PDMDAAC-阳离子膨润土的比表面积和吸蓝量的研究*

岳钦艳[1]** 刘玉真[2] 高宝玉[1] 曹先艳[1] 李 勇[1]

(1 山东大学环境科学与工程学院, 济南, 250100; 2 山东师范大学人口·资源与环境学院, 济南, 250000)

摘 要 以工业聚二甲基二烯丙基氯化铵和钠基膨润土为原料, 采用水溶液吸附的方法和高温活化法合成阳离子膨润土复合材料, 用次甲基蓝滴定法测定膨润土与阳离子膨润土的吸蓝量; 用 BET氮气吸附法测定比表面积, 最后用阳离子膨润土处理染料废水. 结果表明, 与膨润土相比, 阳离子膨润土的吸蓝量和比表面积有了不同程度的提高, 随着吸附量的增加, 吸蓝量和比表面积都增大, 对废水的处理效果表明, 阳离子膨润土的脱色率和 COD的去除率都有较大的提高.

关键词 阳离子膨润土, 吸蓝量, 比表面积.

传统的絮凝剂效率低、用量大, 而且对一些特殊的污水和废水是无效的, 例如高浓度难生物降解的有机废水和难絮凝的重金属废水、染料废水等. 膨润土及改性膨润土具有分散性能好, 颗粒小, 比表面积大等特点[1], 在污水处理中可大量吸附污物毒物[2-4]. 因此, 可作为污水处理的净化剂.

本文以膨润土和聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDMDAAC) 为原料, 合成出一系列的阳离子膨润土复合材料, 测定了其比表面积和吸蓝量, 并用于处理染料废水.

1 实验部分

1.1 吸附方法

取一定量不同浓度的均聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDMDAAC, 40%, 工业纯) 溶液置于比色管中, 加入一定量的膨润土 (钠基膨润土), 在 KQ-250B型超声波清洗器中恒温震荡 1h, 取上层清液, 离心, 测定残留液中 PDMDAAC的浓度, 计算吸附量.

1.2 测定方法

PDADMAC浓度的测定用四苯硼钠滴定法[5]. 吸蓝量的测定方法参考文献 [6].

称取一定量膨润土, 在 SA-08A型比表面积测定仪上利用 BET氮气吸附法测定样品的比表面积.

2 结果与讨论

2.1 阳离子膨润土的比表面积

表 1为不同吸附量的阳离子膨润土的比表面积. 从表 1可以看出, 改性后的膨润土与原土相比, 比表面积发生了变化, 随着吸附量的增大, 比表面积增加. 这是因为加入 PDMDAAC后, 由于吸附作用, 膨润土的性能发生了变化. PDMDAAC分子不但能够在膨润土的表面上吸附, 而且能够逐渐吸附到膨润土的晶层之间[7], 使晶层间距增大, 比表面积也随之增大; 但是, 当吸附量较大时, 比表面积又出现降低的现象, 这说明当过多的 PDMDAAC进入膨润土层间时, 可能阻塞了膨润土的层孔道, 因而降低了膨润土的比表面积. 因此, 膨润土吸附过多的 PDMDAAC, 会影响阳离子膨润土的性能.

PDMDAAC高分子聚合物是一种性能优良的水处理剂, 粘度的大小反映了高分子聚合物的分子量的大小, 影响着水处理的效果. 作为改性剂改性膨润土时, 其粘度也影响着阳离子膨润土的比表面积和其它的性能. 分别选取粘度为 0.76, 1.0, 1.06的 PDMDAAC, 改性后膨润土的比表面积分别为 7.02, 8.47, 12.94$m^2 \cdot g^{-1}$. 由此可见, PDMDAAC的粘度对阳离子膨润土的比表面积有一定的影响,

"全国第七届水处理化学大会暨学术研讨会" 论文 (2004年 9月 15日).

