



壳聚糖季铵盐改性膨润土的制备及其对印染废水处理

邵红, 肖宏康, 程慧, 金雯雯

沈阳化工大学环境与生物工程学院, 沈阳 110142

摘要 以膨润土为原料, 利用壳聚糖季铵盐为改性剂, 探讨制备壳聚糖季铵盐改性膨润土的最佳条件。结果表明, 土液比为 $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 原土粒度为 0.150mm , 壳聚糖季铵盐溶液的质量浓度为 $1.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 微波加热时间 7min , 浸泡时间 30min 条件下制备的改性膨润土对模拟印染废水脱色率较好, 通过正交实验, 确定了改性膨润土处理模拟印染废水的最优条件为: pH 值为 3.0, 投土量为 $14\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 搅拌速度为 $150\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 搅拌时间为 20min , 离心时间为 8min 。对直接耐晒翠兰和酸性橙红的脱色率分别高达 94.6% 和 80.3%, 改性土对直接耐晒翠兰的脱色效果优于对酸性橙红的脱色效果。

关键词 膨润土; 壳聚糖季铵盐; 印染废水; 脱色

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)16-0092-05

Preparation of Chitosan Quaternary Ammonium Salt-modified Bentonite and Its Treatment of Printing and Dyeing Wastewater

SHAO Hong, XIAO Hongkang, CHENG Hui, JIN Wenwen

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

Abstract Chitosan quaternary ammonium salt-modified bentonite was prepared using bentonite as raw material and chitosan quaternary ammonium salt as the modifier. The effects of preparation conditions on decolorization of printing and dyeing wastewater were investigated, and processing conditions were optimized with the orthogonal experiment. The processing effect to direct fast turquoise blue and acid orange-red was compared using modified bentonite in the treatment. The results were shown that the optimal preparation conditions that ratio of amount of bentonite and chitosan quaternary ammonium salt solution volume is $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the partical size is 0.150mm , the concentration of chitosan quaternary ammonium is $1.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, microwave heating time is 7min and soaking time is 30min . With the optimal treatment conditions that pH is at 3.0, dosage of modified bentonite is $14\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, mixing speed is $150\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ and centrifugation time is 8min , decolorization of direct fast turquoise blue and acid orange-red are recorded as high as 94.6% and 80.3% respectively. Decolorization of direct fast turquoise blue by chitosan quaternary ammonium salt-modified bentonite is much better than that of acid orange-red by chitosan quaternary ammonium salt-modified bentonite. Above all, it was necessary to provide some scientific basis for expanding modification field and practical application of bentonite.

Keywords bentonite; chitosan quaternary ammonium salt; printing and dyeing wastewater; decolorization

0 引言

壳聚糖季铵盐是指在壳聚糖的氨基上通过引入基团转换成季铵盐或者把一个低分子季铵盐接到氨基上而得到的一类壳聚糖衍生物^[1]。其溶解性和 pH 值适应范围均比壳聚糖

有所提高, 而且壳聚糖季铵盐的正电性和阳离子强度也大大提高, 对于阴离子型或非离子型的工业废水具有良好的絮凝效果^[2-3]。膨润土是一种以蒙脱石为主的矿物黏土岩, 具有良好的膨胀性、吸附性、阳离子交换性, 较大的内、外表面积, 为

收稿日期: 2009-10-21; 修回日期: 2010-07-09

基金项目: 辽宁省博士科研启动基金项目 (20061005)

作者简介: 邵红, 教授, 研究方向为污染控制与资源化再利用, 电子信箱: hj8938@163.com

许多客体物质进行层间复合或插入反应提供了有利的条件。目前,对膨润土进行改性研究,开发廉价、无二次污染的吸附剂成为研究的热点^[4-6]。

印染废水因色度深、排放量大、水质复杂,可生化性差,而成为难以治理的工业废水之一,对印染废水脱色是治理过程的关键。在当前常见的物理、化学、生物脱色处理方法中,以物理吸附脱色最为简便有效,活性炭是最优良的脱色吸附剂^[7-8]。但由于活性炭价格昂贵且再生费用高,不宜大规模使用。本研究在前人膨润土改性研究、壳聚糖季铵盐合成利用的基础上,将膨润土与壳聚糖季铵盐相结合,制成壳聚糖季铵盐改性膨润土(改性膨润土),并将其应用于模拟印染废水处理,处理效果良好。对寻求一种无二次污染、可持续发展的膨润土改性方法,拓展膨润土的应用领域,促进矿物加工和环境工程学科的交叉发展,具有一定的理论和实际意义。

