

LNC/MMT 纳米复合材料处理 高浓度味精废水的研究

赵白云^{1,2}, 刘泽^{1,2}, 刘小凯^{1,2}, 史奇^{1,2}, 刘燕蓉^{1,2}, 王丽^{1,2*}

(1. 内蒙古农业大学材料科学与艺术设计学院, 内蒙古呼和浩特 010018;

2. 内蒙古自治区沙生灌木资源纤维化和能源化开发利用重点实验室, 内蒙古呼和浩特 010018)

摘要:以木质纤维素(LNC)、蒙脱土(MMT)为原料,采用插层-聚合法制备木质纤维素/蒙脱土纳米复合材料(LNC/MMT)。利用SEM、EDS、XRD与FT-IR对LNC/MMT进行表征。结果表明,LNC中—OH、C—O、C—O—C键与MMT中—COOH、Si—O、Al—O键发生络合反应,MMT晶体结构遭到破坏,形成了插层-剥离型LNC/MMT。在处理温度为40℃、处理时间为6h、处理剂质量为0.1g时,LNC/MMT处理味精废水(MSGW)时对SS、COD及NH₃-N的去除量达到最大,分别为199.460、112 905、25 829 mg/L。

关键词:味精废水;LNC/MMT纳米复合材料;SS;COD;NH₃-N

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)07-0152-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.030

Study on treatment of high concentration monosodium glutamate wastewater with LNC/MMT nanocomposite

ZHAO Bai-yun^{1,2}, LIU Ze^{1,2}, LIU Xiao-kai^{1,2}, SHI Qi^{1,2}, LIU Yan-rong^{1,2}, WANG Li^{1,2*}

(1. College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China;

2. Key Laboratory for Developing and Utilizing Sandy Shrub Resources as Fibers and Energy,

Inner Mongolia Autonomous Region, Hohhot 010018, China)

Abstract: Lignocellulose/montmorillonite (LNC/MMT) composites are prepared by intercalation-polymerization method with lignocellulose (LNC) and montmorillonite (MMT) as feedstocks, and are characterized by SEM, EDS, XRD and FT-IR. It is shown that —OH, C—O, C—O—C bonds in LNC are complexed with —COOH, Si—O, Al—O bonds in MMT, and the crystal structure of MMT has been destroyed to form LNC/MMT. The removal amount of SS, COD and NH₃-N reach the maximum, which are 199.460, 112 905 and 25 829 mg · L⁻¹, respectively when the treatment temperature is 40℃, treatment time is 6 h, and LNC/MMT dosage is 0.1 g.

Key words: wastewater from monosodium glutamate production; lignocellulose/montmorillonite nanocomposites; SS; COD; NH₃-N

味精废水(MSGW)属高浓度有机废水,具有“五高一低”的特点^[1]。直接排放到环境中会对环境造成污染^[2]。目前,国内外已出现了多种该废水处理方法,吸附法较其他方法(如沉淀法)具有简单、高效等优势^[3],特别是在国民经济与环境治理方面,使用吸附法处理废水可有效降低成本并减少对环境的二次污染。

木质纤维素(LNC)是一种通过化学加工制得的絮状纤维材料,具有价格低、可降解、比表面积大等特点^[4]。蒙脱土(MMT)作为一种层状硅酸盐类物

质,具有比表面积大、阳离子交换容量大等优点,目前已应用于废水的处理中,其处理机理包括范德华力、表面络合机理和离子交换^[5]。其中,MMT可作为复合材料的主体材料^[6],目前已有研究人员将MMT插层到壳聚糖中,并获得了较高的染料处理性能。当MMT单独作为处理剂使用时,处理效果较差。庞方亮等^[7]利用LNC吸附亚甲基蓝(Mb),吸附量达40.1 mg/L;赵亚红等^[8]用钠基MMT吸附Mb,吸附量达412 mg/L。可以看出,LNC、钠基MMT等对Mb的吸附能力较好。若将高分子材料

