

# 有机黏土矿物修复有机污染研究进展<sup>①</sup>

戴荣玲<sup>1,2</sup>, 章钢娅<sup>1\*</sup>, 古小治<sup>1,3</sup>, 宗良纲<sup>2</sup>

(1 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 2 南京农业大学资源与环境学院, 南京 210095;

3 南京林业大学森林资源与环境学院, 南京 210037)

**摘要:** 本文综述了有机黏土矿物对环境中有机污染物吸附的研究进展。具体介绍了黏土类型, 改性剂种类, 改性条件以及有机污染物性质对吸附性能的影响, 有机黏土矿物对有机污染物的吸附机理, 并就溶液 pH 和温度的影响机制进行了分析。文章最后对有机黏土在环境污染治理方面的作用研究作了展望。

**关键词:** 有机黏土矿物; 吸附; 有机污染修复

**中图分类号:** X506

有机污染物是环境中普遍存在的主要污染物之一。环境中有机污染物的广泛存在, 已引起人们对其在环境中的迁移、降解和最终产物进行了大量的研究<sup>[1-4]</sup>。人们已经研究出多种物理、化学和生物的方法来转移这些有机污染物<sup>[5-10]</sup>。其中利用微生物修复有机污染前景广阔, 这主要是因为微生物来源广泛、修复效率高、不产生二次污染、修复彻底、应用范围广等一系列独特的优点。如果在利用微生物修复有机污染之前, 先把有机污染物富集起来, 再集中进行微生物降解, 则能达到更好的修复效果。由于黏土矿物价廉易得, 具有良好的吸附性能, 近年来, 利用有机黏土矿物 (organoclay mineral) 来转移环境中的有机污染物已经成为研究的热点。Nye 等人<sup>[11]</sup>建议在地下注射季铵盐阳离子以便形成一个吸附区, 阻止污染物的迁移, 然后在此吸附区结合生物降解途径来提供一种综合的原位修复工艺。因此, 研究有机黏土矿物对有机污染物的吸附和解吸特性, 可以为实际应用提供理论依据。本文主要对这些研究中有机黏土吸附不同有机污染物的性能和机理, 改性时所用的原土种类、表面活性剂种类以及环境因子对吸附的影响进行综述。

## 1 有机黏土矿物修复有机污染的原理

天然黏土矿物廉价易得, 具有较大的比表面积和很强的离子交换性、吸附性等特点, 但是天然黏土矿物层间域存在大量可交换的亲水性无机阳离子, 使黏土表面通常形成一层薄薄的水膜, 使得黏土矿物具有

强烈的亲水性, 因而不能有效吸附疏水性有机污染物, 故未经改性的黏土矿物 (原土) 吸附处理有机污染物的性能较差, 大大限制了黏土矿物在有机污染修复中的应用。早在 1949 年, Jordan<sup>[12]</sup>首先制备了有机蒙脱土; 此后国内外有人用阳离子季铵盐表面活性剂改性黏土, 制得有机黏土矿物, 该季铵盐阳离子的 N 端被交换吸附在带负电荷的黏土层间, 而烷基链相互堆积在一起形成有机相, 这样就可以显著提高黏土表面的疏水性从而达到有效吸附疏水性有机物的目的。

## 2 有机黏土矿物修复有机污染的影响因素

有机黏土矿物对有机污染物的吸附能力受到很多因素的影响, 主要有: 黏土矿物的阳离子交换容量、层间距、有机碳含量; 改性时所使用表面活性剂种类、改性条件、浓度; 被吸附有机污染物的性质等。

### 2.1 黏土类型

有机蒙脱土是有机黏土系列中研究最多的一族, 其中又以单阳离子有机蒙脱土和双阳离子有机蒙脱土研究的最多<sup>[13-20]</sup>。此外还有研究有机沸石<sup>[21-24]</sup>、有机凹凸棒石黏土<sup>[25-26]</sup>和有机蛭石<sup>[27]</sup>等有机黏土矿物。有机阳离子可以通过离子交换作用进入蒙脱石、蛭石等层间含有可交换阳离子的黏土矿物中。黏土不同, 其阳离子交换容量 (CEC) 就不同, 黏土层间吸附的表面活性剂剂量就不同, 有机质含量就不同, 对有机污染物的吸附能力就有差别。通常情况下, 黏土 CEC 大, 进行改性时吸附的表面活性剂剂量就多, 有机相就大,

<sup>①</sup>基金项目: 国家 (973) 项目 (2002CB410805) 和中科院知识创新重点方向性项目 (KSCX2-YW-N-038) 资助。

\* 通讯作者 (gyzhang@issas.ac.cn)

作者简介: 戴荣玲 (1982—), 女, 安徽滁州人, 硕士研究生, 主要从事环境有机污染修复方面的研究。E-mail: rldai2007@163.com

对有机污染物的吸附能力就强。

李万山等<sup>[25]</sup>用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基铵离子(HDTMA<sup>+</sup>)改性膨润土和凹凸棒土,研究它们对模拟地下水中的苯、甲苯、二甲苯的吸附作用,两种HDTMA改性的黏土矿物的有机质含量分别提高了404.5和54.8倍;对苯、甲苯、二甲苯来说,改性膨润土和凹凸棒土的吸附系数分别是原土的289和79.5倍、334和106倍、578和418倍。可见,改性膨润土对3种物质的吸附能力大于改性凹凸棒土,其根本原因是原膨润土的CEC为54.97 cmol/kg,而原凹凸棒土的CEC为20.89 cmol/kg,故其改性后黏土的有机质含量就不同,CEC大,吸附的表面活性剂量多,改性黏土有机相大,它对有机物的吸附能力就高。