1 材料与方法

1.1 主要实验仪器与原料

仪器: SX721 分光光度计(山东高密彩虹分析仪器有限公司), TDL-40B 离心机(上海安亭科学仪器厂), 79-1 磁力加热搅拌器(常州国华电器有限公司)。

药品: 环氧氯丙烷(分析纯), 三甲胺异丙醇(分析纯), 壳聚糖(分析纯), 壳聚糖季铵盐(自制), 膨润土(取自辽宁黑山, 其化学组成如表 1, 性质如表 2)。

表 1 膨润土的化学组分

Table 1 Chemical composition of raw bentonite

化学组分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
质量分数/%	56.4	15.88	4.27	2.22	0.75
化学组分	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	烧失量
质量分数/%	2.45	1.60	0.48	0.09	15.28

表 2 膨润土的性质

Table 2 Basic properties of original bentonite

pH 值	胶质价	阳离子交换容量	膨胀倍数
8~9	100mL/15g	62mmol/100g	15

模拟废水: 质量浓度为 600mg/L 的直接耐晒翠兰和酸性橙红染料模拟废水, pH 值分别为 8.5~8.6 和 6.7~6.8。

1.2 壳聚糖季铵盐改性膨润土的制备

取 50g 膨润土, 加入 1L 1.5g·L⁻¹ 壳聚糖季铵盐溶液^[9]搅拌均匀, 浸润时间 30min, 之后将混合悬浊液置于微波炉(功率 60W)加热 7min, 然后放入干燥箱于 105℃ 下加热烘干, 研细, 过 0.150mm 筛, 得到壳聚糖季铵盐改性膨润土。

1.3 实验方法

取 50mL 质量浓度为 600mg·L⁻¹ 模拟印染废水(直接耐晒翠兰、酸性橙红)于小烧杯中, 加入 0.7g 自制改性膨润土, 调节 pH 值至 3.0, 在 150 r·min⁻¹ 速度下搅拌 20min, 离心 8min。

分别在 625nm 和 490nm 波长下, 测定离心后的上清液吸光度, 按照式(1)计算脱色率。处理工艺如图 1 所示。

$$\text{脱色率} = (1 - A/A_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 为印染废水原水的吸光度, A 为经改性膨润土脱色后并离心处理的上清液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 最佳制备条件的确定

以模拟染料废水脱色率为指标, 考核制备工艺过程中各影响因素对改性膨润土性能的影响。

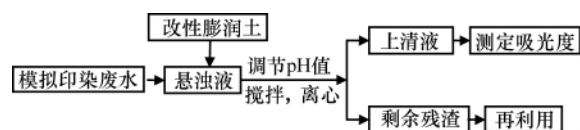


图 1 改性膨润土处理印染废水工艺流程图

Fig. 1 Treatment of dye wastewater with modified bentonite

2.1.1 土液比的影响

固定壳聚糖季铵盐浓度为 0.6g·L⁻¹, 原土粒度为 0.180mm, 浸润时间为 20min, 微波加热时间为 5min, 考查土液比对染料脱色率的影响, 结果如图 2 所示。

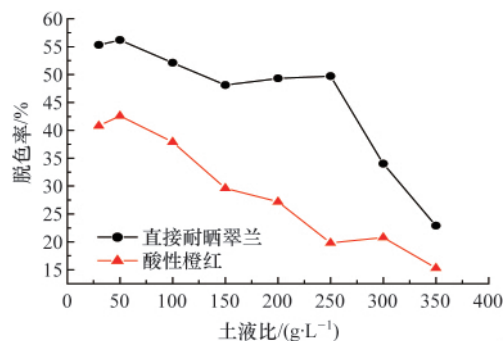


图 2 土液比对脱色率的影响

Fig. 2 Effects of M/V on decolorization

由图 2 可知, 当土液比为 50g·L⁻¹ 时, 模拟染料废水的脱色率最高, 直接耐晒翠兰和酸性橙红的脱色率可分别达到 56.2% 和 42.6%。因此土液比对改性膨润土的制备具有很大影响, 这是由于膨润土具有很强的吸湿性, 能吸附相当于自身体积 8~20 倍的水而膨胀至 30 倍, 在水介质中能分散呈胶体悬浮液, 土液比大, 膨润土分散性差, 很难与壳聚糖季铵盐充分接触。因此, 选择 50g·L⁻¹ 为最佳土液比。

2.1.2 原土粒度的影响

固定壳聚糖季铵盐质量浓度为 0.6g·L⁻¹, 土液比为 50g·L⁻¹, 浸润时间为 20min, 改性时间为 5min, 考查原土粒度对染料脱色率的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 当原土粒度为 0.150mm 时, 二者脱色率最高, 直接耐晒翠兰和酸性橙红的脱色率分别达到 59.8% 和