收稿日期:2021-07-24;修回日期:2022-05-02

基金项目:内蒙古自治区科技厅计划项目(2019GG018);内蒙古自治区自然科学基金项目(2021MS02024)

作者简介:赵白云(1997-),女,硕士研究生,研究方向为生物质基吸附材料,1425491996@qq.com;王丽(1978-),女,博士,教授,博士生导师,研究方向为生物质基吸附材料,通讯联系人,wlndcl@126.com。

进行改性来处理废水,可进一步改善处理效果,王婷等^[9]用 NaOH 改性煤矸石处理 MSGW,其 COD 去除率为 83.9%。研究表明,通过改性、复合等手段可以有效提高处理剂的处理能力。

笔者通过探究 LNC/MMT 的制备条件(NaOH 质量分数、LNC 与 MMT 质量比、制备时间、制备温度)确定最优制备条件。利用多种表征手段对复合前后和处理 MSGW 前后的材料进行分析,确定材料的微观结构、表面官能团种类和复合机理。通过讨论 LNC/MMT 处理 MSGW 的处理条件(处理温度、处理时间、处理剂加入量)确定最优处理条件。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

木质纤维素(LNC),内蒙古鄂尔多斯新街治沙站生产;蒙脱土(MMT),内蒙古赤峰宁城县兴龙粘结剂化工有限责任公司生产;味精废水(MSGW, COD 219 000 mg/L、NH₃-N 96 100 mg/L、SS 21 900 mg/L),内蒙古阜丰生物科技有限公司生产;NaOH,分析纯,福晨化学试剂有限公司生产。C1、C2(COD 专用试剂),N1、N2(NH₃-N 专用试剂),江苏盛奥华环保科技有限公司生产。高速多功能粉碎机(RHP-400);恒温水浴锅(HH-1);循环水式多用真空泵(SHB-111);SS、COD、NH₃-N 测定仪(6B-50SS、6B-200、6B-50),江苏盛奥华环保科技有限公司生产;恒温水浴振荡箱(SHA-C)。

1.2 LNC/MMT 的制备

LNC 絮状物经粉碎过 200 目筛得 LNC。称取一定量 LNC,分批加入到一定质量分数 NaOH 溶液中[LNC 质量(g):NaOH 溶液体积(mL)=1:30],室温下磁力搅拌 30 min,形成均匀悬浮液;缓慢加入到 MMT 悬浮液(1.0 g MMT 悬浮于 30 mL 蒸馏水)中,不同温度下反应不同时间,产物用蒸馏水洗至中性,真空抽滤,105℃烘干,研磨过 200 目筛,得 LNC/MMT。

1.3 表征方法

利用扫描电子显微镜(SEM,Zeiss Merlin Compact)采集、分析样品表面微观结构;利用能谱仪(EDS)确定处理前后元素种类及含量的变化。将样品烘干,在导电胶带上喷金,放入样品室,在 5 kV 的加速电压下,对样品的表面进行图像采集。

利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Bruker Tensor II 型)测定样品中官能团变化。样品经 KBr 压片处理,波数范围控制在 500~4 000 cm⁻¹,扫描 160 次。

运用 X 射线衍射(XRD,布鲁克 D8-Focus 型)判断结晶度和结晶度区域的大小,将样品放入样品室,入射波长为 0.514 nm,扫描范围为 10~90°,采用 Cu 靶 Ka 射线对样品进行采集和分析。

