

硅藻土改性及其在废水处理中的应用研究现状

刘自莲¹, 李鹏², 施永生¹, 赵萌¹, 徐冰峰¹

(1.昆明理工大学 建筑工程学院, 昆明 650224; 2.大理州经济委员会, 云南 大理 671000)

摘要: 硅藻土是一种用途广泛的非金属矿物。介绍了硅藻土基本性质、吸附机理, 综述了硅藻土的改性方法及近年来改性硅藻土在废水处理中的研究现状, 以及未来的发展趋势。

关键词: 硅藻土; 改性硅藻土; 吸附机理; 废水处理

中图分类号: X703.5; TQ424.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2455(2010)04-0005-04

Research status of diatomite modification and its application in wastewater treatment

LIU Zi-lian¹, LI Peng², SHI Yong-sheng¹, ZHAO Meng¹, XU Bing-feng¹

(1. Faculty of Architectural Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China; 2. Dali Province Economy Committee, Dali 671000, China)

Abstract: Diatomite is a widely used non-metallic mineral. The basic characteristics, adsorption mechanisms of diatomite was presented, the methods for diatomite modification and the research status of modified diatomite in wastewater treatment were summarized, and the future development tendency of the said material was pointed out at the same time.

Keywords: diatomite; modified diatomite; adsorption mechanism; wastewater treatment

工业废水及城市生活污水的排放, 造成了较为严重的环境污染, 废水的治理越来越受到重视。一些传统的方法耗资巨大, 且有机物去除率较低, 这使得废水的处理相应带来较为沉重的经济负担。因此, 需要探索一些新的废水处理的方法。由于硅藻土独特的微孔结构, 利用其吸附性能来处理废水不仅可以降低成本, 而且还可以更有效地利用矿产资源^[1]。

硅藻土是由硅藻及其它微生物的硅质遗骸组成的生物硅质岩, 它具有比表面积大、孔隙率高、堆密度小、吸附性能强、化学稳定性高(除溶于氢氟酸外, 不溶于任何强酸, 易溶于碱)等优点。硅藻土表面被大量硅羟基所覆盖, 水介质中其颗粒表面带有负电荷, 具有很强的吸附正电荷的能力。因此, 硅藻土在废水处理方面的应用日益广泛^[2-7]。本文对近年来硅藻土的改性及其在废水处理中的应用研究现状进行了系统阐述, 并对改性硅藻土在废水处理中未来的研究方向及发展空间作了展望。

1 硅藻土的成分及吸附机理

1.1 硅藻土的成分

硅藻土是由硅藻生物遗骸沉积形成的天然无定形二氧化硅, 具有蛋白石-A结构。其矿物成分主要是蛋白石 $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及其变种^[4], 化学成分主要是 SiO_2 , 含有少量 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 P_2O_5 和有机质。从硅藻土的微观形态可以看到, 硅藻土壳体上微孔密集、堆密度小、比表面积大、密度小、耐酸, 因此具有较强的吸附能力和过滤性能, 能吸附大量微细的胶体颗粒^[8]。

1.2 硅藻土处理废水的作用机理

硅藻土具有很强的吸附能力和很大的吸附容量, 因为硅藻壳体具有大量的、有序排列的微孔, 从而使硅藻土具有很大的比表面积, 其比表面积为 $3.1 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$, 能吸收自身质量 $3 \sim 4$ 倍的杂质。另

基金项目: 昆明理工大学青年基金资助项目(KKZ2200806054)

收稿日期: 2010-04-18; 修回日期: 2010-06-11

外, 硅藻土的表面及孔内表面分布有大量的硅羟基, 硅羟基在水溶液中离解出 H^+ , 使其颗粒表现出一定的表面负电性, 所以对于带正电荷的胶体态污染物来说, 硅藻土可通过电中和而使胶体脱稳。但城市废水中的胶体颗粒大多是带负电荷的, 所以就采用提纯后的硅藻精土作为废水处理剂, 它只能对带负电的胶体颗粒起压缩双电层的作用, 而无法使其脱稳, 从而无法得到理想的废水处理效果。向硅藻精土中加入适量的其它阳离子混凝剂, 制成改性硅藻土混凝剂, 这些阳离子混凝剂可以采用普通的铝系或铁系混凝剂。经过改性的硅藻精土可同时对正电荷和负电荷胶体颗粒的脱稳, 从而大大提高废水处理的效果。而且外加的铝系或铁系絮凝剂可以使正磷酸盐和部分重金属离子从溶解态转化为颗粒态, 继而通过絮凝沉淀将它们有效地去除。