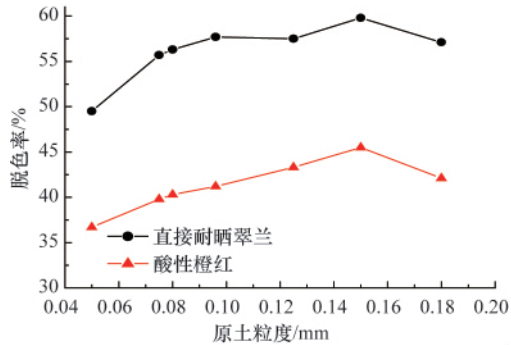


图3 原土粒度对脱色率的影响

Fig. 3 Effects of soil particle size on decolorization

45.5%。因此,原土粒度 0.150mm 为最佳实验条件。

2.1.3 浸润时间的影响

固定壳聚糖季铵盐质量浓度为 $0.6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,土液比 $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,原土粒度 0.150mm,微波加热时间 5min,考查浸润时间对染料脱色率的影响,结果如图 4 所示。

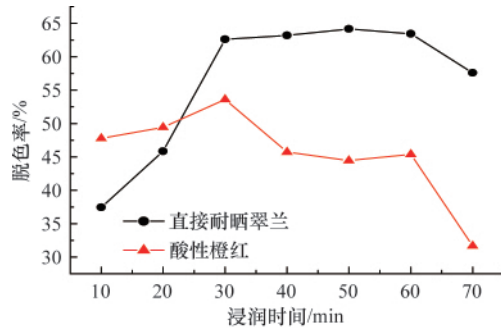


图4 浸润时间对脱色率的影响

Fig. 4 Effects of infiltration time on decolorization

由图 4 可知,直接耐晒翠兰模拟废水在 10~30min 内脱色率逐渐增大,在 30~60min 内的脱色率趋于平稳;酸性橙红在 30min 时脱色率最大,达 54.8%。综合考虑二者的脱色率,选择最佳浸润时间为 30min。

2.1.4 改性剂质量浓度的影响

固定浸润时间为 30min,土液比为 $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,原土粒度为 0.150mm,改性时间为 5min。考查壳聚糖季铵盐质量浓度对染料脱色率的影响,结果如图 5 所示。

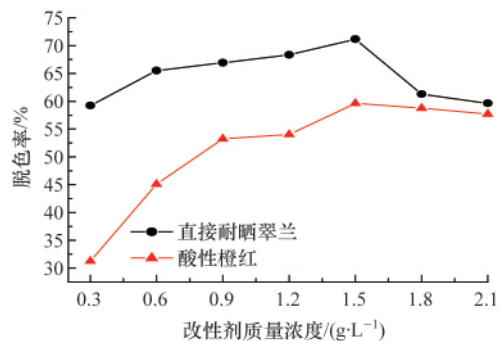


图5 改性剂质量浓度对脱色率的影响

Fig. 5 Effects of modifier concentration on decolorization

由图 5 可知,壳聚糖季铵盐质量浓度在 $1.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,两种染料的脱色率最大,分别达到 71.2%和 59.6%。大于或小于 $1.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,处理效果均不理想。当壳聚糖季铵盐数量未超过膨润土层间的阳离子交换容量时,进入膨润土层间的壳聚糖季铵盐随着改性剂质量浓度的增加而增加;当壳聚糖季铵盐数量超过膨润土的阳离子交换容量时,多余的壳聚糖季铵盐就不能有效进入膨润土层间,反而影响膨润土表面结构。因此确定壳聚糖季铵盐质量浓度为 $1.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.1.5 微波加热时间的影响

固定浸润时间为 30min,土液比为 $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,原土粒度为 0.150mm,壳聚糖季铵盐质量浓度为 $1.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。考查微波加热时间对染料脱色率的影响,结果如图 6 所示。

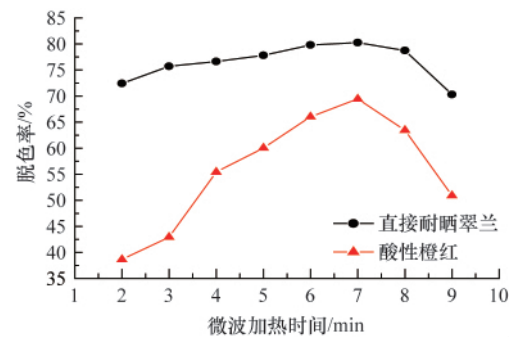


图6 微波加热时间对脱色率的影响

Fig. 6 Effects of modifier time on decolorization

由图 6 可知,当微波加热时间在 3~8min 时,直接耐晒翠兰的脱色率变化趋势平缓,当微波加热时间为 7min 时,最大脱色率为 80.2%;而酸性橙红的脱色率随着微波加热时间的增加先增大后减小,变化幅度较大,当微波加热时间为 7min 时其脱色率为 69.4%。综合考虑,选择最佳微波加热时间为 7min。

