



改性膨润土处理酸性大红染料废水试验研究

邵红, 邵爽, 王海冰, 程慧

沈阳化工学院环境与生物工程学院, 沈阳 110142

摘要 染料在工业中被越来越广泛地使用, 其产生的废水已经成为目前较为难处理的工业废水之一。以壳聚糖为改性剂, 对资源丰富的天然膨润土进行有机改性, 制得一种新型水处理剂——壳聚糖改性膨润土。采用物理吸附法对酸性大红染料废水进行处理, 考查了 pH 值、搅拌时间、投土量、离心时间 4 个因素的影响, 确定了最佳处理工艺条件: pH 值 4、搅拌 6 min、投土量 14 g/L、离心 17 min。此时处理效果最佳, 脱色率可达 97%。此外, 通过对原土和壳聚糖改性膨润土进行的比表面积、红外光谱和扫描电镜等表征测定分析可知, 壳聚糖的加入并没有改变膨润土的基本框架, 只是增大了膨润土的比表面积, 从而提高吸附性能。

关键词 膨润土; 壳聚糖; 改性; 酸性大红

中图分类号 TS199, TQ424.2

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)16-0089-04

Experimental Study on the Treatment of Acid Scarlet Wastewater with Modified Bentonite

SHAO Hong, SHAO Shuang, WANG Haibing,
CHENG Hui

*College of Environmental and Biological Engineering, Shenyang
Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China*

Abstract Dyes are widely used in industries and their removal from industrial wastewater poses an important issue. A new type of treating agent, chitosan modified bentonite, was prepared. Bentonite had been proven to be a promising material for the removal of contaminants from wastewater, which belongs to the 2:1 clay family. Not only bentonite is abundant in nature, but also it is really an efficient and economic adsorbent for adsorption of pollutants including dyes, oil and heavy-metals. Conventional methods for the removal of dyes from wastewater include adsorption to solid substrates, chemical coagulation, oxidation, filtration and biological treatment. Adsorption is one of the easiest and most effective techniques to remove dilute pollutants among conventional methods. In this paper, the effluent factors of absorption of acid scarlet in

dyeing wastewater on modified bentonite are investigated, including pH value, ratio of modified bentonite mass to wastewater, mixing time and centrifugating time to obtain optimal treatment conditions. The removal rate of chromacity is found to be 97% under the conditions of 30 g/L ratio of modified bentonite mass to wastewater, pH value of 4, 6 min of mixing time and 17 min of centrifugating time. In addition, for better explanation of these results, the natural bentonite and chitosan modified bentonite were critically examined in specific surface area, and with SEM and IR analyses. Results show that structure of bentonite is not changed by adding chitosan, except an increased specific surface area and improved adsorptive capability. It is concluded that chitosan modified bentonite has a promising application in removing acid scarlet from wastewater using adsorption methods.

Keywords bentonite; chitosan; modified; acid scarlet

0 引言

印染行业是工业废水的排放大户, 据不完全统计, 中国每天排放的印染废水约为 300 万~400 万 t。与发达国家相比, 中国纺织印染企业的耗水量是发达国家的 1.5~2.0 倍, 单位排污总量是其 1.2~1.8 倍^[1]。印染废水具有水量大、有机污染物含量高、色度深、碱性大、水质变化大等特点, 属难处理的工业废水。目前, 国内外的印染废水处理手段以生化法为主, 有的还将化学法与之串联。近年来, 化纤织物的发展和印染后整理技术的进步使 PVA 浆料、新型助剂等难生化降解有机物

收稿日期: 2009-05-06

基金项目: 辽宁省博士启动基金项目(20061005)

作者简介: 邵红 (中国科协所属全国学会个人会员登记号: S292100501M), 教授, 研究方向为膨润土的改性及其在污水处理中的应用, 电子信箱: hj8983@163.com

大量进入印染废水,给废水处理增加了难度^[2]。因此,亟需开发新的处理技术和工艺。

膨润土主要成分是蒙脱石,属 2:1 型层状黏土矿物,每一晶层由两层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体组成,层与层之间存在着层间物质,具有良好的吸附性、离子交换性和体积膨胀性^[3-4],在水溶液中可通过交换吸附、物理吸附等作用与污染物发生作用,最终达到去除污染物的目的。改性膨润土在水处理中应用广泛^[5-11]。本文采用添加改性剂法,以壳聚糖为改性剂,制备负载壳聚糖膨润土,用以处理酸性大红染料废水,取得了较好的试验效果。

