

壳聚糖改性膨润土处理味精废水的研究*

邵红¹, 李佳琳¹, 程慧¹, 白坤¹, 孙志超²

1(沈阳化工学院 环境与生物工程学院, 辽宁 沈阳, 110142)

2(沈阳远大铝业工程有限公司, 辽宁 沈阳, 110027)

摘 要 我国膨润土资源丰富,其吸附性能较好,用壳聚糖作为改性剂,对天然钙基膨润土进行有机改性,并对其进行比较面积测定,电镜扫描及红外光谱分析等性能表征,综合表征结果可知,壳聚糖的加入,并没有改变膨润土的基本框架,只是负载到其表面,提高了吸附性能。用壳聚糖改性膨润土处理高浓度味精废水,考察其最佳处理条件。结果表明:投土量为 14 g/L, pH 值为 8, 搅拌时间 30 min, 离心时间 10 min 为处理味精废水的最佳条件。此条件下改性膨润土对味精废水中 COD_{Cr} 的去除率可达 60%, NH_3-N 的去除率达 37%。

关键词 膨润土, 改性, 壳聚糖, 味精废水

我国味精基本上以淀粉质和糖质原料(如大米、淀粉、糖蜜)通过发酵法生产,味精生产废水主要来源于提取味精后的发酵废液,浓缩结晶遗弃的结晶母液,以及各种洗涤、消毒废水,是一种较难处理的高浓度有机废水,含有大量有机物和多种营养盐,排放量较大^[1-3]。目前,味精废水处理多采用生物法处理^[4-6],但处理后的水 COD 值较高,且设备投资大、占地大、运行维护费用较高。目前,各种改性膨润土作为水处理剂的应用越来越广泛^[7-10],本实验以壳

聚糖为改性剂,对天然钙基膨润土进行有机改性,制备了一种新型、廉价的负载壳聚糖膨润土吸附剂,用于处理高浓度味精废水。

1 实验部分

1.1 实验仪器及材料

试剂:钙基膨润土(来自黑山,化学组成见表 1),壳聚糖(脱乙酰度 90%),体积分数 5% 醋酸溶液,味精废水(沈阳某味精废水厂提供,原水水质见表 2)。

表 1 原土的化学组成 %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	H ₂ O	烧失量
56.4	15.88	4.27	2.22	0.75	2.45	1.60	0.48	0.09	15.49	15.28

表 2 原水水质指标

pH	COD_{Cr} 浓度 /mg · L ⁻¹	NH_3-N 浓度 /mg · L ⁻¹	SO_4^{2-} 浓度 /mg · L ⁻¹
2.0 ~ 2.5	19 000 ~ 21 000	22 000 ~ 24 000	55 000 ~ 60 000

主要仪器:721 型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司),470 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 NICOLET 仪器公司),JSM-6360LV 扫描电子显微镜(日本电子公司),79-1 磁力搅拌器(常州国华电器有限公司),pHs-3C 数字式酸度计(上海理达仪器厂),4A 高速台式离心机(北京医用离心机厂),DHG-9240A 干燥箱(上海精宏实验设备有限公司),TG328A(S) 分析天平(上海精密科学仪器有限公司),LG 微波炉(天津乐金电子有限公司)。

1.2 负载壳聚糖膨润土的制备

用体积分数 5% 的醋酸溶液缓慢溶解壳聚糖,配成 7.5 g/L 的壳聚糖溶液。将此溶液与天然钙基膨润土调成糊状,使之充分浸润,然后置于微波炉中加热,研磨、过筛,制成负载壳聚糖膨润土。

1.3 实验方法

取 200 mL 味精废水,加入定量负载壳聚糖膨润土,调节 pH 后经搅拌,离心取上层清液,测定其 COD_{Cr} (重铬酸钾法)^[7], NH_3-N (纳氏试剂光度法)^[8],最后计算去除率 η 。

$$\eta/\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

式中: η ,去除率; C_0 ,处理前溶液中 COD_{Cr} 、氨氮的浓度(mg/L); C ,为处理后溶液中 COD_{Cr} 、氨氮的浓度(mg/L)。

第一作者:博士,教授。

* 辽宁省博士启动基金(20061005)