Sang等<sup>[24]</sup>用3种季铵盐有机阳离子改性Na基蒙

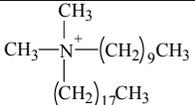
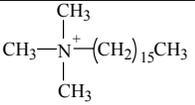
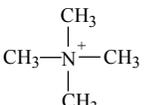
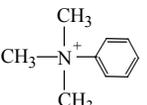
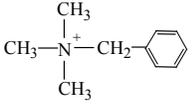
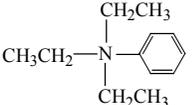
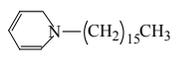
脱土、绢云母和沸石,用于处理废水中的非离子有机污染物苯、苯酚和甲苯。3种黏土对有机阳离子的吸附容量大小顺序为:Na基蒙脱土>沸石>绢云母,这主要取决于每种黏土的阳离子交换容量。结果表明,有机绢云母是这3种有机黏土中最低效的吸附剂。

## 2.2 改性剂种类

制备有机黏土矿物的有机离子,一般是分子大小不等的季铵盐阳离子表面活性剂,常用 $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+$ 或 $[(\text{CH}_3)_2\text{NR}_2]^+$ 表示,其中R代表烷基或芳基。近年来,人们还用阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂改性黏土矿物,用于修复环境中有机污染。其中单阳离子有机黏土和双阳离子有机黏土研究的最多,常用季铵盐阳离子表面活性剂的名称、缩写和结构式列于表1<sup>[28]</sup>。

表1 几种常用阳离子表面活性剂的名称及结构式

Table 1 Names and structures of several common cationic surfactants

中英文名	化学结构式	中英文名	化学结构式
二十八烷基二甲基铵离子 Doctadecyldimethylammonium(DODMA <sup>+</sup> )		十六烷基三甲基铵离子 Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA <sup>+</sup> )	
四甲基铵离子 Tetramethylammonium(TMA <sup>+</sup> )		三甲基苯基铵离子 Trimethylphenylammonium(TMPA <sup>+</sup> )	
三甲基苄基铵离子 Benzyltrimethylammonium(BTMA <sup>+</sup> )		三乙基苄基铵离子 Benzyltriethylammonium(BTEA <sup>+</sup> )	
十六烷基吡啶离子 Hexadecylpyridinium (HDPY <sup>+</sup> )			

当有机阳离子进入黏土矿物层间,制成有机黏土矿物以后,黏土矿物的层间距会增大,增大的程度取决于有机阳离子在层间的排列方式和季铵盐阳离子的长短。有机黏土矿物的层间距随改性时所加表面活性剂的量增加而增大,当超过原土阳离子交换容量时,层间距不再增大;当表面活性剂浓度相同时,碳链越长,有机黏土矿物的层间距越大,对有机污染物的吸附能力越大<sup>[29]</sup>。李改枝<sup>[30]</sup>以敌百虫和敌敌畏为研究对象,研究了四甲基氯化铵(TMCA)、四乙基氯化铵(TEAC)、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)3种阳离子表面活性剂改性的有机膨润土对它们的吸附行为,吸附能力顺序为:CTMAB>TEAC>TMCA>原土。但有时也会出现相异情况:Gullick<sup>[31]</sup>等研究发现三甲基苄基铵离子-膨润土(TMPA<sup>+</sup>-膨润土)对1,2,4-三氯

苯,三氯乙烯和甲基异丁基酮的吸附能力好于十六烷基三甲基铵离子-膨润土(HDTMA-膨润土)和十六烷基吡啶离子-膨润土(HDP-膨润土),即随着碳链的增长,有机黏土对有机污染物的吸附能力减小,这可能与有机污染物的化学结构特征有关。

除了单阳离子有机黏土矿物外,还有双阳离子、阴-阳离子、非离子等改性黏土矿物。朱利中等<sup>[32]</sup>分别用长碳链季铵盐(如溴化十二烷基三甲铵、溴化十四烷基苄基二甲铵、溴化十六烷基三甲铵、溴化十八烷基三甲铵)和短碳链季铵盐(如溴化四甲基铵)按一定配比混合改性膨润土,制得一系列双阳离子有机膨润土,研究它们对硝基苯酚、苯酚、苯胺的吸附性能。结果表明:当加入的短碳链阳离子表面活性剂浓度固定时,双阳离子有机膨润土对苯酚的去除率随长碳链

阳离子比例的增大而增大；当加入的长、短碳链阳离子表面活性剂配比相同时，双阳离子有机膨润土的吸附量随长碳链季铵盐阳离子链长的增长而增大。

阴-阳离子有机膨润土对水中有机物具有协同吸附作用。Zhu等<sup>[33]</sup>用阳离子表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵 (DTMAB) 和阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠 (SDS) 对膨润土进行改性，形成一系列的阴-阳离子有机膨润土，结果表明：由于有机膨润土上的阴-阳离子表面活性剂的互相增溶作用，水中有机污染物p-硝基酚的去除率得到了提高。但是，改性时阴离子表面活性剂的加入也会降低有机黏土的表面吸附能力。孟昭福等<sup>[34]</sup>研究了用 CTMAB 单一修饰和 TMAB + SDS 混合修饰壤土耕层、黏化层后土样对苯酚的吸附特征，结果表明：两层次土样表面修饰后均能显著增强对苯酚的吸附能力，同时，随修饰剂比例增大，修饰土样对苯酚吸附量相应增加，但在CTMAB + SDS 混合修饰处理中 SDS 修饰剂降低了修饰土样对苯酚的吸附作用。

