

试验研究

有机改性沸石去除有机污染物的研究

曲 燕, 张超杰, 周 琪

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

[摘要] 介绍了表面活性剂改性沸石的结构、改性原理及其规律,着重探讨了有机改性沸石在有机废水处理领域中的应用及存在的问题,并提出了今后进一步研究的方向。

[关键词] 改性沸石; 吸附; 废水处理

[中图分类号] X703.5 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2008)03-0017-03

Organic pollutant removal from wastewater by surfactant-modified zeolite

Qu Yan, Zhang Chaojie, Zhou Qi

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The applications, performance, mechanism and rules of the surfactant-modified zeolite, used in wastewater treatment are described. The problems in the application of modified zeolite to the treatment of organic wastewater are analyzed. The direction of its further researches is put forward.

Key words: modified zeolite; adsorption; wastewater treatment

目前,我国自然生态破坏和环境污染十分严重,有机物污染仍是一个较难解决的问题,传统的环保工艺和环保材料已不能有效地解决日益增加的各种有机物污染问题,因此,发展新的环保材料,研制价格低廉、易再生的污水净化材料,降低污水处理成本,提高净化效率已成为环境保护领域亟待解决的问题。

天然沸石是自然界广泛存在的一种硅铝酸盐矿物质,由硅氧(SiO_4)四面体和铝氧(AlO_4)四面体通过处于顶点的氧原子互相联结而成。这种特殊结构使沸石表面带负电荷,此负电荷被金属阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等)平衡。沸石中的这些阳离子可与其他阳离子交换,并保持骨架结构不发生变化,使沸石具有较强的阳离子交换能力。此外,沸石特殊的硅(铝)氧四面体结构使其孔隙率高达 50%,比表面积大($400\sim 800\text{ m}^2/\text{g}$)^[1],具有较强的吸附能力,沸石的这些独特的优良性状为其广泛的应用创造了良好的前提条件。但是由于天然沸石表面硅氧结构具有极强的亲水性,且结构外部阳离子易水解,使沸石表面通常存在着一层薄的水膜,因而不能有效地

吸附疏水性有机污染物。若沸石经过适当的改性处理,改善其表面物化性质,可提高其对有机物的吸附量。近年来,用有机物改性沸石,特别是用阳离子表面活性剂对沸石进行改性后处理废水是国内外研究的热点之一^[2-7]。有人认为:天然沸石只要经过适当的改性,其吸附性能可以与活性炭相媲美。我国沸石储量较大,价格便宜,每吨只需 200 元左右,因此用沸石开发研制吸附有机物的新材料是解决污水处理的一条可行途径。笔者针对有机改性沸石的原理和应用展开讨论。

1 有机改性沸石的原理

利用沸石的阳离子交换作用,用某种有机阳离子把沸石中原先存在的无机阳离子置换出来,可以完成沸石表面的有机改性。由于有机离子之间存在着疏水作用和强烈的范德华力,沸石中的无机阳离子很容易被有机阳离子取代而生成有机沸石。如果采用季铵盐阳离子表面活性剂(如十六烷基三甲基氯化铵)改性沸石,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沸石表面,最多只有一二层水分子包围在有机阳离子周围,

[基金项目] 污染控制与资源化研究国家重点实验室青年教师自然科学基金预研基金(PCRRYSF06001)

因而从水中去除有机污染物的能力至少比天然沸石高几十至几百倍,可有效地降低有机污染物在环境中的迁移。

Z. Li 等^[8]研究表明,在用十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA)对沸石进行改性时,水相中的十六烷基三甲基阳离子被沸石表面带负电荷的吸附活性点通过静电引力捕获,进而与沸石表面可交换的阳离子(如 Ca^{2+})发生交换,此时在沸石表面形成阳离子表面活性剂膜,这些起初被吸附的有机阳离子或呈单分子层吸着形式,或呈亚单分子层吸着形式,吸附的单分子层或亚单分子层有机膜因分子中长链憎水基暴露在水相中,这些憎水基与水相中的 HDTMA 憎水基缔合成团,形成了呈双分子层或近似双分子层的带正电荷的聚状体,为保持该聚状体的电中性及溶液熵值的降低,此时溶液中的部分阴离子结合在聚状体的外层作为平衡离子,至此完成改性过程。

利用阳离子表面活性剂改性沸石,在保持原来去除重金属、铵离子和其他阳离子性能的同时,可大大提高其去除有机物和阴离子的能力^[9]。这主要是由于大的表面活性剂分子不能进入沸石空穴内部,仅仅吸附在沸石颗粒外表面,从而保留了孔道内吸附无机离子的能力;表面活性剂疏水的长碳链互相作用,在沸石表面形成类似胶束的一层有机相覆盖物,使沸石表面从亲水疏油变为疏水亲油,从而可以提高沸石吸附有机物的能力。

