

文章编号: 1000-6524(2001)04-0544-05

# 柱层累托石材料对有机废水的处理及效果评价

鲍世聪, 孙家寿, 刘羽  
(武汉化工学院, 湖北 武汉 430073)

**摘要:** 就使用柱层累托石材料对有机废水处理的实验研究进行讨论。采用累托石材料, 在用量为 15 kg/t 时, 加入用量为 5kg/t 的还原剂 FE, 废水中 COD 去除率达 70%; 如果再用累托石进行二次吸附, 其 COD 去除率达 92%, 处理水 COD 值降为 96 mg/L, 达到 GB8978-1996 一级排放标准。同时实验了累托石的再生利用效果。

**关键词:** 有机废水; 累托石; 二次吸附; 再生

**中图分类号:** P619.25<sup>+</sup>9; X703

**文献标识码:** A

含磷生活废水、电镀废水、有机废水等是排放量大、污染严重、难以处理的废水。其中有机废水以含耗氧性污染物和有毒的苯酚化合物、有机氯农药而污染水体, 且残留时间长, 不易降解, 对人体健康造成极大危害<sup>[1-3]</sup>。多年来, 环境工作者虽提出了许多用于治理上述废水的方法, 但大多数仅适用于排量少、浓度高的废水, 适用范围较窄, 且还存在着技术上的难题。笔者所在的研究小组利用累托石材料吸附并辅以添加剂的方法对上述废水进行处理, 不仅适用于浓度较高的废水, 而且还适用于浓度较低的废水, 对废水中污染质的去除获得一定效果。经初步试验, 回收物质产生的经济效益大于废水处理运转成本, 因此具有良好的工业应用前景。本文拟就对含硝基苯有机废水处理的实验研究进行讨论。

## 1 累托石的组成和性质

累托石是一种由类云母层和类蒙皂石层形成规则间层的粘土矿物, 由硅氧四面体晶片和铝氧(包括氢氧)八面体晶片相互结合而成。累托石有滑腻感, 遇水膨胀崩解, 水中粒度一般 1~2 μm。累托石具有较大的亲水表面, 在水溶液中显示出良好的亲水性、分散性和膨胀性。累托石还耐高温, 耐温度达 1660℃, 结构稳定。蒙皂石具有层负电荷, 显示负电性<sup>[5]</sup>。当将其结构中的水份和可交换阳离子排出以后, 它能吸附各种无机离子(团)及有机极性分子。

实验用累托石取自湖北省钟祥, 其化学成分( $w_B/\%$ )为: SiO<sub>2</sub> 43.79, TiO<sub>2</sub> 2.89, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 33.55, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.57, FeO 0.03, CaO 2.98, MgO 0.82, K<sub>2</sub>O 1.20, Na<sub>2</sub>O 2.01, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.24, LOI 11.91(武汉化工学院测试中心分析), 基本物化性质如表 1 所示。

## 2 实验材料的制备

实验用累托石为累托石精土, 其中实测 1 号精土吸蓝量 63.42, 2 号精土吸蓝量 51.49, 3 号精土吸蓝量 53.14。

收稿日期: 2001-05-09

作者简介: 鲍世聪(1959-), 男, 汉族, 副教授, 从事矿物材料研究。

表 1 钟祥累托石精土基本物化性质

Table 1 Basic physical- chemical properties of Zhongxiang rectorite soil concentrate

项目	CEC ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$E(\text{K}^+)$ ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$E(\text{Na}^+)$ ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$E(1/2\text{Ca}^{2+})$ ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$E(1/2\text{Mg}^{2+})$ ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	吸蓝量 ( $\text{mmol}\cdot 100\text{g}^{-1}$ )	粒径 ( $\leq 2\mu\text{m}$ )
数值	32.33	0.10	0.21	30.97	1.05	53.4	$\geq 70$
项目	颗粒密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	胶质价 ( $\text{mL}/15\text{g}$ )	膨润值 ( $\text{mL}/3\text{g}$ )	膨胀容 ( $\text{mL}/\text{g}$ )	液限 (%)	塑限 (%)	塑性指数
数值	2.77	54	9.8	5.8	74.5	24.3	50.2
项目	干燥收缩率 (%)	电动电位 ( $\text{mV}$ )	比表面积 (BET法)	比表面积 (极性分子吸附法)	酸蚀率 (%)	碱蚀率 (%)	pH
数值	6.84	-32.5	15	260	8.7	10.2	3.4

