

文章编号: 1000-6524(2004)02-0181-05

# 铝钛柱撑改性膨润土处理两种模拟废水的实验研究

邵红<sup>1</sup>, 王恩德<sup>2</sup>, 马勇<sup>2</sup>, 袁俊斌<sup>2</sup>

(1. 沈阳化工学院环境与生物工程学院, 辽宁沈阳 110021; 2. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110004)

**摘要:** 以钠基膨润土为原料制备了铝钛无机柱撑、铝钛有机柱撑改性膨润土, 确定了改性膨润土的最佳铝钛比和铝土比, 并将其应用于模拟废水、化学实验室废水的处理。与原土进行比较, 探讨了用量、pH值、搅拌时间等对COD去除率、色度去除率、浊度去除率的影响, 通过正交实验对实验条件进行了优化。结果表明: 有机柱撑改性膨润土、无机柱撑改性膨润土对废水的处理效果均明显好于原土, 对废水色度、浊度的去除率均大于93%; 对废水COD的去除效果, 有机柱撑改性膨润土比无机柱撑改性膨润土有较大提高, 去除率最高达66.31%, 结果令人满意。

**关键词:** 钠基膨润土; 柱撑改性; 正交实验; 水处理

中图分类号: P578.964; P579

文献标识码: A

## An experimental study of synthesis and application of Al-Ti pillared montmorillonite

SHAO Hong<sup>1</sup>, WANG En de<sup>2</sup>, MA Yong<sup>2</sup> and YUAN Jun bin<sup>2</sup>

(1. Department of Environmental and Biological Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110021, China; 2. Institute of Resources and Civil Engineering, Northeast University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:** A series of modified montmorillonites were synthesized from Na-montmorillonite, which included Al-Ti-inorganic montmorillonite and Al-Ti-organic montmorillonite. The optimum Al-Ti and Al-montmorillonite ratios were determined. Modified montmorillonites were utilized to treat imitative wastewater and chemical laboratory wastewater and Na-montmorillonite. The effects of optimum conditions such as Al-Ti proportion, pH value of wastewater, throwing amounts of Al-Ti modified montmorillonites and stirring time were investigated. The experimental conditions were optimized with the orthogonal experiment. The results show that the capacity of inorganic montmorillonite and organic montmorillonite is obviously better than that of original montmorillonite in water treatment. The removal rates of colority and turbidity are over 93%. The removal rates of COD are over 66.31% by organic montmorillonite. The result is satisfactory.

**Key words:** Na-montmorillonite; pillared modification; orthogonal experiment; water treatment

膨润土是一种粘土层间化合物, 主要成分是蒙脱石。较大的表面积、良好的吸附能力和较高的离子交换容量使其能够形成无机、有机复合体。我国70年代末80年代初开始改性膨润土的研制, 柱撑改性膨润土在水处理中的应用研究已经成为研究的热点。翁国坚等(2003)制备了铝铅柱撑膨润土来处理

含Cr<sup>6+</sup>废水, 对浓度为50 mg/L的Cr<sup>6+</sup>吸附率几乎达100%。孙家寿等(1998)还研究了硅钛交联膨润土对COD的吸附; 郑红等(2001)利用富含Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>蒙脱石对垃圾渗透液中有机的吸附性能进行了研究; 鲍世聪等(2001)研究了柱层累托石对有机质废水的处理及效果评价。笔者(邵红

收稿日期: 2003-12-15; 修订日期: 2004-02-23

作者简介: 邵红(1965-), 女, 副教授, 长期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, 联系电话: 024-89388160, E-mail信箱: Hongshao@sina.com。

等, 2003) 在改性膨润土对造纸废水、化工废水处理研究的基础上<sup>①</sup>, 利用自制的铝钛无机柱撑、铝钛有机柱撑改性膨润土处理两种模拟废水进行了实验研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

#### 1.1.1 膨润土

实验用钠基膨润土取自辽宁黑山, 阳离子交换容量为 126 mmol/100 g, 膨胀倍数为 15, 其化学组成 ( $w_B/\%$ ) 为 SiO<sub>2</sub> 56.4, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15.88, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.27, MgO 2.22, CaO 0.75, Na<sub>2</sub>O 2.45, K<sub>2</sub>O 1.60, TiO<sub>2</sub> 0.48, MnO 0.09, H<sub>2</sub>O 15.49, 烧失量 15.28。

