

天然沸石在高温氨氮废水中的吸附特性研究

宋珩 魏刚 樊保民 乔宁*

(北京化工大学 材料科学与工程学院 材料电化学过程与技术实验室, 北京 100029)

摘要: 采用天然沸石颗粒处理模拟氨氮废水,对比研究了常温和中高温下沸石吸附效果的差异,探讨了高温下吸附过程的热力学,并优化了高温下沸石吸附氨氮废水的操作工艺。研究表明:天然沸石适合处理高温氨氮废水;氨氮在天然沸石颗粒上的等温吸附符合 Freundlich 等温吸附模型,达到极显著相关($R^2 > 0.99$);在50℃以上的高温氨氮废水中,沸石用量在40~50 g/L,沸石粒径为1~2 mm,搅拌转速为400~800 r/min, pH 值维持在5~8之内,此时沸石的氨氮吸附质量比达到2.0 mg/g 以上。

关键词: 天然沸石; 氨氮; 高温废水; 等温吸附模型

中图分类号: X703.1

引言

氨氮是指水中以游离氨(NH_3)和铵根离子(NH_4^+)形式存在的氮。水体中的氨氮可导致水富营养化,是主要的耗氧污染物,因此对含氨氮的废水,特别是工业氨氮废水必须经处理后才能排放^[1]。工业氨氮废水,如工业循环冷却用水、焦化厂废水、食品加工废水及制药工厂废水等的共性是温度较高^[2],都超过了45℃。但目前的废水处理方法,包括生物硝化/反硝化、树脂离子交换和化学沉淀等^[3]均不适合直接处理高温氨氮废水,需要预先对废水进行加水稀释冷却或热交换器降温处理,增加了处理工艺流程,加大了废水处理的成本。

天然沸石是一种呈结晶阴离子型架状结构的多孔硅铝酸盐矿物质,在自然界中分布广泛,其结构中铝氧四面体结构的电负性使天然沸石极易吸附铵根离子等阳离子,且同时具有耐高温、耐酸碱、价格低廉等特性,因此在处理高温氨氮废水方面有潜在的应用前景。但是目前对天然沸石吸附氨氮的研究大多是在常温环境中^[4-6],针对高温工业氨氮废水环境中的研究很少。本文采用天然沸石处理模拟高温工业氨氮废水,通过研究在最佳条件下的吸附热力

学,探讨天然沸石在高温模拟氨氮废水中的吸附特性,并分析了不同操作条件对吸附效果的影响,优化了吸附操作工艺。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

1.1.1 实验原料

天然沸石原产于河北灵寿,样品经破碎、震荡、清洗、干燥、过筛后,孔隙度大于0.5,平均孔径0.55 nm,其主要组成为含有少量石英的斜发沸石/方沸石,具体如表1所示。

表1 天然沸石的化学成分

Table 1 Chemical composition of the natural zeolite

成分	质量分数/%	成分	质量分数/%
SiO_2	66.55	MgO	0.92
Al_2O_3	12.40	K_2O	1.44
Fe_2O_3	1.49	Na_2O	1.12
TiO_2	0.19	其他	11.92
CaO	3.97		

氯化铵、酒石酸钾钠、碘化钾、氢氧化钾、氢氧化钠、氯化钙、氯化镁、磷酸二氢铵,分析纯,北京化工厂;氯化汞,分析纯,天津益利精细化工制品厂。

1.1.2 实验仪器

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,河南予华仪器有限公司;721S 可见分光光度计,SJ-4A 实验室 pH 计,上海精密科学仪器有限公司;2500VB2 + PC 型 X 射线衍射仪,日本理学株式会社。

收稿日期: 2013-04-16

基金项目: 国家“863”计划(2009AA03Z802/2009AA03Z803)

第一作者: 男,1989年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: qiaoning@mail.buct.edu.cn

1.2 吸附实验

配置一系列质量浓度范围为 25 ~ 200 mg/L 的氯化铵溶液作为模拟氨氮废水。将一定质量的天然沸石加入到模拟废水中,并在恒温水浴槽中加热,密封容器进行吸附反应达到足够时间(5 h 以上)。

采用纳氏试剂分光光度法^[7]测定沸石处理前后氨氮质量浓度,由式(1)计算吸附质量比 q ,由式(2)计算去除率 r 。

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

$$r = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中, ρ_0 为吸附前质量浓度, mg/L; ρ_e 为吸附平衡质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为沸石质量, g。

1.3 吸附等温线的拟合

采用 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型对天然沸石的吸附等温线进行数据拟合。Langmuir 等温吸附模型线性方程如式(3)