由于硅藻精土具有巨大的比表面积和强大的表面吸附性能, 脱稳胶体极易被吸附到硅藻土上, 且附着了污染物质的硅藻土颗粒间也有很大的相互吸附能力。所以将改性硅藻土作为混凝剂加入到废水中后, 能快速形成粒度和密度都较大的絮体, 且该絮体的稳定性好, 甚至当絮体被打碎后, 还可发生再絮凝, 这是其它的铝盐、铁盐等常用废水处理剂所无法比拟的。另外, 硅藻土颗粒可作为形成絮体的骨架, 改善矾花的结构, 即有助凝的作用, 使形成的絮体密实而有较好的沉降性能, 从而改善了一般的化学絮凝剂(特别是铝系絮凝剂)产生的矾花松散、不易下沉的状况^[4,9]。

硅藻土颗粒和絮体颗粒都具有巨大的比表面积和强大的吸附力, 并具有表面电荷, 使得废水中的溶解性污染物质也能被部分地选择吸附而去除, 特别是色度和金属离子等。

总之, 改性硅藻土处理废水时的作用机理是非常复杂的, 脱稳絮凝、物理吸附、沉淀反应等多个过程同时进行, 废水净化的过程是这些过程协同作用的结果。

2 硅藻土改性及其在废水处理中的应用研究

由于城市生活污水或工业废水中的胶体颗粒大多是带负电的, 如用普通的硅藻土作为废水处理剂, 因硅藻土表面带负电荷而无法使胶体颗粒脱稳, 处理效果不佳。所以在实际应用中, 首先是对硅藻土进行改性, 通过改性, 可以使其对带负电的胶体颗粒也能脱稳。此外, 表面改性还可以使

硅藻土表面带有不同基团, 应用范围更广^[10]。

2.1 硅藻土的改性方法

硅藻土的改性方法有如下几种: ①用铝、铁等带正电荷的离子对其进行表面改性; ②加入其它的絮凝剂复合制成改性硅藻土; ③对其进行酸化、灼烧等活化处理。国内外研究采用的改性剂多为各种季铵盐阳离子。

2.2 硅藻土改性及其在废水处理中的应用

2.2.1 硅藻土的有机改性

杜玉成等^[1]用溴化十六烷基三甲铵、四甲基溴化铵以及聚丙烯酰胺对硅藻土进行改性, 并用制备得的改性硅藻土对苯酚、脂肪酸进行去除效果研究, 结果表明: 质量分数为 1.0% 的溴化十六烷基三甲铵、质量分数为 0.01% 的聚丙烯酰胺改性的硅藻土对废水中苯酚、脂肪酸等有机物的去除效果最好, 吸附去除率可达 80%。该研究成果在河北某污水厂做应用试验, 初步效果较为理想。

罗道成等^[11]用质量分数为 10% 的溴化十六烷基三甲铵溶液对硅藻土进行改性, 然后对其进行焙烧活化, 制备出改性硅藻土, 并用改性硅藻土对含 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的电镀废水进行吸附试验研究, 结果表明, 吸附后废水中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的浓度显著低于国家排放标准。

李门楼^[5]用质量分数为 10% 的溴化十六烷基三甲铵溶液对提纯后的硅藻土进行改性, 并用制备出的改性硅藻土对含锌电镀废水进行试验研究, 结果表明: 在废水 pH 值为 4.0~7.0、锌的质量浓度为 0~100 mg/L 范围内, 按锌与改性硅藻土质量比为 1:30 投加改性硅藻土进行处理, 锌去除率可达 98% 以上, 处理后废水中锌含量显著低于国家排放标准。吸附 Zn^{2+} 后的硅藻土可用 1.0 mol/L HCl 溶液进行洗脱, 洗脱率可达 94% 以上, 而经过洗脱再生的改性硅藻土可重新投入使用。

