

NaCl 改性人造沸石去除废水中氨氮的性能及其影响因素

张 燕, 吕宪俊, 曹晓强, 寇小燕 (山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要: 采用 NaCl 溶液对人造沸石进行改性处理, 考察 NaCl 溶液浓度对改性效果的影响。通过表面特征分析、静态吸附试验及吸附等温分析, 进一步比较了人造沸石和改性人造沸石对氨氮的吸附去除性能。由 X 射线衍射 (XRD) 分析可知, 沸石经改性后表面变粗糙, 同时出现 NaCl 晶体特征衍射峰。试验结果表明, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液对人造沸石的改性效果最佳; 在沸石用量为 1.0 g (50 mL 废水)、氨氮浓度为 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应时间为 40 min 、反应温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 pH 值为 6.52 条件下, 改性人造沸石对氨氮的吸附效果最佳, 去除率为 96.02% 。Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程均可较好地拟合 2 种沸石对氨氮的吸附过程。改性人造沸石对氨氮的吸附饱和容量 ($21.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 远大于人造沸石 ($9.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。

关键词: 人造沸石; NaCl 改性; 吸附性能; 氨氮

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4831(2013)04-0507-05

Performance of NaCl-Modified Artificial Zeolite in Removing Ammonia Nitrogen From Wastewater and Its Influencing Factors. ZHANG Yan, LÜ Xian-jun, CAO Xiao-qiang, KOU Xiao-yan (College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: NaCl solution was used to modify artificial zeolite to explore effect of concentration of NaCl on removal of ammonia nitrogen. Through surface characteristics analysis, static adsorption experiments and adsorption isotherm analysis, comparison was done between artificial zeolite and modified artificial zeolite in ammonia nitrogen adsorption. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that the modification made surface of the zeolite rougher, and the zeolite display diffraction peaks characteristic of NaCl crystals at the same time. The experiment demonstrated that modification of zeolite with $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl was the best in effect. And the effect of modified zeolite adsorbing ammonia nitrogen was optimal when 1.0 g zeolite was applied to treat 50 mL of wastewater, 6.52 in pH, and containing $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of ammonia nitrogen for 40 min at $25 \text{ }^\circ\text{C}$, removing 96.02% of the ammonia nitrogen in the wastewater as compared to 87.18% for raw zeolite. Both the Langmuir and Freundlich isotherm equations fit well the processes of the two types of zeolites adsorbing ammonia nitrogen. The saturated ammonia nitrogen adsorption capacity ($21.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) of modified artificial zeolite is much higher than that of unmodified artificial sorbent ($9.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Key words: artificial zeolite; NaCl modification; adsorption characteristics; ammonia nitrogen

氨氮是引起海洋、湖泊、河流及其他水体富营养化的重要无机营养物质^[1]。大量氨氮废水的排放, 引起水体缺氧, 水质恶化, 水体自净能力降低, 因此, 控制废水中氨氮含量对于有效遏制水体富营养化具有重要意义。目前, 常用的氨氮去除方法主要有生物法、化学法、吸附及离子交换法等^[2]。吸附及离子交换法由于具有占地面积小、工艺简单和操作方便等优点, 常被用于氨氮污水的处理。当废水中 C/N 比值不能满足微生物生长需要时, 吸附及离子交换法去除氨氮是一种很好的解决办法^[3]。

因沸石骨架中含有可交换的阳离子而具有离子交换树脂特性, 同时, 沸石具有发达的孔隙和极性表面, 故吸附性能良好^[4-8]。目前, 对天然沸石及改性天然沸石去除废水中污染物的研究较多, 但对

人造沸石及改性人造沸石 (简称改性沸石) 去除废水中氨氮的研究还鲜有报道^[9-12]。人造沸石已经过人工预活化, 其吸附氨氮效果已有一定程度的提高, 而改性沸石是在此基础上对人造沸石进行改性而得到, 去除污染物的效果会进一步提高。采用不同浓度 NaCl 溶液对人造沸石进行改性, 并对人造沸石和改性沸石进行 X 射线衍射 (XRD) 表征。考察了 2 种吸附剂在不同试验条件下处理废水中氨氮的效果, 试图找到人造沸石的最佳改性方案及去除氨

收稿日期: 2013-01-03

基金项目: 国家自然科学基金 (50974082, 51204104); 中国博士后科学基金 (2012M521367); 山东科技大学“春蕾”计划 (2010AZZ014); 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金 (BS2012CL026)

