

# 新疆膨润土原矿在染料废水处理中的应用研究

刘承帅<sup>1, 2</sup>, 侯梅芳<sup>2</sup>

(1.中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640;

2.广东省农业环境综合治理重点实验室 广东省生态环境与土壤研究所  
510650)

**摘要:** 本文用紫外分光光度法研究了新疆三种典型的膨润土原矿以及浙江两种膨润土原矿(作为对照)对亚甲基蓝溶液的脱色处理效果,结果表明 12min 后染料试液在各矿样上均达到了 85%以上的脱色率。其中新疆三种膨润土原矿在 2min 时脱色效果就达 98%以上,到 12min 时更高达 99%以上。而浙江两种膨润土原矿上染料废水的处理率在 2min 时分别只有 74.2%和 67.4%,在 12min 时分别为 87.86%和 87.58%。新疆膨润土原矿处理废水能力明显强于浙江两种样品。联系新疆和浙江膨润土样品的物理化学性质和染料脱色效果发现,影响膨润土样品吸附的因素主要有膨润土 d001 值、CEC、内表面积以及 pH 值;而膨润土的物化特性对样品吸附的速率影响较大。新疆样品优良的物化性质使其对染料废水的脱色效果明显好于浙江样品。

**关键词:** 膨润土; 亚甲基蓝; 废水处理

**中图分类号:** X703.1; TQ424.21

**文献标示码:** A

## The Application of the Crude Bentonites of Xinjiang in Wastewater Treatment

**Abstract:** The decolorizing performances of the crude bentonites of Xinjiang and Zhejiang are investigated in the methylene blue aqueous solution. The results of the decolorization rate of methylene blue on bentonites are all over 85%. The crude bentonites in Xinjiang are all beyond 98% after 2 minute and 99% after 12minute. The ability of wastewater treatment of bentonites in Xinjiang is obvious better than those in Zhejiang. The differences in their physicochemical properties existed among different bentonites samples owing to different mineral-producing environments. Relating the decolorizing performances of bentonites with their physicochemical properties, it can be found that the d001 value, CEC, pH value and inner surface area of the bentonites are the main factors influencing the adsorptive decolorization of dye on the crude bentonites. And the hydrophysical properties of the bentonites is the main factor influencing the adsorptive speed.

**Keywords:** bentonite; methylene blue; wastewater treatment

## 1 引言

染料废水品种繁多,其特征均表现为高浓度、高色度、高 COD 和 BOD 值,所以染料废水一直是难处理的工业废水之一<sup>[1]</sup>。当前常用的废水处理方法有物理化学法、化学法和生化处理法等<sup>[2]</sup>。其中以物理化学法中吸附技术最为简单,所用原料价廉易得。膨润土就是一种价廉质优的物理化学吸附剂。我国膨润土矿产储量仅次于美国,并且分布面广、大型矿床多。而面积广袤的新疆地区,更是分布着数量众多的膨润土富矿。膨润土本身就是良好的吸附剂,若能将如此丰富的天然膨润土有效用于染料废水的处理,将大大降低废水的处理成本,提高净化效率。国内对膨润土吸附染料的研究已有报道<sup>[3-5]</sup>,但关于我国西部膨润土原矿在染料废水处理中的系统研究还很少见报道。本文以亚甲基蓝为探针染料,考察了我国新疆三种典型膨润土原矿其吸附脱色的应用效果,并结合膨润土原矿的物理化学性质,以浙江两种膨润土样品为对照,研究膨润土的性质与脱色应用间的相

关关系，为新疆区膨润土资源的开发应用提供基础的资料。

2 实验材料和方法

2.1 实验材料

本文选用了新疆区三种典型的膨润土原矿以及浙江的两种样品（表 1），研磨至 200 目，110℃下烘干 24h 备用，其中表 2 给出样品的一些物理化学性质；亚甲基蓝由天津市天新精细化工开发中心生产。

表 1 膨润土样品的产地及地质背景  
Table1 The source and geological background of the samples

编号	产地	矿床类型	矿床地质背景
2	夏子街镇 <sup>①</sup>	火山沉积岩型	湖泊相
3	夏子街镇 <sup>②</sup>	火山沉积岩型	湖泊相
4	和丰县	沉积岩型	非火山型沉积矿床
5	浙江省余杭市	火山岩型	侏罗系上统劳村组断陷盆地火山洼地酸-超酸型火山碎屑岩
6	浙江省安吉镇	火山沉积岩型	产于侏罗系玻屑凝灰岩和沉积凝灰岩中

注: ①, ②为夏子街镇两种不同的样品（夏子街精和夏子街红）；地质资料引自 孙绍千（1986）

表 2 各膨润土样品的物理化学性质  
Table 2 the physiochemical properties of the bentonites

样品	2min 后	12min 后	d001	CEC	pH	内表面积	胶质价	膨胀容	膨润值
产地	脱色率(%)	脱色率(%)	(nm)	100mcq/100g		(m <sup>2</sup> /g)	ml/15.00g	ml/1.00g	ml/3.00g
夏子街精	98.98	99.28	1.483	33.90	8.00	469.6	595.00	76.00	68.50
夏子街红	98.98	99.24	1.534	81.99	7.70	434.8	250.00	64.00	62.00
和丰	99.13	99.20	1.459	72.21	7.98	409.6	675.00	67.00	79.00
余杭	74.20	87.86	1.561	35.07	6.65	367.4	29.00	9.00	5.00
安吉	67.40	87.58	1.540	37.59	6.84	468.0	39.00	.008	8.50

