

不同沸石材料对沼液中 COD 静态吸附去除的研究

邢 贇^{1,2}, 陈玉成^{1,2}, 熊佰炼^{1,2}, 陈 瑶^{1,2}, 常 琛^{1,2}

(1. 西南大学 资源环境学院, 重庆 400716; 2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

摘要: 集中型沼液由于含有较丰富的有机营养成分, COD 负荷较高。为了寻找高效 COD 吸附基质, 以天然斜发沸石 (TRF)、微波与氯化钠联合改性沸石 (WLF)、CPB 改性沸石 (CPBF)、微米级 (WF) 以及亚微米级 (YWF) 两种粉煤灰合成沸石为研究对象, 对沼液 COD 的热力学吸附解吸进行研究。结果表明, 与其他 4 种沸石材料相比, CPBF 具有更高的 COD 吸附量和吸附速率以及更低的解吸率, 因此具有较大的沼液 COD 吸附优势, 是优良的吸附材料。

关键词: 沼液; COD; 沸石; 吸附; 解吸

中图分类号: S216.2

文献标识码: A

文章编号: 1003-188X(2013)11-0227-04

0 引言

沼液属高浓度有机废水^[1], 含有较丰富的有机营养成分如有机质、腐植酸、粗纤维、维生素、酶和多种氨基酸等, 所以往往出料沼液的 COD 负荷较高^[2], 给集中型沼液的后续处理带来较大压力。目前, 针对沼液的后续处理一般是好氧、物理、化学处理的组合工艺系统^[3]; 而沼液的高 COD 负荷一方面会增加工艺运行成本和处理难度, 另外也会造成大量原本可作为有机肥料的营养成分白白浪费。

由于吸附法可以使用某些多孔或比表面积大的固体物质通过离子交换、静电作用力、表面吸附反应等各种作用力对水中 COD 物质进行吸附去除, 既可以有效回收沼液中有有机营养成分, 又可一定程度上消减有机污染负荷, 而且与传统处理方法相比, 具有污泥产生少, 处理设备简单, 处理效果稳定、经济且回收率较高等优点, 所以是一种值得重点关注的集中型沼液处理途径。

目前, 国内外研究表明许多天然粘土矿物都对废水中有机物具有一定的吸附作用, 沸石则是其中常用的粘土矿物^[4-6]。它是一种含水的碱金属和碱土金属架状铝硅酸盐矿物, 由于其具有强大的离子交换吸附性^[7]、吸附性、扩散性和催化性等, 因此在污水吸附处理方面得到广泛使用。因此, 利用沸石材料的特性对

沼液有机污染物质进行吸附去除, 既可减轻沼液后续处理工艺压力, 又可回收部分营养元素进而开发肥料产品, 具有很强的现实意义。但是, 目前国内外对于沸石在沼液方面的处理方面的应用鲜见报道。为此本试验以不同沸石材料为研究对象, 探讨沸石材料对沼液中 COD 静态吸附解吸的机制效应, 并通过对比研究, 以期从中找到高效稳定可靠且廉价的吸附介质。

1 材料与方法

1.1 供试材料

沼液: 取自重庆合川区某大型养猪场沼气池沼液出水, pH 为 7.4 ~ 7.6; COD, NH₄⁺-N, TP, TK 浓度分别为 6727, 968, 69, 455 mg/L。

沸石: 毫米级天然沸石 (TRF) 购自河南信阳, 微米级沸石 (WF) 以及亚微米级沸石 (YWF) 购自山西运城奥新纳米科技有限公司, 微波氯化钠联合改性毫米级天然沸石 (WLF) 和表面活性剂 (十六烷基溴化吡啶) 改性毫米级天然斜发沸石 (CPBF) 由本实验室自制。各沸石材料基本理化性质如表 1 所示。

