

# 有机粘土矿物对污染环境修复的研究进展

王晓蓉 吴顺年 李万山

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境科学与工程系, 南京, 210093)

盛光遥

(美国密歇根州立大学作物与土壤科学系)

## 摘 要

本文综述了国外在有机粘土矿物对污染环境修复研究方面的最新进展. 具体介绍了利用表面活性剂制备有机粘土矿物的方法, 不同类型有机粘土矿物的特征, 有机粘土矿物对各种有机污染物的吸附行为及机理, 在地下水污染的现场修复、土地填埋防渗添加材料和去除工业废水有机污染物等方面的应用.

**关键词:** 有机粘土矿物, 吸附, 污染环境修复.

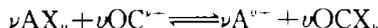
近年来, 国外对污染环境的修复开展了大量的研究, 其中利用表面活性剂改性粘土使其成为有机粘土矿物 (organoclay mineral) 用于地下水污染和土壤污染的修复方面获得较大进展.

众所周知, 天然粘土矿物存在着大量可交换的亲水性无机阳离子, 使实际粘土表面通常存在一层薄的水膜, 因而不能有效地吸附疏水性有机污染物<sup>[1-3]</sup>. 如果采用某种有机阳离子, 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, 使其成为疏水性有机粘土矿物<sup>[4]</sup>, 同时又增加粘土矿物中的有机质含量, 可大大增加粘土矿物从水中去除疏水性有机污染物的能力. 基于这种设想, 近年来国外在这方面开展了大量研究. 已有的研究表明, 由于有机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<sup>[5]</sup>. 如果采用季铵盐阳离子表面活性剂改性粘土矿物和土壤, 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有机粘土矿物表面, 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, 有效地降低有机污染物在环境中的迁移<sup>[6-12]</sup>. 由于有机粘土矿物价廉易得, 因此, 可广泛用来作为废物填埋的防渗添加材料、油库的有机粘土矿物防渗墙, 有效地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<sup>[11,13]</sup>. 因此, 有机粘土矿物将成为一种简单、有效、经济的污染环境修复的有用工具. 目前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, 用来截住或固定污染物, 防止地下水进一步污染. 同时配合化学或生物降解手段, 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<sup>[14]</sup>, 有关的实际应用研究正在开展. 下面逐一介绍有机粘土矿物的基本特征、吸附污染物的作用机理及应用前景.

## 1 有机粘土矿物的基本特征

### 1.1 有机粘土矿物的制备

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,  $A^{v-}$ : 粘土矿物中可交换的无机阳离子,  $\nu$ : 无机阳离子的价数,  $OC^{v-}$ : 有机阳离子,  $\nu$ : 有机阳离子的价数,  $X$ : 粘土矿物中进行离子交换的位置. 这种交换反应一般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—5h, 用蒸馏水洗涤数次后, 即制成有机粘土矿物. 图 1 为蒙脱石内层 Ca 与十六烷基三甲基铵 (HDTMA) 有机阳离子交换反应的示意图. 由图 1 看出, 离子交换后的粘土矿物不仅层间距离增大了, 而且其表面由亲水性变成亲油性<sup>[11]</sup>.

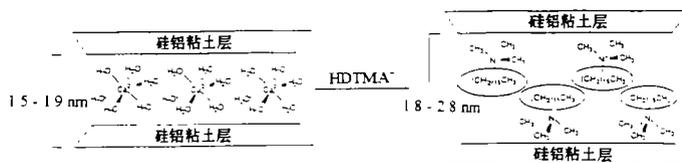


图 1 蒙脱石表面上 Ca 离子与 HDTMA 之间的交换反应

Fig. 1 Schematic showing the ion exchange reaction of HDTMA ions for  $Ca^{2+}$  on montmorillonite

天然土壤通常含有多种粘土矿物. 利用土壤或蓄水层在现场生成有机粘土矿物, 能够有效地将有机污染物固定在土壤和蓄水层中, 这对限制有机污染物在土壤环境中的扩散以及保护地下水资源都极为有用<sup>[14]</sup>. Xu<sup>[15-18]</sup>等人的研究表明, 土壤中天然存在的无机阳离子和 HDTMA 的离子交换反应基本上是计量反应. 当加入的 HDTMA 量小于或者相当于土壤的阳离子交换容量时, 所有的 HDTMA 基本上都通过离子交换吸附在土壤中. 即使在高离子强度的盐溶液中, 也难以置换出 HDTMA.

制备有机粘土矿物的有机阳离子, 一般是分子大小不等的季铵盐阳离子表面活性剂, 常用  $[(CH_3)_3NR]^+$  或  $[(CH_3)_2NR_2]^+$  表示, 其中 R 代表烷基或芳基<sup>[11]</sup>. 常用季铵盐阳离子的名称、缩写和结构式列于表 1. 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 R 基团, 可用来制备具有不同表面特征的有机粘土矿物. 况且, 这类有机阳离子目前已大量生产并广泛用作洗涤剂、纤维软化剂、去静电剂、游泳池的添加剂等, 因此价格便宜易得.

### 1.2 有机粘土矿物的特征

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 R 基团的大小. 例如 HDTMA 的烷基链可以平卧的单层 (0.41nm)、双层 (0.81nm)、准三层 (1.21nm)、甚至倾斜立着等方式排列在粘土内层<sup>[17,19]</sup>. 图 2 显示出各种排列方式的示意图.