### 2.1 累托石的钠化

将固体  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{NaCl}$  加入累托石精土中(钠盐加入量为累托石精土量的 3%), 一并投入瓷球滚筒磨机中滚磨 3 h, 取出密封陈化得钠化土备用。

### 2.2 交联土的制备

在  $70\text{ }^\circ\text{C}$  左右的搅拌条件下, 将  $0.2\text{ mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  溶液滴加到  $0.2\sim 0.5\text{ mol/L}$  的  $\text{AlCl}_3$  溶液中, 使其  $\text{pH}=3.92$ , 继续搅拌 2 h, 冷却, 陈化一周得不同浓度的铝交联剂备用。在搅拌条件下用稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  滴加到  $0.2\text{ mol/L}$  水玻璃溶液中, 使其  $\text{pH}=6$  左右, 陈化一周后得硅交联剂备用。

(1) 铝交联土的制备。在室温条件下, 不断搅拌中, 按不同的铝土比将铝交联剂以  $12.5\text{ mL}/\text{min}$  的速度滴加到钠土悬浮液中(钠土悬浮液先用稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调  $\text{pH}=3.9$  左右)。滴加结束后继续搅拌 4 h, 过滤, 烘干制得一系列铝交联土。

(2) 铁交联土的制备。在室温条件下, 配成 4% 的铝交联土悬浮液, 于搅拌中加入相当于土量 1% 的 PFS 和 CLM(醋酸纤维素) 硅交联剂(加入量为  $0.015\text{ mmol}/\text{g}$  土), 搅拌 2 h, 过滤烘干而成。

### 2.3 硝基苯废水(模拟)的制备

量取  $5\text{ mL}$  乙醇于  $50\text{ mL}$  容量瓶精确称重后, 迅速加入 3~6 滴硝基苯混溶, 再次精确称重, 前后的差值即为硝基苯的精确质量, 然后用水稀释至  $10\text{ L}$ 。

## 3 实验方法

取定量模拟废水与定量累托石于烧杯中, 加入定量还原剂 FE, 搅拌一定时间后过滤, 取滤液化验 COD 含量(COD 值采用标准重铬酸钾法进行测定<sup>[5]</sup>), 然后计算去除率。

### 3.1 累托石投加量

取模拟废水  $200\text{ mL}$ , 调  $\text{pH}=7.4$ , 改变累托石的投加量, 实验结果显示柱层累托石量为  $15\text{ kg}/\text{t}$  废水时, COD 去除率较高, 因此选取柱层累托石用量为  $15\text{ kg}/\text{t}$ 。

### 3.2 pH 值

按上述选取柱层累托石用量的条件, 调节废水 pH 值, 结果为 pH 值在  $7.4\sim 9.0$  时, COD 的去除率最大且基本不变, 当  $\text{pH}<7.4$  或  $\text{pH}>9.0$  时, COD 去除率急剧下降。因此选取  $\text{pH}$  为  $7.4\sim 9.0$ , 这与废水 pH 值正好相等, 此时 COD 的去除率为 70%。

### 3.3 搅拌及吸附时间

搅拌的目的是为了使柱层累托石迅速扩散于硝基苯废水中, 提高效率。在搅拌速度为  $200\text{ r}/\text{min}$  时, 随着搅拌时间的增加 COD 去除率呈上升趋势, 当增至  $60\text{ min}$  时达最高且基本恒定, 此时的去除率为 72.6%, 故选取搅拌吸附时间为  $60\text{ min}$ 。

### 3.4 还原剂 FE 投加量

增加还原剂 FE 用量至 5 kg/t, COD 的去除率较快上升, 可达 70%。由此可见在柱层累托石处理废水过程中投加还原剂 FE 效果更好。柱层累托石在总量 (15 kg/t) 不变的情况下分为两段投入, 第一次加入量 10 kg/t; 随后柱层累托石吸附的滤液再经柱层累托石二次吸附, 其用量为 5 kg/t 时, COD 的去除率可达 92% 以上, 出水 COD 值为 96 mg/L, 达到 GB8978-1996 一级排放标准 (COD  $\leq$  100 mg/L)。故选取还原剂 FE 用量为 5 kg/t。