1.4 MSGW 处理实验

称取一定质量 LNC/MMT,将其加入到 10 mL MSGW 中,设定温度下振荡一定时间,经振荡、2 次离心后取上清液测定各项指标。

1.5 测试方法

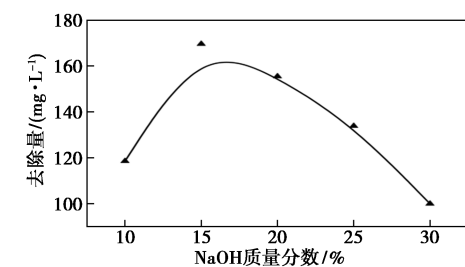
利用 COD 测定仪对废水中 COD 进行测定,以专用试剂(C1、C2)为氧化剂和催化剂,经 165℃ 恒温消解样品后,水中有有机物将 Cr⁶⁺ 还原成 Cr³⁺,在特定波长下测定 Cr³⁺ 含量,通过比色法测定 COD 值。利用 NH₃-N 测定仪对废水中 NH₃-N 进行测定。利用 SS 型悬浮物测定仪在波长为(680±2) nm 处进行测定。

2 结果与讨论

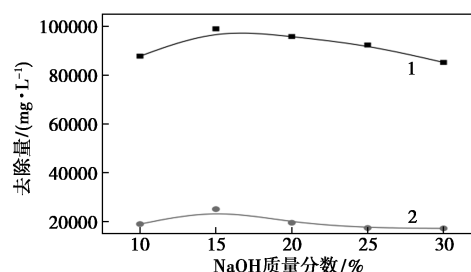
2.1 LNC/MMT 制备条件对 MSGW 中 SS、COD 及 NH₃-N 的影响

2.1.1 NaOH 质量分数的影响

NaOH 质量分数对 LNC/MMT 处理 MSGW 中 SS、COD 和 NH₃-N 的影响如图 1 所示。



(a) 对 SS 去除量的影响



1—COD 去除量;2—NH₃-N 去除量

(b) 对 COD、NH₃-N 去除量的影响

图 1 NaOH 质量分数对 MSGW 中 SS、COD、NH₃-N 去除量的影响

由图 1 中可以看出,随着 NaOH 质量分数的增加,LNC/MMT 对 MSGW 中 SS、COD 及 NH₃-N 的去

除量呈现出先增大后降低的规律,NaOH 质量分数为 15% 时,去除量达到最大,分别为 169.525、99 040、25 077 mg/L。主要是因为复合材料中存在分子内及分子间氢键,与 MSGW 中的有机物、硫酸根等进行反应,从而降低废水中的 SS、COD 及 NH₃-N 质量浓度。随着 NaOH 质量分数的升高,材料内部的氢键被破坏,导致去除量降低。

2.1.2 LNC、MMT 质量比的影响

LNC、MMT 质量比对复合材料处理 MSGW 中 SS、COD 和 NH₃-N 的影响如图 2 所示。

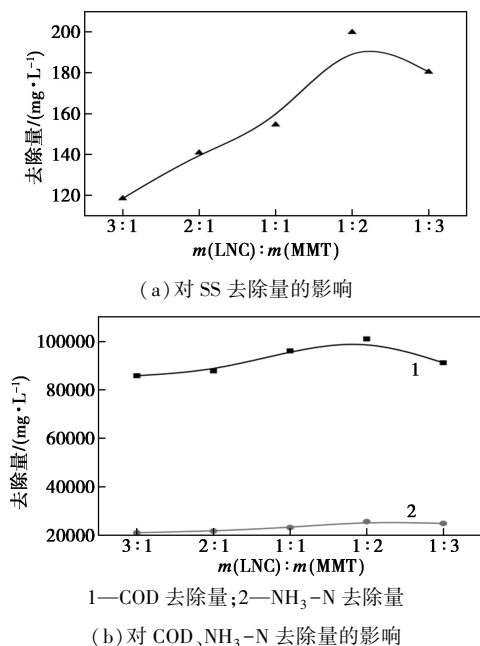


图 2 LNC、MMT 质量比对 MSGW 中 SS、COD、NH₃-N 去除量的影响

由图 2 中可以看出,随着 LNC 质量分数的减少,LNC/MMT 对 MSGW 中 SS、COD 及 NH₃-N 去除量呈先增大后降低的趋势,在 LNC 与 MMT 质量比为 1:2 时,去除量达到最高,分别为 199.9、101 020、25 649 mg/L。LNC/MMT 不同质量比造成了活性基团含量不同,在 LNC、MMT 质量比为 1:2 时,复合材料中的活性基团可与味精废水中的有机物反应充分。

