

改性膨润土处理养殖废水的性能研究^{*}

章俊¹, 陈旭¹, 章文军², 方雨博^{3*}

(1. 宁波天河水生态科技股份有限公司, 浙江 宁波 315040; 2. 诚通凯胜生态建设有限公司, 浙江 宁波 315800; 3. 浙江万里学院 生物与环境学院, 浙江 宁波 315100)

摘要:利用 Al^{3+} 离子较易水解聚合的性质, 合成了原位柱撑改性膨润土 (PMCs), 通过单因素试验探讨了 PMCs 的用量及搅拌时间对水样的去除效果; 并对比了 PMCs 与 PAC (聚合氯化铝) 及钠基膨润土对水样的处理效果。结果表明: 当添加 3 g/50 mL PMCs、搅拌时间为 60 min 时, 对养殖废水的处理效果最优, 此时, COD_{Cr} 、总氮、总磷、氨氮的去除率分别为 90.27%、90.21%、90.1%、90.5%, 且在最佳用量下, PMCs 处理养殖废水的效果明显优于钠基膨润土, 与 PAC 比较也占有一定的优势, 希望能在未来的工业发展中大范围使用, 逐渐代替具有微毒性的聚合氯化铝。

关键词: 改性膨润土; 钠基膨润土; 聚合氯化铝; 改性; 养殖废水

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0076(2019)02-0085-04

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.02.014

Experimental Study on Treatment of Aquaculture Wastewater by Modified Bentonite

ZHANG Jun¹, CHEN Xu¹, ZHANG Wenjun², FANG Yubo^{3*}

(1. Ningbo Tianhe Aquatic Ecosystems Engineering Co. Ltd., Ningbo 315040, China; 2. Chengtong Kaisheng Ecological Construction Co. Ltd., Ningbo 315800, China; 3. College of Biology and Environment, University of Zhejiang Wanli, Ningbo 315100, China)

Abstract: In-situ pillared modified bentonites (PMCs) were synthesized by using the properties of Al^{3+} ions, which were easily hydrolyzed and polymerized. The single-factor test was used to investigate the removal effect of PMCs and the mixing time on the water samples. The treatment effect of the PMCs were compared with PAC and Na-bentonite on water samples. The conclusion is as follows: When 3 g/50 mL PMCs is added and stirring time is 60 min, the treatment effect of aquaculture wastewater is the best. At this time, the removal rates of COD_{Cr} , total nitrogen, total phosphorus and ammonia nitrogen are 90.27%, 90.21%, 90.1% and 90.5%, respectively. and at the optimum dosage, the effect of PMCs in treating aquaculture wastewater is obviously better than that of sodium bentonite. It also has certain advantages compared with PAC. It is hoped that it can be widely used in future industrial development, gradually replacing the micro-toxic polyaluminum chloride.

Key words: modified bentonite; Na-bentonite; polyaluminium chloride; modification; aquaculture wastewater

* 收稿日期: 2018-12-26

基金项目: 宁波市科技惠民项目(2017C50010); 浙江省“生物工程”一流学科开放基金项目(KF2018004)

作者简介: 章俊(1986-), 男, 浙江金华人, 本科, 主要研究方向为水环境污染治理与生态修复, E-mail: 1252242692@qq.com。

通信作者: 方雨博, 硕士研究生, E-mail: nbsqec@163.com。

近年来,高密度养殖是中国水产养殖的主要模式,但其投放的饲料不能完全被养殖对象所利用,使得水质逐渐恶化,如不及时处理可能导致养殖鱼类生长缓慢,产量下降,鱼病滋生^[1-3],甚至进一步污染附近的水源,导致周围水体出现富营养化。因此,为了保证养殖产业的健康发展,养殖废水处理势在必行。

