

网络出版时间:2013-12-25 11:04

DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2014.01.001

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13207/j.cnki.jnwafu.2014.01.001.html>

微波-氯化钠改性沸石对沼液的吸附处理

常 琛¹, 邢 赟¹, 陈玉成^{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] **【目的】**研究不同改性条件对沸石吸附沼液效果的影响,为沼液的高效低耗处理提供理论依据。**【方法】**以化学需氧量(COD)、氨态氮(NH₃-N)、总磷(TP)去除率为测定指标,以天然斜发沸石为对照,采用微波-氯化钠法改性沸石,研究微波功率、微波作用时间、氯化钠质量浓度、温度等改性条件对沸石处理沼液效果的影响。**【结果】**沸石最佳改性条件为:微波功率 476 W,微波作用时间 9 min,氯化钠质量浓度 80 g/L,搅拌温度 25 ℃。天然斜发沸石对沼液中 COD、NH₃-N、TP 的去除率分别为 14.96%, 27.54% 和 18.27%,而在最佳条件下所得的改性沸石对沼液中 COD、NH₃-N、TP 的去除率分别达到 32.26%, 89.05%, 48.33%,明显高于天然斜发沸石。**【结论】**得到了沸石改性的最优条件,为改性沸石在沼液吸附处理中的应用奠定了基础。

[关键词] 沸石;改性;沼液;吸附处理

[中图分类号] X703

[文献标志码] A

[文章编号] 1671-9387(2014)01-0218-05

Treatment of biogas slurry with microwave-NaCl modified zeolite

CHANG Chen¹, XING Ze¹, CHEN Yu-cheng^{1,2}

(1 College of Resources & Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China;

2 Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources & Environment, Chongqing 400716, China)

Abstract: **【Objective】** This research focused on exploring the treatment of biogas slurry with zeolite modified by microwave and NaCl under different modification conditions. **【Method】** In the batch experiment, biogas slurry was treated with zeolite modified by microwave and NaCl, natural zeolite was taken as the control. Based on removal rates of chemical oxygen demand(COD), ammonia nitrogen(NH₃-N), and total phosphorus(TP), effects of microwave power, microwave activation time, NaCl mass concentration, and temperature on the treatment of biogas slurry were investigated. **【Result】** The optimal conditions obtained were: microwave power was 476 W, microwave activation time was 9 min, NaCl mass concentration was 80 g/L, and temperature was 25 ℃. COD, NH₃-N, and TP removal rates with modified zeolite were 32.26%, 89.05%, and 48.33%, respectively, which were much high than natural zeolite (14.96%, 27.54%, and 18.27%). **【Conclusion】** This study obtained optimal conditions for zeolite modification, and establishes the foundation for the modified zeolite to the adsorption treatment of biogas slurry.

Key words: zeolite; modification; biogas slurry; adsorption treatment

大中型沼气工程在生产沼气的同时,会产生大量的沼液、沼渣等副产品^[1],如果不及时处理这些副产品,会给周边环境带来二次污染,这成为大中型沼

气工程正常运行和发展的一个重要制约因素。

吸附法是处理沼液的一种有效手段,目前国内一般采用活性炭作为吸附剂对沼液进行吸附处理,

[收稿日期] 2013-01-25

[基金项目] 国家“十一五”科技支撑计划项目(2010BAD03B03);重庆市科技攻关重点项目(CSTC2009AB7027)

[作者简介] 常 琛(1988—),女,山西平遥人,在读硕士,主要从事水污染控制研究。E-mail:410340993@qq.com

[通信作者] 陈玉成(1965—),男,湖北监利人,教授,博士生导师,主要从事水污染控制工程、生态环境评价、规划与管理研究。

但活性炭再生复杂且费用高昂,在经济上难以承受,故吸附剂成为影响沼液吸附处理的关键因素。天然沸石是一种含水的碱金属或碱土金属架状铝硅酸盐矿物,具有强大的离子交换吸附特性,可以提高土壤对铵离子、磷酸根离子和钾离子等的吸附能力^[2],且储量丰富、价格低廉,近年来用其处理废水的研究较多^[3-6]。但在使用沸石中存在 2 个比较棘手的问题:一是沸石吸附交换容量低,再生操作频繁;二是沸石在实际运行中反应速率慢,产水量小。因此,寻求适宜、简单的改性方法来提高沸石的交换容量成为近年来的研究热点。Minato 等^[7]对沸石处理富营养化水体的效果进行了研究,结果表明,经过改性的沸石能很好地去除水中的氨氮和磷。沸石的改性工艺简单易行,对环境无毒副作用,具有离子残留量低、热稳定性好、吸附平衡时间短、对酸度适应范围较宽及可循环使用等特性,受到越来越多的环保工作者的关注^[8-10]。目前常用的沸石改性方法有高温活化法、无机酸活化法、无机盐活化法等,其中无机盐活化的效果较好^[11-13]。

