

膨润土理化特性对染料废水脱色效果的影响*

刘承帅^{1,2}, 侯梅芳², 吴志峰², 万洪富², 匡耀求¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所边缘海地质与矿产资源重点实验室, 广州 510640 2. 广东省生态环境与土壤研究所广东省农业环境综合治理重点实验室, 广州 510650)

摘要 考察了六种典型的膨润土原矿对亚甲基蓝溶液的脱色处理效果。结果表明, 使用各矿样 12min 后染料试液均达到了 85% 以上的脱色率, 其中和丰、淳化、临安以及甲山膨润土原矿脱色效果高达 97% 以上。由于各膨润土矿地质背景不同, 因而各膨润土呈现物理化学性质的矿样间差异性较大。结合膨润土样品的物理化学性质和染料脱色效果, 得出结论, 影响膨润土样品吸附的因素主要有膨润土 d001 值、CEC、内表面积以及 pH 值, 而膨润土的水理特性对样品吸附的速率影响较大。

关键词 膨润土; 理化特性; 亚甲基蓝; 脱色率; 废水处理

中图分类号: TD975+.5; X788 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2004)03-0012-04

Effects of Physicochemical Properties of Bentonite on its Decolorization for Dyeing Wastewater

LIU Cheng - shuai, HOU Mei - fang, WU Zhi - feng, et. al

(The Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The decolorizing performances of six bentonite samples were investigated in the methylene blue aqueous solution. The results showed that the decolorization rate of methylene blue on bentonites are all over 85%, and those of the crude bentonite samples from Hefeng, Chunhua, Lin'an and Jiashan are all beyond 97%. The differences in their physicochemical properties existed among different bentonite samples owing to different mineral-producing environments. Relating the decolorizing performances of bentonite with their physicochemical properties, it can be found that the d001 value, CEC, pH value and inner surface area of the bentonite are the main factors influencing the adsorptive decolorization of dye on the crude bentonite. And the hydrophysical properties of bentonite was the main factor influencing the adsorptive speed.

Key words: bentonite; physicochemical properties; methylene blue; wastewater treatment

染料废水品种繁多, 其特征均表现为高浓度、高色度、高 COD 和 BOD 值, 所以染料废水一直是难处理的工业废水之一^[1]。当前常用的废水处理方法有物理化学法、化学法和生化处理法等^[2]。其中以

物理化学法中吸附技术最为简单, 所用原料价廉易得。膨润土就是一种价廉高效的物理化学吸附剂。我国膨润土矿产储量仅次于美国, 并且分布面广、大型矿床多。若能将我国如此丰富的天然膨润土有效

* 收稿日期 2003-09-16; 修回日期 2003-12-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40001009); 广东省自然科学基金资助项目(000196);

广东省农业环境综合治理重点实验室基金项目

作者简介: 刘承帅(1978-), 男, 湖南郴州人, 2001年毕业于武汉大学环境科学与工程系, 现为中科院广州地球化学研究所读硕士生, 主要从事硅酸盐化学以及环境催化方面的研究。

用于染料废水的处理,将大大降低废水的处理成本,提高净化效率。国内对改性后的膨润土吸附染料的研究已有报道^[3~5],但关于膨润土原矿在染料废水处理中的系统研究还很少见报道。本文以亚甲基蓝为试验染料,考察了我国六种典型膨润土原矿对其吸附脱色的应用效果,并结合膨润土原矿的物理化学性质,研究膨润土的理化特性与脱色应用的相关关系,为膨润土资源的开发应用提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

本试验选用了 6 种典型的膨润土原矿(表 1),研磨至 200 目,110℃ 下烘干 24h 备用,其中表 2 给出样品的一些物理化学性质;亚甲基蓝由天津市天新精细化工开发中心生产。

