

文章编号:1000-582X(2004)01-0062-04

斜发沸石对氨氮吸附性能的试验分析*

刘玉亮,罗固源,阙添进,罗富金

(重庆大学城市建设与环境工程学院,重庆 400030)

摘要:通过静态试验、动态试验和再生试验研究了天然斜发沸石吸附氨氮的热力学性质、再生性能和影响因素。试验结果表明:斜发沸石对氨氮的静态饱和吸附量为 3 100 mg/100 g,当氨氮浓度为 35 mg/L 时,动态饱和吸附量为 2 200 mg/100 g,分别是粉末活性炭、颗粒活性炭、硅藻土的 20 倍、23 倍、27.5 倍,选择重量比为 3:7 的 NaCl + NaOH 混合液作为斜发沸石的再生剂可进行 3 次重复再生使用,有效寿命可达 140 h 以上。斜发沸石处理含氨废水具有重要实用前景。

关键词:天然沸石;吸附;氨氮;再生

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

氨氮是水环境中氮的主要形态之一,是水体富营养化和环境的一种重要污染物。目前对含氨废水的处理尤其是低浓度含氨废水的处理尚未有十分有效的处理技术^[1]。试验以氨氮为吸附质,选用对氨氮有较强的选择性吸附性能^[2]的天然斜发沸石为吸附剂,研究天然斜发沸石在含氨废水中的吸附性能,再生性能及其影响因素,分析沸石用于去除低浓度含氨废水的可行性。

目前在再生剂的选择上大多采用氯化钠,而得到的洗脱液中氨的回收处理过程中需要引入碱(如氧化钙等),由于增加了新的阳离子(钙离子),从而给氯化钠的循环使用带来难度^[3]。笔者对氯化钠和氢氧化钠混合使用的再生方法进行了探索,为天然沸石的再生处理提供了一种新的思路。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验所用斜发沸石来自浙江省缙云县鸿达沸石厂,粒径大约为 0.5~1.0 mm 和 1.5~3.5 mm 2 种。

试验药品:NaCl, NH₄Cl, KCl, NaOH, NaHCO₃, HCl 均为分析纯。

试验原水:含氨废水(人工配制,在自来水中加入 NH₄Cl 配制而成)

1.2 试验方法^[4]

通过静态、动态和再生试验测定沸石的热力学性质和再生性能,实验温度为 20 ℃。

静态试验:在三角瓶中加入 500 mL 浓度不同的含氨废水和 10 g 沸石,用磁力振荡器振荡至平衡,测定其平衡浓度,并求出其吸附量。

动态试验:在 $\Phi = 32$ mm 的交换柱中装入粒径为 0.5~1.0 mm 斜发沸石 50 g,浓度为 35 mg/L 的含氨废水以一定的流量通过交换柱,测定其出水的氨氮浓度。

再生试验:取几种不同的再生剂分别按一定流量通过装有一定量已吸附了氨氮的沸石的交换柱,测定出水的氨氮浓度。根据再生效果选择一种合适的再生剂,测定沸石的再生性能。

1.3 氨氮的检测方法

纳氏试剂比色法。

2 结果与讨论

2.1 静态试验

取浓度为 100、200、300、400、500、600、700、800 mg/L 的含氨废水各 500 mL 分别装入 8 个具塞三角瓶中,在其中各加入 10 g 粒径为 0.5~1.0 mm 的沸石,振荡至平衡,测定各平衡浓度。测试数据如表 1 所示。

* 收稿日期:2003-09-22

作者简介:刘玉亮(1979-),女,四川达县人,重庆大学硕士研究生,主要从事水污染控制理论与技术。

表1 沸石吸附氨氮的静态试验数据表

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
起始浓度/mg·L	100	200	300	400	500	600	700	800
平衡浓度/mg·L×10 ⁻³	12.59	33.47	64.84	67.85	150.48	173.69	180.89	197.60
交换量 q/g·g×10 ⁻³	4.37	8.33	11.76	16.62	17.48	21.32	25.96	30.12
1/q	228.83	120.05	85.03	60.17	57.21	46.90	38.52	33.20
1/C	79.43	29.88	15.42	14.80	6.65	5.76	5.53	5.06

表1中: $q = V(C_0 - C)/W$ (g/g)