1 改性膨润土制备和废水处理试验

1.1 仪器与主要试剂

仪器:4A 高速台式离心机(北京医用离心机厂)、DHG-9240A 干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)、TG328A(S)分析天平(上海精密科学仪器有限公司)、LG 微波炉(乐金电子天津有限公司)、721 型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司)、JSM-6360LV 扫描电子显微镜(日本电子公司)、79-1 磁力加热搅拌器(常州国华电器有限公司)、pHs-3C 型精密酸度计(上海理达仪器厂)、470 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 仪器公司)。

主要试剂:钙基膨润土(来自黑山,化学组成见表 1, W_B 为质量百分含量)、碳酸钠(分析纯)、壳聚糖(脱乙酰度 90%)、酸性大红染料废水(色度 8 000~10 000, pH 值为 5.7~6.5)、体积分数 $\Phi=5\%$ 的乙酸溶液。

表 1 原土的化学组成

Table 1 Chemical composition of raw bentonite

成分	$W_B/\%$	成分	$W_B/\%$
SiO ₂	56.4	K ₂ O	1.6
Al ₂ O ₃	15.88	TiO ₂	0.48
Fe ₂ O ₃	4.27	MnO	0.09
MgO	2.22	H ₂ O	15.49
CaO	0.75	烧失量	15.28
Na ₂ O	2.45		

1.2 改性壳聚糖膨润土制备

1.2.1 钠基膨润土的制备

将钙基膨润土调制成质量比为 20% 的浆料,加入 0.18 g/L 的钠盐溶液,于 75℃ 水浴加热 1.5 h,并不断搅拌,静置 0.5 h,烘干,研细,过 0.14 mm 试验筛,得钠基膨润土。

1.2.2 改性壳聚糖膨润土的制备

取浓度为 0.5%、脱乙酰度 90% 的壳聚糖溶液 50~60 mL,将 50 g 钠基膨润土加入壳聚糖溶液中调制成糊状,静置,使膨润土充分浸润。将此糊状物置于微波炉中,加热干燥,研细,过 0.16 mm 试验筛,即得改性壳聚糖膨润土。

1.3 改性壳聚糖膨润土处理染料废水方法

取 200 mL 酸性大红染料废水,加入改性壳聚糖膨润土,调 pH 值、搅拌、离心,测定酸性大红染料废水在最大吸收峰波长 500 nm 下处理前后的吸光度,并计算脱色率^[12]。

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 值对吸附效果的影响

固定搅拌时间为 8 min、离心时间为 10 min、投土量为 20 g/L,改变溶液 pH 值,按 1.3 节的方法处理染料废水,考查不同溶液 pH 值对脱色效果的影响。结果见图 1。

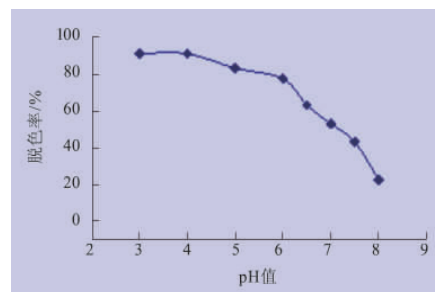


图 1 溶液 pH 值对脱色率的影响

Fig. 1 Influence of pH value of solution on decolorization effect

由图 1 可知,在溶液呈酸性时,脱色率较高, pH 值为 3~4 时达到最高,而且变化不明显。在酸性溶液中,壳聚糖的游离氨基—NH₂ 与 H⁺ 结合形成—NH₃⁺,使壳聚糖具有阳离子型絮凝剂的电中和与吸附交联双重作用。因此,壳聚糖一般在 pH<7 的范围内起作用。从经济及实际废水的酸度两方面考虑,选择 pH 值为 4。

2.2 搅拌时间对吸附效果的影响

固定溶液 pH 值为 4、离心时间为 10 min、投土量为 20 g/L,改变搅拌时间,按 1.3 节的方法处理染料废水,考查不同搅拌时间对脱色效果的影响。结果见图 2。

