

文章编号: 0254-5357(2006)02-0147-04

镍钛交联改性膨润土处理工业废水的实验

邵红, 孙伶*

(沈阳化工学院, 辽宁 沈阳 110021)

摘要: 以钠基膨润土为原料制备了镍钛无机交联、有机交联系列改性膨润土, 比较了二者对废水中化学需氧量(COD)、Cr(VI)、色度、浊度的去除效果, 探讨了改性膨润土用量、pH值、搅拌时间等因素对实验的影响。结果表明: 镍钛有机交联膨润土对COD和Cr(VI)的处理效果明显优于镍钛无机交联膨润土; 二者对浊度和色度处理效果相当。其吸附行为符合Langmuir方程。

关键词: 镍钛; 交联改性; 膨润土; 废水处理

中图分类号: P619.255; X703 **文献标识码:** A

Study on the Treatment of Industrial Wastewater by Ni-Ti Cross-linked Modified Montmorillonites

SHAO Hong, SUN Ling*

(Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110021, China)

Abstract: A series of modified montmorillonites of Ni-Ti-inorgano-montmorillonite and Ni-Ti-organo-montmorillonite were synthesized from Na-montmorillonite. The effectiveness in treating industrial wastewater by Ni-Ti-inorgano-montmorillonite and Ni-Ti-organo-montmorillonite were compared. Some factors such as pH of wastewater, amounts of Ni-Ti modified montmorillonites used and stirring time were studied. The results show that Ni-Ti-organo-montmorillonite is superior to Ni-Ti-inorgano-montmorillonite in removal of Cr(VI) and COD but with equivalent effectiveness in turbidity treatment and decolorization. It was also found that the Langmuir equation was obeyed in adsorption procedures.

Key words: Ni-Ti; cross-linked modification; montmorillonite; wastewater treatment

膨润土又称“斑脱石”、“膨润岩”、“斑土”, 是一种重要的黏土矿资源, 具有吸水膨胀、润滑、黏结和吸附等许多性能, 可以用作增塑剂、黏结剂和吸附剂等。国外在上世纪80年代开始注重研究其在废水处理方面的应用^[1-2]。国内关于改性膨润土特别是无机交联改性膨润土的应用研究也愈来愈多。作者在新型改性膨润土研究^[3-7]的基础上制备了镍钛无机交联、有机交联系列改性膨润土, 并

将其应用于模拟废水和化工实验废水的处理。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验用钠基膨润土取自辽宁黑山, 阳离子交换容量为1.26 mmol/g, 膨胀倍数为15, 其化学组成见表1。

收稿日期: 2005-07-25; 修订日期: 2005-11-20

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究计划(A类)资助项目(2004D080)

作者简介: 邵红(1965-), 女, 辽宁锦州市人, 教授, 博士, 主要从事水处理及矿物资源综合利用的研究和相关教学工作。

通讯作者: 孙伶(1977-), 女, 满族, 辽宁绥中人, 助教, 在读研究生。E-mail: sunling980214@163.com。

表1 膨润土的化学组成

Table 1 Chemical composition of montmorillonite

成分	$w_B/\%$	成分	$w_B/\%$
SiO ₂	56.4	K ₂ O	1.60
Al ₂ O ₃	15.88	TiO ₂	0.48
Fe ₂ O ₃	4.27	MnO	0.09
MgO	2.22	H ₂ O	15.49
CaO	0.75	烧失量	15.28
Na ₂ O	2.45		

实验时选用的样品: $\rho(\text{COD})$ 为898 mg/L的模拟水样; $\rho[\text{Cr}(\text{VI})]$ 为30 mg/L的模拟水样;pH值为6.88、色度为27、浊度为14.4的化工实验废水。

1.2 实验方法

取50 mL实验废水,用H₂SO₄或NaOH溶液调pH值,加入原土或镍钛改性膨润土,搅拌、静置,用COD快速开管法、二苯碳酰二肼分光光度法、稀释倍数法、浊度仪法分别测定上层清液中COD的残余含量、Cr(VI)的残余含量、色度、浊度,并计算改性土对COD、Cr(VI)、色度、浊度的去除率。