式中: V 为污水容积(L); W 为沸石投加量(g); C_0 为原水中氨氮浓度(g/L); C 为吸附平衡时水中剩余的氨氮浓度(g/L)。

由测试数据得到沸石吸附氨氮的 Langmuir 等温线如图1所示。

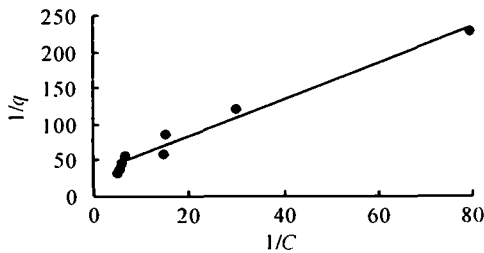


图1 沸石吸附氨氮的吸附等温线

由图1可得直线方程:

$$\frac{1}{q} = \frac{2.529}{C} + 32.298$$

由 Langmuir 公式可得:

$$a = 12.7548 \text{ (L/g)}, b = 0.0310 \text{ (g/g)}$$

式中: q 为单位重量的吸附剂的吸附量(g/g); C 为吸附平衡浓度(g/L); a 为吸附平衡常数(L/g); b 为单位重量吸附剂的饱和吸附量(g/g)

天然斜发沸石的比表面积为 $400 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}^{[2]}$, 按比表面积为 $600 \text{ m}^2/\text{g}$, 水合 NH_4^+ 的半径为 $2.86 \text{ \AA}^{[2]}$ 估算, 考虑单层吸附, 由 $b = 0.031 \text{ (g/g)}$ (即 $3100 \text{ mg}/100 \text{ g}$), 可计算得每克斜发沸石吸附 NH_4^+ 所占的表面积为 84.846 m^2 , 大约是斜发沸石表面积 ($600 \text{ m}^2/\text{g}$) 的 14%, 这说明斜发沸石的表面是非均匀的, 吸附主要发生在某些活性点上。

2.2 动态试验

在动态试验吸附柱中加入粒径为 $0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$ 的沸石 50 g , 流量为 $10 \text{ mL}/\text{min}$, 经过 48 h 连续运行, 测试数据见表2, 穿透曲线如图2。

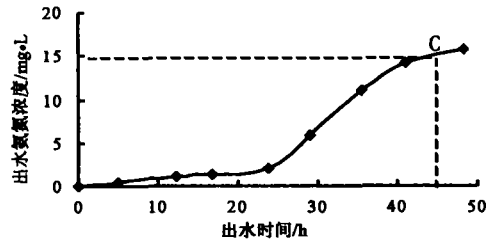


图2 天然沸石的穿透曲线

从图2可知: 处理浓度为 $35 \text{ mg}/\text{L}$ 的含氨废水至穿透达标 ($15 \text{ mg}/\text{L}$), 大约 50 g 天然斜发沸石可以连续使用 48 h 左右, 且出水水质较好。

表2 沸石吸附氨氮的动态试验测试数据表

出水时间/h	5.000	12.250	16.750	23.750	29.000	35.500	41.000	48.250
出水氨氮浓度/mg·L ⁻¹	0.483	1.055	1.336	1.969	5.801	11.005	14.239	15.780

2.3 再生试验

2.3.1 再生剂的选择

分别配制浓度为 $5 \text{ g}/\text{L}$ 的 NaCl , KCl , NaHCO_3 , HCl , $\text{NaCl} + \text{NaOH}$ (重量比为 $5:5$) 5种再生剂, 让再生液以 $10 \text{ mL}/\text{min}$ 的流量通过装有 50 g 已经吸附了氨氮到达穿透点的斜发沸石的吸附柱, 分别测定起始氨氮浓度和再生时间, 测试数据如表3所示。

表3 5种再生剂再生沸石的数据表

再生剂	pH 值	起始氨氮浓度/mg·L	再生时间/h
NaCl	7.23	213.1	15.95
KCl	7.42	224.3	12.60
NaHCO ₃	6.35	95.2	14.25
HCl	0.98	98.3	15.25
NaCl + NaOH	12.12	296.8	5.40

由表3可以看出:用NaCl+NaOH(重量比为5:5)的混合液作再生剂,起始出水的氨氮浓度最大而且再生时间最少,是单独用NaCl、KCl、NaHCO₃、HCl再生所需时间的33.9%、42.9%、37.9%、35.0%,可见用NaCl+NaOH作为斜发沸石的再生剂相比其它几种再生剂有明显的优势。

2.3.2 几种不同的NaCl+NaOH混合比对沸石的再生效果的比较分析

分别配制5种不同重量比、浓度为5 g/L的NaCl+NaOH混合液,以10 mL/min的流量通过装有50g已经吸附了氨氮到达穿透点的斜发沸石的吸附柱,其结果如表4和图3所示。

