

聚二甲基二烯丙基氯化铵改性高炉渣的制备及其应用

岳钦艳* 许鹏举 李 倩 刘莉莉

(山东大学环境科学与工程学院, 济南, 250100)

摘 要 用聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDMDAAC) 改性高炉渣以提高其对印染废水的处理能力. 研究了改性过程中改性剂浓度、温度和制备时间对改性效果的影响, 对模拟印染废水和实际印染废水进行了处理, 表明 PDMDAAC 改性大大提高了高炉渣对染料的吸附能力.
关键词 聚二甲基二烯丙基氯化铵, 高炉渣, 改性, 印染废水.

聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDMDAAC) 是一种具有特殊功能的水溶性阳离子, 已经被用来对一些比表面积较大的物质进行表面阳离子改性, 提高其吸附水中有机物的能力, 比如对粉煤灰和膨润土等进行改性, 对硝基苯酚、油墨废水和印染废水等进行处理^[1-3].

本文用 PDMDAAC 对高炉渣进行表面改性, 制得 PDMDAAC 改性高炉渣, 研究改性高炉渣在改性过程中温度、时间以及 PDMDAAC 溶液浓度对 PDMDAAC 在高炉渣颗粒表面吸附的影响, 并考察了 PDMDAAC 对模拟印染废水和实际印染废水的处理效果.

1 实验部分

1.1 改性方法

高炉渣 (BF-slag) 取自山东省莱芜市钢铁总厂, 使用电磁制样粉碎机粉碎 90 s, 过 120 目筛, 取筛下高炉渣备用.

取一定浓度的 PDMDAAC 水溶液置于圆底烧瓶中, 按 10.0 g/100 ml PDMDAAC 溶液的比例加入粉碎过的水淬高炉渣, 在一定温度的水浴中恒温搅拌一定时间, 产物经真空抽滤, 滤干后, 在 80—90℃ 下烘 2 h, 烘干后研磨, 过 120 目标准筛, 制成 PDMDAAC 改性高炉渣.

1.2 染料废水的脱色实验^[4]

称取 1.00 g 染料溶于 10 L 去离子水中, 搅拌均匀, 配成浓度为 $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟印染废水, (pH 在 5.5—6.7 之间). 取 100 ml 染料废水置于锥形瓶中, 加入一定量的改性高炉渣, 振荡 2 h, 离心, 取上层清液在染料对应的最大吸收波长处测定吸光度. 其脱色率 η 为:

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

2 结果与讨论

2.1 PDMDAAC 浓度对吸附量的影响

图 1 是 60℃, 不同 PDMDAAC 浓度时, 高炉渣吸附 PDMDAAC 的变化趋势. 由图 1 可以看出, PDMDAAC 在高炉渣颗粒表面的平衡吸附量随着 PDMDAAC 溶液浓度的增大而增大. 在 1%—3% 的范围内增长速度较快, 但超过 3% 后, 增长趋势不是很明显. 这是因为在浓度为 1%—3% 时, 高炉渣颗粒表面没有达到吸附饱和, 其表面还有较多的吸附空间, 另外, 浓度增加溶液中 PDMDAAC 的分子数增加, 所以 PDMDAAC 吸附量将随着溶液浓度的增加而增大; 而当浓度超过 3% 后, 高炉渣颗粒表面吸附 PDMDAAC 已经接近饱和, 剩余的吸附空间较少, 再增加溶液浓度对吸附量的影响就很小了. 尽