目前,将沸石用于沼液吸附处理的研究报道还较少。在微波辐射下,Na⁺可以更好地负载于天然沸石上,同时可以加快交换反应速度,缩短达到交换平衡的时间^[14],从而使一次交换度得到提高^[15-16]。因此本试验在微波辐射下,以 NaCl 为改性剂对天然沸石进行改性,研究微波功率、微波作用时间、氯化钠质量浓度、温度等改性条件对沼液处理效果的影响,旨在为沼液的高效低耗处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 材 料

1.1.1 吸附剂 天然斜发沸石,取自河南信阳,粒径 0.246~0.833 mm,其化学成分(质量分数)为:SiO₂ 64.00%,Al₂O₃ 13.80%,Fe₂O₃ 1.46%,TiO₂ 0.08%,CaO 1.67%,K₂O 2.50%,MgO 0.86%。将天然斜发沸石清洗至上清液较为澄清后,用超纯水于 90 W 超声波清洗仪下清洗 15 min,之后在 4 000 r/min 下离心 10 min,弃上清液,重复超声波清洗和离心 4 次,于 300 °C 马弗炉下烘干 3 h 备用。

1.1.2 吸附质溶液 沼液取自重庆市合川区某养猪场沼气池,pH 为 7.96,化学需氧量(Chemical oxggen demand,COD)、氨态氮(NH₃-N)、总磷(Total P,TP)质量浓度分别为 1 034,389,57 mg/L。

1.2 主要仪器及试剂

XL-1 马弗炉,由上海索域实验设备有限公司生

产;G80F23CSP-Q5 微波炉,由格兰仕集团生产;KQ-300DE 数控超声清洗仪,由苏州江东精密仪器有限公司生产;MS400 磁力加热搅拌器,由苏州江东精密仪器有限公司生产;NaCl 为分析纯,购自成都市科龙化工试剂厂。

1.3 试验方法

本研究采用单因素试验方法,以 COD、NH₃-N、TP 的去除率为测定指标,以天然斜发沸石为对照,分析改性沸石对沼液中 COD、NH₃-N、TP 的去除效果,从而选出沸石的最佳改性条件。

去除率(η)=(C₁-C₂)/C₁×100%。

式中:C₁ 为静态吸附前 COD(NH₃-N、TP)的质量浓度,mg/L;C₂ 为静态吸附后 COD(NH₃-N、TP)的质量浓度,mg/L。

1.3.1 微波功率对沸石吸附性能的影响 在 25 °C 下将 8 g 沸石与 100 mL NaCl 溶液(80 g/L)的混合物磁力搅拌 15 min 后置于微波炉中,然后在微波功率分别为 0(CK),238,476,714,952 W 的条件下活化 6 min,用去离子水清洗后在 110 °C 下烘干备用。量取 80 mL 沼液,加入制备的改性沸石,混合后于 25 °C、200 r/min 下恒温振荡 150 min,静置 45 min 后,取上清液,分别测定其 COD、NH₃-N、TP 质量浓度,计算 COD、NH₃-N、TP 去除率。

1.3.2 微波作用时间对沸石吸附性能的影响 在 25 °C 下将 8 g 沸石与 100 mL NaCl 溶液(80 g/L)的混合物磁力搅拌 15 min 后置于微波炉中,然后在微波功率为 476 W 的条件下分别活化 0(CK),3,6,9,12 min,用去离子水清洗后在 110 °C 下烘干备用。后续试验步骤同 1.3.1。

1.3.3 NaCl 质量浓度对沸石吸附性能的影响 在 25 °C 下将 8 g 沸石与 100 mL 质量浓度分别为 0(CK),40,80,120,160 g/L 的 NaCl 溶液混合物搅拌 15 min 后置于微波炉中,然后在微波功率为 476 W 的条件下活化 9 min,用去离子水清洗后在 110 °C 下烘干备用。后续试验步骤同 1.3.1。

