



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202306051

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

张娟, 黑生强, 张会琴, 等. 钠基膨润土、粉煤灰吸附预处理煤气化废水效果及机理[J]. 环境工程学报, 2023, 17(11): 3593-3602. [ZHANG Juan, HEI Shengqiang, ZHANG Huiqin, et al. Adsorption effect and mechanism of sodium bentonite and pulveized fuel ash on pretreatment of coal gasification wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(11): 3593-3602.]

钠基膨润土、粉煤灰吸附预处理煤气化废水效果及机理

张娟¹, 黑生强², 张会琴¹, 李仁威¹, 卢可馨¹, 马超¹, 田小方^{1,✉}

1. 湖北工业大学土木建筑与环境学院, 生态环境岩土与河湖生态修复学科引智创新示范基地, 武汉 430068; 2. 清华大学环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084

摘要 煤气化废水具有可生化性差, 酚类物质含量高、毒性强的特点, 导致生物处理效果不理想。以煤气化废水厌氧段进水为研究对象, 分别以钠基膨润土 (Na-BBT) 与粉煤灰 (PFA) 作为吸附剂, 探究其对煤气化废水中主要特征污染物的去除效果和吸附机理。结果表明: Na-BBT、PFA 对煤气化废水中的化学需氧量 (COD)、氨氮 (NH₃-N) 与总酚 (total phenols, Tph) 有一定的去除效果, 其可生化性得到提升, 经过 Na-BBT 和 PFA 处理后, BOD₅/COD 由 0.29 分别提高至 0.37 和 0.32; 废水中的 NH₃-N 由 221.3 mg·L⁻¹ 分别降至 128.6 mg·L⁻¹ 和 180.8 mg·L⁻¹, 总酚由 554.8 mg·L⁻¹ 分别降至 360.6 mg·L⁻¹ 和 386.7 mg·L⁻¹。气相色谱质谱 (GC-MS) 分析结果表明, 去除的主要物质为苯酚、4-甲基苯酚、邻苯二酚、(R)-(+)-3-甲基环戊酮和对羟基苯乙酮等毒性物质, 废水毒性得到降低, 毒性单元 (toxic unit, TU) 值由 22.3 分别降至 15.2 和 18.4。通过吸附等温吸附动力学分析可知, Na-BBT 和 PFA 对煤气化废水的吸附符合 Langmuir 模型和准一级动力学模型; 三维荧光光谱、孔径比表面积 (BET)、扫描电镜 (SEM)、红外光谱 (FT-IR)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线荧光光谱 (XRF) 和 X 射线电子能谱 (XPS) 等分析结果表明, Na-BBT 和 PFA 对煤气化废水中污染物的吸附去除过程和机理主要受物理扩散控制, 为表面和孔道的物理吸附, 同时也存在离子交换吸附。以上结果表明 Na-BBT 和 PFA 作为吸附剂, 可以有效提高煤气化废水的可生化性, 降低毒性, 将其用于煤气化废水的预处理, 具有潜在和广泛的应用前景。

关键词 钠基膨润土; 粉煤灰; 煤气化废水; 吸附; 机理

在我国的经济的发展过程中, 煤炭使用不可或缺, 地位不可替代^[1], 但在使用时会造成大气污染, 为了预防或减少煤燃料对环境和人体健康带来的危害, 洗煤、洁净煤技术应运而生, 煤的气化技术^[2]为其中之一, 但煤炭在气化过程中会产生大量的煤气化废水 (coal gasification wastewater, CGW), 该废水的主要特点是可生化性差, 酚类物质含量高、毒性强、有机物浓度高、色度深, 属于难处理工业废水^[2-3]。

煤气化废水通常采用生物组合工艺 (如厌氧、缺氧和好氧) 处理^[4]。但在生物处理厌氧段的废水存在可生化性差、处理效率低和出水毒性大等问题, 导致后续处理工艺运行不稳和出水污染物浓度高。为了提高厌氧段的可生化性, 提高污染物的去除效率, 降低出水毒性 (如降低酚类污染物含量), 寻求高效且低成本的预处理方法势在必行。吸附法因其成本低、处理效果好、处理工艺简单、可实现废物资源化等优势, 在工业废水的预处理中得到较多的研究, 吸附法的使用吸附剂的选择尤为重要, 直接影响吸附效果和使用成本。钠基膨润土 (Na-Bentonite, Na-BBT) 与粉煤灰 (pulveized fuel ash, PFA) 具有天然无害、价格低廉、来源丰富等优点, 是一种潜在的廉价吸附剂^[5-7], 具有广阔的应用前景, 被常用于工业废水处理^[8-11]。罗秋艳等^[12]使用 Na-BBT 吸附模拟酚类废水中的 2, 4, 6-三氯苯酚, 以物理吸附为主, 吸附容量达到 16.90 mg·g⁻¹; BATABYAL^[13]

收稿日期: 2023-06-12; 录用日期: 2023-09-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51808202)

第一作者: 张娟 (1999—), 女, 硕士研究生, 102200856@hbut.edu.cn; ✉通信作者: 田小方 (1987—), 女, 硕士, 实验师, tx192051@163.com

等用 PFA 吸附模拟废水中 2, 4-二甲基苯酚, 结果表明, 吸附过程符合准一级动力学模型。KHANSAA^[14] 用 Na-BBT 吸附处理橄榄油废水中的总酚类化合物, 最大平衡吸附量为 $81.323 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 赵伟高等^[15] 用 PFA 吸附处理焦化废水, 以物理吸附为主, 挥发酚的最大平衡吸附量为 $39.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Na-BBT 和 PFA 对酚类物质的吸附等温线均符合 Langmuir 模型^[12-14]。目前, 使用 Na-BBT 和 PFA 作为吸附材料对含酚废水吸附应用有一些研究, 但在煤气化废水预处理领域还没有相关应用, 尤其是对于复杂的、实际的煤气化废水中种类繁多的酚类化合物吸附去除效果研究较少, 没有对其酚类物质的吸附去除机理进行深入研究。

鉴于此, 本研究以实际煤气化废水厌氧段进水为研究对象, 以 Na-BBT 和 PFA 作为吸附剂, 对比分析了 2 种吸附剂对煤气化废水中主要的特征污染物 (酚类物质) 的吸附效果, 探讨了煤气化废水的可生化性和毒性改变原因, 并揭示了其吸附机理, 以期后续相关研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1) 实验试剂: 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、硫酸 (H_2SO_4)、硫酸银 (Ag_2SO_4)、硫酸汞 (HgSO_4)、硫酸亚铁铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、盐酸 (HCl)、碘化钾 (KI)、碘化汞 (HgI_2)、氢氧化钾 (KOH)、酒石酸钾钠 ($\text{NaKC}_4\text{H}_6\text{O}_6$)、硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、氢氧化钠 (NaOH)、硼酸 (H_3BO_3)、氯化铵 (NH_4Cl)、磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、磷酸氢二钾 (K_2HPO_4)、七水合磷酸氢二钠 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、七水合硫酸镁 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、氯化钙 (CaCl_2)、六水合氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、亚硫酸钠 (Na_2SO_3)、过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、硝酸钾 (KNO_3)、硝酸 (HNO_3)、钼酸铵 (NH_4MoO_4)、抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)、七水硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、五水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、乙醚 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)、磷酸 (H_3PO_4)、氯化钠 (NaCl)、氯化镁 (MgCl_2)、氯化钙 (CaCl_2)、氯化汞 (HgCl_2) 等购自国药集团化学试剂有限公司, 以上药品均为分析纯。