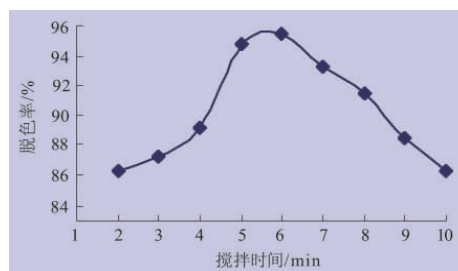


图 2 搅拌时间对脱色率的影响

Fig. 2 Influence of mixing time on decolorization effect

由图 2 可知,当搅拌时间为 6 min 时,脱色效果最好;搅拌时间小于 6 min,改性壳聚糖膨润土与染料分子接触不充分,吸附量未达到饱和;超过 6 min,由于搅拌时间过长,使已被吸附的染料分子发生脱附,影响了脱色率。由此可以看出,其吸附主要为表面吸附。选择最佳搅拌时间为 6 min。

2.3 投土量对吸附效果的影响

固定溶液 pH 值为 4、离心时间为 10 min、搅拌时间为 6 min, 改变投土量, 按 1.3 节的方法处理染料废水, 考查不同投土量对脱色效果的影响。结果见图 3。

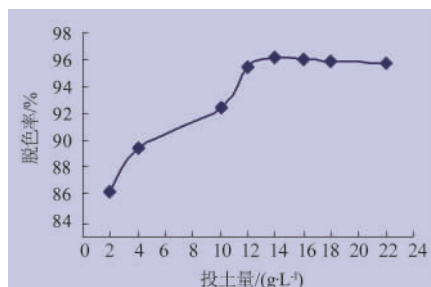


图 3 投土量对脱色率的影响

Fig. 3 Influence of dosage of chitosan bentonite modified on decolorization effect

由图 3 可知, 当投土量小于 14 g/L 时, 脱色率随投土量的增加而逐渐增大; 当投土量达到 14 g/L 时, 改性壳聚糖膨润土对染料分子的吸附达到饱和, 此时脱色率最大; 而当加入量过高, 超过 14 g/L 时, 脱色效果基本趋于稳定。从经济角度考虑, 宜选择投土量为 14 g/L。

2.4 离心时间对吸附效果的影响

固定溶液 pH 值为 4、搅拌时间为 6 min、投土量为 14 g/L, 改变离心时间, 按 1.3 节的方法处理染料废水, 考查不同离心时间对脱色效果的影响。结果见图 4。

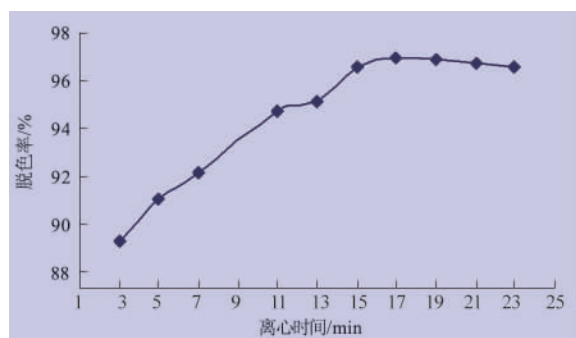


图 4 离心时间对脱色率的影响

Fig. 4 Influence of centrifugating time on decolorization effect

由图 4 可知, 随着离心时间的增加, 脱色率增大; 当离心时间达到 17 min 后, 脱色率不随离心时间的变化而变化, 基本趋于稳定状态。本试验最佳离心时间为 17 min。

3 改性壳聚糖膨润土的性能测定及形貌观察

经测定, 原土的比表面积为 37.124 6 m²/g, 改性壳聚糖膨润土的比表面积为 56.277 8 m²/g, 并对原土和改性土进行了扫描电镜 (3 000 倍) 和红外光谱分析, 结果见图 5~图 8。