表 1 各沸石材料基本理化性质

	粒径 /μm	CEC /cmol·kg ⁻¹	比表面积 /m ² ·g ⁻¹
天然沸石	2 000 ~ 3 000	85.33	47.50
物化改性沸石	2 000 ~ 3 000	102.58	58.20
CPB 沸石	2 000 ~ 3 000	59.27	26.10
微米级沸石	3.2 ~ 4.5	127.85	79.60
亚微米级沸石	0.75 ~ 0.83	218.25	95.20

收稿日期: 2013-01-10

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目 (2010BAD03B03)

作者简介: 邢 贇 (1982-), 男, 河南信阳人, 博士研究生, (E-mail) xingze19821103@126.com。

通讯作者: 陈玉成 (1965-), 男, 湖北监利人, 教授, (E-mail) chen-yucheng@swu.edu.cn。

1.2 试验设计与方法

1.2.1 各沸石材料对 COD 的等温吸附

分别称取各沸石材料 1g 于 100mL 离心管中,加入按照一定比例稀释的集中型沼液 50mL,置于恒温摇床中以 160r/min,温度(25±1)℃下振荡 24h;最后在 3 500r/min 转速下离心 10min,采用重铬酸钾法测定上清液中 COD 的浓度。

1.2.2 各沸石材料对 COD 的等温解吸

吸附试验完毕后倒掉全部上清液,并用蒸馏水洗涤清洗,再加入 0.05 mol/L NaNO₃ 溶液 50 mL 作为解吸剂,在恒温摇床中以 160r/min,温度(25±1)℃下振

荡平衡 24h 后,以 3 500r/min 离心 10 min,再采用重铬酸钾法测定上清液中 COD 的浓度加以分析。

2 结果与讨论

2.1 不同沸石材料对 COD 的浓度的吸附

5 种沸石材料的 COD 吸附曲线如图 1 所示。在 25℃ 时,5 种沸石材料对上清液中 COD 的浓度的吸附量均随初始浓度增加而增加,但增加幅度随着浓度进一步加大而逐渐放缓。这是由于各沸石材料都具有一定的交换吸附容量,在吸附增加到一定程度后吸附能力逐渐降低所致。

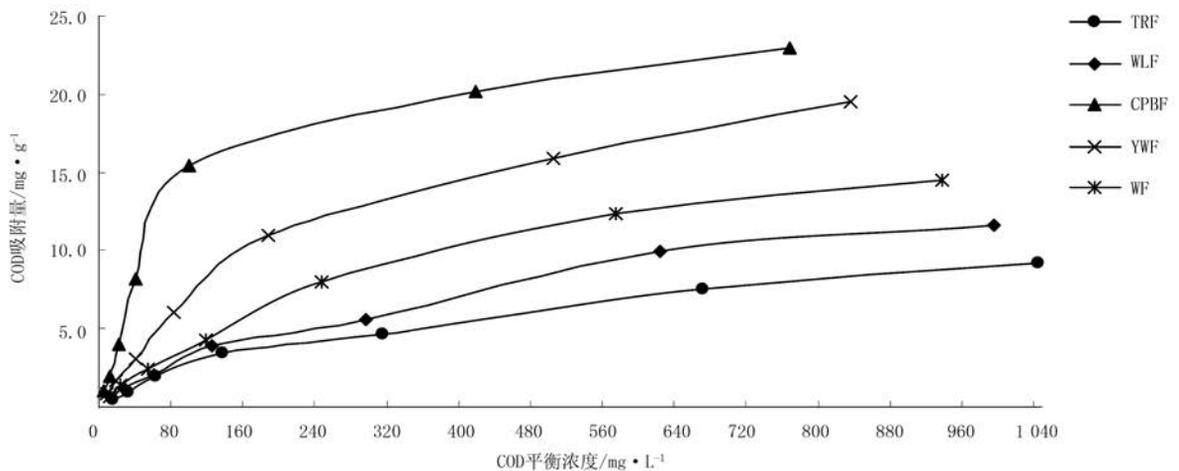


图 1 5 种沸石材料的 COD 吸附等温曲线(25℃)

