

铁镍改性膨润土对废水中有机污染物的 吸附性能研究

邵红 潘波

(沈阳化工学院环境与生物工程学院, 沈阳 110142)

摘要 以钠基膨润土为原料,制备了铁镍无机改性土和铁镍有机复合改性土,并应用于造纸废水的处理,探讨了改性土用量、废水 pH 值、搅拌时间等因素对 COD 去除率的影响,通过正交实验对实验条件进行了优化。结果表明:铁镍有机复合改性土和铁镍无机改性土对废水的处理效果明显好于原土;膨润土的用量、废水的 pH 对 COD 的去除率影响较大;对于铁镍无机改性土,吸附剂用量为 12 g/L,溶液 pH=2,吸附时间为 10 min 时,对废水中 COD 的去除率为 54.06%;对于铁镍有机复合改性土,吸附剂用量为 14 g/L,溶液 pH=3,吸附时间为 20 min 时,对废水中 COD 的去除率为 70.10%。

关键词 铁镍改性膨润土 吸附 COD 去除率 废水处理

中图分类号 X703.1;X754 文献标识码 A 文章编号 1008-9241(2006)06-0092-04

Study on Fe-Ni modified montmorillonite removing COD in wastewater

Shao Hong Pan Bo

(College of Environmental and Biological Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142)

Abstract A series of modified montmorillonites were synthesized from Na-montmorillonite, which include Fe-Ni-inorganic montmorillonite and Fe-Ni-ino-organic montmorillonite. The experimental conditions were optimized with the orthogonal experiment considering the effects of dosage, pH and stirring time on of COD removal rate. The results show that the removal rates of Fe-Ni-inorganic montmorillonite and Fe-Ni-ino-organic montmorillonite are higher than the original montmorillonite. The COD removal rate is 54.06% for Fe-Ni-inorganic montmorillonite under the conditions of dosage = 12 g/L, pH = 2 and stirring time = 10 min. The COD removal rate is 70.10% for Fe-Ni-ino-organic montmorillonite under the conditions of dosage = 14 g/L, pH = 3 and stirring time = 20 min.

Key words Fe-Ni modified montmorillonite; adsorption; COD removal rate; wastewater treatment

水体中的污染物质,除无机化合物外,还有大量的有机物质。对废水中有机物进行处理,在方法上主要有生物法、氧化法和吸附法等。膨润土是一种重要的粘土矿资源,具有许多独特的性能。然而,天然膨润土中由于表面硅氧结构具有极强的亲水性和层间大量可交换性阳离子水解,使其表面通常存在一层薄的水膜,而不能有效地吸附疏水性有机污染物,限制了膨润土在工业废水处理中的应用。因此,人们往往在使用前对其进行改性处理,以提高其处理废水的能力^[1-4]。本实验对天然钠基膨润土进行了铁镍无机改性和铁镍有机复合改性,研究其不同条件下,对模拟废水和造纸废水中有机污染物的吸附性能;并对其吸附机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 原料

1.1.1 铁镍改性膨润土的制备

原料膨润土取自辽宁某地钠基膨润土(以下简

称原土)。其化学组成如下: SiO₂ 65.4%, Al₂O₃ 11.23%, Fe₂O₃ 2.52%, CaO 1.47%, Na₂O 1.90%, MgO 1.25%, K₂O 0.21%, TiO₂ 0.03%, 烧失量 14.08%, 其他 1.9%。

铁交联剂的制备:见参考文献[5]。

镍交联剂的制备:见参考文献[6]。

铁镍交联土的制备:取一定质量的原土配制成浓度为 2% 的悬浮液,在 60 ℃、搅拌的情况下依次将铁交联剂和镍交联剂以 15 mL/min 的速度滴加到悬浮液中,使铁镍比(Fe/Ni)为 1:2, (Fe + Ni)/土为 12 mmol/g, 然后加入 H₂SO₄ 或 NaOH, 调节 pH 为 4, 继续搅拌 2 h, 静置陈放 36 h, 过滤, 80 ℃ 干燥, 110 ℃ 活化 1 h, 得铁镍交联土。

资助项目:辽宁省教育厅科学研究计划资助项目(A类)(2004D080)