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3)$$

Freundlich 等温吸附模型线性方程如式(4)

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (4)$$

其中, q_e 为吸附平衡时沸石吸附质量比, mg/g; q_m 为沸石理论最大吸附质量比, mg/g; K_L 为 Langmuir 等温吸附模型常数; K_F 是 Freundlich 等温吸附模型下与吸附容量和吸附强度有关的常数; n 为 Freundlich 常数。

2 结果与讨论

2.1 天然沸石的吸附热力学

2.1.1 不同温度下沸石的吸附质量比

不同温度下天然沸石对溶液中氨氮的平衡吸附效果如图 1 所示。由图 1 可以看出在常温阶段(35 °C 以下),天然沸石对氨氮的吸附质量比为 1.0 mg/g 左右。随着温度的升高,吸附质量比显著增大,在 60 °C 以上达到 2.0 mg/g 左右,并随着温度的继续升高维持在一定范围内。因此天然沸石适用于处理中高温氨氮废水,且在同等用量下,吸附效果明显优于常温下的吸附效果。这是由于温度的升高加速了溶液中和沸石上的分子和离子的热运动,提高了沸石对溶液中氨氮的吸附活性。

2.1.2 吸附等温线

分别采用 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich

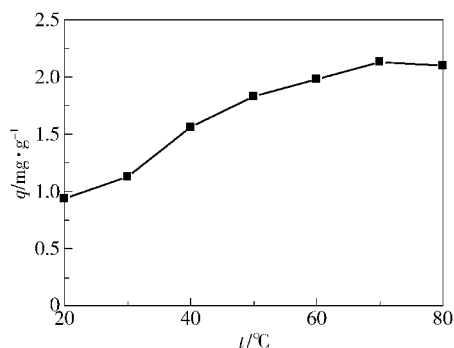


图 1 不同温度下沸石的吸附效果

Fig. 1 The adsorption effect of natural zeolite at different temperatures

等温吸附模型拟合天然沸石的吸附等温线得到图 2 和图 3,并将两种模型的参数列于表 2。

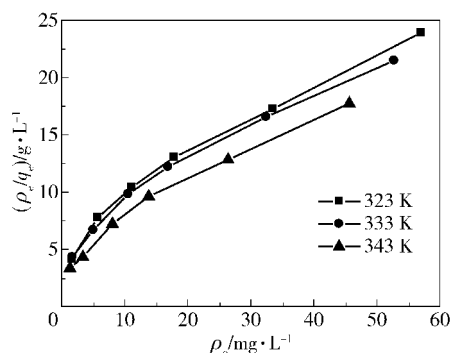


图 2 不同温度下的 Langmuir 等温吸附线

Fig. 2 The Langmuir adsorption isotherms at different temperatures

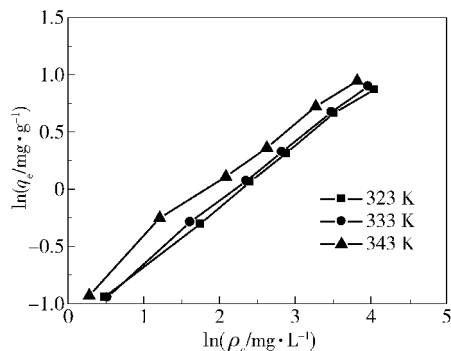


图 3 不同温度下的 Freundlich 等温吸附线

Fig. 3 The Freundlich adsorption isotherms at different temperatures

由表 2 看出,采用两种等温吸附模型拟合后线性相关系数均达到显著相关($R^2 > 0.95$)。由 Langmuir 等温吸附方程计算得到天然沸石的理论最大吸附质量比由 50 °C 时的 2.97 mg/g 上升到 70 °C 时的 3.15 mg/g。由于 Freundlich 等温吸附方程中参

数 n 均达到 2 左右,表明天然沸石颗粒对溶液中氨氮的吸附达到优惠吸附。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 方程的拟合参数
Table 2 Parameters of the Langmuir and Freundlich isothermal adsorption models

