

微波增强有机膨润土合成-废水处理一体化吸附染料 的效率与机理

李济吾^{1,2}, 朱利中^{1*}, 蔡伟建²

(1. 浙江大学环境科学系, 杭州 310028; 2. 浙江工商大学, 杭州 310035)

摘要: 提出了利用微波增强有机膨润土合成-废水处理一体化技术吸附处理染料的方法. 探讨了微波增强一体化技术吸附处理中性红的适宜条件、饱和吸附量、吸附反应动力学和作用机理. 结果表明, 影响吸附处理效果因素的主次顺序为表面活性剂用量、土量和处理时间, 微波增强一体化吸附处理中性红的适宜条件为土/水 = 1/1 000 (质量比), CPC 浓度 120 mg/L (相当于原土的阳离子交换容量 28%), 微波处理时间 60s. 与传统的有机膨润土吸附处理方法相比, 微波增强一体化技术处理较高浓度染料废水的效果较好, 饱和吸附量提高, 表面活性剂用量大幅减少, 吸附处理染料的速度大幅增加.

关键词: 有机膨润土; 表面活性剂; 微波; 染料; 一体化技术; 废水处理

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)11-2212-05

Mechanism and Impact for Microwave-Enhanced Integrative Sorption of Dye to Mixture of Surfactant and Bentonite from Water

LI Ji-wu^{1, 2}, ZHU Li-zhong¹, CAI Wei-jian²

(1. Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China; 2. Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China)

Abstract: Microwave-enhanced integrative sorption (MEIS) of dye to mixture of surfactant and bentonite was put forward. The order of factor for integrative method was obtained by the orthogonal experiment. The optimal conditions, properties, kinetics and mechanisms for microwave-enhanced integrative sorption of Neutral Red S-BR to bentonite from water were investigated. Comparative study on decolorization rates of Neutral Red S-BR by other sorption method and MEIS from water were conducted. It is concluded that the order of factor for integrative method is amount of surfactant, bentonite and microwave time. The optimal condition for MEIS is that the ratio of amount of bentonite and water is equal to 1/1 000, the concentration of cetylpyridinium chloride (CPC) is 120 mg/L (equivalent to 28% cation exchange capacity of bentonite) and microwave time is 60s. Comparative with organobentonite, the decolorization rates of Neutral Red S-BR to bentonite are greatly increased by MEIS at higher concentration of dye, amount of surfactant is greatly decreased, and the saturated sorption capacity and the reactive rate of sorption of dye to bentonite are greatly increased by microwave.

Key words: organobentonite; surfactant; microwave; dyestuff; integrative sorption; wastewater treatment

染料废水色度高, 难生化降解, 对水生生态环境系统危害严重. 经表面活性剂改性的有机膨润土, 对染料的脱色效果较好, 在废水处理中具有良好的应用前景^[1~4]. 传统的有机膨润土处理废水的过程包括有机膨润土合成和废水处理 2 个工序, 存在着合成过程耗时耗能、表面活性剂和水消耗大, 处理成本高、易造成表面活性剂的二次污染等问题. 有机膨润土合成-废水处理一体化工艺是将有机膨润土合成和废水处理工艺合并^[5,6], 省略了有机膨润土的合成过程, 省时节能, 减少了表面活性剂的二次污染, 降低了处理成本. 但此方法处理废水达到吸附平衡的时间仍较长, 固-液分离也较困难. 微波具有热效应与非热效应, 能提高反应速度, 已在化学、材料合成等领域广泛应用^[7~9]. 为此, 本文将微波引入

有机膨润土合成-废水处理一体化的工艺中, 研究了微波对一体化方法吸附处理中性红废水的适宜条件及脱色效果, 探讨了微波增强有机膨润土合成处理一体化方法的脱色机理.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

膨润土, 其阳离子交换容量 (cation exchange capacity, CEC) 为 1.20 mmol/g, 经干燥、粉碎、研磨、

收稿日期: 2005-12-12; 修订日期: 2006-03-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50378081); 浙江省自然科学基金项目 (Y505247)

作者简介: 李济吾 (1964~), 男, 教授, 博士研究生, 主要研究方向为污染控制技术.