沸石表面带有金属阳离子,沸石骨架结构中也带有电荷,因此沸石是极性吸附剂,对溶解度大、极性且分子量较小的有机物有较好的吸附性。分子直径越小,被吸附进入沸石孔穴的机会就越大^[8],而对于易极化的非极性分子同样具有一定吸附力。沼液中有机营养成分如有机质、腐植酸、粗纤维、维生素、酶和多种氨基酸,大多带有-COOH, >C=O, -NH₂等极性官能团,可与沸石表面发生较强吸附作用。

联合改性沸石在经过微波与氯化钠联合改性后,一方面在微波作用和热作用下,天然沸石表面以及孔道内的有机杂质得以去除,同时一定程度上扩充孔道,提高单位质量沸石的交换能力和离子交换速率。此外,氯化钠改性又将沸石中大量的 Ca²⁺, Mg²⁺ 被 Na⁺ 交换出来,进一步打通沸石孔道,增加了沸石的比表面积,提供了更强的色散力,使其具有很强的吸附力。因此,与天然沸石相比,在相同溶液浓度下,联合改性沸石的 COD 吸附量要超过天然沸石。

CPB 通过离子交换,把天然沸石中的无机阳离子置换出来,在扩大沸石晶体层间距的同时,还使沸石表面由亲水性变成亲油性,减少了沸石表面水膜的厚度,既可通过分配机理使有机污染物进入 CPB 改性沸

石中的有机相,也可同时通过吸附作用在沸石表面非有机区结合或内扩散。因此,与其他 4 种沸石材料相比,其能够更有效地吸附疏水性有机污染物。

对于本试验所用微米级沸石及亚微米级沸石而言,因两者皆由粉煤灰合成而来,其对沼液有机成分的吸附是正负两种效应的综合结果。正效应方面是沸石随着粒径的减小,其比表面积、阳离子交换容量(CEC)、离子交换速度等都是快速提高的。此外,本试验所用微米级沸石及亚微米级沸石合成原料来自粉煤灰,含有较丰富的钙镁盐类以及晶体内游离铁盐铝盐(以 Al₂O₃, Fe₂O₃ 为主),其成分硅铝比要小于其他 3 种沸石材料。按照 Loewenstein^[9] 规则,其骨架中铝含量越高,具有越多平衡骨架负电荷的可交换阳离子暴露于骨架中,形成了高的电场梯度以及表面极大的不均匀性,使其对极性可极化的有机分子具有更高的吸附性能。负效应方面是指由于微米级沸石及亚微米级沸石骨架中 Al 的含量较高,其骨架空隙中平衡电荷的阳离子也较多,因此亲水性更强,对疏水有机物的吸附能力要略低于其他 3 种沸石材料。但从总体 COD 吸附情况来看,吸附量要高于 WLF, TRF。

所以,总体上看 5 种材料 COD 吸附量呈现出

CPBF>YWF>WF> WLF>TRF 的特点。5 种沸石材料 Langmuir 与 Freundlich 相关拟合参数见表 2。

表 2 沸石材料等温吸附 COD 模型拟合参数 (25℃)

沸石材料	Langmuir 方程 $1/x = 1/x_m + 1/x_m kc$			Freundlich 方程 $lgx = lgk + 1/nlgc$		
	$R^2 (n=7)$	X_m	k	$R^2 (n=7)$	k	N
TRF	0.993 **	12.987	0.002 41	0.943 **	0.088 7	1.452
WLF	0.993 **	13.423	0.003 19	0.971 **	0.108 1	1.433
CPBF	0.985 **	37.736	0.005 10	0.823 **	0.507 2	1.586
YWF	0.999 **	23.256	0.004 16	0.952 **	0.222 1	1.433
WF	0.986 **	20.121	0.002 66	0.969 **	0.125 1	1.384