2.1.3 制备时间的影响

制备时间对 LNC/MMT 处理 MSGW 中 SS、COD 和 NH₃-N 的影响如图 3 所示。

由图 3 中可以看出,随着制备时间的延长,LNC/MMT 对 MSGW 中 SS、COD 及 NH₃-N 去除量呈先增大后降低的趋势,在制备时间为 4 h 时,去除量达到最高,分别为 143.99、92 895、25 224 mg/L。反应时间低于 4 h 时,LNC 与 MMT 插层-剥离反应

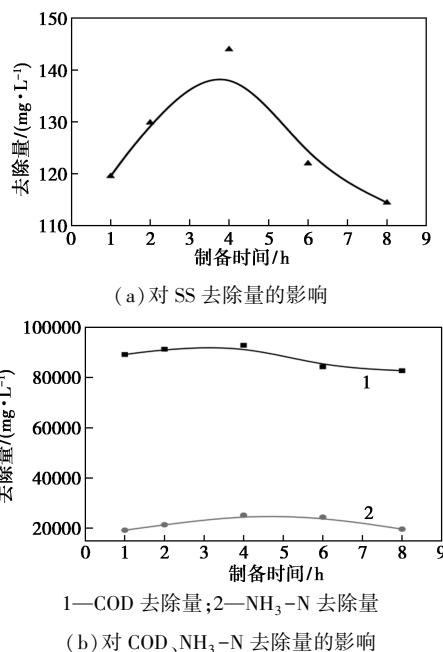


图 3 LNC/MMT 制备时间对 MSGW 中 SS、COD、NH₃-N 去除量的影响

不完全,不利于 LNC/MMT 对 MSGW 中有机物的处理;当反应时间超过 4 h,LNC/MMT 对 SS、COD 及 NH₃-N 的去除量降低,说明 LNC 与 MMT 插层-剥离反应已达到平衡,LNC/MMT 的内部已被 MSGW 中的有机物等填充饱和。

2.1.4 制备温度的影响

制备温度对 LNC/MMT 处理 MSGW 中 SS、COD 和 NH₃-N 的影响如图 4 所示。

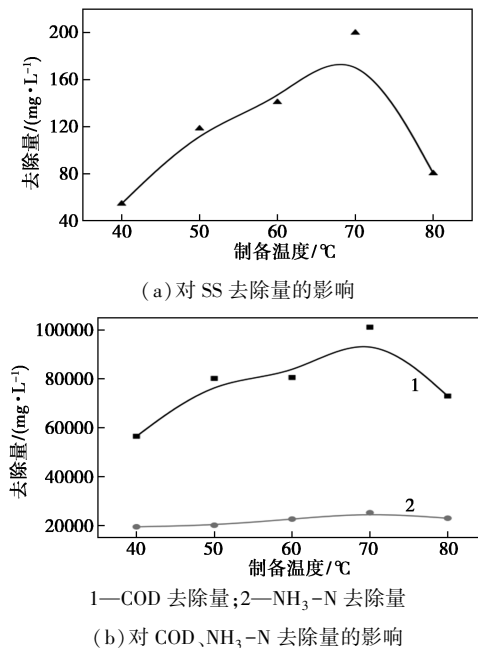


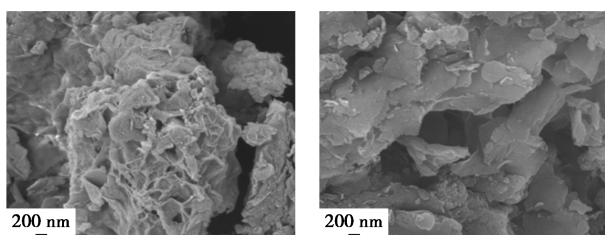
图 4 LNC/MMT 制备温度对 MSGW 中 SS、COD、NH₃-N 去除量的影响

