

有机膨润土吸附废水中 有机污染物苯并(a)芘的实验研究

雷燕平¹, 施琰²

(1. 中国地质大学能源学院, 北京 100083; 2. 长江大学地球科学学院, 湖北 荆州 434023)

摘要:研究了溴化十六烷基三甲基铵改性的膨润土对废水中苯并(a)芘的吸附效果,并考察了改性剂用量、有机膨润土用量、吸附时间和粒径等因素对吸附效果的影响。实验结果表明,利用5g 溴化十六烷基三甲基铵对100g 膨润土进行改性制备的有机膨润土,用量为10g/L,吸附时间为60min,粒径为150 μ m时,吸附效果最好,对废水中苯并(a)芘的去除率可达到95%以上。

关键词:有机膨润土; 有机污染物; 苯并(a)芘; 吸附

中图分类号:X784 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2007)06-0020-04

膨润土是以蒙脱石为主要成分的粘土矿物,它具有较大的比表面和阳离子交换容量,吸附性能较好^[1,2]。但由于膨润土表面硅氧结构极强的亲水性及层间阳离子的水解,故未改性的膨润土吸附水中有机物的性能较差。经表面活性剂改性制得的有机膨润土对有机污染物具有很好的吸附性能,在废水处理 and 污染环境修复中有较大的应用潜力。迄今为止,国内外学者对有机膨润土吸附水中有机污染物的模拟实验进行了详细的研究,较多地探讨了有机膨润土的吸附性能及吸附机理,但对有机膨润土应用到实际废水中的研究较少^[1-7]。多环芳烃是一大类广泛存在于环境中的有机污染物,也是最早被发

现和研究的化学致癌物。其中苯并(a)芘是众所周知的最强致癌物,并具有致畸、致突变和难以被生物降解的特性,因此控制环境中的苯并(a)芘具有重要的意义。鉴于此,笔者把有机膨润土应用于实际废水中,研究了有机膨润土对废水中苯并(a)芘的去除情况。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用膨润土来自山东潍坊寒亭区,其化学成分分析见表1。

从表1中看出:CaO的含量远大于Na₂O的含

表1 膨润土化学成分分析结果/%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	烧失量
64.83	11.56	1.40	0.24	2.75	1.84	0.14	0.43	0.052	0.032	16.84

量,证明实验用膨润土为钙基膨润土。

实验试剂:溴化十六烷基三甲基铵(CTMAB)、碳酸钠(A.R)、正己烷(A.R)、二氯甲烷(A.R)及三氯甲烷(A.R),层析用硅胶(80~100目)和中性氧化铝(100~200目)等。

实验废水采自焦化厂废水池,以及焦化厂外排水和污水处理厂废水。

主要仪器有WMK-04型电子恒温水浴锅、D/Max-RC型粉晶X射线衍射仪、S-7四联磁力搅拌机、TDL-5离心机、Agilent 1100高效液相色谱仪、BP211D电子天平、干燥箱和马弗炉等。

1.2 有机膨润土的制备

原土经提纯和钠化(碳酸钠)后,在钠化土中分别加入一定量表面活性剂CTMAB的水溶液,在65

收稿日期:2007-03-26

作者简介:雷燕平(1978-),女,博士研究生,主要从事矿产普查与勘探方面的研究工作。

~75℃水浴锅中搅拌 1.5~2h,产物经蒸馏水多次洗涤,真空过滤,烘干(80~90℃),活化(105℃),粉碎过筛,制得一系列有机膨润土。有机土用S表示, S_5 、 S_{10} 、 S_{15} 、 S_{20} 、 S_{25} 分别表示 5g、10g、15g、20g、25g CTMAB 改性的有机土。

1.3 实验方法

取 1L 废水于大烧杯中,加入有机膨润土,用磁力搅拌器搅拌,离心。取上层清液 500mL,用三氯甲烷进行萃取,萃取液进行族组分分离,分离出饱和烃、芳香烃、非烃和沥青质,分离后的芳烃用甲醇定容,用高效液相色谱检测,测定苯并(a)芘的含量,并计算有机膨润土对苯并(a)芘的去除率和吸附量。