氮的最佳试验条件,同时阐明了人造沸石及改性沸石对氨氮吸附的热力学特征。

1 材料与方 法

1.1 试剂和仪器

试剂:氯化铵为优级纯,水杨酸、酒石酸钾钠、亚硝基铁氰化钠、氯化钠、盐酸和氢氧化钠均为分析纯,人造沸石($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 20~40目)购自国药集团化学试剂有限公司。

仪器:THZ-82型恒温振荡器(苏州江东精密仪器有限公司),PB-10型酸度计(德国赛多利斯),722SP型可见分光光度计(上海棱光技术有限公司),800型离心沉淀器(常州荣冠实验分析仪器厂),Rigaku D/max-2400 X射线衍射仪(日本Rigaku公司)。

1.2 改性沸石的制备

称取4g人造沸石浸泡于浓度分别为0.3、0.5、0.8、1.0、1.5和2.0 mol·L⁻¹的NaCl溶液中,于75℃恒温条件下振荡3h(180 r·min⁻¹),用去离子水清洗至中性,105℃条件下烘干备用。

1.3 表征方法

采用XRD技术分析改性沸石的晶体结构。

1.4 模拟氨氮废水的制备

称取3.819g已干燥的NH₄Cl,溶解并转移至1000mL容量瓶中,稀释至标线。取上述溶液5.00mL于500mL容量瓶中,定容,摇匀,即得氨氮(以N计)质量浓度为10mg·L⁻¹的模拟废水。

1.5 试验方法

1.5.1 沸石用量对氨氮吸附效果的影响

分别准确称取0.05、0.1、0.3、0.5、1.0和1.5g人造沸石和改性沸石,置于100mL锥形瓶中,同时分别加入50mL浓度为10mol·L⁻¹的模拟氨氮废水,置于恒温振荡器中30min,反应温度为(31±1)℃,离心分离10min(转速为3000r·min⁻¹,离心半径为20cm),快速取上清液,用0.45μm孔径微孔滤膜过滤。氨氮浓度测定方法参照GB7481—87《铵的测定 水杨酸-次氯酸盐光度法》。试验均设3次平行,数据取其平均值。

1.5.2 初始氨氮浓度对氨氮吸附效果的影响

分别准确称取1.0g人造沸石和改性沸石,置于100mL锥形瓶中,同时分别加入50mL质量浓度为5、10、20、30、50和70mg·L⁻¹的NH₄Cl模拟氨氮废水,其他试验条件同1.5.1节。

1.5.3 反应时间对氨氮吸附效果的影响

分别准确称取1.0g人造沸石和改性沸石,置

于100mL锥形瓶中,同时分别加入50mL浓度为10mol·L⁻¹的NH₄Cl模拟氨氮废水,置于恒温振荡器中5、10、15、20、30、40、50和60min,反应温度为(31±1)℃,其他试验条件同1.5.1节。

1.5.4 温度对氨氮吸附效果的影响

分别准确称取1.0g人造沸石和改性沸石,置于100mL锥形瓶中,同时分别加入50mL浓度为10mol·L⁻¹的NH₄Cl模拟氨氮废水,控制反应温度分别为22、26、30、35、40和45℃,置于恒温振荡器中40min,其他试验条件同1.5.1节。

1.5.5 pH值对氨氮吸附的影响

分别准确称取1.0g人造沸石和改性沸石,置于100mL锥形瓶中,同时分别加入50mL浓度为10mol·L⁻¹的NH₄Cl模拟氨氮废水,调节溶液pH值分别为2.69、3.13、4.16、5.43、6.52、7.35、8.47和9.50,置于恒温振荡器中40min,反应温度为26℃,其他试验条件同1.5.1节。

1.6 吸附等温线

采用Langmuir和Freundlich吸附等温方程对2种沸石吸附氨氮试验结果进行线性拟合。

1.7 计算方法

氨氮去除率(E)计算公式:

$$E = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中, C_0 为模拟原水中氨氮浓度, mol·L⁻¹; C 为处理后溶液中氨氮浓度, mol·L⁻¹。

吸附量(q)计算公式:

$$q = \frac{(C_1 - C_2) \times V}{G} \quad (2)$$

式(2)中, C_1 为模拟原水中氨氮质量浓度, mg·L⁻¹; C_2 为处理后溶液中氨氮质量浓度, mg·L⁻¹; V 为氨氮废水体积, mL; G 为吸附剂用量, g。