对有机改性沸石吸附水中不同极性有机物的特征、机理及规律的研究发现^[10]:有机沸石对水中不同极性有机物吸附包括表面吸附和分配作用。吸附作用大小与改性时所用的表面活性剂种类,特别是链长等因素有关。阳离子表面活性剂分子的亲油基碳氢链越长,越易吸附在沸石表面,吸附量随着亲油基链长而增加;另外,吸附量还随表面活性剂溶液浓度的增大而增加,但是,随着碳氢链的增长,在水中的溶解度降低,甚至难溶。因此,单独使用阳离子表面活性剂会影响沸石的吸附容量。可考虑阳离子表面活性剂与其他表面活性剂配合使用,以提高沸石表面吸附表面活性剂能力。袁凤英等^[11]用十六烷基三甲基溴化铵与 N,N -二甲基十二烷基甜菜碱两种表面活性剂复配改性沸石可有效地吸附废水中的苯酚。

2 有机改性沸石去除有机污染物的应用

近年来,用有机物改性沸石,特别是用表面活

性剂改性沸石,因其突出的吸附能力,引起了人们的重视。天然沸石经有机物改性后,对水中污染物的去除能力有了很大的提高。R. S. Bowman^[9]研究发现,用阳离子表面活性剂改性的沸石,在保持原来去除重金属离子、铵离子和其他无机物能力的同时,还可有效地去除水中的含氧酸阴离子,并大大提高了其去除有机物的能力。Z. Li 等^[12]研究了 HDTMA 改性沸石的化学和生物稳定性,发现在强酸性条件($\text{pH}=3$)、强碱性条件($\text{pH}=9$)、还原条件($0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)、氧化条件($5\% \text{H}_2\text{O}_2$)和高离子强度条件(1.0 mol/L CaCl_2)下长期使用,90%以上的有机物改性剂仍然保留在沸石上。在有氧和厌氧条件下使用 2~4 个月,95%以上的有机物改性沸石保持不变,且改性沸石不影响水中微生物的活性。用表面活性剂改性沸石提高了其去除有机污染物的能力,且性能稳定,使改性沸石处理有机废水成为可能。

魏翔等^[13]对有机改性沸石吸附废水中 2,4-二氯苯酚的性能展开了研究,研究结果表明:沸石经改性后明显增强了其对 2,4-二氯苯酚的吸附去除能力(去除率可达 90%以上),其吸附能力随其吸附 HDTMAB 的量的增加而增强。实验研究表明,改性沸石对 2,4-二氯苯酚的吸附机理包括有机污染物在改性沸石表面的有机相中的分配作用和离子交换作用。H. Zhang 等^[14]研究结果表明,有机改性沸石可以有效去除废水中的有机农药百草枯。曹艳芳等^[15]研究了以 HDTMAB 为改性剂制备的改性沸石对水中苯胺的吸附性能和影响因素。结果表明,改性沸石对苯胺的吸附效果显著,吸附时间为 120 min 时,吸附率约为 85%;实验条件下改性沸石的最佳用量为 50 g/L;并且改性沸石对苯胺的吸附率随温度的升高有所增大,而随 pH 的增大明显减小;改性沸石对水中苯胺的吸附规律较好地符合 Freundlich 吸附等温式。

将有机改性沸石与其他处理工艺相结合降解废水中的有机污染物,成为现今的研究热点。Y. E. Benkli 等^[16]成功地将有机改性沸石应用到固定床反应器处理有机染料废水,研究结果表明该反应器可有效地去除阴离子型有机染料。T. A. Burt 等^[17]将有机改性沸石与零价铁做成颗粒(SMZ/ZVI),用于地下水中 PCE 的降解。研究结果表明:经其处理后的出水中没有检测到 PCE,也没有检测到 PCE 的降解产物,可见有机改性沸石与其他降解技术联合可有效地去除有机污染物。

3 存在问题及应用前景

综上所述,对于有机改性沸石在污水处理中的应用及其作用机理、规律和影响因素的研究,国内外学者已作了一些报道。但是,目前研究还仅仅局限于实验室规模,且大多是用来处理水溶液,对于实际废水中污染物的吸附处理研究还较少。这可能是因为实际污水来源不同,成分复杂,处理污水时的条件和随后的再生条件复杂,限制了此方法的快速推广。另外,由于阳离子表面活性剂改性沸石专一性较差,除吸附水中有机物还同时吸附各种阴阳离子,很容易饱和,同样限制了其实际推广应用,研制选择性能优良的有机沸石吸附材料,是将来的发展方向。通过研究可以看出,用改性沸石作为污水处理材料具有以下优点:(1)储量丰富,价廉易得;(2)制备方法简单;(3)可去除水中无机和有机污染物;(4)具有较高的化学和生物稳定性;(5)容易再生。因此,有机改性沸石将是取代传统废水处理材料的一个理想选择,必将得到广泛的应用。