管 PDMDAAC 浓度为 4%、5% 时吸附量也有所增加, 但增加量很小, 并且超过 3% 后制备时抽滤比较困难, 所以将最佳制备浓度定在 3%。

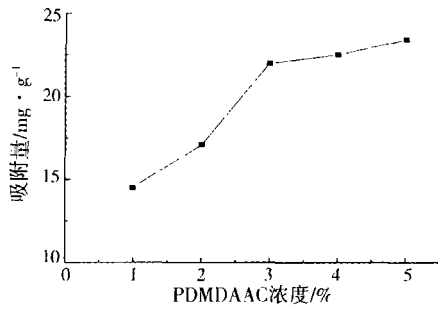


图 1 吸附量与改性剂浓度的关系

Fig 1 Effect of PDMDAAC concentration on adsorptive capacity

2.2 制备时间和温度对吸附量的影响

图 2(A) 是 PDMDAAC 溶液浓度为 3%, 制备时间为 120 min 时, 溶液温度对吸附量的影响。从图 2(A) 可以看出, 在 30—60℃ 的范围内, 随着温度的升高, PDMDAAC 的吸附量逐渐增大, 当温度达到 60℃ 时, 吸附量最高, 达到 $15.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当温度超过 60℃ 时, 再增加温度, 吸附量有所减小。

PDMDAAC 在高炉渣颗粒表面存在两种吸附: 物理吸附和化学吸附。其中因为高炉渣颗粒粒度较细, 具有一定的比表面积, 所以必然存在一定的物理吸附^[5-6]。由于高炉渣颗粒在水中存在部分水解, 即部分 Ca Mg Fe Al 等元素以阳离子形式溶解于水中^[7], 而 PDMDAAC 在水中以阳离子形式存在, 可以置换高炉渣表面的其它可溶性阳离子, 所以也存在一定的化学吸附, 图 2(A) 也证明了化学吸附的存在, 因为在吸附等温线上, 出现了吸附量随温度的增加而增加的现象^[8]。在温度较低的范围内, PDMDAAC 分子能量较低, 不够活跃, 与高炉渣表面碰撞机会比较少, 所以平衡吸附量较小。温度升高后, PDMDAAC 分子能量增加, 与高炉渣表面接触机会增多, PDMDAAC 分子有利于克服空间位阻而进入高炉渣表面, 所以吸附量增大。但是, 虽然温度升高吸附速率增大, 但脱附速率也在增大, 当温度超过 60℃ 后, 脱附速率超过吸附速率, 所以吸附平衡向脱附方向移动, 平衡吸附量减小。根据以上实验结果, 把改性高炉渣颗粒的最佳制备温度定为 60℃。

图 2(B) 是在 60℃ 时 3% 的 PDMDAAC 溶液中, 不同制备时间下改性高炉渣 PDMDAAC 的吸附量。从制备时间对吸附量的影响趋势可以看出, 吸附量随着时间的延长而增大。特别是在 40—100 min 范围内, 随时间延长吸附量增大的趋势比较明显。超过 100 min 后, 由于高炉渣颗粒表面已经接近吸附和脱附的动态平衡状态, 再随着时间的延长吸附量增长缓慢。为确保达到吸附平衡, 将最佳制备时间定为 120 min。