表 1 常用阳离子表面活性剂的名称及结构式

Table 1 Names and structures of several cationic surfactants

中英文名	化学结构式	中英文名	化学结构式
Doctadecyldimethylammonium 二-十八烷基二甲基铵离子 (DODMA <sup>+</sup> )	$\text{CH}_3-\text{N}^+(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ ( $\text{CH}_2$ ) <sub>16</sub>	Hexadecyltrimethylammonium 十六烷基三甲基铵离子 (HDTMA <sup>+</sup> )	$\text{CH}_3-\text{N}^+(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ( $\text{CH}_2$ ) <sub>14</sub>
Tetramethylammonium 四甲基铵离子 (TMA <sup>+</sup> )	$\text{CH}_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	Trimethylphenylammonium 三甲基苯基铵离子 (TMPA <sup>+</sup> )	$\text{CH}_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_5$
Benzyltrimethylammonium 三甲基苄基铵离子 (BTMA <sup>+</sup> )	$\text{CH}_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	Benzyltriethylammonium 三乙基苄基铵离子 (BTEA <sup>+</sup> )	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
Hexadecylpyridinium 十六烷基吡啶离子 (HDPY <sup>+</sup> )	$\text{C}_5\text{H}_5-\text{N}^+(\text{CH}_2)_{15}$		

由图 2 看出, 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石 (如  $\text{CEC} = 90 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), 有机相最多由二层烷基链组成<sup>[19]</sup>, 但高电荷密度的蒙脱石 (如  $\text{CEC} = 120 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 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<sup>[17]</sup>. 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.

利用短链季铵盐有机阳离子 (如 TMA, TMPA, TEA 等) 制成的有机粘土矿物, 有机阳离子孤立地吸着在粘土表面上, 相互不接触<sup>[20,21]</sup>. 由于它们的疏水性, 每一阳离子周围只被 1—2 层的水分子所包围<sup>[22]</sup>, 硅氧表面上并不形成一层水膜而使其暴露在外. 实验证明这类有机粘土矿物有很高的比表面积<sup>[20,23,24]</sup>.

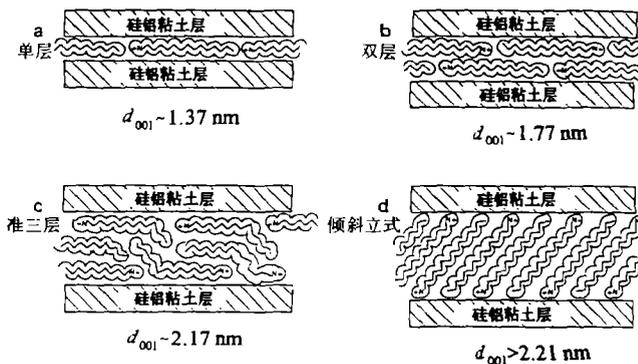


图 2 经 HDTMA 交换后的蒙脱石的层间距

Fig. 2 Basal spacing of HDTMA-montmorillonite

有机阳离子中 R 基团的结构与链的长度、粘土类型、溶液离子浓度和天然可交换阳离子的性质均影响粘土或土壤对有机阳离子的交换吸附作用<sup>[25-28]</sup>。最近研究表明,用 Ca 或 Na 饱和的土壤,对有机阳离子 HDTMA 的吸附作用可以用三个临界 HDTMA 平衡浓度把吸附划分为四个区(见图 3)<sup>[16]</sup>。当  $C_{\text{HDTMA}} < C_1$  时,无论是 Ca 或 Na 饱和的土壤,所加入的 HDTMA 均置换出等量的无机阳离子,吸附属于阳离子交换作用<sup>[15]</sup>,但吸附等温线的形状与粘土分散度有关。对于 Na 饱和的土壤,在水中分散较好,HDTMA 可进入所有交换位置,随机分布在粘土表面。当内层 HDTMA 含量达到较高水平时,HDTMA 的横向相互作用增强,因而不是单调吸附等温线;对于 Ca 饱和的土壤,加入 HDTMA 之前粘土颗粒通过面-面聚集而联结在一起<sup>[29]</sup>,限制了 HDTMA 与 Ca 的交换作用,此时的吸附等温线为直线。同时,当 HDTMA 加入量相当于 0.5CEC 左右时,大多数粘土颗粒聚集成团,悬浮液的浊度接近零<sup>[30,31]</sup>。当  $C_1 < C_{\text{HDTMA}} < C_2$  时,为第二区,此时土壤对 HDTMA 的吸附量不断增大,被吸附的 HDTMA 除了进行离子交换反应外,还借助于疏水键分布在土壤粘土胶粒的外表面上,使粘土表面带正电荷。当  $C_2 < C_{\text{HDTMA}} < C_3$  以后,HDTMA 与土壤进行的离子交换量仍保持不变,但土壤对 HDTMA 的总吸附量却呈线性增加。当 HDTMA 平衡浓度达到临界胶束浓度时,HDTMA 的吸附不再增加而达到平衡(第四区)。在第三、四区中,粘土对 HDTMA 的吸附主要由疏水键决定,粘土或土壤表面带正电荷,絮凝沉降的有机粘土矿物又重新分散,悬浮液的浊度增大。溶液中的阴离子可影响粘土矿物对有机阳离子的吸附作用,一般来说,二价阴离子比一价阴离子能更有效地屏蔽电荷<sup>[32]</sup>,因此,二价阴离子的存在有助于对 HDTMA 的吸附。