2) 吸附材料及水质指标。吸附剂 Na-BBT 和 PFA, 购自河南郑州华晶化工有限公司。所有吸附材料在使用前用纯水充分清洗去除杂质, 然后在 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱 (DZF-6020A, 郑州宝晶电子科技有限公司) 中干燥 6 h, 得到的固体进一步研磨, 筛分至 200 目。实验所采用的实际煤气化废水取自内蒙古大唐克旗煤制天然气有限责任公司厌氧工艺段进水, 其中 COD 为 $3\ 302.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、五日生化需氧量 (biochemical oxygen demand after 5 days, BOD_5) 为 $957.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{B/C})$ 为 0.29、总有机碳 (total organic carbon, TOC) 为 $1\ 395.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$) 为 $221.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、总氮 (total nitrogen, TN) 为 $245.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、总磷 (total phosphorus, TP) 为 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、总酚 (total phenols, Tph) 为 $554.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 为 7.7、电导率为 $1\ 856 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

1.2 实验方法

1) 水质分析: 水样指标测定均在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下。COD 采用重铬酸盐法 (HJ 828-2017); $\text{NH}_3\text{-N}$ 采用纳氏试剂分光光度法 (HJ 535-2009); BOD_5 采用稀释与接种法 (HJ 505-2009); TOC 采用 TOC-Lcph 总有机碳分析仪 (ASK2-4, 日本岛津制作所) 测量; TN 采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 (HJ 636-2012); TP 采用钼酸铵分光光度法 (GB 11893-89); Tph 采用溴化容量法 (HJ 502-2009); pH 使用 pH 仪 (SG-2, 美国哈希公司); 电导率使用电导仪 (S40d, 美国哈希公司), 均采用玻璃电极法。

2) Na-BBT 和 PFA 投加量对煤气化废水中 BOD_5 、COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 Tph 去除效果的影响以及分析 B/C 值的变化。在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、250 mL 煤气化废水中分别改变 Na-BBT 和 PFA 投加量 (0.25、0.5、1、2、4、6、8、10 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 置于恒温摇床, 设置 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、吸附时间为 200 min, 吸附后过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 测定 BOD_5 、COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 Tph 值, 计算其去除率和 B/C 值, 确定吸附剂的投加量。

3) 发光菌毒性分析: 吸附剂 Na-BBT 与 PFA 投加量为 $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其他实验条件与投加量实验相同, 采用多功能酶标仪 (MDM9000, 株式会社丽光制造所) 对废水中发光强度 (RLU) 进行测试, 采用水质急性毒性的测定发光细菌法 (GB/T15441-1995), 监测吸附前后煤气化废水发光菌生物急性毒性单元 TU (Toxic Unit) 值。

4) 三维荧光分析。实验条件与发光菌毒性分析实验相同, 实际煤气化废水和被吸附处理后的废水稀释 1 500 倍至 $\text{TOC} < 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 采用三维荧光光谱仪 (F-7000, 株式会社日立制造所) 测试重复三次, 样品的荧光光谱使用仪器内置软件处理, 减去超纯水的空白信号, 使用区域荧光积分方法 (FRI) 进行三维荧光分析,

并用 Matlab2019b 处理和绘制数据。

5)GC-MS(Gaschromatography-mass spectrometry) 分析。实验条件与发光菌毒性分析实验相同, 采用气相色谱质谱仪 (7890A 597C, 美国安捷伦公司) 对煤气化废水中酚类等特征污染物测试, 监测煤气化吸附前后的特征污染物酚类、酮类物质变化。

6) 吸附等温线。在吸附时间为 120 min, 其余条件与投加量实验相同, 进行吸附平衡实验, 采用 Langmuir(式 (1))、Freundlich(式 (2)) 和 D-R(式 (3)) 吸附等温线模型对 Na-BBT 和 PFA 吸附过程进行拟合分析。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (1)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \varepsilon^2 \left(\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right) \quad (3)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为平衡时溶液中污染物的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_{\max} 为最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, K_L 为 Langmuir 系数; K_F 为 Freundlich 系数; n 为 Freundlich 模型指数; β 为吸附能常数, $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-1}$; R 为一般气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为绝对温度, K。

7) 吸附动力学。吸附时间为 120 min, 分别投加一定量 Na-BBT 和 PFA(通过投加量实验结果得出最佳的投加量分别为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 其余的条件与投加量实验相同, 间隔一定时间进行取样, 测定该时刻样品中 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率, 采用 Lagergren 准一级和准二级动力学模型对 Na-BBT 和 PFA 吸附煤气化废水中 COD 与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的过程进行吸附性能考察。

1.3 Na-BBT 与 PFA 表征分析

扫描电镜 (SEM) 分析采用扫描电镜 (Zeiss SIGMA, 德国卡尔蔡司公司) 分析对吸附煤气化废水前后的吸附剂的表面形态变化情况。孔径与比表面积 (BET) 分析采用比表面积及孔隙分析仪 (ASAP 2020, 美国麦克仪器公司) 测定吸附剂比表面积、总孔体积与孔径, 在 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒定温度下进行真空脱气, 并进行多点 BET 分析, 计算在 77.35 K 的高纯度液氮环境中的比表面积。傅立叶红外光谱分析 (FT-IR) 采用傅立叶红外光谱分析仪 (FTIR5700, 美国赛默飞公司) 对吸附煤气化废水前后吸附剂进行研究, 扫描范围为 $400\sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$, 步长为 4 cm^{-1} , 使用 OMNIC8.0 软件对原始光谱数据进行基线校正和归一化处理。X 射线衍射分析 (XRD) 采用 X 射线衍射仪 (XPert Pro, 荷兰帕纳科公司) 对吸附煤气化废水前后吸附剂进行研究其化学成分稳定性与晶形稳定性, 扫描范围为 $5^\circ\sim 80^\circ$ 。X 射线荧光光谱 (XRF) 采用 X 射线荧光光谱仪 (S4 Pioneer, 德国布鲁克 AXS 有限公司) 测定吸附煤气化废水前吸附剂主要化学氧化物。X-射线光电子能谱分析 (XPS) 测定采用 X 射线光电子能谱分析仪 (ESCALAB 250Xi, 美国赛默飞公司) 吸附煤气化废水前后吸附剂表面组成、价态变化以及元素成分。