高保娇等^[7]采用浸渍法, 用聚乙烯亚胺(PEI)对硅藻土进行表面改性, 研究了经 PEI 表面改性的硅藻土对苯酚的捕集行为。结果表明, 凭借强烈的静电相互作用, 表面带负电荷的硅藻土粉体对阳离子性大分子 PEI 具有很强的吸附能力, 表面改性后, 硅藻土粉体表面的电性发生了根本性改变, 且等电点由 $pH = 2.0$ 移至 $pH = 10.5$ 。在中性溶液中, 硅藻土对水溶液中的苯酚饱和吸附量可达 92 mg/g; 在酸性溶液中, 改性硅藻土对水溶液中的苯酚

产生一定的吸附作用, 但由于 PEI 分子链高度的质子化, 吸附量很低。

曹亚丽^[12]用聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDMDAAC) 对提纯后的硅藻土进行表面改性, 制备得有机改性硅藻土, 并以其进行吸附去除水中腐植酸试验。结果表明, 在 20 ℃, pH = 6.0 的条件下, 当改性硅藻土的投加量为 0.4 g/L, 吸附时间为 120 min 时, 对腐植酸的吸附去除率达 83.15%。改性硅藻土对腐植酸的吸附行为符合 Freundlich 等温方程式。

詹树林等^[13]先对硅藻原土进行焙烧和酸洗(即活化)以改善其孔结构和表面活性, 然后用有机高分子聚合物聚二甲基二烯丙基氯化铵、聚双氰胺甲醛、聚丙烯酰胺中的一种或两种以上对硅藻土进行改性, 制得改性硅藻土。改性硅藻土对含有有机物废水的处理效果得到明显提高, 对纺织染整、造纸工业污水具有显著净化脱色作用。

李增新等^[14]用壳聚糖(脱乙酰度为 90%)的醋酸溶液, 对焙烧活化处理后的硅藻土进行改性, 制成壳聚糖改性硅藻土, 用于处理实验室有机废液研究, 静态吸附试验结果表明, 壳聚糖与硅藻土质量比为 1:20, 吸附剂用量为 30 g/L, 废液中 COD_C 的质量浓度为 1 000 mg/L, pH = 6, 吸附平衡时间为 30 min 时, 有机废液经处理后 COD_C 去除率最好, 为 72%。动态吸附试验结果表明, COD_C 浓度不大于 1 000 mg/L 的有机废液, 经两级处理, 流经壳聚糖改性硅藻土吸附柱后, 流出液 COD_C 的残留量小于 100 mg/L, 符合国家排放标准。

2.2.2 硅藻土的无机改性

蒋小红等^[9]分析了改性硅藻土处理城市废水的技术原理, 指出改性硅藻土相对于一般的铝盐、铁盐等污水处理剂, 具有效果稳定、二次污染少、可回收利用空间大、价格低廉等优点, 提出了该技术的常规和改进的工艺流程, 从理论上说明该技术的可行性。结合生产性试验的研究结果表明, 在硅藻精土中加入适量的传统的铝盐、铁盐絮凝剂、无机高分子絮凝剂及有机高分子絮凝剂、混凝剂中的一种或几种复合而成的改性产物, 对城市废水进行生产性试验, 结果表明, 该技术对 COD_C 和 BOD₅ 去除率分别达到 70% 和 73% 左右, 对 SS 和 TP 的去除率分别大于 94% 和 92%, 从而进一步验证了该技术的可行性。

刘建伟^[15]采用林金画等^[16]发明的由硫酸铝(或氯化铝、氯化铁、硫酸亚铁等无机絮凝剂)和石灰对硅藻精土改性制备得的改性硅藻土新工艺(即在原二沉池后增设一个投加改性硅藻土的曝气澄清池), 对制浆废水进行中试试验, 结果表明, 采用新工艺后, 能够使制浆废水和造纸废水的出水 COD_C 的质量浓度分别达到 200 和 120 mg/L 的新排放标准, 也能够使再生纸废水的 COD_C 的质量浓度达到 100 mg/L 以下, 并使 BOD₅、SS 和色度等指标达到《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB 3544—2008)的要求。