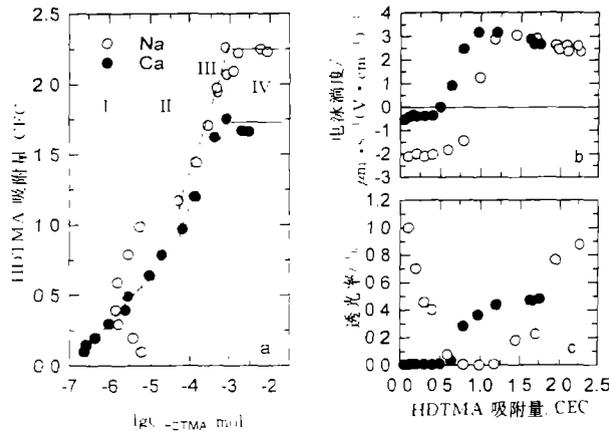


图 3 Na 型和 Ca 型 Oshtemo 底层土对 HDTMA 的吸附等温线 (a) 及吸附过程对电泳淌度 (b) 和透光率 (c) 的影响

Fig. 3 (a) Adsorption isotherms of HDTMA in Na- and Ca-saturated Oshtemo Bt soil; (b) the electrophoretic mobility of HDTMA-soil clays; and (c) the relative turbidity of soil suspension as affected by HDTMA adsorption

有机粘土矿物或改性土壤的稳定性将涉及到它们对有机污染物去除能力及对环境的影响。目前研究主要有以下几方面: (1) 有机粘土矿物或改性土壤的稳定性。Xu 和

Boyd<sup>[15,16]</sup>研究了以离子交换吸着和以疏水键吸着的有机粘土矿物的解吸。当 HDTMA 在蛭石底层土壤的吸附量为 0.49CEC 时,用  $5\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}\text{CaBr}_2$  溶液重复洗涤 13 次,所解吸的 HDTMA 低于 10%,从改性蒙脱石上解吸的 HDTMA 就更少,且离子强度对解吸呈负影响,表明通过离子交换所吸附的 HDTMA 在粘土表面的稳定性较好。当 HDTMA 在蛭石底层土壤的吸附量为 1.95CEC 时,同样条件重复洗涤 8 次,即解吸 29% 的 HDTMA,表明通过疏水键吸附的 HDTMA 在粘土表面的稳定性较差。因此,在实际制备改性土壤或粘土矿物时,它们对表面活性剂的吸附应限于离子交换,过多的表面活性剂会降低改性土壤或有机粘土矿物的稳定性;(2) 有机粘土矿物或改性土壤的降解。已有研究表明,有机粘土矿物或改性土壤生物学上是稳定的<sup>[33]</sup>。在一定条件下,蒙脱石和蛭石内层的阳离子表面活性剂可以进行非生物降解<sup>[34-38]</sup>,表面酸催化可使 C—N 键断裂,生成  $\text{NH}_4^+$  和烃的衍生物<sup>[37]</sup>。有机阳离子的降解速率受温度、湿度、pH 和溶剂的影响。在室温和中性 pH 条件下,吸附在粘土表面的有机阳离子,5 个月大约降解 5%<sup>[36]</sup>。高温、低湿度、低 pH 和有机溶剂存在时,可增加有机阳离子的降解速率<sup>[34,35,37,38]</sup>。

## 2 有机粘土矿物对有机污染物的吸附

### 2.1 对非离子型有机物的吸附

如图 4 所示,从美国依阿华州采集的韦伯斯特 (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<sup>[39]</sup>。这项研究表明,经简单的离子交换,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。

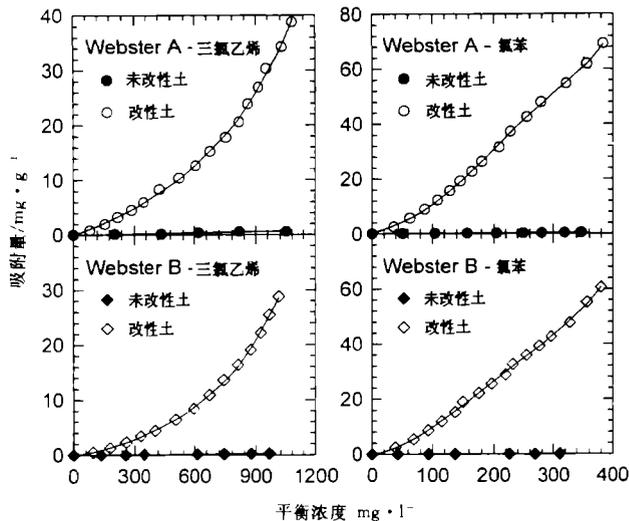


图 4 未经和经 HDTMA 处理过的 Webster 土对三氯乙烯和氯苯的吸附

Fig. 4 Sorption of trichloroethylene and chlorobenzene by the unmodified and HDTMA-modified Webster soils

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<sup>[11,14]</sup>。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,水分子一般难于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)<sup>[3,40-43]</sup>,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<sup>[10,23,44]</sup>. Sheng 等人<sup>[45]</sup>的研究表明,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(见图 4).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<sup>[46,47]</sup>.在天然土壤中,由于吸附量很低,其吸附性质实际上并没有改变,因而吸附等温线并不向上翘而保持线性.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-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.类似于水溶液的阳离子水化而被水分子包围形成离子氛,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<sup>[48-51]</sup>.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.由于溶剂化效应和分配同时对吸附有贡献,致使最终的吸附等温线是两种等温线的加和而呈双 S 型<sup>[45]</sup>.

