

片沸石吸附南湖水 COD 的试验研究

郑汝伟, 管俊芳, 张金湖, 刘纯, 刘攀 (武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北武汉 430070)

摘要 [目的]研究片沸石对武汉南湖水中 COD 的吸附。[方法]以片沸石为吸附剂, 研究沸石的吸附时间、投入量、粒径、环境 pH 对吸附效果的作用。[结果]片沸石对南湖水中 COD 有较好的吸附效果, 在吸附时间为 40 min、投加量为 20 g/L、沸石粒度为 $-74 \mu\text{m}$ 、 $\text{pH}=7$ 时, 吸附率为 63% 左右。吸附过程符合准二级反应动力方程和 Freundlich 吸附等温方程。[结论]该研究为天然沸石在污水处理中的应用提供了依据。

关键词 片沸石; COD; 吸附; 湖泊水; 试验

中图分类号 TD985 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2014)28-09879-02

Experimental Study of the Adsorption of COD by Heulandite in South Lake Water

ZHENG Ru-wei, GUAN Jun-fang, ZHANG Jin-hu et al (School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, 430070)

Abstract [Objective] The research aimed to study the adsorption of COD by using heulandite in Wuhan South Lake. [Method] Taking heulandite as adsorbent, the effects of the adsorption time of adsorption, the dosage of adsorbent, particle size and the pH of solution were studied. [Result] The heulandite had a good adsorption effect on COD in South Lake water. When the time of 40 minutes, the dosage of 20 g/L, the grain size less than $74 \mu\text{m}$, the pH of 7, its adsorption rate was about 63%. The adsorption process conformed to pseudo-second order equation, the adsorption isotherms followed the Langmuir isothermal equation more exactly. [Conclusion] The study provides the basis for the application of natural zeolite in wastewater.

Key words Heulandite; COD; Adsorption; Lake water; Experiment

随着我国城市人口不断增加, 城市内湖泊的水质环境愈加恶化。现在国内研究吸附法处理污水的有很多, 但研究方向侧重于吸附水中的氨氮^[1]。天然沸石具有离子交换性、吸附性、催化性、耐酸性、耐热性、耐辐射性等优异性能^[1]。笔者以片沸石为吸附剂, 研究了辽宁葫芦岛片沸石对湖水 COD 吸附, 以期片沸石在湖水净化中的应用提供信息。

1 材料与方法

1.1 试验材料和试剂 片沸石, 采自辽宁葫芦岛, 样品经破碎、筛分备用。湖泊水, 取自武汉市南湖。试剂, 重铬酸钾消解液、重铬酸钾标定液、硫酸亚铁铵标准溶液、菲罗啉、硫酸亚铁、硫酸银。

1.2 试验仪器 MS-3 型微波消解 COD 测定仪, 85-2 型恒温磁力搅拌器、LXJ-IIB 低速大容量多管离心机、实验室 pH 计 (Starter3C)。

1.3 试验方法 取 1 g 粒度为 $-74 \mu\text{m}$ 的片沸石, 在 50 ml 南湖水样、 $\text{pH}=7$ 、室温条件, 磁力搅拌器以 200 r/min 速率进行搅拌, 在吸附时间分别为 10、20、30、40、50、60 min 下, 研究吸附时间对 COD 去除率的影响。确定最佳吸附时间后, 分别改变沸石投加量 (0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6 g)、粒度 (-350 、 -149 、 -74 、 -58 、 $-44 \mu\text{m}$)、水样 pH (1.4、7、11、13), 进行单因素试验研究其对 COD 去除率的影响。采用微波消解法测定水样中的 COD 含量, 相关公式如下:

$$\text{去除率} = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{吸附量 } Q = V(C_0 - C_1) / M \quad (2)$$

式中, C_0 为水样中 COD 初始浓度, mg/L; C_1 为吸附平衡后水

样的 COD 残留浓度, mg/L; V 为水样容积, L; M 为沸石投加量, g。

2 结果与分析

2.1 吸附时间对 COD 去除率的影响 在 40 min 以前, 随着搅拌时间的增加, 吸附率逐渐升高; 40 min 后, 吸附曲线趋于平稳。吸附初期, 沸石颗粒内的微孔较多, 吸附驱动力大^[2], 吸附水中有机物的速度较快; 在吸附一定时间后, 粘附到沸石颗粒上的有机分子占据大部分的微孔隙, 吸附达到平衡。经多次试验验证, 40 min 为最佳吸附时间, 吸附后效果可达 60.5%。