收稿日期:2005-03-23; 修订日期:2005-06-02

作者简介:邵红(1965-),女,教授,从事水处理及矿物材料在环境中的应用等方面的教学及科研工作。

E-mail: hongshao@sina.com

铁镍有机复合土的制备:取一定质量的铁镍交联土配制成质量分数为2%的悬浮液,在70℃、搅拌的情况下加入含5.0%的溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)的水-乙醇溶液,使CTMAB/土为0.72 mmol/g,反应0.5 h后,冷却至室温,减压过滤,用蒸馏水洗涤,至无法检验出Br⁻且滤液无泡沫。所得滤饼在80℃下烘干,110℃下活化1 h,粉碎过0.154 mm筛,得铁镍有机复合土。

1.1.2 废水

1[#]—COD模拟废水:采用分析纯邻苯二甲酸氢钾配制,浓度约为1200 mg/L。

2[#]—造纸废水:取自辽宁某造纸厂苇浆造纸废水,水质基本情况如下:

COD浓度为1930 mg/L左右,色度为1200~1300度,浊度为520~530 NTU,pH为4.95~6.80。

1.2 实验方法

取50 mL废水,用H₂SO₄或NaOH调节pH,加一定量铁镍改性土或原土,经搅拌、静置沉降,取上清液,测定COD,计算COD去除率。

1.3 测定方法及仪器

色度、浊度和COD依据国标方法GB/T13200-1991、GB/T11903-1989和GB11941-89重铬酸钾法分别测定。

pH:pHs-25型酸度计。

层间距:D8-Advance X-射线衍射仪。

比表面积:ASAP-2010 BET自动物理吸附仪。

2 结果和讨论

2.1 溶液pH的影响

准确移取COD浓度为1221 mg/L左右的50 mL模拟废水1[#],分别加入0.5 g原土、铁镍交联土、铁镍有机复合土,调节pH值,在室温下分别振荡30 min、10 min、20 min,离心,测上清液中COD值,考察溶液pH的影响,实验结果如图1所示。

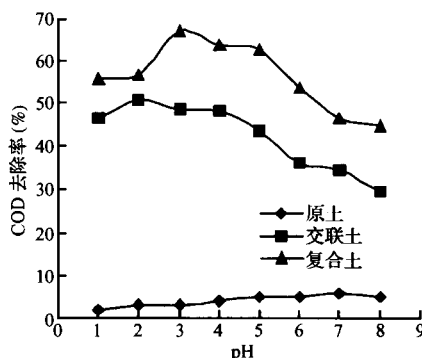


图1 pH对COD去除率的影响

Fig. 1 Effect of pH on COD removal rate

由图1可见,铁镍改性膨润土在溶液偏酸性时对去除COD有利。对COD去除率先随着pH的增加而增加,铁镍交联土在pH为2时COD去除率可达50%,之后pH增加,COD去除率反而下降,故实验取pH为2;铁镍有机复合土对COD去除率在pH=3时达到最大,为66%,之后便急剧下降,实验选择pH为3。

图1还表明:铁镍改性膨润土对COD去除能力依次为:铁镍有机复合土>铁镍交联土>原土。

2.2 吸附剂用量的影响

按2.1确定的实验条件,改变原土、铁镍交联土、铁镍有机复合土的投加量,考察吸附剂用量的影响,实验结果如图2所示。

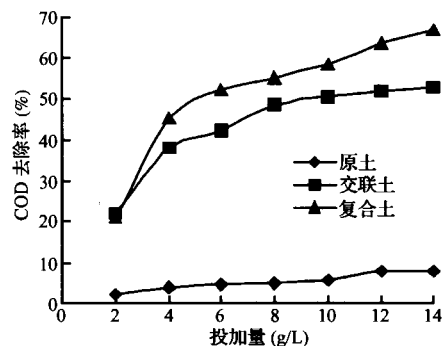


图2 吸附剂用量对COD去除率的影响

Fig. 2 Effect of dosage on COD removal rate

由图2可知,初始浓度一定时,随着铁镍交联土和铁镍有机复合土吸附剂用量增加,COD去除率均增大,考虑到经济等方面的影响,故选择铁镍交联土和铁镍有机复合土用量分别为10 g/L和12 g/L。

图2还表明:铁镍改性膨润土对COD去除能力依次为:铁镍有机复合土>铁镍交联土>原土。

2.3 吸附时间的影响

按2.2确定的实验条件,改变吸附振荡吸附时间,实验结果如图3所示。

由图3可见,原土对COD的去除率随吸附时间变化不大。改性土对COD的去除率随吸附时间增加,在最初时间内均吸附很快,随着时间的推移吸附趋于平衡,铁镍交联土和铁镍有机复合土对COD的吸附时间分别以10 min和20 min为宜。