表 1 供试样品的产地及其地质背景

Table1 The source and geological background of the samples

编号	样品产地	矿床类型	矿床地质背景
1	新疆和丰县	沉积岩型	非火山型沉积矿床
2	江苏省淳化镇	火山沉积岩型	无资料
3	浙江省临安县	火山沉积岩型	侏罗系上统寿昌组断陷盆地祥勘的大型矿床湖泊相
4	江苏省甲山镇	火山沉积岩型	下伏侏罗系上统大王山组地堑式向斜盆地内大型矿床
5	浙江省余杭市	火山岩型	侏罗系上统劳村组断陷盆地火山洼地酸-超酸性火山碎屑岩
6	浙江省安吉镇	火山沉积岩型	产于侏罗系玻屑凝灰岩和沉积凝灰岩

表 2 各膨润土样品的物理化学性质

Table1 the physiochemical properties of the bentonites

样品产地	2min 后 脱色率(%)	12min 后 脱色率(%)	d001 (nm)	CEC (100meq/100g)	pH	内表面积 (m ² /g)	胶质价 (ml/15.00g)	膨胀容 (ml/1.00g)	膨润值 (ml/3.00g)
和丰	91.13	99.20	1.4588	72.21	7.98	409.6	675	67	79
淳化	86.85	98.91	1.5290	50.61	8.14	449.2	32	7	5
临安	90.07	97.85	1.5434	78.91	10.13	485.8	47	21	12
甲山	79.10	97.27	1.5509	38.35	9.43	374.8	34	9	7
余杭	74.20	87.86	1.5619	35.07	6.65	367.4	29	9	5
安吉	67.40	87.58	1.5400	37.59	6.84	468.0	39	8	8.5

1.2 试验仪器

TU-1800PC 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器公司),上海雷磁 JB-3 型恒温磁力搅拌器。

1.3 脱色试验

在 25℃ 下,将 0.08g 膨润土放入 400ml 起始浓度为 18mg/L 的亚甲基蓝溶液中,经磁力搅拌器充分搅拌,每处理一定的时间后取试液 20ml,经 0.45 μm 滤膜过滤得到清液,用 TU-1800PC 紫外可见分光光度计测定被处理液的亚甲基蓝残留量。膨润土样品的脱色率(D)由下列公式计算而得,式中 A₀、A 分别为染料溶液被处理前以及处理一定时间后的吸光度。万方数据

$$D = (1 - A/A_0) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 脱色效果

各膨润土样品用于亚甲基蓝脱色动力学曲线如图 1 所示。由图 1 可看出,各膨润土吸附亚甲基蓝的速率都很快,2min 后均可达到 65% 以上的脱色率,临安和和丰甚至在 90% 以上,经过 12min 的脱色处理,各膨润土样品的脱色率分别为 97.27%、97.85%、87.62%、99.2%、87.58%、98.91%。由以上各膨润土样品的脱色率可以看出,各膨润土原矿处理染料试液具有快速高效的效果,是具有广阔前景的经济型染料废水处理技术。

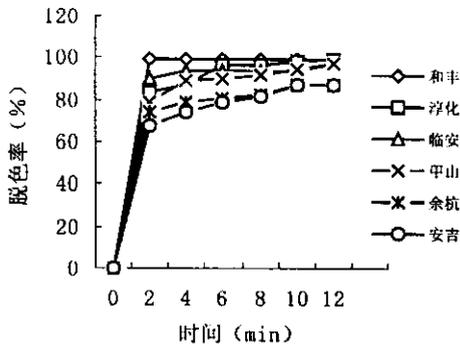


图1 膨润土矿样脱色动力学曲线

Fig.1 the decoloring curve of dye on the crude bentonite

膨润土原矿用于亚甲基蓝的吸附试验表明,膨润土的吸附能力很强,在本文试验的研究条件下,各样品在12min后吸附已趋饱和。图1给出12min以内的膨润土矿样脱色动力学曲线,如图所示,各膨润土矿样具有很高的脱色速率和脱色能力。亚甲基蓝在水溶液中呈一价有机阳离子^[6],可以与高pH值矿物粒表面的氢氧基离子相互作用提高亚甲基蓝在矿物上的吸附,但是各矿物的物理化学性质对染料脱色的贡献不容忽视,在本试验的六个样品中,余杭和安吉的样品的脱色能力稍差于其他四种样品,这可能与它们较低的d001值^[7]、内表面积、胶质价^[8]、膨胀容^[8]以及较低的膨润值^[8]具有相关性(表2);甲山、临安、和丰以及淳化膨润土矿样对亚甲基蓝的吸附在12min后脱色能力趋于相近,并高达97%以上。