2 结果与讨论

2.1 吸附预处理对煤气化废水有机污染物去除效果

1) 吸附剂 Na-BBT 与 PFA 投加量对煤气化废水中 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 Tph 去除效果的影响。由图 1(a) 可见, 当吸附时间为 200 min, Na-BBT 投加量为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与 Tph 去除率分别达到 21.7%、32.2% 和 27.8%; 当 Na-BBT 投加量为 $6.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与 Tph 去除率分别达到 25.2%、39.6% 和 33.9%; 随着投加量增加, 去除率趋于平缓, 在投加量为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时去除率分别为 27.6%、42.0% 和 34.9%。由图 1(b) 可知, 当 PFA 投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与 Tph 去除率分别达到 8.6%、11.6% 和 21.6%; 当 PFA 投加量为 $6.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与 Tph 去除率分别达到 8.3%、18.2% 和 22.3%, 随着投加量增加, 污染物去除率稍有下降, 之后再次上升并趋于平缓, 当 PFA 投加量为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时去除率分别为 14.5%、18.3% 和 30.3%。由图 1(a)~(b) 可见, Na-BBT 去除效果比 PFA 好, 投加量增加到一定程度后去除率上升不明显, 但处理成本增加较多, 需根据处理效果和成本的综合分析, 选择适宜的投加量。

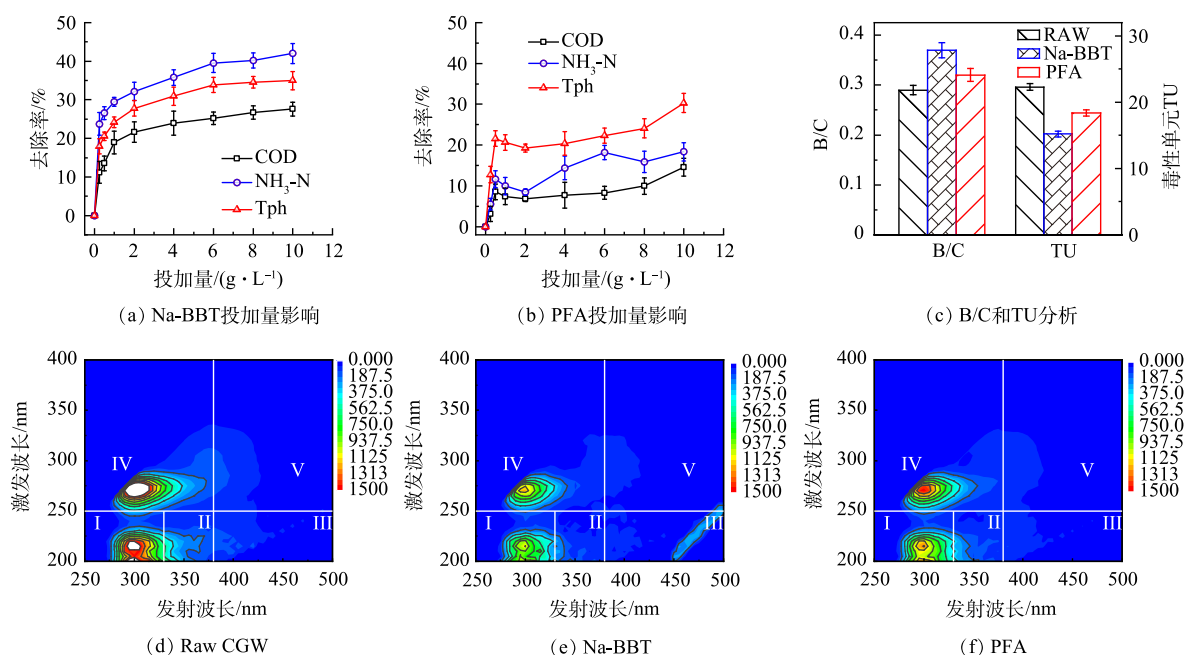


图 1 Na-BBT 与 PFA 对煤气化废水中污染物的吸附效果

Fig. 1 Adsorption effect of Na-BBT and PFA to pollutants in CGW

2) 煤气化废水吸附前后的 B/C 值和发光菌毒性 (TU) 分析。由图 1(c) 可见, 未经预处理的煤气化废水 B/C 与 TU 值分别为 0.29 和 22.3, 属于难生物降解、高毒性废水^[16]。经 Na-BBT 与 PFA 预处理后其 B/C 分别升至 0.37 和 0.32; 而生物急性毒性单元 TU 值分别降至 15.2 和 18.4。这说明经预处理后, 煤气化废水的可生化性得到提高, 废水毒性得到降低。为了进一步分析煤气化废水可生化性差和生物毒性高的原因, 采用三维荧光光谱法对其预处理前后该废水中有机污染物的种类和组分进行分析。

3) 三维荧光分析。根据不同种类有机物的荧光特点, 对废水中的有机污染物进行定性分析, 区域荧光积分法将三维荧光光谱划分为 5 个区域, 5 个区域分别为芳香类蛋白 I、芳香类蛋白 II、富里酸 III、微生物代谢产物 IV 和腐殖酸 V^[17]。如图 1(d)~(f) 所示, 煤气化废水荧光峰主要在 I 区和 IV 区。说明煤气化废水中有机污染物主要为芳香类蛋白和微生物代谢产物。微生物代谢产物也能代表类色氨酸、酪氨酸或者其残基^[18]。如表 1 所示, 经 Na-BBT 吸附后, I 区 (芳香类蛋白 I) 和 IV 区 (微生物代谢产物) 荧光强度分别降低了 43.4% 和 45.2%, II 区的荧光强度 (芳香类蛋白 II) 降低了 43.2%; 经 PFA 吸附后, I 和 IV 区荧光强度分别降低了 25.7% 和 30.5%, 对 II 区的荧光强度仅降低了 31.8%。表明 Na-BBT 对煤气化废水中芳香类蛋白和微生物代谢产物吸附效果较好, Na-BBT 的吸附效果优于 PFA, 这与上述实验结果一致。

表 1 荧光区域积分和占比

Table 1 Integration and proportion of fluorescence region

样品	区域积分/($\times 10^5$)					区域占比/%				
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
原水	1.75	0.44	0.25	2.10	0.48	55.4	22.3	5.2	13.6	3.4
Na-BBT	0.99	0.25	0.51	1.15	0.42	48.2	19.4	16.5	11.4	4.5
PFA	1.30	0.30	0.19	1.46	0.40	56.8	21.3	5.6	13.0	3.9

煤气化废水的三维荧光光谱主要荧光峰分布与酚类物质如苯酚、邻苯二酚等符合度较高, 表明煤气化废水中主要有机污染物为酚类化合物, 这与大部分研究一致^[19-20]。为了进一步确定煤气化废水中酚类等特征污染物的去除效果, 采用 GC-MS 对其进行分析。

4) GC-MS 分析。如图 2 所示, 原煤气化废水酚类、酮类物质总占比分别为 65.5% 和 10.7%, 经 Na-

BBT、PFA 吸附预处理后煤气化废水其酚类占比分别由原来的 65.5% 降低至 53.6% 和 62.0%。酮类物质几乎被 Na-BBT 全部吸附，被 PFA 吸附占比由原来的 10.7% 降至 7.8%。对于煤气化废水酚类和酮类含量较高的主要是苯酚、4-甲基苯酚与邻苯二酚和 (R)-(+)-3-甲基环戊酮、对羟基苯乙酮，苯酚占比由原来的 28.7% 分别降至 23.2%、26.2%；4-甲基苯酚由原占比的 14.6% 分别降至 12.3%、14.3%；邻苯二酚由原占比的 6.8% 分别降至 4.1%、5.4%；(R)-(+)-3-甲基环戊酮由原占比 5.5% 分别降至 0.1%、3.9%；对羟基苯乙酮由原占比 3.11% 分别降至 0.1%、1.9%，即 Na-BBT 和 PFA 主要吸附去除的是煤气化废水中苯酚、4-甲基苯酚、邻苯二酚、(R)-(+)-3-甲基环戊酮和对羟基苯乙酮等毒性物质。