2 改性膨润土的制备

2.1 交联剂的制备

镍交联剂的制备:将0.1 mol/L NaOH溶液以15 mL/min的速度缓慢加入至0.5 mol/L NiSO₄溶液中,调节 $[\text{OH}^-]/[\text{Ni}^{2+}] = 4$,在室温下连续搅拌1.5~2.0 h。

钛交联剂的制备:准确移取8.8 mL TiCl₄分析纯溶液,缓慢加入至40 mL分析纯HCl溶液中,冷却后稀释至160 mL,得到Ti(IV)浓度为0.5 mol/L的钛交联剂溶液,室温下静置5 h以上即得钛交联剂。

2.2 无机交联土的制备

取5 g钠基膨润土制成50 g/L黏土料浆,在60℃水浴中搅拌条件下,将不同镍钛比(浓度比,全文同)交联剂以15 mL/min速度滴加到黏土料浆中,并调节pH值在酸性条件下,持续搅拌6 h,反应完全后静置24 h,过滤,在80℃下干燥,110℃下活化,研磨至粒度小于74 μm(过200目筛),得无机交联膨润土,以下简称无机土。

2.3 有机交联土的制备

称取镍钛交联膨润土5 g,加入至100 mL 50 g/L溴化十六烷基三甲基铵(CTMAB)-乙醇溶液中,60℃水浴中搅拌2 h,产物经过滤,用 $\varphi = 10\%$ 的乙醇溶液洗涤2遍,再用蒸馏水洗涤2遍,滤饼

在80℃下干燥,110℃下活化,研磨至粒度小于74 μm,即得有机交联膨润土,以下简称有机土。

3 改性膨润土制备条件的选择

3.1 镍钛比的选择

固定土浆质量浓度为50 g/L,且镍量(mmol)与土的质量(g)比为6,改变钛量(mmol),从而制备不同镍钛比的交联膨润土,通过吸附实验,以去除COD的效果作为考察标准,以便得到适宜的镍交联剂和钛交联剂的比值。由图1可见,镍钛比($[\text{Ni}]/[\text{Ti}]$)为4时,COD去除率最高。

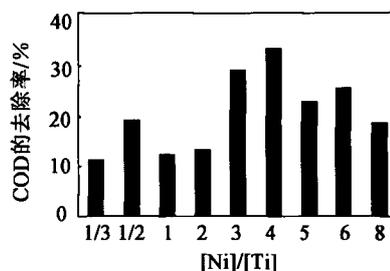


图1 镍钛比的选择

Fig. 1 Testing for $[\text{Ni}]/[\text{Ti}]$ ratio optimization

3.2 镍交联剂用量的选择

固定土浆质量浓度为50 g/L, $[\text{Ni}]/[\text{Ti}] = 4$,制备不同镍土比的交联膨润土,考察其性能。由图2可见,土浆质量浓度为50 g/L, $[\text{Ni}]/[\text{Ti}] = 4$,每克土镍交联剂用量为5 mmol时,COD去除率最高。

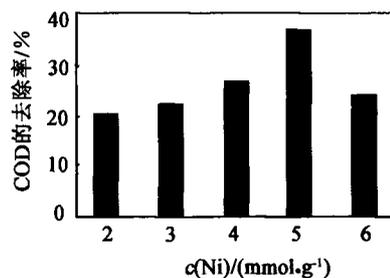


图2 镍交联剂用量的选择

Fig. 2 Testing for optimization of Ni cross-linked agent amount

4 改性膨润土的应用

4.1 单因素影响实验

4.1.1 pH值的影响

按实验方法测定不同pH值下无机土、有机土

对废水的处理效果。由图3可见,pH值对COD、色度的去除影响不大,而对于Cr(VI)、浊度的去除存在最佳处理条件;pH为5时,对Cr(VI)的去除效果有机土明显优于无机土,故说明无机土和有机土在酸性环境中比在碱性环境中去除Cr(VI)的效果好;pH为11时,对浊度的去除率达到了最大,并且无机土和有机土两者相差不大。