国内外处理养殖废水的方法较多,主要有物理、化学和生物处理法^[3,4]。物理方法较为快捷和便利,但对氮、磷的去除效果不明显;化学方法处理效果明显,但容易造成二次污染,且运行费用较高;生物处理法对生态环境的影响较小,但运行起来周期长,实用效果低^[5]。结合上述的利弊,采用物理方法更加科学,用吸附剂来净化水质,方便快捷且无污染。

我国膨润土资源非常丰富,价格低廉,且具有较好的离子交换性、吸湿性和膨胀性,在很多工业废水处理领域中都发挥了极大的作用^[6,7]。邵红等^[8]采用六水氯化铝与十二烷基硫酸钠复合改性膨润土,制备出了具有较高吸附性能的改性膨润土,当用量为 3 g、搅拌时间为 20 min、搅拌速度为 200 r/min、氨氮废水浓度为 300 mg/L 时,氨氮去除率达 88.41%。孟海玲^[9]采用高效微波辐射法,分别以硫酸铁和硫酸铝为改性剂,制备了硫酸铁改性钠基膨润土和硫酸铝改性钠基膨润土,两种改性土的孔隙、层间距和比表面积均显著增大,吸附性能明显提高,两种改性膨润土对水中磷的去除率均在 98% 以上。

本文以 AlCl_3 作为柱化剂,对钠基膨润土进行柱撑改性,采用水热法制得原位柱撑改性膨润土 (PMCs) 材料,并研究其对养殖废水的吸附效果,分析其吸附机制,以期对养殖废水的治理提供理论指导和试验依据。

1 试验与方法

1.1 材料

试验所用钠基膨润土来源于湖州安吉, -200 目,蒙脱石含量为 72.4%,阳离子交换容量 76.7 mmol/100 g,其化学组成如表 1 所示。废水来自宁波晟乾环境技术开发有限公司的养殖废水,经测定其水质指标为:化学需氧量 COD_{Cr} 388.5 mg/L、总氮 TP 1.496 mg/L、氨氮 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 8.7 mg/L、总磷 TP 1.645 mg/L、溶解氧 DO 3.71 mg/L、浊度 NTU

17.76、pH 值 8.79。

表 1 钠基膨润土的化学组成 /%

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	MnO	烧失量
含量	65.6	17.7	2.1	1.8	2.3	3.4	0.7	0.01	0.05	5.98

1.2 试验仪器与试剂

主要试剂:HCl, AlCl_3 , NaOH, 重铬酸钾, 硫酸亚铁铵, 钼酸铵, 氨氮标准储备溶液等,均为分析纯;试验用水为高纯蒸馏水。主要仪器:DZF-6050 真空干燥箱, HJ-6A 六联磁力搅拌器, 紫外分光光度计, 压力蒸汽消毒器等。

1.3 试验方法

1.3.1 原位柱撑改性膨润土 (PMCs) 的制备

在酸性环境下膨润土内部结构层间的 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 与溶液中 H^+ 发生置换反应,增大了内部孔结构容积,同时使内部通道的复杂有机物被分解,疏通内部通道,提高吸附性能^[10],因此先对膨润土进行酸化。称取 15 g 钠基膨润土,倒入浓度为 0.01 mol/L 的稀硫酸中,室温下活化振荡 24 h,过滤,反复倾倒入清液,最后水洗离心过滤至中性,在 102 °C 下恒温干燥 2 h,冷却至室温后碾碎称重,记录干重为 11.416 g。

将上述酸化膨润土置于 500 mL 锥形瓶中,按 AlCl_3 用量为 10 mmol/g 膨润土的比例,准确量取 0.5 mol/L 的 AlCl_3 溶液 228.32 mL,在 25 °C 恒温振荡器中下振荡 24 h 后取出。置于六联磁力搅拌器加热溶液至 80 °C 后保持恒温,按 $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比为 2.4 的比例缓慢滴加 1 mol/L 的 NaOH 溶液,滴加完成后继续缓慢搅拌 10 min,待其自然冷却到 30 °C 后陈化 2 d,过滤,用去离子水反复清洗固体,直至 pH 为中性且采用 0.05 mol/L Ag^+ 检测不到上清液中的 Cl^- ,最后将固体置于 110 °C 烘箱中干燥,研磨过筛,得到的固体产品即为原位柱撑改性膨润土,记为 PMCs。PMCs 的制备过程参见图 1。

