

文章编号 1000-5013(2000)04-366-05

改性膨润土在红色染液脱色处理中的应用

叶玲 肖子敬 黄继泰

(华侨大学化工学院, 泉州 362011)

摘要 利用膨润土层间域的活性, 采用无机物插入, 对其进行改性, 并研究各种改性膨润土对红色染料的脱色性能. 结果表明, 改性膨润土的脱色性能比原土有较大的增强. 以一种脱色性能较好的改性膨润土为代表, 探讨脱色的适宜条件和脱色机理.

关键词 膨润土, 红色染液, 脱色处理

中图分类号 X 703.1 : TQ 424.21

文献标识码 A

随着纺织印染业的迅速发展, 印染废水对人们生活的危害日益严重, 因此治理印染废水已成为突出的环保问题. 目前常见的水处理方法, 有物理化学法、化学法和生化处理法等, 它们对于不同的印染废水, 各有其优缺点. 膨润土由于矿产丰富、价格低廉, 且具有良好的吸附性能, 因而国外在环保领域中的应用极为广泛^[1,2]. 近年来, 我国在用改性膨润土处理有机废水方面进行了大量研究, 但主要是用有机物改性膨润土, 而用无机物改性膨润土净化处理印染废水则少见报道^[3]. 无机物改性剂成本低、二次污染少, 且改性方法简单. 本文采用无机物插入层间, 对膨润土进行改性, 并用较难脱色的红色染料模拟印染废水进行脱色试验. 同时, 研究了改性膨润土的脱色性能、适宜条件及脱色机理.

1 实验部分

1.1 实验材料

钠基膨润土(浙江临安产, 主要成分为蒙脱石, 用沉降法提取粒度小于 $2\mu\text{m}$ 的土, 阳离子交换容量 CEC 为 $1.00\text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), 比表面积 S 为 $76.0\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 它的化学成分(以质量分数计)为 $\text{SiO}_2 = 0.687$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.072$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.016$, $\text{MgO} = 0.034$, $\text{CaO} = 0.01$, $\text{Na}_2\text{O} = 0.023$, $\text{K}_2\text{O} = 0.009$. 红色染料由福建省晋江市凤竹印染厂提供, FxG 直接大红、KE-3B 活性艳红、X-GRL 阳离子红.

1.2 实验方法

(1) 膨润土的改性方法. 分别在固体质量分数为 0.01 的膨润土浆液中缓慢滴入各种无机

收稿日期 2000-06-21 作者简介 叶玲(1963-), 女, 助理研究员

基金项目 福建省自然科学基金资助项目

物改性剂 a, b, c 和 d (其中 c, d 为无机大分子聚合体改性剂). 控制每克膨润土的改性剂为 $5\text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 搅拌、洗涤、烘干、粉碎, 最后制得改性膨润土(A, B, C 和 D).

(2) 染液的配制. 取各种染料分别配成 $40\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液. 混合染液是各染液以同等比例的混合液. (i) 活性艳红和直接大红的 1 : 1 混合液. (ii) 活性艳红和阳离子红的 1 : 1 混合液. (iii) 直接大红、活性艳红及阳离子红的 1 : 1 : 1 混合液.

(3) 处理染液性能研究. 取染液 50 mL, 放入 100 mL 烧杯中, 加入一定量的改性膨润土 (其余条件另作说明), 搅拌、离心, 上层清液用 VIS-723 分光光度计测定吸光度($\lambda=523\text{ nm}$). 其脱色率 η 为

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

其中 A_0, A 分别为脱色前后染液的吸光度.

1.3 膨润土的性能表征

改性膨润土及处理染液后的膨润土的层间结构和层间距 d_{001} 变化, 可用 X-射线衍射仪(日本理学 D/M ax-3C 型, Co 靶, 计算机自动收集谱峰数据)测定. 其结构变化用红外光谱仪(美国 P-E 公司的 PE-983)测定 IR 光谱(KBr 压片, 计算机自动收集谱峰数据).