* 山东省自然科学基金 (Y2003B03) 资助项目. ** 联系人, E-mail: qyyue@sdu.edu.cn, 电话: 0531-8364832.

www.cnki.net

随着 PDMDAAC粘度的升高，阳离子膨润土的比表面积增大．这是因为 PDMDAAC粘度增大，聚合物的分子量增大，聚合程度升高，当聚合物高分子进入到膨润土晶层间，粘度大的分子使膨润土的层间距增大的幅度大，因此，比表面积也较大．

表 1 不同吸附量的阳离子膨润土的比表面积

Table 1 The specific surface area of cation-bentonite of different adsorbance

吸附量 /mmol·g^{-1}	0.00	0.180	0.212	0.378	0.392	0.416
比表面积 /m^2·g^{-1}	8.33	10.03	11.23	12.40	12.94	9.70

温度影响膨润土对 PDMDAAC的吸附量，进而影响膨润土的性能．不同温度 (26℃，45℃，55℃，65℃) 条件下，改性阳离子膨润土的比表面积 (分别为 8.16，10.68，11.12，12.94m^2·g^{-1}) 随温度的升高逐渐增大，但 85℃的改性阳离子膨润土的比表面积 (7.82m^2·g^{-1}) 又有所降低．对于 PDMDAAC-膨润土体系，在 26℃—65℃范围内，升高温度，随着改性的阳离子膨润土比表面积增加，其吸附量也是增加的．因此，可以说明在吸附过程中，不仅存在物理吸附，而且也存在化学吸附．升高温度不但可以增加 PDMDAAC的扩散速度，而且还有利于克服化学吸附过程中所需的活化能，因此，随着温度的升高，PDMDAAC在膨润土上的化学吸附量增加，比表面积也增加；但 85℃条件下，由于温度较高，在增加吸附速率的同时，也增加了脱附速率，使吸附量降低，由此导致阳离子膨润土的比表面积下降．因此，在制备阳离子膨润土时，必须选择合适的温度，以得到最佳的预期效果．

2.2 膨润土及阳离子膨润土的吸蓝量

亚甲基蓝[8]是一种有机极性分子，它在水溶液中产生一价阳离子，能取代蒙脱石中可交换的阳离子而被吸附形成有机膨润土复合物；在焦磷酸钠碱性介质中，亚甲基蓝能以氢氧化物形式被吸附[9]．

膨润土及阳离子膨润土的吸蓝量表示其在水溶液中吸附污染物的能力，吸蓝量愈大，在水中吸附有机物的能力就愈强．

表 2为膨润土和阳离子膨润土的吸蓝量，从表 2可以看出，阳离子膨润土的吸蓝量比原膨润土有了不同程度的提高，随着吸附 PDMDAAC量的增加，吸蓝量也逐渐增加．这是因为 PDMDAAC在膨润土上的吸附，不仅使膨润土的比表面积增加，吸附能力增强，而且，也增加了膨润土上的有机成分，使改性的阳离子膨润土吸附有机物的能力进一步增强，因此，出现了吸蓝量大小与 PDMDAAC吸附量变化相一致的结果．由此可以判断，在废水处理中，随 PDMDAAC吸附量的增加，去除有机污染物的效果也会随之提高.

表 2 膨润土与阳离子膨润土的吸蓝量

Table 2 The ethylene blue adsorbed of bentonite and cation-bentonite

吸附量 /mmol·g^{-1}	0	0.180	0.212	0.378	0.392	0.416
吸蓝量 ($\times10^{-2}$) /g·g^{-1}	11.60	17.19	27.27	30.79	34.55	32.03

不同温度下改性阳离子膨润土的吸蓝量随改性剂温度的增加 (25℃，45℃，55℃，65℃，85℃) 逐渐增加，但是增加的幅度不大 (分别为 29.11×10^{-2}，29.32×10^{-2}，30.58×10^{-2}，34.55×10^{-2}，32.33×10^{-2} g·g^{-1})，这说明了不同温度下制备的阳离子膨润土吸附能力差别不大，总的来说，65℃下制备的阳离子膨润土的吸蓝量最大，此时吸附能力最强，去除污染物的能力最强．