* 通讯联系人, E-mail: zlz@zju.edu.cn

提纯, 过 100 目筛后制成。氯化十六烷基吡啶 (CPC) 为分析纯, 有机膨润土为 100% CEC 交换制成的 CPC-有机膨润土。活性炭和中性红染料 (C. I. Acid Red 362) 为市售品, 中性红的分子式如图 1。

主要仪器有自制微波反应器, DHZ-DA 型恒温振荡仪, LDZ5-2 型离心机, UV-2450 紫外-可见分光光度仪。

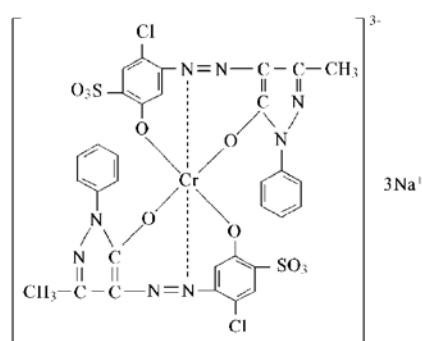


图 1 中性红分子结构

Fig. 1 Structural formula of Neutral Red S-BR

1.2 分析方法

用分光光度法测定中性红浓度, 其最大吸收波长为 523nm, 检测限为 0.04 mg/L。空白实验表明, 水中微量表面活性剂对中性红浓度的测定无显著影响, 微波不能直接分解中性红。

1.3 吸附实验方法

微波增强一体化技术: 取定量膨润土倒入三角瓶中, 加入一定浓度的表面活性剂溶液, 摇匀, 再加入一定浓度的中性红染料废水, 置于微波反应器中处理一定时间, 然后将混合液离心, 测定上清液的中性红浓度, 计算脱色率和吸附量。常规一体化技术: 将上述混合液在 25℃下振荡一定时间, 离心, 测定上清液的中性红浓度。

2 结果与讨论

2.1 影响染料脱色效果的主次因素

50mL 初始浓度为 50 mg/L 的中性红溶液, 选取表面活性剂浓度 (30, 70, 120 mg/L)、土量 (50, 100, 200mg)、微波时间 (30s, 60s, 120s) 3 个因素 3 个水平做正交试验, 以染料脱色率为评价指标。结果表明, 表面活性剂浓度对微波一体化吸附中性红的脱色率的影响最大, 膨润土量和微波时间的影响相对较小。当 CPC 浓度 120 mg/L, 土量 50mg, 微波时间 120s 水平组合时, 中性红脱色率最高。为获得适宜

参数条件, 对各因素进行实验研究。

2.2 表面活性剂用量对脱色率的影响

膨润土量 50mg, 溶液 50mL, 微波、常规一体化处理时间分别为 60s、30min 时, CPC 浓度对不同浓度中性红溶液的脱色率的影响如图 2。结果表明, 微波与常规一体化方法的脱色率均随着 CPC 浓度的增大而逐渐增大。对 50 mg/L 中性红溶液, 在 CPC 浓度大于 100 mg/L 后, 2 种方法的脱色率逐渐趋于平缓, 且相差不大, 可达 96.6%。对较高浓度的中性红溶液, 微波增强一体化技术的脱色率明显较高。当 CPC 浓度为 120 mg/L 时, 按原土的 CEC 计算, 其相当于 28% CEC。而合成有机膨润土的 CPC 浓度为 100% CEC, 对 50 mg/L 中性红溶液的脱色率与一体化技术相当, 可见一体化技术比传统的有机膨润土吸附处理废水方法节省了大量表面活性剂。