2.2 膨润土的水理特性与脱色效果、脱色速率的相关性分析

由图1可以看出,吸附时间超过12min后,和丰、淳化、临安以及甲山样品的脱色能力高于余杭和安吉样品的脱色能力,但前四者之间脱色能力的差异较小。膨润土的胶质价是其分散性、亲水性和膨胀性的综合表现,显示矿样颗粒分散和水化的程度;膨润值反映膨润土遇水膨胀和分散悬浮的性能;膨胀容是膨润土遇水混合后再与盐酸溶液混合,膨胀后所占的体积。在四种脱色能力较强的样品中,和丰样品的胶质价、膨胀容以及膨润值都远远高于后三者,而脱色能力较差的余杭和安吉样品的胶质价、膨胀容和膨润值则与淳化、甲山样品相差不大,稍低于临安样品的胶质价、膨胀容和膨润值。由图1也

可以看出,在六个样品中,胶质价、膨胀容以及膨润值三值都最高的和丰样品,在2min时,其脱色率就达到了91.13%,而三值仅次于和丰样品的临安样品,在2min时脱色率也达到了90.07%,高于其他四个样品。由以上分析可以推断出,膨润土样品的胶质价、膨胀容以及膨润值对样品脱色能力的贡献很小,但相对较高的胶质价、膨胀容和膨润值,能够使膨润土与染料废水更好地混合,加快脱色速率。

2.3 膨润土的物化性质与脱色效果、脱色速率的相关性分析

d001值代表膨润土层间距,在空间上对吸附的染料分子有一定的选择和限制作用,一般来说,d001值越大,其容纳的吸附分子量就越大,吸附效果就越好。CEC表示阳离子交换总量,代表膨润土的阳离子交换能力,由于亚甲基蓝是一种阳离子染料,因而高的CEC值更有利于亚甲基蓝在膨润土上的吸附。样品的内表面积对吸附的贡献较大,一般内表面积越大,表面能越大,从而吸附能力越大。由表2可以看出,和丰临安样品的d001值、CEC以及内表面积都明显高于其他四个样品,因而这两个样品的脱色速率以及脱色能力都高于其他四个样品;淳化样品的d001值较低,但其12min后的脱色速率也达到了98.91%,而其在2min时的脱色率为86.85%,低于和丰和临安样品,这是因为较低的d001值影响了废水染料进入样品层间的速度,而其高的CEC值和内表面积保证了在吸附达到饱和时淳化样品的高脱色率。余杭样品的d001值达到了1.5619nm,在六种样品中最高,而其12min时的脱色率只有87.86%,低于前面四种样品,这是因为其CEC和内表面积分别只有35.07meq/100g和367.4m²/g,从而限制了废水染料与其的接触面积以及样品与废水染料的离子交换量;安吉样品具有486m²/g的内表面积,但由于其低的d001值(1.54nm)和低的CEC(37.59meq/100g),其在2min时的脱色率只有67.40%,而达到饱和时的脱色率(12min时)为87.58%,低于其他五种样品;由表1可以看出,脱色能力较强的和丰、淳化、临安以及甲山样品的pH值都大于7,呈碱性,而脱色能力相对较差的余杭和安吉样品的pH值则小于7,呈酸性。膨润土的pH是指膨润土水溶液的悬浮液中氢离子活度的负对数,因而可能影响膨润土矿物表面阴离子电场,一般对吸附阳离子型

的分子有利。在呈酸性的悬浮液中, H^+ 与正价的亚甲基蓝溶液产生竞争性吸附, 从而抑制了膨润土对亚甲基蓝染料废水的脱色效果。但从表 1 还可以看出, 在呈碱性的四种样品悬浮液中, 膨润土悬浮液的 pH 与脱色率没有明显的规律性, 这有待于做进一步的深入研究。