由图 5 和图 6 可见, 3 434 cm⁻¹ 和 1 627 cm⁻¹ 附近出现较

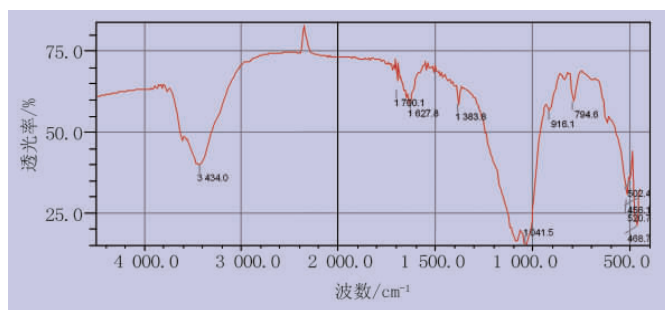


图 5 原土的红外光谱图

Fig. 5 IR spectrum of original bentonite

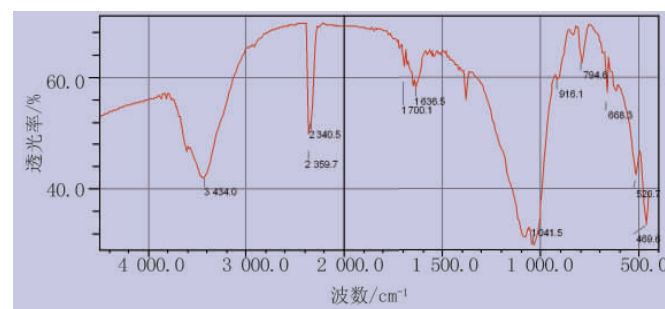


图 6 改性膨润土的红外光谱图

Fig. 6 IR spectrum of modified bentonite

强的吸收, 是膨润土表面吸附水和层间结构水的振动带, 3 434 cm⁻¹ 为蒙脱石结构中层间吸附水的—OH 伸缩振动, 1 627 cm⁻¹ 为蒙脱石结构中层间吸附水的—OH 弯曲振动, 改性后在 1 560 cm⁻¹ 处多了一个吸收峰, 其属于壳聚糖的酰胺结构, 综合对比可知改性后的膨润土拥有原土中的所有特征吸收峰。图 7 和图 8 表明, 膨润土改性后呈不规则片状结构, 轮廓线较为清晰, 有明显的片状结构, 在厚片状集合体、团块间还夹着一些更细的粉状小颗粒, 但其粒径、形貌上与原土相比基本没有改变。

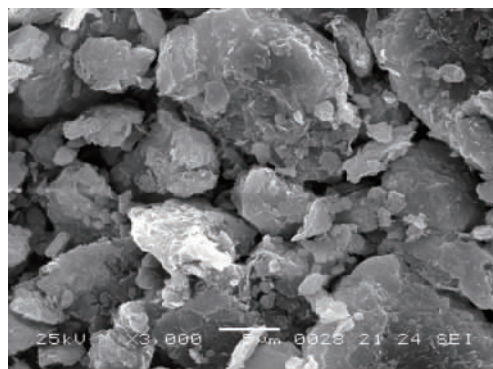


图 7 原土 SEM 图片

Fig. 7 SEM image of original bentonite

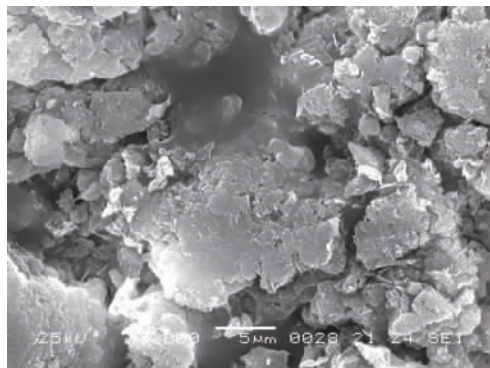


图 8 改性土 SEM 图片

Fig. 8 SEM image of modified bentonite

4 原土与改性壳聚糖膨润土吸附酸性大红染料性能的比较

利用原土和改性壳聚糖膨润土,在各自最优条件下,分别处理酸性大红染料废水,改性壳聚糖膨润土对酸性大红染料废水的脱色率可达 97% 以上,而原土的脱色率只有 30%,改性土的吸附性能远大于原土。这是因为有机分子壳聚糖聚合体的引入改变了膨润土在水中的分散状态,提高了其活性及比表面积,从而增强了其对有机物的吸附能力。对于水中有机污染物来说,膨润土主要通过表面吸附和分配吸附两种机制去除有机物。未改性的原土,因其阳离子的水合作用导致土质的亲水性,只能通过表面吸附的形式去吸附具有疏水特性的有机污染物;而改性壳聚糖膨润土具有疏水性能,所以通过分配吸附机制吸附水中污染物,能明显去除水中有机污染物,对水中有机物具有更好的吸附特性。

5 结论

改性壳聚糖膨润土能够明显提高原土对酸性大红染料的吸附能力。试验结果表明,当 pH 值为 4,搅拌 6 min,投土量 14 g/L,离心 17 min 时,改性壳聚糖膨润土处理酸性大红染料废水效果最佳,脱色率可达到 97%。改性土性能表征结果表明,改性土的比表面积增大,壳聚糖的酰胺结构明显负载到膨润土中,但是改性并未改变原土的基本结构,只是提高了原土的吸附能力。鉴于中国膨润土资源十分丰富,矿产储量仅次于美国,居世界第二位,加强和加快这种廉价膨润土资源的开发应用,具有极其重要的意义。