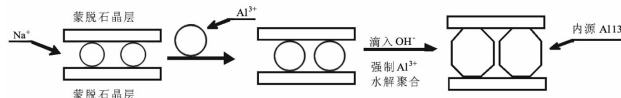


图 1 PMCs 的合成过程^[10]

Fig. 1 The synthetic process of the PMCs

1.3.2 PMCs 处理养殖废水的影响因素分析

分别取养殖废水 50 mL, 添加一定质量的

PMCs,置于六联磁力搅拌仪上,探讨 PMCs 用量以及搅拌时间对 COD_{Cr} 、总磷(TP)、总氮(TN)及氨氮(NH_3-N)去除率的影响。水中 TP、TN、 NH_3-N 的浓度按文献^[1,3]方法测定, COD_{Cr} 的浓度按文献^[11]方法测定。即 TP 采用过硫酸钾消解-钼锑抗分光光度法;TN 采用碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法; NH_4^+-N 采用次氯酸钠水杨酸分光光度法; COD_{Cr} 采用重铬酸钾反滴定法测定。

1.3.3 PMCs、纳基膨润土和 PAC 对养殖废水处理效果的比较

取 50 mL 养殖废水置于 250 mL 锥形瓶中,分别加入原位柱撑改性膨润土(PMCs)、钠基膨润土以及 PAC 处理水样。通过 COD_{Cr} 、总磷(TP)、总氮(TN)及氨氮(NH_3-N)几个指标的测定,对比几种水处理剂对养殖废水的处理效果。

2 结果与分析

2.1 PMCs 处理养殖废水的影响因素分析

2.1.1 PMCs 用量对水样去除率的影响

保持搅拌时间 60 min 不变,改变 PMCs 的添加量,测定不同 PMCs 用量下对水样的去除率,试验结果见图 2。

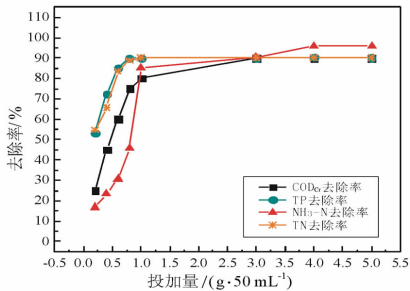


图 2 PMCs 添加量对水样去除率的影响
Fig. 2 Effect of the PMCs dosage on water removal rate

由图 2 可以看出,随着 PMCs 用量的增加,水样 COD_{Cr} 、总磷(TP)、总氮(TN)及氨氮(NH_3-N)去除率均呈增加的趋势,说明改性后 PMCs 净化吸附能力大幅提高,随着用量的不断增加,去除率逐渐趋于稳定,此时已达到最大吸附量,综合考虑吸附去除率增加幅度和添加量经济因素,改性后膨润土最佳用量为 1 g/50 mL。

2.1.2 搅拌时间对水样去除率的影响

保持 PMCs 用量 1 g/50 mL 不变,测定不同搅拌

时间下 PMCs 对水样 COD_{Cr} 、总磷(TP)、总氮(TN)及氨氮(NH_3-N)的去除效果,试验结果见图 3。

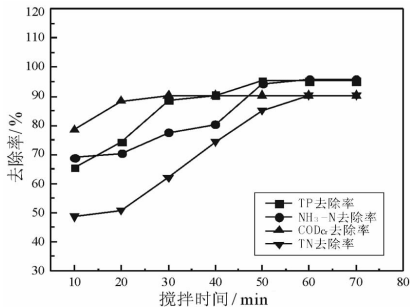


图 3 搅拌时间对水样去除率的影响
Fig. 3 Effect of the stirring time on water sample removal rate