#### 1.1.2 铝钛柱撑改性膨润土的制备

##### (1) 柱化剂

钛柱化剂的制备: 边搅拌边将 TiCl<sub>4</sub> 慢慢滴入一定浓度的 HCl 溶液中, 10 min 后用蒸馏水稀释成无色透明的柱化剂溶液, 使其中 Ti(IV) 的浓度控制在 0.25~1.00 mol/L。

铝柱化剂的制备: 将一定比例的 NaOH 溶液以 15 mL/min 的速度缓慢加入到一定浓度的 Al(OH)<sub>3</sub> 溶液中, 调节  $[OH^-]/[Al] = 2.4$ , 在室温下连续搅拌 1.5 h~2 h。

##### (2) 铝钛无机柱撑膨润土

取一定量钠基膨润土制成一定质量分数的粘土料浆, 然后在加热条件搅拌下, 将一定量的铝交联剂和钛交联剂先后以 15 mL/min 的速度滴加到粘土料浆中, 加入一定浓度的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 NaOH, 调节 pH 值, 继续搅拌一定时间, 静置 24 h, 过滤、干燥、活化, 然后研磨, 过筛, 取 200 目组分铝钛无机柱撑膨润土备用。

##### (3) 铝钛有机柱撑膨润土

用酸或碱调整交联膨润土土浆的 pH 值, 加入含 5.0% 溴化十六烷基三甲铵 (CTMAB) 的水-乙醇溶液, 在 60 °C 下搅拌 2 h, 反应完成后, 冷却反应液至室温, 抽滤至无法检验出 Br<sup>-</sup> 且滤液无泡沫。滤饼在 80 °C 下干燥, 110 °C 下活化, 然后研磨, 过筛, 取 200 目组分铝钛有机柱撑膨润土备用。

#### 1.1.3 实验用废水

模拟废水 1: 称取 0.8~1.0 g 邻苯二甲酸氢钾

溶于蒸馏水中, 定容 1 000 mL, COD 为 1 000 mg/L 左右。

化工实验废水 2: 色度为 32~64, 浊度为 20~30, COD 为 800~1 200 mg/L。

### 1.2 实验方法

取一定量实验废水, 用稀硫酸或氢氧化钠溶液调 pH 值, 加入一定量原土或铝钛柱撑改性膨润土, 搅拌、静置, 用 COD 快速开管法、二苯碳酰二肼比色分光光度法、稀释倍数法、浊度仪分别测定上清液中 COD 的残余含量、Cr<sup>6+</sup> 的残余含量、色度、浊度, 并计算改性土对 COD、Cr<sup>6+</sup>、色度、浊度的去除率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铝钛柱撑改性膨润土处理模拟废水 1

#### 2.1.1 铝钛比对 COD 去除率的影响

改变交联剂的铝钛比, 按实验方法考察不同铝钛比的交联膨润土对模拟水样的去除效果, 实验结果见图 1。由图 1 知, 当交联剂的铝钛比为 4:1 时, 铝钛柱撑改性膨润土对模拟水样的 COD 去除效果最佳, 其去除率为 48.87%。

#### 2.1.2 铝土比对 COD 去除率的影响

改变柱撑改性膨润土的铝土比, 按实验方法考察具有不同铝/土 (mmol/g) 值的柱撑改性膨润土对模拟水样的去除效果, 实验结果见图 2。由图 2 知, 在铝土比为 8 mmol/g 时, COD 去除率最高。

#### 2.1.3 投加量对 COD 去除率的影响:

按实验方法测定柱撑改性膨润土不同投加量对 COD 的去除率, 结果见图 3。由图 3 知, 有机柱撑改性膨润土比无机柱撑改性膨润土处理效果好且均明

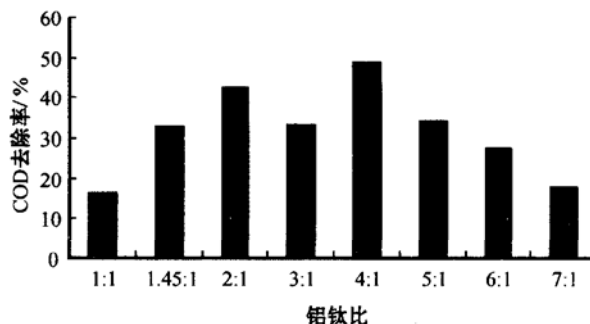


图 1 铝钛比对 COD 去除率的影响  
Fig. 1 The effect of Al:Ti proportion on the COD removal rate

① 邵红, 王冬梅, 李颖慧, 等. 改性膨润土处理造纸废水的研究. 环境科学与技术(待刊).