废水中苯并(a)芘的含量用 Agilent 1100 高效液相色谱仪(HPLC)测定,色谱条件:柱温 35℃;流动相组成 80% 甲醇加 20% 去离子水;流速 1mL/min;利用紫外检测器,检测波长 254nm;反相 C_{18} 柱,长 250mm,内径 4.6mm;HPLC 最低检测限 0.6~2ng/mL。

2 结果与讨论

2.1 有机膨润土的 X-射线衍射分析

在 25℃ 和 70% 相对湿度条件下,用粉晶 X-射线衍射仪检测实验所制备的各有机膨润土的层间距,其结果见表 2。

由表 2 可知,随改性剂用量的增加,有机膨润土的 d_{001} 值增大,有机膨润土的 d_{001} 值从 1.389nm 增加到 2.175nm,这与朱利中等人的结论基本相符^[1-2],说明有机改性剂(CTMAB)已经成功地进入了膨润土的层间。

2.2 废水中有机污染物的成分分析

将 500mL 废水样品首先经过三氯甲烷溶剂萃取和组分分离,分离出其中的沥青质、饱和烃、芳烃和非烃,其含量见表 3。然后对芳烃中的苯并(a)芘进行高效液相色谱(HPLC)分析,其含量见表 4。

由表 4 可知,上述废水中苯并(a)芘的含量都很高,远远超过国际公共健康及环境组织规定的排放标准,因此对废水中苯并(a)芘带来的污染和危害必须引起重视。

2.3 有机膨润土对废水的吸附实验

2.3.1 改性剂用量对去除率的影响

利用实验制得的 5 种不同有机膨润土作为吸附

材料,用量为 10g,吸附时间为 60min,粒径为 150 μ m,对焦化厂废水池中废水进行吸附实验,结果见表 5 和图 1。

表 2 有机膨润土与无机膨润土层间距/nm

有机膨润土					天然膨润土	Na-改性土
S_5	S_{10}	S_{15}	S_{20}	S_{25}		
1.389	1.507	1.588	1.787	2.175	1.528	1.152

表 3 废水中各组分的含量/g

项目	有机组分			
	沥青质	饱和烃	芳香烃	非烃
焦化厂废水池废水	0.01585	0.01008	0.00494	0.01751
焦化厂外排口废水	0.00369	0.00163	0.00149	0.00329
污水处理厂废水	0.0022	0.00442	0.00148	0.00255

表 4 废水中苯并(a)芘的浓度/ μ g·L⁻¹

焦化厂废水池废水	焦化厂外排口废水	污水处理厂废水
54.569	4.435	0.913

表 5 不同有机膨润土吸附废水后苯并(a)芘的去除率/%

S_5	S_{10}	S_{15}	S_{20}	S_{25}
98.82	92.04	92.24	93.23	91.90

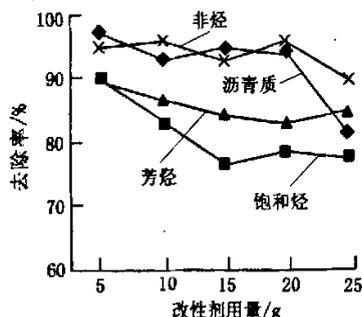


图 1 改性剂用量对各组分去除率的关系

从图 1 可以看出,随着改性剂用量的增加,有机膨润土对有机组分中沥青质、饱和烃、芳烃和非烃的去除率均有减少的趋势,其中 5g 改性剂改性的有机膨润土(S_5)去除效果最好,去除率都达到了 90% 以上。另外,从表 5 中可知,苯并(a)芘的去除率也是随改性剂用量的增加而减少, S_5 对苯并(a)芘的去除率达到了 98% 以上。这和前人模拟实验中所获得的随改性剂用量变大吸附效果变好不符^[1,2]。根据上述结果,选择 5g 改性剂改性的有机膨润土作为吸

附材料进行实验。

2.3.2 有机膨润土用量对去除率的影响

利用 5g 改性剂改性的有机膨润土作为吸附材料,吸附时间为 60min,粒径为 150 μm ,用不同用量的有机膨润土对焦化厂废水池中废水进行吸附实验,结果见表 6 和图 2。