X 是吸附量 (mg/g), X_m 是饱和吸附量 (mg/g), N 和 K 均为常数项。

由表 2 中决定系数 R^2 可见, 5 种沸石均能同时较好的符合 Langmuir 和 Freundlich 方程, 且相关性都达到极显著水平。其中, 又以 Langmuir 方程拟合效果更好。根据 Langmuir 方程, 可计算出 5 种材料对 COD 的最大饱和吸附量, 其大小顺序是 CPBF (37.736mg/g) > YWF (23.256mg/g) > WF (20.121mg/g) > WLF (13.423mg/g) > TRF (12.987mg/g)。可以看出, CPBF, YWF 和 WF 都有着较高的 COD 吸附能力, 其中

以 CPBF 吸附效果最优。同时结合 Freundlich 方程中 K 值, 由于吸附能力越大则 K 值越大, 同样可以推断出 5 种材料对 COD 的最大饱和吸附量 CPBF > YWF > WF > WLF > TRF。

2.2 等温解吸

5 种沸石材料 COD 的解吸率如图 2 所示。5 种沸石材料 COD 的解吸等温曲线如图 3 所示。

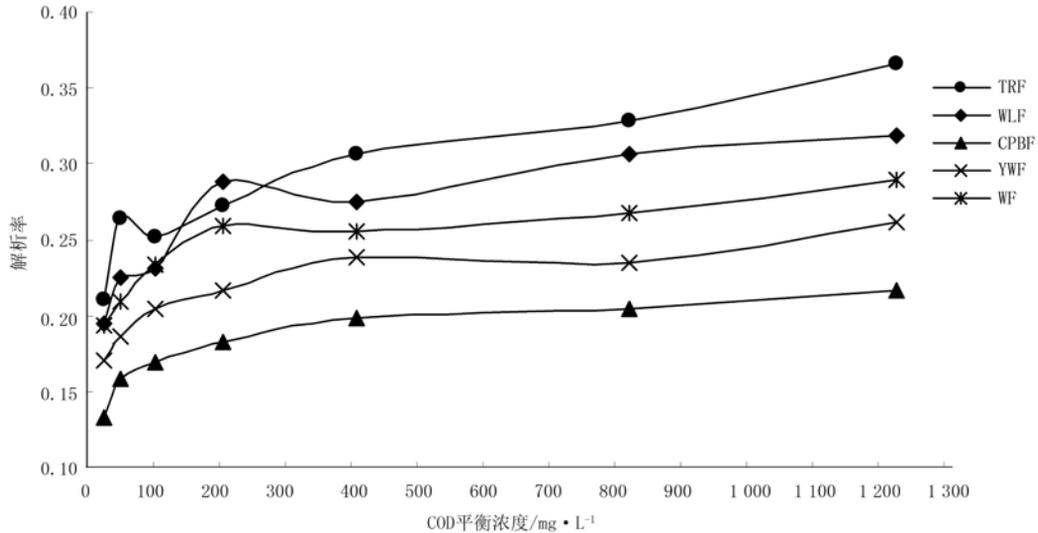


图 2 5 种沸石材料 COD 的解析率 (25℃)