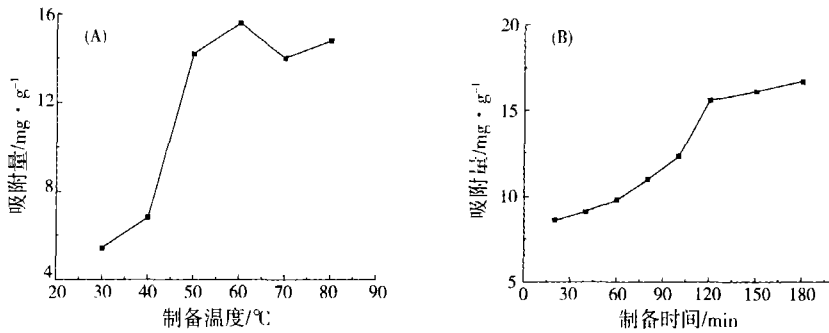


图 2 吸附量与制备时间和温度的关系

Fig 2 Effect of temperature and time on adsorptive capacity

2.3 PDMDAAC 改性高炉渣对染料废水的处理

2.3.1 对模拟染料废水的处理

利用 PDMDAAC 改性高炉渣分别对分散蓝 (S-BL)和活性翠蓝 (K-GL)的模拟废水进行吸附试验,同时与未改性的高炉渣进行对比. 结果见图 3

由图 3(A)可以看出, 高炉渣原渣对于活性翠蓝和分散蓝均有一定的去除效果, 并且均随着投加量的增加效果变好, 当投加量为 $10.0\text{mg} \cdot 100\text{mL}^{-1}$ 时, 对分散蓝和活性翠蓝的去除效果比较好, 分别达到 83.7% 和 90.4%. 虽然高炉渣原渣对这些染料具有一定的去除效果, 但投加量明显偏大, 在实际应用中势必造成污泥量偏大, 使处理成本偏高.

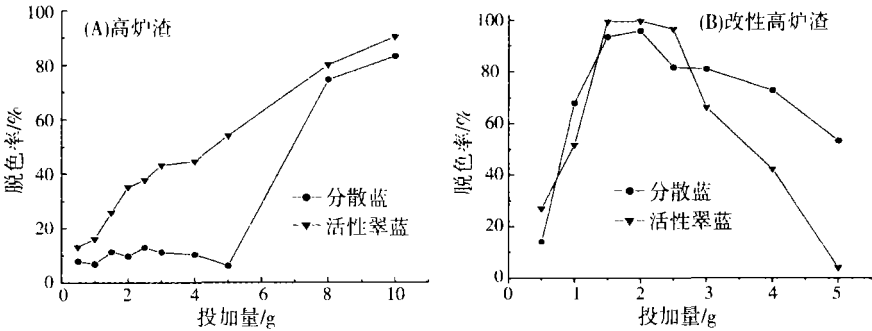


图 3 原渣和改性渣对模拟废水的处理
Fig 3 Effect of dosage on dye removal of simulated dyeing wastewater

图 3(B)可以看出, 用改性渣处理分散蓝和活性翠蓝, 在达到最佳效果之前, 都随着投加量的增加效果变好, 在达到最佳投加量后, 都有一个明显的随投加量增加而效果变差的过程. 与原渣相比, 经过 PDMDAAC 改性的高炉渣对各种染料的处理能力均大大增强. 在最佳投加量时, 对两种染料的去除率均可达到 95% 以上, 对活性翠蓝可达到 99% 以上. 其效果不仅好于高炉渣原渣, 也优于只用 PDMDAAC 时的最佳效果^[10]. 另外, 用改性渣在处理这两种染料废水时, 和原渣相比, 其投加量大大降低, 在投加量为 $1-2.5\text{g} \cdot 100\text{mL}^{-1}$ 时即可达到最佳效果, 而且都好于原渣最大投加量 $10.0\text{g} \cdot 100\text{mL}^{-1}$ 时的脱色效果. 由图中还可以看出, PDMDAAC 改性渣对活性翠蓝的处理效果好于对分散蓝的处理效果, 但达到最佳效果之后, 对活性翠蓝的处理效果随投加量增加而变差的趋势也比较明显. 由于对两种染料均存在随投加量增加而效果变差的趋势, 所以在实际应用中需要事先通过试验确定所处理废水的最佳投加范围.

2.3.2 印染废水的处理

印染废水取自山东省滨州新华印染厂, 取样时间为 2005 年 3 月 25 日, 取样点选在车间排放口. 废水指标: $\text{pH} = 10.62$, $\text{COD} = 4680\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 印染废水呈靛青色, 略有异味. 用 PDMDAAC 改性高炉渣对实际印染废水进行处理, 处理结果如图 4 所示.

