

# 改性膨润土处理染料废水的实验研究

李志维, 杨慧琦, 曹明礼, 王志强

(武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

**摘要** 对产自辽宁某地的钙基膨润土通过不同程度的改性处理, 用于处理染料废水, 比较了不同改性后的膨润土处理染料废水的效果。处理效果最佳的是柱撑酸化膨润土, 其对染料废水 COD 的去除率可达 80% 以上, 色度去除率可达 95% 以上。

**关键词** 膨润土; 酸化; 柱撑; 染料废水; 脱色

**中图分类号** X788      **文献标识码** A      **文章编号** 1004-693X(2007)03-0080-03

## Experimental research on treatment of dyeing wastewater with modified bentonite

LI Zhi-wei, YANG Hui-qi, CAO Ming-li, WANG Zhi-qiang

(School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract** The differently modified calcium-based bentonite from Liaoning Province was used to treat dyeing wastewater. The effects of the treatment show that the best effect is achieved by pillared acidified bentonite, whose COD removal efficiency is more than 80% and chroma removal efficiency is more than 95%.

**Key words** bentonite; acidification; pillar; dyeing wastewater; decolourization

染料企业在我国分布较广, 由于染料废水日排出量大、色度高、水质复杂等特点, 使其很难用传统的方法处理且对水环境的危害十分严重<sup>[1]</sup>。膨润土在我国储量大, 价格便宜<sup>[2]</sup>, 是一种以蒙脱石为主要矿物的黏土岩。蒙脱石是种具有 2:1 型层状结构的硅酸盐矿物, 具有很好的膨胀性、可塑性、黏结性和阳离子交换性能, 因此膨润土及其制品已经在建筑、石油化工、冶金、环境等领域得到广泛的应用<sup>[3]</sup>。

但未改性的膨润土处理染料废水的效果不理想, 因此在使用前必须进行改性。目前国内外对酸化膨润土再进行柱撑和对柱撑膨润土再进行酸化的实验研究少有报道, 本实验就是通过对膨润土的不同改性, 简要探讨其对染料废水的处理效果, 并简单探索了其循环再生利用过程。

## 1 实验

### 1.1 实验仪器和药品

膨润土 辽宁某地钙基膨润土, 经干燥、粉碎、研

磨过 200 目筛, 颜色为灰黄色。

主要药品  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ 。

实验废水 邢台市某染料厂酸性大红染料废水,  $\rho(\text{COD})$  为 1027 mg/L, pH 值为 7.23; 杭州市某染料厂分散艳蓝染料废水,  $\rho(\text{COD})$  为 973 mg/L, pH 值为 6.87。实验所有用水均为二次蒸馏水。

实验仪器 电热恒温水浴锅、惠而浦 TG200X 型微波炉、HZ24 型回转振荡槽、高速离心机、恒温干燥箱、马弗炉、721 分光光度计。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 钠化

以质量分数为 4% 碳酸钠溶液为改性剂, 加入到矿浆含量为 15% 的钙基膨润土溶液中, 搅拌 15 min 后, 放入大量筒之中采用沉降法提纯, 24 h 之后, 提取上层 30 cm 的悬液及提取  $-2 \mu\text{m}$  粒级的膨润土, 于 70℃ 下干燥, 制得钠化膨润土。

#### 1.2.2 酸化

取本实验所用钙基膨润土配成一定比例的溶液后, 加入质量分数为 20% 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 在电热恒温水浴

锅中 95℃ 下每隔 15 min 搅拌一次,恒温 4 h 后,取出洗涤至 pH 值为 4~5 后,在恒温干燥箱中 110℃ 温度条件下干燥得到酸化膨润土。

### 1.2.3 微波柱撑

取本实验所用钙基膨润土配成一定比例的溶液后,加入一定量的  $AlCl_3$  溶液,置于微波场中在一定的微波功率下微波柱撑 10 min;取出洗涤至无氯离子,在恒温干燥箱中 70℃ 温度条件下干燥后得到柱撑膨润土。

### 1.2.4 柱撑酸化膨润土

取本实验所制酸化膨润土若干克,配成一定比例的溶液后加入一定量的  $AlCl_3$  溶液,微波场中在一定的微波功率下微波柱撑 10 min;取出洗涤至无氯离子,在恒温干燥箱中 70℃ 温度条件下干燥后得到柱撑酸化膨润土。

### 1.2.5 酸化柱撑膨润土

取本实验所制柱撑膨润土若干克,配成一定比例的溶液后,加入质量分数 20% 的  $H_2SO_4$  在电热恒温水浴锅中 95℃ 下每隔 15 min 搅拌一次,恒温 4 h 后,取出洗涤至 pH 值为 4~5,在恒温干燥箱中 110℃ 温度条件下干燥后得到酸化柱撑膨润土。