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<sup>[52]</sup>,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吸附能力,从而提高粘土对其他有机物的吸附.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,从而使其去除有机污染物的能力优于活性炭.

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<sup>[5,11,20,21,23,24,53]</sup>.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<sup>[54]</sup>,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-蒙脱石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-蒙脱石上的吸附.

表面不均匀性对吸附的影响表明,这类有机粘土矿物对有机化合物的吸附取决于表面上所形成的孔径大小及被吸附有机化合物分子的大小<sup>[20,21,53,55-57]</sup>.孔径大小主要取决于粘土的表面电荷密度及所用有机阳离子的大小.对相同的有机阳离子而言,粘土的表面电荷愈高,则层间有机阳离子之间的距离愈小,有机阳离子本身所覆盖的表面也愈大,

有机粘土矿物的吸附能力就愈低。高电荷密度及低电荷密度蒙脱石所制成的 TMA 有机粘土矿物对苯和甲苯的吸附证明了这一点<sup>[21]</sup>。当粘土的电荷密度一定时, 孔径的大小也取决于所用有机阳离子的大小。TEA-蒙脱石对苯的吸附远小于 TMA-蒙脱石对苯的吸附, 因 TEA 中的三个乙基覆盖着粘土的表面而 TMA 中只有三个甲基覆盖着粘土的表面<sup>[57]</sup>。TMPA-蒙脱石对苯的吸附则高于 TMA-蒙脱石对苯的吸附, 因 TMPA 中倾斜着的苯环大于 TMA 中的甲基, 造成 TMPA-蒙脱石的层间距大于 TMA-蒙脱石的层间距<sup>[53]</sup>。由于 TMPA-蒙脱石中的孔径大于 TMA-蒙脱石的孔径, 在对苯、甲苯和对二甲苯的吸附中, 随着被吸分子的增大, 位阻效应使 TMA-蒙脱石的吸附能力逐渐降低<sup>[20]</sup>, 而 TMPA-蒙脱石对这些分子的吸附则不存在位阻效应<sup>[53]</sup>。这一性质使 TMA-蒙脱石有可能用于环境污染物的分离。

竞争性吸附可以降低这类有机粘土矿物的吸附能力。由于位阻效应的存在, TMA-蒙脱石对苯的吸附不受甲苯的影响, 而对甲苯的吸附能力由于苯的存在而大大降低<sup>[21]</sup>。类似于活性炭, 这一性质可限制这类有机粘土矿物的应用。但这类有机粘土矿物的一大优点是有效地去除低浓度的环境污染物。

## 2.2 对离子型化合物的吸附

有机粘土矿物由于其表面的憎水性, 或者有烷基有机相存在于表面上, 一般认为其主要用途是用来除去水中的非离子型有机化合物, 而大部分研究也都集中于非离子型有机化合物的吸附。在适当情况下, 有机粘土矿物也可用来吸附水溶液中的离子化合物。由于离子的带电性质, 它们在水中的溶解度很高, 因而在土壤中极易迁移并污染地下水。到目前为止, 有机粘土矿物吸附离子的研究工作进行得还很少。

有机粘土矿物对离子的吸附取决于有机粘土矿物的性质、离子的性质及环境因素。在 HDTMA 过饱和的情况下, 由于疏水键的形成, 有机粘土矿物表面实际上是带正电荷, 通过静电吸引可以吸附溶液中的阴离子。据报道, HDTMA-蒙脱石可以除去五氯苯酚阴离子<sup>[58]</sup>, 而 HDTMA-沸石则可以除去铬酸根、硒酸根和硫酸根离子<sup>[59]</sup>。另一方面, 大型有机离子的中性部分也可通过与 HDTMA 生成疏水键而被有机粘土矿物吸附<sup>[8, 58]</sup>。在这种情况下, 有机离子排列在液/固界面上, 其带电一端指向溶液。由于带电一端相互之间的排斥作用, 为保证吸附过程的进行, 有机离子与 HDTMA 之间生成的疏水键必须强于有机离子之间的排斥作用。对烷基铵离子而言, 由八个碳组成的烷基之间的范德华力(两者之间的接触面积为 $\sim 1.72\text{nm}^2$ )正好可以抵消铵离子之间的排斥作用<sup>[25]</sup>。五氯苯酚与 HDTMA 之间生成的疏水键也大致能够抵消其离子之间的排斥力。由于上述吸附机理都涉及到疏水键的生成, 因此, 有机粘土矿物在对离子的吸附应用中大大受到限制。