Jinlu Wu 等^[17]对比研究了硫酸铝及石灰改性得的硅藻土、原硅藻土和活性炭对废水处理的效果, 结果表明原硅藻土投加量为 300 mg/L 时, 可以去除大部分有机质和重金属离子, 但是对砷、铵、磷等去除效果较差。用硫酸铝及石灰改性后硅藻土对于各种污染物的去除率都能提高 20% ~ 50%, 在投加量仅为 150 mg/L 时, 就可以使各种污染物指标达到国家标准。

夏士朋等^[18]用碳酸钙对硅藻土进行改性, 然后以其对废水中 Cu²⁺、Cr³⁺、Pb²⁺ 和 Zn²⁺ 4 种重金属离子进行处理, 试验结果表明, 碳酸钙质量分数约为 35% 的硅藻土是处理含重金属废水的一种很好的吸附剂。在静态试验条件下, 吸附容量为 3.5 ~ 4 mmol/g。但含碳酸钙硅藻土的机械强度只有 3.43 MPa。现已有人在天然的含碳酸盐硅藻土中加入 10% ~ 15% 的膨润土作粘合剂, 提高材料机械强度至 8.82 ~ 10.79 MPa, 这样能够满足在废水处理过程中的使用。

张秀丽等^[19]用碳酸钙对硅藻土进行改性, 然后用改性硅藻土吸附模拟废水中重金属离子 Cu²⁺, 试验研究表明, 吸附过程中硅藻土用量、吸附时间、溶液 pH 值, 是影响硅藻土对重金属离子 Cu²⁺ 吸附去除的主要因素。其中, pH 值是影响吸附的最主要的因素。最佳吸附条件: 吸附时间为 60 min, pH 值为 4, 改性硅藻土投加量为 12 g/L。

郭晓芳等^[20]用氢氧化钠和氯化锰对硅藻土改性, 制得锰基改性硅藻土, 并用此改性硅藻土对电镀废水中的 Pb²⁺、Zn²⁺ 进行吸附研究。结果表明, 低离子强度、中偏碱性、室温环境均有利于吸附过程进行, 吸附平衡时间为 30 min, 电镀废水经改性硅藻土处理后, 废水中 Pb²⁺ 和 Zn²⁺ 的浓度均达到

《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准。饱和吸附的改性硅藻土,可用 CaCl_2 溶液进行再生。

Zhan Shulin 等^[21]对硅藻土进行氢氧化镁改性(采用原位沉淀法由 MgCl_2 及 NaOH 在硅藻土上制备了氢氧化镁),并用改性硅藻土对阴离子染料进行吸附研究。结果表明,改性硅藻土对染料的吸附能力比原硅藻土及氢氧化镁都高;改性硅藻土对染料的吸附更符合 Freundlich 模型。

2.2.3 硅藻土的其它改性

张艳丽^[22]用质量分数为 10% 的 NaOH 溶液对硅藻土进行改性,并用改性硅藻土对含氟废水进行试验研究。结果表明,改性硅藻土投加量为 100~150 mg/L,处理时间为 60 min, $\text{pH} = 6 \sim 9$,室温条件下,用 NaOH 改性并高温活化后的硅藻土对含氟废水的除氟率可达到 97% 以上,处理后的废水中氟离子浓度达到国家污水排放标准。

刘景华等^[23]采用微波辐射技术及硫酸对硅藻土进行活化改性,并用来处理生活污水。结果表明,用微波及硫酸共同改性后,硅藻土对水中硫化物的吸附能力显著增强。改性后硅藻土处理生活污水效果良好,硫化物去除率达到 87%, COD_G 浓度下降了约 82%,水质达到国家污水排放一级标准。

3 改性硅藻土在废水处理方面的发展前景

我国硅藻土资源丰富,但由于我国硅藻土的品位普遍较低,所以其应用领域受到一定限制。但随着近年来我国在硅藻土提纯方法和提纯技术方面的发展,生产硅藻精土的成本大为降低,从而拓宽了其应用领域。