2 结果与讨论

2.1 膨润土改性方法对其性能的影响

表 1 列出了膨润土经不同改性剂处理后层间距的变化, 以及其对直接大红染液(A_0 为 0.745)的脱色性能. 其中投药量(M) 为 $2.0\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 7.0, 处理时间(t) 为 1.0 h. 从表 1 可知, 膨润土经过改性, 层间距 d_{001} 比原土有明显的提高, 并且改性膨润土对红色染料的脱色性能与 d_{001} 有一定的关系. 即随着 d_{001} 的增大, 脱色性能也随之增强. 由此说明, 采用无机物改性膨润土, 净化脱色处理印染废水是可行的. 采用较大分子的无机物作为改性剂, 将更大程度地撑开膨润土层间, 有利于脱色性能的提高. 从表 1 中还可看出, 即使是层间距 d_{001} 相近的改性土(如 A 和 B 改性土, C 和 D 改性土), 对染液的脱色性能也不一定相同, 可能出现较大差别. 由此说明, 改性土的 d_{001} 是影响脱色性能的主要因素, 但又不是唯一的因素. 其它的其它原因, 将在机理部分进行分析.

表 1 改性膨润土的层间距及脱色性能

| 样品 | d_{001}/nm | A | $\eta/(\%)$ |
|----|---------------------|-------|-------------|
| 原土 | 1.25 | 0.738 | 0.9 |
| A | 1.56 | 0.615 | 17.4 |
| B | 1.57 | 0.301 | 59.6 |
| C | 1.83 | 0.083 | 88.9 |
| D | 1.86 | 0.021 | 97.2 |

2.2 改性膨润土脱色性能的条件试验

我们选择脱色性能较好的改性膨润土 D 对直接大红染料进行脱色试验, 以研究各种试验条件对脱色性能的影响.

表 2 投药量与脱色性能的关系

| | | | | | | |
|----------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2.2.1 投药量对脱色性能的影响 | $M/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | 0 | 0.1 | 2.0 | 4.0 | 10.0 |
| 表 2 所示, 是当 pH 值为 7.0, 处理时间 | A | 0.745 | 0.217 | 0.021 | 0.006 | 0.004 |
| 为 1 h 时, 投药量(M) 与脱色性能 | $\eta/(\%)$ | - | 70.8 | 97.2 | 99.2 | 99.5 |

的关系. 从表中可见, 随着改性膨润土用量的增大, 脱色率随之逐渐增大. 当染液的投药量增至 $2.0\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 脱色率已达 97.2%; 若继续加大投药量, 虽然脱色率有所增大, 但效果不明显.

2.2.2 处理时间对脱色性能的影响 表3所示,是当pH值为7.0,投药量为 $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,处理时间(t)与脱色性能的关系.

从表中可见,随着处理时间的增大,脱色率逐渐提高.但脱色率提高的趋势在前30 min较快,而在30 min以后则提高较慢.处理30 min后,脱色率达到84.4%.由此可见,脱色时间选择30~40 min较为适宜.

2.2.3 pH值对脱色性能的影响 表4所示,是当 M 为 $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 t 为1 h时,改性膨润土脱色性能与pH值的关系.从表中可见,当pH值小于7.0时,随着pH值的降低,脱色率略呈上升趋势,且脱色效果很好.但在pH值大于7.0时,处

理后吸光度仍较大,甚至超过原有染液的吸光度,说明在pH值大于7.0的范围内脱色性能较差.从膨润土的性质分析,可能是在碱性条件下,膨润土分散性很强,而凝聚性较差,导致无法吸附染料.吸光度大于原染液吸光度的原因,可能是膨润土分散得太细以致于离心后仍无法沉降,干扰了吸光度的测定.因此,用改性膨润土净化染液废水,pH值应选择在7左右.