T/K	$q_m^a/mg \cdot g^{-1}$	K_L^a	R^{2a}	$1/n^b$	K_F^b	R^{2b}
323	2.9753	0.0589	0.96772	0.51801	0.30407	0.99865
333	3.1030	0.0593	0.96588	0.53243	0.30507	0.99840
343	3.1524	0.0799	0.97029	0.51725	0.37275	0.99051

a—Langmuir 方程参数;b—Freundlich 方程参数

对比两种等温吸附模型, Freundlich 方程线性相关达到极显著性相关 ($R^2 > 0.99$), 因此天然沸石在高温氨氮废水中的更适合采用 Freundlich 等温吸附模型描述。这是由于 Langmuir 等温吸附模型的假设条件是吸附过程为单分子层吸附, 而 Freundlich 等温吸附模型为经验模型, 假设条件是吸附过程不属于单分子层吸附。高温状态使得沸石孔道内部交换量提高, 在吸附总量上不表现为单分子层吸附。

2.2 吸附工艺的优化

2.2.1 沸石用量

不同质量浓度的天然沸石对氨氮的吸附效果如图 4 所示。由图 4 可知, 在高温模拟废水中, 沸石质量浓度在 10 ~ 40 g/L 时, 随着沸石用量的增加, 去除率明显增加。当沸石用量继续增加时, 去除率只有少量提高。沸石的吸附质量比随沸石用量增加呈下降趋势。综合考虑沸石使用率和去除效果选取沸石用量在 40 ~ 50 g/L, 此时溶液中氨氮去除率达到 70% 左右。选取在高温下适用的常见吸附剂活性炭和人造沸石, 在 70 °C 和 50 g/L 质量浓度下与天然沸石对氨氮的吸附效果进行对比, 天然沸石氨氮去除率为 71.42%, 活性炭和人造沸石的去除率分

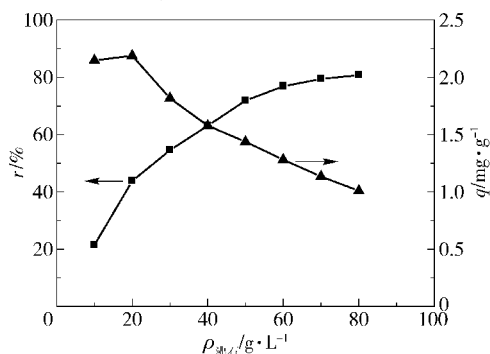


图 4 不同天然沸石用量的吸附效果

Fig. 4 The adsorption effects with different masses of natural zeolite

别为 31.70% 和 56.25%, 可见天然沸石对氨氮的吸附效果明显优于活性炭和人造沸石。

2.2.2 沸石粒径

在沸石处理高温氨氮废水特别是循环冷却水过程中, 沸石的大小直接影响进水阻力。同时天然沸石颗粒的粒径大小决定了沸石颗粒在溶液中与离子的接触面积, 影响了天然沸石对溶液中氨氮的吸附量。选取不同粒径下的天然沸石对高温氨氮溶液进行吸附, 吸附效果如图 5 所示。

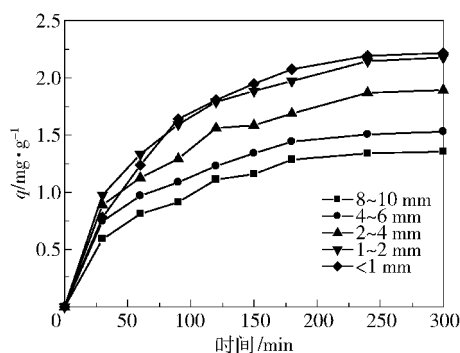


图 5 不同粒径时天然沸石的吸附效果

Fig. 5 The adsorption effects of natural zeolite with different particle sizes

由图 5 可知, 随着沸石粒径的减小, 天然沸石对溶液中氨氮的吸附速率和平衡吸附量均有显著增加。沸石粒径从 8 ~ 10 mm 下降到 1 ~ 2 mm 时, 吸附质量比由 1.3 mg/g 提高到 2.1 mg/g。而沸石粒径下降到 0.5 ~ 1 mm 时, 吸附效果基本不再增加。观察发现粒径为 0.5 ~ 1 mm 时沸石颗粒在容器底部易团聚, 从而影响天然沸石与溶液离子接触面积的提升。同时沸石作为滤料处理废水时, 沸石粒径直接影响到进水阻力, 粒径过小时, 容易混入废水流失。因此综合考虑沸石破碎难易程度、吸附效果、进水阻力和流失难易等因素, 选取最佳粒径为 1 ~ 2 mm。