由图4中可以看出,随着温度的升高,LNC/MMT对MSGW中SS、COD及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除量呈先增大后降低的趋势,制备温度为 70°C 时,去除量最大,分别为199.9、101.160、25.260 mg/L。这是由于温度较低时,体系黏度较大,不利于LNC与MMT发生插层反应,随着反应温度的升高,LNC分子链间氢键作用减弱,有利于插入到MMT片层间^[6];但若继续升高温度,LNC对NaOH溶液的吸附量减少,碱液的润胀程度下降,导致LNC降解,其反应活性明显降低,不利于LNC与MMT之间插层复合反应的继续进行。

2.2 表征分析

2.2.1 SEM分析

LNC/MMT处理MSGW前后的SEM图如图5所示。



(a)处理MSGW前

(b)处理MSGW后

图5 LNC/MMT处理MSGW前后的SEM图

由图5中可以看出,LNC/MMT处理MSGW前表面较为粗糙,并且存在大量的空隙,为MSGW中的硫酸根、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 及有机物等提供更有利的通道^[6]。处理后复合材料表面变得光滑,表明MSGW已被吸附到复合材料表面。

2.2.2 EDS分析

LNC/MMT处理MSGW前后的EDS谱中各元素的质量分数如表1所示。

表1 LNC/MMT处理MSGW前后的EDS参数

元素	w/%	
	处理前	处理后
C	30.48	18.23
N	1.62	7.01
O	66.50	72.57
S	0.33	0.73

由表1可知,处理前C、N、O、S元素的质量分数分别为30.48%、1.62%、66.50%、0.33%,处理后C、N、O、S元素的质量分数分别为18.23%、7.01%、72.57%、0.73%。处理后LNC/MMT中的C元素质

量分数降低,N、O、S等元素质量分数均有所升高。主要是由于废水中含有大量的N、S等元素,处理后这几种元素在LNC/MMT表面进行交换。

2.2.3 XRD分析

MMT与LNC/MMT的XRD谱图如图6所示。

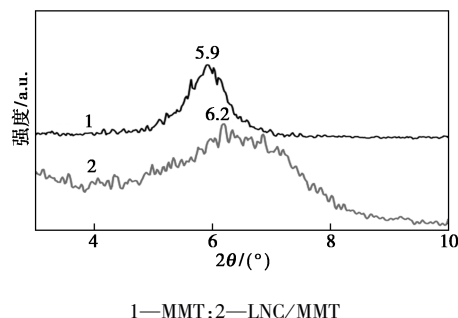


图6 MMT与LNC/MMT的XRD谱图

由图6中可以看出,MMT在衍射角 $2\theta=5.9^\circ$ 出现较强的特征衍射峰,与LNC复合后,MMT的特征吸收峰明显减弱甚至消失,由此可知,LNC破坏了MMT的内部晶体结构,在机械搅拌作用下进入到MMT的层间,形成LNC/MMT^[10]。