2.2 实验仪器

TU-1800PC 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),上海雷磁 JB-3 型恒温磁力搅拌器。

2.3 脱色实验

在 25℃下，将 0.08g 膨润土放入 400mL 起始浓度为 18mg/L 的亚甲基蓝溶液中，经磁力搅拌器充分搅拌，每处理一定的时间后取试液 20mL，经 0.45μm 滤膜过滤得到清液，用 TU-1800PC 紫外可见分光光度计测定被处理液的亚甲基蓝残留量。膨润土样品的脱色率（D）由公式（1）计算而得，式中 A<sub>0</sub>、A 分别为染料溶液被处理前以及处理一定时间后的吸光度。

$$D=(1-A/A_0)\times 100\% \dots\dots (1)$$

3 结果与讨论

3.1 脱色效果

本文以亚甲基蓝探针染料分子考察膨润土样品的脱色能力，一方面是因为染料亚甲基蓝的广泛应用而造成的废水污染量大，另一方面则是参照铸造行业吸蓝量法检测膨润土品味的方法。各膨润土矿样中除蒙脱石之外还有其他矿物成分可能吸附亚甲基蓝，吸蓝量只是一种测定蒙脱石含量较为粗糙的经验方法，操作复杂，不能依据该法的结果完全概括各个膨润土的染料脱色能力。

各膨润土样品上亚甲基蓝脱色动力学曲线如图 1 所示，由图 1 可看出，各膨

润土吸附亚甲基蓝的速率都很快, 2min 后均可达到 65% 以上的脱色率, 新疆的三种样品都超过 97%; 经过 12min 的脱色处理, 新疆三种样品的脱色率分别为 99.28%, 99.24%, 99.20%。安吉和余杭样品的脱色率也分别达到了 87.58%, 87.62%。由以上各膨润土样品的脱色率可以看出, 各膨润土原矿处理染料试液具有快速高效的效果, 而新疆的原矿样品更是在 2min 时就接近完全吸附, 处理率超过了 90%。膨润土原矿是具有广阔前景的经济型染料废水处理剂。

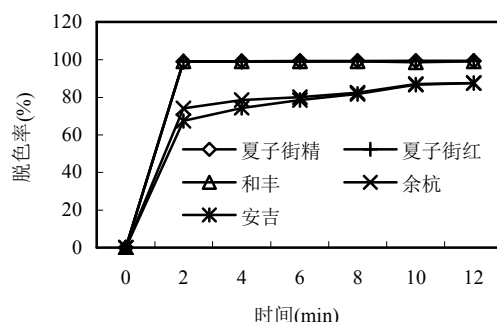


图 1 膨润土矿样脱色动力学曲线

Fig.1 The decoloring curve of dye on the crude bentonite

### 3.2 膨润土的水理特性与脱色效果, 脱色速率的相关性分析

膨润土原矿上亚甲基蓝的吸附实验表明, 膨润土的吸附能力很强, 在本文实验的研究条件下, 各样品在 12min 后吸附已趋饱和。图 1 给出 12min 以内的膨润土矿样脱色动力学曲线, 如图所示, 各膨润土矿样具有很高的脱色速率和脱色能力。亚甲基蓝在水溶液中呈一价有机阳离子<sup>[6]</sup>, 可以与高 pH 值矿物粒表面的氢氧基离子相互作用提高亚甲基蓝在矿物上的吸附, 但是各矿物的物理化学性质对染料脱色的贡献不容忽视; 在本实验的五个样品中, 余杭和安吉的样品的脱色能力稍差于其他三种样品, 这可能与它们较低的 d001 值<sup>[7]</sup>、内表面积、胶质价<sup>[8]</sup>、膨胀容<sup>[8]</sup>以及较低的膨润值<sup>[8]</sup>具有相关性。新疆的三种膨润土矿样上亚甲基蓝的吸附趋于一致, 并高达 99.2% 以上。由图 1 可以看出, 吸附时间超过 12min 后, 新疆三种样品的脱色能力高于余杭和安吉样品的脱色能力, 但新疆三种样品之间脱色能力的差异较小。膨润土的胶质价是其分散性、亲水性和膨胀性的综合表现, 显示矿样颗粒分散和水化的程度; 膨润值反映膨润土遇水膨胀和分散悬浮的性能; 膨胀容是膨润土遇水混合后再与盐酸溶液混合, 膨胀后所占的体积。三种脱色能力强新疆样品, 它们的胶质价, 膨胀容以及膨润值都远远高于安吉和余杭样品。而新疆三种样品上亚甲基蓝的脱色率在 2min 时就都超过了 98%, 浙江的两个样品的脱色率则分别只有 74.2%, 67.4%。但到了 12min 时的脱色率相差则相对较小。由以上分析可以推断出, 膨润土样品的胶质价, 膨胀容以及膨润值对样品脱色能力的贡献很小, 但相对较高的胶质价、膨胀容和膨润值, 能够使膨润土与染料废水更好的混合, 加速脱色速率。