2.2.3 搅拌转速

不同搅拌转速下天然沸石处理模拟氨氮废水的吸附效果随时间变化如图 6 所示。由图 6 可以看出, 不同转速下沸石吸附量总体上均表现为快速吸附、缓慢吸附和缓慢平衡 3 个阶段的变化^[8]: 第一阶段是沸石表面的快速吸附过程, 主要为沸石颗粒表面的物理吸附以及表面阳离子与 NH_4^+ 的交换; 第二阶段主要为 NH_4^+ 向沸石空隙内部运动与内部阳离子发生交换作用以及内部阳离子向液相扩散的缓慢吸附过程; 第三阶段是低质量浓度溶液里的吸附平衡过程。对比 0 r/min 和 800 r/min 条件下的动力

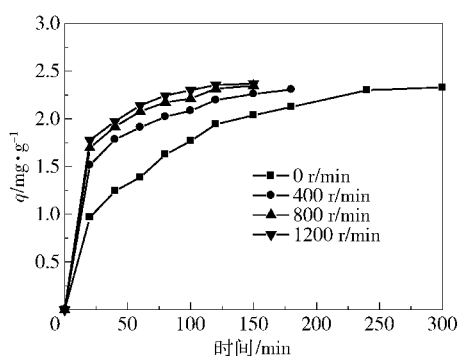


图 6 不同搅拌转速下天然沸石的吸附效果

Fig. 6 The adsorption effects of natural zeolite for different stirring speeds

学数据(表 2)可知, 800 r/min 的搅拌条件加速了第一阶段的吸附过程,但对第二阶段的吸附过程没有明显作用,其结果是大大缩短达到吸附平衡所用的时间,但天然沸石的最大吸附量没有明显增加。

表 2 不同搅拌转速下的吸附动力学数据

Table 2 The adsorption kinetic data for natural zeolite with different stirring speeds

转速/ r·min ⁻¹	吸附速率/(mg·(g·min) ⁻¹)		达到平衡 时间/h	最大吸附量/ mg·g ⁻¹
	第一阶段	第二阶段		
0	0.039	0.009	5	2.30
800	0.084	0.008	2	2.35

2.2.4 溶液 pH 值

高温氨氮废水因为含有其他物质导致 pH 值的变化,而溶液 pH 值直接影响天然沸石对氨氮的吸附量。测定天然沸石在不同 pH 值条件下的平衡吸附效果得到图 7。

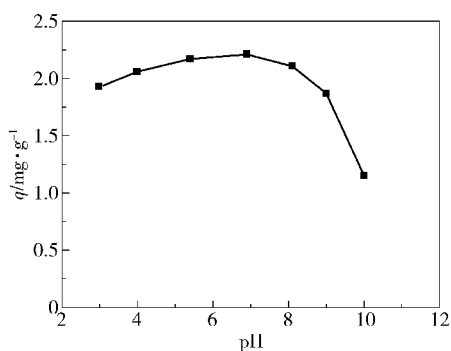
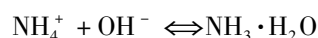


图 7 不同 pH 值时天然沸石的吸附效果

Fig. 7 The adsorption effects of natural zeolite at different pH values

测得模拟氨氮废水的 pH 值为 6.9。当溶液 pH 值在 5~8 时,平衡时的吸附质量比维持在一定范

围。当 pH 值小于 5,随着酸度的增加,吸附质量比小幅下降。这是由于溶液中 H⁺ 和 NH₄⁺ 两种阳离子在天然沸石上的吸附产生竞争。和常温下的研究^[5]不同,当 pH 值大于 8 时,随碱度的增加,吸附质量比急剧下降,这是由于溶液中存在可逆平衡



当 pH 值增大,溶液中 OH⁻ 浓度增加,反应平衡右移,溶液中以 NH₄⁺ 形式存在的氨氮减少,同时由于溶液较高的温度使平衡常数增大,加剧了铵根离子的转化,导致化学吸附效果急剧降低。因此在高温氨氮废水碱性越强,对天然沸石的吸附影响越大。

2.2.5 干扰离子

为了研究高温氨氮废水中常见的钙镁离子和磷酸根离子对天然沸石吸附氨氮是否有干扰,采用氯化钙、氯化镁和磷酸二氢铵分别配制含有干扰离子的氨氮溶液,测定干扰离子对天然沸石吸附效果的影响(表 3)。由表 3 可知,Ca²⁺ 对天然沸石吸附氨氮有一定影响,主要是部分氨氮吸附为 NH₄⁺ 和沸石骨架上的 Ca²⁺ 离子交换,而溶液中高浓度的 Ca²⁺ 抑制了沸石孔隙内部和液相间的离子扩散,降低了离子交换率。Mg²⁺ 的交换顺序在 NH₄⁺ 之后,所以对天然沸石吸附氨氮基本无影响。磷酸根为阴离子,不和 NH₄⁺ 产生竞争,且由于磷酸根和钙离子的结合产物微溶于水,对天然沸石上的钙离子传质有促进作用,因此氨氮去除率略微提升。

