

13X沸石处理含赖氨酸废水的实验研究

王英滨¹, 姜波², 李婧婧¹, 肖万¹

(1. 中国地质大学 矿物材料国家专业实验室, 北京 100083; 2. 北京中文在线教育科技发展有限公司, 北京 100084)

摘要:用合成的13X沸石对废水中氨基酸(赖氨酸)进行静态吸附实验,研究了pH、温度、吸附时间、沸石用量等对吸附率的影响,结果表明,室温下沸石对赖氨酸的吸附平衡时间为30 min, $pH = pK_{a1} = 2.2$ 时,赖氨酸在沸石上的吸附效果最好,吸附率大于82%,饱和吸附量达 $51.73 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。吸附等温线近似呈直线型,表明离子交换机制是沸石吸附氨基酸的主要方式。对已饱和和吸附的沸石用饱和氯化钠溶液进行再生实验,赖氨酸的解吸率大于95%,沸石可重复使用。实验研究表明可用13X分子筛处理含氨基酸废水,为实际处理含氨基酸废水提供了可行性依据。

关键词:13X沸石; 吸附; 赖氨酸; 废水处理

中图分类号: P578.974; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)01-0090-05

Experimental studies of the lysine treatment in wastewater with 13X zeolite

WANG Ying-bin¹, JIANG Bo², LI Jing-Jing¹ and XIAO Wan¹

(1. National Laboratory of Mineral Materials, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Chineseall Educational Science Development Co. Ltd., Beijing 100084, China)

Abstract: Synthetic 13X zeolite was used to conduct static adsorption experiments on lysine. The effects of pH, temperature, time and zeolite dosage on adsorption rate were experimentally investigated. In the experiments, the ratio of adsorption reached a plateau value when the adsorption time was 30 min at the ambient temperature, and the saturation adsorption capacity of 13X zeolite on lysine in wastewater was $51.73 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ when $pH = pK_{a1} = 2.2$. The adsorption isotherm for the process was approximately linear, and the ion exchange was probably the major adsorption mechanism. 13X zeolite could be regenerated by saturated NaCl solution without the noticeable loss of capacity. The desorption rate was higher than 95%. Experimental studies indicate that 13X zeolite is suitable for the purification of lysine-bearing wastewater.

Key words: 13X zeolite; adsorption; lysine; wastewater treatment

氨基酸是构成机体的最基本组成单位,它同生命密切相关,是人体必不可少的营养成分之一,目前已广泛应用于医药、食品、化妆品、农业、畜牧业、制革、纤维、冶金等方面。随着食品、药物、酿造等工业的发展,每年排放大量的含氨基酸废水,致使水的BOD、COD值较高,如不处理直接排入江河湖海,不

但白白流失大量氨基酸废水,还严重污染环境。因此,处理含氨基酸的废水具有重要意义。对含氨基酸废水的处理,既回收了大量有用物质,同时也使废水排放达标,可取得一定的经济效益和社会效益。

利用活性炭、硅胶、氧化铝、二氧化钛、粘土矿物、多孔聚合材料等作吸附剂处理水中吸附氨基酸

收稿日期: 2006-07-17; 修订日期: 2006-07-31

基金项目: 矿物材料国家专业实验室开放基金资助项目(B05002)

作者简介: 王英滨(1962-)男,博士,教授级高级工程师,主要从事分析化学和材料化学方向的研究及教学工作, E-mail: ybwang@cugb.edu.cn

的研究已有较多报道(马福善等,1997;赵振国,2001;赵振国等,2001;刘效兰等,2002;Grzegorzczak *et al.*,1996a,1996b;Jurkiewicz-Herbich *et al.*,1998;Skokowska *et al.*,2001),但利用沸石处理含氨基酸废水的研究还未见报道。沸石是以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主要成分的结晶铝硅酸盐矿物,常称为分子筛,具有三维孔道结构,是优良的吸附剂,利用沸石的吸附性能,处理含重金属离子废水的研究报道较多。杜希华等(2000)研究了人造沸石对植物脯氨酸含量测定的影响,表明沸石也能够吸附氨基酸。本文以天然富钾岩石矿物为原料合成的 13X 型沸石(章西焕等,2003;苗世顶等,2004)作吸附剂,对 13X 沸石处理含赖氨酸的废水进行了实验研究,取得了良好的效果,并且 13X 沸石可以再生,反复使用,说明 13X 分子筛可用于处理含氨基酸废水,为实际处理含氨基酸废水提供了可行性依据。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