2.2 吸附机理分析

1) 吸附等温线。吸附等温线结果如图 3(a)、图 3(b) 和表 2 所示。由 Na-BBT 和 PFA 吸附煤气化废水中 COD 的 R^2 分析结果可知，Na-BBT、PFA 对煤气化废水的吸附更符合 Langmuir 模型，结合前面对 Na-

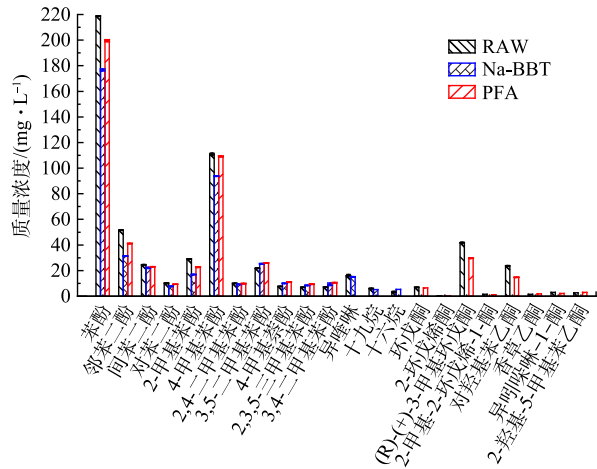


图 2 吸附预处理对煤气化废水中有机的去除效果
Fig. 2 Removal effect of organic pollutants from CGW by adsorption pretreatment

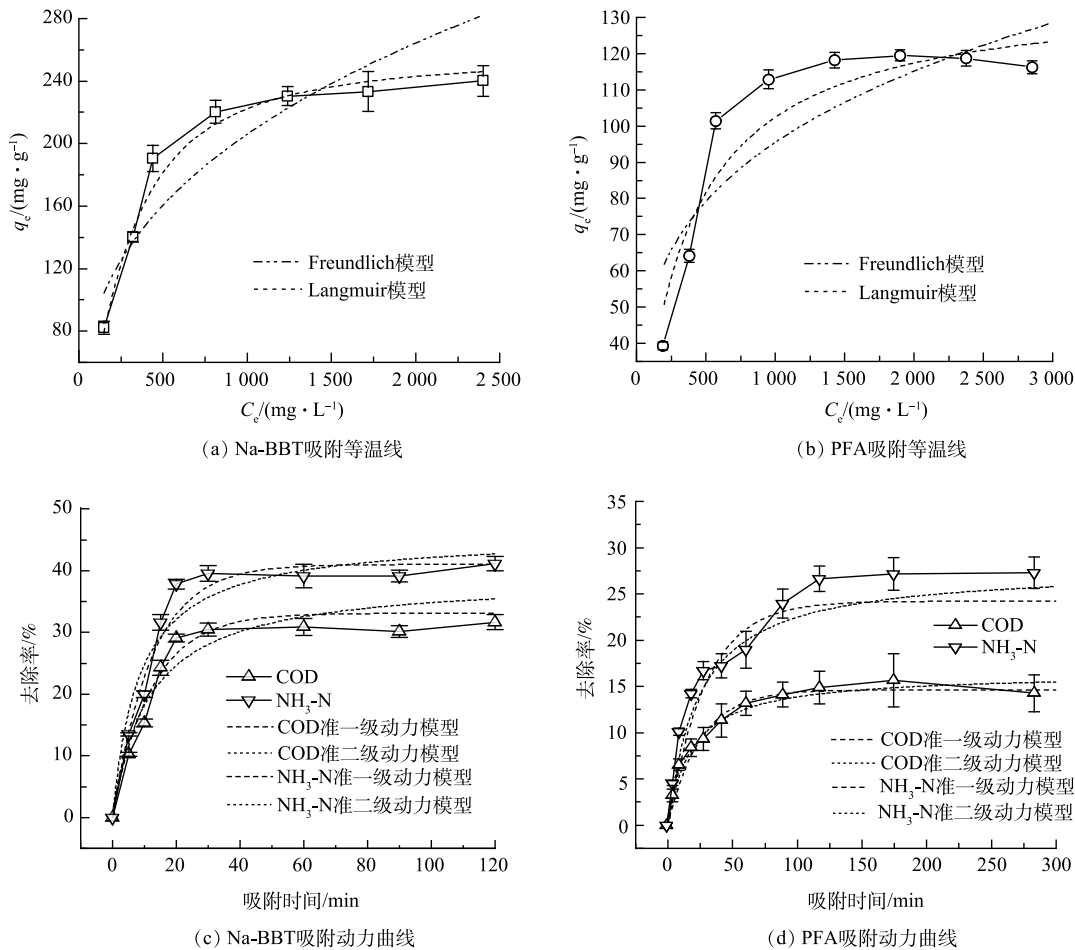


图 3 煤气化废水吸附曲线
Fig. 3 Adsorption curve of CGW

BBT 和 PFA 的实验分析可知, Na-BBT 与 PFA 固体表面有大量的吸附活性中心, 当其表面吸附活性中心全部被占满时, COD 吸附量达到饱和值 q_e , 遵循单分子层分布。由表 2 可见, Langmuir 吸附模型中 Na-BBT、PFA 的 q_{max} 分别为 $257.48 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $137.46 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, Na-BBT 的吸附容量约为 PFA 的 2 倍。另外, 通过 Dubinin-Radushkevich(D-R) 模型活性系数 β 计算了吸附能量 E , $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$, E 值可以在一定程度上判定吸附过程的理化属性。一般认为: $E < 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 吸附以物理作用为主; $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < E < 16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 吸附以离子交换作用为主; $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < E < 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 吸附以化学作用为主。Na-BBT 和 PFA 的 E 值分别为 $0.017 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $0.013 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 可以初步判断 Na-BBT 和 PFA 是以物理吸附为主。

表 2 吸附等温线模型拟合参数
Table 2 Fitting parameters of adsorption isotherm model

吸附剂	Langmuir			Freundlich			D-R	
	$q_{max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$1/n$	R^2	β	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
Na-BBT	257.48	0.039 8	0.979 9	17.19	2.78	0.851 3	1 678.2	10.46
PFA	137.46	0.002 9	0.909 2	14.74	3.698	0.762 3	3 019.9	7.78