### 3.5 二次吸附实验

吸附后的柱层累托石在 100 °C 左右温度下进行脱水, 在上述处理废水的最佳条件下, 再用脱水后的柱层累托石处理硝基苯废水, 其 COD 去除率仍在 60% 以上。因此柱层累托石是可以重复使用的。

### 3.6 实际硝基酚钠废水的处理研究

实验用废水取自某制药厂, 主要含有硝基酚钠, 外观呈黄色, 带有刺鼻的乙醇味, COD 含量达 60 000~70 000 mg/L, 难以处理。对这样的废水进行处理, 目前还处于小型实验研究阶段, 主要方法有萃取法、化学法等。本研究采用柱层累托石材料进行探索性研究, 实验流程为:

硝基酚钠废水  $\rightarrow$  用 1:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节 pH 值  $\rightarrow$  过滤  $\rightarrow$  滤液用柱层累托石吸附

首先将原始废水稀释 10 000 倍, 再用 1:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节 pH, 有黄色沉淀生成, 水面上飘有油珠, 过滤滤液有针状结晶物生成。滤液用柱层累托石吸附后测其 COD 值, 结果 (表 2) 表明调节废水 pH 值能适当降低 COD 值, pH 低于 6 时, 废水的黄色褪去。因此, 柱层累托石对制药厂硝基酚钠废水有一定的处理效果。

表 2 pH 值对 COD 去除率的影响

Table 2 The effect of pH value on the removing ratio of COD

pH 值	上清滤液		结晶加热溶解液		原液
	COD(mg/L)	COD 去除率 (%)	COD(mg/L)	COD 去除率 (%)	COD(mg/L)
3	58684	23.44	59548	22.26	76600
6	44428	43.31	49024	36.50	76600

## 4 柱层累托石材料性能分析

### 4.1 累托石的 XRD 谱

实验用精土中矿物相有累托石、伊利石、黄铁矿及高岭石、蒙脱石、石英、长石等, 主要为累托石、伊利石及黄铁矿。由谱图 (图 1) 可见, 累托石的主要衍射峰有: 24. 2061(001)、12. 5380(002)、8. 1539(003)、4. 7075(005)、3. 3948(007)、2. 8983(008) (2 号精土); 伊利石的主要衍射峰有: 10. 1635(001)、5. 0107(002)、4. 4659(020)、4. 3744(111)、4. 1520(021)、2. 9168(113)、2. 6518(023)、2. 5621(131) (1 号精土); 黄铁矿的主要衍射峰有: 3. 1125(111)、2. 7223(200)、2. 4327(210)、2. 2405(211)、1. 9470(220) (1 号精土) (单位: A)。1 号精土的累托石  $d_{001}$  绝对强度较弱, 而伊利石  $d_{001}$  强度较大, 显示累托石含量较低, 约为 50%, 伊利石含量约为 25%~20%, 黄铁矿含量亦较高, 约 10%~15%; 而 2 号精土的伊利石  $d_{001}$  强度及黄铁矿衍射峰较弱, 显示其含量均较低, 相应累托石含量较高, 接近 70%。表 3 列出了柱层累托石的  $d_{001}$  数据。1 号精土所制的柱层累托石衍射峰较弱, 而 2 号精土所制的柱层累托石则衍射峰较强, 一般为 24~28 之间。

### 4.2 累托石的 IR 谱

实验用精土的 IR 谱如图 2 所示, 3 000~3 800  $\text{cm}^{-1}$  区间出现 3 640  $\text{cm}^{-1}$  尖锐吸收峰和 3 413  $\text{cm}^{-1}$  宽缓吸收峰, 分别为 Al—OH 的对称伸缩振动和吸附水的面内伸缩振动; 1 700~1 300  $\text{cm}^{-1}$  区间有 1 639  $\text{cm}^{-1}$  中等窄谱带, 应为吸附水的弯曲振动, 此外, 1 405  $\text{cm}^{-1}$  显示肩带, 可能为黄铁矿的 S—Fe 振动; 1 250~800  $\text{cm}^{-1}$  主要包括 1 115 和 1 085  $\text{cm}^{-1}$  弱肩带, 为垂直 Si—O 的面外伸缩振动, 1 038 和 1 018  $\text{cm}^{-1}$  的强