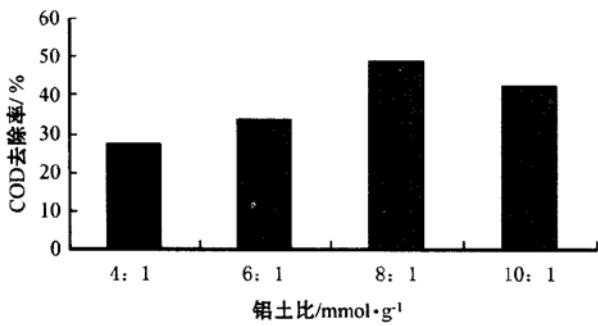


图 2 铝土比对 COD 去除率的影响

Fig. 2 The effect of Al<sub>2</sub>montmorillonite proportion on the COD removal rate

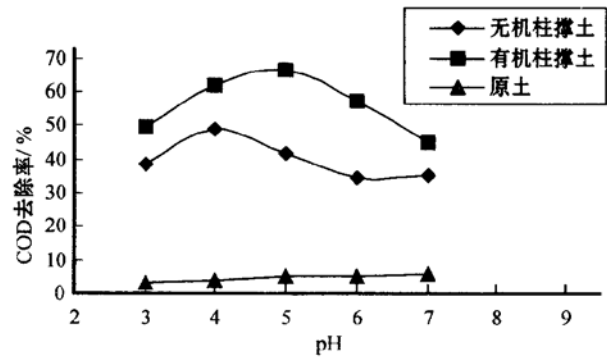


图 4 pH 值对 COD 去除率的影响

Fig. 4 The effect of pH value on the COD removal rate

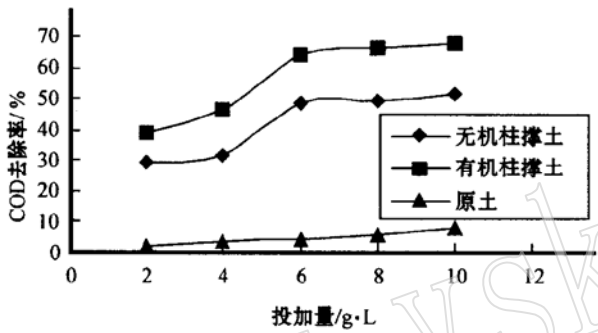


图 3 投加量对 COD 去除率的影响

Fig. 3 The effect of different amounts on the COD removal rate

显好于原土。投加量等于 6 g/L 时, COD 去除率较高。当投加量继续增大时, 去除率趋近于平缓, 所以在本实验中选择 6 g/L 为最佳投加量。

#### 2. 1. 4 pH 值对 COD 去除率的影响

按实验方法测定不同 pH 值对 COD 去除率的影响, 结果见图 4。由图 4 知, 有机柱撑改性膨润土比无机柱撑改性膨润土处理效果好且均明显好于原土。pH= 4 时无机柱撑改性膨润土对 COD 的去除率最高; pH= 5 时有机柱撑改性膨润土对 COD 的去除率最高。

#### 2. 1. 5 搅拌时间对 COD 去除率的影响

按实验方法测定不同搅拌时间对 COD 去除率的影响, 结果见图 5。由图 5 知, 有机柱撑改性膨润土比无机柱撑改性膨润土处理效果好且均明显好于原土。搅拌时间为 30 min 时, COD 去除率较高。当搅拌时间继续增大时, 去除率趋近于平缓, 所以本实验选择搅拌时间为 30 min。