表4 不同NaCl+NaOH混合比的再生性能数据表

重量比	1:9	3:7	5:5	7:3	9:1
pH值	13.15	12.42	12.12	11.75	11.54
再生时间/h	4.70	3.50	5.00	7.20	7.00

从表4和图3可以看出:重量比为3:7(pH=12.42)的NaCl+NaOH混合液在本试验条件下对沸石的再生效果最好,所用的时间也最短。

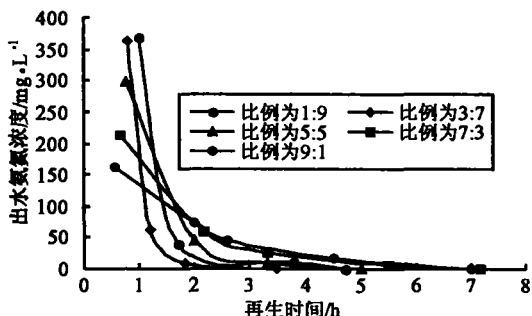


图3 不同NaCl+NaOH混合比的解吸曲线

2.3.3 再生沸石的吸附试验

以重量比为3:7的NaCl+NaOH混合液作为再生剂,当再生出水中氨氮浓度降为1.0 mg/L以下时,再以10 mL/min的流量通入浓度为35 mg/L的含氨废水,如此重复操作3次,并与天然沸石的穿透曲线相比较,结果如图4所示。

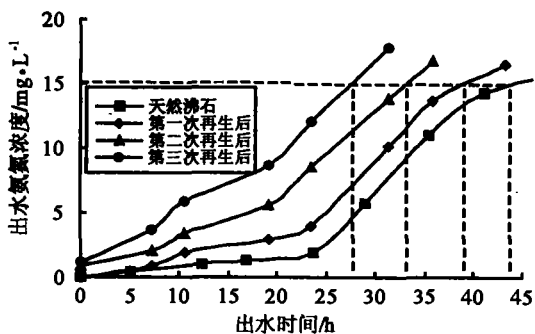


图4 再生沸石的穿透曲线比较

从图4中的4条曲线可以看出,用比例为3:7的NaCl+NaOH混合液作为沸石的再生剂,考虑3次重复再生利用,在出水氨氮浓度达到排放标准时,天然斜发沸石的有效使用寿命可高达140 h以上,处理浓度大约为35 mg/L的含氨废水使之达到排放标准,处理成本大约为0.384元/m³。

2.4 4种吸附剂对氨氮吸附效果的比较

分别在4个Φ=32 mm的交换柱中装入粉末活性炭,颗粒活性炭,硅藻土,天然斜发沸石(粒径大约为0.5~1.0 mm)4种吸附剂各50 g,将浓度为35 mg/L的含氨废水以10 mL/min的流量通过交换柱,测定出水氨氮的浓度,结果如图5所示。

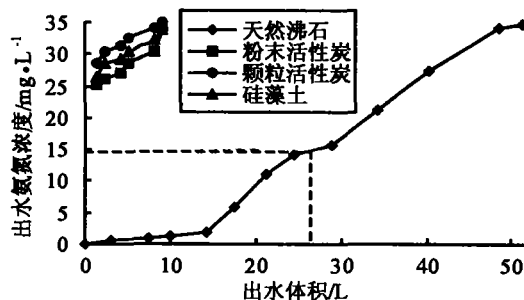


图5 4种吸附剂对氨氮的吸附效果

根据图5可得天然斜发沸石,粉末活性炭,颗粒活性炭和硅藻土对氨氮的“动态饱和和吸附量^[5]”(当出水浓度与进水浓度一样时沸石的吸附量)分别为2 200 mg/100 g,110 mg/100 g,95 mg/100 g,80 mg/100 g,即天然斜发沸石对氨氮的动态饱和和吸附量分别是粉末活性炭、颗粒活性炭、硅藻土的20倍、23倍、27.5倍,可见天然斜发沸石对氨氮的吸附效果远远超过粉末活性炭、颗粒活性炭和硅藻土。由曲线可知,用粉末活性炭、颗粒活性炭和硅藻土去除氨氮并使之达标(15 mg/L)是不可行的。试验表明用天然斜发沸石处理低浓度的含氨废水比其它几种吸附剂具有明显优势。