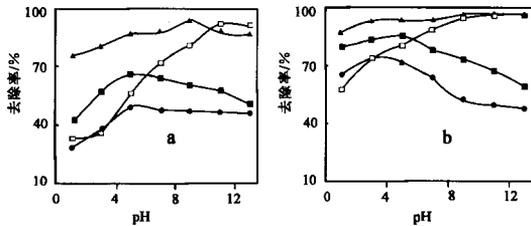


图3 pH对去除率的影响

Fig.3 Effect of pH value on removal rate

a—无机土; b—有机土。

●—COD; ■—Cr(VI); □—浊度; ▲—色度。

4.1.2 改性膨润土投加量的影响

按实验方法测定不同投加量下无机土、有机土对废水的处理效果。由图4可见,改性膨润土投加量对色度的去除影响不大,而对COD、Cr(VI)、浊度有一定的影响。当无机土投加量为8 g/L、有机土投加量为6 g/L时,去除率分别达到最大,并且有机土的去除效果优于无机土。

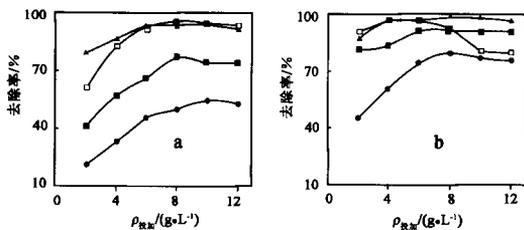


图4 改性膨润土投加量对去除率的影响

Fig.4 Effect of modified montmorillonites dosage

on removal rate

a—无机土; b—有机土。

●—COD; ■—Cr(VI); □—浊度; ▲—色度。

4.1.3 搅拌时间的影响

按实验方法测定不同搅拌时间下无机土、有机土对废水的处理效果。由图5可见,使用有机土,

搅拌时间对COD、Cr(VI)、浊度、色度的去除影响不大;而用无机土,搅拌时间对浊度和COD的去除影响较大,存在最佳处理条件。对Cr(VI)和COD的去除效果有机土仍优于无机土,对色度、浊度的去除效果二者差别不大。

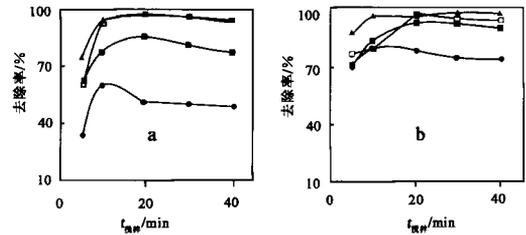


图5 搅拌时间对去除率的影响

Fig.5 Effect of stirring time on removal rate

a—无机土; b—有机土。

●—COD; ■—Cr(VI); □—浊度; ▲—色度。

综上所述,无机土和有机土对COD、Cr(VI)、浊度、色度的去除存在最佳试验条件,但总体而言条件差别不大;有机土对于实验条件的要求相对无机土要更加宽松,且对Cr(VI)的去除明显优于无机土。

4.2 综合实验

通过单因素影响实验,选择pH值、投加量、搅拌时间最佳实验条件,对 $\rho(\text{COD})$ 为898 mg/L、 $\rho[\text{Cr}(\text{VI})]$ 为30 mg/L的模拟水样,色度为27,浊度14.4的化工实验废水进行试验。表2的结果表明,对COD和Cr(VI)的去除,有机土比无机土处理效果好,去除率分别达到80.41%、93.97%;对浊度和色度的去除,有机土和无机土处理效果相当,均达到96%以上。