2.2 投加量对 COD 去除率的影响 随着沸石的增加, COD 含量显著降低。因为沸石颗粒的总表面积增加, 吸附微孔数量增加使水样中的有机物迅速减少^[3]。之后逐渐达到吸附平衡, 单位沸石的吸附率在大于 1 g 时呈下降趋势。试验证明在投加量为 20 g/L 的时候吸附效果最好。

2.3 粒度对 COD 去除率的影响 粒度在 $-74 \mu\text{m}$ 左右效果最好, 吸附率可达 61%。粒度过小反而吸附效果不好, 因为湖泊水中的天然有机物通常包含大量的腐殖质, 而腐殖质的分子量很大^[4]。当沸石粒度减小到一定程度之后, 这些腐殖质以及人工合成的有机大分子不能被吸附到沸石颗粒上或极容易脱附, 于是便悬浮在水中被重铬酸钾还原, 吸附效果降低, 故选取 $-74 \mu\text{m}$ 为宜。

2.4 pH 对 COD 去除率的影响 在强酸和强碱的环境下, 沸石的吸附效果均不理想。水中的人工合成的有机物部分可被水中的微生物降解^[4]。pH 过高或过低, 会导致微生物的活性降低, 使水中的 COD 浓度变高。在 pH 为 7~8 时, 吸附效果最好, 吸附效率约为 62%。

2.5 吸附动力学分析 根据公式(2)得吸附容量 $Q = 3.125 \text{ mg/g}$ 。对试验数据分别以准一级和准二级吸附动力学方程

基金项目 武汉理工大学自主创新研究基金项目 (136608004)。

作者简介 郑汝伟 (1991-), 男, 山东章丘人, 本科生, 专业: 矿物加工工程。

收稿日期 2014-08-20

进行拟合,即

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$t/q_e = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (4)$$

式中, k_1 为拟一级速率常数, min^{-1} ; k_2 为拟二级速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; t 为吸附时间, min ; q_t 为 t 时刻沸石对 COD 的吸附量, mg/g ; q_e 为平衡时沸石对 COD 的吸附量, mg/g 。准一级吸附动力学方程中各参数的值分别为 $q_e = 3.401 \text{ mg}/\text{g}$ 、 $k_1 = -0.031 \text{ min}^{-1}$, 准二级吸附动力学方程中各参数的值分别为 $q_e = 4.255$ 、 $k_2 = 0.00969 \text{ min}^{-1}$, 且准一级和准二级吸附动力学方程拟合的线性相关系数 R^2 分别为 0.919 和 0.951, 可见准二级动力学方程能较好地描述该吸附过程。片沸石对 COD 的吸附分为快速吸附和缓慢吸附以及吸附平衡 3 个阶段^[5]。第 1 阶段为吸附初期, 水样中 COD 主要被吸附在天然沸石的外表面, 吸附速度较快; 第 2 阶段为粒内扩散过程, 有机分子沿沸石微孔向内部扩散, 扩散阻力逐渐增加, 导致吸附速率变慢, 吸附作用主要表现在天然沸石内表面; 第 3 阶段有机分子脱附与被吸附的效果相抵消, 助推力越来越小, 吸附过程逐渐达到平衡。

2.6 吸附等温线 对吸附过程分别用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行拟合, 其方程分别为

$$C_e/q_e = C_e/Q_m + 1/K_L Q_m \quad (5)$$

$$\ln q_e = 1/n \times \ln C_e + \ln K_f \quad (6)$$

式中, Q_m 为吸附剂最大吸附量, mg/g ; K_L 为与吸附能量相关的 Langmuir 常数, L/mg ; q_e 为吸附量, mg/g ; C_e 为平衡浓度, mg/L 。 K_f 为与吸附剂吸附能力相关的 Freundlich 常数; n 为与吸附强度相关的 Freundlich 常数。拟合模型参数分别为