不同粘度下改性阳离子膨润土的吸蓝量随着粘度的增加 (0.72，1.0，1.06) 吸蓝量逐渐增加 (由 $31.23\times10^{-2}\rightarrow34.55\times10^{-2}\rightarrow35.64\times10^{-2}$ g·g^{-1})，这是因为改性剂粘度增加，有机高分子 PDMDAAC的分子量增大，吸附到膨润土层间时使膨润土的层间距较大，吸附有机物的能力较强，所以吸蓝量逐渐增加．

2.3 阳离子膨润土对染料废水处理的影响

以滨州印染厂春晓制衣厂的废水为处理对象 (废水取样时间为 2003.3.10，原水经扫描最大吸收波长为 λ= 360nm，此时吸光度 A = 1.98，pH = 8.0，COD = 2480mg·l^{-1})，图 1和图 2为投加量和吸附时间对色度和 COD去除率的影响．从图中可以看出，随着投加量和吸附时间的增加，COD和色度

www.cnki.net

去除率都逐渐增加, 最高色度去除率达到 90% 以上, 在此条件下, COD 的去除率达 75% 以上; 吸附时间为 70min 时, 色度去除率达 90% 以上, COD 去除率可达 80% 以上; 另外, 吸附时间增加到 90min 时, COD 和脱色率都有降低现象, 这是因为随着吸附时间的增加, 染料被逐渐地吸附到阳离子膨润土上, 但时间过长, 阳离子膨润土的正电荷中和了染料的负电荷后[10], 阳离子膨润土表面带上了负电荷, 使它们之间的斥力增加, 形成了一个稳定的混浊体系, 从而使吸光度增加, 使色度和 COD 的去除率有所降低 .

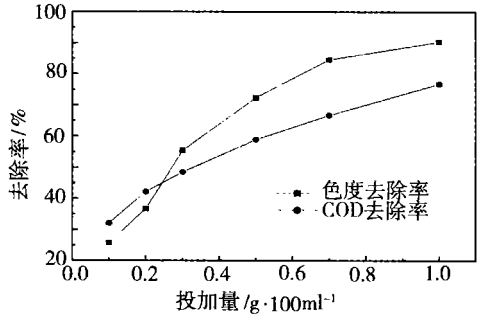

图 1　投加量对 COD 和色度去除率的影响

Fig. 1　Effects of amount of PDMDAAC-bentonite on and COD

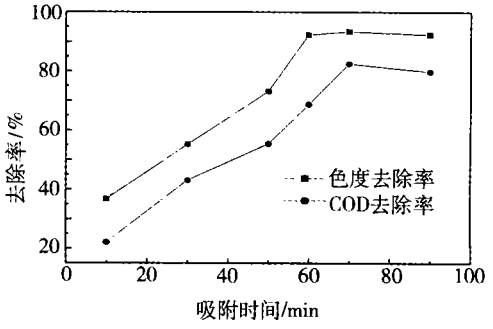

图 2　吸附时间对 COD 和色度去除率的影响

Fig. 2　Effects of adsorption time on removal of dye removal of dye and COD

与活性碳、原土和 PDMDAAC 相比, 阳离子膨润土的脱色率和 COD 去除率都有不同程度的提高 . 对于改性膨润土, 其脱色率和 COD 去除率的变化趋势和膨润土对 PDMDAAC 的吸附量、比表面积和吸蓝量的变化趋势是一致的 . 因此, 膨润土改性后, 比表面积增大, 吸附能力和去除污染物的能力增强. 另外, 阳离子膨润土对 COD 的去除率不如对色度的去除率高, 这是因为, 染料废水中的 COD 并不完全是染料引起的, 在废水中还存在着其他的污染物, 它们对水体的 COD 值也有一定的贡献 .

3　结论

(1) 与膨润土相比, 阳离子膨润土的比表面积有了不同程度的提高, 随着吸附 PDMDAAC 量的增加, 比表面积逐渐升高, 但吸附量过大, 比表面积下降 .

(2) 阳离子膨润土的吸蓝量随着吸附 PDMDAAC 量的增加而增加, 同时也受改性温度和粘度的影响 .