1.3.4 温度对沸石吸附性能的影响 分别在 25,30,35,40 °C 下将 8 g 沸石与 100 mL NaCl 溶液(80 g/L)的混合物搅拌 15 min 后置于微波炉中,然后在微波功率为 476 W 的条件下作用 9 min,用去离子水清洗后在 110 °C 下烘干备用。后续试验步骤同 1.3.1。

1.4 测定项目与方法

沼液的 pH 采用玻璃电极法测定,COD、TP、NH₃-N 质量浓度分别采用重铬酸钾氧化法(GB

11914—89)、钼锑抗分光光度法(GB 11893—1989)、蒸馏中和滴定法(GB 7478—87)测定^[17]。

2 结果与分析

2.1 微波功率对沸石吸附性能的影响

由图 1 可知,随着微波功率的递增,改性沸石对沼液中 COD、NH₃-N、TP 的去除率均呈先升后降的趋势。当微波功率为 476 W 时,改性沸石对沼液中的 COD、NH₃-N、TP 去除率最高,分别为 32.82%,85.41% 和 44.76%,而天然斜发沸石对沼液中 COD、NH₃-N、TP 的去除率仅为 14.96%,27.54% 和 18.27%,可知,当微波功率为 476 W 时,改性沸石相对于天然沸石而言吸附能力大为提高,476 W 为最佳微波功率。这是由于微波可对物质由内至外

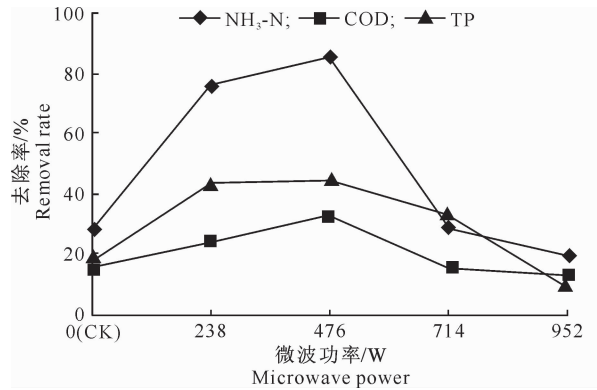


图 1 微波功率对沸石吸附处理沼液 COD、NH₃-N、TP 去除率的影响

Fig. 1 Effect of microwave power on removal rates of COD, NH₃-N, and TP in the treatment process of biogas slurry with modified zeolite

由图 2 还可知,随着微波作用时间的延长,改性沸石对沼液中 COD、TP 的去除率则一直呈递增趋势,在微波处理 12 min 时去除率分别为 34.01% 和 52.31%。这说明改性沸石对有机物和磷的吸附并不主要依靠离子交换,而是凭借其多孔结构和较高的比表面积,对磷酸根和水中极性强的可溶性有机物产生了良好的吸附性,随着微波作用时间的延长,沸石内部孔穴中的杂质被去除,从而在一定程度上增强了吸附作用。微波处理 9 min 时, COD、TP 去除率分别为 33.57% 和 49.22%,与微波处理 12 min 时 COD、TP 去除率相差不大。考虑经济成本,后续试验选取 9 min 为最佳微波作用时间。

2.3 氯化钠质量浓度对沸石吸附性能的影响

由图 3 可知,随着 NaCl 溶液质量浓度的增加,改性沸石对沼液中 NH₃-N 的去除率呈先升后降的趋势,但降幅很小;在 NaCl 溶液质量浓度为 80 g/L

同时加热,去除沸石孔道中的有机、无机杂质^[18],从而大幅度提高沸石吸附容量。但随着微波功率的进一步增加,会破坏沸石孔穴中分布的阳离子和负电荷,打破沸石内部静电力的分布^[16],甚至造成沸石孔道塌陷,从而降低沸石吸附容量。

2.2 微波作用时间对沸石吸附性能的影响

由图 2 可知,随着微波作用时间的延长,改性沸石对沼液中 NH₃-N 的去除率呈先升后降的趋势,在微波处理 9 min 时 NH₃-N 去除率达到最高,为 88.41%,之后在微波处理 12 min 时 NH₃-N 去除率迅速下降至 58.78%。这是因为在改性过程中,水热反应条件遭到破坏,沸石内部的离子交换化学平衡被打破,沸石的离子交换容量下降,从而导致吸附 NH₃-N 的能力降低^[19]。