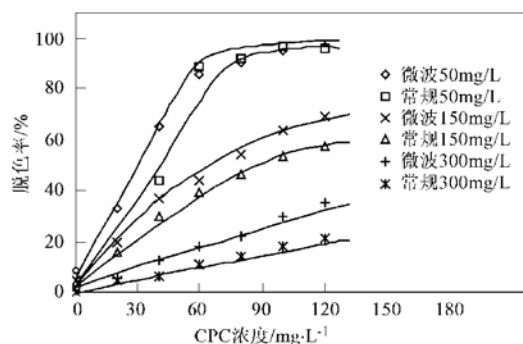


图 2 CPC 浓度对一体化处理中性红脱色率影响

Fig. 2 Effect of CPC concentration on removal of Neutral Red S-BR with integrative method

2.3 膨润土量对脱色率的影响

膨润土量对不同浓度的中性红溶液脱色率的影响见图 3。结果表明, 微波与常规一体化方法对中性

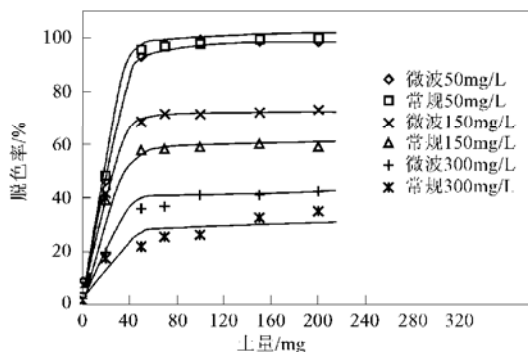


图 3 土量对一体化处理中性红脱色率影响

Fig. 3 Effect of amount of bentonite on removal of Neutral Red S-BR with integrative method

红的脱色率均随膨润土量的增加而增加,当膨润土量大于 50mg 后,脱色率基本不变.在相同土量时,对 50 mg/L 中性红溶液,2 种方法的脱色效果影响基本一致,而对较高浓度的中性红,微波增强一体化的脱色率较高.

2.4 处理时间对脱色率的影响

当 CPC 浓度 120 mg/L,土量 50mg,溶液 50mL 时,微波、常规一体化技术的脱色率与处理时间的关系见图 4.结果表明,2 种方法处理染料废水的脱色率都随着处理时间的增大而逐渐增大.处理 50 mg/L 中性红溶液时,微波处理 60s 后,其脱色率可达 97.2%,而常规方法处理 30min 后,脱色率才趋于稳定.处理较高浓度废水时,微波增强一体化技术的脱色效果要高.可见,微波增强一体化技术可大幅减少处理时间.

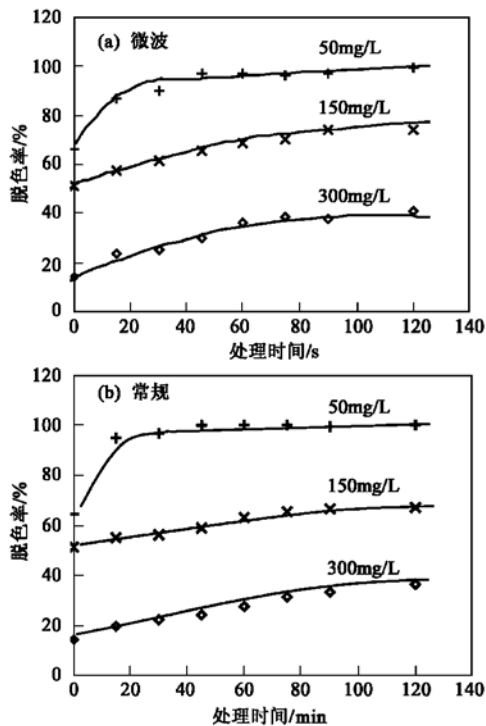


图 4 处理时间对一体化方法吸附中性红脱色率的影响
Fig. 4 Effect of time on removal of Neutral Red S-BR with integrative method

2.5 pH 对脱色率的影响

由于中性红分子中含有亲质子基团 NaSO_3^- 、极性基团 $-\text{Cl}$,分子极性较大,当溶液的 pH 减小时,容易被吸附到带负电荷的膨润土颗粒上^[11].因此微波增强一体化技术处理中性红时,随着溶液 pH 的增大,脱色率略呈下降趋势,即酸性条件下染料脱

色率比较高(图 5).一般中性红溶液的 pH 为 5.5 左右,故在实际废水处理应用中不需调节 pH.