图3还表明:铁镍改性膨润土对COD去除能力依次为:铁镍有机复合土>铁镍交联土>原土,且铁镍有机复合土明显好于铁镍改性膨润土。

2.4 正交实验

为了考察一定条件下各反应因素交互作用对铁

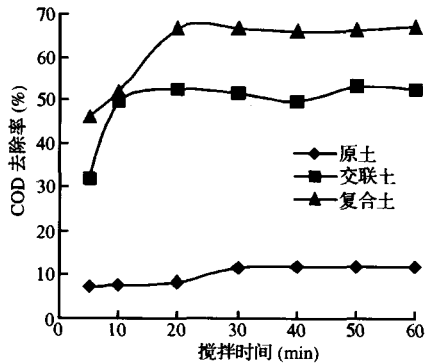


图3 吸附时间对 COD 去除率的影响
Fig. 3 Effect of time on COD removal rate

表1 正交实验水平表
Table 1 The level table of orthogonal experiments

实验因素		因素代码	水平	
铁镍 交联土	溶液 pH	A	2	3
	吸附时间 (min)	B	10	20
	吸附剂用量 (g/L)	C	10	12
铁镍 有机复合土	溶液 pH	A	3	4
	吸附时间 (min)	B	20	30
	吸附剂用量 (g/L)	C	12	14

镍交联土、铁镍有机复合土吸附性能的影响,按3因素2水平安排正交实验(见表1),实验结果如表2、表3所示。

表2 铁镍交联土正交实验结果
Table 2 Results of orthogonal experiments (Fe-Ni-B)

因素	A	B	AB	C	AC	BC	ABC	COD 去除率 (%)
1	1	1	1	1	1	1	1	50.89
2	2	1	2	1	2	1	2	45.45
3	1	2	2	1	1	2	2	48.79
4	2	2	1	1	2	2	1	45.54
5	1	1	1	2	2	2	2	53.83
6	2	1	2	2	1	2	1	49.81
7	1	2	2	2	2	1	1	52.38
8	2	2	1	2	1	1	2	51.53
I	205.89	199.98	201.79	190.67	201.02	200.25	198.62	
II	192.33	198.24	196.43	207.55	197.2	197.97	199.6	
I/4	51.47	50.00	50.45	47.67	50.26	50.06	49.66	
II/4	48.08	49.56	49.11	51.89	49.3	49.49	49.9	
极差	-3.39	-0.44	-1.34	4.22	-0.96	-0.57	0.36	

表3 铁镍有机复合土正交实验结果
Table 3 Results of orthogonal experiments (Fe-Ni-O-B)

因素	A	B	AB	C	AC	BC	ABC	COD 去除率 (%)
1	1	1	1	1	1	1	1	62.64
2	2	1	2	1	2	1	2	56.75
3	1	2	2	1	1	2	2	62.06
4	2	2	1	1	2	2	1	55.13
5	1	1	1	2	2	2	2	66.98
6	2	1	2	2	1	2	1	60.75
7	1	2	2	2	2	1	1	64.97
8	2	2	1	2	1	1	2	60.83
I	256.65	247.12	245.58	236.58	250.42	245.19	243.49	
II	233.46	242.99	244.53	253.53	243.83	244.92	246.62	
I/4	64.16	61.78	61.40	59.15	62.61	61.30	60.87	
II/4	58.36	60.75	61.13	63.38	60.96	61.23	61.66	
极差	-5.8	-1.03	-0.27	4.23	-1.65	-0.07	0.79	

由表2可以作出下列判断:对COD去除率有显著影响的因素依次为吸附剂用量 > 溶液 pH > AB > AC。由于吸附剂用量之效应为正值,故应取高水平,而溶液 pH 之效应为负值,应取低水平。通过二

元表和二元图对 AB 因素的比较分析,吸附时间可取低水平。由此可得出最优吸附条件为:吸附剂用量为 12 g/L,溶液 pH = 2,吸附时间为 10 min。

由表3可以作出下列判断:对COD去除率有显

著影响的因素依次为溶液 pH(A) > 吸附剂用量(C) > AC > 吸附时间(B)。由于吸附剂用量之效应为正值,故应取高水平,而溶液 pH 与吸附时间之效应均为负值,应取低水平。由此可得出最优吸附条件为:溶液 pH=3,吸附剂用量为 14 g/L,吸附时间为 20 min。

在上述条件下,进行验证实验,结果见表 4。

表 4 验证实验结果(n=3)