表 6 不同用量有机膨润土吸附废水后苯并(a)芘的去除率

有机膨润土用量/g	3	7	10	15	20
去除率/%	91.25	97.13	98.82	99.39	99.04

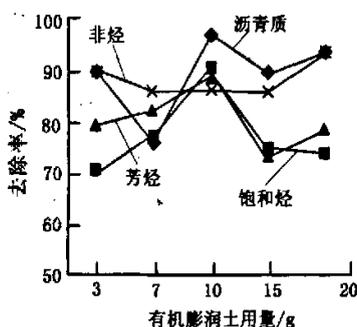


图 2 有机膨润土用量对各组分去除率的关系

从表 6 和图 2 中可以看出,随着有机膨润土用量的增加,对各有机组分和苯并(a)芘的去除率均有增加的趋势,当有机膨润土用量为 10g 时,去除率较高。因此,选择 10g 有机膨润土进行吸附实验。

2.3.3 反应时间对去除率的影响

利用 5g 改性剂改性的有机膨润土作为吸附材料,用土量 10g,粒径为 150 μm ,对焦化厂外排口废水进行吸附实验,考查不同反应时间对去除率的影响,其结果见表 7 和图 3。

从表 7 和图 3 中可以看出,随着反应时间的增加,对各有机组分和苯并(a)芘的去除率有增加的趋势,反应时间为 60min 时去除率较高且比较稳定。有机膨润土对有机污染物的去除涉及到表面吸附和分配作用,表面吸附速度较快,很快就能达到平衡,分配作用需要的平衡时间根据物质的不同而不同,一般需要时间较多。从实验数据可见,60min 可作为分配作用的平衡时间,废水中大多数有机物在 60min 时将达到平衡,因此选择 60min 作为反应时间进行实验。

2.3.4 粒径对去除率的影响

选用 5g 改性剂改性的有机膨润土作为吸附剂,用量为 10g,反应时间为 60min,对焦化厂外排口废水进行吸附实验,以确定最佳的有机膨润土粒径。其实验结果见表 8。

表 7 不同反应时间吸附废水后苯并(a)芘的去除率

反应时间/min	10	20	30	60
去除率/%	94.20	93.29	94.06	96.80

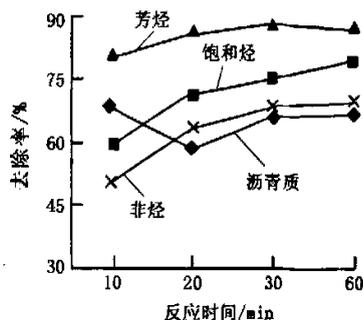


图 3 反应时间对各组分去除率的关系

表 8 不同粒径有机膨润土吸附废水后苯并(a)芘的去除率

粒径/ μm	350	250	150	100	70
去除率/%	86.34	99.01	98.82	87.81	89.44

从表 8 可看出,粒径在 150~250 μm 之间,有机膨润土对苯并(a)芘的去除率都达到 98% 以上。

在污水条件一定的情况下,有机污染物在膨润土中的分配作用基本是不变的,粒径的变化主要影响了表面吸附作用。随粒径的减少,有机膨润土的比表面积增大,有机膨润土表面上有效吸附位点逐渐增大,对有机污染物的表面吸附作用增加,但当有机膨润土的颗粒继续变小时,由于颗粒细小的膨润土在水溶液中容易水合形成凝胶微粒,降低了其比表面积,因而使其对有机污染物的去除率降低,这就是有机膨润土的粒径在 150 μm 左右时达到最佳吸附效果的原因。因此,选择 150 μm 作为有机膨润土粒径进行实验。

2.3.5 最优条件下废水吸附实验

选用 5g 改性剂改性的有机土作为吸附剂,用量为 10g,粒径为 150 μm ,反应时间为 60min,对焦化厂外排口废水和污水处理厂废水进行吸附实验,结果见表 9。

