

文章编号: 1000-5862(2014)06-0632-03

沸石负载接枝改性壳聚糖复合净水剂 去除污水 COD 的研究

王超莉, 刘 坚, 胡炎发, 熊丽娟

(江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022)

摘要: 以生活污水为处理对象, 通过对沸石、酸改性沸石、聚合氯化铝(PAC)改性后的沸石、沸石负载接枝改性壳聚糖复合净水剂进行 COD 去除对比试验. 实验结果表明: 沸石负载改性壳聚糖复合净水剂对 COD 有较高的去除率, 对于 COD 浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的污水, 在温度为 25°C 的条件下, 经 2 h 搅拌接触, COD 浓度可降至 $78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率可达 81%. SEM 结果表明: 壳聚糖部分包覆在沸石上, 沸石负载接枝改性壳聚糖复合净水剂对 COD 的去除机理是复合净水剂表面(及内部孔隙)吸附作用和离子交换作用. 对于普通自来水厂, 只需将快滤池中常用的石英砂部分替换成沸石负载接枝改性壳聚糖复合净水剂即可有效去除水中的 COD.

关键词: 改性沸石; 接枝改性壳聚糖; 复合净水剂; 污水处理; COD 去除率

中图分类号: X 703.1

文献标志码: A

0 引言

近年来无机-有机材料复合型的净水剂得到了迅速发展, 它能克服单一型净水剂的许多不足, 其应用范围广, 对低浓度或高浓度污水有良好的净化效果, 能提高有机物的去除率^[1-5]. 在对污水进行处理中, 天然高分子逐渐成为一种新趋势. 壳聚糖是自然界第二大天然多糖, 分子内部含有羟基、氨基和糖苷键等多种活性官能团, 通过接枝引入不同功能基团, 进行进一步的化学修饰, 在污水处理中有着独特的功效和作用. 由于它可生物降解, 无二次污染, 是一种新型的绿色生物材料^[6]. 沸石作为一种成本低廉的吸附材料, 比表面积大, 具有吸附、离子交换、密度小等特点, 是一种有发展前途的水处理材料. 利用沸石作载体, 负载接枝改性壳聚糖, 可澄清水质, 从而减少环境污染^[7-14]. 本文研究了沸石、盐酸改性沸石、聚合氯化铝(PAC)改性后的沸石、沸石负载接枝改性壳聚糖复合净水剂去除生活污水中 COD (Chemical Oxygen Demand) 对比试验, 将无机-有机复合净水剂与单一型的净水剂处理污水效果进行对比, 对 COD 的去除提供了一条新的思路.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: 721 分光光度计, 78-2 型磁力搅拌机, JJ-4A 搅拌机, 恒温水浴池, 真空干燥箱, COD-751-I 型消解装置, pH 计;

试剂: 沸石(河南巩义, 斜发沸石)、壳聚糖(CTS, 化学纯)、聚合氯化铝(PAC, 污水处理厂)、冰乙酸、邻苯二甲酸氢钾、盐酸、碳酸钠、氢氧化钠、重铬酸钾、硫酸银、浓硫酸、硫酸汞, 均为分析纯.

水样: 取自排污井的生活污水, COD 为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 7.56.

1.2 净水实验及检测方法

1.2.1 净水实验比较 分别取 1 000 mL 生活污水, 投加 0.2 g 的不同的净水剂, 用搅拌机快搅 ($120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 1 h, 再慢搅 ($50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 30 min, 然后静置 30 min, 用注射器(吸口直径 3 mm)吸取距液面 2 cm 处的上清液, 待测.

1.2.2 测定方法 采用快速消解分光光度法检测水体 COD, 其去除率的计算公式为

$$\text{去除率} = (A_0 - A/A_0) \times 100\%$$

收稿日期: 2014-07-09

基金项目: 江西省科技支撑计划(20112BB150043)和江西省教育厅重点课题(KJLD13018)资助项目.

作者简介: 王超莉(1964-), 女, 江西赣州人, 副教授, 主要从事应用化学、化工新产品方面的研究.

其中 A_0 表示原水的吸光度; A 表示处理后的水的吸光度.