### 1.2.6 废水处理方法

酸性大红染料废水和分散艳蓝染料废水处理方法:各取 100 mL 染料废水放入 250 mL 锥形瓶中,加入一定量的改性膨润土,搅拌振荡 1 h 后离心取上层清液,检测脱色率和 COD 去除率。

### 1.3 实验检测方法

COD 重铬酸钾法;色度去除率  $= (1 - A/A_0) \times 100\%$ ,  $A_0$  为处理前吸光度,  $A$  为处理后吸光度。

## 2 结果与讨论

原钙基膨润土的比表面积为  $73.7235 \text{ m}^2/\text{g}$ , 钠化后比表面积为  $85.7217 \text{ m}^2/\text{g}$ , 酸化改性后比表面积为  $156.5307 \text{ m}^2/\text{g}$ , 微波柱撑后比表面积为  $176.5814 \text{ m}^2/\text{g}$ , 将酸化土柱撑后比表面积变为  $285.5169 \text{ m}^2/\text{g}$ , 将柱撑土再酸化后比表面积变为  $117.3955 \text{ m}^2/\text{g}$ ;各改性膨润土 XRD 对比图如下。

由图 1 可以看出,各改性膨润土 X-衍射(XRD)图的  $d_{(001)}$  面衍射峰的锐度和对称度都有所变化和不同。 $d_{(001)}$  值的大小依次为:柱撑酸化膨润土 > 柱撑膨润土 > 酸化膨润土 > 酸化柱撑膨润土 > 原土 > 钠化膨润土。由于比表面积和  $d_{(001)}$  值的不同,处理染料废水的效果也就不同。

### 2.1 不同改性膨润土对酸性大红染料废水处理效果的影响

量取 6 份 100 mL 的酸性大红染料废水,分别加

入到 250 mL 锥形瓶中,再分别加入 2.0g 原土、钠化膨润土、酸化膨润土、柱撑膨润土、酸化柱撑膨润土、柱撑酸化膨润土后,放入回转振荡槽中室温下振荡 1 h,离心取上层清液测 COD 和脱色率。处理效果如图 2 所示。

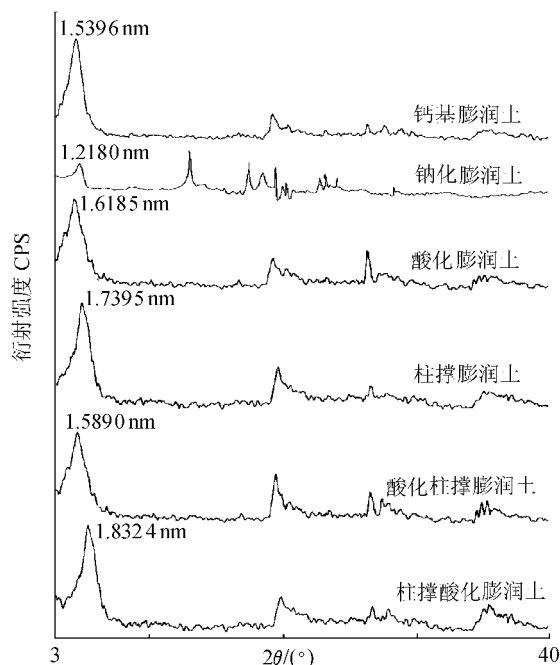


图 1 各种改性膨润土 X-衍射对比

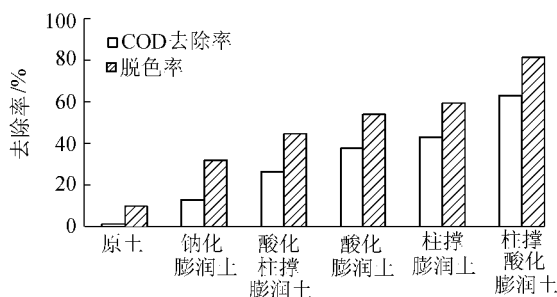


图 2 不同改性膨润土对酸性大红染料废水处理效果的影响

### 2.2 不同改性膨润土对分散艳蓝染料废水处理效果的影响

量取 6 份 100 mL 的分散艳蓝染料废水,分别加入到 250 mL 锥形瓶中,再分别加入 2.0g 原土、钠化膨润土、酸化膨润土、柱撑膨润土、酸化柱撑膨润土、柱撑酸化膨润土后放入回转振荡槽中,室温下振荡 1 h,离心取上层清液测 COD 和脱色率。处理效果如图 3 所示。

从图 2 可看出,原土对酸性大红染料废水几乎没有去除率,而经改性后的膨润土的吸附性得到了很大的提高,其中以柱撑酸化膨润土的性能最佳。从图 3 也可看出,原土对分散艳蓝染料废水的去除效果最差,而柱撑酸化膨润土的去色效果最佳。因