表2 综合实验

Table 2 Results of overall experiments

实验因素	pH	$\rho_{\text{投加}} / (g \cdot L^{-1})$	$t_{\text{搅拌}} / \text{min}$	去除率 $\eta / \%$
无机土	COD	8	10	60.3
	Cr(VI)	8	20	85.6
	浊度	11	10	96.7
	色度	9	10	96.9
有机土	COD	6	10	80.41
	Cr(VI)	6	20	93.97
	浊度	6	20	97.33
	色度	6	10	96.88

4.3 等温吸附实验

金属离子在膨润土上等温吸附一般属于 Langmuir(L)等温吸附:

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{G_0} + \frac{A}{G_0} \times \frac{1}{C}$$

式中:G—吸附值(每克膨润土吸附金属离子的质量);G₀—饱和吸附值;C—离子在溶液中的平衡浓度(mg/L)。

根据实验所得数据作吸附等温线。由图6可见,镍钛交联改性膨润土对Cr(VI)的吸附行为遵循 Langmuir 等温吸附方程,按公式作线性回归,得到等温吸附回归方程(表3)。

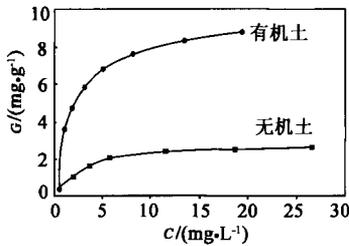


图6 膨润土对铬离子的等温吸附线
Fig.6 Isothermal adsorption curves of modified montmorillonites for Cr(VI)

表3 等温吸附方程

Table 3 Isothermal adsorption equation

改性膨润土	等温吸附方程	G ₀ /(mg·g ⁻¹)
无机土	1/G = 1.09991/C + 0.3142	3.1827
有机土	1/G = 0.14891/C + 0.1169	8.5543

5 结语

制备了镍钛无机交联、镍钛有机交联膨润土,并将其应用于模拟水样以及化工实验废水的处理。实验结果表明:

① 镍钛无机交联膨润土对 COD 去除率为 60.3%,Cr(VI)去除率为 85.6%,浊度和色度的去除率分别达到 96.7%和 96.9%。

② 镍钛有机交联膨润土对 COD 的去除率可达 80.41%,对 Cr(VI)、浊度、色度的去除率分别达到 93.97%、97.33%、96.88%。

③ 在测定镍钛交联膨润土改性效果的同时,进行了等温吸附实验,对最佳吸附条件进行了选择,确定了金属离子在膨润土上的吸附符合 Langmuir等温吸附方程。

④ 镍钛无机交联、镍钛有机交联膨润土去除浊度、色度效果都很好,可用于处理浊度和色度较高的废水;镍钛有机交联膨润土去除 COD 和 Cr(VI)的效果好,可用于处理含 COD 和 Cr(VI)的废水。

6 参考文献

- [1] Srinivasan K R, Fogler H S. The Removal of Trace Levels of Dioxins from Water by Sorption on Modified Clays[J]. *Environmental Progress*,1985,4(4):239-245.
- [2] Sannino F, Violante A, Gianfreda L. Adsorption-Desorption of 2,4-D by Hydroxy Aluminum Montmorillonite Complexes[J]. *Pestic Sci*,1997,51(4):429-435.
- [3] 邵红,王恩德,马勇,等. 铝钛柱撑改性膨润土处理两种模拟废水的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*,2004,23(2):181-185.
- [4] 邵红,马勇,王恩德,等. 镍硅交联-有机柱撑改性膨润土的应用研究[J]. *环境工程*,2004,22(4):79-80.
- [5] 邵红,王冬梅,李颖慧,等. 改性膨润土处理造纸废水的研究[J]. *环境科学与技术*,2004,27(3):63-64.
- [6] 邵红,王冬梅,梁彦秋,等. 铁硅交联膨润土对 Cr(VI)的吸附研究[J]. *沈阳化工学院学报*,2004,18(2):100-102.
- [7] 邵红,李颖慧,梁彦秋,等. 铁钛交联有机膨润土对 COD 的吸附研究[J]. *辽宁化工*,2004,33(2):66-68.