2.3 改性膨润土对各种染料的适应性

由于印染废水是多种染料的组合,其成分极其复杂,因此其脱色剂要求对大多数染料均具有较好的脱色性能.为此,本文选择几种红色染料及若干红色染料的混合液作为模拟染液废水,用改性膨润土进行脱色试验,其结果如表5所示.表中实验条件 M 为 $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,pH为7.0, t 为1 h.从表5中可见,改性土对大多数染料及混合染料具有较好的脱色性能,只有对活性艳红的脱色性能较差.由此说明,无机物改性膨润土对各染料的适应性较强.

表5 改性膨润土对各种染料的脱色比较

| 染液类型 | A_0 | A | $\eta/(\%)$ | 染液类型 | A_0 | A | $\eta/(\%)$ |
|------|-------|-------|-------------|----------|-------|-------|-------------|
| 直接大红 | 0.745 | 0.021 | 97.2 | 混合液(i) | 0.741 | 0.264 | 64.4 |
| 活性艳红 | 0.855 | 0.532 | 37.8 | 混合液(ii) | 1.097 | 0.209 | 80.9 |
| 阳离子红 | 2.000 | 0.089 | 95.6 | 混合液(iii) | 0.932 | 0.162 | 82.6 |

3 膨润土改性及脱色机理探讨

膨润土是含水层状硅酸盐粘土矿物,其结构单元是由两个 $\text{Si}-\text{O}_4$ 四面体层夹一个 $\text{Al}-\text{O}_6$ 八面体层组成的.由于类质同项置换,四面体中的Si被Al取代,八面体中的Al被低价的Mg,Ca取代,造成层间正电荷亏损,即形成层电荷.为维持电荷平衡,势必吸附周围的阳离子.由于所吸附的阳离子和结构单元层之间的作用力较弱,造成层间阳离子的可交换性.膨润土的改性就是利用层间离子的可交换性,把无机物或无机大分子聚合体改性剂引入层间,从而提高其活性及比表面积.

各种改性膨润土对染液脱色能力(表1)与无机物改性剂的性质有关.不同性质(电荷、半径、结构)的改性剂进入膨润土层间后,在层间的排列方式、排列密度和撑开的层间距等不同,

造成膨润土的活性及层间结构发生不同的变化. 对于表1中的A, B改性土或C, D改性土, 虽然 d_{001} 彼此相近, 但由于改性剂的性质不同, 造成膨润土层间结构及表面积发生不同程度的变化, 因此导致了脱色性能的不同.

图1为改性膨润土脱色处理前后的XRD衍射谱图. 从图中可见, 处理前膨润土(曲线a)的(001)网面特征衍射峰强度大, 说明层状硅酸盐排列有序, 结晶度良好. 对染液进行处理后膨润土(曲线b)的(001)网面特征衍射峰强度及 d_{001} 的位置略有变化, 但不明显. 这说明处理染液后膨润土的片状层结构未受到破坏, 可以认为只有少量染料进入层间, 大部分染料仅吸附在膨润土的内外表面上. 图2是改性膨润土脱色处理前、后的红外光谱图. 从图中可见, 处理前、后