实验所用的 13X 沸石样品为以山西临县紫金山霞石正长岩和北京平谷县黄松峪大红峪组钾质响岩为原料制得钾长石含量 $>75\%$ 的粉体,再经 $800\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧得到熟料后,加入水和适量 NaOH 制成铝硅酸盐胶体,采用水热法合成(马鸿文等,2000;杨静等,2000)的分子筛粉料,化学成分($w_B/\%$)分析结果为: SiO_2 40.20, TiO_2 0.34, Al_2O_3 24.47, Fe_2O_3 2.53, FeO 0.27, MnO 0.03, MgO 1.15, CaO 0.62, Na_2O 12.40, K_2O 5.47, P_2O_5 0.02, H_2O^+ 11.54。赖氨酸采用上海康达氨基酸厂的生化试剂,茚三酮为分析纯,北京化学试剂公司出品。废水样是用氨基酸试剂加蒸馏水模拟配制而成。测试仪器有:UV 150-20 紫外可见分光光度计(日立公司)、HZS-H 型水浴振荡器(哈尔滨市东联电子技术开发有限公司)和 PHS-3C 型酸度计(上海雷磁仪器厂)。

1.2 实验方法

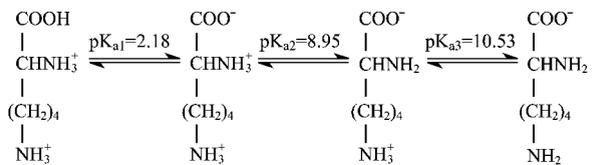
准确称取一定量的 13X 沸石于 150 mL 锥形瓶中,加入一定量的 20 mg/L 氨基酸溶液,通过改变吸附温度、吸附时间及溶液的 pH 值等条件,在 HZS-H 型水浴振荡器中进行静态吸附。然后离心分离,使用日立 UV 150-20 紫外可见分光光度计,用茚三酮分光光度法(赵爱菊等,1996)测定清液中氨基酸的浓度,计算沸石对氨基酸的吸附率。

2 实验结果与讨论

2.1 pH 值对吸附作用的影响

溶液的酸度是影响表面吸附效果的最重要因素。本研究固定吸附温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,吸附时间为 30 min,沸石用量为 80 mg,加入的氨基酸浓度为 100 mg/L,测定不同 pH 值下 13X 沸石对赖氨酸的吸附效果,实验结果见图 1a。

从图 1 中可以看出,pH 值对吸附效果的影响较大。pH 值为 2.2 时吸附效果最好,原因是赖氨酸的等电点 $\text{pI}=9.75$,溶液 pH 值在等电点(当溶液浓度为某一 pH 值时,氨基酸分子中所含的 $-\text{NH}_3^+$ 和 $-\text{COO}^-$ 数目正好相等,净电荷为 0,这一 pH 值即为氨基酸的等电点,简称 pI。在等电点时,氨基酸既不向正极也不向负极移动,即氨基酸处于两性离子状态)附近时,赖氨酸主要以两性离子形式存在,吸附量最小。在低于 pI 的任何 pH 溶液中出现赖氨酸阳离子越多,交换吸附量越大。但当 $\text{pH}<2.2$ 时,如 $\text{pH}=1$,赖氨酸虽已全部阳离子化,由于 H^+ 与赖氨酸离子在竞争交换,将使赖氨酸吸附量减少,因此过高酸度也不利于赖氨酸的吸附。赖氨酸在水溶液中的解离情况如下:



对 13X 沸石来讲, $\text{pH}=2.2$,即 $\text{pH}=\text{pK}_{a1}$ 时赖氨酸吸附量最大。

2.2 温度对吸附性能的影响

取初始浓度为 100 mg/L 的赖氨酸废水 50 mL,调节 pH 值为 2.2,加入沸石 100 mg,吸附时间为 30 min,恒温水浴振荡器转速 120 r/min,吸附温度 $15\sim 45\text{ }^\circ\text{C}$ 结果(图 1b)表明,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时吸附效果较好,13X 沸石对赖氨酸的吸附率达 82.77%。这是因为吸附一般都是放热反应,温度升高会使吸附率下降,但低于室温时,赖氨酸在水溶液中的溶解度降低,不利于吸附。因此,在常温下 13X 沸石对赖氨酸的吸附效果最好。

2.3 吸附时间的影响

取初始浓度为 100 mg/L 的赖氨酸废水 50 mL,调节 pH 值为 2.2,加入 13X 沸石 100 mg,温度为室

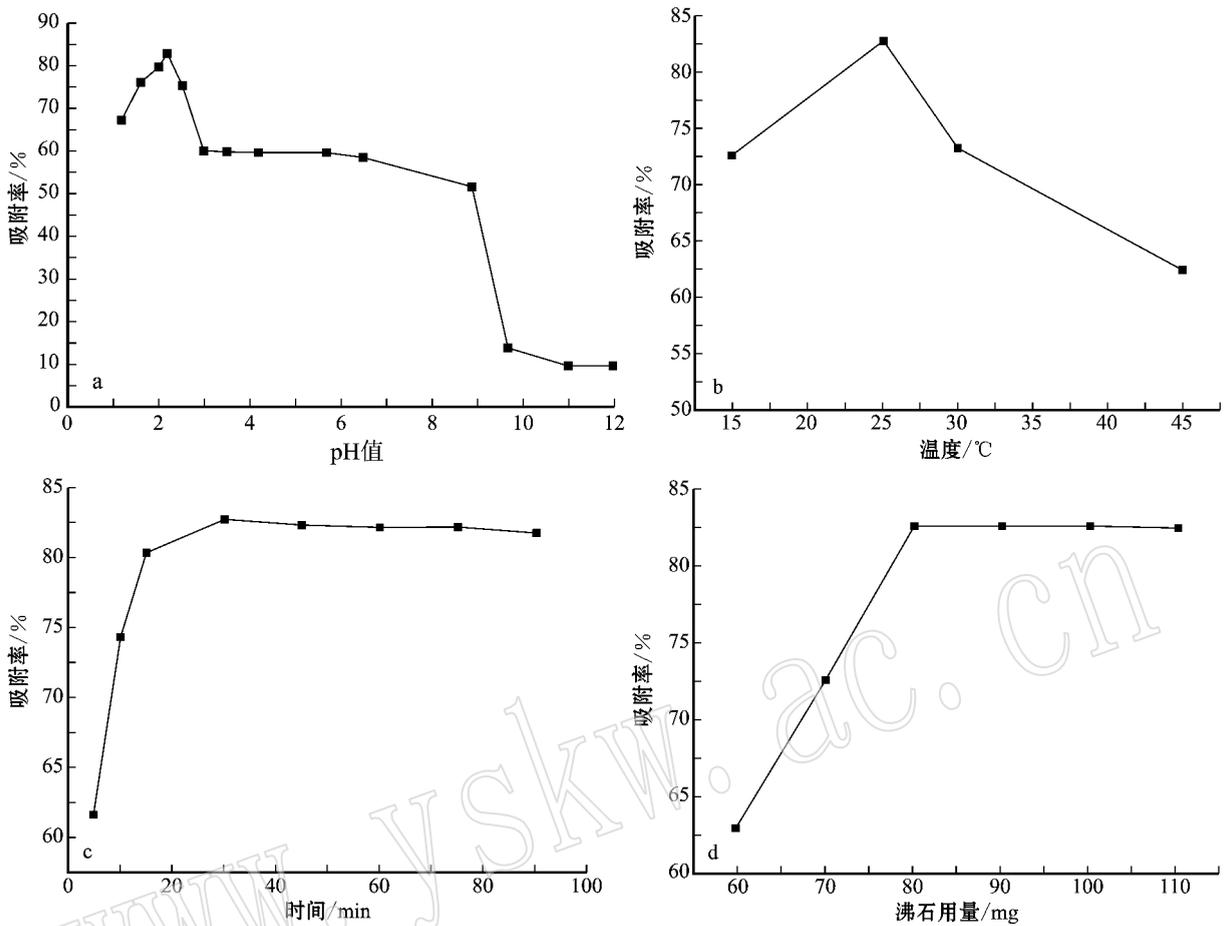


图 1 实验条件对 13X 沸石吸附赖氨酸效率的影响

Fig. 1 Effect of pH value ,temperature , time and zeolite dosage on adsorption efficiency of 13X zeolite to lysine

温(25℃),恒温水浴振荡器转速 120 r/min 在 5~90 min 内进行吸附,结果见图 1c。实验结果显示,13X 沸石对赖氨酸的吸附速率很快,吸附反应初期,13X 沸石对赖氨酸的吸附率快速升高,吸附 15 min 时,赖氨酸的去除率即达 80.32%。此时赖氨酸的吸附可能主要发生在 13X 沸石外表面,而在吸附后期,吸附受扩散控制,可能主要发生在内表面,故吸附速率减缓。吸附 30 min 时吸附率达到 82.77%,此后吸附率基本保持不变,说明吸附已达到饱和。