粘土表面上存在着大量的 Si—OH, Al—OH 等基团<sup>[60]</sup>。受 pH 的影响, 这些基团可以质子化或者解离。在通常土壤 pH 条件下, 一部分基团因质子化而带正电, 可以吸附常见的阴离子污染物。与无机阳离子相比, HDTMA 可以更有效地中和粘土表面上的永久性负电荷, 因而可以更有效地降低阴离子污染物与粘土表面之间的排斥力而增加对阴离子污染物的吸附。

## 3 有机粘土矿物在环境污染防治中的应用

### 3.1 地下水污染现场修复

利用土壤和蓄水层物质中含有的粘土,在现场注入季铵盐阳离子表面活性剂使其形成有机粘土矿物,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(见图5)<sup>[14]</sup>,目前,国外的研究人员正致力于这项技术的应用研究.由图5看出,向蓄水层中注入季铵盐阳离子表面活性剂,使其在现场形成有机污染物的吸附区,可以显著增加蓄水层对地下水有机污染物的吸附能力.适当分布这样的吸附区,可以截住流动的有机污染物,将有机污染物固定在一定的吸附区域内.为了证实这种方法的可行性,Burris 和 Antworth<sup>[61]</sup>利用箱式模型,模拟有机污染物在蓄水层及地下水中的流动,研究结果见图6.模型室(30cm×30cm×120cm)中装满低有机碳(0.02%)、低粘土(8%)的蓄水层土,模拟的地下水由水平方向流入,然后将HDTMA溶液注入模型箱中.图6中的阴影部分代表经HDTMA离子交换的吸附区.吸附区形成后,水流特征没有发生变化.从吸附区的前方注入含有萘的氘水后,萘被有效地固定在吸附区中,而氘水的流动没有受到阻碍.研究结果清楚地表明,通过注入季铵盐阳离子表面活性剂进入蓄水层中,可在现场形成有效的吸附区,因而控制有机污染物在地下水中的迁移.利用现场的微生物,降解富集在吸附区的有机污染物<sup>[61-64]</sup>,从而彻底消除地下水的有机污染.

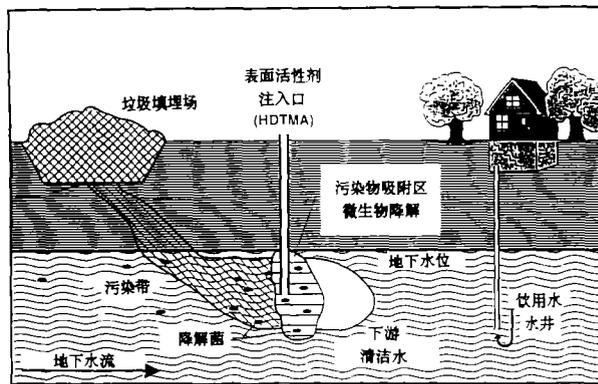


图5 蓄水层现场改性以吸附地下水有机污染物并结合微生物降解来修复污染的地下水

Fig. 5 Proposed in-situ modification of aquifer materials to create contaminant sorptive zone, and coupled sorption and biodegradation of organic contaminants for groundwater remediation

### 3.2 土地填埋防渗材料添加剂

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.在土地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,明显延缓污染物穿透土地填埋防渗材料的速度.若将有机粘土矿物和传统的Na型蒙脱石混合使用,其中的有机粘土矿物可吸附溶解的有机污染物,而高度分散的Na型蒙脱石可以有效地阻止水的流动,是一种更为有效的防渗材料.这对提高有毒有害废物处理场防渗材料的性能具有重要的意义.

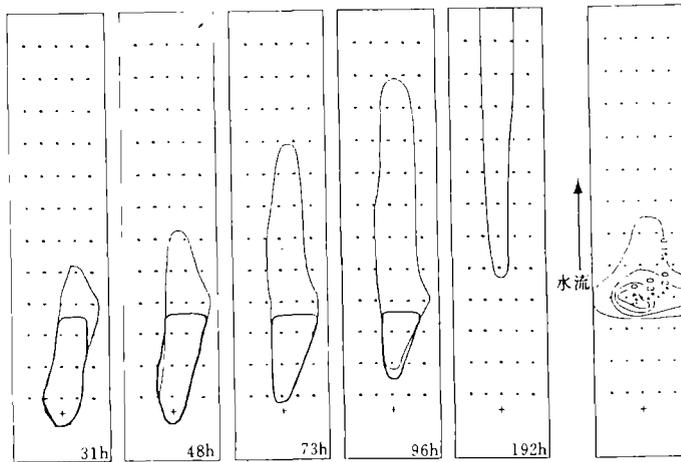


图 6 (右) 模型箱中的蓄水区经 HDTMA 处理后所形成的吸附区 (图中给出了有机碳含量等值线)  
(左) 随着时间的推移, 氚水的流动不受吸附区的影响, 而萘则被吸附在吸附区内

Fig. 6 (right) HDTMA-treated zone after injection of HDTMA into aquifer material box model as indicated organic carbon contents. (left) snapshots of naphthalene (heavy line) and tritiated water (thin line) plumes in the box model aquifer with an in-situ emplaced zone of HDTMA-modified aquifer material. Naphthalene plume is effectively immobilized by the treated zone while the movement of tritiated water remains unaffected