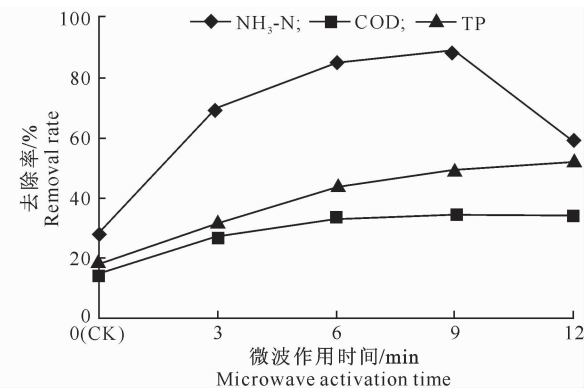


图 2 微波作用时间对沸石吸附处理沼液 COD、NH₃-N、TP 去除率的影响

Fig. 2 Effect of microwave irradiation time on removal rates of COD, NH₃-N and TP in the treatment process of biogas slurry with modified zeolite

时, NH₃-N 去除率最高,为 89.96%。

由图 3 还可知,与 NH₃-N 去除率变化情况相似, COD、TP 去除率也随着 NaCl 溶液质量浓度的增加呈先升后降的变化趋势,但变化幅度不大,当 NaCl 溶液由 80 g/L 增加至 120 g/L 时, COD、TP 去除率分别由 32.47%, 48.95% 增加到最高值 32.98% 和 49.20%。COD、NH₃-N、TP 去除率的这种变化趋势是因为一方面在微波辐射下, Na⁺ 可更快地负载于沸石上, 加快反应速度, 提高吸附性及阳离子交换性能; 另一方面经过 NaCl 溶液处理后, 沸石空穴中的 Ca²⁺、Mg²⁺ 被 Na⁺ 替换, 孔容增大、孔隙明显, 使吸附量提高^[20]。在 NaCl 溶液改性处理后, 沸石晶粒已经增大, 当 NaCl 溶液质量浓度继续增大时, 其晶粒增大变缓, 晶格缺陷加剧, 导致吸附量变化不大甚至缓慢低幅下降^[21]。所以考虑经济成本和现实情况, 后续试验选取 80 g/L 为最佳

NaCl 质量浓度。

2.4 温度对沸石吸附性能的影响

由图 4 可知,随着搅拌温度的升高,改性沸石对沼液中 COD、NH₃-N、TP 的去除率均缓慢增加,分别由 25 ℃ 时的 32.26%,89.05%,48.33% 升至 40

℃ 时的 33.87%,91.20%,49.06%,其原因可能是温度可加快反应速度,进而在一定程度上提高吸附性和离子交换速度。总体来看,由温度升高而导致的 COD、TP、NH₃-N 去除率增加幅度较小,因此考虑经济成本和现实情况,以 25 ℃ 为最佳反应温度。

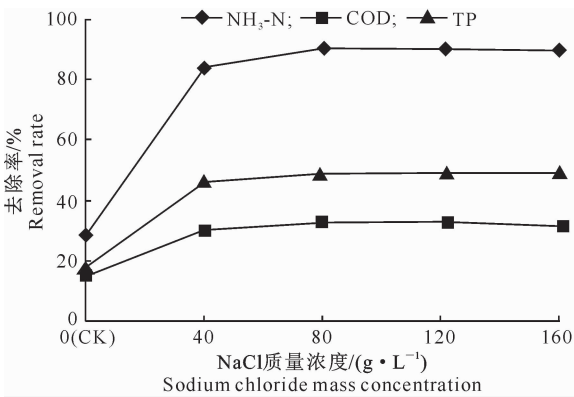


图 3 NaCl 质量浓度对沸石吸附处理沼液 COD、NH₃-N、TP 去除率的影响

Fig. 3 Effect of NaCl concentration on removal rates of COD, NH₃-N, and TP in the treatment process of biogas slurry with modified zeolite

将在最佳改性条件下(微波功率为 476 W、微波处理时间为 9 min、NaCl 质量浓度为 80 g/L、搅拌温度为 25 ℃)制备的改性沸石与沼液混合后,于 25 ℃、200 r/min 下恒温振荡 150 min,静置 45 min 后,取上清液,分别测定其 COD、NH₃-N 和 TP 的质量浓度,试验重复 3 次。经计算可知,最佳条件下得到的改性沸石对沼液中 COD、NH₃-N、TP 去除率分别达到 32.26%,89.05% 和 48.33%。

