

【环境工程】

改性凹凸棒土的制备及其对印染废水的处理效果

牟淑杰

摘要：以凹凸棒石粘土为原料，采用三氯化铝(AlCl_3)对凹凸棒石粘土进行改性，探讨了改性凹凸棒石粘土投量、pH值、吸附时间对处理效果的影响。结果表明：改性凹凸棒石粘土投加浓度为50g/L，吸附时间为40min，pH值=3时，印染废水的脱色率可达98%；该方法具有处理效果好，操作简单等优点；热再生是凹凸棒石粘土最好的再生方法。

关键词：凹凸棒石粘土；吸附；脱色；印染废水

中图分类号：P619.231;X703.1

文献标识码：A

文章编号：1007-9386(2010)02-0046-02

Preparation of Modified Attapulgite Clay and Treatment of Dyeing Wastewater

Mu Shujie

(Vocational and Technical College, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, China)

Abstract: The attapulgite clay is taken as the experimental material. Attapulgite clay is modified by aluminum chloride (AlCl_3), the effect of the dosage of modified attapulgite clay, pH and the contacting time for dyeing wastewater was investigated. The result shows that the discoloring rate can be 98% with the dosage of modified attapulgite clay 50g/L, the contacting time is 40 min, pH is 3 and the reaction temperature is 25 . This technology has advantages of good treatment efficiency, easy operation, and so on. In addition, the thermal regeneration is the best regeneration method of attapulgite clay.

Key words: attapulgite clay; adsorption; discoloration; dyeing wastewater

印染行业是工业废水的排放大户，据不完全统计，我国每年排放量约为6.5亿t以上。印染废水具有颜色深，COD值较高，组成复杂，分布面广等特点。目前常用的处理方法有化学沉淀法、生物法和吸附法等^[1]。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大量进入印染废水，给处理增加了难度。因此，急需开发新的处理技术和工艺。

凹凸棒土主要矿物成分为凹凸棒石，是层链状分子结构的含水镁铝硅酸盐矿物，呈针状结晶，具有独特的三维空间结构和较大的比表面积，同时它还具有很高的吸附活性，在食品、酿造、医药、环保等行业得到了广泛应用。我国凹凸棒石粘土资源丰富，仅江苏盱眙查明资源储量就高达2.72亿t。

本实验选用天然粘土自制凹凸棒石粘土吸附剂^[2-4]，用以处理印染废水获得了良好的效果。

1 材料及方法

1.1 材料

材料：凹凸棒石粘土来源于云南省普洱市，其化学成分(%)为：SiO₂53.7、Al₂O₃8.9、Fe₂O₃5.3、

TiO₂0.9、CaO1.4、MgO9.3、其他20.5。

仪器：7230G型可见分光光度计，pHS25型酸度计，SHZ-82水浴恒温振荡器，S-6A型磁力搅拌器，LXJ型离心机。

1.2 吸附剂制备

(1) 预处理。将未经处理的凹凸棒石原土1000g置于三口烧瓶中，加入0.25mol的2000mL稀盐酸，搅拌30min，然后静置30min。倾出上层悬浮液，经离心后，将所得固体以去离子水洗4次，最后将洗净的凹凸棒石粘土于100℃烘干，备用。

(2) 改性。将上述的凹凸棒石粘土与三氯化铝(AlCl_3)按一定的配比加水混合，然后将改性凹凸棒石粘土置于坩埚电阻炉里500℃焙烧1h，冷却研磨过100目筛，备用。

1.3 实验方法

在若干个锥形瓶中加入印染废水各100mL，水样预先用稀NaOH或稀H₂SO₄调pH值至一定数值，改变吸附剂的投加量；然后固定吸附剂的投加量，分别改变pH值、吸附时间和反应温度，取上清液离心分离，以去离子水为参比，用7230G型可见分光光度计

测量吸光度^[5]，用下式计算脱色率：

$$\text{脱色率} = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \times 100\%$$

式中： A_0 为染液的初始吸光度值； A 为吸附后溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 pH值对印染废水脱色率的影响

为考察废水pH值对脱色率的影响，取7个锥形瓶并向其中加印染废水100mL，调溶液pH值，再加入等量吸附剂，慢速搅拌(50r/min)一定时间后，静置沉降30min，离心分离，测定其吸光度，计算脱色率，结果见图1。