已有研究表明, 对水溶性较高的有机污染物, 在相同的环境条件下, 加入和不加入 TMPA 膨润土对 1,2,4-三氯苯在土地填埋防渗材料中的迁移具有较大的影响 (图 7)。从图 7 看出, 在防渗材料中加入 0.1% 的 TMPA-膨润土后, 1,2,4-三氯苯的迁移能力降低了数十倍<sup>[65]</sup>。Smith 和 Jaffe<sup>[66]</sup>研究了含有有机膨润土的土地填埋防渗材料中苯的迁移情况。在相同的环境条件下, 加入有机膨润土可显著地延缓苯穿透防渗材料的速度, 与未改性的天然膨润土相比, 苯穿透防渗材料的时间从 4 年推迟至大约 275 年。这样就有可能在污染物穿透防渗材料之前, 有更多的时间允许其他的降解过程发生。

TMPA-蒙脱石由于能够有效地吸附石油中的水溶性芳烃组份, 有可能用作石油储备厂、地下原油输送管道的防渗材料, 以及用于石油污染水体的处理。

### 3.3 工业废水中有机污染物的去除

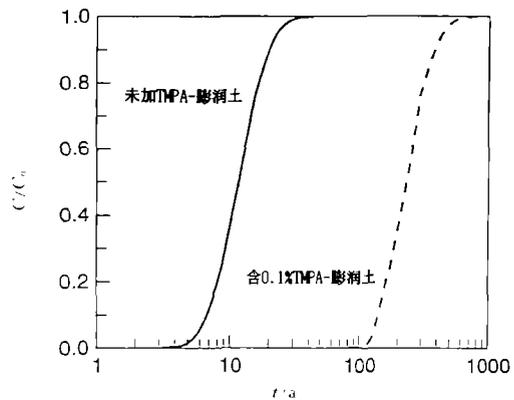


图 7 1,2,4-三氯苯在膨润土防渗材料中的迁移  
Fig. 7 Simulated transport of 1,2,4-trichlorobenzene through bentonite liners



## 参 考 文 献

- [ 1 ] Spencer W F, Cliath M M, Desorption of Lindane from Soil as Related to Vapor Pressure. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1970, **34** : 574—578
- [ 2 ] Yaron B, Saltzman S, Influence of Water and Temperature on Adsorption of Parathion by Soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1972, **36** : 583—586
- [ 3 ] Chiou C T, Shoup T D, Porter P E, Mechanistic Roles of Soil Humus and Minerals in the Sorption of Nonionic Organic Compounds from Aqueous and Organic Solutions. *Org. Geochem.*, 1985, **8** : 9—14
- [ 4 ] Mortland M M, Clay-Organic Complexes and Interactions. *Adv. Agron.*, 1970, **22** : 75—117
- [ 5 ] Solomon D H, Hawthorne D G, Chemistry of Pigments and Fillers. John Wiley & Sons, New York, 1983, p309
- [ 6 ] Barrer R M, Perry G S, Sorption of Mixtures, and Selectivity in Alkylammonium Montmorillonites. Part I, Tetramethylammonium Montmorillonite. *J. Chem. Soc.*, 1961, 850—858
- [ 7 ] Boyd S A, Sun S, Lee J-F et al., Pentachlorophenol Sorption by Organoclays. *Clays Clay Miner.*, 1988, **36** : 125—130
- [ 8 ] Mortland M M, Sun S, Boyd S A, Clay-Organic Complexes as Adsorbents for Phenol and Chlorophenols. *Clays Clay Miner.*, 1986, **34** : 581—585
- [ 9 ] Boyd S A, Lee J-F, Mortland M M, Attenuating Organic Contaminant Mobility by Soil Modification. *Nature*, 1988, **33** : 345—347
- [ 10 ] Lee J-F, Crum J-R, Boyd S A, Enhanced Retention of Organic Contaminants by Soils Exchanged with Organic Cations. *Environ. Sci. Technol.*, 1989, **23** : 1365—1372
- [ 11 ] Boyd S A, Jaynes W F, Ross B S, Immobilization of Organic Contaminants by Organoclays : Application to Soil Restoration and Hazardous Waste Contaminants. In : Baker R A (ed.) *Organic Substances and Sediments in Water*, 1991, Vol. 1, pp 181—200. Lewis Publishers, Chelsea, MI
- [ 12 ] 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. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28** : 231—237
- [ 13 ] Beall G W, Process for Treating Organics Contaminated Water. U. S. Patent, 1985, p4,517,094
- [ 14 ] Xu S, Sheng G, Boyd S A, Use of Organoclays in Pollution Abatement. *Adv. Agron.*, (in press)
- [ 15 ] Xu S, Boyd S A, Cation Exchange Chemistry of Hexadecyltrimethylammonium in a Subsoil Containing Vermiculite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1994, **58** : 1382—1391
- [ 16 ] Xu S, Boyd S A, Cationic Surfactant Sorption to a Vermiculite Subsoil via Hydrophobic Bonding. *Environ. Sci. Tech.*, 1995, **29** : 312—320
- [ 17 ] Xu S, Boyd S A, Cationic Surfactant Adsorption by Swelling and Nonswelling Layer Silicates. *Langmuir*, 1995, **11** : 2508—2514
- [ 18 ] Xu S, Boyd S A, Alternative Model for Cationic Surfactant Adsorption by Layer Silicates. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29** : 3022—3028
- [ 19 ] Jaynes W F, Boyd S A, Clay Mineral Type and Organic Compound Sorption by Hexadecyltrimethylammonium-Exchanged Clays. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 1991, **55** : 43—48
- [ 20 ] Lee J-F, Mortland M M, Chiou C T et al., Shape-Selective Adsorption of Aromatic Molecules from Water by Tetramethylammonium-Smectite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1989, **85** : 2953—2962
- [ 21 ] Lee J-F, Mortland M M, Chiou C T et al., Adsorption of Benzene, Toluene and Xylene by Two Tetramethylammonium-Smectites Having Different Charge Densities. *Clays Clay Miner.*, 1990, **38** : 113—120
- [ 22 ] Sheng G, Function of Trimethylphenylammonium Cations on Smectite for Adsorption of Aqueous Organic Contaminants. Thesis Ph D, Michigan State University, East Lansing, MI, 1996
- [ 23 ] Jaynes W F, Boyd S A, Hydrophobicity of Siloxane Surfaces in Smectites as Revealed by Aromatic Hydrocarbon Adsorption from Water. *Clays Clay Miner.*, 1991, **39** : 428—436