2 结果与讨论

2.1 最佳NaCl改性浓度的确定

采用不同浓度NaCl溶液改性人造沸石。由表1可知,当 $c(\text{NaCl}) \leq 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,氨氮去除率呈上升趋势,当 $c(\text{NaCl}) > 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,去除率略有下降。故选取1.0 mol·L⁻¹ NaCl溶液对人造沸石进行改性。

2.2 吸附剂的表征

由图1可知,人造沸石和改性沸石结晶度均较差。改性沸石的 2θ 值分别为27.34°、31.70°和45.36°处出现NaCl晶体的特征峰,其晶面间距分别为3.2600、2.8207和1.9975 Å,半高宽分别为

0.146°、0.153°和 0.191°。人造沸石经 NaCl 溶液改性后,可疏通沸石孔道,同时,又因 Na⁺将沸石孔穴中 Al³⁺、Si⁴⁺等较大半径的阳离子置换,使空间位阻减小,内扩散加快,从而增大了交换容量,提高了沸石去除氨氮的效率^[9,13]。

表 1 NaCl 浓度与改性人造沸石对氨氮去除率的关系

Table 1 Relationship between NaCl concentration and ammonia nitrogen removal rate of modified zeolite

$c(\text{NaCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	氨氮去除率/%
0	86.25
0.3	89.92
0.5	92.53
0.8	92.82
1.0	93.25
1.5	91.86
2.0	90.41

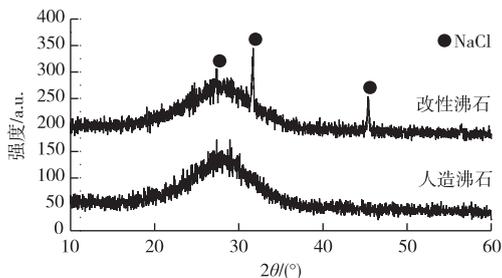


图 1 人造沸石及改性沸石的 X 射线衍射 (XRD) 谱图

Fig. 1 XRD spectrograms of artificial zeolite and NaCl modified zeolite

2.3 沸石用量对氨氮吸附效果的影响

由图 2 可知,当沸石用量小于 1.0 g 时,改性沸石对氨氮的去除率随吸附剂用量的增加而明显升高。当改性沸石用量为 1.0 g 时,氨氮去除率达到最大,为 94.85%,吸附量为 0.47 mg · g⁻¹。根据体积效应,Na⁺将沸石孔穴中的 Al³⁺和 Si⁴⁺等置换,从而提高了沸石对氨氮的吸附和离子交换能力^[14]。人造沸石对氨氮的去除率随沸石用量的增加而呈持续增长趋势,说明在试验用量范围内人造沸石对氨氮的交换容量未达到饱和。

单位质量吸附剂吸附氨氮量随吸附剂用量的增加而减小,不同沸石用量对氨氮的吸附量存在差异,原因是在一定浓度氨氮废水中,随吸附剂用量的增加,单位质量吸附剂提供给氨氮离子的附着位点减少。由图 2 还可知,相同吸附剂用量条件下,改性沸石对氨氮的吸附效果较好。因此,以下试验中沸石用量均为 1.0 g。

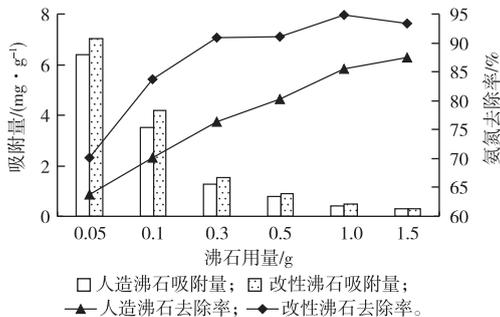


图 2 沸石用量对氨氮吸附效果的影响

Fig. 2 Effect of zeolite application rate on ammonia nitrogen adsorption by zeolite