非离子表面活性剂改性黏土用于有机污染修复的研究至今很少。有文献报道非离子有机膨润土比阳离子有机膨润土更加稳定<sup>[29]</sup>，因此非离子表面活性剂改性黏土更加适合于环境污染修复，不会产生二次污染。张晓昆等<sup>[35]</sup>采用室内实验方法，研究非离子表面活性剂烷基酚与环氧乙烷缩合物 TX-7、TX-15 制备有机黏土及其对水中芳香族化合物硝基苯、卤代烃、1,2-二氯乙烷的吸附作用，结果表明：TX-7、TX-15均能与天然蒙脱土结合，TX-7 在天然蒙脱土中的吸附量大于 TX-15；改性蒙脱土对水中有机污染物的吸附能力明显大于天然蒙脱土，TX-7 改性土壤的吸附能力大于 TX-15 改性土壤。非离子表面活性剂改性黏土吸附有机污染物，通过增加黏土的有机质含量，而提高对有机污染物的吸附量，所以有机污染物是通过分配作用吸附于非离子表面活性剂改性的黏土上。

### 2.3 有机黏土制备条件

通常有机阳离子黏土矿物的制备采用湿法，即将黏土先制成浆液，再在一定温度下与季铵盐阳离子进行交换反应，制得有机黏土，再用水洗涤，在温和的条件下使有机黏土干燥。通常对黏土矿物进行改性时所选用季铵盐阳离子浓度增大，会增大黏土矿物的层间距，从而提高有机黏土矿物的吸附性能。在黏土制成浆液前，可先将黏土进行一定处理，如钠化，热活化，酸活化等，再与季铵盐阳离子进行交换反应，制得有机黏土，这样可改变有机黏土的吸附能力。另外，黏土浆液与季铵盐阳离子进行交换反应时，可在不同温度、不同 pH 值条件下进行，也会影响有机黏土的吸

附能力。

韩丽荣等<sup>[36]</sup>以 HDTMA<sup>+</sup>为改性剂制备有机膨润土，讨论不同改性条件对吸附有机物的影响，一系列有机膨润土的层间距和对水中有机物去除率大小顺序为：7.5%土>6.0%土>4.5%土>3.0%土>1.5%土，这与曾清如等<sup>[37]</sup>的研究结果一致。酸活化土对苯胺的去除率在实验条件下达 100%，明显好于 6.0%土；酸活化土、钠化土和热活化土对苯酚的去除率都好于 6.0%土。酸活化可以提高黏土对改性剂的吸附能力，酸活化一方面可除去分布于黏土中的杂质，另一方面，酸中的 H<sup>+</sup> 取代其层间 Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 或 Fe<sup>3+</sup> 等离子，生成新的表面，改善其表面特性，从而增大对有机污染物的吸附性能。热活化土比原土孔隙度增大，表面相对较疏松粗糙，纤维束较分散，说明热活化有利于疏通晶体中的通道，增大比表面积，改变表面特性，提高对改性剂的吸附能力。而对苯系物的去除率没有 6.0% 土高，这与不同有机物本身性质有关，实验结果表明，改性剂用量是影响有机膨润土对有机污染物吸附性能的主要因素。

陈芳艳等<sup>[38]</sup>研究了改性温度，改性时阳离子表面活性剂用量以及改性时阳离子表面活性剂溶液 pH 值对改性土壤吸附水中苯酚的影响，研究表明：随着改性温度的升高，HDTMA-土壤的吸附活性增大，对水中苯酚的去除率增大，证明温度升高，HDTMA 的交换容量增大，换言之，土壤中的有机质含量增大，因而强化了土壤矿物表面的疏水性。虽然改性温度升高，有机黏土吸附性能变好，但温度过高，耗能增大，因此，一般改性温度为 50~60℃；随着改性时 HDTMA 溶液浓度的增加，HDTMA-土壤对水中苯酚的去除效率增大；而改性时 HDTMA 溶液的 pH 值对改性后的土壤吸附水中苯酚的效果无显著性影响。

### 2.4 有机污染物性质

被吸附有机污染物本身的一些性质对有机黏土矿物的吸附性能也有很大的影响，如溶解度、分子大小等。溶解度越大，吸附量越小，如朱利中等<sup>[39]</sup>研究萘、菲、蒽、芘 4 种多环芳烃 (PAHs) 在水/有机膨润土间的分配行为，描述了 PAHs 在水/有机膨润土间的分配系数 ( $K_{oc}$ ) 与有机物本身性质辛醇-水分配系数 ( $K_{ow}$ ) 和溶解度 (S) 之间的关系。PAHs 在有机膨润土上的吸附程度与其在水中的溶解度呈负相关，即 PAHs 溶解度越小，其在有机膨润土上的吸附程度越大。舒月红<sup>[40]</sup>研究 CTMAB-膨润土对 4 种氯苯类化合物 (CBs) 的吸附性能，研究表明：CBs 的辛醇-水分配系数越大，其在 CTMAB-膨润土中的分配系数  $K_d$  也越大。有机污染物的分子大小也可能影响它们在有机黏土上的吸附