收稿日期:2008-11-12,改回日期:2009-02-19

2 结果与讨论

2.1 搅拌时间对处理效果的影响

固定投土量为 10 g/L, 离心时间 8 min, pH = 8.4, 改变搅拌时间, 考察不同搅拌时间对处理效果的影响。结果见图 1。

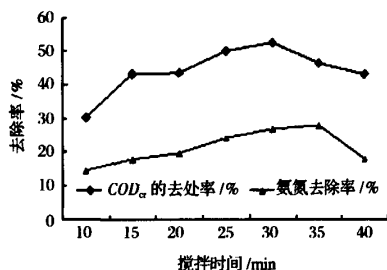


图 1 搅拌时间对处理效果的影响

搅拌可使负载壳聚糖膨润土与味精废水中的胶体微粒充分接触, 形成相异电荷的反应体系, 在静电吸引和电性中和等作用下失去稳定性而沉降。由图 1 可知, 搅拌时间少于 30 min 时, 去除率随搅拌时间的增加而增大; 当搅拌时间多于 30 min, 由于剪应力过大可能打碎已经凝聚和絮凝的絮状沉淀物, 反而使 COD_{Cr} 下降, 而 NH_3-N 的去除率略有增加之后也下降。综合考虑, 选择 30 min 为最佳搅拌时间。

2.2 投土量对处理效果的影响

固定搅拌时间 30 min, 离心时间 8 min, pH = 8.4, 改变投土量, 考察不同投土量对处理效果的影响, 结果见图 2。

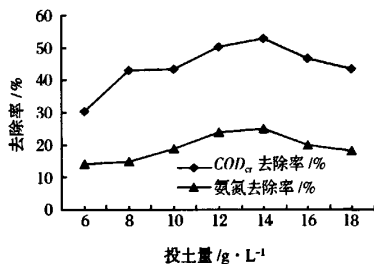


图 2 投土量对处理效果的影响

壳聚糖改性膨润土的加入, 中和了污染物胶粒表面负电荷, 使 ζ 电位降低, 同时, 在吸附架桥作用下使污染物沉降下来。由图 2 可知, 投土量加入过少, 则架桥作用和静电中和作用不完全; 投土量加入过多, 则可能形成饱和态的带絮微粒, 体系再次出现稳定状态, 处理效果不佳。在投土量为 14 g/L 时, COD_{Cr} 的去除率为最大, 而 NH_3-N 的去除率在投土量为 12 ~

14 g/L 内, 始终在 24% 左右变化不大。所以, 本实验选择投土量 14 g/L 为最佳。

2.3 pH 对处理效果的影响

固定投土量为 14 g/L, 离心时间 8 min, 搅拌时间 30 min, 改变 pH, 考察不同 pH 对处理效果的影响。结果见图 3。

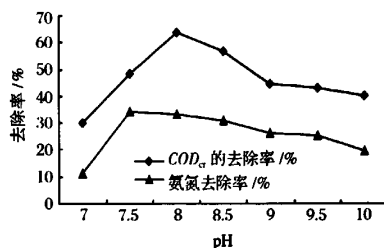


图 3 溶液 pH 对处理效果的影响

pH 值影响高分子有机絮凝剂及悬浮颗粒表面电荷的性质和数量, 进而影响絮凝性能。在味精废水中以含氮化合物为主, 主要以蛋白质和氨基酸状态存在, 而壳聚糖属于天然阳离子型高分子絮凝剂, 能够使蛋白质和氨基酸等很好地絮凝沉降而除去。由图 3 可知, 在 pH = 8 偏碱性条件下, 壳聚糖主链不易发生水解, 不能生成大量高分子多聚糖, 可改变天然膨润土在水中的分散状态, 提高其活性及比表面积, 从而增强其对有机物的吸附和离子交换能力, 处理效果较好。所以, 试验选择 pH = 8。

2.4 离心时间对处理效果的影响

固定投土量为 14 g/L, pH 为 8, 搅拌时间 30 min, 改变离心时间, 考察不同离心时间对处理效果的影响, 结果见图 4。

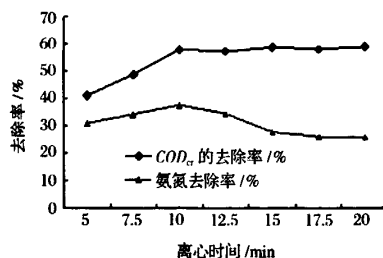


图 4 离心时间对处理效果的影响

由图 4 可知, 当离心时间少于 10 min, COD_{Cr} 和 NH_3-N 的去除率随离心时间的增加而呈上升趋势; 当离心时间多于 10 min, COD_{Cr} 的去除率随离心时间的增加成平稳降趋势, NH_3-N 的去除率随离心时间的增加而降低。所以, 实验选择离心 10 min。

3 负载壳聚糖膨润土的性能表征

原土的比表面积为 $56.7461 \text{ m}^2/\text{g}$, 改性土的为 $56.2778 \text{ m}^2/\text{g}$, 基本没有变化。对其进行了红外光谱分析和电镜扫描, 结果见图5、图6。