根据图 3 可知,随着搅拌时间的增加,养殖废水的 COD_{Cr} 、TN、TP 及 NH_3-N 去除率在整体上呈现出先增长后平缓的趋势,这是因为在吸附初期,PMCs 通过表面吸附、分配作用和层间有机相疏水作用共同进行吸附,吸附剂表面吸附点位多^[12]。当搅拌时间 60 min 时 4 个指标的去除率均达到最大值 90%,继续延长吸附时间,表面吸附空位减少,分配能力减弱,逐渐达到动态吸附平衡,此时再提高搅拌时间水样去除率也不会增加。综合考虑,PMCs 的最佳搅拌时间为 60 min。

2.2 PMCs 与钠基膨润土、PAC 对养殖废水处理效果的比较

2.2.1 钠基膨润土最佳用量的确定

保持搅拌时间 60 min 不变,改变钠基膨润土的用量,测定不同钠基膨润土用量下对水样的去除率,试验结果见图 4 所示。

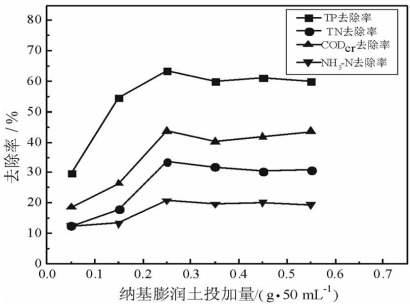


图 4 钠基膨润土用量对水样去除效果的影响
Fig. 4 Effect of the dosage of Naki bentonite on the removal of water samples

由图 4 可知,随着钠基膨润土用量的增加,养殖废水水样的 COD_{Cr} 、TP、TN 及 NH_3-N 的去除率均

呈上升趋势,在用量为 0.25 g/50 mL 时,钠基膨润土对水样的去除效果最佳,因此确定钠基膨润土最佳用量为 0.25 g/50 mL。

2.2.2 PAC 最佳用量的确定

保持搅拌时间 60 min 不变,改变 PAC 的用量,测定不同 PAC 用量下对水样的去除率,试验结果见图 5。

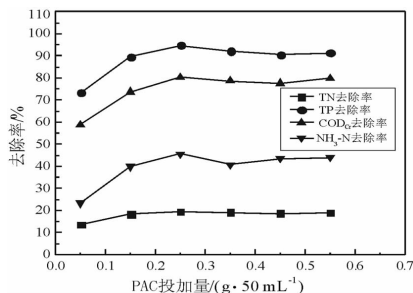


图 5 PAC 用量对水样去除效果的影响

Fig. 5 Effect of PAC dosage on water sample removal

由图 5 可知,随着 PAC 用量的增加,水样的去除率明显增加,而当用量为 0.25 g/50 mL 时,PAC 对养殖废水的 COD_{Cr}、TP、TN 及 NH₃-N 的去除率均达到了最大值,因此确定 PAC 最佳用量为 0.25 g/50 mL。

2.2.3 三种水处理剂对水样的处理效果比较

取 50 mL 养殖废水水样,添加 1 g PMCs,0.25 g 钠基膨润土,0.25 g PAC,根据试验方法 1.3.3,三种水处理剂对水样各个指标的去除效果如图 6 所示。

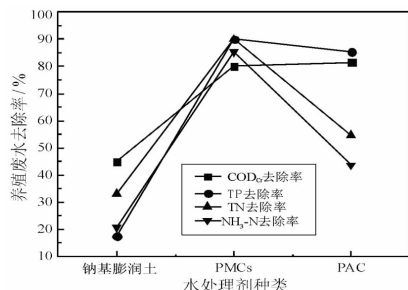


图 6 3 种水处理剂对水样的处理效果比较

Fig. 6 Comparison of treatment effects of three kinds of water treatment agents on water samples