3 天然沸石吸附氨氮的影响因素

3.1 粒径的影响

通过动态试验测定沸石粒径对处理效果的影响,结果如图6所示。

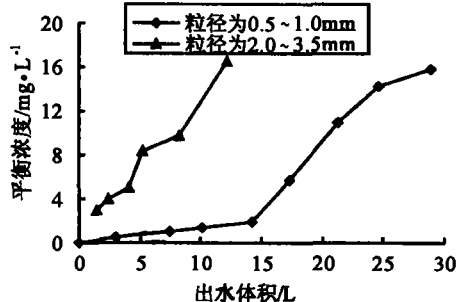


图6 粒径的影响

从图6可知:处理相同浓度的含氨废水,在穿透点为15 mg/L时,粒径为0.5~1.0 mm的斜发沸石所能处理的废水体积是粒径为2.0~3.5 mm的斜发沸石的2.5倍,这说明粒径对斜发沸石的比表面积影响很大。

3.2 pH值的影响

通过静态试验测定pH值对沸石吸附效果的影响,结果如图7所示。

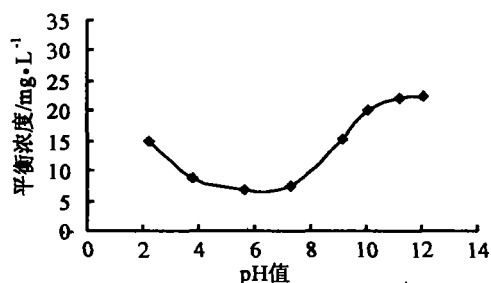


图7 pH值的影响

由图7可见,沸石吸附氨氮最合适的pH值段为4~8,而最佳值为pH=6左右,这是因为 NH_4^+ 在水中的离解平衡式为: $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$,由式中可以看出:氢离子浓度增加,即pH值减小,平衡向左移动,这时 NH_4^+ 浓度增加,所以沸石能够吸附较多的 NH_4^+ ,其平衡浓度降低;但是pH值太小, H^+ 会与 NH_4^+ 竞争^[6],造成沸石吸附氨氮的性能下降。

4 结论

1) 斜发沸石对氨氮的静态饱和吸附量为3 100 mg/100g,当氨氮浓度为35 mg/L时,动态饱和吸附量大约为2 200 mg/100 g,分别是粉沫活性炭、颗粒活性炭、硅藻土的20倍、23倍、27.5倍。相比其它几种吸附剂,沸石吸附氨氮具有明显的优势。

2) 选择重量比为3:7的NaCl + NaOH混合液作为斜发沸石的再生剂可进行3次再生重复使用,有效寿命可达140 h以上。

3) 小粒径沸石的吸附性能优于大粒径沸石,沸石吸附氨氮的最佳pH值为6左右。

参考文献:

- [1] 赵小蓉. 累托石处理氨氮废水的试验研究[J]. 工业水处理, 2003, 23(2): 37-39.
- [2] 韩惠茹. 利用天然沸石处理含铵废水的工艺研究[J]. 工业水处理, 1997, 17(5): 33-34.
- [3] 袁俊生. 沸石法工业污水氨氮治理技术研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 12(3): 60-63.
- [4] 李德生, 黄晓东, 王占生. 生物沸石反应器在微污染水源水处理中的应用[J]. 环境科学, 2000, 21(9): 71-73.
- [5] 祝万鹏. 氨氮在饱和水粉砂土和亚砂土层中吸附过程及其模拟[J]. 环境科学, 1996, 17(2): 9-11.
- [6] 徐丽花, 周琪. 沸石去除废水中氨氮及其再生[J]. 中国给水排水, 2003, 19(3): 24-26.

Experimentation Study on the Adsorption Capability About the Ammonia Nitrogen From Water Using Clinoptilolite

LIU Yu-liang, LUO Gu-yuan, QUE Tian-jin, LUO Fu-jin

(College of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: The absorption capability, the regeneration capability and the influencing factors of the clinoptilolite to ammonia nitrogen are studied through static state test, dynamic test and regenerative test. The experiment result indicates that the saturated adsorptive quantity of clinoptilolite in the static state is 3 100 mg/100 g, when the concentration of ammonia nitrogen is 35 mg/L, the saturated adsorptive quantity in the dynamic state is about 2 200 mg/100 g, and was 20, 23 and 27.5 times of the pulverous active carbon's, the granular active carbon's and the diatomite's respectively. The mixed solution of NaCl + NaOH (the weight proportion is 3:7) could be repeatedly used three times as the regeneration reagent of clinoptilolite, and the effective life is exceeded 140 h. Clinoptilolite has important practicality when it is used to dispose the wastewater containing ammonia nitrogen.

Key words: clinoptilolite; absorb; ammonia nitrogen; regenerate

(编辑 姚飞)