2.2.4 FT-IR分析

LNC、MMT和LNC/MMT的FT-IR谱图如图7所示。

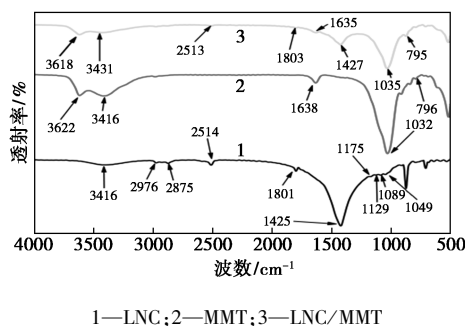


图7 LNC、MMT和LNC/MMT的FT-IR谱图

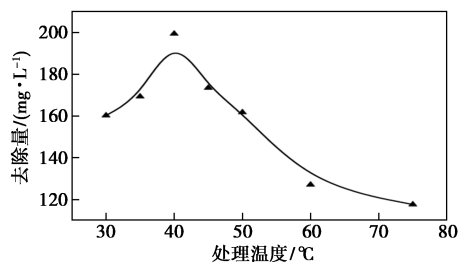
由图7谱线1中可以看出, 3416 、 2514 cm^{-1} 为 -OH 的伸缩振动峰^[11]; 2976 、 2875 cm^{-1} 为 -CH_3 的反对称和对称伸缩振动峰^[12]; 1801 cm^{-1} 为 C=O 的伸缩振动峰^[11]; 1425 cm^{-1} 为烷基 C-H 面内伸缩振动峰; 1175 、 1129 cm^{-1} 为酯类 C-O-C 的伸缩振动峰; 1089 、 1049 cm^{-1} 为 C-O 的伸缩振动峰。由图7谱线2中可以看出, 3622 、 3416 cm^{-1} 为 -OH 的伸缩振动峰, 1638 cm^{-1} 为 -COOH 的伸缩振动峰, 1032 、 796 cm^{-1} 为 Si-O 、 Al-O 的伸缩振动峰^[13]。由图7谱线3中可以看出,复合材料中 3618 、 2513 cm^{-1} 处 O-H 的特征峰因形成分子间

氢键向低波数偏移。3 431 cm^{-1} 处 O—H 的特征峰与 1 803 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩振动峰因 O—H 的诱导效应和空间位阻效应向高波数偏移。1 635 cm^{-1} 处的—COOH 伸缩振动峰因 C—O、O—H 和 C=O 等强极性基团的存在向低波数偏移。1 427 cm^{-1} 处 C—H 的特征峰因空间位阻效应,导致峰强减弱并向高波数偏移。1 035、795 cm^{-1} 处为 Si—O、Al—O 的伸缩振动峰,在经加热搅拌后,因 MMT 中氧化物中自由电子的存在,与 LNC 中—OH 与—COOH 反应形成氢键^[14],导致 2 种基团峰强减弱。由此可见,LNC 中的—OH、C—O、C—O—C 键与 MMT 中—COOH、Si—O、Al—O 键发生络合反应^[15],形成 LNC/MMT。

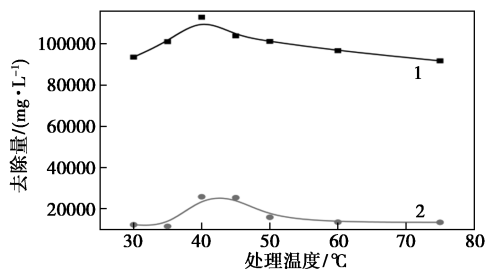
2.3 处理条件对 MSGW 中 COD、NH₃-N 及 SS 去除量的影响

2.3.1 处理温度的影响

处理温度对 LNC/MMT 处理 MSGW 中 SS、COD 和 NH₃-N 的影响如图 8 所示。



(a) 对 SS 去除量的影响



1—COD 去除量;2—NH₃-N 去除量

(b) 对 COD、NH₃-N 去除量的影响

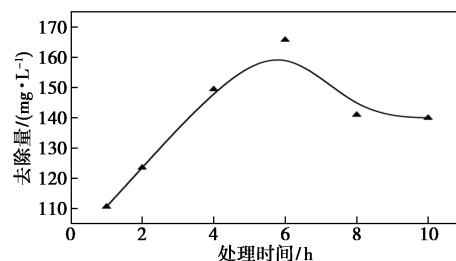
图 8 处理温度对 MSGW 中 SS、COD 和 NH₃-N 去除量影响

由图 8 中可以看出,随着处理温度的增加,LNC/MMT 对 MSGW 中 SS、COD 及 NH₃-N 去除量呈先增大后减小的趋势,在处理温度为 40℃ 时,去除量最大,分别为 199.460、112 905、25 829 mg/L。这是由于 MSGW 具有“高菌种含量”的特点^[16],40℃ 为该菌种繁殖最适宜的温度,较低或较高温度均不适合菌株的繁殖,所以 SS、COD 及 NH₃-N 的去

