 666 (in Chinese with English abstract).

- Zinck J. M ,Dutrizac J. E. ,1998. The behavior of zinc ,cadmium ,thallium ,tin and selenium during ferrihydrite precipitation from sulphate media. *CIM Bulletin* ,91(1019) 94 - 101.

附中文参考文献

- 陈家镛 ,于淑秋 ,伍志春 ,1991. 湿法冶金中铁的分离与应用. 北京 :冶金工业出版社 ,93 - 103.
- 黄伯龄 ,1987. 矿物差热分析鉴定手册. 北京 :科学出版社 ,203 - 439.
- 《溶液中金属及其他有用成分的提取》编委会 ,1995. 溶液中金属及其他有用成分的提取. 北京 :冶金工业出版社 ,398 - 399.
- 王泽民 ,马小凡 ,孙文田 ,等 ,1995. 酸法提纯硅藻土及废酸综合利用研究. 非金属矿 ,1 :16 - 19.
- 杨运泉 ,田皓 ,王浩 ,1994. 酸洗废液非氯氧化法生产三氯化铁工业实验. 化工环保 ,14(2) :88 - 91.
- 由正明 ,1990. 硫酸酸洗废液再生的工艺方法. 中国专利 ,CN104353A.
- 郑骥 ,马鸿文 ,陈煌 ,等 ,2001. 钾长石粉酸浸除铁的实验研究. 地球科学——中国地质大学学报 26(6) 657 - 666.
- 中国科学院贵阳地球化学所 ,1978. 矿物 X 射线粉晶鉴定手册. 北京 :科学出版社 ,165.

(上接 58 页)

of China University of Geosciences ,27(2) :127 - 133 (in Chinese with English abstract).

- Wang Y. X. 2001. Removal of heavy metals from wastewater using low-cost sorbents :Application of biomass and geomaterials to environmental protection. *Earth Science Frontiers* 8 : 301 - 307 (in Chinese with English abstract).
- Yang Z. Z. ,Liao L. B. ,Du H. B. ,et al. ,1999. Application of nonmetallic minerals in environmental cleanup. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry* ,18(4) 257 - 260 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 李万山 ,高斌 ,冯建坊 ,等 ,1999. HDTMA 改性粘土对模拟地

- 下水中苯系物的吸附. 中国环境科学 ,19(3) :211 - 214.
- 梁起 ,康定学 ,1994. 利用沸石处理含 NH_4^+ 工业废水. 河南化工 ,1 :27 - 29.
- 林鸿福 ,1988. 有机膨润土的应用及其制备. 地质实验室 ,4(2) :134 - 139.
- 沈耀良 ,1995. 废水处理中的几种廉价吸附剂. 重庆环境科学 ,17(3) :49 - 53.
- 沈照理 ,王焰新 2002. 水 - 岩相互作用研究的回顾与展望. 地球科学——中国地质大学学报 27(2) :127 - 133.
- 王焰新 2001. 去除废水中重金属的低成本吸附剂 :生物质和岩矿材料的环境利用. 地学前缘 8 :301 - 307.
- 杨赞中 ,廖立兵 ,杜洪兵 ,等 ,1999. 非金属矿物在环境治理中的应用. 矿物岩石地球化学通报 ,18(4) :257 - 260.