将硅藻土应用到废水处理领域,不但为我国丰富的硅藻土资源开辟了一个广阔的新市场,也有利于缓解我国目前污染治理方面所面临的“二次污染”问题,且因为硅藻土是一种天然矿物,硅藻土污泥的回收利用空间大,且稳定性好,经适当的处理,可回用到农业、废水处理或建材等领域。但因改性硅藻土废水处理技术还是一项较新的技术,各方面还不完善,还需加强理论和实际工程应用上的进一步研究和探索。

参考文献:

[1] 杜玉成,张红.某低品位硅藻土提纯及作为污水处理剂的改性研究[J].非金属矿,2001,24(1):44-45.
[2] 杜建康,张林生,夏明芳. TiO_2 -硅藻土复合光催化剂降解二甲苯甲酰胺研究[J].工业用水与废水,2007,38(6):38-40.

[3] 王银叶,单杰,张春青. X 分子筛-硅藻土复合吸附剂对废水中亚甲基蓝吸附性能的研究[J].工业用水与废水,2009,40(5):53-56
[4] 罗智文,陈琳,莫小平.硅藻土的吸附机理和研究现状[J].内江科技,2008,(9):110-111.
[5] 李门楼.改性硅藻土处理含锌电镀废水的研究[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2004,19(3):81-84.
[6] 王利剑,郑水林.非金属矿物纳米二氧化钛在废水处理中的应用[J].无机盐工业,2005,37(8):51-54.
[7] 高保娇,姜鹏飞,安富强,等.聚乙烯亚胺表面改性硅藻土及其对苯酚吸附特性的研究[J].高分子学报,2006,(1):70-75.
[8] 王宗霞,曾路,王小波,等.硅藻土在扫描电镜下的微观形貌[J].电子显微学报,2006,25(S0):345-346.
[9] 蒋小红,喻文熙,曹达文,等.改性硅藻土处理城市污水技术的可行性研究[J].环境科学与技术,2007,30(3):76-78.
[10] 王红丽,董锦芳,杜高翔.硅藻土提纯改性及应用研究进展[J].中国非金属矿工业导刊,2007,(6):9-13.
[11] 罗道成,刘俊峰.改性硅藻土对废水中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附性能的研究[J].中国矿业,2005,14(7):69-71.
[12] 曹亚丽.硅藻土的有机改性及其对腐植酸的吸附[J].青岛科技大学学报,2006,27(6):486-492.
[13] 詹树林,方明晖,林俊雄,等.一种有机聚合物-硅藻土复合凝胶剂的制备方法[P].中国;CN101041478A,2007-09-26.
[14] 李增新,王国明,孟韵,等.壳聚糖改性硅藻土处理实验室有机废液[J].实验技术与管理,2009,26(8):23-25.
[15] 刘建伟.改性硅藻土新工艺使制浆造纸废水达到新排放标准的应用研究[J].化学工程与装备,2009,(7):173-175.
[16] 林金画,吴金炉.废水处理用的改性硅藻精土的配方及其制备方法[P].中国;CN1673109A,2005-09-28.
[17] Jinlu Wu, Y S Yang, Jinhua Lin. Advanced tertiary treatment of municipal wastewater using raw and modified diatomite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 127(1-3): 196-203.
[18] 夏士朋,石诚.改性硅藻土处理废水中重金属离子[J].河南化工,2002,(5):24-25.
[19] 张秀丽,曹新,赵增迎.改性硅藻土处理含重金属 Cu^{2+} 废水[J].中国非金属矿工业导刊,2007,(1):58-59.
[20] 郭晓芳,刘云国,樊霞,等.改性新型 Mn-硅藻土吸附电镀废水中铅锌的研究[J].非金属矿,2006,29(6):42-45.
[21] Zhan Shulin, Lin Junxiang, Fang Minghui, et al. Adsorption of anionic dye by magnesium hydroxide-modified diatomite[J].稀有金属材料与工程,2008,37(S2):644-647.
[22] 张艳丽.改性硅藻土处理含氟废水的研究[J].唐山学院学报,2007,20(6):53-54.
[23] 刘景华,吕晓丽,魏丽丹,等.硅藻土微波改性及对污水中硫化物吸附的研究[J].非金属矿,2006,29(3):36-37.