2.2 改性膨润土处理印染废水工艺研究

采用正交实验法,对影响改性膨润土处理染料废水工艺的因素进行研究,选用直接耐晒翠兰模拟废水作为处理对象,考查 pH 值 A、投土量 B、搅拌时间 C、搅拌速度 D、离心时间 E 5 个因素对脱色率的影响。采用 $L_{25}(2)$ 方案实验,正交试验水平如表 3 所示,结果见表 4。

正交试验结果表明,影响壳聚糖季铵盐改性膨润土处理印染废水的各因素显著性水平依次为:离心时间>pH 值>投

表3 正交试验水平表

Table 3 Level orthogonal test table

因素	pH 值	投土量 /(g·L ⁻¹)	搅拌速度 /(r·min ⁻¹)	搅拌时间 /min	离心时间 /min
水平 1	2.0	11	125.0	10	4
水平 2	2.5	12	137.5	15	6
水平 3	3.0	13	150.0	20	8
水平 4	3.5	14	162.5	25	10
水平 5	4.0	15	175.0	30	12

表 4 正交试验结果表

Table 4 Results of orthogonal test

序号	pH 值	投土量 $/(g \cdot L^{-1})$	搅拌强度 $/(r \cdot min^{-1})$	搅拌时间/min	离心时间/min	原水 A_0 $/(mg \cdot L^{-1})$	处理后 A $/(mg \cdot L^{-1})$	脱色率/%
1	2	11	125	10	4	600.2	40.6	93.2
2	2	12	137.5	15	6	599.8	38.2	93.6
3	2	13	150	20	8	600.5	29.1	95.2
4	2	14	162.5	25	10	600.1	35.7	94.1
5	2	15	175	30	12	598.3	33.4	94.4
6	2.5	11	137.5	20	10	601.4	39.5	93.4
7	2.5	12	150	25	12	602.7	37.4	93.8
8	2.5	13	162.5	30	4	599.6	38.9	93.5
9	2.5	14	175	10	6	599.3	44.0	92.7
10	2.5	15	125	15	8	600.8	32.0	94.6
11	3	11	150	30	6	601.1	38.5	93.6
12	3	12	162.5	10	8	599.2	31.3	94.8
13	3	13	175	15	10	598.9	36.1	94.0
14	3	14	125	20	12	602.4	35.4	94.1
15	3	15	137.5	25	4	603.6	43.5	92.8
16	3.5	11	162.5	15	12	599.0	56.5	90.5
17	3.5	12	175	20	4	597.6	35.1	94.1
18	3.5	13	125	25	6	600.8	37.2	93.8
19	3.5	14	137.5	30	8	599.7	30.2	95.0
20	3.5	15	150	10	10	597.5	34.5	94.2
21	4	11	175	25	8	600.2	43.3	92.8
22	4	12	125	30	10	602.6	49.8	91.7
23	4	13	137.5	10	12	598.3	54.6	90.8
24	4	14	150	15	4	600.4	40.7	93.2
25	4	15	162	20	6	597.9	35.0	94.1
均值 1	94.1	92.7	93.5	93.1	93.4			
均值 2	93.6	93.6	93.1	93.2	93.6			
均值 3	93.9	93.5	94.0	94.2	94.5			
均值 4	93.5	93.8	93.4	93.5	93.5			
均值 5	92.5	94.0	93.6	93.6	92.7			
极差	1.6	1.3	0.6	1.1	1.7			

土量>搅拌时间>搅拌速度。改性膨润土经过粉碎、过筛,再投加到废水中,由于改性膨润土呈粉末状,对染料的吸附性能较好,但是沉降速度缓慢,因此采用离心对其进行固液分离,离心时间过短,溶液呈悬浊状态,未完全沉降,影响色度测定;离心一定时间后,固液分离完全,色度去除率将不再随离心时间的延长而变化。最适宜处理工艺参数为 $A_3B_4C_3D_3E_3$,即 pH 值为 3.0,投土量为 $14g \cdot L^{-1}$,搅拌速度为 $150r \cdot min^{-1}$,搅拌时间为 20min,离心时间为 8min。