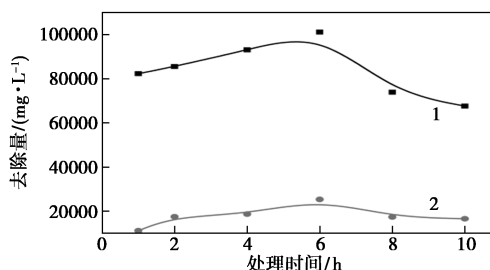
除量较低。在此温度下菌种生长消耗废水中的有机物与 NH₃-N。

2.3.2 处理时间

处理时间对 LNC/MMT 处理 MSGW 中 SS、COD 和 NH₃-N 的影响如图 9 所示。



(a) 对 SS 去除量的影响



1—COD 去除量;2—NH₃-N 去除量

(b) 对 COD、NH₃-N 去除量的影响

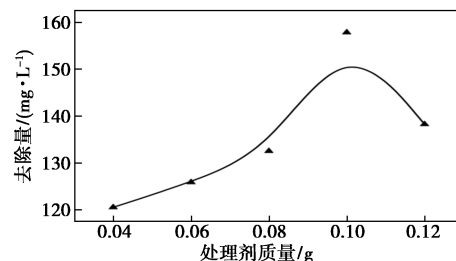
图 9 处理时间对 MSGW 中 SS、COD、NH₃-N 去除量影响

由图 9 中可以看出,随着处理时间的增加,LNC/MMT 对 MSGW 中 SS、COD 及 NH₃-N 去除量呈先增大后减小的趋势,在处理时间为 6 h 时,去除量最大,分别为 165.795、101 190、25 459 mg/L。主要因为 6 h 时,LNC/MMT 内的孔径被 MSGW 饱和和填充,随着处理时间的延长,LNC/MMT 中的有机物进入到 MSGW 中,导致处理量逐渐降低。

2.3.3 处理剂质量的影响

处理剂质量对 MSGW 中 SS、COD 和 NH₃-N 去除量的影响如图 10 所示。

从图 10 中可以看出,随着处理剂质量的增加,LNC/MMT 对 MSGW 中 SS、COD 及 NH₃-N 的处理量均先上升后下降,在 10 mL 废水中加入 0.10 g 处



(a) 对 SS 去除量的影响

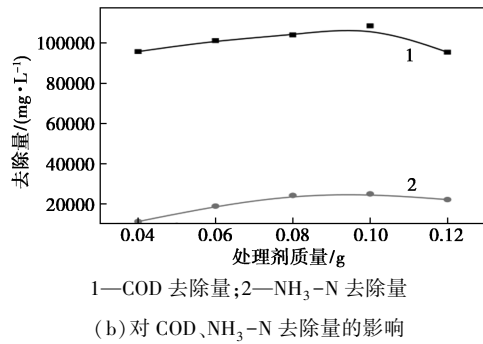


图 10 处理剂加入量对 MSGW 中 SS、COD、NH₃-N 去除量的影响

理剂时处理量达到最大,分别为 157.870、108.580、25.048 mg/L。由于随着 LNC/MMT 质量的增加,接触面积逐渐增加,处理量增加。当加入质量达到 0.10 g 时,因 MSGW 中的有机物、NH₃-N 已被复合材料吸附到 LNC/MMT 内部,随着处理剂的增加,部分有机物及 NH₃-N 又被 LNC/MMT 释放出来,所以随着处理剂的增加,处理量相对降低。

3 结论

在 NaOH 质量分数为 15%、LNC 和 MMT 质量比为 1:2、制备时间为 4 h、制备温度为 70℃ 时,LNC/MMT 对 MSGW 中 SS、COD、NH₃-N 去除量最大,分别为 199.9、101.020、25.649 mg/L。