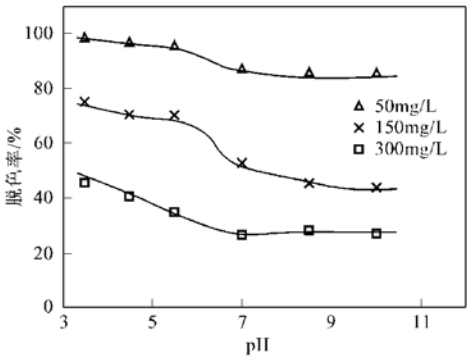


图 5 pH 对微波一体化吸附中性红脱色率的影响
Fig. 5 Effect of pH on removal of Neutral Red S-BR with microwave integrative method

2.6 饱和吸附量

土量 50mg,中性红溶液 50mL,微波、常规一体化处理时间分别为 60s、30min,在不同的 CPC 浓度时,膨润土对中性红的饱和吸附量如表 1.原土、活性炭、有机膨润土、常规及微波增强一体化方法吸附中性红的等温吸附线见图 6.为便于比较,有机膨润土和一体化方法的 CPC 浓度均为 100% CEC.由表 1 可知,微波、常规一体化的饱和吸附量均随 CPC 浓度的增加而增加,在相同 CPC 浓度下,采用微波增强一体化时膨润土对中性红的饱和吸附量均比常规一体化的高.由图 6 可知,原土吸附中性红的效果最差,饱和吸附量仅为 31.28 mg/g.活性炭吸附中性红的饱和吸附量为 41.47 mg/g.有机膨润土与常规一体化技术吸附中性红的效果相当,饱和吸附量分别为 168.3 mg/g 和 182.3 mg/g.采用微波增强一体化,中性红的饱和吸附量可达 215.4 mg/g.可见,微波增强吸附效果明显.

表 1 表面活性剂浓度对膨润土吸附中性红的饱和吸附量的影响/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

Table 1 Effect of concentration of surfactant on the saturated sorption capacity of Neutral Red S-BR to bentonite/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$		
CPC 浓度(% CEC)	常规	微波
0	31.34	33.75
15	56.20	63.05
50	141.6	158.1
75	168.0	197.9
100	182.3	215.4

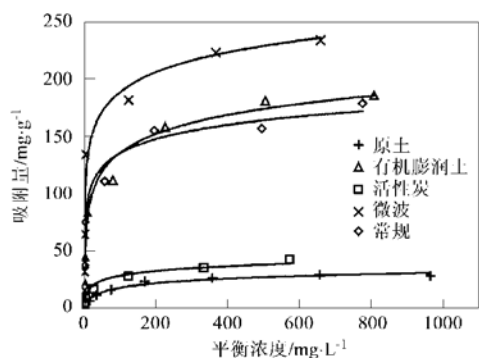


图 6 不同方法处理中性红吸附曲线

Fig. 6 Adsorption curves of various processes for Neutral Red S-BR

2.7 一体化吸附反应动力学

当中性红初始浓度为 50 mg/L, 微波和常规一体化技术处理时间分别为 0~60s 和 0~60min 时, 中性红浓度的对数与处理时间(t) 的关系如图 7. 结果表明, 2 种一体化方法对中性红溶液的脱色反应都近似为一级反应. 微波、常规一体化技术的动力学方程分别为 $\ln c = -2.492t + 2.737$ ($R^2 = 0.9642$) 与 $\ln c = -0.111t + 2.932$ ($R^2 = 0.9783$), 方程中 c 为中性红的浓度(mg/L), t 为处理时间(min). 可见, 微波作用下, 吸附反应速度常数大幅地提高, 意味着微波能大幅地提高吸附反应速度, 这主要与微波的热效用与非热效用作用密切相关.