从表 9 看出,有机膨润土对上述两种废水中各

表9 有机膨润土吸附废水后各组分的去除率/%

项 目	沥青质	饱和烃	芳香烃	非烃
焦化厂外排口废水	92.34	90.38	86.78	89.66
污水处理厂废水	97.73	92.76	81.08	78.04

组分的去除效果均较好。污水处理厂废水中苯并(a)芘没有检测出,其去除率达到了100%,焦化厂外排口废水中苯并(a)芘的去除率达到了99.47%。吸附后污水处理厂废水和焦化厂外排口废水的苯并(a)芘排放浓度均达到了国际公共健康及环境组织所要求的排放标准。

由于实际废水中有机污染物的含量较高,含有的有机污染物成分极为复杂,因此只能用有机组分饱和烃、芳香烃、非烃和沥青质来代表,想要从中得到有机膨润土吸附实际废水中有机污染物的性能和机理是比较困难的,只能对废水大体的去除规律和最佳的去除条件及其去除效果进行考查,这也是本研究的目的。

3 结 论

1. 对膨润土进行提纯、钠化和有机改性后,膨润土的层间距由1.152nm增大到2.175nm,说明有机改性剂CTMAB已经进入了膨润土的层间。

2. 5g改性剂改性的膨润土去除效果最好,对各有有机组分的去除率都达到90%以上,对苯并(a)芘的去除率可达98%以上。

3. 随有机膨润土加入量的增加,对有机污染组分的去除率也随之增大,当有机膨润土用量为10g/L时,苯并(a)芘去除率达到98%以上。

4. 吸附平衡时间为60min,此时对苯并(a)芘的

去除率可达到96%。

5. 有机膨润土粒径为150~250 μm 时,对苯并(a)芘的去除率最高,可达到98%以上。

6. 有机膨润土对污水处理厂废水中苯并(a)芘的去除率达到100%,对焦化厂外排口废水中苯并(a)芘的去除率达到了99.47%。吸附后苯并(a)芘排放浓度达到了国际公共健康及环境组织所要求的排放标准。

参考文献:

- [1] 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的研究[J]. 环境科学学报,2000,20(1):21~26.
- [2] 朱利中,任晓刚,俞邵斌,等. CTMAB-膨润土去除水中有机物的性能及机理[J]. 环境化学,1997,16(3):233~237.
- [3] Smith J A, Galon A. Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water [J]. Environ Sci Technol, 1995, 29: 685~692.
- [4] 韩丽荣,鲁安怀,陈从喜,等. 有机膨润土制备条件对其吸附有机污染物性能的影响[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 455~460.
- [5] 郑红,鲁安怀,韩丽荣,等. 有机膨润土对苯胺的吸附性能及应用研究[J]. 环境化学,2001,20(5):466~469.
- [6] 陈宝梁,沈学优,朱利中,等. 溴化十四烷基吡啶对膨润土吸附苯的增强效应及机理[J]. 环境科学,2003,24(2):92~96.
- [7] Boyd S A, Mordland M M, Chiou C T. Sorption Characteristics of Organic Compounds on Hexadecyltrimethyl-ammonium-Smectite from Water[J]. Soil Sic Soc Am J, 1988, 52: 652~657.

Adsorption of Benzo(a)pyrene from Waste Water by Organobentonite

LEI Yan-ping¹, SHI Yan²

(1. Chinese University of Geosciences, Beijing, China;

2. Yangtze University, Jingzhou, Hubei, China)

Abstract: The adsorption of Bap (Benzo(a)pyrene) from the waste water originated the Beijing Shougang Coking Plant was studied by bentonite modified with cetyl trimethyl ammonium bromide (CTMAB). The factors that affected the adsorption capacity are amount of modifier, amount of sorbent, reaction time and grain size of organobentonite that determined by a series of dynamic tests. The results shown that under the conditions of the grain size of organobentonite is 150 μm , amount of organobentonite is 10g/L, amount of modifier is 5g and the adsorption time is 60min, the removal efficiency of Bap from the waste water can reach 95% above.

Key words: Organobentonite; Organic pollutant; Bap; Adsorption