利用 SEM、EDS、XRD 及 FT-IR 等手段分析复合材料的微观结构、表面元素种类和质量分数变化。SEM 分析结果表明,LNC/MMT 处理 MSGW 前表面粗糙,处理后表面变得光滑,表明 MSGW 中的部分物质已被吸附到复合材料表面。EDS 分析结果表明,LNC/MMT 处理 MSGW 后,内部 N、S 元素质量分数均有所升高。XRD 分析结果表明,LNC 的加入破坏了 MMT 的晶体结构。FT-IR 分析结果表明,因 LNC 中—OH、C—O、C—O—C 键与 MMT 中—COOH、Si—O、Al—O 键发生络合反应,分子间发生相互作用,形成 LNC/MMT。

当处理温度为 40℃、处理时间为 6 h 时,LNC/MMT 对 MSGW 中 SS、COD、NH₃-N 去除量最大,分别为 199.460、112.905、25.829 mg/L。

参考文献

[1] 王祎昱.厌氧生物处理味精废水及产甲烷的长期运行性能研究[D].长沙:长沙理工大学,2018.
[2] Jin Rencun, Zhang Qianqian, Liu Jiahong, *et al.* Performance and

stability of the partial nitrification process for nitrogen removal from monosodium glutamate wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 103: 195–202.

- [3] Chen Siji, Xia Yuhua, Zhang Bolun, *et al.* Disassembly of lignocellulose into cellulose, hemicellulose, and lignin for preparation of porous carbon materials with enhanced performances [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 408: 124956–124965.
- [4] 徐文媛,李素颖,汪焱,等.微污染源水水质处理技术研究进展[J].*现代化工*, 2021, 41(7): 51–55.
- [5] Han You, Ma Tengzhou, Chen Fang, *et al.* Synergistic mechanism of Ni catalyst and supercritical water during refractory organic wastewater treatment [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(4): 1535–1547.
- [6] Dror Avisar, Orna Primor, Igal Gozlan, *et al.* Sorption of sulfonamides and tetracyclines to montmorillonite clay [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2010, 209(1–4): 439–450.
- [7] 庞方亮,赵亚红,王丽,等.木质纤维素对水溶液中亚甲基蓝的吸附性能[J].*水资源保护*, 2011, 27(3): 61–64.
- [8] 赵亚红,庞方亮,王丽,等.钠基蒙脱土对亚甲基蓝的吸附和解吸研究[J].*化工环保*, 2011, 31(4): 357–360.
- [9] 王婷,王世林,牛文静.改性煤矸石处理味精厂废水的研究[J].*石油化工应用*, 2018, 37(9): 95–98.
- [10] Iqhrammullah M, Marlina, Hedwig R, *et al.* Filler-modified castor oil-based polyurethane foam for the removal of aqueous heavy metals detected using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique [J]. *Polymers*, 2020, 12(4): 903–903.
- [11] Farabi Temel, Mehmet Turkyilmaz, Sezen Kucukcongur. Removal of methylene blue from aqueous solutions by silica gel supported calixarene cage: Investigation of adsorption properties [J]. *European Polymer Journal*, 2020, 125(C): 109540.
- [12] Ahmed A Elzain, El-Aassar M R, Hashem F S, *et al.* Removal of methylene dye using composites of poly (styrene-co-acrylonitrile) nanofibers impregnated with adsorbent materials [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 291(C): 111335.
- [13] 吕飞燕.壳聚糖改性水滑石吸附水中重金属的性能研究[D].济南:济南大学,2019.
- [14] Kinyas Polat, Elif Ant Bursalı. A promising strategy for the utilization of waste nitrile gloves: Cost-effective adsorbent synthesis [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2019, 21(3): 659–665.
- [15] Vasil'eva V I, Goleva E A, Selemenev V F, *et al.* Smagin. IR spectroscopic study of the mechanism of phenylalanine sorption from aqueous solutions by a shaped sulfonic acid cation-exchange membrane with a styrene-divinylbenzene matrix [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2019, 93(3): 542–550.
- [16] 王震,何青,赵晴,等.好氧颗粒污泥技术用于味精废水处理的研究[J].*中国给水排水*, 2012, 28(5): 1–4. ■