- [24] Barrer R M, Kelsey K E, Thermodynamics of Interlamellar Complexes. Part 1, Hydrocarbons in Methylammonium Montmorillonites. *Trans. Faraday Soc.*, 1960, **56**: 452—462
- [25] Cowan C T, White D, The Mechanisms of Exchange Reactions Occurring between Sodium Montmorillonite and Various *n*-Primary Aliphatic Amine Salts. *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **54**: 691—697
- [26] Margulies L, Rozen H, Nir S, Model for Competitive Adsorption of Organic Cations on Clays. *Clays Clay Minerals*, 1988, **36**: 270—276
- [27] Mehrian T, DeKeizer A, Lylklema J, Effect of Temperature on the Adsorption of Organic Cation on Charged Surfaces. *Langmuir*, 1991, **7**: 3094—3098
- [28] Zhang Z Z, Sparks D L, Scrivner N C, Sorption and Desorption of Quaternary Amine Cations on Clays. *Environ. Sci. Tech.*, 1993, **27**: 1625—1631
- [29] Sposito G, The Surface Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York, 1984
- [30] Bar-on P, Shainberg I, Michaeli I, Electrophoretic Mobility of Montmorillonite Particles Saturated with Na/Ca Ions. *J. Colloid Interface Sci.*, 1970, **73**: 471—472
- [31] Harsh J B, Xu S, Microelectrophoresis Applied to the Surface Chemistry of Clay Minerals. *Adv. Soil Sci.*, 1990, **14**: 131—165
- [32] Rosen M J, Surfactants and Interfacial Phenomena. John Wiley & Sons, New York, 1987
- [33] Meuller S A, Biostability and Bioavailability of Soil- and Clay-Exchanged Hexadecyltrimethylammonium. Thesis M S, Michigan State University, East Lansing, MI, 1992
- [34] Perez-Rodriguez J L, Morillo E, Maqueda C, Decomposition of Alkylammonium Cations Intercalated in Vermiculite. *Clay Miner.*, 1988, **23**: 379—390
- [35] Morillo E, Perez-Rodriguez J L, Maqueda C, Decomposition of Alkylammonium Cations Adsorbed on Vermiculite Under Ambient Conditions. *Applied Clay Science*, 1990, **5**: 183—187
- [36] Frenkel M, Solomon D H, The Decomposition of Organic Amines on Montmorillonites under Ambient Conditions. *Clays Clay Miner.*, 1977, **25**: 463—464
- [37] Durand B, Fripiat J J, Pelet R, Alkylammonium Decomposition on Montmorillonite Surfaces in an Inert Atmosphere. *Clays Clay Miner.*, 1972, **20**: 21—35
- [38] Chou C C, McAtee J L Jr, Thermal Decomposition of Organoammonium Compounds Exchanged onto Montmorillonite and Hectorite. *Clays Clay Miner.*, 1969, **17**: 339—346
- [39] Wang X R, Wu S N, Sheng G Y et al., Removal of Groundwater Organic Contaminants via Smectitic Soil Modification by a Cationic Surfactant. Unpublished results
- [40] Karickhoff S W, Brown D S, Scott T A, Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments. *Water Res.*, 1977, **13**: 241—248
- [41] Chiou C T, Peters L J, Freed V H, A Physical Concept of Soil-Water Equilibria for Nonionic Organic Compounds. *Science* (Washington, D C), 1979, **206**: 831—832
- [42] Chiou C T, Porter P E, Schmedding D W, Partition Equilibria of Nonionic Organic Compounds between Soil Organic Matter and Water. *Environ. Sci. Technol.*, 1983, **18**: 227—231
- [43] Kile D E, Chiou C T, Zhou H et al., Partition of Nonpolar Organic Pollutants from Water to Soil and Sediment Organic Matters. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**: 1401—1406
- [44] Boyd S A, Mortland M M, Chiou C T, Sorption Characteristics of Organic Compounds on Hexadecyltrimethylammonium-Smectite. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 1988, **52**: 652—657
- [45] Sheng G, Xu S, Boyd S A, Mechanism(s) Controlling Sorption of Neutral Organic Contaminants by Surfactant Derived and Natural Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30**: 1553—1557
- [46] Chiou C T, Lee J-F, Boyd S A, Comment on "the Surface Area of Soil Organic Matter". *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**: 404—406
- [47] Eichinger B E, Flory P J, Thermodynamics of Polymer Solutions. *Trans. Faraday Soc.*, 1968, **64**: 2035—2072