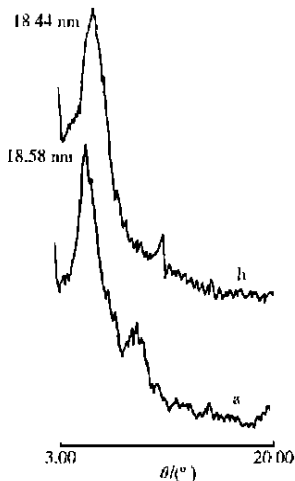


图1 改性膨润土脱色处理染液前后的XRD衍射图

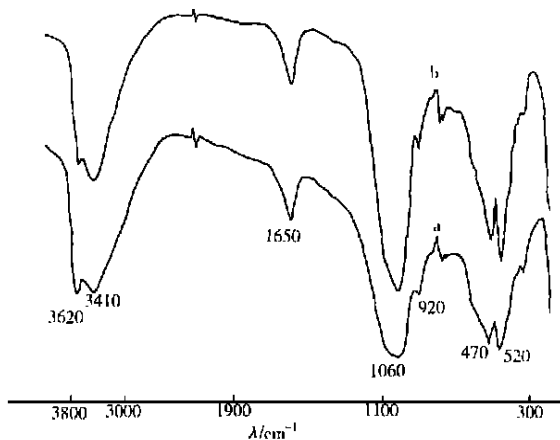


图2 改性膨润土脱色处理染液前后的红外光谱图

膨润土(曲线a, b)未有新的振动峰出现, 且原有振峰的强度和位置也未发生明显变化. 这说明染液与膨润土没有发生相变, 进一步表明了染液仅吸附在膨润土的表面. 染料大都为有机物组成的染料, 有关文献报道^[6,5]膨润土与有机物的之间的反应主要是吸附及离子交换. 从膨润土吸附直接大红染料的XRD衍射谱图, 以及从红外光谱图中可以看出, 大红染料并未替代膨润土层间的可交换性阳离子, 而只是吸附在膨润土表面上. 究其原因可能是, 直接大红染料的分子较大, 无法进入膨润土层间.

有机膨润土是用阳离子表面活性剂(常用CTMAB)进行改性而研制成的, 其目的是提高膨润土的亲油性及对有机物的吸附性^[6,6]. 将无机物改性膨润土与有机膨润土相比, 使用条件(如投药量、反应时间、pH值等)基本相同, 但无机膨润土的吸附净化性能更好.

4 结束语

(1) 从上述研究可知, 用大分子无机物改性膨润土能使其净化效能有明显的提高. 因而采用大分子无机物改性膨润土可作为今后的研究方向.

(2) 净化处理后的膨润土, 其再生与再利用等问题是实现工业应用的关键. 目前, 国内采用的再生方法, 主要有用改性剂进行再处理或焙烧等, 而对于失去再利用价值的土则用于烧制

砖块. 因此, 提高再生后膨润土的净化效能将是今后的研究重点.

(3) 对改性膨润土成型, 使其具有一定的机械强度, 将有利于膨润土的循环使用及再生利用. 然而, 在确保不改变其吸附性能的前提下, 如何选择合适的成型剂及方法进行造粒, 是一个值得研究的新课题.

参 考 文 献

- 1 俞永刚. 膨润土在环保上的应用潜力[J]. 国外非金属矿与宝石, 1991, (2~3): 78~80
- 2 朱利中, 戚 群, 沈学优等. 有机膨润土吸附苯胺的性能及其在水处理中的应用[J]. 环境污染与防治, 1994, 16(6): 15~17
- 3 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
- 4 赵杏媛, 张有瑜. 粘土矿物与粘土矿物分析[M]. 北京: 海洋出版社, 1990. 37~54
- 5 邵 颖, 王青清, 刘维屏. 膨润土改性及其在分散大红溶液脱色处理中的应用[J]. 环境科学与技术, 1997, (4): 16~18
- 6 朱利中, 任剑盛, 张建英等. 溴化十六烷基三甲铵膨润土对印染废水的脱色作用[J]. 水处理技术, 1994, 20(1): 56~59

Modification of Bentonite and Its Application to the Decoloration of Orcein Dye

Ye Ling Xiao Zhijing Huang Jitai

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

Abstract Based on the activity of interlamellar domain of bentonite, bentonite was modified by adopting the insertion of inorganic matter; and the decoloring performance of various modified bentonite on orcein dye was studied. The results indicated that the decoloring performance of modified bentonite was greatly increased as compared with that of unmodified one. Exemplifying by one kind of bentonite with fairly good decoloring performance, the authors inquired into appropriate conditions of decoloration and investigated the mechanism of decoloration.

Keywords bentonite, orcein dye, decoloring treatment