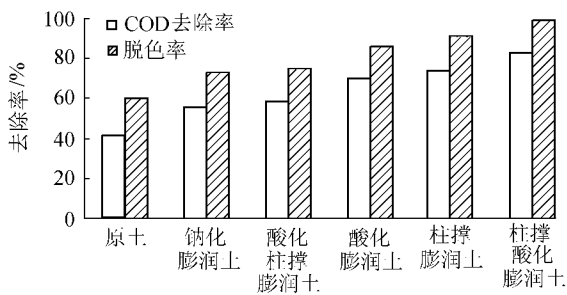


图3 不同改性膨润土对分散艳蓝染料废水处理效果的影响

为经酸化改性后的膨润土与原土相比,其孔道扩大,并削弱了原来的层间键力,在酸化改性的基础上,用正电荷的柱撑剂对其进行柱撑,这将再次显著提高其孔径及层间距等特性,随之其吸附性也显著提高,因此柱撑酸化膨润土的吸附效果最佳。

### 2.3 循环再生利用讨论

为了提高膨润土的利用率,尽可能地减少污染物的二次污染,简单讨论了膨润土再生利用的可能性,即将吸附了染料废水的膨润土在500℃下煅烧4h后,再用于吸附染料废水,比较处理前后吸附效果的差异,即可得出膨润土是否具有循环再利用性。通过试验发现,吸附了染料废水的膨润土在500℃

下煅烧4h后,可再次用于吸附染料废水,但吸附效果有轻微下降,说明膨润土有再利用的价值。

## 3 结 语

膨润土经不同改性后其膨胀性、吸附性及层间距和内部结构都发生了不同的变化,所以处理废水的效果也就不同。染料、染色废水的治理对于减少水体环境污染十分重要,因此探索和开发新型环保功能材料,对保护环境意义重大。由于酸化和柱撑改性法的特点是生产速度快、成本较低,工业上较容易实现,因此将在废水处理方面具有非常广阔的应用前景。

### 参考文献:

- [1] 曾秀琼. 无机-有机膨润土对活性艳红染料废水的处理[J]. 环境科学与技术, 2000(3): 30-32.
- [2] 冀静平, 祝万鹏, 孙欣. 膨润土的改性及对染料废水的处理研究[J]. 中国给水排水, 1998, 14(4): 7-9.
- [3] 曹明礼. 蒙脱石层间化合物的制备及其应用前景[J]. 材料导报, 2001, 15(4): 30-32.

(收稿日期 2005-09-17 编辑 高渭文)

(上接第76页)

## 3 结 论

a. 常规水处理工艺,对DCAA有较为明显的去除效果,去除率在15%以上,而对TCAA没有明显去除效果,但总体而言,其对HAAs有10%左右的去除率。

b. 预氯化对HAAs的产生起主导性作用,该阶段产生的HAAs占整个氯化过程产生HAAs的60%以上,常规工艺有必要从预氧化工艺着手加以改进,来控制HAAs的产生量。

c. 水体中只检测到DCAA和TCAA,其中TCAA所占比例较大,为52%~90%。

d. 各采样点水体中HAAs的浓度均没有超过美国EPA所订标准,同时也低于我国所提出的建议值,但由于HAAs的强致癌性,其浓度控制仍需引起高度重视。

### 参考文献:

- [1] COWMAN G, SINGER P. Effect of bromide ion on haloacetic acids speciation resulting from chlorination and chloramination

of aquatic humic substances[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(1): 16-24.

- [2] REIMAANN S, GROB K, FRANK H. Chloroacetic acids in rainwater[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(7): 2340-2344.
- [3] 张晓建, 李爽. 消毒副产物总致癌风险的首要指标参数——卤乙酸[J]. 给水排水, 2000, 26(8): 1-6.
- [4] MORRIS R, AUDET A, Angeliko I. Chlorination, chlorination by-products, and cancer: a meta-analysis[J]. Public Health, 1992, 82: 955-963.
- [5] BETHANY M, TIMOTHY M, RAYMOND M. Biodegradation of haloacetic acids by bacterial enrichment cultures. Chemosphere, 2003, 55(11): 915-925.
- [6] DOJLIDO J, EDWARD Zbiec Swietlik. Formation of haloacetic acids during ozonation and chlorination of water in Warsaw waterworks (Poland) [J]. Water Research, 1999, 33(14): 3111-3118.
- [7] FREDERICK W. D-DBP rule to set tight standards[J]. AWWA, 1993, 85(11): 22-30.
- [8] ABDUL G, RADWAN A, JAVEED M. Haloacetic acids (HAAs) formation in desalination processes from disinfectants [J]. Desalination, 2000, 129(3): 261-271.

(收稿日期 2005-09-30 编辑 舒建)