

浅析改性膨润土在废水处理中的应用

梁吉哲

辽宁省环保集团辐洁生态环境有限公司

摘要: 膨润土在废水处理领域作用突出,对膨润土进行改性可以提高废水处理效率。常用的改性方法有活化、负载和交联等。通过对膨润土的改性,可以提升膨润土对有机废水及废水中铬、磷、油等的吸附作用,起到净化水质的效果。

关键词: 改性膨润土; 废水处理; 吸附

【DOI】 10.12254/j.issn.2096-6539.2021.24.156

膨润土是一种非金属矿产,我国的膨润土矿种类丰富。膨润土具有绿色环保、价格低廉等特点。在多种净化技术中,利用膨润土对水进行吸附净化,具有简单高效、廉价易得等优点。未加工的膨润土本身有较大的阳离子交换容量和比表面积,但膨润土表面的硅氧结构有很强的亲水性,膨润土层间阳离子的水解导致膨润土表面会有一层薄薄的水膜,让其无法吸附疏水性的水污染物,削弱了其在环保等领域的应用。因此,对天然膨润土进行改性,提高它的吸附和离子交换性能,成为诸多科研工作者研究的重点。

一、膨润土的结构、分类及用途

天然膨润土是凝灰岩或者其他玻璃质的火山岩在碱性条件下形成的层状化合物。它具有储存量大,价格低廉,颗粒较小、比表面积大等优点^[1-2]。通常为白色,其主要成分为蒙脱石,大概在85%-90%之间。所以其基本性能主要由蒙脱石的化学成分和内部结构决定。蒙脱石结构是由两个硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成的2:1型晶体,具有良好的离子交换性。这是由于其晶胞形成的层状结构中有Cu、K、Mg、Na等阳离子,且晶胞与这些阳离子的作用极不稳定,容易被其他阳离子进行交换。蒙脱石的理论化学成分为:SiO₂为66.7%,Al₂O₃为28.3%,H₂O为5%,它的理想机构式为(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg,Fe)₂[Al,Si]₄O₁₀](OH)₂·nH₂O^[3]。

根据蒙脱石层间阳离子的不同,膨润土可分为钠基、钙基、氢基和有机。在这四种类型中,钙基的量最多,约占膨润土总量的四分之三,但钠基膨润土的应用性远大于钙基。这是由于钠离子的电荷密度比钙离子要小,结合力弱,加上钠离子的离解能力较强、易被置换,钠基的吸附和阳离子交换性能要强于钙基。同时钠基膨润土具有良好的吸附性、可塑性、润滑性、悬浮性、膨胀性、触变性、分散性、粘结性、稳定性,因此可用它制作粘结剂、悬浮剂、增塑剂、脱色剂、吸附剂等,已广泛应用于多个工业领域^[4]。

二、膨润土的改性方法

膨润土的层间阳离子交换性和可膨胀性,使其有负

载、交联、活化等不同改性方法^[5]。常规的膨润土改性分为有机改性和无机改性两种,常用的改性方法有:活化改性、无机柱撑改性和有机改性剂改性。

(一) 活化改性

1. 酸活化

蒙脱石成分在酸化过程中层间的阳离子被H⁺置换出来,是酸活化的实质。油脂中的色素及酸性物质,在H⁺的作用下被吸取出来。H⁺与铝氧八面体片的相互作用会导致两个结果:①部分Al³⁺、Mg²⁺、Fe²⁺等溶出使蒙脱石带负电,由于电荷的相互排斥作用使颗粒变细比表面积增加。②部分八面体片Al-(OH)脱羟基原六配位变为四配位从而产生大量的断键。这是膨润土在酸活化过程中反应活性增强的原因^[6]。