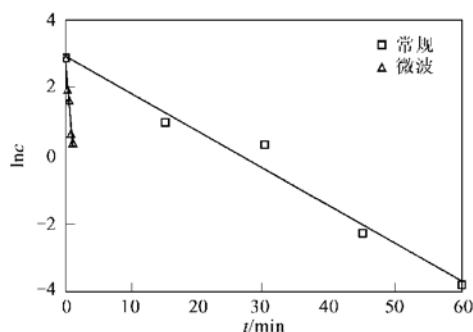


图 7 溶液中性红浓度的对数与处理时间的关系

Fig. 7 Relationship between $\ln c$ of Neutral Red S-BR and treatment time

3 微波增强一体化技术的脱色机理探讨

有机膨润土合成-废水处理一体化技术吸附染料的过程, 实质是表面活性剂、染料在膨润土上同时吸附的过程. 在此过程中, 阳离子表面活性剂对膨润土吸附染料起增强作用. 膨润土对中性红的吸附能力很弱, 对 CPC 的吸附能力较强. 加入 CPC 改变了

膨润土的表面特性, 使其由亲水性变为疏水性, 对染料分子的有机相吸附亲和力增大, 同时 CPC 进入膨润土层间, 增加了其有机碳含量, 对中性红的吸附产生增强效应.

有机膨润土对有机物的吸附包括分配和表面吸附 2 种作用机理. 长碳链阳离子表面活性剂交换到膨润土层间或表面, 其烷基部分在膨润土层间或表面形成一层有机相, 对非极性有机污染物产生分配作用, 表现为等温吸附曲线呈线性^[10, 11]. 而微波与常规一体化方法的吸附曲线均呈非线性, 说明一体化吸附有机物是分配作用和表面吸附协同作用的结果.

微波增强有机膨润土合成-废水处理一体化技术吸附染料的机理可认为是在微波热效应与非热效应作用下, 溶液体系温度升高, 提高吸附反应速度, 有利于吸附作用(图 7). 微波加热不同于常规加热, 它是在电磁场中由介质损耗引起的体加热, 是一种高效、均匀的内部加热方式^[8, 12]. 微波作用下, 染料分子很快地从水相迁移至吸附了表面活性剂的膨润土表面上, 由于膨润土表面的不均匀性, 微波作用最强处会产生热点, 使膨润土、表面活性剂及中性红处于剧烈的混合状态, 促进吸附反应速度加快, 在较短时间内中性红就被膨润土吸附.

4 结论

(1) 微波能显著地增强有机膨润土合成-废水处理一体化吸附处理中性红的效率, 同时可大幅减少表面活性剂的用量和处理时间. 微波增强脱色效率的机理是由于微波的热效应与非热效应, 反应体系的温度升高, 提高了吸附反应的速度.

(2) 微波对有机膨润土合成-废水处理一体化技术吸附中性红的影响因素主次顺序为表面活性剂用量、土量和微波处理时间. 处理浓度为 50 mg/L 的中性红溶液的适宜条件为土/水 = 1/1000 (质量比), CPC 浓度 120 mg/L (28% CEC), 微波处理时间 60s.

参考文献:

- [1] Smith J A, Jaffe P R. Benzene transport through landfill liners containing organophilic bentonite[J]. Environ. Sci. Technol., 1994, 120(20): 1559~1577.
- [2] Bae J H, Song D I, Jeon Y W. Adsorption of anionic dye and surfactant from water onto organomontmorillonite [J]. Separation Science and Technology, 2000, 35(3): 353~365.
- [3] Zhu L, Li Y, Zhang J. Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water[J]. Environ. Sci. Technol., 1997,