[参考文献]

- [1]张铨昌.天然沸石离子交换性能及其应用[M].北京:科学出版社,1996:21-26.
- [2]Leggo P J, Ledesert B, Christie G. The Role of Clinoptilolite in Organo-Zeolitic-Soil Systems Used for Phytoremediation[J]. Science of the Total Environment, 2006, 363(1-3):1-10.
- [3]Huang L, Xiao H, Ni Y. Cationic-Modified Microporous Zeolites/Anionic Polymer System for Simultaneous Removal of Dissolved and Colloidal Substances from Wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 49(3):264-270.
- [4]Lemic J, Kovacevic D, Tomasevic-Canovic M, et al. Removal of Atrazine, Lindane and Diazinone from Water by Organo-Zeolites[J]. Water Research, 2006, 40(5):1079-1085.
- [5]Karapanagioti H K, Sabatini D A, Bowman R S. Partitioning of Hydrophobic Organic Chemicals(HOC) into Anionic and Cationic Surfactant-Modified Sorbents[J]. Water Research, 2005, 39(4):699-

- 709.
- [6]Ranck J M, Bowman R S, Weeber J L, et al. BTEX Removal from Produced Water Using Surfactant-Modified Zeolite[J]. Journal of Environmental Engineering, 2005, 131(3):434-442.
- [7]Akbal F. Sorption of Phenol and 4-Chlorophenol onto Pumice Treated with Cationic Surfactant[J]. Journal of Environmental Management, 2005, 74(3):239-244.
- [8]Li Z, Todd B, Bowman R S. Sorption of Ionizable Organic Solutes by Surfactant-Modified Zeolite[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(17):3756-3760.
- [9]Bowman R S. Applications of Surfactant-Modified Zeolites to Environmental Remediation[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 61(1):43-56.
- [10]Ersoy B, Celik M S. Uptake of Aniline and Nitrobenzene from Aqueous Solution by Organo-Zeolite[J]. Environmental Technology, 2004, 5(3):341-348.
- [11]袁凤英, 姜清凤. 表面活性剂改性沸石及其处理废水研究[J]. 太原科技大学学报, 2005, 26(2):157-160.
- [12]Li Z, Roy S J, Zou Y, et al. Long-Term Chemical and Biological Stability of Surfactant-Modified Zeolite[J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(17):2628-2632.
- [13]魏翔, 朱琨, 王海涛, 等. 改性沸石对 2,4-二氯苯酚的吸附性能研究[J]. 安全与环境学报, 2003, 3(6):57-59.
- [14]Zhang H, Kin Y, Dutta P K. Controlled Release of Paraquat from Surface-modified Zeolite Y[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 88(1-3):312-318.
- [15]曹艳芳, 卢晓岩, 梁莹. 改性沸石吸附废水中苯胺的实验研究[J]. 兰州交通大学学报(自然科学版), 2005, 24(1):74-76.
- [16]Benkli Y E, Can M F, Turan M, et al. Modification of Organo-Zeolite Surface for the Removal of Reactive Azo Dyes in Fixed-Bed Reactors[J]. Water Research, 2005, 39(2-3):487-493.
- [17]Burt T A, Li Z, Bowman R S. Evaluation of Granular Surfactant-Modified Zeolite Zero Valent Iron Pellets as a Reactive Material for Perchloroethylene Reduction[J]. Journal of Environmental Engineering, 2005, 131(6):934-942.

[作者简介] 曲燕(1984—), 同济大学环境科学与工程学院在读硕士生。电话:021-65982684, E-mail:myrazh@mail.tongji.edu.cn。

[收稿日期] 2007-10-20(修改稿)

·国内外水处理技术信息·

新型天然有机高分子絮凝剂及其制备方法——盛力, 隋铭浩, 马东兵. CN 101007668.

新型天然有机高分子絮凝剂及其制备方法, 涉及一种应用于城市给水、工业废水和生活污水处理的高效环保绿色的天然有机高分子絮凝剂。它以玉米淀粉为主要原料, 采用硫酸铈作引发剂, 用氯化铵和醋酸酐共聚物为阳离子单体进行改性而制得; 玉米淀粉与阳离子单体用量比为 10:1~1:1; 氯

化铵与醋酸酐用量比为 2:1~1:2, 阳离子单体制备反应温度为 10~45℃, 反应时间为 20~50 min; 淀粉碱化温度为 35~55℃, 碱化时间为 50~60 min; 接枝改性温度 30~60℃, 接枝改性时间为 60~120 min; 本发明产品具有生产成本低、与同类产品相比使用量小、适用于各种水质、可生物降解、对环境不会造成二次污染的积极效果; 尤其适用于含泥量较高的生活污水、工业废水、反冲洗废水、各种沉淀池排泥的处理。

(张淑云供稿)