2.4 沸石用量对吸附率的影响

取初始浓度为 100 mg/L 的赖氨酸废水 50 mL,调节 pH=2.2,加入一定量的沸石,温度为室温(25℃),吸附时间为 30 min,恒温水浴振荡器转速 120 r/min,结果如图 1d 所示。结果表明,在含赖氨酸废水的浓度和体积一定的条件下,随沸石用量的增加,对赖氨酸的吸附率有所增大,吸附后滤液中的赖氨酸浓度相应降低,当沸石用量达到 80 mg 时,吸

附率达到 82.65%,此后增加沸石对赖氨酸的吸附率影响不再明显,说明吸附已达饱和。

2.5 吸附等温线

取不同初始赖氨酸质量浓度的废水 50 mL,调 pH=2.2,加入 13X 沸石吸附剂 80 mg,温度为 25℃,吸附时间为 30 min,计算吸附量,实验结果如图 2 所示。结果表明,13X 沸石对赖氨酸的吸附等温线近似呈直线型,饱和吸附量为 51.73 mg/g,直线型吸附等温线是离子交换吸附的特征,这表明 13X 沸石吸附赖氨酸过程主要是以离子交换过程为主。

2.6 沸石的再生实验

沸石的结构特征决定了其具有优良的离子交换性能和吸附性能,而且离子交换是可逆的,从而使得沸石具有再生的可能,这样既节省了沸石资源降低了成本,同时还可避免造成二次污染。

室温下将吸附氨基酸的沸石用蒸馏水淋洗,然后用饱和 NaCl 溶液洗脱,洗脱时间为 30min,赖氨

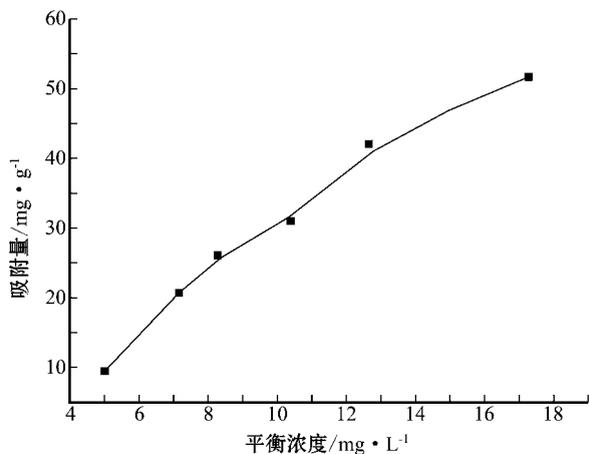


图 2 13X 沸石对赖氨酸的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherm of 13X zeolite to lysine