由图 6 可知,聚合氯化铝 PAC 和改性膨润土 PMCs 对于水样的去除效果最为明显,COD_{Cr} 去除率前者率达到 81.2%,后者更是达到了 90% 以上,PMCs 的效果优于 PAC,远好于钠基膨润土的

44.86%。这是由于膨润土原位柱撑改性后层间距加大^[13],表面正电荷增多,增强了层间交换、层间吸附和层间络合沉淀能力,大大地提高了膨润土处理污水的性能。而钠基膨润土对 TN、NH₃-N 的去除率较低,分别为 33.08%、20.68%;经原位柱撑改性后的 PMCs 对 TN、NH₃-N 的去除率分别为 90.3%、90.5%;聚合氯化铝 PAC 对 TN、NH₃-N 的去除率仅为 53.9% 和 43.68%,明显低于 PMCs 的效果。这是因为改性后的 PMCs 既有膨润土的优良吸附性能,又有 PAC 优良混凝性能,兼具吸附、混凝、电性中和、离子交换等多重作用。对于 TP 去除率,PMCs 和 PAC 均达到了 80% 以上,而钠基膨润土对 TP 的去除率只有 17.5%,PMCs 改性的效果非常明显。这是用羟基铝柱撑后,使膨润土具有较大的内表面积并带上更多的正电荷,而污水中的磷以带负电的离子存在,使改性膨润土具有较强的磷酸盐阴离子吸附性能,从而提高了膨润土对水中磷的去除率。

3 结论

(1) 在控制单一变量的条件下,通过对养殖废水 COD_{Cr}、总磷(TP)、总氮(TN)及氨氮(NH₃-N)的测定确定 PMCs 的最佳用量及最佳搅拌时间,可知 PMCs 的最佳用量为 1 g/50 mL,最佳搅拌时间为 60 min。

(2) 在各自的最佳用量下,3 种水处理剂的处理效果有明显差距,原位柱撑改性膨润土的水处理效果优于 PAC 及钠基膨润土,对 COD_{Cr} 的去除率为 90.27%,对 TP 的去除率为 90.1%,对 NH₃-N 的去除率为 90.5%,对 TN 的去除率为 90.21%,4 个指标均在 90% 以上,这说明原位柱撑改性膨润土对养殖废水有较好的处理效果,且其从经济效益和对环境危害方面考虑也是较优的选择,期望在未来的工业水处理工程中能大范围地使用,逐渐取代具有微毒性的聚合氯化铝。

参考文献:

- [1] 王趁义,赵欣园,滕丽华,等. 碱蓬浮床对海水养殖尾水中氮磷修复效果研究[J]. 广西植物,2018,38(6):696-703.
- [2] Zhang L, Xiong D M, Li B, et al. Toxicity of ammonia and nitrite to yellow catfish (pelteobagrus fulvidraco) [J]. Journal of applied ichthyology, 2012, 28(1):82-86.

(下转第 94 页)