$Q_m = 5.988 \text{ mg}/\text{g}$ 、 $K_L = 0.021 \text{ L}/\text{mg}$ 、 $K_f = 0.221 \text{ L}/\text{mg}$ 、 $n = 1.47$ 。相比于 Langmuir 方程, Freundlich 方程能更好地描述天然沸石吸附 COD 的特征, 相关系数为 0.995。据 Freundlich 理论^[5], $n > 1$ 时, 表明吸附过程是优惠吸附^[6], 此研究中 n 为 1.47, 说明片沸石对于 COD 有较好的吸附性能; K_f 表示吸附能力的大小, 试验中 K_f 较大, 说明 COD 易于被沸石吸附。

3 结论

(1) 片沸石对南湖水中 COD 有较好的吸附效果, 在 298 K 下, 沸石投加量为 20 g/L, 粒径 -74 μm , pH = 7, 吸附时间 40 min, 水样中 COD 的去除率达 63.83%。

(2) 湖水中 COD 被片沸石吸附过程可用准二级动力学方程来描述, 沸石粉末的内部扩散是 COD 吸附的主要限制因素。

(3) Freundlich 方程比 Langmuir 方程更好地描述 COD 在片沸石上的吸附行为, 主要为多分子层吸附, $n = 1.47$, 说明片沸石对 COD 的吸附性能很好, 是一种比较高效的吸附剂。

参考文献

- [1] 游少鸿, 佟小薇, 朱义年. 天然沸石对氨氮的吸附作用及其影响因素[J]. 水资源保护, 2010, 26(1): 70-74.
- [2] 刘爱丽, 刘松, 吴芳. 活性炭对垃圾渗滤液 COD 吸附规律的研究[J]. 中国资源综合利用, 2013, 31(2): 26-28.
- [3] 朱玉艳. 对改性沸石提高污水 COD 净化效率的研究[J]. 环保论坛, 2010(1): 1037-1039.
- [4] 邢贇, 陈玉成, 熊佰炼, 等. 不同沸石材料对沼液中 COD 静态吸附去除的研究[J]. 农机化研究, 2013(11): 227-300.
- [5] 孙同喜, 郑萌璐, 蒋轶锋, 等. NaCl 改性沸石对氨氮吸附性能的研究[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(10): 46-50.
- [6] 姜浩, 廖立兵, 郑红, 等. 赤泥吸附垃圾渗滤液中 COD 和氨氮的试验研究[J]. 安全与环境工程, 2007, 14(3): 70-73.

(上接第 9826 页)

这些涂鸦由专业艺术家绘制, 以轻松随意的绘画, 以笔记的描述方式, 向游客展现了天空、水底、森林和人的关系, 为湿地地区的游览增添了活泼的文化色彩。

5 结语

设计团队根据项目的地理位置、自然条件, 结合“鱼嘴”这个名称确定了公园的设计理念: “亲吻自然”。一方面充分承认了鱼嘴湿地公园是一个城市湿地公园, 这里是城市与湿地的共生, 是人与自然的互动; 另一方面, 体现了人与自然和谐友好的共生关系。“亲吻”这个亲密而又温柔的动作表现了设计中热爱自然、保护自然的思想。鱼嘴湿地公园的规划设计根据这个理念而开展, 以景观设计为手段, 对文化加以延展, 对自然保持尊重, 巧妙化解和减轻了城市与湿地的矛

盾, 使城市与湿地既相互共生, 又互不影响, 真正做到了对城市湿地的保护和合理利用, 演绎了城市与自然、历史与未来的交接。

参考文献

- [1] 赵魁义. 地球之肾[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 朝洛蒙, 李少凌, 俞孔坚, 等. 城市湿地的生态功能[J]. 城市问题, 2003(3): 9-12.
- [3] 刘滨谊. 景观规划设计三元论——寻求中国景观规划设计发展创新的基点[J]. 新建筑, 2001(5): 1-3.
- [4] 孙广友, 王海霞, 于少鹏. 城市湿地研究进展[J]. 地理科学进展, 2004, 23(9): 94-99.
- [5] 熊瑶, 杨云峰. 天然类城市湿地恢复与重建策略——以芜湖太阳埠湿地公园建设为例[J]. 林业科技开发, 2014, 28(1): 133-138.
- [6] 基于“三元论”的湿地公园规划——以南京八卦洲湿地公园总体规划为例[J]. 林业科技开发, 2013, 27(4): 125-129.