2.4 初始氨氮浓度对氨氮吸附效果的影响

图 3 表明,沸石对废水中氨氮的去除有一定的浓度范围限制。2 种沸石对氨氮的去除率均随初始氨氮浓度的增加而呈下降趋势,低浓度范围内沸石对氨氮的去除效果较好,当初始 ρ(氨氮)为 5 mg · L⁻¹时,改性沸石和人造沸石对氨氮的去除率最高,分别达 95.24%和 88.60%。吸附量的变化趋势则与之相反,在未达到吸附平衡之前,吸附量随初始氨氮浓度的增加而呈上升趋势。对比人造沸石和改性沸石吸附氨氮的效果可知,后者对氨氮的去除率较前者明显提高,且差异随初始氨氮浓度的增大而增大;吸附量随初始氨氮浓度的增加而呈明显增加趋势,且改性沸石吸附量高于人造沸石。

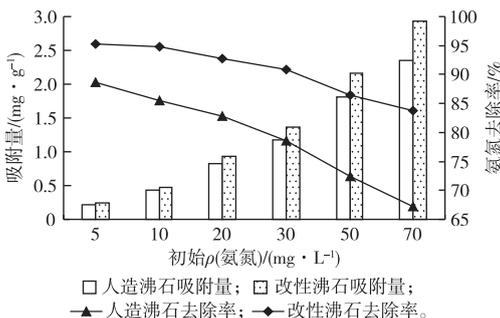


图 3 初始氨氮浓度对氨氮吸附效果的影响

Fig. 3 Effect of initial ammonia nitrogen concentration on ammonia nitrogen adsorption

2.5 反应时间对氨氮吸附效果的影响

图 4 表明,人造沸石和改性沸石对氨氮的吸附均满足“初期快速吸附,后期缓慢稳定”的特点,且吸附量与氨氮去除率呈相同的变化趋势,这与张曦等^[10]的研究结果一致。在反应初期(20 min 内),吸附量和氨氮去除率增幅较大,随后增幅减小,且趋于稳定。主要原因是吸附剂对 NH₄⁺的吸附达到

饱和后出现吸附平衡和离子交换平衡,故延长反应时间对吸附量和氨氮去除率均无明显提高。改性沸石对氨氮的去除率在 40 min 时达到最大,为 94.85% (吸附量为 $0.47 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),人造沸石则为 86.26% (吸附量为 $0.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。

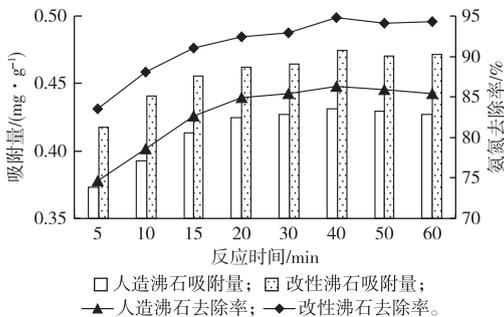


图4 反应时间对氨氮吸附效果的影响
Fig. 4 Effect of duration of reaction on ammonia nitrogen adsorption

2.6 温度对氨氮吸附效果的影响

图5表明,人造沸石对氨氮的吸附过程受温度的影响较大,而改性沸石所受影响相对较小。当反应温度 $\leq 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,2种沸石对氨氮的去除率均略有升高,随后两者均呈下降趋势,但后者对氨氮的去除率下降缓慢,而前者降幅较大。究其原因,主要是因为沸石对氨氮的吸附反应为放热反应,高温不利于吸附过程的进行。为使沸石改性前后均达到较好的吸附效果,2种沸石吸附废水中氨氮过程可选择在室温条件下进行。改性后氨氮去除率可提高到 95.24%,吸附量达 $0.48 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