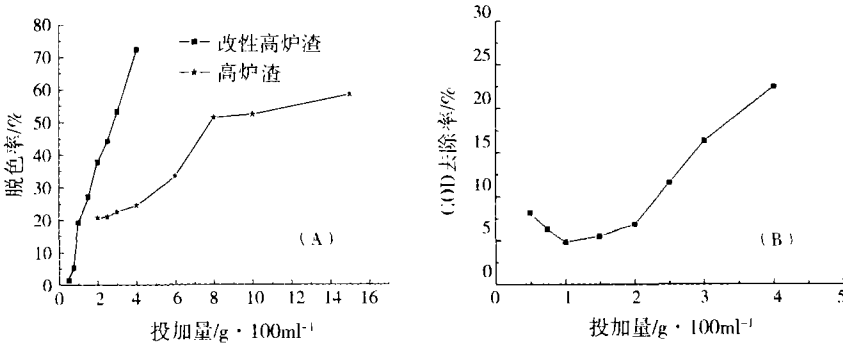


图 4 高炉渣对实际印染废水的处理
Fig 4 Effect of dosage on treatment of dyeing wastewater

由图 4(A)可以看出, 高炉渣原渣对实际水样色度有一定的处理效果, 但投加量明显偏大, 当脱色率为 51.3%时, 投加量达到 $8\text{g}\cdot 100\text{mL}^{-1}$. 而经过 PDMDAAC改性的高炉渣对实际废水的处理能力大大提高, 当投加量为 $4\text{g}\cdot 100\text{mL}^{-1}$ 时, 脱色率达到 72.4%. 由于改性高炉渣本身比表面积比较小, 而实际印染废水的成分也比较复杂, 含有除染料之外的诸如浆料、油剂、助剂等多种物质, 影响了对染料的吸附, 所以实际效果低于模拟废水的处理效果.

结合图 4(B)对 COD的处理效果, 可以看出, 改性渣对色度具有较好的去除效果, 而对 COD的去除效果则较差.

3 结论

(1) 在制备过程中, PDMDAAC溶液浓度、温度和时间对 PDMDAAC吸附量的影响比较大, 最佳制备工艺条件为: PDMDAAC溶液浓度为 3%, 温度为 60℃, 制备时间为 120min

(2) PDMDAAC改性高炉渣对模拟废水中分散蓝和活性翠蓝的最高去除率分别可以达到 95.8%和 99.6%.

参 考 文 献

[1] 张红梅, 彭先佳, 栾兆坤等, PDMDAAC-膨润土对硝基苯酚吸附特性的研究 [J]. 环境化学, 2005 24 (2) : 205—208
[2] 肖杰, 赖喜德, 周卿, PDMDAAC改性粉煤灰脱色性能研究. [J], 2005 24 (4) : 50—52
[3] 岳钦艳, 刘玉真, 卢欢亮等, PDMDAAC阳离子膨润土处理染料废水的研究 [J]. 环境化学, 2004 23 (1) : 102—104
[4] 曾秀琼, 无机-有机膨润土对活性艳红染料废水的处理 [J]. 环境科学与技术, 2000, 91 (3) : 30—33
[5] 于衍真, 李云兰, 高炉矿渣对工业废水处理的实验研究 [J]. 工业水处理, 1999 19 (2) : 12—13
[6] 宋世谟, 王正烈, 李文斌, 物理化学 (下) (M). 北京: 高等教育出版社, 1993, 182—184
[7] 徐根良, 陈雪明, 陈海辉, 废渣法处理酸性重金属废水技术研究 [J]. 水处理技术, 1994, 20 (2) : 116—120
[8] 印永嘉, 王雪琳, 奚正楷, 物理化学简明教程 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1999 383—384

PREPARATION AND APPLICATION OF PDMDAAC-BF SLAG

YUE Qin-yan XU Peng-ju Li Qian LIU Li-li

(School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan, 250100, China)

ABSTRACT

To improve the absorbability of boiler furnace(BF) slag in treating dyeing wastewater, it was modified by using PDMDAAC. The current paper deals with an investigation on the effects of preparation time, temperature and concentration of PDMDAAC on the preparation of PDMDAAC-BF slag, and the results show the best process conditions. Treatment of simulated and practical dyeing wastewater had been carried out and showed PDMDAAC-BF slag had stronger absorbability in treating dyeing wastewater than that without modifying.

Keywords PDMDAAC, boiler furnace slag modifying, dyeing wastewater