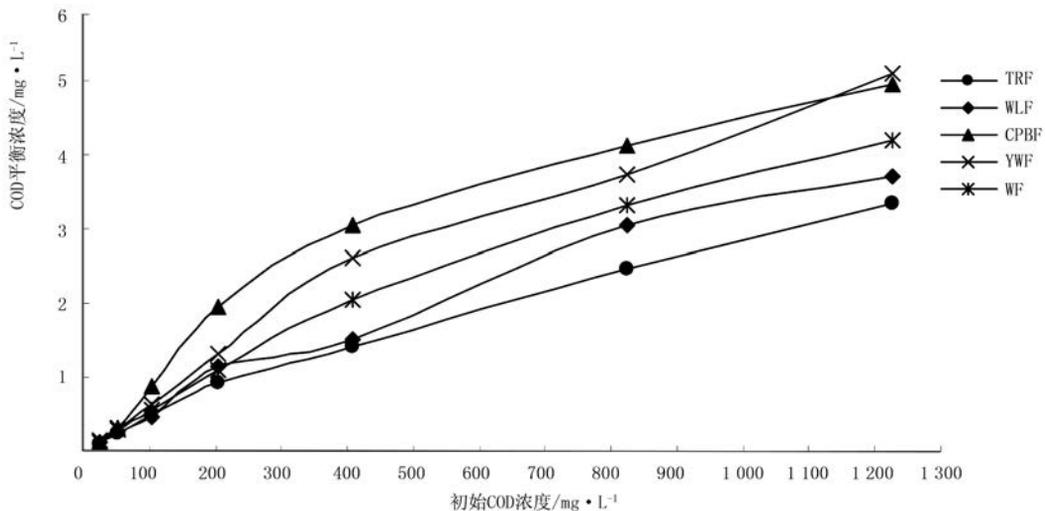


图 3 5 种沸石材料 COD 解析率等温曲线 (25℃)

由图2、图3可知,在初始浓度小于103.8mg/L的低浓度情况下,5种材料的解吸量基本相当。随COD初始浓度进一步增加,各材料之间解吸能力差异性逐渐明显,亚微米级沸石、微米级沸石以及CPB改性沸石解吸量迅速增加,天然沸石和联合改性沸石则是缓慢增加;但5种材料解吸率增幅小于解吸量。5种材料中以CPB改性沸石的解吸率最小,这也说明,以分配方式进入CPB改性沸石中的有机物,其稳定性好,不易解吸。沸石材料解吸率通过式(1)计算得到

$$\text{解吸率}(\%) = (\text{解吸量}/\text{吸附量}) \times 100\% \quad (1)$$

由图2可以看出,从总体上看到CPB改性沸石、亚微米级沸石、微米级沸石解吸率要比其他两种材料小得多,其解吸量大于其他两种材料是由于其高吸附量引起的。

3 结论

5种沸石材料就其COD吸附容量而言是CPBF > YWF > WF > WLF > TRF。5种沸石均能同时较好的符合Langmuir和Freundlich方程,且相关性都达到极显著水平,其中又以Langmuir方程拟合效果更好。5种类材料中以CPB改性沸石的解吸率最小,亚微米级沸石、微米级沸石解吸率又要比TRF, WLF小得多。

YWF, WF含有较丰富的钙镁盐以及晶体内游离铁盐铝盐,一方面在沼液的碱性条件下 Al_3^+ , Fe_3^+ 与 OH^- 反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等絮凝体,加快沉淀速度,提高COD去除率;另一方面随着粒径的减小,其

比表面积、阳离子交换容量(CEC)、离子交换速度等得以快速提高。

参考文献:

- [1] Qin W, Egolfopoulos F N, Tsotsis T T. Fundamental and environmental aspects of land fill gas utilization power generation[J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 82: 157-172.
- [2] 叶小梅, 常志洲, 钱玉婷, 等. 江苏省大中型沼气工程调查及沼液生物学特性研究[J]. 农业工程学报, 2012, 28(6): 222-227.
- [3] 青鹏, 李清, 祝其丽. 畜禽养殖废水厌氧消化和沼液好氧后处理关联特性研究[J]. 中国沼气, 2010, 28(4): 15-18.
- [4] 黎园, 赵纯, 邓慧萍, 等. 2种孔径沸石分子筛对水中土霉素的去除研究[J]. 环境科学, 2010, 31(4): 990-995.
- [5] 戴荣玲, 章钢娅, 宗良纲, 等. 有机粘土和粘土对 p , p' -DDE的吸附/解吸研究[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(2): 85-89.
- [6] 王银叶, 贾堤, 施平平, 等. X型纳米分子筛去除含油废水中COD和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的研究[J]. 工业水处理, 2004, 24(9): 36-38.
- [7] 魏静, 周恩湘, 姜淳, 等. 石灰性土壤上利用天然沸石活化磷矿粉的初步研究探讨[J]. 河北农业大学学报, 1999, 22(3): 25-27.
- [8] 刘钦甫, 李东勇, 杜娟, 等. 改性沸石处理高岭土洗选废水的实验研究[J]. 非金属矿, 2007, 30(4): 50-52.
- [9] 陆佳. 纳米分子筛组装体吸附水体中痕量甲基叔丁基醚及其机理研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.