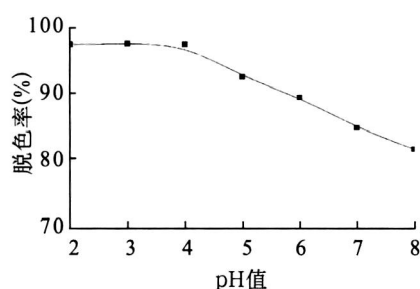


图1 酸度对脱色率的影响

由图1可以看出，在pH值 > 4条件下，印染废水的脱色率随pH值的增大而降低。当pH值在2~4时，脱色率最好，原因是吸附剂的活性在偏酸性环境下被激活，其离子交换与吸附性能增加。在碱性条件下，其 H^+ 被中和，活性减少，吸附与交换性能减弱。因此，实验选用pH值=3。

2.2 反应时间的影响

为考察反应时间对印染废水处理效果的影响，取7个锥形瓶向其中加印染废水1000mL，调溶液pH值为3，再加入5g吸附剂，吸附不同时间后，离心分离，测定其吸光度，计算脱色率，结果见图2。

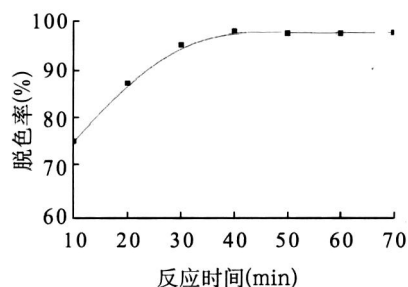


图2 反应时间对脱色效果的影响

由图2可见，脱色率在40min时已经达到97.9%以上，随着反应时间的继续增加脱色率变化不明显。因此，实验的最佳时间取40min。

2.3 吸附剂用量对印染废水脱色率的影响

在室温25℃、pH值=3的条件下，于7只烧杯中分别加入不同量的吸附剂及1000mL印染废水，搅拌吸附30min后再静置10min，离心分离，测定吸附剂投加量对脱色率的影响^[5]，结果见图3。

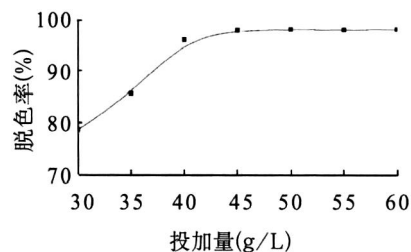


图3 吸附剂用量对脱色率的影响

由图3可见，脱色率随用吸附剂投加量的增加而增大，当吸附剂投加量达到50g/L时，脱色率达到98%，继续增加吸附剂的投加量，印染废水脱色率变化不大，考虑到处理费用，选择吸附剂的投加浓度为50g/L为适宜。

2.4 再生方法比较

取适量改性凹凸棒石粘土待其吸附饱和后取出，分别用热再生和酸、碱再生进行吸附实验，比较不同再生方法的对脱色率的影响，结果如图4所示。

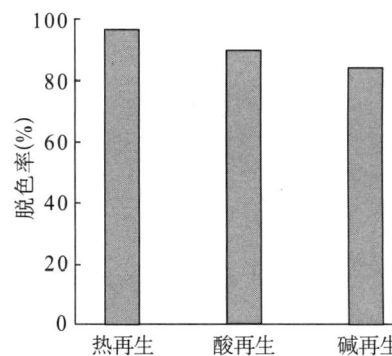


图4 不同再生方法对脱色率的影响

图4表明：热再生(500℃)的脱色率最高，其次是酸再生的脱色率，碱再生脱色率最小为80.9%，所以最佳再生方法为热再生。

2.5 几种吸附剂处理印染废水比较

称取不同吸附剂各5.0g，分别投加于100mL废水中，调溶液pH值，慢速搅拌(50r/min)一定时间后，再静置沉降30min，离心分离，测定其吸光度，计算脱色率，结果如图5所示。

从图5可以看出，脱色率最好的是由A1C1₃改性凹凸棒石粘土。说明相对于其他三种吸附剂而言，A1C1₃改性的凹凸棒石粘土对染料废水的处理有一定的优势。
(下转第56页)

表2 工艺指标一览

名称	指标	备注
页岩(t)	15	
泥浆含水(%)	38~42	
泥浆细度(%)	3~4	260目筛余
泥浆密度(g/cm ³)	1.55~1.65	
干粉含水量(%)	5.5~6.5	
底釉密度(g/cm ³)	1.5	
底釉细度(%)	0.03~0.05	260目筛余
面釉密度(g/cm ³)	1.65	
面釉细度(%)	0.01~0.03	260目筛余