能力。由于甲苯分子大于苯分子, 所以 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, 这是由位阻效应而产生的竞争性吸附所致<sup>[41]</sup>。由于不同改性剂在黏土层间的排列方式不同, 造成不同有机黏土的层间距就不同, 若层间距小, 随着被吸附分子的增大, 位阻效应使有机黏土的吸附能力逐渐降低。

### 3 有机黏土对有机污染物的吸附机理

通常有 3 种吸附模型来描述有机污染物在有机黏土上的化学吸附行为, Langmuir 吸附等温方程, Freundlich 吸附等温方程和 Linear 吸附等温方程<sup>[42]</sup>。有机黏土矿物不同, 所吸附的有机污染物不同, 其吸附机理也不同。

单阳离子有机黏土对有机物的吸附机理与改性时所用阳离子表面活性剂的种类及有机物本身的性质有关。短碳链阳离子表面活性剂如 TMA<sup>+</sup>交换到黏土上对有机物产生表面吸附作用, 吸附等温线呈非线性, 长碳链阳离子表面活性剂如 HDTMA<sup>+</sup>交换到黏土层间或表面, 长碳链烷基部分在黏土层间或表面堆积在一起, 形成一层有机相, 对有机物产生分配 (partition) 作用, 吸附等温线呈线性<sup>[14,43]</sup>。Smith 等<sup>[44]</sup>用 10 种不同的季铵盐阳离子表面活性剂改性膨润土, 研究这些有机膨润土吸附水中 CCl<sub>4</sub> 的性能, 研究表明: 用短碳链阳离子表面活性剂 (四甲基、三甲基苄基、三乙基铵) 制得的有机膨润土对 CCl<sub>4</sub> 的吸附等温线为非线性, 而用长碳链阳离子表面活性剂 (十二烷基二甲基、十二烷基三甲基、十四烷基三甲基、十六烷基三甲基、十六烷基二甲基苄基铵) 制得的有机膨润土对 CCl<sub>4</sub> 的吸附等温线为线性。单阳离子有机黏土对有机物的吸附作用还与有机物的性质有关。HDTMA<sup>+</sup>改性黏土对模拟地下水中苯系物的吸附机理主要以分配作用为主, 其吸附等温线呈中凹型或双“S”型<sup>[18]</sup>。郑红等<sup>[45]</sup>研究表明: CTMAB-膨润土对苯胺的吸附作用用 Langmuir 型、Freundlich 型和 Linear 型吸附等温线均可较好的模拟, 说明吸附作用不只是在疏水环境中分配的结果, 还与静电作用等其他作用力有关。

双阳离子有机黏土对有机物的吸附机理是表面吸附作用和分配作用共同作用的结果, 其中表面吸附主要由短碳链阳离子表面活性剂创造的刚性表面所产生, 而分配作用主要由长碳链阳离子表面活性剂创造的柔性表面所产生<sup>[19]</sup>。

阴-阳离子有机黏土对有机污染物的吸附机理是阴-阳离子表面活性剂在一定条件下能形成混合胶束, 对有机物产生协同增溶作用<sup>[46]</sup>。朱利中等<sup>[47]</sup>研究阴-

阳离子有机黏土对水中苯、苯酚的吸附机理, 认为苯在有机膨润土上的吸附由分配作用所致, 阴-阳离子有机膨润土中有机碳含量随改性时阴离子表面活性剂加入量的增大而增大, 使分配作用不断增强, 表现出一定的协同吸附作用; 阴-阳离子有机膨润土对水中苯酚产生协同吸附作用的主要原因是分配作用增加量大于表面吸附作用减小量, 分配作用在总吸附量中贡献率增加。

近年来, 国内学者还从动力学角度研究有机黏土对有机污染物的吸附机理, 从热力学和动力学两个角度全面探讨有机黏土对有机污染物的吸附机理, 能够对有机物在有机黏土上的吸附行为进行系统研究。林翠英等<sup>[48]</sup>比较了两种有机膨润土对水体中苯酚吸附的动力学行为, 可见双十八烷基二甲基氯化铵改性膨润土 (Bt/DHAC) 的吸附活化能  $E$  较小, 使得吸附速率常数  $k_1$  和平衡吸附量  $\Gamma^\infty$  较大, 达到平衡时间  $t^*$  较小, 说明利用 Bt/DHAC 更有利于对水体中苯酚的吸附; 苯酚在单十八烷基三甲基氯化铵改性膨润土 (Bt/SHAC) 表面上吸附的活化焓大于在 Bt/DHAC 上的, 说明随着温度升高, 更有利于加快苯酚在 Bt/SHAC 表面上的吸附。舒月红<sup>[40]</sup>从动力学和热力学角度探讨了 CTMAB-膨润土吸附 CBs 的作用机理, 结果表明: 吸附过程符合伪二级动力学方程, 吸附活化能较小, 反应速率较快, 达到平衡的时间较短。CBs 在 CTMAB-膨润土上的吸附符合 Linear 方程, 吸附过程主要由分配作用所致, CBs 在 CTMAB-膨润土上的吸附是一个放热过程, 同时伴随着熵值的增加, 在 288~308K 范围内, 反应的吉布斯自由能变小, 表明主要吸附作用力为疏水键力, 吸附反应为自发过程。