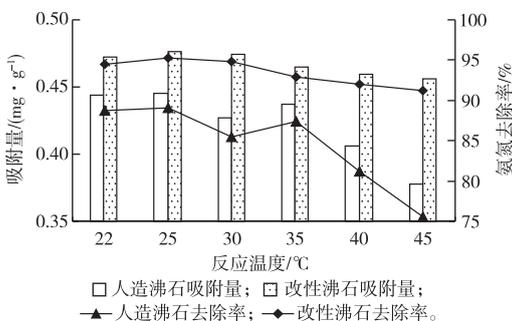


图5 温度对氨氮吸附效果的影响
Fig. 5 Effect of temperature on ammonia nitrogen adsorption

2.7 溶液 pH 值对氨氮吸附效果的影响

图6表明,溶液 pH 值对氨氮的去除率有一定影响,两者之间的关系总体呈先增大后减小的趋势。

主要原因是当 pH 值较低时, H_3O^+ 浓度较高,同时由于 NH_4^+ 直径为 0.286 nm , H_3O^+ 直径为 0.240 nm ,两者均可进入沸石孔道并发生交换竞争,故去除率较低;当 pH 值为 6.52 时, H_3O^+ 与 OH^- 数量几乎平衡,故 H_3O^+ 的影响较小,可忽略不计,主要表现为沸石对 NH_4^+ 的交换及吸附,去除率达到最大值(人造沸石为 87.18%,改性沸石为 96.02%);对于 pH 值较高条件下沸石对氨氮吸附效果较差的解释存在一定分歧。任刚等^[8]认为当溶液碱性较强时, NH_4^+ 与 OH^- 结合,形成游离态 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,而 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 难以与沸石中阳离子发生离子交换,且溶液中 NH_4^+ 浓度逐渐变小,导致沸石对氨氮的去除率降低。笔者认为另一种可能的原因是在碱性较强条件下,体系中存在一定量 NaOH,与溶出的沸石组分 Al_2O_3 发生反应,减少了吸附剂的有效吸附位,影响了其对氨氮的吸附效果。

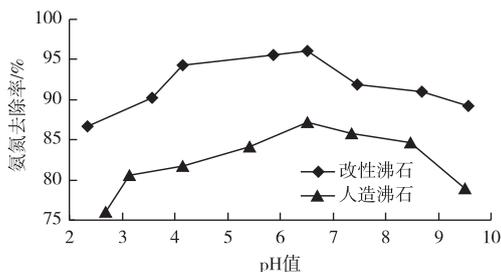


图6 pH 值对氨氮吸附效果的影响
Fig. 6 Effect of pH on ammonia nitrogen adsorption

2.8 2种沸石对氨氮的吸附等温线分析

为了进一步探讨人造沸石和改性沸石对废水中氨氮的吸附机理,采用 Langmuir 和 Freundlich 等温方程对 2.4 节中的试验结果进行拟合,结果见图 7~8 和表 2。

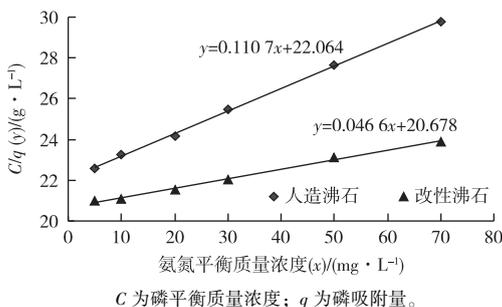


图7 2种沸石对氨氮的 Langmuir 吸附等温线及拟合
Fig. 7 Fitting of the 2 kinds of zeolites adsorbing ammonia nitrogen using Langmuir isotherm equation

由图 7~8 和表 2 可知,2种吸附等温线均可较

好地拟合 2 种沸石对氨氮的吸附过程, 决定系数 (R^2) 均大于 0.99。表明改性前后的沸石对氨氮的吸附过程中表面吸附和内孔径吸附同时存在。这与孙同喜等^[15]的研究结果一致。Langmuir 吸附等温方程中, 改性沸石对氨氮的吸附饱和容量为 $21.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 远大于人造沸石 ($9.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。Freundlich 吸附等温方程能更好地对氨氮在人造沸石和改性沸石上的吸附过程进行数学描述, R^2 分别为 0.998 7 和 0.999 6, 且吸附系数 n 均大于 1, 说明 2 种沸石对氨氮的吸附均为优惠吸附。

25 °C 和废水 pH 值为 6.52 条件下, 人造沸石对废水中氨氮的去除率达 87.18%, 改性沸石对氨氮的去除率达 96.02%。

(3) 对比改性前后沸石对氨氮的吸附效果发现, 在各种影响因素下, 2 种吸附剂对氨氮的吸附变化趋势基本一致, 但人造沸石所受影响较大。

(4) Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程均可较好地拟合 2 种沸石对氨氮的吸附过程, 且改性沸石对氨氮的吸附饱和容量 ($21.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 远大于人造沸石 ($9.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 相比较而言, Freundlich 吸附等温线可更好地对该吸附过程作数学描述。