2.3 验证实验

在最佳处理条件下,对于初始质量浓度均为 $600mg \cdot L^{-1}$ 的直接耐晒翠兰和酸性橙红染料模拟废水,经改性膨润土处理后,直接耐晒翠兰和酸性橙红的平均剩余质量浓度分别为 32.3 和 $118.0mg \cdot L^{-1}$ 。改性膨润土对二者平均脱色率分别为 94.6% 和 80.3%。

3 结论

以膨润土为原料用壳聚糖季铵盐改性,制得壳聚糖季铵盐改性膨润土,对印染废水进行处理,得出如下结论。

1) 制备改性膨润土适宜条件:土液比为 $50g \cdot L^{-1}$ 、原土粒度为 0.150mm、壳聚糖季铵盐溶液质量浓度为 $1.5g \cdot L^{-1}$ 、浸润时间为 30min、微波加热时间为 7min。

2) 离心时间、pH 值、投土量对改性膨润土处理印染废水的效果影响很大,其次为搅拌时间及搅拌速度。

3) 壳聚糖季铵盐改性膨润土处理直接耐晒翠兰模拟印染废水的最优处理条件:pH 值为 3.0,投土量为 $14g \cdot L^{-1}$,搅拌速度为 $150r \cdot min^{-1}$,搅拌时间为 20min,离心时间为 8min。

4) 改性膨润土对直接耐晒翠兰和酸性橙红模拟染料废水的平均脱色率分别为 94.6% 和 80.3%,对直接耐晒翠兰的脱色效果优于对酸性橙红的脱色效果。

参考文献 (References)

- [1] 池伟林, 李伟, 匡银近. 羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖的合成研究[J]. 孝感学院学报, 2006, 26(6): 19-21.
Chi Weilin, Li Wei, Kuang Yinjin, *et al.* *Journal of Xiaogan University*, 2006, 26(6): 19-21.
- [2] 王香爱. 壳聚糖季铵盐对啤酒污水的絮凝研究[J]. 化工科技, 2008, 16(1): 19-22.
Wang Xiang'ai. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2008, 16(1): 19-22.
- [3] 张亚静, 朱瑞芬, 李颖. 壳聚糖季铵盐对造纸废水絮凝效果研究[J]. 宁波高等专科学校学报, 2001, 13(2): 42-45.
Zhang Yajing, Zhu Ruifen, Li Ying. *Journal of Ningbo College*, 2001, 13(2): 42-45.
- [4] 江懋钧, 江峰, 居华. 改性膨润土对晴纶混纺织物染色废水脱色处理的研究[J]. 江苏环境科技, 2007, 20(3): 34-35.
Jiang Maojun, Jiang Feng, Ju Hua. *Jiangsu Environmental Science and Technology*, 2007, 20(3): 34-35.
- [5] 蒋月秀, 张雪, 徐慧娟, 等. 改性膨润土对酸性靛蓝的吸附性能研究[J]. 非金属矿, 2007, 30(5): 63-65.
Jiang Yuexiu, Zhang Xue, Xu Huijuan, *et al.* *Non-Metallic Mines*, 2007, 30(5): 63-65.
- [6] 李志维, 杨慧琦, 曹明礼, 等. 改性膨润土处理印染废水的实验研究[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] 王湖坤, 张伟. 微波辐射-活性炭法处理印染废水的研究[J]. 湖北师范学院学报: 自然科学版, 2008, 28(2): 31-35.
Wang Hukun, Zhang Wei. *Journal of Hubei Normal University: Natural Science Edition*, 2008, 28(2): 31-35.
- [8] Ong S-A, Toorisaka E, Hirata M, *et al.* Treatment of methylene blue-containing wastewater using microorganisms supported on granular activated carbon underpacked column operation [J]. *Environmental Chemical Letters*, 2007, 5: 95-99.
- [9] 邵红, 李佳琳, 程慧. 钼酸铵改性膨润土的制备及其对碱性蓝染料的吸附[J]. 纺织学报, 2009, 2(30): 70-73.
Shao Hong, Li Jialin, Cheng Hui. *Journal of Textile Research*, 2009, 2(30): 70-73.

(责任编辑 岳臣)

2010年中国石油学会天然气学术年会

时间: 2010年9月1日 地点: 上海

以科技进步, 促进天然气产业又好又快发展,
满足经济和社会发展的需要。

通信方式: 成都市府青路一段3号
中国石油学会天然气专业委员会秘书处 (610051)
电话: 028-86011976
电子信箱: liqingcd@163.com