### 4 影响有机黏土对有机污染物吸附的环境因子

环境中各种因素都可能影响有机黏土矿物对有机污染物的吸附能力。然而国内外学者对各种因素的影响规律研究的较少, 以研究溶液 pH 值, 温度影响有机黏土吸附水溶液中有机物能力居多, 下面仅就这两种因素加以简单的讨论。

#### 4.1 pH

pH 对有机黏土吸附有机污染物的影响比较复杂, 改性剂不同, 黏土种类不同以及吸附不同有机物, 影响结果就不同。这跟在不同 pH 条件下, 有机黏土表面性质不同, 以及有机污染物在不同 pH 条件下, 存在形式不同有关。也有研究<sup>[49-50]</sup>表明, 有机黏土对有机污染物的吸附不受溶液 pH 影响, 这可能与一些有机黏土具有一定的中和酸碱能力有关。

在任何 pH 条件下, 十六烷基三甲基溴化铵-累托

石(1631-REC)、十八烷基三甲基氯化铵-累托石(1831-REC)都比十二烷基二甲基苄基氯化铵-累托石(1227-REC)对苯酚的吸附效果好得多。1227-REC 吸附苯酚, pH=6时吸附效果最好, 溶液酸度过高或过低, 都对吸附不利; 酸性条件下溶液中苯酚的去除效果要好于碱性条件下。1631-REC 和 1831-REC 吸附苯酚, pH 对吸附效果影响不大。3 种改性黏土在不同 pH 下表现出的吸附性能不同是因为其表面的性质不同。1227-REC 表面有机覆盖相最小, 从而受溶液 pH 影响较大, 低 pH 时, 苯酚以分子态存在(氧原子带有孤对电子), 可以与累托石自身的阳离子和改性剂的阳离子以静电作用被吸附, pH>10时, 累托石表面的 -OH 发生脱质子化反应  $S-OH = S-O^- + H^+$ , 且苯酚以苯氧负离子形式存在, 由于静电排斥作用使得吸附效果较差。1831-REC 和 1631-REC 的表面被有机相覆盖而受溶液 pH 影响较小, 因而 pH 对吸附效果影响不大<sup>[51]</sup>。

陈芳艳等<sup>[38]</sup>采用 HDTMA 改性土壤, 研究对水中苯酚的吸附性能, 并且考察了 pH 等因素对吸附效果的影响, 结果表明: pH = 3 ~ 10 时, 苯酚的吸附去除率基本不变, 当 pH>10 时, 吸附效率随 pH 增大而提高, 这与苯酚的电离有关, 说明 HDTMA 改性土壤对阴离子态苯酚的吸附效果要高于对分子态苯酚的吸附效果。这一结果与 HDTMA 改性膨润土吸附水中苯酚的结果相近<sup>[13,52]</sup>。但是有研究结果与此正好相反。杨柳燕等<sup>[53]</sup>利用 HDTMA 改性的蒙脱土来处理含酚废水, 了解 pH 对有机蒙脱土吸附苯酚的影响, 结果表明: pH 愈高, 有机蒙脱土吸附的苯酚数量愈少, 这是因为有机蒙脱土通过分配作用吸附有机物, 对分子态的苯酚具有较高的吸附能力, 而对离子态苯酚吸附能力较弱。在实际应用中应注意多种因素导致的不同结果。

#### 4.2 温度

一般情况下, 随温度的升高, 有机黏土对有机污染物的吸附量减小。敌敌畏在改性膨润土上的吸附量随温度的升高而降低, 这可理解为随温度的升高, 敌敌畏在水中的溶解增大, 因而从水中逃逸的倾向性减小, 所以吸附于固液界面上的趋势减小<sup>[30]</sup>, 这与改性累托石吸附水溶液中苯酚受温度的影响结果一致<sup>[51]</sup>。有机凹凸棒土对水溶液中苯酚的去除率在较低温度范围内, 随温度的上升而增加, 当温度达到 25℃后, 去除率随着温度的上升急剧下降<sup>[26]</sup>。然而, 升温有利于苯酚在 Bt/DHAC 和 Bt/SHAC 上的吸附, 这可能是由于升温加快了粒子的迁移, 促进其吸附; 此外, 实验中水溶液的 pH≈6.5, 此时苯酚主要以分子形式存在, 与水分子间有部分氢键生成, 温度升高将削弱这些氢

键, 使之倾向进入疏水的有机膨润土层间<sup>[48]</sup>。可见, 温度对有机黏土吸附有机污染物的影响比较复杂, 这与不同有机污染物的物理化学性质以及不同的实验条件有关。

有机表面活性剂改性的土壤吸附水溶液中有机污染物受温度的影响也比较复杂, 这与不同的吸附机理有关。有机修饰壤土耕层土样对苯酚的吸附随温度上升, 吸附量下降, 为增温负效应, 而有机修饰壤土黏化层土样对苯酚的吸附呈现增温效应特征, 证实耕层修饰土样对苯酚以物理吸附为主, 而黏化层修饰土样以化学吸附为主, 土样对苯酚的吸附属自发性反应, 耕层修饰土样的吸附属焓减、熵减过程, 自发性取决于焓减, 而黏化层的吸附属焓增、熵增过程, 自发性主要取决于熵增<sup>[34]</sup>。