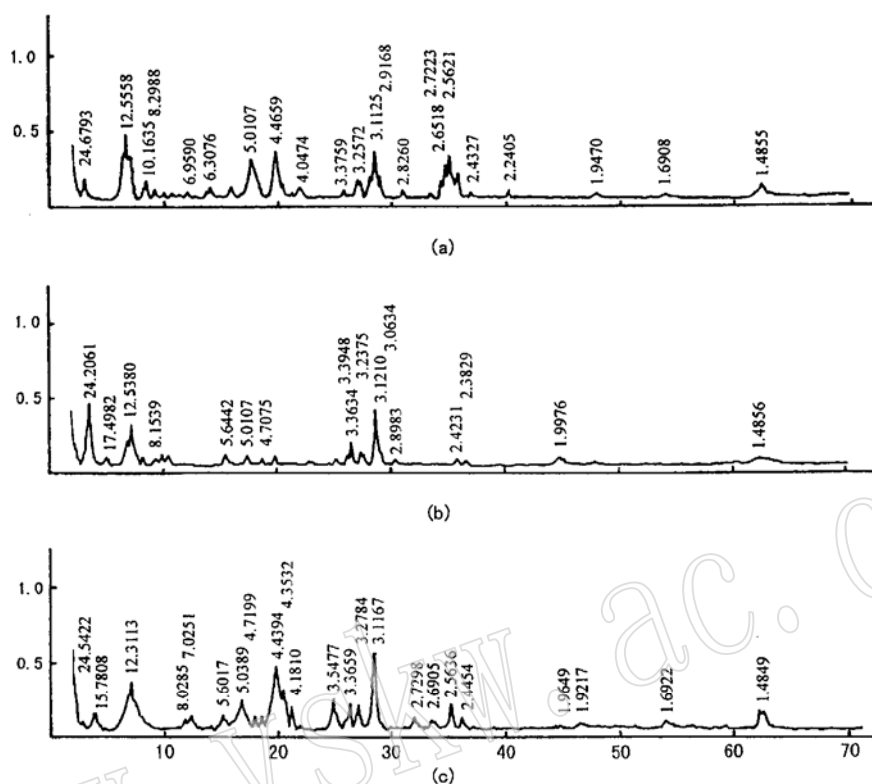


图1 累托石 XRD 谱

Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of concentrated rectorite  
a-1 号精土 XRD; b-2 号精土 XRD; c-1 号精土的干法钠化土

吸收带属于 Si—O—Si 的面内伸缩振动, 930 和 910  $\text{cm}^{-1}$  强吸收带为 Al—OH 弯曲振动; 800~ 400  $\text{cm}^{-1}$  区间主要出现 698  $\text{cm}^{-1}$  中强谱带, 542 488 476 465  $\text{cm}^{-1}$  强而窄吸收峰, 以及 438 420 410  $\text{cm}^{-1}$  强吸收峰, 其中 476  $\text{cm}^{-1}$  为伊利石的弯曲振动, 410  $\text{cm}^{-1}$  可能为伊利石弯曲振动和黄铁矿 S—S 伸缩振动的叠加。

表 3 几种柱层累托石的主要衍射峰数据

Table 3 Main diffraction peak data of several sorts of pillar-layered rectorite

样号	Al- 14(I)			Al- 15(II)			Fe- 1(I)			Fe- 3(II)		
	d	I/I <sub>1</sub>	hkl	d	I/I <sub>1</sub>	hkl	d	I/I <sub>1</sub>	hkl	d	I/I <sub>1</sub>	hkl
	28.9665	100	001	27.6091	100	001	23.2510	100	001	23.8791	100	001
	15.2371	10	002	13.3918	10	002	12.0269	4	002	12.0270	40	002
	8.7576	10	003	9.3093	20	003	7.4995	8	003	7.4057	10	003