2) 吸附动力学分析。由图 3(c)~(d) 动力学拟合结果可知, 随着吸附时间增加, Na-BBT 与 PFA 吸附煤气化废水的 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 速率迅速增加, 分别在 20 min 和 120min 时达到吸附平衡。Na-BBT 对 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 吸附率分别为 29.1% 和 37.8%; PFA 对 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 吸附率分别为 15.7% 和 27.1%。经 Na-BBT 吸附后煤气化废水的 COD 与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 准一级动力学 R^2 分别为 0.957 1 和 0.984 3; PFA 吸附煤气化废水的 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 准一级动力学 R^2 分别为 0.970 2 和 0.984 0; Na-BBT 吸附煤气化废水中 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 准二级动力学 R^2 为 0.900 9 和 0.975 0; PFA 吸附煤气化废水的 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 准二级动力学 R^2 为 0.942 2 和 0.963 1。Na-BBT 与 PFA 吸附煤气化废水的过程更符合准一级动力学模型。准一级动力学模型的线性关系表明 (Na-BBT 吸附时间 $< 20 \text{ min}$ 、PFA 吸附时间 $< 120 \text{ min}$ 时), 吸附速率与吸附剂浓度之间存在简单的比例关系, 这种关系符合物理吸附过程中的 Langmuir 吸附模型, 吸附为可逆过程, 并且吸附位点间的相互作用较弱。因此, Na-BBT 与 PFA 吸附煤气化废水中 COD 与 $\text{NH}_3\text{-N}$, 是以物理吸附为主, 且 Na-BBT 的吸附速率远远大于 PFA。

2.3 形貌和结构表征

1) 扫描电镜 (SEM): 由图 4(a) 可知, Na-BBT 具有不规则的片层状, 边缘有轻微卷曲, 并且相互堆叠形成集合体^[14], 具有疏松多孔结构; 由图 4(b) 可知, PFA 以球状结构为主, 其表面较粗糙, 但 Na-BBT 具有更凹凸的表观形貌。吸附煤气化废水后, Na-BBT 表面的部分孔隙被填充, 片层形态减少, 但轮廓边界仍比较明显, 表观形貌未有大的变化 (图 4(d)); PFA 表观形态亦未发生明显变化^[16](图 4e), 其表面发生颗粒状物质团聚现象, 这在一定程度上会影响其吸附效果^[21]。

2) 孔径与比表面积 (BET) 分析。Na-BBT、PFA 的比表面积分别为 $365.0 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $22.1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; 总孔体积分别为 $0.15 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.05 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$; 孔径分别为 8.22 nm、8.32 nm。Na-BBT 与 PFA 的孔径大小接近, 但 Na-BBT 的比表面积和总孔体积远远大于 PFA (分别相差 16.5 倍和 3 倍)。这也验证了 SEM 图像显示的 Na-BBT 表观形貌 (存在较多微观的凹凸结构, 更大的比表面积和总孔体积), 可为 Na-BBT 吸附剂提供了更多的吸附位点, 这也是 Na-BBT 的吸附容量大于 PFA 的原因 (表 2), 而且从吸附动力学分析, Na-BBT 的吸附速率也大于 PFA (图 3)。

3) 傅立叶红外光谱 (FT-IR) 分析。由图 4(c) 可以看出, Na-BBT 吸附煤气化废水前后在 2920 cm^{-1} 出现了 $-\text{CH}_3$ 的 C-H 反对称伸缩振动和 2852 cm^{-1} 处出现了 $-\text{CH}_3$ 的 C-H 对称伸缩振动特征峰^[22]。在 3438 cm^{-1} 和 3618 cm^{-1} 观察到其特征峰为游离的 O-H。 1635 cm^{-1} 处的峰值为弯曲振动峰, 被认为是 C=C 和 C=O 的伸缩振动, 说明存在含氧官能团。 789 cm^{-1} 和 1036 cm^{-1} 分别对应 Al—O 和 Si—O 基团, 形成 Na-BBT 的基本 Si—O 四面体骨架和 Al—O 八面体骨架^[23]。 Si—O—Mg 和 Si—O—Fe 的拉伸振动峰分别出现在 522 cm^{-1} 和 465 cm^{-1} 处。 Na-BBT 结构中形成了较强的 Si—O 键, 由于 Na^+ 部分进入 Si—O

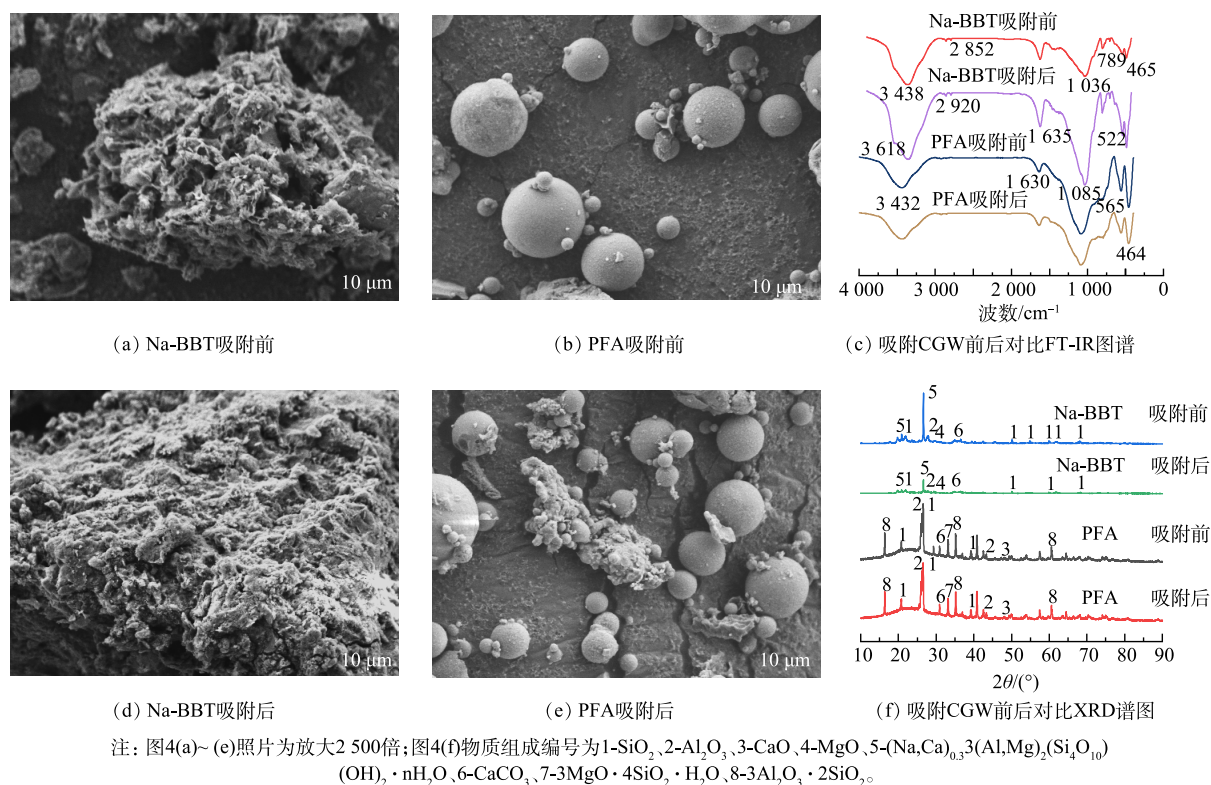


图 4 Na-BBT 和 PFA 吸附前后 SEM 照片、FT-IR 图谱和 XRD 图谱

Fig. 4 SEM images, FT-IR spectra and XRD patterns of CGW before and after adsorption by Na-BBT and PFA