酸的解吸率大于 95%。将解吸后的沸石在 105℃ 烘箱中烘干 1h, 在 550℃ 活化 1h, 进行下一次吸附实验。沸石再生前后的吸附量如下: 初次使用吸附量为 51.73 mg/g, 一次再生吸附量为 48.25 mg/g, 二次再生吸附量为 47.98 mg/g, 三次再生吸附量为 47.50 mg/g。由实验可以看出, 沸石的再生利用性良好。第一次再生后的沸石吸附容量有所下降, 但二次再生下降较小, 趋于稳定, 因此 13X 沸石可以循环使用。

3 吸附机理探讨

沸石作为吸附剂, 主要基于它独特的内部结构。沸石中存在两种不同类型的水, 即吸附水和沸石水, 当沸石骨架中的水因加热释放出来后, 便形成了一个内表面积很大的孔穴, 空隙体积可达 50% 以上。根据沸石的结构, 铝氧四面体带负电, 为保持电中性, 缺少的正电荷由 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子来补偿。这些平衡阳离子与水分子结合得不紧密, 极易与周围水溶液阳离子发生交换, 交换后晶格不被破坏, 因此具有交换性。阳离子交换性能是沸石具有强吸附性能的另一个重要原因, 沸石晶体中心 Si^{4+} 被 Al^{3+} 所取代, 导致负电荷过剩, 一价或二价阳离子等补偿过剩电荷, 使沸石晶体产生局部的高电场和 Lewis 酸位, 具有较强的吸附能力, 表面反应以离子交换为特征, 表现为较强的吸附作用, 因此常以离子交换为主导, 溶液中进行络合的金属离子浓度变化较小, 在电导率的变化方面表现得极其微弱。

赖氨酸在水溶液中以离子状态存在, 在酸性环

境下, 赖氨酸以阳离子形式存在, 可发生离子交换, 因此可以进行吸附。由沸石与赖氨酸反应的结果推测阳离子还有可能是与羧基形成了配合, 由于在不同性质的氨基酸中羧基、氨基的数目连接方式不同, 导致了沸石在不同的氨基酸中的配合反应键合方式有所不同, 在酸性氨基酸中, 氨基酸中的氨基结构变位, 使氨基酸的整体结构发生较大的变化并分解, 因此影响了金属阳离子与羧基络合的同时还与氨基酸形成氢键, 在中性氨基酸中, 阳离子与羧基络合的同时还与氨基形成氢键, 在碱性氨基酸中, 由于在等电点附近的水溶液环境中内部氨基和羧基间的侧链基团的键合, 使离解的离子基团减少, 与沸石中阳离子之间的键合更多的是一种氢键的结合。

13X 沸石吸附氨基酸应该是多种作用的共同影响。离子交换、配位作用、氢键作用、库仑作用等都可以影响沸石吸附氨基酸, 其中离子交换应该起主导作用。

4 结论

13X 沸石具有良好的吸附水中赖氨酸的性能, 在 25℃、pH = 2.2、吸附 30 min 时吸附率可达 82.77%, 饱和吸附量为 51.73 mg·g⁻¹, 吸附等温线为直线型, 表明 13 沸石吸附赖氨酸主要是以离子交换为主。对已饱和吸附的沸石用饱和氯化钠溶液进行再生实验, 赖氨酸的解吸率大于 95%, 沸石可重复使用。用 13X 沸石处理含氨基酸的废水, 试剂用量少, 吸附量大, 因而具有重要的实用价值。