参考文献 (References)

- [1] 王湖坤, 张敏. 累托石对印染废水处理的试验研究[J]. 印染助剂, 2007, 24(9): 31-33.
Wang Hukun, Zhang Min. *Textile Auxiliaries*, 2007, 24(9): 31-33.
- [2] 何珍宝. 印染废水的特点及处理技术[J]. 印染, 2007, 33(17): 41-42.
He Zhenbao. *Dyeing & Finishing*, 2007, 33(17): 41-42.
- [3] Cao M L, Zhu Y B, Yu Y F. Preparation and microstructure of Al-pillared interlayered montmorillonite [J]. *Journal of Wuhan University of*

Technology, 2002, 17(4): 13-16.

- [4] 曾宇. 有机改性膨润土合成及其表征 [J]. 杭州师范学院学报: 医学版, 2007, 27(3): 169-170.
Zeng Yu. *Journal of Hangzhou Teachers College: Medical Edition*, 2007, 27(3): 169-170.
- [5] 邵红, 程慧, 李佳琳. 钼酸铵改性膨润土处理味精废水的实验研究[J]. 中国调味品, 2009, 34(3): 51-53.
Shao Hong, Cheng Hui, Li Jialin. *China Condiment*, 2009, 34(3): 51-53.
Xiang Huiqiang, Cao Xiangsheng, Meng Xuezheng. Application of property-modified bentonite in treatment of printing and dyeing wastewater[J]. *Journal of Functional Materials*, 2006, 37: 765-767.
- [6] 李志维, 杨慧琦, 曹明礼, 等. 改性膨润土处理染料废水的实验研究[J]. 水资源保护, 2007, 23(3): 80-82.
Li Zhiwei, Yang Huiqi, Cao Mingli, et al. *Water Resources Protection*, 2007, 23(3): 80-82.
- [7] 李志娟, 庞桂林, 甄卫军. 改性膨润土处理污水中有机污染物的研究[J]. 金属矿山, 2007, (9): 109-110.
Li Zhijuan, Pang Guilin, Zhen Weijun. *Metal Mine*, 2007, (9): 109-110.
- [8] 马林转, 宁平, 姜培曦, 等. 改性膨润土在污水脱磷中的应用研究[J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(8): 67-69.
Ma Linzhuan, Ning Ping, Jiang Peixi, et al. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2007, 29(8): 67-69.
- [9] 张毅, 王伟, 朱伟, 等. 复合混凝剂处理模拟酸性大红染料废水的研究[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(3): 40-43.
Zhang Yi, Wang Wei, Zhu Wei, et al. *Journal of Safety and Environment*, 2007, 7(3): 40-43.
- [10] 甄卫军, 祁新萍, 李志娟, 等. 膨润土环境修复材料的制备、表征及在废水处理中的应用[J]. 化工进展, 2005, 24(11): 1282-1284.
Zhen Weijun, Qi Xinping, Li Zhijuan, et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2005, 24(11): 1282-1284.
- [11] 胡恭任, 于瑞莲. 酸改性膨润土处理含铅废水[J]. 中国矿业, 2007, 16(2): 100-102.
Hu Gongren, Yu Ruilian. *China Mining Magazine*, 2007, 16(2): 100-102.
- [12] 任广军, 翟玉春, 宋恩军, 等. 柱撑膨润土对染料酸性红 B 的吸附行为[J]. 非金属矿, 2004, 27(2): 46-48.
Ren Guangjun, Zhai Yuchun, Song Enjun, et al. *Non-metallic Mines*, 2004, 27(2): 46-48.

(责任编辑 代丽)

《科技导报》“科技工作者建议”征稿

“科技工作者建议”栏目专门刊登科技工作者近期提出的、与科学技术相关的工作意见和建议。科技建议应着眼于科技研究、发展、应用、政策等领域的实际问题,要求有明确、具体的内容,方法上尽量具有可操作性。文字应简洁明了,非特别重大的建议以 500 字左右为宜,特别重要的建议不超过 2 200 字。请注明建议人姓名、单位。欢迎国内外科技工作者及各级科协、学会投稿。栏目责任编辑:宁方刚;投稿邮箱:nfg@cast.org.cn。