表 3 不同干扰离子条件下的天然沸石吸附效果

Table 3 The adsorption effects of natural zeolite in ammonia solutions containing different solutes

溶液类型	氨氮去除率/%
NH ₄ Cl	65.40
NH ₄ Cl + CaCl ₂ (质量浓度比 1:10)	51.60
NH ₄ Cl + MgCl ₂ (质量浓度比 1:5)	62.31
(NH ₄) ₂ HPO ₄	68.26

3 结论

(1)天然沸石在高温废水下的氨氮吸附量明显大于常温环境,其吸附热力学更符合 Freundlich 等温吸附模型($R^2 > 0.99$),吸附能力达到优惠吸附,因此天然沸石适用于处理高温氨氮废水。

(2)采用天然沸石颗粒处理 50℃ 以上中高温氨氮废水,优化的操作工艺为:沸石用量 40~50 g/L、沸石粒径 1~2 mm、搅拌转速 400~800 r/min、pH 值

5~8。此时沸石的最大吸附量达到 2.0 mg/g 以上,且明显优于活性炭和人造沸石的吸附效果。

(3) 由于高温吸附反应体系的影响,使得沸石对氨氮的吸附效果在碱性废水环境下吸附量明显降低。溶液中 Ca^{2+} 的存在降低了沸石的吸附效果,而 Mg^{2+} 和磷酸根对吸附效果基本无影响。

参考文献:

- [1] Wang S B, Peng Y L. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156: 11-24.
- [2] 贺伟, 罗一菁, 张忠智, 等. 嗜热菌在废水处理中的应用及研究进展[J]. 化学与生物工程, 2007, 24(5): 9-12.
He W, Luo Y J, Zhang Z Z, et al. Application and study progress of thermophilic bacteria in biochemical treatment of wastewater[J]. Chemistry and Bioengineering, 2007, 24(5): 9-12. (in Chinese)
- [3] Moussavi G, Talebi S, Farrokhi M, et al. The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171: 1159-1169.
- [4] Saltali K, Sari A, Aydin M. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141: 258-263.
- [5] 游少鸿, 佟小微, 朱义年. 天然沸石对氨氮的吸附作用及其影响因素[J]. 水资源保护, 2010, 26(1): 70-74.
You S H, Tong X W, Zhu Y N. Experimental study on ammonium adsorption onto natural stellerite and its factors[J]. Water Resources Protection, 2010, 26(1): 70-74. (in Chinese)
- [6] Venglovsky J, Sasakova N, Vargova M, et al. Evolution of temperature and chemical parameters during composting of the pig slurry solid fraction amended with natural zeolite[J]. Bioresource Technology, 2005, 96: 181-189.
- [7] 中华人民共和国环境保护部. HJ 535—2009 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
The Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. HJ 535—2009 Water quality determination of ammonia nitrogen—Nessler's reagent spectrophotometry[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2009. (in Chinese)
- [8] 代瑞华, 马捷汀. 改性沸石吸附氨氮及电化学再生研究[J]. 安全与环境学报, 2012, 12(1): 81-85.
Dai R H, Ma J T. On ammonia-absorption from sewage by means of modified zeolite and its electrochemical regeneration[J]. Journal of Safety and Environment, 2012, 12(1): 81-85. (in Chinese)

Adsorptivity of natural zeolite towards ammonia from sewage at high temperatures

SONG Heng WEI Gang FAN BaoMin QIAO Ning

(Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Ammonia-nitrogen wastewater has been treated by natural zeolite particles and the differences in adsorption between normal temperature and mid-high temperature were studied. In addition, the thermodynamics and the optimization of the adsorption at high temperature were investigated. The results indicated that this method is feasible and the ammonia-nitrogen isothermal adsorption on the natural zeolite particles was fitted by the Freundlich equation with a high correlation coefficient R ($R^2 > 0.99$). The effects of varying the process conditions on the adsorption characteristics showed that the absorption mass ratio of ammonia-nitrogen wastewater on the natural zeolite (above 50 °C) could reach over 2.0 mg/g when the dosage of natural zeolite (particle diameter 1-2 mm) was 40-50 g/L with stirring around 400-800 r/min in solutions with a pH value between 5 and 8.

Key words: natural zeolite; ammonium; heated wastewater; isotherm models

<http://www.journal.buct.edu.cn>