#### 5 结语

由以上综述可见, 有机黏土在有机污染修复中有着广泛的用途, 开发利用价值很大, 治理成本低, 在一般性环保技术不能解决的非点源区域性污染问题方面能发挥独特的作用。但就目前的情况看, 尽管很多种黏土矿物在我国资源丰富, 但开发利用程度还很低, 成熟地应用于环保的品种也不多, 应不断地开发新的产品, 进行更深入的研究。

(1) 国内外学者研究较多的是用有机黏土吸附常见有机污染物, 如苯系物<sup>[23,36,54]</sup>, 氯苯类<sup>[23,27,31,40,55]</sup>, 酚类<sup>[13,15,27,36]</sup>, 胺类<sup>[15,36,45]</sup>以及农药百草枯<sup>[56]</sup>、敌百虫<sup>[30]</sup>、敌敌畏<sup>[30]</sup>和除草剂麦草畏<sup>[57]</sup>、苯达松<sup>[57]</sup>等, 并对其的性能及作用机理进行了较为深入的研究。然而, 对于难降解、毒性大的持久性有机污染物研究的很少, 国内外学者都集中研究有机黏土对 PAHs 类物质的吸附特性<sup>[16,19,23,58-60]</sup>, 对其他持久性有机污染物研究的很少, 应加强这方面的试验研究, 为实际应用提供理论依据。

(2) 有机黏土应用于有机污染物的修复研究虽然已开展多年, 但是大部分都是研究有机黏土对有机污染物的吸附容量, 而对于吸附的稳定性研究的很少, 只有很少的学者进行了这方面的研究<sup>[61-62]</sup>。利用有机黏土修复环境中的有机污染, 不仅要研究有机黏土对有机污染物的吸附容量, 更重要的是研究有机污染物在有机黏土上吸附的稳定性, 只有吸附稳定, 才能达到修复彻底的目的, 今后研究中应加强此方面的研究。

(3) 研究有机黏土吸附有机污染物, 考虑环境因素对其的影响非常重要。然而, 已有的研究中对环境因素考虑的较少, 以研究溶液 pH 值、温度影响有机黏土吸附水溶液中有机物性能居多, 其他因素考虑较少,

不利于实际应用。为了更好的在实际中应用, 不同环境因素对有机黏土吸附有机污染物影响的研究应加强。

(4) 近年来, 研究人员提出多种有机黏土在污染防治中应用的方案, 如有机黏土处理有机废气, 有机黏土固定-微生物降解/溶液洗脱相结合用于土壤和地下水有机污染修复, 土地填埋防渗材料的添加剂<sup>[63-64]</sup>等, 但是这些方案都还停留在实验阶段, 没有真正用于实际污染治理中。我国黏土资源丰富, 利用有机黏土治理污染环境在我国具有广阔的前景, 将有机黏土用于实际污染修复有待进一步加强。