- [48] Slabaugh W H, Hiltner P A, The Swelling of Alkylammonium Montmorillonite. *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**: 4295—4298
- [49] Phda M, Kurzynski M, Theory of Sorption of Gases on Polymers. I. Conformational Effects and the Double-Sigmoid Shape of Sorption Isotherm. *Chem. Phys.*, 1982, **67**: 7—16
- [50] Pyda M, Kurzynski M, Theory of Sorption Gases on Polymers. I. Effects of Inter-Chain Secondary Bonds. *Chem Phys.*, 1983, **79**: 219—224
- [51] Pyda M, Lopez-Garzon F J, Theory of Sorption of Gases on Heterogeneous Solids-Polymeric Sorbents. *Langmuir*, 1993, **9**: 2676—2681
- [52] Sheng G, Xu S, Boyd S A, Cosorption of Organic Contaminants from Water by Hexadecyltrimethylammonium-Exchanged Clays. *Water Res.*, 1996, **30**: 1483—1489
- [53] Jaynes W F, Boyd S A, Trimethylphenylammonium-Smectite as An Effective Adsorbent of Water Soluble Aromatic Hydrocarbons. *J. Air Waste Mgmt. Assoc.*, 1990, **40**: 1649—1653
- [54] Sheng G, Xu S, Boyd S A, Surface Heterogeneity of Trimethylphenylammonium-Smectite for Adsorption of Aqueous Aromatic Hydrocarbons. Submitted to *Clays Clay Miner.*, 1996
- [55] Barrer R M, Shape-Selective Sorbents Based on Clay Minerals: A Review. *Clays Clay Miner.*, 1989, **37**: 385—395
- [56] Barrer R M, Sorption and Molecular Sieve Properties of Clays and Their Importance as Catalysts. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 1984, **A311**: 333—352
- [57] Barrer R M, Macleod D M, Activation of Montmorillonite by Ion Exchange and Sorption Complexes of Tetraalkylammonium Montmorillonites. *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**: 1290—1300
- [58] Staleton M G, Sparks D L, Dentel S K, Sorption of Pentachlorophenol to HDTMA-Clay as a Function of Ionic Strength and pH. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**: 2330—2335
- [59] Haggerty G M, Bowman R S, Sorption of Chromate and Other Inorganic Anions by Organo-Zeolite. *Environ. Sci. Tech.*, 1994, **28**: 452—458
- [60] Van Olphen H, Fripiat J J (eds.), Data Handbook for Clay Minerals and Other Non-Metallic Minerals. 1979, Pergamon Press, Oxford, U K
- [61] Burris D R, Antworth C P, In-Situ Modification of Aquifer Material by a Cationic Surfactant to Enhance Retardation of Organic Contaminants. *J. Contam. Hydrol.*, 1992, **10**: 325—327
- [62] Crocker F H, Guerin W F, Boyd S A, Bioavailability of Naphthalene Sorbed to Cationic Surfactant-Modified Smectite Clay. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**: 2953—2958
- [63] Guerin W F, Boyd S A, Differential Bioavailability of Soil-Sorbed Naphthalene to Two Bacteria Species. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1992, **58**: 1142—1152
- [64] Nye J V, Guerin W F, Boyd S A, Heterotrophic Activity of Microorganisms in Soils Treated with Quaternary Ammonium Compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**: 944—951
- [65] Gullick R W, Weber W J Jr, Gray D H, Organic Contaminant Transport Through Clay Liners and Slurry Walls. Reactions of Organic Pollutants with Clays. The Clay Minerals Society Pre-meeting Workshop. Baltimore, MD
- [66] Smith J A, Jaffe P R, Benzene Transport Through Landfill Liners Containing Organophilic Bentonite. *J. Environ. Engr.*, 1994, **120**: 1559—1577
- [67] Michot L J, Pinnavaia T J, Adsorption of Chlorinated Phenols from Aqueous Solution by Surfactant-Modified Pillared Clays. *Clays Clay Miner.*, 1991, **39**: 634—641
- [68] Park J-W, Jaffe P R, Phenanthrene Removal from Soil Slurries with Surfactant-Treated Oxides. *J. Environ. Engr.*, 1995, **121**: 430—437

1996年7月4日收到.

# CONTAMINATED ENVIRONMENT REMEDIATION WITH ORGANOCLAY MINERALS

*Wang Xiaorong    Wu Shunnian    Li Wanshan*

(The State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse,  
Department of Environmental Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210093)

*Sheng Guangyao*

(Department of Crop and Soil Sciences, Michigan State University, East Lansing, Michigan 48824, USA)

## ABSTRACT

Study on remediation of contaminated environments using organoclay minerals was reviewed. We introduced the methods for preparing organoclays using surfactants, the physicochemical properties of different organoclays, the sorptive behaviors and mechanisms of organoclays for organic contaminants, and the application to in-situ groundwater remediation, as clay liner additives in landfill and to removal of organic contaminants from industrial wastewaters.

**Keywords** : organoclay mineral, sorption, remediation of contaminated environment.