3 结 论

1)随着微波功率的增加,改性沸石对沼液中 COD、NH₃-N、TP 去除率均呈先上升后下降的趋势。当功率为 476 W 时,改性沸石对沼液中的 COD、NH₃-N、TP 去除率达到最高值,分别为 32.82%,85.41% 和 44.76%,因此中等强度的微波功率处理沸石效果最佳。

2)综合考虑经济成本,天然沸石的最佳改性条件是微波功率为 476 W,微波作用时间为 9 min,NaCl 质量浓度为 80 g/L,搅拌温度为 25 ℃。天然斜发沸石对沼液中 COD、NH₃-N、TP 的去除率分别为 14.96%,27.54% 和 18.27%,而在最佳条件下处理后的改性沸石对沼液中 COD、NH₃-N、TP 的去除率分别为 32.26%,89.05%,48.33%,明显高于天然斜发沸石。可知改性斜发沸石具有较好的吸附性

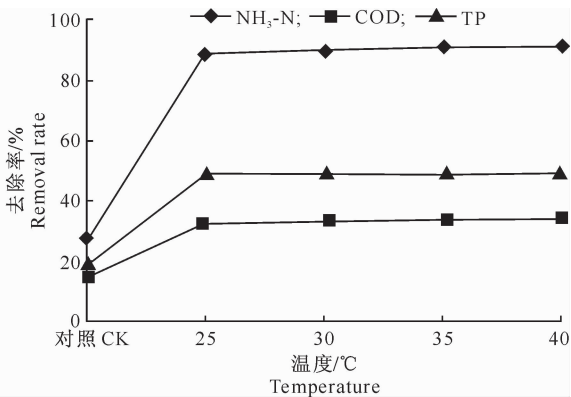


图 4 温度对沸石吸附处理沼液 COD、NH₃-N、TP 去除率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on removal rates of COD, NH₃-N, and TP in the treatment process of biogas slurry with modified zeolite

和离子交换能力,其必将在沼液的低耗处理中发挥重要作用。

[参考文献]

[1] 陈玉成,杨志敏,陈庆华,等.大中型沼气工程厌氧发酵液的后处置技术[J].中国沼气,2009,28(1):14-20.
Chen Y C, Yang Z M, Chen Q H, et al. An overview on disposal of anaerobic digestate for large scale biogas engineering [J]. China Biogas, 2009, 28(1): 14-20. (in Chinese)

[2] 龙桂林.改性沸石的制备及其在废水处理中的应用[D].南京:南京理工大学,2007.
Long G L. Modification of zeolite and application in wastewater treatment [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007. (in Chinese)

[3] 徐丽花,周琪.沸石去除废水中氨氮及其再生[J].中国给水排水,2003,19(3):24-26.
Xu L H, Zhou Q. Study on ammonia nitrogen removal in wastewater by zeolite and its regeneration [J]. China Water & Wastewater, 2003, 19(3): 24-26. (in Chinese)

[4] 代瑞华,马捷汀.改性沸石吸附氨氮及电化学再生研究[J].安全与环境学报,2012,12(1):81-84.
Dai R H, Ma J T. On ammonia-absorption from sewage by means of modified zeolite and its electrochemical regeneration [J]. Journal of Safety and Environment, 2012, 12(1): 81-84. (in Chinese)

[5] Rajec P, Domianová K. Cesium exchange reaction on natural and modified clinoptilolite zeolite [J]. Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry, 2008, 275(3): 503-508.

[6] 赵统刚,吴德意,陈建刚,等. 粉煤灰合成沸石同步脱氨除磷特性的研究 [J]. 环境科学,2006,27(4):696-700.
Zhao T G,Wu D Y,Chen J G,et al. Study on characteristics of simultaneous removal of ammonium and phosphate from wastewater by zeolitized fly ash [J]. Environmental Science, 2006,27(4):696-700. (in Chinese)

[7] Minato, Kim Yun-Jong, Yamada H, et al. Alkali-hydrothermal modification of air-classified Korean natural zeolite and their ammonium adsorption behaviors [J]. Separation Science and Technology,2004,39(16):3739-3751.

[8] Erdogan B,Saklzc M,Yrukoullar E. Characterization and ethylene adsorption of natural and modified clinoptilolites [J]. Applied Surface Science,2008,254:2450-2457.