1.2.3 COD 标准曲线的绘制 用邻苯二甲酸氢钾配成标准 COD 系列, 采用恒温 170 ℃ 密闭消解法在 610 nm 波长处进行分光光度测定. 以测得的吸光度为横坐标, 对应的 COD 值为纵坐标绘制标准曲线, 结果见图 1.

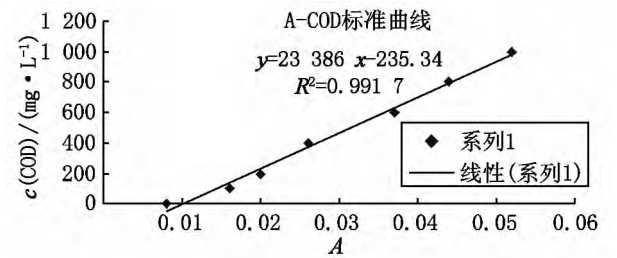


图1 COD 与吸光度的关系曲线

1.3 复合净水剂的 SEM 表征

使用扫描电镜观察沸石负载接枝改性壳聚糖复合净水剂表面形貌结构, 见图 2.

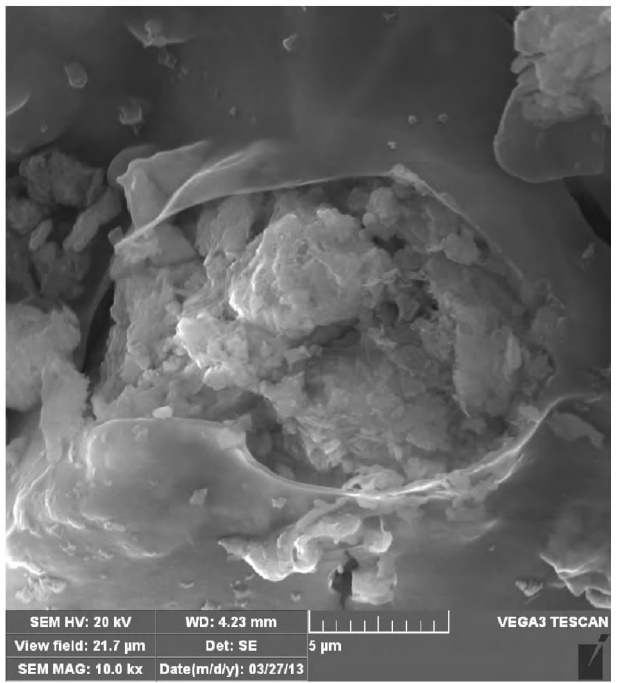


图2 复合净水剂的 SEM 图

2 结果与讨论

2.1 复合净水剂电镜扫描(SEM) 分析

由图 2 可知, 壳聚糖高分子接枝物与 PAC 复合后负载在沸石上, 已将沸石包裹了, 形成了不规则的网状结构, 大大增加了其表面积, 对污水处理效果更好. 包裹后的产品性质比较稳定.

2.2 不同净水剂处理污水 COD 值效果比较

不同净水剂处理污水对比实验: 将粒度为 1.0 ~ 1.5 mm 的天然沸石 1[#]、用酸处理的改性沸石 2[#]、聚合氯化铝(PAC) 改性后的沸石 3[#] 以及沸石负载接枝改性壳聚糖复合净水剂 4[#] 各 0.2 g 分别对 1 L 污水进行处理, 室温搅拌 2 h 后, 测出水 COD 值, 去除的效果见表 1.

表 1 不同净水剂处理污水中 COD 的效果比较

吸附剂编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
污水样 COD/(mg · L ⁻¹)	400	400	400	400
出水 COD/(mg · L ⁻¹)	368	352	260	78
COD 去除率/%	7	12	35	81

1[#]: 不经任何处理的沸石; 2[#]: 采用酸处理的改性沸石; 处理方法是 将沸石用 10% HCl 浸泡 90 ℃ 下活化 6 h, 再用 Na₂CO₃ 溶液中和至 pH 值为 6 ~ 7, 洗涤、干燥、焙烧; 3[#]: 采用聚合氯化铝(PAC) 改性后的沸石; 处理方法是 将沸石用 PAC 溶液浸泡 6 h 后用 NaOH 调至微碱性, 洗涤、干燥、焙烧 3 h; 4[#]: 沸石负载接枝改性壳聚糖无机-有机复合净水剂.

从表 2 可以看出, 用不同的净水剂对 COD 的去除效果不同. 不经任何处理的天然沸石对 COD 去除率比较低, 采用聚合氯化铝(PAC) 改性后的沸石比采用酸浸泡处理沸石对 COD 去除效果更强, 说明沸石吸附 Al³⁺ 焙烧后, 能更好地降低污水中的 COD 值. 而用沸石负载接枝改性壳聚糖无机-有机复合净水剂由于表面(及内部孔隙) 吸附作用和离子交换作用, 从而使 COD 的去除效果明显提高, 去除率可达 81%, 由此可见, 采用酸处理的沸石和用聚合氯化铝改性沸石对降低 COD 具有一定的效果, 而采用沸石负载接枝改性壳聚糖复合净水剂处理污水中的 COD 对提高水处理效果非常有效.