层, 导致层间电荷减少, 静电相互作用减弱, 从而增强 Si—O 键能。而较强的 Si—O 键能增强了 Na-BBT 表面的吸附。对于 PFA (图 4(c)), 464 cm⁻¹ 处的峰代表 O—Si—O 的弯曲振动, 565 cm⁻¹ 处的峰归因于 Fe—O, 1 085 cm⁻¹ 处的宽带由对称和 SiO₄ 或 AlO₄ 四面体的不对称拉伸振动^[24]。PFA 在 1 630 cm⁻¹ 处的峰是由 H₂O 中的 O—H 弯曲振动引起的, 在 3 432 cm⁻¹ 处的峰是由羟基或 H₂O 中的 O—H 伸缩振动引起的, 且吸附前较吸附后 O—H 的吸收峰强, 表明 PFA 可以吸附煤气化废水中的酚类化合物^[25-26]。Na-BBT 与 PFA 吸附煤气化废水前后的峰形基本一致, 表明吸附前后它们的其内部结构较为稳定, 结构未发现明显破坏, 也未发现有新物质的生成。

4) X 射线衍射 (XRD) 分析。由图 4(f) 可知, Na-BBT 主要特征衍射峰是 SiO₂、Al₂O₃、MgO、(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)₂(Si₄O₁₀)(OH)₂·nH₂O、CaCO₃, 而 PFA 的主要特征衍射峰为 SiO₂、Al₂O₃、CaO、CaCO₃、3MgO·4SiO₂·H₂O、3Al₂O₃·2SiO₂ 等, 吸附煤气化废水后它们的特征衍射峰的种类和数量无明显变化, 但吸附后其特征衍射峰强度有一定程度的减低, 尤其是 Na-BBT 的特征衍射峰 (Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)₂(Si₄O₁₀)(OH)₂·nH₂O 强度降低明显, 而 PFA 特征衍射峰降低不明显。

5) X 射线荧光光谱 (XRF): Na-BBT 中氧化物主要为 SiO₂、MgO、Fe₂O₃、CaO、Al₂O₃、K₂O、Na₂O, 分别占比 59.1%、16.7%、3.7%、1.1%、3.2%、0.1%、6.6%; PFA 主要氧化物为 MgO、Na₂O、Fe₂O₃、CaO、SiO₂、Al₂O₃、K₂O 分别占比 13.1%、1.3%、12.5%、11.6%、38.0%、20.7%、1.2%。

6) X 射线电子能谱 (XPS) 分析。由图 5(a)~(g) 可见, Mg1s、Na1s、O1s 和 C1s 的特征峰为单峰, 分别为 1 304.4、1 073.3、531.8 和 285.0 eV, 而 Ca 和 Fe 特征峰为多峰, Ca1s 和 Ca2p 的特征峰分别为 348.2 eV 和 351.6 eV, Fe2p 的特征峰分别为 712.7 eV 和 726.9 eV, 主要以三价铁的形式存在。吸附剂 Na-BBT 吸附后 Mg、Na、Fe、O、Ca 等特征峰信号强度降低, C 特征峰信号强度增加, 吸附前后 O 特征峰信号最强, 但吸附后强度有所降低。由图 5(h) 可知, Na-BBT 吸附煤气化废水后 Mg、Na、Fe、Ca 元素含量分别由原来的 11.1%、20.5%、2.7%、4.2% 降至 5.0%、15.7%、2.2%、3.4%, Mg 和 Na 含量降低明显; 而 C 元素含量由原来的 61.4% 增至 73.7%。

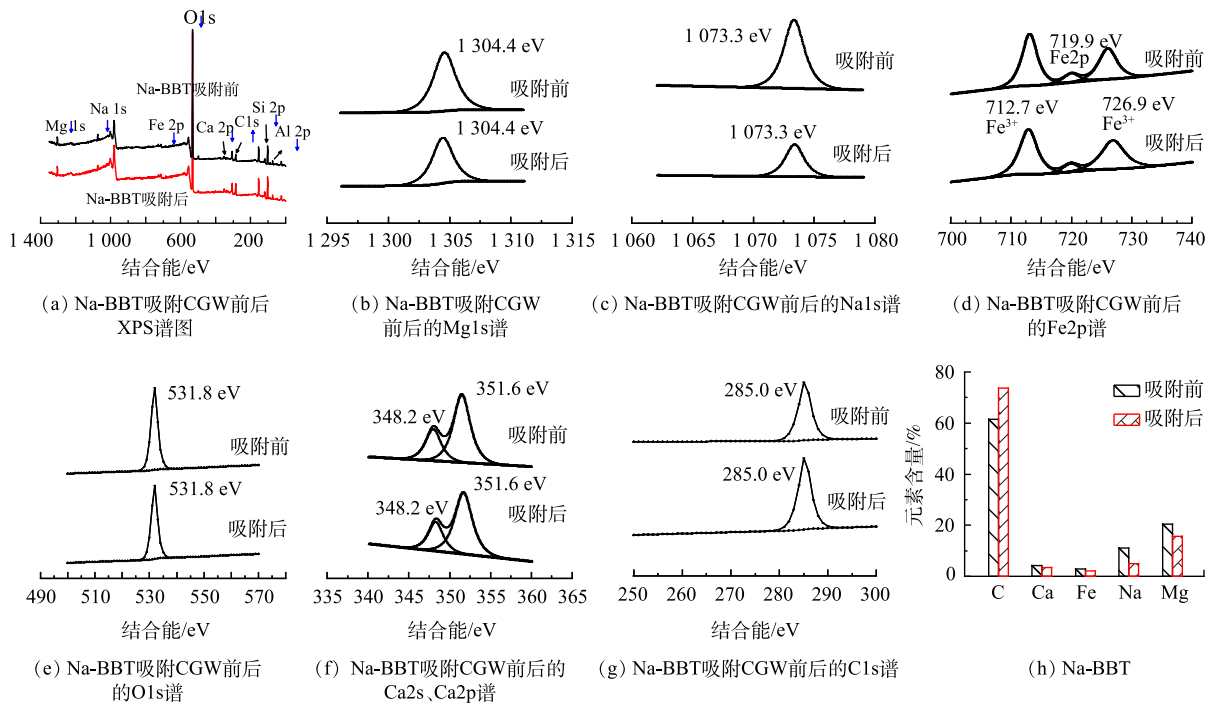


图 5 Na-BBT XPS 谱图和元素含量变化

Fig. 5 XPS full spectrum and change of element content of Na-BBT

由图 6(a)~(g) 发现, Mg1s、Na1s、Fe2p、O1s 和 C1s 的特征峰为单峰, 分别为 1 304.7、1 073.2、711.9、531.8 和 285.0 eV, 而 Ca 特征峰为多峰, Ca1s 和 Ca2p 峰值分别为 347.5 eV、351.2 eV。吸附剂 PFA 吸附后 Mg、Na、Fe、O、Ca 等特征峰信号强度降低, C 特征峰信号强度增加, 吸附前后 O 特征峰信号最强, 但吸附后强度有所降低。由图 6(h) 可知, PFA 吸附煤气化废水后 Mg、Na、Fe、Ca 元素含量分别由原来的 12.9%、2.3%、1.4%、11.9% 降至 1.9%、1.6%、1.1%、3.9%, Mg 和 Ca 含量降低明显; 而 C 元