References

- Grzegorzczuk D S and Carta G. 1996a. Adsorption of amino acids on porous polymeric adsorbents-I. Equilibrium [J]. *Chemical Engineering Science*, 51(5) 807~817.
- Grzegorzczuk D S and Carta G. 1996b. Adsorption of amino acids on porous polymeric adsorbents-II. Intraparticle mass transfer [J]. *Chemical Engineering Science*, 51(5) 819~826.
- Du Xihua, Hou Fulin and Yang Peilin. 2000. Effects of permutite and extractants on the content determination of free proline in plant leaves [J]. *Journal of Shandong Normal University(Natural Science)*, 15(3) 301~303 in Chinese with English abstract.
- Liu Xiaolan and Zhang Zhengbin. 2002. Study of adsorption isotherm curves of amino acids on the kaolinit [J]. *Marine Sciences*, 26(9): 1~4 in Chinese with English abstract.
- Ma Fushan, Wang Shiwen, Qin Yongning, et al. 1997. Adsorption of

- amino-acids by bentonite[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 13(1):54~59 (in Chinese with English abstract).
- Ma Hongwen, Bai Zhimin, Wang Wanjin, *et al.*. 2000. A technique for synthesizing zeolite molecular sieve from potassium feldspar powder [P]. Chinese Patent, ZL 96120734. 5.
- Jurkiewicz-Herbich M, Muszalska A and Skojkowska R. 1998. The adsorption of amino acids from aqueous solutions Surface and interfacial behaviour of tyrosine and serine[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (131):315~324.
- Miao Shiding, Ma Hongwen, Zheng Ji, *et al.*. 2004. An experimental study of the dissociation process of potassium shale with potash[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 23(3):273~278 (in Chinese with English abstract).
- Skojkowska R and Jurkiewicz-Herbich M. 2001. Adsorption study of amino acids on a polycrystalline gold electrode[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (178):325~336.
- Yang Jing, Ma Hongwen, Wang Yingbin, *et al.*. 2000. Synthesizing zeolite molecular sieve and preparing potassium carbonate from nepheline syenite of western Anhui Province [J]. *Geoscience*, 14(2):153~157 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Xihuan, Ma Hongwen, Yang Jing, *et al.*. 2003. An Experimental synthesis of 13X zeolite molecular sieves from potassium feldspar powder with high concentration of Fe_2O_3 [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(2):167~172 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Aiju and Ma Meifan. 1996. An approach to the experimental condition of measuring the soy sauce amino nitrogen content by ninhydrin colorimetric method[J]. *Journal of Shandong Institute of Light Industry*, 10(2):37~42 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhenguo. 2001. Adsorption of amino acids at solid/liquid interfaces [J]. *Chemical Research and Application*, 13(6):599~604 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhenguo and Jin Mingzhong. 2001. Adsorption of amino acids on solid/water interfaces[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 17(6):289~295 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 杜希华,侯福林,杨培林. 2000. 人造沸石及浸提剂对植物脯氨酸含量测定的影响[J]. *山东师大学报(自然科学版)*, 15(3):301~303.
- 刘效兰,张正斌. 2002. 氨基酸在粘土高岭石上吸附等温线的研究[J]. *海洋科学*, 26(9):1~4.
- 马福善,王士文,秦永宁,等. 1997. 膨润土吸附氨基酸研究[J], *离子交换与吸附*, 13(1):54~59.
- 马鸿文,白志民,王万金,等. 2000. 用钾长石制取沸石分子筛的工艺[P]. 中国专利, ZL96120734. 5.
- 苗世顶,马鸿文,郝骥等. 2004. 碳酸钾焙烧分解富钾页岩的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 23(3):273~278.
- 杨静,马鸿文,王英滨,等. 2000. 皖西霞石正长岩合成沸石分子筛及提钾的实验研究[J]. *现代地质*, 14(2):153~157.
- 章西焕,马鸿文,杨静,等. 2003. 利用高铁钾长石粉合成 13X 沸石分子筛的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(2):167~172.
- 赵爱菊,马美范. 1996. 茚三酮比色法测定酱油氨基酸含量中试验条件的探讨[J]. *山东轻工业学院学报*, 10(2):37~42.
- 赵振国. 2001. 氨基酸在固-液界面的吸附作用[J]. *化学研究与应用*, 13(6):599~604.
- 赵振国,金明钟. 2001. 氨基酸在固-水界面的吸附作用[J]. *离子交换与吸附*, 17(6):289~295.