(3) 染料废水处理的结果表明, 阳离子膨润土对染料废水中色度和 COD 的去除比原土、活性碳和 PDMDAAC 都有更好的效果 .

参　考　文　献

[1] 崔学奇, 吕宪俊, 周国华, 膨润土的性能及其应用 [J] . 非金属矿业导刊, 2000, **14** (2): 6—9

[2] Breen C, Watson R, Polycation-Exchanged Clays as Sorbents for Organic Pollutants: Influence of Layer Charge on Pollutant Sorption Capacity [J] . *Colloid And Interface Science*, 1998, **208** (2): 422—429

[3] Churchman G J. Formation of Complexes between Bentonite and Different Cationic Polyelectrolytes and Their Use as Sorbents for Non-ionic and Anionic Pollutants [J] . *Apllied Clay Science*, 2002, **21** (3—4): 177—189

[4] Shen Yun-hwei; Preparation of Organabentonite Using Nonionic Surfactants [J] . *Chemosphere*, 2001, **44** (10): 989—995

[5] 杜灿敏, 冯萍, 周海刚, 钻井液用大阳离子中阳离子度的测定方法初探. 石油工业技术监督, 2000, (4): 27—31

[6] 国家建筑材料工业局, 膨润土试验方法 . 中华人民共和国建材行业标准, JC/T 593—1995

[7] 马福善, 张军, 周广增, 膨润土端面电荷改性研究 . 天津大学学报 1999, **32** (6): 759—762

[8] 王溪溪, 孙金余, 微波辅助分光光度法测定膨润土的吸蓝量 . 化学工程师, 2000, (3): 52—53

[9] 叶利华, 张湘惠, 魏萍, 示波极谱法测定膨润土的吸蓝量 . 分析化学, 1986, **14** (12): 928—930

[10] 姜应和, 林国锋, 印染废水脱色处理方法 . 环境科学与技术, 1998, **21** (3): 36—38

ww.cnki.net

THE STUDY OF PERFORMANCE OF PDMDAAC-BENTONITES—— SPECIFIC SURFACE AREA AND ETHYLENE BLUE ADSORBED

YUE Qin-yan[1] *LIU Yu-zhen*[2] *GAO Bao-yu*[1] *CAO Xian-yan*[1] *LI Yong*[1]

(1 School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan, 250100;
2 Shandong Normal University, Jinan, 250000)

ABSTRACT

PDMDAAC-bentonites were synthesized by replacing the metal ions of bentonite with PDMDAAC in aqueous solution and activating under high temperature. The ethylene blue adsorbed was determined using the titration method. The specific surface area was measured using adsorptive process. Dye wastewater was treated with PDMDAAC-bentonite and other agent of water treatment. The results show that the specific surface area and ethylene blue adsorbed of PDMDAAC-bentonite were increased with the increase adsorption quantity of PDMDAAC. Compared with bentonite and other agent of water treatment, the performance of PDMDAAC-bentonite for treating wastewater was better.

Keywords: PDMDAAC-bentonite; ethylene blue adsorbed; specific surface area.

第二届全国实验室管理科学研讨会

由中国分析测试协会主办、《分析试验室》编辑部承办的“第二届全国实验室管理科学研讨会”定于2005年4月17—21日在安徽省黄山市召开.

会议内容包括实验室管理科学、实验室认证认可、实验室比对、实验室信息管理系统(LMS)、实验室仪器设备运行及考核、实验技术人员培训等有关方面的学术研讨. 会议将邀请国内有关专家做大会报告. 欢迎全国各行业的实验室管理人员及实验室科研工作人员参加会议.

会议地点: 安徽省黄山市翡翠宾馆(黄山翡翠谷景区内, 总机: 0559-5577888)
筹备组地址: 北京新外大街2号603室实验室管理会议筹备组
邮政编码: 100088 电话/传真: 010-82013328 E-mail: ana-info@263.net 联系人: 孙臣良

中国分析测试协会
2005年3月4日

ww.cnki.net