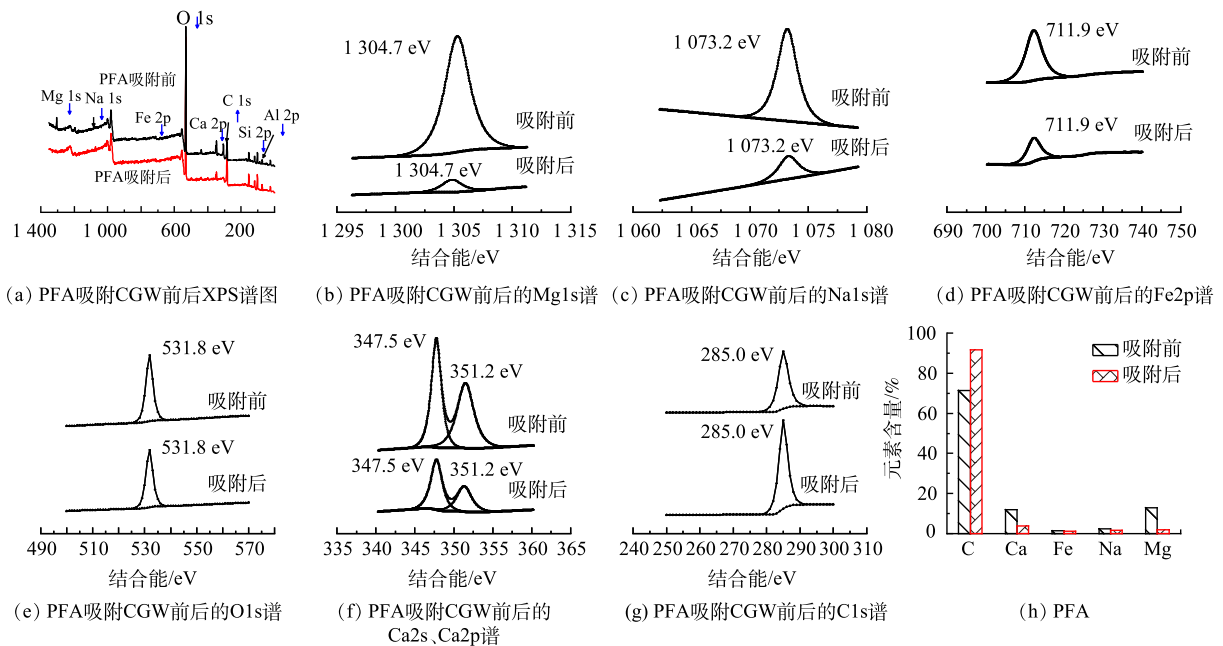


图 6 PFA XPS 谱图和元素含量变化

Fig. 6 XPS full spectra and change in element content of PFA

素含量由原来的 71.5% 增至 91.6%。

Na-BBT 和 PFA 吸附煤气化废水后 C1s 的特征峰强度增大, C 元素含量增加, 推测原因是因为煤气化废水有机污染物(如酚类和酮类)被两种吸附剂吸附在吸附剂表面, 导致吸附剂表面的 C 含量增加, 而 Mg、Na、Fe、Ca 特征峰强度降低, 且对应元素含量降低, 推测煤气化废水中阳离子污染物(如 NH_4^+)可通过与 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等进行阳离子交换被固定在吸附剂表面。但由于在 XPS 检测中, N 元素通常以氯化物或氨基氮(NH_4^+)等形式存在, 由于 N 原子的光电能谱峰位分布在较低能量端, 往往与 C1s 或 O1s 等元素的光电子峰重叠较为严重, 单独测量和定量分析 N 峰值非常困难, 曾对 N 峰进行过分析, 但 N 峰值特别弱, 所以没有添加 N 峰在 XPS 图中。但从图 1(a) 和图 1(b) 可以看出, 在投加量为 $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (XPS 分析时吸附时用的投加量) 时, Na-BBT、PFA 的吸附去除率分别为 39.6%、18.2%, 推测氨氮的吸附去除机理: 煤气化废水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 主要以 NH_4^+ 形式存在, 被 Na-BBT 和 PFA 吸附在吸附剂表面之后, 一部分 NH_4^+ 进一步与 Na-BBT 和 PFA 吸附剂中的阳离子(如 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等)发生离子交换吸附, 在低价离子中, NH_4^+ 通常具有很强的离子交换能力, 且离子交换能力为 $\text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$, 这是因为 NH_4^+ 的电荷较小, 与水分子之间的水合作用相对较弱。因此, Na-BBT 和 PFA 对煤气化废水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的吸附除了物理吸附, 还存在离子交换吸附^[27]。

3 结论

1) Na-BBT 和 PFA 对煤气化废水中的 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与 Tph 等污染物的去除率虽然不高, 但可提升煤气化废水的可生化性, 降低其毒性。经 Na-BBT 和 PFA 吸附后, 煤气化废水 B/C 由 0.29 分别提高至 0.37 和 0.32; 毒性单元 TU 值由 22.3 分别降低至 15.2 和 18.4。Na-BBT 和 PFA 主要吸附去除的是煤气化废水中的芳香类蛋白质和微生物代谢产物, 包括煤气化废水中苯酚、4-甲基苯酚、邻苯二酚、(R)-(+)-3-甲基环戊酮和对羟基苯乙酮等毒性物质。

2) 通过吸附等温线分析可知 Na-BBT 和 PFA 吸附煤气化废水中 COD 的过程符合 Langmuir 吸附模型, 符合单分子层吸附; 通过 D-R 模型活性系数 β 计算的吸附能量 $E (< 0.02)$, 可以初步判断 Na-BBT 与 PFA 是以物理吸附为主。Na-BBT 与 PFA 吸附煤气化废水的 COD 与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 遵循准一级动力学模型, 进一步验证 Na-BBT 和 PFA 吸附煤气化废水的 COD 与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 过程是物理吸附过程, 且 Na-BBT 与 PFA 相比, 具有更大的吸附容量和更快的吸附速率。

3) 相比 PFA, Na-BBT 具有更大的比表面积和孔体积; 吸附后 Na-BBT 和 PFA 的内部结构较为稳定, 未发现明显破坏, 也未发现有新物质的生成。2 种吸附剂可吸附去除煤气化废水中一些酚类、酮类、氨氮等污染物, 吸附过程主要受物理扩散控制, 对有机物的吸附主要为表面和孔道的物理吸附; 吸附后 Na-BBT 和 PFA 中 Ca、Fe、Na、Mg 等元素含量降低, 而 C 含量增加, 可推测煤气化废水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除, 除了物理吸附, NH_4^+ 还可以与 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等进行阳离子交换吸附。

4) Na-BBT 和 PFA 可有效提高煤气化废水的可生化性, 降低毒性, 达到了预处理的目的, Na-BBT 的吸附效果优于 PFA, 可优先考虑将 Na-BBT 用于煤气化废水的预处理, 具有潜在的、广泛的、实际应用前景。