酸处理除了能溶解膨润土中的杂质,提高其白度外,还可以溶解或者交换膨润土中的金属离子甚至使蒙脱石中的Si-O原子团发生重组,使膨润土的孔道扩大,原来堆积较为致密的片状板层变得疏松,国内外研究表明经酸活化后的蒙脱石吸附和阳离子交换能力得到明显提高。膨润土经酸活化后,孔体积和比表面积均会发生变化,内表面积和总表面积随着酸质量分数的增大而减小,外表面积的变化不太明显。膨润土酸活化后性能的提高主要是由于半径大于1nm即有效孔的增加引起的,而非表面积。

2. 焙烧活化

膨润土的性能可以通过高温焙烧进行改变,这是由于其本身内部含有大量的吸附水、结晶水、层间水和自由水。膨润土表面及机构层的有机质和水分子随着高温焙烧而蒸发。此时膨润土的比表面积增大,结构变得松散,膨润土的吸附能力升高。焙烧温度逐渐升高,膨润土将会按顺序失去吸附水、结晶水。随着失水量不断增加,膨润土的比表面积持续增大,但当焙烧达到一定温度时,就会损坏膨润土对吸附性有利的构造,使膨润土收缩,破坏其结构骨架,空隙度和孔径降低,处理成本增加。目前,经过焙烧活化后的膨润土可应用于吸附苯胺废水、染料废水、重金属以及含磷废水等。高德洲等以钙基膨润土为原料,以膨润土的导电性能为基点,研究了高温焙烧对膨润土活化改性的影响因素,确定了最佳焙烧的工艺条件^[7]。

(二) 无机柱撑改性

膨润土的无机柱撑改性是通过耐高温的聚合羟基金属阳离子,利用离子交换性能,嵌入膨润土层间撑开层间距离形成柱状化合物。受热后的交联剂会替代层间的阳离子,形成“层柱”状结构的新物质。许多金属都

可以制备柱撑膨润土, 比如Fe、Al、Ti、Mg等。在制备柱化剂时, 选用一种金属阳离子或多种金属阳离子都可以, 因此柱撑膨润土根据所选金属阳离子的类别分为单元素聚合金属阳离子柱撑和多元素聚合金属阳离子柱撑。膨润土柱撑后吸附能力会大大提高, 因此膨润土的柱撑改性目前受到国内外学者的广泛关注^[8-10]。

(三) 有机改性剂改性

硅氧结构导致膨润土有很强的亲水性, 此特点影响它在有机相中的分散吸附, 所以通常需要对膨润土进行有机改性, 增强膨润土表面的疏水性, 进而增强吸附性能。现在有的膨润土有机改性方法包括干法、湿法和预凝胶法。干法是将膨润土与季铵盐阳离子表面活性剂混合均匀。反应温度要比盐离子的熔点要高, 无水条件下反应时间为5-30分钟。反应结束后, 再进行研磨过筛; 湿法是以水作为分散介质, 配成膨润土溶液通过分选、提纯、活化后与季铵盐离子进行离子交换反应, 所得产物再经过过滤、干燥、研磨过筛等程序。湿法制得膨润土性能得优劣取决于悬浮液中微粒的粒度是否能达到要求。预凝胶法与湿法类似, 经过提纯、改型后, 通过加入疏水性的有机溶剂, 使其具有疏水性, 然后让蒙脱石复合物从水相萃取进入有机油, 蒸发掉残留的水分。膨润土有机化的程度由季铵盐交换量决定, 交换量越多, 有机化的程度就越好。目前, 有机改性膨润土在水的处理中已经广泛应用^[11-12]。

三、改性膨润土在水处理中的应用

(一) 吸附有机污染物

膨润土通过改性具有吸收各类污水中的有机物的性能。吸收方式主要是通过两种形式, 一种吸收是通过离子之间的交换, 另一种是通过表面吸附和分配联合作用吸收。使用性质不同的活化剂会产生不一样的效果, 目前我国已经研究出多种方式, 吸附有机物的效果也不断地在提升^[13]。

(二) 吸附废水中Cr(VI)