3 结论

SEM 表明沸石负载接枝改性壳聚糖的网状结构明显改善, 从而使其产物表面积增大, 提高了其吸附性能、架桥能力, 能够有效地去除生活污水中的 COD, 且去除效率较高. 通过对沸石、酸改性沸石、聚合氯化铝(PAC) 改性后的沸石、沸石负载接枝改性壳聚糖无机-有机复合净水剂去除 COD 对比试验, 与其他的改性沸石净水剂比较, 沸石负载接枝改性壳聚糖复合净水剂去除生活污水 COD 效果显著, 对于 COD 浓度为 400 mg · L⁻¹ 的污水, 在室温条件下, 经 2 h 搅拌接触, COD 浓度可降至 78 mg · L⁻¹,

去除率高于 81%。

4 参考文献

- [1] 夏德强,王萍,付君善,等. 新型环保絮凝剂 APAC 的制备及性能表征 [J]. 中国给水排水, 2008, 24(15): 82-85.
- [2] 谭江月. 高分子絮凝剂 CPF 的合成和用于生活污水处理研究 [J]. 环境工程学报, 2007, 1(5): 51-54.
- [3] 胡恭任,于瑞莲. 复合絮凝剂 $Al_2(SO_4)_3$ -PAM 处理生活污水中 COD_{Cr} 和浊度的实验研究 [J]. 环境技术, 2004, 4: 29-31.
- [4] 赵君,张勇,刘玉波,等. A_2/O 工艺抗焦化厂区废水负荷波动能力研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2013, 37(5): 519-522.
- [5] 方卢秋,李秋. 脱水污泥活性炭的制备及其吸附特性研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2013, 37(3): 306-309.
- [6] 党明岩,张延安. 交联壳聚糖的合成及其吸附处理废水的研究进展 [J]. 环境保护科学, 2004, 124: 4-6.
- [7] 赵春辉,于衍真,冯岩. 沸石的改性及再生及其在水处理中的应用 [J]. 江苏化工, 2008, 36(4): 20-24.
- [8] 刘春英,袁存光,孔庆池,等. 改性沸石深度处理石油污水的实验研究 [J]. 精细石油化工进展, 2006, 7(11): 49-52.
- [9] 黎晓霞,刘炳娟,蔡河山. 天然沸石对废水中低浓度氨氮的去除研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2013, 17(1): 89-92.
- [10] 刘通,闫刚,姚立荣,等. 沸石的改性及其对水源水中氨氮去除的研究 [J]. 水文地质工程地质, 2011, 38(2): 97-101.
- [11] 夏德强,王萍,付君善,等. 721 分光光度计快速测定废水中 COD 的方法探讨 [J]. 福建分析测试, 2008, 17(4): 14-17.
- [12] Leyva-Ramos R, Monsivais-Rocha J E, Aragon-Pina A, et al. Removal of ammonium from aqueous solution by ion exchange on natural and modified chabazite [J]. J Environ Manage, 2010, 91(12): 2662-2668.
- [13] You Lijun, Lu Feifei, Li Dan, et al. Preparation and flocculation properties of cationic starch chitosan crosslinking-copolymer [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172: 38-45.
- [14] 朱家亮,郝硕硕,吴文惠,等. 改性沸石对铜吸附性能的研究 [J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2012, 34(11): 52-56.

The Research for Graft Modification Chitosan Supported by Permutite and Its Removal of COD in Waste Water

WANG Chao-li, LIU Jian, HU Yan-fa, XIONG Li-juan

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: High concentration of COD in waste water is extremely harmful to human health. How to remove COD efficiently and at low-cost in tap water has been a tough problem for numerous water plants. In this study, experiments were conducted using waste water to investigate the effect upon the COD removal test by Permutite modification with acid and PAC, graft modification Chitosan Supported by Permutite. The results show that graft modification Chitosan Supported by Permutite has better removal efficiency. Under the condition of temperature of 25 °C, contact time for 2 h, the COD concentration in source water is decreased from $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, while the removal rate comes up to 81%. SEM indicated that CTS partially loaded on permutite. Loading number increased with $m(\text{CTS}) / m(\text{permutite})$. The mechanism of removing COD by modified permutite is permutite surface (and internal pore) adsorption and ion exchange. Using modified permutite partially to replace the common quartz sand in fast filter is only needed for ordinary water plants to remove COD effectively in water.

Key words: modified permutite; graft modification chitosan; repulped papermaking; waste water treatment; COD removal rate

(责任编辑: 刘显亮)