参考文献

- [1] 陈进国. 空间场视角下煤炭能源基地的可持续发展评价与情景仿真研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2018.
- [2] 付强强. 煤气化废水水质分析及深度处理工艺研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.
- [3] LIU Y, YANG J, et al. Modeling, simulation, and techno-economic analysis of Lurgi gasification and BGL gasification for coal-to-SNG[J]. *Chemistry Engineering Research and Design*, 2017, 117: 355-368.
- [4] 郑彭生, 郭中权. 国内煤气化废水处理关键问题分析[J]. *水处理技术*, 2018, 44(3): 17-20.
- [5] 纪华, 夏立江, 王峰, 等. 改性膨润土对垃圾填埋场渗滤液吸附效果[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(3): 848-854.
- [6] 胡雪峰. 改性膨润土的制备及其吸附性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
- [7] 郑越, 刘方, 吴永贵. 粉煤灰对工业废水中氨氮的吸附性能研究[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(1): 4-7.
- [8] 林俊雄, 詹树林, 方明晖, 等. 三种吸附剂的改性及染料吸附特性比较研究[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2006(12): 2031-2036.
- [9] 王泽龙, 李顺义, 吴朕君. 膨润土改性和复配在废水处理中的应用进展[J]. *工业水处理*, 2022, 42(2): 11-18.
- [10] 史兵方, 左卫元, 全海娟. 改性膨润土对水体中多环芳烃的吸附[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(4): 1680-1686.
- [11] YAO Z, JI X, SARKER P, et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash[J]. *Earth Science Reviews*, 2015, 141(1): 105-121.
- [12] 罗秋艳, 黄正根, 范文哲, 等. 复合改性膨润土对 2, 4, 6-三氯苯酚和 Pb^{2+} 的吸附行为研究[J]. *离子交换与吸附*, 2019, 35(1): 20-29.
- [13] BATARYAL D, SAHU A, CHAUDHURI S K. Kinetics and mechanism of removal of 2, 4-dimethyl phenol from aqueous solutions with coal fly ash[J]. *Separations Technology*, 1995, 5(4): 179-186.
- [14] KHANSAA A, ETHAR M. A. Effective approach of activated Jordanian Bentonite by sodium ions for total phenolic compounds removal from olive mill wastewater[J]. *Journal of Chemistry*, 2021: 16.

- [15] 赵伟高, 谷启源, 赵鹏, 等. 粉煤灰对焦化废水中挥发酚的吸附机理研究[J]. 工业水处理, 2015, 35(7): 68-72.
- [16] WEIWEI M, YUXING H, CHUNYAN X, et al. Biotoxicity assessment and toxicity mechanism on coal gasification wastewater (CGW): A comparative analysis of effluent from different treatment processes[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 637-638: 1-8.
- [17] XIAO, KANG, LIANG, et al. Fluorescence quotient of excitation-emission matrices as a potential indicator of organic matter behavior in membrane bioreactors[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2018, 4(2): 281-290.
- [18] CHEN W, PAUL W, LEENHEER J A, et al. Fluorescence Excitation - Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter[J]. *Environmental Science & Technology*: ES& T, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [19] ZENG F R, YONG-QING XI, ZHANG S Q, et al. Determination of phenol and hydroquinone in environmental water by fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2007, 26(5): 76-79.
- [20] MARTIN, CHOI M F. Fluorescence quenching method for the determination of catechol with gold nanoparticles and tyrosinase hybrid system[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2009, 21(3): 346-348.
- [21] 李杰松, 黄璐. 改性膨润土对重金属的吸附性能研究[J]. *水处理技术*, 2023, 49(5): 56-62.
- [22] 马清亮. 磁性膨润土改性吸附材料的制备及其应用研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
- [23] 李静. 有机膨润土的制备、表征及其对废水中酚类化合物的吸附研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
- [24] XH A, HZ A, GZ A, et al. Potential of removing Cd (II) and Pb (II) from contaminated water using a newly modified fly ash-ScienceDirect[J]. *Chemosphere*, 2020, 242: 125-148.
- [25] GARCÍA -LODEIRO I, FERNÁNDEZ -JIMÉNEZ A, BLANCO M T, et al. FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, 45(1): 63-72.
- [26] MOSTAFA N Y, KISHAR E A, ABO-EL-ENEIN S A. FTIR study and cation exchange capacity of Fe³⁺ and Mg²⁺ substituted calcium silicate hydrates[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2009, 473(1/2): 538-542.
- [27] 任晓宇. 粉煤灰基沸石的合成、生长机理及其吸附性能的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.

(责任编辑: 曲娜)

Adsorption effect and mechanism of sodium bentonite and pulveized fuel ash on pretreatment of coal gasification wastewater

ZHANG Juan¹, HEI Shengqiang², ZHANG Huiqin¹, LI Renwei¹, LU Kexin¹, MA Chao¹, TIAN Xiaofang^{1,*}

1. Innovation Demonstration Base of Ecological Environment Geotechnical and Ecological Restoration of Rivers and Lakes, School of Civil Engineering, Architecture and Environment, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

*Corresponding author, E-mail: txf92051@163.com

Abstract Coal gasification wastewater is characterized by poor biodegradability, high phenolic content and strong toxicity, which leads to its unsatisfactory biological treatment effect. In this study, the anaerobic section influent of coal gasification wastewater was taken as the research object, the removal effect and adsorption mechanism on the main characteristic pollutants were absorbed by Na-bentonite (Na-BBT) and pulveized fuel ash (PFA). The result showed that Na-BBT and PFA could remove COD, NH₃-N and The total phenol (Tph) from coal gasification wastewater to a certain extent, and the biodegradability of wastewater could be improved because BOD₅/COD increased from 0.29 to 0.37 and 0.32, respectively, NH₃-N in wastewater decreased from 221.3 mg·L⁻¹ to 128.6 mg·L⁻¹ and 180.8 mg·L⁻¹, and Tph decreased from 554.8 mg·L⁻¹ to 360.6 mg·L⁻¹ and 386.7 mg·L⁻¹, respectively. Gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) results indicated that the main toxic substances such as phenol, 4-methylphenol, catechol, (R)-(+)-3-methylcyclopentanone and p-hydroxyacetophenone were removed, and the toxicity of coal gasification wastewater was reduced because the toxic unit TU value decreased from 22.3 to 15.2 and 18.4, respectively. When Na-BBT and PFA removed the pollutants from coal gasification wastewater, the adsorption process was consistent with Langmuir model and quasi-first-order kinetic model through analysis of adsorption isotherms and adsorption kinetics. It was found that the adsorption process and mechanism of Na-BBT and PFA removed pollutants from coal gasification wastewater were mainly controlled by physical diffusion due to their surfaces and pores, also including ion exchange adsorption based on the analysis of three-dimensional fluorescence spectrum, pore specific surface area (BET), scanning electron microscope (SEM), infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence spectrum (XRF) and X-ray electron spectroscopy (XPS). The results showed that Na-BBT and PFA, as adsorbents, could effectively improve the biodegradability and reduce the toxicity of coal gasification wastewater, which had potential, extensive, and practical application prospects for the pre-treatment of coal gasification wastewater.

Keywords Na-bentonite; pulveized fuel ash; coal gasification wastewater; adsorption; mechanism