铬元素及其化合物常用于化工、制药、冶金等重要领域, 含铬的废水具有一定的毒性, 属于对环境持久性污染的物质, 是我国高度关注的污染物之一。黄丽等(2016)采用十六烷基三甲基氯化铵(HTMAC)作为有机改性剂制备有机改性膨润土(HTMAC-Bent), 用于吸附水中六价铬(Cr(VI)), 试验结果表明, HTMAC-Bent对水中Cr(VI)的吸附具有较好适应性, 去除率可达90%以上^[14]。

(三) 吸附废水中磷

膨润土在处理含磷废水有一定的能力, 经过氯化钙改性后的膨润土能提高10%左右的去除率。磷本身是水体富营养化的限制因子, 改性后的膨润土在处理受磷污染的生活污水及富营养化的湖泊时作用尤为突出。此种改性方法对于不同的污水均具有较强的适应能力, 能有效的去除水体中含有的磷, 从而达到净化水质的效果^[15]。

(四) 吸附含油废水

天然膨润土对含油废水的吸附作用较差, 这是由于膨润土表面的水膜有“亲水疏油”的特点。邵红等(2015)利用壳聚糖和聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMAAC)作为改性剂对钠基膨润土进行改性, 制得了两种膨润土, 并通过实验研究了吸附机理^[16]。单文杰等(2019)利用聚丙烯酰胺和四甲基溴化铵作为改性剂, 对钠基膨润土进行改性。当改性膨润土用量为7.5g/L时, 对含油废水的吸附效果可达85.7%^[17]。通过对膨润土进行改性, 大大提高对含油废水的吸附效果^[18]。

四、结语

目前膨润土通过深加工已在多个领域有了广泛的应用, 包括冶金、铸造型砂、涂料等。对膨润土进行改性可以有效的增强膨润土的吸附能力, 可以应用去除废水中的油、重金属、有机物等。因此, 对膨润土进行改性操作具有非同寻常的意义。但膨润土改性和应用在污水处理领域中在实用性、处理后回收等方面仍存在一些为题, 需要科研工作者在工作中作为重点研究。

参考文献

- [1] 张永民, 任建敏, 刘高源. 改性膨润土的制备与表征[J]. 重庆工商大学学报, 2009, 26(3): 287-288.
- [2] 罗成刚. 膨润土改性机理及催化性能研究[D]. 广西大学, 2001: 1-5.
- [3] 梅向阳, 普红平. 膨润土的改性方法及其在环境治理中的应用[J]. 工业安全与环保, 2006, 32(10): 37-40.
- [4] 高德洲, 高欣宝, 李天鹏等. 膨润土高温活化改性研究[J]. 科学技术与工程, 2010, 3(1): 766-768.
- [5] 任广军, 王颖, 王昕等. Fe-Al柱撑膨润土对水溶液中铅离子的吸附性能研究[J]. 材料保护, 2007, 40(8): 1-3.
- [6] 李琛, 从善畅, 李立等. 羟基铁铝柱撑膨润土在含铬废水处理中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2011, (8): 54-56.
- [7] 邵丹, 王昕, 任广军. 柱撑膨润土吸附水中苯胺的性能研究[J]. 当代化工, 2007, 36(3): 280-282.
- [8] 王连山, 俞阜东, 邓海华, 林媛媛, 陈永飞. 浅析膨润土的改性及其在废水处理中的应用[J]. 资源节约与环保, 2015(07): 41.
- [9] 李芳蓉. 水处理用膨润土的改性方法研究进展[J]. 喀什师范学院学报, 2008, 29(06): 49-54.
- [10] 张宇, 马建锋, 赵文昌. 一种利用改性膨润土处理有机废水的方法[P]. 江苏: CN105502557A, 2016-04-20.
- [11] 黄丽, 应昌权, 黄怀国, 张园, 方增坤, 陈征贤. 表面活性剂改性膨润土吸附水中六价铬[J]. 矿冶, 2016, 25(03): 69-72.
- [12] 葛玲, 王翔宇, 朱秋雨. 改性膨润土处理含磷废水的研究[J]. 江西化工, 2020(04): 96-98.