作者简介:刘自莲(1980-),女,云南永胜人,实验师,硕士,主要从事污水处理与资源化研究,(电话)0871-3801078(电子邮箱)21183631@qq.com。

硅藻土改性及其在废水处理中的应用研究现状

作者: 刘白莲, 李鹏, 施永生, 赵萌, 徐冰峰, LIU Zi-lian, LI Peng, SHI Yong-sheng, ZHAO Meng, XU Bing-feng
作者单位: 刘白莲, 施永生, 赵萌, 徐冰峰, LIU Zi-lian, SHI Yong-sheng, ZHAO Meng, XU Bing-feng (昆明理工大学, 建筑工程学院, 昆明, 650224), 李鹏, LI Peng (大理州经济委员会, 云南, 大理, 671000)
刊名: 工业用水与废水 
英文刊名: INDUSTRIAL WATER & WASTEWATER
年, 卷(期): 2010, 41 (4)

参考文献(23条)

1. 杜玉成, 张红. 某低品位硅藻土提纯及作为污水处理剂的改性研究 2001(1)
2. 杜建康, 张林生, 夏明芳. TiO₂-硅藻土复合光催化剂降解二甲基甲酰胺研究 2007(6)
3. 王银叶, 单杰, 张春青. X分子筛-硅藻土复合吸附剂对废水中亚甲基蓝吸附性能的研究 2009(5)
4. 罗智文, 陈琳, 莫小平. 硅藻土的吸附机理和研究现状 2008(9)
5. 李门楼. 改性硅藻土处理含锌电镀废水的研究 2004(3)
6. 王利剑, 郑水林. 非金属矿物基纳米二氧化钛在废水处理中的应用 2005(8)
7. 高保娇, 姜鹏飞, 安富强, 赵书英. 聚乙烯亚胺表面改性硅藻土及其对苯酚吸附特性的研究 2006(1)
8. 王宗霞, 曾路, 王小波. 硅藻土在扫描电镜下的微观形貌 2006(z0)
9. 蒋小红, 喻文熙, 曹达文, 周恭明. 改性硅藻土处理城市污水技术的可行性研究 2007(3)
10. 王红丽, 董锦芳, 杜高翔. 硅藻土提纯改性及应用研究进展 2007(6)
11. 罗道成, 刘俊峰. 改性硅藻土对废水中Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺吸附性能的研究 2005(7)
12. 曹亚丽. 硅藻土的有机改性及其对腐植酸的吸附 2006(6)
13. 詹树林, 方明晖, 林俊雄. 一种有机聚合物-硅藻土复合混凝剂的制备方法 2007
14. 李增新, 王国明, 孟韵, 李俊. 壳聚糖改性硅藻土处理实验室有机废液 2009(8)
15. 刘建伟. 改性硅藻土新工艺使制浆造纸废水达到新排放标准的应用研究 2009(7)
16. 林金画, 吴金炉. 废水处理用的改性硅藻精土的配方及其制备方法 2005
17. Jinlu Wu, Y S Yang, Jinhua Lin. Advanced tertiary treatment of municipal wastewater using raw and modified diatomite 2005(1-3)
18. 夏士朋, 石诚. 改性硅藻土处理废水中重金属离子 2002(5)
19. 张秀丽, 曹新, 赵增迎. 改性硅藻土处理含重金属Cu²⁺废水 2007(1)
20. 郭晓芳, 刘云国, 樊霆, 黄玉娥. 改性新型Mn-硅藻土吸附电镀废水中铅锌的研究 2006(6)
21. 詹树林, 林俊雄, 方明晖, 钱晓倩. 氢氧化镁改性硅藻土对阴离子染料的吸附性能研究 2008(z2)
22. 张艳丽. 改性硅藻土处理含氟废水的研究 2007(6)
23. 刘景华, 吕晓丽, 魏丽丹, 程志强, 张奶玲, 窦森. 硅藻土微波改性及对污水中硫化物吸附的研究 2006(3)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gyysyfs201004002.aspx