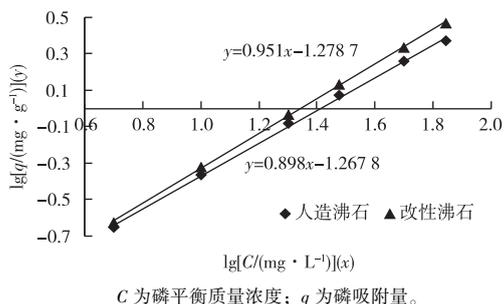


图 8 2 种沸石对氨氮的 Freundlich 吸附等温线及拟合
Fig. 8 Fitting of the 2 kinds of zeolites adsorbing ammonia nitrogen using Freundlich isotherm equation

表 2 2 种沸石对氨氮的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线的拟合结果

Table 2 Fitting of the 2 kinds of zeolites adsorbing ammonia nitrogen using Langmuir and Freundlich isotherm equations

吸附剂	Langmuir 吸附方程 ¹⁾			Freundlich 吸附方程 ²⁾		
	$q^0/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$b/$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2	K	n	R^2
人造沸石	9.03	0.005	0.999 1	0.054	1.11	0.998 7
改性沸石	21.46	0.002	0.994 6	0.052	1.05	0.999 6

1) $\frac{C}{q} = \frac{C}{q^0} + \frac{1}{bq^0}$, 其中, C 为磷平衡质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q 为磷吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q^0 为磷最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; b 为吸附常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。2) $\lg q = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$, 其中, C 为磷平衡质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q 为磷吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K 为吸附常数。

3 结论

(1) 利用 NaCl 对人造沸石进行改性, 在 75 °C 恒温条件下振荡 3 h ($180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 经 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液改性的沸石对氨氮的去除效果最佳。改性沸石 XRD 谱图中出现 NaCl 晶体的特征峰。

(2) 在沸石用量为 1.0 g 、模拟氨氮废水浓度为 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附反应时间为 40 min、反应温度为

参考文献:

- [1] 张健, 万东锦, 朱云云, 等. 两种 ZSM-5 沸石分子筛吸附水中氨氮的研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(8): 104-108.
- [2] 周健, 胡晓静, 李凯荣, 等. 4A 分子筛处理高浓度氨氮废水[J]. 环境化学, 2010, 29(5): 943-947.
- [3] 何杰, 刘玉林. 动态法研究天然沸石去除氨氮效果[J]. 水处理技术, 1999, 25(6): 358-361.
- [4] 赵玲玲, 陈英文, 沈树宝. 丝光沸石去除生活污水中氨氮的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(9): 9-17.
- [5] 温东辉, 唐孝炎. 天然斜发沸石对溶液中 NH_4^+ 的物化作用机理[J]. 中国环境科学, 2003, 23(5): 509-514.
- [6] 楼莉萍, 王光火, 胡顺良. 沸石吸附铵离子的若干性质的研究[J]. 浙江大学学报, 2001, 27(1): 28-32.
- [7] BOOKER N A, COONEY E L, PRIESTLEY A J. Ammonia Removal From Sewage Using Natural Australian Zeolite[J]. Water Science & Technology, 1996, 34(9): 17-24.
- [8] 任刚, 崔福义. 改性天然沸石去除水中氨氮的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(3): 75-79.
- [9] ROZIC M, CERJAN-STEFAOVIC S. Ammoniacal Nitrogen Removal From Water by Treatment With Clays and Zeolites[J]. Water Research, 2000, 34(14): 3675-3681.
- [10] 张曦, 吴为中, 温东辉, 等. 氨氮在天然沸石上的吸附及解吸[J]. 环境化学, 2003, 22(2): 166-171.
- [11] 刘玉亮, 罗国源, 阙添进. 斜发沸石对氨氮吸附性能的试验分析[J]. 重庆大学学报, 2004, 27(1): 62-65.
- [12] 王而立, 王嗣洪, 薛扬. 沉积物不同天然有机组分对氨氮吸附特性的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(5): 544-549.
- [13] 佟小微, 朱义年. 沸石改性及其去除水中氨氮的实验研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(4): 635-638.
- [14] 杨胜科, 王文科, 李翔, 等. 沸石去除地下水中氨氮的影响因素分析及作用机理探讨[J]. 西安工程学院学报, 2000, 22(3): 69-72.
- [15] 孙同喜, 郑萌璐, 蒋轶锋, 等. NaCl 改性沸石对氨氮吸附性能的研究[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(10): 49-52.

作者简介: 张燕 (1977—), 女, 山东德州人, 讲师, 博士 (后), 研究方向为环境吸附材料的开发与应用以及污水处理技术. E-mail: hometownplant@163.com