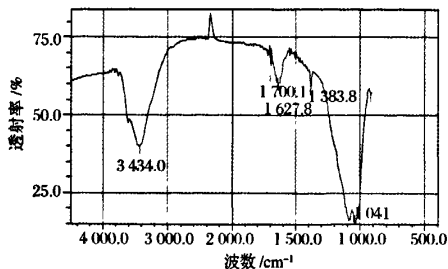


图5 原料土的红外光谱图

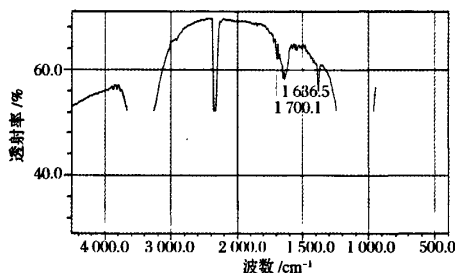


图6 改性膨润土的红外光谱图

由图5和图6对比可知, 改性后膨润土结构基本没变。只是在 2340 cm^{-1} 处出现了一个较强的吸收峰, 有可能是壳聚糖有机分子的引入带来的变化。

电镜扫描显示, 膨润土改性后呈不规则片状结构, 轮廓线较为清晰, 有明显的片状结构, 在厚片状集合体、团块间还夹着一些更细的粉状小颗粒, 但其粒径、形貌上基本没有改变。

综合对比表面积, 红外光谱及扫描电镜分析, 壳聚糖的引入并没有改变膨润土的基本结构, 只是吸附

在膨润土表面, 增加原土的吸附性能。

4 结论

改性膨润土处理味精废水的处理条件: 投土量 14 g/L 废水, pH 值8, 搅拌时间 30 min , 离心时间 10 min 。此条件下改性膨润土对味精废水 COD_{Cr} 的去除率可达 60% , $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率达 37% 。通过对改性土的性能测定, 可知, 改性土的基本结构并未发生实质性的改变, 壳聚糖只是吸附在膨润土的表面。

参 考 文 献

- 1 段作营, 郭秒, 毛忠贵. 味精清洁生产蒸发凝结水再利用[J]. 食品发酵与工业, 2003, 29(1): 66~68
- 2 温志英, 张香美. 味精生产废水的综合利用现状[J]. 中国资源综合利用, 2006, 24(1): 28~29
- 3 郝月, 张晶, 杨翔华, 等. 利用壳聚糖预处理高浓度味精废水[J]. 水资源保护, 2006, 22(6): 51
- 4 陈旭良, 郑平, 金仁村. 味精废水厌氧氨氧化生物脱氮的研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(5): 747~751
- 5 谢娟, 艾翠玲. 光合细菌对味精废水处理效果的影响研究[J]. 工业安全与环保, 2006, 32(4): 16~18
- 6 Jia Cuiying, Kang Ruijuan, Zhang Yuhui, et al. Synergic treatment for monosodium glutamate wastewater by *Saccharomyces cerevisiae* and *Coriolus versicolor* [J]. Bioresource Technology, 2007, 98(4): 967~970
- 7 邵红, 孙伶. 铁镍交联改性膨润土处理工业废水的研究[J]. 化学世界, 2007, 26(2): 148~152
- 8 侯莉, 易发成, 周佳荣. 对钙基膨润土钠化改型研究[J]. 中国矿业, 2006, 15(12): 77~78
- 9 马勇, 王恩德, 邵红. 膨润土负载壳聚糖制备吸附剂[J]. 应用化学, 2004, 21(6): 597~599
- 10 胡恭任, 于瑞莲. 酸改性膨润土处理含铅废水[J]. 中国矿业, 2007, 16(2): 100~102
- 11 水质化学需氧量的测定(重铬酸钾法)[S]. GB11914-1989
- 12 魏复盛, 齐文启, 毕彤, 等. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006. 279~281

Study on MSG Wastewater Treatment through Chitosan Modified Bentonite

Shao Hong¹, Li Jialin¹, Cheng Hui¹, Bai Kun¹, Sun Zhichao²

1(College of Environmental and Biological Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

2(Shenyang Yuanda Aluminum Industry Engineering Co. Ltd, Shenyang 110027, China)

ABSTRACT Bentonite is rich in China. It was found that after modified by chitosan, the basic structure of bentonite was not changed, the basic structure of bentonite was not changed and chitosan were only at the surface of bentonite to enhance the absorbance. The analyzed by done by SEM and IR. The optional conditions for Using modified bentonite to treat MSG wastewater were: chitosan modified bentonite 14 g/L , pH value 8; the mixing time and centrifugation time 30 min and 10 min respectively. The removal efficiency on COD_{Cr} of MSG wastewater was 60% and the $\text{NH}_3\text{-N}$ removal efficiency was 37% .

Key words bentonite, modified, chitosan, MSG wastewater