### 4.3 柱层累托石比较分析

2号精土质量优于1号精土, 原因可能在于其中累托石的相对含量不同, 当伊利石含量较低时, 柱层累托石材料的吸附性能较好。

铝交联处理样品以 Al- 15 效果较好, 其  $d_{001}$  一般可达 26~ 27Å; 样品经交联处理后, 一般  $d_{001}$  晶层间距有所扩大, 但扩大的  $d_{001}$  峰分布较为散乱, 多数样品  $d_{001}$  晶层间距仍为 23~ 24Å 说明交联不够完全, 故钠化工艺及交联工艺仍应进一步探索, 以期获得具有较高比表面积和表面活性的交联累托石材料。

## 5 结论与讨论

采用分段加入柱层累托石的方法处理硝基苯废水, 废水 pH 值为 7.4~9.0, 搅拌速度为 200 r/min, 柱层累托石用量为 15 kg/t, 同时还原剂 FE 用量为 5 kg/t 时, 搅拌 60 min, 此时的 COD 去除率达 70%; 累托石二次吸附用量为 5 kg/t 时, 搅拌 60 min, 其 COD 去除率达 92%, 处理水 COD 值为 96 mg/L, 达到国标 GB8978-1996 一级排放标准, 且吸附后的柱层累托石经加热脱水再生后可重复利用。

使用累托石材料处理硝基苯有机废水, 其一次处理的去除率较低(40%~50%), 加入还原剂可提高到约 70%。还原剂的加入有助于累托石材料活性表面对污染质的吸附。此外, 累托石的  $d_{001}$  层间域对吸附效率有较大影响, 交联累托石的层孔高度约 0.6~0.8 nm, 而硝基苯酚的外接圆直径应在 0.75~0.8 nm 以上, 故较难进入累托石内表面, 吸附主要在外表面进行, 使吸附效率较低。由此看来, 提高累托石层孔高度应是改善其对有机物吸附效率的途径之一。

### 参考文献:

- [1] 孙承咏. 环境学导论[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 1994.
- [2] 黄维光. 五十年来我国电镀废水治理的回顾[J]. 电镀与精饰, 2000(2).
- [3] 涂锦葆. 电镀废水治理手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1989.
- [4] 中华人民共和国国家标准. 污水综合排放标准(GB8978-1996)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [5] 江涛, 刘源骏. 累托石[M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 1989.
- [6] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学技术出版社, 1989.

## The Application of Pillar-layered Rectorite Materials to the Disposal of Organic Wastewater and Its Effects

BAO Shi\_cong, SUN Jia\_shou and LIU Yu

(Wuhan Institute Of Chemical Technology, Wuhan 430073, China)

**Abstract:** Organic wastewater engenders serious pollution to environment. This paper deals with the experimentation of the wastewater disposal by using pillar-layered rectorite materials. With the application of rectorite material, the removing ratio of COD in wastewater attains 70% under the condition of rectorite material dosage of 15 kg/t and reductant FE dosage of 5 kg/t. If rectorite is applied for the second time to the adsorption, the removing ratio of COD in wastewater can be as high as 92%. The value of COD in treated water is diminished to 96 mg/L and accords with the first level criterion of draining in terms of GB8978\_1996. Furthermore, the experiments of the effect of regenerated rectorite material are tried.

**Key words:** organic wastewater; rectorite; secondary adsorption; regeneration

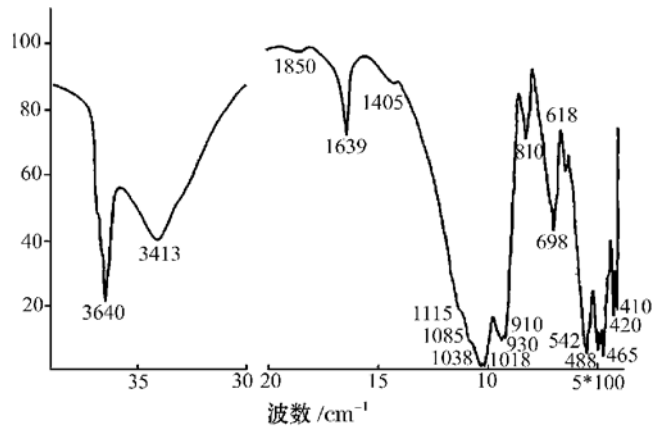


图2 1号累托石 IR 谱

Fig. 2 IR spectra of the No. 1 rectorite sample