影响膨润土样品对染料分子吸附的因素主要有膨润土 pH 值、d001 值、CEC 以及内表面积, 这些因素相互作用对膨润土的吸附、脱色能力产生综合的影响效果; 在影响膨润土上染料分子的吸附速率的因素中, 膨润土的 d001 值以及其水理特性都起着很大的作用, 较高的胶质价、膨胀容和膨润值能加速脱色速率。同时原矿除蒙脱石之外的其他矿物组分的作用也不容忽视, 还需要做更深入的研究来充分掌握各个影响因素的规律, 这是我们需要努力的方向。

3 结论

膨润土原矿样具有很高的脱色能力和脱色速率, 和丰、淳化、临安以及甲山各地膨润土矿样在 12min 后的脱色效果高达 97% 以上; 在脱色速率方面, 除安吉矿样外, 其他四种膨润土样品在 2min 时的脱色率就达 70% 以上, 安吉矿样也达到了 67.40%。而用和丰和临安样品 2min 时染料废水的

脱色率就超过了 90%。膨润土原矿样在染料废水处理领域具有非常广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 彭先佳, 袁继祖, 曹明礼. 改性膨润土在废水处理中的应用[J]. 中国非金属矿工业导报, 2000, 17(5): 40-41.
- [2] 叶玲, 肖子敬, 黄继泰. 改性膨润土在红色染料脱色处理中的应用[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2000, 21(4): 366-370.
- [3] 韩丽荣, 鲁安怀, 陈从喜, 等. 有机膨润土制备条件及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.
- [4] 朱利中, 李益民, 张建英. 有机膨润土吸附水中萘胺、萘酚的性能及其应用[J]. 环境科学学报, 1997, 17(4): 445-449.
- [5] 张颖心, 张天胜. 改性膨润土及其在环保方面的应用[J]. 化工新型材料, 2002, 30(4): 33-40.
- [6] 栾文楼, 李明路. 膨润土的开发应用[M]. 北京: 地质出版社, 1998, 33-35.
- [7] 侯梅芳, 马北雁, 万洪富, 等. 我国各地膨润土的矿物学性质[J]. 岩矿测试, 2002, 21(3): 190-194.
- [8] 侯梅芳, 高原雪, 夏钟文, 等. 我国各地膨润土的水理特性[J]. 生态环境(原土壤与环境), 2003, 12(2): 166-169.

日照市城区取土实行统一规划布点

为了维护正常的矿业秩序, 保护好耕地和城市生态环境, 最近, 山东省日照市国土资源局出台有关规定, 把城市建设用土及取土点设置纳入统一规划、布点。

日照市作为新兴的沿海港口城市, 近年来经济发展较快, 城市基础设施、港口建设对砂、石、土的需求量较大, 特别是自 2001 年起, 该市把砂、石等建筑用矿产采矿权出让全部纳入招标采购挂牌出让以来, 砂、石价格上涨, 土就成了城市、港口建设用料重点。有些建设单位不经国土资源部门统一安排、批准, 私自与有关乡镇村民签定协议, 擅自开采土石资源现象时有发生, 不仅影响正常的矿业秩序和城市环境, 而且破坏耕地。

为了既保证城市建设对土石的需求, 又促进资源的科学开发和有效利用, 该市国土资源部门组织人员对全市城市建

设用土情况进行了调查研究后, 决定对城市建设用土及取土点实行统一规划、布点, 并出台了《关于在市区统一设置取土场点的通知》。《通知》明确规定: 凡在市区设置的取土场点要根据《日照市矿产资源总体规划》和《日照市土地利用总体规划》, 由国土资源部门统一规划布点, 任何单位或个人不得私自开设取土点。各区县可以根据地方建设需要, 在辖区内选择设置 1~2 个取土点, 报市局研究决定, 取土点确定后, 不得以任何理由增设新的用土场点; 取土点设置必须符合两个规划, 严禁在禁采区和保护区内设置取土点, 严禁破坏耕地取土, 取土点必须办理用地手续, 取土点采矿权一律通过招标采购挂牌出让等形式公开出让, 并办理采矿许可证, 开采利用情况由国土资源部门统一监督管理。

山东省日照市国土资源局 辛建伦、徐启营供稿