#### 2. 1. 6 静置时间对 COD 去除率的影响

按实验方法测定不同静置时间对 COD 去除率

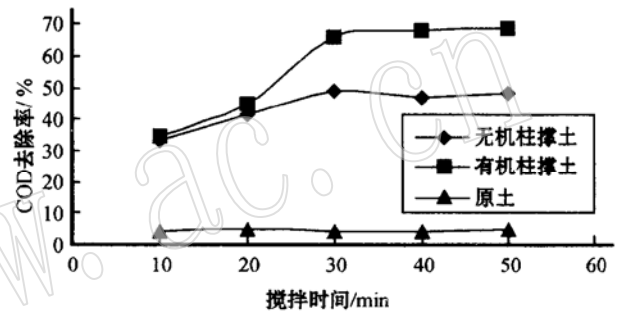


图 5 搅拌时间对 COD 去除率的影响

Fig. 5 The effect of agitated time on the COD removal rate

的影响, 结果见图 6。由图 6 知, 有机柱撑改性膨润土比无机柱撑改性膨润土处理效果好且均明显好于原土, 静置时间为 30min 时, COD 去除率最高。

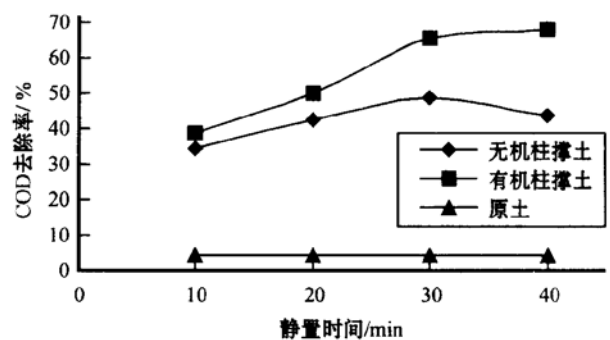


图 6 静置时间对 COD 去除率的影响

Fig. 6 The effect of residence time on the COD removal rate

## 2. 2 铝钛柱撑改性膨润土处理化工实验废水 2

### 2. 2. 1 投加量对色度去除率的影响

按实验方法测定不同铝钛柱撑改性膨润土投加量对色度的去除率, 结果见图 7。有机柱撑改性膨润土比无机柱撑改性膨润土处理效果好且均明显好于

原土。投加量为 6 g/L 时,色度去除率较高。当投加量继续增大时,去除率趋近于平缓,所以本实验选择 6 g/L 为最佳投加量。

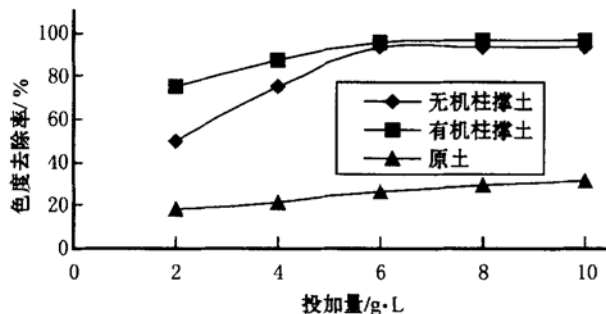


图7 投加量对色度去除率的影响

Fig. 7 The effect of different amounts on the tone removal rate

### 2.2.2 pH 值对色度去除率影响

按实验方法测定不同 pH 值对色度的去除率,结果见图 8。由图 8 可以看出,有机柱撑改性膨润土比无机柱撑改性膨润土处理效果好且均明显好于原土。色度的去除率有明显的先增大后减小趋势,当 pH 值分别为 3 和 4 时,无机柱撑改性膨润土、有机柱撑改性膨润土对色度的去除率达到最大值。

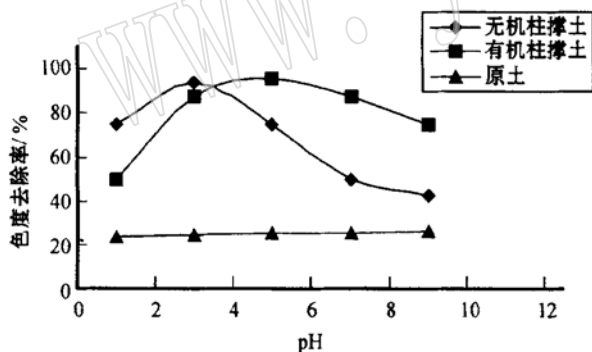


图8 pH 值对色度去除率的影响

Fig. 8 The effect of pH value on the tone removal rate

### 2.2.3 搅拌时间对色度去除率的影响

按实验方法测定不同搅拌时间下铝钛柱撑改性

膨润土对色度的去除率,结果见图 9。由图 9 可知,有机柱撑改性膨润土比无机柱撑改性膨润土处理效果好且均明显好于原土。当搅拌时间分别为 30 和 20 min 时,无机柱撑改性膨润土、有机柱撑改性膨润土对色度的去除率达到最大值。

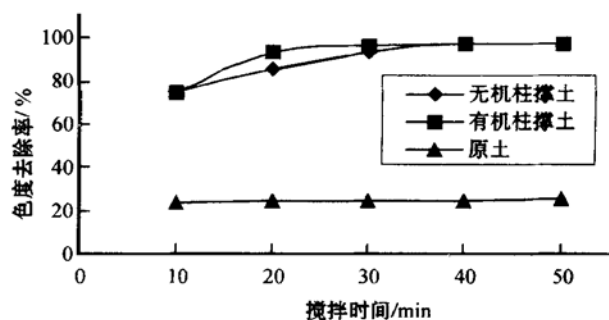


图9 搅拌时间对色度去除率的影响

Fig. 9 The effect of stirring time on the tone removal rate

### 2.2.4 铝钛柱撑改性膨润土对水样浊度的处理

按实验方法测定不同 pH 值、不同铝钛柱撑改性膨润土投加量、搅拌时间对化工废水浊度的去除效果,结果表明,有机柱撑改性膨润土、无机柱撑改性膨润土对化工实验废水水样浊度的处理效果无明显差异,当 pH=5 投加量为 6 g/L 搅拌时间为 40 min 时,浊度去除率达到 94%,且均明显好于原土。

### 2.3 铝钛柱撑改性膨润土废水处理正交实验结果

根据单因素实验设计了铝钛柱撑改性膨润土对实验废水 1、2 的正交实验,实验结果见表 1。

## 3 结束语

在实验中,对膨润土进行了铝钛无机、有机柱撑改性的研究,并将其应用于模拟废水、化学实验室废水的处理。在单因素条件选择的基础上,通过正交实验,对实验条件进行了优化。实验结果表明:

(1) 有机柱撑改性膨润土、无机柱撑改性膨润土对废水的处理效果均明显好于原土。

表 1 正交实验结果

Table 1 The result of orthogonal experiment

实验因素	废水 1					废水 2			
	pH	投加量/g·L <sup>-1</sup>	搅拌时间/min	静置时间/min	去除率/%	pH	投加量/g·L <sup>-1</sup>	搅拌时间/min	去除率/%
铝钛无机柱撑改性膨润土	4	6	30	30	49.58	3	6	30	93.75
铝钛有机柱撑改性膨润土	5	6	30	40	66.31	5	6	20	93.75

(2) 对废水 COD 的去除效果, 有机柱撑改性膨润土比无机柱撑改性膨润土有较大提高, 对废水 COD 的去除率最高达 66.31%。

(3) 对废水色度、浊度的去除效果, 有机柱撑改性膨润土相比无机柱撑改性膨润土无明显变化, 色度、浊度去除率分别达到 93.75% 和 94%。

## References

- Bao Shicong, Sun Jiashou and Liu Yu. 2001. The application of pillar-layered rectorite materials to the disposal of organic wastewater and its effects[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 544~ 548 (in Chinese with English abstract).
- Shao Hong, Li Yinghui, Wang Dongmei, *et al.* 2003. Study on the treatment of chemical industrial wastewater by pillar bearing bentonite[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 32(2): 87~ 89 (in Chinese).
- Sun Jiashou, Liu Yu and Bao Shicong. 1998. Adsorption of COD by Si-Ti cross-linked smectics [J]. *Non Metallic Mines*, 122(2): 12~ 13 (in Chinese).
- Wong Guojian, LI Xiangqi, Tang Deping, *et al.* 2003. Study on treat-

ment of wastewater containing Cr(VI) by AlZr pillared montmorillonite [J]. *Journal of Fuzhou University(Natural Science)*, 31(1): 116~ 119(in Chinese).

- Zheng Hong, Lu Anhuai, Zhang Qian, *et al.* 2001. The Sorption of organic contaminants by Na<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup>-saturated montmorillonite from refuse percolate[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 544~ 548(in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 鲍世聪, 孙家寿, 刘 羽. 2001. 柱层累托石材料对有机质废水的处理及效果评价[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 544~ 548.
- 邵 红, 李颖慧, 王冬梅, 等. 2003. 柱撑膨润土对化工废水的处理研究[J]. *当代化工*, 32(2): 87~ 89.
- 孙家寿, 刘 羽, 鲍世聪. 1998. 硅钛交联膨润土对 COD 的吸附的研究[J]. *非金属矿*, 122(2): 12~ 13.
- 翁国坚, 李湘祁, 汤德平, 等. 2003. 铝钛柱撑蒙脱石处理 Cr(VI) 废水的应用研究[J]. *福州大学学报(自然科学版)*, 31(1): 116~ 119.
- 郑 红, 鲁安怀, 张 金, 等. 2001. 富含 Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup> 蒙脱石对垃圾渗滤液中有机物的吸附[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 528~ 532.

www.yyskw.com