- 31(5): 1407~ 1410.
- [4] 陈宝梁, 沈学优, 朱利中, 等. 溴化十四烷基吡啶对膨润土吸附苯的增强效应及机理[J]. 环境科学, 2003, 24(2): 92~ 96.
- [5] 朱利中, 葛渊数, 陈宝梁. 有机膨润土合成-废水处理一体化新工艺[P]. 中国发明专利: CN 03116257. 64, 2003.
- [6] Shen Y H. Removal of phenol from water by adsorption-flocculation using organobentonite[J]. Water Research, 2002, 36(5): 1107~ 1114.
- [7] Agazzi A, Pirola C F. Methods and future trends of environmental microwave sample preparation [J]. Microchemical Journal, 2000, 67(1~ 3): 337~ 341.
- [8] Ravi B G, Praveen V, Selvam M P, *et al.* Microwave assisted preparation and sintering of mullite and mullite/zirconia composites from metal organics [J]. Materials Research Bulletin, 1998, 33(10): 1527~ 1536.
- [9] 李济吾, 朱利中, 蔡伟建. 微波合成有机膨润土及其吸附水中有机物的性能[J]. 中国环境科学, 2004, 24(6): 665~ 669.
- [10] Redding A Z, Burns S E, Upson R T, *et al.* Organoclay sorption of benzene as function of total organic carbon content [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 250(1): 261~ 264.
- [11] Zhu L, Chen B, Shen X. Sorption of phenol, *p*-nitrophenol, and aniline to dual-cation organobentonites from water [J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(3): 468~ 475.
- [12] 金钦汉. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 10~ 17.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性, 论点明确, 文字精炼, 数据可靠. 全文不超过 8000 字(含图、表、中英文摘要及参考文献). 国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示). 作者投稿时请先登陆我刊网站(www.hjks.ac.cn)进行注册, 注册完毕后以作者身份登录, 按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写. 论文各部分的排列顺序为: 题目; 作者姓名; 作者工作单位、地址、邮政编码; 中文摘要; 关键词; 中图分类号; 英文题目; 作者姓名及单位的英译名; 英文摘要; 关键词; 正文; 致谢; 参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容, 一般不超过 20 字, 少用副标题.

4. 中文摘要不少于 300 字, 以第三人称写. 摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论, 重点是结果和结论. 英文摘要与中文对应, 注意人称、时态和语言习惯, 以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等. 科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简, 同一内容不得用图表重复表达, 要有中英文对照题目. 图应大小一致, 曲线粗于图框, 图中所有字母、文字字号大小要统一. 表用三线表. 图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI). 论文中物理计量单位用字母符号表示, 如 mg(毫克), m(米), h(小时)等. 科技名词术语用国内通用写法, 作者译的新名词术语, 文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用 1, 1.1, 1.1.1 的形式, 左起顶格书写, 3 级以下标题可用(1), (2) ……表示, 后缩 2 格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写, 正斜体. 生物的拉丁学名为斜体. 缩略语首次出现时应给出中文全称, 括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献, 可在出现页以脚注表示. 文献按文中出现的先后次序编排. 常见文献书写格式为:

期刊: 作者(外文也要姓列名前). 论文名[J]. 期刊名, 年, 卷(期): 起页~ 止页.

图书: 作者. 书名[M]. 出版地: 出版社, 年. 起页~ 止页.

会议文集: 作者. 论文名[A]. 见(In): 编者. 文集名[C]. 出版地: 出版社(单位), 年. 起页~ 止页.

学位论文: 作者. 论文名[D]. 保存地: 保存单位, 年份.

报告: 作者. 论文名[R]. 出版地. 出版单位, 出版年.

专利: 专利所有者. 专利题名[P]. 专利国别: 专利号, 出版日期.

11. 来稿文责自负, 切勿一稿多投. 编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节. 在 3 个月内未收到本刊选用通知, 可来电询问. 对未刊稿件一般不退, 请作者自留底稿.

12. 投稿请附作者单位详细地址, 邮编, 电话号码, 电子邮箱等. 编辑部邮政地址: 北京市 2871 信箱; 邮编: 100085; 电话: 010-62941102, 010-62849343; 传真: 010-62849343; E-mail: hjks@rcees.ac.cn; 网址: www.hjks.ac.cn