Table 4 Results of demonstration experiment

	pH	吸附剂用量 (g/L)	吸附时间 (min)	COD 去除率 (%)
铁镍交联土	2	12	10	54.06
铁镍有机复合土	3	14	20	70.10

表 5 改性膨润土对造纸废水的处理结果

Table 5 Results of modified bentonite treating wastewater from paper mill

改性膨润土	COD 残留浓度(mg/L)	COD 去除率(%)	残留色度(度)	色度去除率(%)	残留浊度(度)	浊度去除率(%)
原土	981.7	49.12	400	68	168.5	67.75
铁镍交联土	340.7	82.34*	125	90	24.3	95.34
铁镍有机复合土	53.6	97.22*	62.5	95	17.9	96.57

注: * 为二次处理结果

达到了国家排放标准。铁镍改性膨润土对造纸废水色度的去除率大于 90%,对浊度去除率均大于 95%。改性土对造纸废水的处理取得了较为满意的结果。

2.6 机理初探

改性土对有机污染物的吸附作用机理可概括为以下几个方面:

(1) 溶液 pH 增大,溶液中负电性 OH⁻ 离子和膨润土上的路易士酸结合成了复合物。膨润土在酸性条件下凝聚性强,吸附后絮凝沉降易分离,而在碱性条件下絮凝性下降,造成固液分离困难。因此,改性膨润土在溶液偏酸性时吸附效果更好。

(2) 多聚羟基铁离子与多聚羟基镍离子以 OH 基脱水缩合而结合在一起,体积增大,形成的铁镍交联土具有较大的层间距和比表面积,相对于原土而言,层间距由原土的 1.439 nm 增大为 2.0392 nm;比表面由原土的 56.7461 m²/g 增大为 133.2814 m²/g,所以吸附容量增大。

(3) 交联土再经有机复合改性后,吸附性能均有提高,有机阳离子的加入使膨润土的疏水性大大提高,从而提高了吸附能力。

3 结论

(1) 铁镍无机改性膨润土、铁镍有机复合改性土对废水中 COD 的处理能力明显好于原土。

(2) 铁镍有机复合土对造纸废水中 COD、色度

和浊度的处理能力好于铁镍交联土,去除率分别可达到 97.22%、95% 和 96.57%。

2.5 应用研究

各取 50 mL COD 浓度为 1930 mg/L 的造纸废水 2*,分别加入定量的改性膨润土或原土,调节 pH 值,室温下振荡吸附 20 min,2000 r/min 离心,取上清液测定 COD 浓度、色度、浊度。改性膨润土对造纸废水的处理结果见表 5。

由表 5 可以看出,造纸废水经过铁镍有机复合土处理,其 COD 浓度大大降低,已达到了国家排放标准(《造纸工业水污染物排放标准》GW3544-2001,450 mg/L)。铁镍交联土经过二次处理,其 COD 浓度亦

和浊度的处理能力好于铁镍交联土,去除率分别可达到 97.22%、95% 和 96.57%。

(3) 膨润土用量、废水的 pH 值对造纸废水的 COD 去除率影响很大。

(4) 采用正交实验得出各因素对去除率影响的显著性及改性膨润土吸附最优条件。

铁镍交联土:吸附剂用量 > 溶液 pH > 吸附时间;吸附剂用量:12 g/L、溶液 pH:2.0、吸附时间:10 min。

铁镍有机复合土:溶液 pH > 吸附剂用量 > 吸附时间;溶液 pH:3.0、吸附剂用量:14 g/L、吸附时间:20 min。

参考文献

- [1] 管俊芳,称林立,陆琦,等. 改性膨润土在环保中的应用. 西北地质,2002,35(1):56~59
- [2] 邵红,王恩德,等. 铝钛柱撑改性膨润土处理两种废水的实验研究. 岩石矿物学杂志,2004,23(2):181~185
- [3] 朱利中,李益民,等. CTMAB-膨润土吸附水中有机物的性能及应用. 环境化学,1997,16(3):233~237
- [4] 朱利中,陈宝梁,李铭霞,等. 双阳离子有机膨润土吸附水中有机物的特征及机理研究. 环境科学学报,1999,19(6):597~603
- [5] 邵红,王恩德,等. 铁钛交联有机膨润土对 COD 的吸附研究. 辽宁化工,2004,33(2):66~68
- [6] 邵红,王恩德,等. 改性膨润土处理造纸废水的研究. 环境科学与技术,2004,27(3):63~64