随着有机黏土矿物学的不断发展和有机黏土矿物治理废水和修复土壤方面研究的不断深入, 有机黏土矿物在环保领域的开发应用会越来越广泛。

#### 参考文献:

- [1] Wang F, Bian YR, Jiang X, Gao HJ, Yu GF, Deng JC. Residual characteristics of organochlorine pesticides in Lou soils with different fertilization modes. *Pedosphere*, 2006, 16(2): 161-168
- [2] Gao HJ, Jiang X, Wang F, Bian YR, Wang DZ, Deng JC, Yan DY. Residual levels and new inputs of chlorinated POPs in agricultural soils from Taihu Lake Region. *Pedosphere*, 2005, 15(3): 301-309
- [3] 周岩梅, 刘瑞霞, 汤鸿霄. 溶解有机质在土壤及沉积物吸附多环芳烃有机污染物过程中的作用研究. *环境科学学报*, 2003, 23(2): 216-223
- [4] Weber Jr WJ, Leboeuf EJ, Young TM. Contaminant interactions with geosorbent organic matter: Insights drawn from polymer sciences. *Water Res.*, 2001, 35: 853-868
- [5] 周东美, 郝秀珍, 薛艳, 仓龙, 王玉军, 陈怀满. 污染土壤的修复技术研究进展. *生态环境*, 2004, 13(2): 234-242
- [6] 隋红, 李鑫钢, 黄国强, 张英, 高晓凡. 土壤有机污染的原位修复技术. *环境污染治理技术与设备*, 2003, 4(8): 41-45
- [7] 刘世亮, 骆永明, 丁克强, 曹志洪. 土壤中有有机污染物的植物修复研究进展. *土壤*, 2003, 35 (3): 187-192
- [8] 沈定华, 许昭怡, 于鑫, 胡文勇. 土壤有机污染生物修复技术影响因素的研究进展. *土壤*, 2004, 36(5): 463-467
- [9] 邢维芹, 骆永明, 李立平, 刘世亮, 丁克强. 持久性有机污染物的根际修复及其研究方法. *土壤*, 2004, 36 (3): 258-263
- [10] 孙磊, 蒋新, 周健民, 焦文涛, 王代长, 王芳. 五氯酚污染土壤的热修复初探. *土壤学报*, 2004, 41(3): 462-465
- [11] Nye JV, Guerin WF, Boyd SA. Eterotrophic activity of microorganisms in soils treated with quaternary ammonium compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28: 944-951
- [12] Jordan JW. Organophilic bentonites. *J. Phys. Chem.*, 1949, 53: 297-300
- [13] 朱利中, 张淳, 周立峰, 任剑盛, 柴骏. 有机膨润土吸附苯酚的性能及在水处理中的应用初探. *中国环境科学*, 1994, 14(5): 346-349
- [14] Smith JA, Galon A. Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29(3): 685-692
- [15] 朱利中, 李溢民, 张建英, 王珏. 有机膨润土吸附水中萘胺、萘酚的性能及其应用. *环境科学学报*, 1997, 17(4): 445-449
- [16] 朱利中, 陈宝梁, 罗瑜. 有机膨润土吸附水中多环芳烃的性能及机理研究. *环境科学学报*, 2000, 20(1): 21-26
- [17] 吴平霄, 张惠芬, 郭九皋, 王辅亚, 刘小勇. 无机-有机柱撑蒙脱石对苯酚的吸附. *地球化学*, 1999, 28(1): 58-69
- [18] Yaron Marcovich D, Chen-Yona, Nir S, Prost R. High resolution electron microscopy structural studies of organo-clay nanocomposites. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(5): 1231-1238
- [19] 朱利中, 马荻荻, 陈宝梁. 双阳离子有机膨润土对菲的吸附性能及机理研究. *环境化学*, 2000, 19(3): 256-261
- [20] 樊丽萍, 赵林, 谭欣, 刘应春. 有机改性膨润土对聚丙烯酰胺吸附性能的研究. *工业水处理*, 2003, 23(11): 37-40
- [21] 刘莺, 刘学良, 王俊德, 商振华. 黏土改性条件的研究 II. 沸石的改性. *环境化学*, 2002, 21(2): 172-176
- [22] Li ZH, Robert S. Bowman. Sorption of perchloroethylene by surfactant-modified zeolite as controlled by surfactant loading. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 2278-2282
- [23] Hrisi K. Karapanagiotia, David A. Sabatinib, Robert S. Bowmanc. Partitioning of hydrophobic organic chemicals (HOC) into anionic and cationic surfactant-modified sorbents. *Water Research*, 2005, 39: 699-709
- [24] Sang-Mo Koh, Joe Boris Dixon. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. *Applied Clay Science*, 2001, 18: 111-122
- [25] 李万山, 高斌, 冯建坊, 王晓蓉. HDTMA 改性黏土对模拟地下水中苯系物的吸附. *中国环境科学*, 1999, 19(3): 211-214
- [26] 黄健花, 王兴国, 金青哲, 刘元法, 王颖. 超声波改性 OTMAC-凹凸棒土吸附苯酚. *水处理技术*, 2005, 31(9): 61-64
- [27] 吴平霄. 有机插层蛭石对有机污染物苯酚和氯苯的吸附特性研究. *矿物学报*, 2003, 23(1): 17-22
- [28] 王晓蓉, 吴顺年, 李万山. 有机黏土矿物对污染环境修复的研究进展. *环境化学*, 1997, 16(1): 1-14
- [29] 沈培友, 徐晓燕, 马毅杰. 黏土矿物在环境修复中的研究进展. *中国矿业*, 2004, 13(1): 47-50
- [30] 李改枝. 改性膨润土对水中敌百虫和敌敌畏的吸附性能研究. *烟台大学学报(自然科学与工程版)*, 2003, 16(1): 73-78
- [31] Gullick RW, Weber WJ Jr. Evaluation of shale and organoclays as sorbent additives for low-permeability soil containment barriers.