聚磷酸钠0.2；甲基纤维素0.2，合计为100.4。

(3) 施釉量：5~5.2g(100mm×200mm×0.025mm)。

(4) 底釉用料比(%)：料 球 水为1 2 0.5。

(5) 釉浆细度：万孔筛筛余0.03%~0.05%，筛孔260目。

(6) 面釉配方(%)：66l熔块26；章村土14.4；长石粉10；氧化锌3；硅灰石粉22；氧化铝5；磷灰石1；超细锆英石粉8；三聚磷酸钠0.3；甲基纤维素0.3；中碱熔块5。

(7) 面釉用料比(%)：料 球 水为1 2 0.55，每吨加细氧化钴30g(260目细度)。

(8) 施釉量：19~20g(100mm×200mm×0.1mm)。

(9) 窑炉烧成温度：上窑574~623；成品窑1029~1099（最高1130）。

(10) 釉面紫砂陶瓷砖性能：相对密度2.3~2.4g/cm³；吸水率<4%；使用温度-20~100；抗压强度15~25MPa；耐酸度>95%；耐碱度>84%；莫氏硬度6~7；耐磨值<0.5。

5 勘查开发意义

蓟县系洪水庄组页岩在我国北方燕辽地区广泛出露，西起宣化、密云，延至兴隆、宽城—蓟县一带，沉积厚度巨大，东至辽西凌源、建平、朝阳等地。岩性较稳定，厚度变化较大，但页岩资源量极其丰富。

页岩资源的开发利用已多有报道，且在降低坯料生产成本、提高产品质量指标、节约能源等方面极具经济效益。本矿床的勘查与开发在河北省尚属首次，作为一种新兴建筑材料，目前已用于彩釉墙地砖生产。除此之外，在轻质墙体材料、膨化球体材料及化肥添加剂等领域均有广泛用途，是一个有着广阔前景的朝阳产业，极具推广意义。尤其是在耕地资源紧缺，保护土地意识日益加强的形势下，开发粘土型页岩矿床，更具有现实意义。

【参考文献】

- [1]全国矿产储量委员会办公室.矿产一般工业手册[M].北京:地质出版社,1987.
- [2]苏炳忻,王世明.衡山县湖泉坳紫砂陶土矿床地质特征及工业应用分析[J].湖南地质,1995,14(4):243-245.
- [3]高利军,孙际茂,等.湘西卡棚紫砂陶土矿床地质特征及开发应用[J].中国非金属矿工业导刊,2006,(6):49-5.
- [4]河北省地质矿产局.河北省北京市天津市区域地质志[M].北京:地质出版社,1989.
- [5]王锡荣.常山县乌麦坑页岩矿床地质特征及其利用前景[J].中国非金属矿工业导刊,2009,(1):57-58.
- [6]姚文博.利用紫色页岩、砂岩研制紫砂陶产品[J].河北陶瓷,1991,(6):16-17.
- [7]李国庆,刘宏伟.利用低质原料页岩生产釉面砖[J].中国非金属矿工业导刊,2005,(3):25-26.

【收稿日期】2010-01-11

(上接第47页)

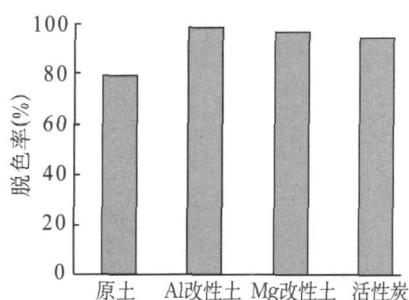


图5 不同种类吸附剂脱色比较

3 结论

(1) 复合吸附剂对染料废水有较好的脱色效果，当复合吸附剂投加浓度为50g/L，吸附时间为40

min，pH值为3时，吸附剂对印染废水的脱色率可达98%。

(2) 吸附后的凹凸棒石粘土再生方法以热再生的方法最佳。

【参考文献】

- [1]室旭卿,王国庆.印染废水的脱色方法[J].广东化工,2004,31(2):62-66.
- [2]孟范平,易怀昌.各种吸附材料在印染废水处理中的应用[J].材料导报,2009,23(7):69-72.
- [3]张如春.改性凹凸棒土对染料废水脱色初步实验[J].广州环境科学,2007,22(3):6-9.
- [4]张国宇,王鹏.凹凸棒石粘土及在水处理中的应用[J].工业水处理,2003,23(4):1-5.
- [5]徐媛媛,范雪荣,等.凹凸棒土与活性炭对水溶性染料的吸附研究[J].印染助剂,2007,24(6):31-33.

【收稿日期】2009-12-25