[9] 赵 丹,王曙光,栾兆坤,等. 改性斜发沸石吸附水中氨氮的研究 [J]. 环境化学,2003,22(1):59-63.
Zhao D,Wang S G,Luan Z K,et al. Study on the ammonia removal from water using remodeled clinoptilolite [J]. Environmental Chemistry,2003,22(1):59-63. (in Chinese)

[10] 李日强,李松桢,王江迪. 沸石的活化及其对水中氨氮的吸附 [J]. 环境科学学报,2008,28(8):1618-1624.
Li R Q,Li S H,Wang J D. Zeolite activation and ammonia-nitrogen removal from wastewater by adsorption on activated zeolite [J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2008,28(8):1618-1624. (in Chinese)

[11] 江 晶,宁 平,普红平,等. 改性沸石去除水中低浓度氨氮的研究 [J]. 安全与环境学报,2004,4(2):40-43.
Jiang J,Ning P,Pu H P,et al. Research on removing ammonia-nitrogen from water by activated zeolite [J]. Journal of Safety and Environment,2004,4(2):40-43. (in Chinese)

[12] 佟小微,朱义年. 沸石改性及其去除水中氨氮的试验研究 [J]. 环境工程学报,2009,3(4):635-638.
Tong X W,Zhu Y N. Experimental study on the modification of natural stellerite and its removal of ammonia nitrogen from water [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009,3(4):635-638. (in Chinese)

[13] 潘嘉芬. 天然及改性沸石对氨氮废水处理效果的试验研究 [J]. 非金属矿,2005,28(6):56-58.
Pan J F. Experimental study on treatment effect of ammonia nitrogen wastewater by zeolite and modified zeolite [J]. Non-Metallic Mines,2005,28(6):56-58. (in Chinese)

[14] 李 晔,肖文浚,彭长琪. 沸石改性及其对氨氮废水处理效果的研究 [J]. 非金属矿,2003,26(2):53-55.
Li Y,Xiao W J,Peng C Q. Study on modified zeolite and its treatment effects of the ammonia-nitrogen in wastewater [J]. Non-Metallic Mines,2003,26(2):53-55. (in Chinese)

[15] 张瑛洁,陈 雷,马 军,等. 微波强化 NaCl 改性沸石的除氨氮效果研究 [J]. 中国给水排水,2009,25(1):72-74.
Zhang Y J,Chen L,Ma J,et al. Study on ammonia nitrogen removal using modified zeolites by microwave [J]. China Water & Wastewater,2009,25(1):72-74. (in Chinese)

[16] 商 平,刘涛利,孔祥军. 微波改性沸石后处理垃圾渗滤液中氨氮的实验研究 [J]. 非金属矿,2010,33(2):63-69.
Shang P,Liu T L,Kong X J. Research on treatment of ammonia-nitrogen of landfill leachate by microwave modified [J]. Non-Metallic Mines,2010,33(2):63-69. (in Chinese)

[17] 国家环保局. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,2002.
National Environmental Protection Agency. Water and wastewater monitoring analysis method [M]. 4th ed. Beijing: China Environment Science Publishing Company, 2002. (in Chinese)

[18] 栗印环,张秀兰,张 倩,等. 碱和微波改性沸石及对亚铁离子的吸附研究 [J]. 非金属矿,2012,35(1):70-72.
Li Y H,Zhang X L,Zhang Q,et al. Study on adsorption Fe^{2+} in water of zeolite modified by microwave and NaOH [J]. Non-Metallic Mines,2012,35(1):70-72. (in Chinese)

[19] 周 芳,周荣敏,郝凌云,等. 沸石微波改性及其吸附废水中氨氮性能的研究 [J]. 安全与环境工程,2008,15(3):65-68.
Zhou F,Zhou R M,Hao L Y,et al. Study on the modification and adsorption of zeolite by microwave [J]. Journal of Safety and Environment,2008,15(3):65-68. (in Chinese)

[20] 吴 奇. 承德沸石处理氨氮废水研究 [D]. 兰州:兰州理工大学,2006.
Wu Q. Research on removing ammonia nitrogen in wastewater using Chengde zeolite [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology,2006. (in Chinese)

[21] 李健昌. 沸石去除中低浓度工业氨氮废水研究 [D]. 南昌:江西理工大学,2009.
Li J C. Research on removing ammonia-nitrogen from low concentrations industrial wastewater by zeolite [D]. Nanchang: Jiangxi University of Science and Technology, 2009. (in Chinese)