### 3.3 膨润土的物化性质与脱色效果、脱色速率的相关性分析

d001 值代表膨润土层间距, 在空间上对吸附的染料分子有一定的选择和限制作用, 一般来说, d001 值越大, 其容纳的吸附分子量就越大, 吸附效果就越好。CEC 表示阳离子交换总量, 代表膨润土的阳离子交换能力, 由于亚甲基蓝是一种阳离子染料, 因而高的 CEC 值更有利于亚甲基蓝在膨润土上的吸附。样品的内表面积对吸附的贡献较大, 一般内表面积越大, 表面能越大, 从而吸附能力越

大。由表 1 可以看出, 在新疆的三种样品中, 夏子街红以及和丰样品的 d001 值, CEC 值都远远高于余杭和安吉样品, 这是这三种样品上亚甲基蓝脱色率达到很高值的主要原因。而我们从表 1 也可以看出, 夏子街精样品的 d001 和 CEC 值分别只有 1.483nm 和 33.90meq/100g, 甚至比余杭和安吉样品的 d001 值和 CEC 值都低, 但夏子街精样品上亚甲基蓝的脱色率则高于后两者, 尤其是在 2min 时的脱色率相差更大。这除了前面提到的水理特性方面的原因导致的夏子街精样品上亚甲基蓝溶液脱色速率高于余杭和安吉样品外, 夏子街精样品高的内表面积是最主要的原因, 另外, 样品的 pH 值也是一个重要原因。由表 1 可以看出, 脱色能力较强的新疆的三种样品的 pH 值都大于 7, 呈碱性, 而脱色能力相对较差的余杭和安吉样品的 pH 值则小于 7, 呈酸性。膨润土的 pH 是指膨润土水溶液的悬浮液中氢离子活度的负对数, 因而可能影响膨润土矿物表面阴离子电场, 一般对吸附阳离子型的分子有利。在呈酸性的悬浮液中,  $H^+$  与正价的亚甲基蓝溶液产生竞争性吸附, 从而抑制了膨润土对亚甲基蓝染料废水的脱色效果。但从表 1 还可以看出, 在呈碱性的三种样品悬浮液中, 膨润土悬浮液的 pH 与脱色率没有明显的规律性, 这有待于作进一步的深入研究。

影响膨润土样品上染料分子的吸附的因素主要有膨润土 pH 值、d001 值、CEC 以及内表面积, 这些因素相互作用对膨润土的吸附脱色能力产生综合的影响效果; 在影响膨润土上染料分子的吸附速率的因素上, 膨润土的其水理特性起着很大的作用, 较高的胶质价、膨胀容和膨润值能加速脱色速率。同时原矿除蒙脱石之外的其他矿物组分的作用也不容忽视, 还需要作更深入的研究来充分掌握各个因素影响的规律, 这是我们需要努力的方向。

#### 4 结论

膨润土原矿矿样具有很高的脱色能力和脱色速率, 本文研究的五种样品上亚甲基蓝溶液的脱色率在 12min 时都达 87% 以上。而新疆的夏子街精, 夏子街红以及和丰样品上的脱色率在 2min 时就达到 97% 以上, 基本接近吸附饱和, 而到 12min 时更是全部超过 99%。新疆的膨润土样品不仅具有优良的吸附废水能力, 而且具有实用的吸附速度。新疆的膨润土原矿矿样在染料废水处理领域具有非常广阔的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] 彭先佳, 袁继祖, 曹明礼. 改性膨润土在废水处理中的应用[J]. 中国非金属矿工业导报, 2000, 17(5):40-41
- [2] 叶玲, 肖子敬, 黄继泰. 改性膨润土在红色染料脱色处理中的应用[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2000, 21(4): 366—370
- [3] 韩丽荣, 鲁安怀, 陈从喜等. 有机膨润土制备条件及其吸附有机污染物性能的影响[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 455—460
- [4] 朱利中, 李益民, 张建英. 有机膨润土吸附水中萘胺, 萘酚的性能及其应用[J]. 环境科学学报, 1997, 17(4):445-449
- [5] 张颖心, 张天胜. 改性膨润土及其在环保方面的应用[J]. 化工新型材料. 2002, 30(4): 33-40
- [6] 栾文楼, 李明路. 膨润土的开发应用[M]. 北京: 地质出版社, 1998, 33—35
- [7] 侯梅芳, 马北雁, 万洪富等. 我国各地膨润土的矿物学性质[J]. 岩矿测试, 2002, 21(3): 190—194
- [8] 侯梅芳, 高原雪, 夏钟文等. 我国各地膨润土的水理特性[J]. 生态环境(原土壤与环境), 2003, 12(2):166-169.