- Environ. Sci. Technol., 2001, 35(7): 1523-1530
- [32] 朱利中, 陈宝梁, 沈韩艳, 陈仙花. 双阳离子有机膨润土吸附处理水中有机物的性能. 中国环境科学, 1999, 19(4): 325-329
- [33] Zhong ZL, Liang CB. Sorption behavior of p-nitrophenol on the interface between anion-cation organobentonite and water. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(14): 2997-3002
- [34] 孟昭福, 张一平, 李荣华. 有机修饰壤土对苯酚的吸附及其热力学特征. 环境科学学报, 2005, 25(10): 1365-1372
- [35] 张小昆, 张维清, 邹惠仙. 非离子表面活性剂改性土壤的制备及其对水中有机污染物的吸附研究. 农业环境科学学报, 2004, 23(2): 400-403
- [36] 韩丽荣, 鲁安怀, 陈从喜, 郑红, 方勤方. 有机膨润土制备条件对其吸附有机污染物性能的影响. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 455-460
- [37] 曾清如, 周细红, 杨仁斌, 郭正元, 铁柏青. CTMAB-膨润土对水溶液中 4 种农药的吸附特性. 农药学报, 2000, 2(3): 80-84
- [38] 陈芳艳, 唐玉斌, 罗鹏. 季铵盐改性土壤对水中苯酚的吸附及机理研究. 重庆环境科学, 2000, 22(2): 50-53
- [39] 朱利中, 陈宝梁. 多环芳烃在水/有机膨润土间的分配行为. 中国环境科学, 2000, 20(2): 119-123
- [40] 舒月红, 贾晓珊. CTMAB-膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理-吸附动力学与热力学. 环境科学学报, 2005, 25(11): 1530-1536
- [41] Lee JF, Mortland MM, Chiou CT. Adsorption of benzene, toluene and xylene by two tetramethyl-ammonium-smectites having different charge densities. Clays Clay Miner., 1990, 38: 113-120
- [42] 吴平霄. 黏土矿物材料与环境修复. 北京: 化学工业出版社, 2004: 296-300
- [43] Zhu LZ, Chen B, Shen X. Sorption of phenol p-nitrophenol, and aniline to dual-cation organobentonites from water. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(3): 468-475
- [44] Smith JA, Jaffe PR, Chiou CT. Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloro-methane sorption to clay from water. Environ. Sci. Technol., 1990, 24: 1167-1172
- [45] 郑红, 鲁安怀, 韩丽荣. 有机膨润土对苯胺的吸附性能及应用研究. 环境化学, 2001, 20(5): 466-469
- [46] 戚文彬, 朱利中. 离子型-非离子型混合表面活性剂对显色反应作用的研究及其应用III. 显色剂在胶束相的分配系数. 化学学报, 1987, 45: 707-710
- [47] 朱利中, 苏玉红, 沈学优, 卢瑛莹. 阴-阳离子有机膨润土协同吸附作用及其机理研究. 中国环境科学, 2001, 21(5): 408-411
- [48] 林翠英, 杨昉, 李凌, 蒋家兴, 赵剑曦. 有机膨润土吸附水中苯酚的动力学. 环境科学学报, 2003, 23(6): 738-741
- [49] 王惠娟, 曹明礼, 张明, 余永富. 改性膨润土的制备及其对水溶液中硝基苯的吸附作用. 中国非金属矿工业导刊, 2003 (5): 33-35
- [50] 朱利中, 戚群, 沈学优. 有机膨润土吸附苯胺的性能及其在水处理中的应用. 环境污染与防治, 1994, 16(6): 15-18
- [51] 黄韵, 马晓燕, 袁莉. 改性累托石吸附水溶液中苯酚的研究 I. 吸附条件的确定. 离子交换与吸附, 2004, 20(5): 464-469
- [52] 韩丽荣, 鲁安怀, 郑红. 有机膨润土吸附垃圾渗滤液中苯酚的研究. 环境化学, 2001, 20 (5): 460-465
- [53] 杨柳燕, 肖琳, 周治, 裴大平, 王晓蓉. pH 值对有机蒙脱土吸附苯酚的影响. 环境化学, 2004, 23(2): 183-187
- [54] Lo, IMC, Lee CH, Liljestrand HM. Tricaprylmethylammonium bentonite complexes as adsorbents for benzene, toluene, ethylbenzene and xylene. Water Science and Technology, 1996, 34(7/8): 319-325
- [55] Yao SG, He XS, Boyd SA. A dual function organoclay sorbent for lead and chlorobenzene. Soil Science Society of America Journal, 1999, 63(1): 73-78
- [56] Seki Y, Yurdakoc K. Paraquat adsorption onto clays and organoclays from aqueous solution. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 287(1): 1-5
- [57] Carrizosa MJ, Koskinen WC, Hermosin, M del C. Interactions of acidic herbicides bentazon and dicamba with organoclays. Soil Science Society of America Journal, 2004, 68(6) : 1863-1866
- [58] Wiles MC, Huebner HJ, McDonald TJ, Donnelly KC, Phillips TD. Matrix-immobilized organoclay for the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and pentachlorophenol from groundwater. Chemosphere, 2005, 59(10): 1455-1464
- [59] El-Nahhal YZ, Safi JM. Adsorption of phenanthrene on organoclays from distilled and saline water. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 269(2): 265-273
- [60] Ake CL, Wiles MC, Huebner HJ, McDonald TJ, Cosgriff D, Richardson MB, Donnelly KC, Phillips TD. Porous organoclay composite for the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and pentachlorophenol from groundwater. Chemosphere, 2003, 51(9): 835-844
- [61] 杨柳燕, 府秋琴, 蒋丽娟, 周治, 裴大平, 王晓蓉. 吸附在改性蒙脱土上有机物的稳定性. 中国环境科学, 2002, 22(1): 52-55
- [62] Carmen-Hermosin M, Jesus-Calderon M, Aguer JP, Comejo J. Organoclays for controlled release of the herbicide fenuron. Pest Management Science, 2001, 57(9): 803-809
- [63] 陈宝梁, 朱利中, 林斌, 陶澍. 阳离子表面活性剂增强固定土壤中的苯酚和对硝基苯酚. 土壤学报, 2004, 41(1): 148-151
- [64] 戴树桂. 环境化学进展. 北京: 化学工业出版社, 2005: 148-180

## Advancement in the Study on Organoclay Minerals in Remediation of Organic Contaminated Soils

DAI Rong-ling<sup>1,2</sup>, ZHANG Gang-ya<sup>1</sup>, GU Xiao-zhi<sup>1,3</sup>, ZONG Liang-gang<sup>2</sup>

(1 *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*; 2 *College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China*; 3 *College of Forest Resource and Environment Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China*)

**Abstract:** A review is presented here of advancement in using organoclay minerals to absorb organic pollutant in the environment. Several factors that may influence adsorption capacity of organoclay minerals are introduced, including type of the clay minerals, kind of the modifiers, conditions of modification and characteristics of organic pollutants. In addition, mechanisms of organoclays adsorbing organic pollutants and mechanisms of pH and temperature of the solution affecting the formers are discussed. Finally, a brief introduction is given to potential prospects of the use of organoclay minerals to remove environmental pollutants.

**Key words:** Organoclay minerals, Sorption, Remediation of organic pollutants