The Static Research on Adsorption Characteristics and Removal Efficiency of COD by Different Zeolite Substrates in Biogas Slurry

Xing Ze^{1,2}, Chen Yucheng^{1,2}, Xiong Bailian^{1,2}, Chen Yao^{1,2}, Chang Chen^{1,2}

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. Chongqing Key Lab of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China)

Abstract: The COD was high in concentric biogas slurry which contained plenty of organic nutrients. To search for excellent COD adsorption substrates, both the thermo-dynamics adsorption-desorption characteristics of COD by five common substrates (Natural zeolite (TRF), microwave-sodium chloride modified zeolite (WLF), cetylpyridinium Bromize modified zeolite (CPBF), micro-sized zeolite (WF) and submicro-sized zeolite (YWF) synthesized from coal fly ash) were illustrated in laboratory. The results indicated that CPBF had higher adsorption capacities and velocities of COD and lower COD desorption efficiency than other zeolite substrates which means it could be excellent COD adsorption substrate.

Key words: biogas slurry; COD; zeolite; adsorption; desorption

不同沸石材料对沼液中 COD 静态吸附去除的研究

作者: 邢曩, 陈玉成, 熊佰炼, 陈瑶, 常琛, Xing Ze, Chen Yucheng, Xiong Bailian, Chen Yao, Chang Chen
作者单位: 西南大学 资源环境学院, 重庆 400716; 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716
刊名: 农机化研究 
英文刊名: Journal of Agricultural Mechanization Research
年, 卷(期): 2013(11)

参考文献(9条)

1. Qin W; Egolfopoulos F N; Tsotsis T T Fundamental and en-vironmental aspects of land fill gas utilization power genera-tion 2001
2. 叶小梅; 常志洲; 钱玉婷 江苏省大中型沼气工程调查及沼液生物学特性研究[期刊论文]-农业工程学报 2012(06)
3. 青鹏; 李清; 祝其丽 畜禽养殖废水厌氧消化和沼液好氧后处理关联特性研究[期刊论文]-中国沼气 2010(04)
4. 黎园; 赵纯; 邓慧萍 2种孔径沸石分子筛对水中土霉素的去除研究[期刊论文]-环境科学 2010(04)
5. 戴荣玲; 章钢娅; 宗良纲 有机粘土和粘土对p, p'-DDE的吸附/解吸研究[期刊论文]-环境污染与防治 2007(02)
6. 王银叶; 贾堤; 施平平 X型纳米分子筛去除含油废水中COD和NH₃-N的研究[期刊论文]-工业水处理 2004(09)
7. 魏静; 周恩湘; 姜淳 石灰性土壤上利用天然沸石活化磷矿粉的初步研究探讨 1999(03)
8. 刘钦甫; 李东勇; 杜娟 改性沸石处理高岭土洗选废水的实验研究[期刊论文]-非金属矿 2007(04)
9. 陆佳 纳米分子筛组装体吸附水体中痕量甲基叔丁基醚及其机理研究 2009

引用本文格式: 邢曩, 陈玉成, 熊佰炼, 陈瑶, 常琛, Xing Ze, Chen Yucheng, Xiong Bailian, Chen Yao, Chang Chen 不同沸石材料对沼液中 COD 静态吸附去除的研究[期刊论文]-农机化研究 2013(11)