- (2):111-117.
- [7] 魏凤,徐怀洲,向春晓,等.不同前处理方式下钠基蒙脱石对重金属镉的吸附研究[J].农业环境科学学报,2018,37(3):456-463.
- [8] 赵兴杰,侯鹏程,韩旭平,等.膨润土和沸石对污染土壤有效镉的动态影响[J].山西农业科学,2014,42(9):981-983.
- [9] 王莫茜.高岭土去除镉离子与对硝基苯酚二元污染物的研究[J].资源节约与环保,2015(8):73-76.
- [10] 赵谨.天然磁铁矿与褐铁矿处理含 Hg(II)、Cd(II)、Cr(II)废水实验研究[D].北京:中国地质大学(北京),2002.
- [11] 吴昆明,郭华明,魏朝俊.天然磁铁矿化学改性及其在水体除砷中的应用[J].岩矿测试,2017,36(1):32-39.
- [12] Alexandre T. Paulino, Laurence A. Belfiore, Lauro T. Kubota, et al. Effect of magnetite on the adsorption behavior of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) in chitosan-based hydrogels[J]. Desalination, 2011, 275(1-3):187-196.
- [13] 姜彬慧,丽丽,赵研,等. pH 值对天然磁铁矿吸附水中 Pb^{2+} 的影响及吸附机制研究[J]. 功能材料,2013,44(23):3392-3396.
- [14] 谭服鼎,何宏平,梁晓亮,等.类质同像置换对磁铁矿吸附 Pb(II) 性能的影响[J]. 矿物学报,2018,38(1):64-73.
- [15] Zeng G M, Liu Y Y, Tang L, et al. Enhancement of Cd(II) adsorption by polyacrylic acid modified magnetic mesoporous carbon[J]. Chemical engineering journal, 2015, 259: 153-160.
- [16] Hu X J, Liu Y G, Zeng G M, et al. Effects of background electrolytes and ionic strength on enrichment of Cd(II) ions with magnetic graphene oxide-supported sulfanilic acid[J]. Journal of colloid and interface science, 2014, 435: 138-144.
- [17] Kamimura T, Nasu S, Segi T, et al. Corrosion behavior of steel under wet and dry cycles containing Cr^{3+} ion[J]. Corrosion science, 2003,45(8):1863-1879.

引用格式:邵坤,赵改红,李刚.改性磁铁矿对矿区土壤中镉的吸附性能及机理[J].矿产保护与利用,2019,39(2):89-94.

SHAO Kun, ZHAO Gaihong, LI Gang. Adsorption properties and mechanism of modified magnetite for cadmium removal from mined soil[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(2):89-94.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn

(上接第 88 页)

- [3] 胡杰,王晓俊,王趁义,等.碱蓬浮床对海水养殖尾水的修复效果研究[J].水土保持通报,2018,38(2):281-284,291.
- [4] Rusul Naseer, Saad Abualhail, Lu Xiwu. Biological nutrient removal with limited organic matter using a novel anaerobic-anoxic/oxic multi-phased activated sludge process[J]. Saudi journal of biological sciences, 2013, 20(1): 11-21.
- [5] 冯东岳.浅析我国水产养殖废水处理技术的发展现状与趋势[J].科学养鱼,2015(9):1-3.
- [6] 周婷婷,张晓丹,刘克爽,等.我国膨润土资源的利用与研究进展[J].矿产保护与利用,2017(3):106-111.
- [7] 高宇超,潘军标,王趁义,等.膨润土基壳聚糖吸附剂处理污水中 Pb(II)、Cd(II)[J].非金属矿,2018,41(1):98-100.
- [8] 邵红,张广兴,李云娇,等.SDS/ Al^{3+} 复合改性膨润土制备及氨氮废水的吸附处理试验[J].净水技术,2017,36(11):55-61,66.
- [9] 孟海玲,朱丽莎,刘再亮,等.高效微波辐射制备 Fe-MSB 和 Al-MSB 及其性能表征[J].环境工程技术学报,2017,7(5):580-586.
- [10] 王趁义,唐铭,袁彩君,等.膨润土的原位柱撑改性及其除藻性能研究[J].环境工程学报,2009,3(6):69-72.
- [11] 王趁义,高宇超,郝琦玮,等.改性膨润土处理养殖废水的实验研究[C].深圳:2015年中国环境科学学会学术年会会议论文,2015:2853-2859.
- [12] 关晓彤.膨润土对水中磷的吸附研究[J].沈阳工业大学学报,2004(5):598-600.
- [13] 邵俊,杨习居,刘伟,等.CTMAB/SDS/石墨烯复合改性膨润土对苯酚的吸附[J].非金属矿,2018,41(1):90-93.

引用格式:章俊,陈旭,章文军,等.改性膨润土处理养殖废水的性能研究[J].矿产保护与利用,2019,39(2):85-88,94.

ZHANG Jun, CHEN Xu, ZHANG Wenjun, et al. Experimental study on treatment of aquaculture wastewater by modified bentonite[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(2):85-88, 94.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn