

文章编号 1000-5013(2000)02-0144-05

# 膨润土基多孔材料对红色染料的脱色作用

肖子敬 戴敬草 叶玲 黄惠莉

(华侨大学化工学院, 泉州 362011)

**摘要** 研制成型化的膨润土基多孔粘土材料, 应用于红色染液废水的脱色处理。初步探讨该多孔材料对染料阳离子红 X-GRL 和直接大红 F $\alpha$ G 的脱色作用及其影响因素。结果表明, 该多孔材料对染液具有良好的脱色效果, 用于染料阳离子红 X-GRL 的脱色可以多次再生循环使用。

**关键词** 膨润土, 多孔材料, 红色染料, 脱色

**中图分类号** TQ 424.21

**文献标识码** A

色度与 BOD、COD 都是衡量印染废水处理与回用的主要控制指标<sup>[1,2]</sup>。脱色问题一直是工业印染废水治理首要解决的难题<sup>[3]</sup>。膨润土(主要成分为蒙脱石)具有较好的吸附性能, 是廉价的天然矿物吸附剂。应用于工业废水处理受到国内外环保工作者相当的重视<sup>[4~7]</sup>。由于膨润土颗粒细微、功能单一, 易引起污泥量增多而造成二次污染, 给实际应用带来许多困难。因此, 有必要研究改性的蒙脱石应用于工业印染废水的脱色处理<sup>[8]</sup>。本文采用膨润土为基体材料, 加入某些无机物或有机物, 经成型处理, 制成具有一定尺寸和形状的膨润土基多孔性复合材料。应用于吸附红色染液废水中最难处理的直接大红 F $\alpha$ G 和阳离子红 X-GRL 等。结果表明, 该多孔材料对印染废水具有很好的脱色效果, 并可克服污泥增多而造成二次污染等缺点。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

超细膨润土 NaMont (400 目, 主要成分为钠基蒙脱石, 浙江临安), 淀粉 S (AR), AICl<sub>3</sub> 交联剂<sup>[9]</sup> (AR, 1.00 mol·L<sup>-1</sup>), PVA (聚合度 124, CP), 偶氮二甲酰胺 AZO (CP); 红色染液: 直接大红 F $\alpha$ G (简记为 F, 40.00 mg·L<sup>-1</sup>), 阳离子红 X-GRL (简记为 G, 40.00 mg·L<sup>-1</sup>)。

### 1.2 实验仪器

THZ-82 型恒温振荡器, 723 型分光光度计(上海第一分析仪器厂)。

### 1.3 膨润土基多孔粘土材料的制备

把膨润土 NaMont 和 AICl<sub>3</sub> 交联剂、淀粉 S、PVA 及偶氮二甲酰胺 AZO 等材料或化合物

收稿日期 1999-12-27 作者简介 肖子敬(1962-), 男, 副研究员

基金项目 国家自然科学基金资助项目; 福建省自然科学基金资助项目

表 1 多孔材料的配方和制备条件

样品	$m_N/g$	$m_H/g$	$m_A/g$	$m_S/g$	$m_P/g$	$m_Z/g$	$t/$
A	100	适量					800
B <sub>1</sub>	100	适量	2.67	6			600
B <sub>2</sub>	100	适量	2.67	6			700
B <sub>3</sub>	100	适量	2.67	6			800
B <sub>4</sub>	100	适量	2.67	6			900
C <sub>1</sub>	100	适量	2.67		6		600
C <sub>2</sub>	100	适量	2.67		6		700
C <sub>3</sub>	100	适量	2.67		6		800
C <sub>4</sub>	100	适量	2.67		6		900
D	100	适量	2.67				800
E	100	适量	2.67			5	800

混合,用水调匀,经挤压成型后于烘箱中烘干.然后在电炉中以 600 ℃ 先灼烧 4 h,再于不同温度  $t$  下继续灼烧 1 h,制成膨润土基多孔粘土材料.多孔材料的配方及制备条件,如表 1 所示.表中  $m_N, m_H, m_A, m_S, m_P, m_Z$  分别表示配料时所加膨润土、 $AlCl_3$  交联剂、淀粉 S、PVA 和偶氮二甲酰胺的质量.

1.4 脱色实验

把 3.00 g 的膨润土基多孔粘土材料浸泡在 50 mL 浓度为  $40.00\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的染料(F 或 G)溶液中.用 THZ-82 型恒温振荡器以  $150\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的频率振荡 2 h,静置一段时间后分层.取脱色后的上层清液,用 723 型分光光度计测定其染料残留量.多孔材料的脱色率( $D$ ),可按  $D = (1 - A/A_0) \times 100\%$  计算,式中  $A_0, A$  分别为处理前、后染液的吸光度,条件变化另作说明.

2 结果与讨论

2.1 测定波长的选择和工作曲线的绘制

染液 F 和 G 的光吸收谱如图 1 所示.根据 Beer 定律,在一定的浓度范围内,红色染液 F

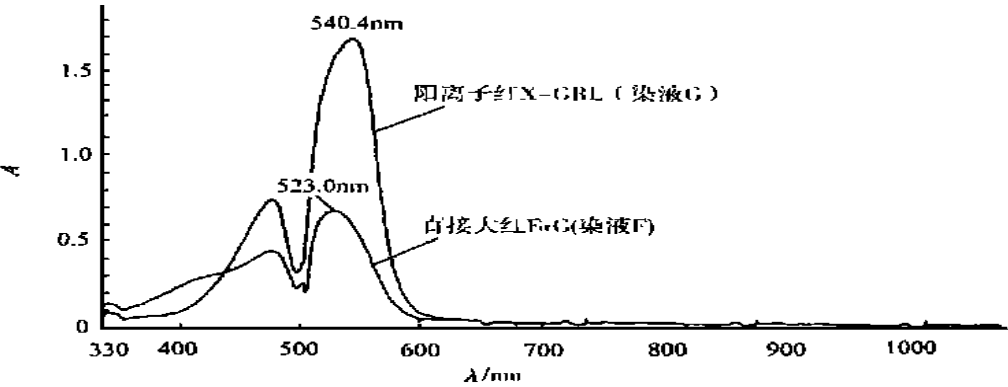


图 1 染液 F 和 G 的光吸收谱

和 G 的吸光度  $A^F$  和  $A^G$  与各自浓度有线性关系,可分别采用分光光度法进行定量分析.从图 1 可知,其最大吸收波长  $\lambda_{max}$  分别在 523.0 nm 和 540.4 nm 处.因此,利用光分析来测定染液 F

和 G 的浓度时,为减少测量误差,应尽可能选择在其最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}}^{\text{F}} = 523.0 \text{ nm}$  或  $\lambda_{\text{max}}^{\text{G}} = 540.4 \text{ nm}$  处进行测定,以达到高准确度和高可靠性.本工作采用标准工作曲线法进行测定.根据光分析实验绘制的染液 F ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{F}} = 523.0 \text{ nm}$ ) 和 G ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{G}} = 540.4 \text{ nm}$ ) 的标准工作曲线图(比色皿厚度为  $1 \text{ cm}$ ),如图 2 所示.从图 2 可知,在浓度测定范围 ( $0 \sim 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 内,染液 F 和 G 的吸光度  $A^{\text{F}}$  和  $A^{\text{G}}$  与各自的浓度具有良好的线性关系,线性相关系数  $r^{\text{F}}$  和  $r^{\text{G}}$  分别达到 1.000 0 和 0.998 3.因此,利用标准工作曲线来检测膨润土基多孔粘土材料对红色染液 F 和 G 的脱色率  $D$ ,具有良好的准确度和可靠性.

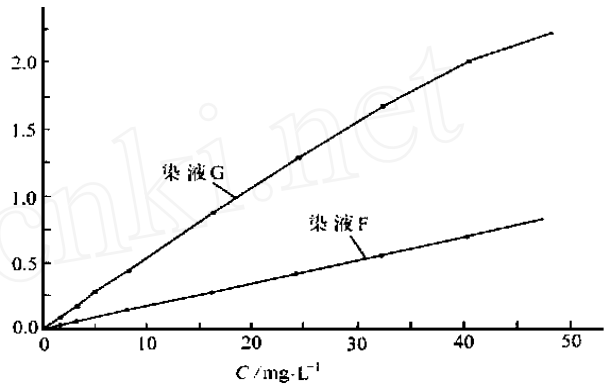


图 2 染液 F 和 G 的光分析标准工作曲线

## 2.2 多孔材料对染液的脱色作用及其影响因素

膨润土基多孔粘土材料对染液 F 和 G 的脱色效果如图 3 所示.从图 3 可知,无论材料中是否含有其它交联剂或粘结剂等添加剂成分,经过  $800^\circ\text{C}$  灼烧后,各种膨润土基多孔粘土材料在室温下,对染液 F 均具有较好的脱色效果,一般脱色率  $D > 88\%$ .对于染液 G,除掺有淀粉粘结剂的 B<sub>3</sub> 效果较差 ( $D$  为  $53.9\%$ ) 和 E 未检测外,一般也具有较好的脱色效果 ( $D > 91\%$ ).

由不同粘结剂或经不同烧结温度处理制成的膨润土基多孔粘土材料,对染液 F 和 G 的脱色具有不同的效果.这可能是因为,材料在高温烧结过程中,淀粉、PVA 等有机粘结剂部分或完全灼烧成  $\text{CO}_2$ ,而交联剂  $\text{AlCl}_3$  则基本上转变为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,这样余留下孔隙而形成多孔性材料.由于有机粘结剂分子的大小不一,导致材料的孔道和吸附性能的差异,从而影响多孔材料对染液 F 和 G 的吸附和脱色效果.另外,处理温度不同对膨润土的固体酸性(L 酸、B 酸)、交联剂  $\text{AlCl}_3$  向  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的转变也有相当的影响,就可能影响多孔材料对染液 F 和 G 的酸催化脱色效果.由于染料分子 F 和 G 的大小和性质各不相同,因此同等条件下制备的多孔材料对吸附和脱色效果不同.从图 3 可见,对于染液 F,经  $800^\circ\text{C}$  灼烧制备的多孔材料脱色效果较好 ( $D > 88\%$ );对于染液 G,则是经  $600^\circ\text{C}$  灼烧制成的多孔材料脱色效果最好 ( $D = 100\%$ ).由于膨润土在  $900^\circ\text{C}$  左右会发生结构相变,经  $900^\circ\text{C}$  灼烧制成的多孔材料对染液的脱色效果均不好,脱色率急剧下降 ( $D < 40\%$ ).因此,多孔材料制备时的烧结温度不宜超过  $900^\circ\text{C}$ .

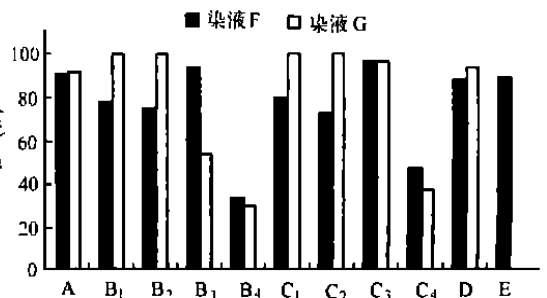


图 3 多孔粘土材料对染液的脱色效果

多孔材料投加量  $M$  与染液脱色率  $D$  的关系,如图 4 所示.多孔材料的投加量  $M$  对染液的脱色率  $D$  也有影响.一般说来,投加量越大,对染液的处理效果越好.但随着投加量的增大,多孔材料对染液的脱色率  $D$  会出现平台现象.这主要与材料对染液的脱色容量有关.从图 4 可知,对染液 F 和 G,脱色率  $D$  都表现出先随投加量  $M$  剧增,再趋于平缓的趋势.另外,对于染

多孔材料投加量  $M$  与染液脱色率  $D$  的关系,如图 4 所示.多孔材料的投加量  $M$  对染液的脱色率  $D$  也有影响.一般说来,投加量越大,对染液的处理效果越好.但随着投加量的增大,多孔材料对染液的脱色率  $D$  会出现平台现象.这主要与材料对染液的脱色容量有关.从图 4 可知,对染液 F 和 G,脱色率  $D$  都表现出先随投加量  $M$  剧增,再趋于平缓的趋势.另外,对于染

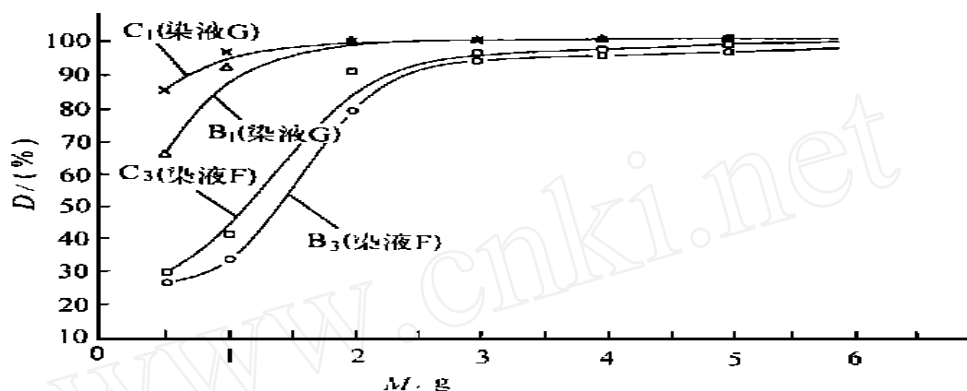


图4 多孔粘土材料用量与对染液脱色效果的关系

液 G 的脱色处理,只要多孔材料的投加量  $M > 2.0 \text{ g}$ ,其脱色率  $D$  即可达 100%。说明已达到完全脱色效果。而对于染液 F 的脱色处理,当多孔材料的投加量  $M = 3.0 \text{ g}$  时,脱色率  $D$  的上升幅度已趋缓和,达 90% 以上,也已达到良好的脱色效果。因此,处理 50.00 mL 浓度为  $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的染液 F 和 G,投加 3.0 g 的多孔材料,即可满足脱色需要。膨润土基多孔粘土材料具有较高的脱色容量,对红色染液 F 和 G 具有良好的脱色效果。

脱色处理时间  $T$  对染液脱色效果的影响,如图 5 所示。由图 5 可知,处理时间越长,对染液的脱色越有利,其脱色率  $D$  越高。采用多孔材料  $B_3$ 、 $C_3$  处理染液 F,经过 1 d 的脱色,脱色率高于 82%。经脱色处理 3 d,脱色率  $D$  可达 90% 以上,基本达到色度去除的要求。采用  $B_1$ 、 $C_1$  处理染液 G,其脱色效果更好。经过 1 d 的脱色处理,脱色率分别高达 92.2% 和 86.3%。处理 2 d 后,脱色率均大于 98%。4 d 以后,完全脱色 ( $D = 100\%$ ),水质清澈透明。

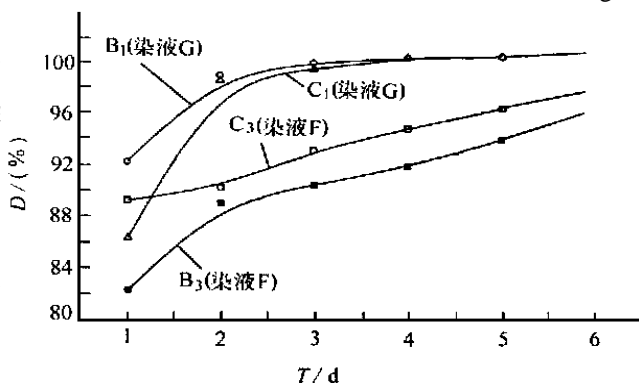


图5 材料脱色处理时间与染液脱色效果

### 2.3 材料再生循环使用效果初探

本工作还对膨润土基多孔粘土材料的再生循环使用效果进行了研究。使用过的多孔材料  $C_3$ 、 $B_3$  经高温灼烧再生后,对染液一般仍保持一定的脱色活性。但由于染液 F 和 G 的性质各不相同,材料再生后对染液的脱色效果存在明显差异。再生循环实验的结果,如图 6 所示。从图 6 可以看出,原来脱色率  $D$  分别为 93.6% 和 96.0% 的多孔材料  $B_3$ 、 $C_3$ ,经 1 次再生后对染液 F 的处理已不太理想。脱色效果大大下降,脱色率  $D$  分别仅为 15.5% 和 22.9%,说明已几乎丧失脱色活性。而多孔材料  $B_1$ 、 $C_1$  经过 3 次再生处理后,对染液 G 的脱色效果仍保持一致,脱色率  $D$  仍可达 100%。说明  $B_1$ 、 $C_1$  膨润土基多孔粘土材料是染液 G 的优良脱色剂,可多次再生循环使用。这

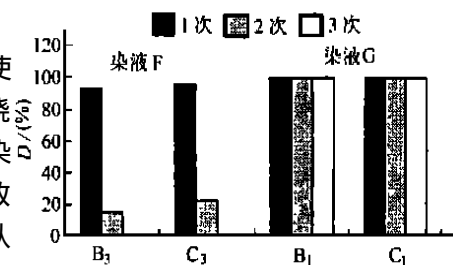


图6 材料的再生次数与脱色效果

说明  $B_1$ 、 $C_1$  膨润土基多孔粘土材料是染液 G 的优良脱色剂,可多次再生循环使用。这

对于印染废水脱色处理、减少污泥二次污染等具有特别重要的现实意义  
本文得到黄继泰教授的悉心指导, 谨以致谢

### 参 考 文 献

- 1 宫世国, 陶秀成, 方金一. 新型混凝脱色剂(A SD-II)的研制及其在印染废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 1993, 13(5): 16~ 19
- 2 魏文圃, 张志刚. 活性炭在印染废水脱色中的应用[J]. 工业水处理, 1996, 16(2): 3~ 5
- 3 邱 瑾, 张孙玮. 印染废水的脱色治理方法的比较研究[J]. 环境污染与防治, 1994, 16(5): 14~ 16
- 4 Srinivasan K R, Fogler H S. Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: structural aspects[J]. Clays and Clay Minerals, 1990, 38(3): 277~ 286
- 5 Srinivasan K R, Fogler H S. Use of inorgano- organo- clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: adsorption of benzo(a)pyrene and chlorophenols from aqueous solutions[J]. Clays and Clay Minerals, 1990, 38(3): 287~ 293
- 6 朱利中, 张 淳, 周立峰等. 有机膨润土吸附苯酚的性能及其在水处理中的应用初探[J]. 中国环境科学, 1994, 14(5): 346~ 349
- 7 张建英, 朱利中, 占启范等. 改性膨润土混凝剂 Scpb 处理印染废水[J]. 环境污染与防治, 1994, 16(2): 18~ 19, 39
- 8 陈天虎, 汪家权. 蒙脱石粘土改性吸附剂处理印染废水实验研究[J]. 中国环境科学, 1996, 16(1): 60~ 63
- 9 戴劲草, 萧子敬, 叶 玲等. 粘土的层间交联和多孔材料的形成条件[J]. 无机材料学报, 1999, 14(1): 90~ 94

## Decolorization of Red Dye by Applying Bentonite-Based Porous Clay Material

Xiao Zijing Dai Jingcao Ye Ling Huang Huili

(College of Chem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** A modeling bentonite-based porous clay material is developed for its application to the decolorizing treatment of red dye wastewater. An initial inquiry is made on its decolorization of cationic red X-GRL (dye G) and direct scarlet FOG (dye F) in wastewater of textile printing and also on various influencing factors. As indicated by the results, this is a material with good decolorizing effect on dyeing wastewater, its decolorization of cationic red X-GRL in dyeing wastewater can be recurrently used for many times.

**Keywords** bentonite, porous material, red dyes, decolorization