

天然斜发沸石氨氮吸附性能及曝气再生研究

刘 静, 丁为民, 张迎颖

(南京农业大学工学院, 江苏南京 210031)

摘要: 本研究对天然斜发沸石的氨氮吸附性能及曝气再生性能进行了试验。结果表明:天然斜发沸石小粒径(0.2~0.25 mm)比大粒径(2~2.5 mm)吸附氨氮效果好,且天然斜发沸石对氨氮的吸附等温线符合 Freundlich 方程,饱和吸附容量达 24.18 mg/g;通过曝气沸石可进行再生,曝气再生比自然再生效果好,铵饱和沸石曝气 48 d,氨氮解析率达 14%,综合考虑再生成本,沸石再生曝气量选择 0.5 L/min 最好。

关键词: 斜发沸石; 氨氮; 吸附; 曝气再生

中图分类号: X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2009)05-0303-03

沸石是多孔性含水硅铝酸盐晶体的总称,按其生成方式,分为天然沸石和人工合成沸石两大类,其基本组成为: $A_{(x/y)}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot n(H_2O)$ 。式中: A 为 Ca、Na、K、Ba、Sr 等阳离子; q 为阳离子化合价; n 为水分子数; x 为 Al 原子数; y 为 Si 原子数^[1]。沸石结晶构造主要由硅氧(SiO₄)四面体组成,其中部分 Si⁴⁺ 为 Al³⁺ 取代,导致负电荷过剩,因此,结构中有碱金属(或碱土金属)等平衡电荷的离子。同时沸石构架中有一定孔径的空腔和孔道,决定其具有吸附、离子交换等性质,其离子交换选择性顺序为^[2-3]: Cs⁺ > Rb⁺ > K⁺ > NH₄⁺ > Ba²⁺ > Sr²⁺ > Na⁺ > Ca²⁺ > Fe³⁺ > Al³⁺ > Mg²⁺ > Li⁺。氨氮有很强的极性,且分子小于沸石孔径,因此沸石对氨氮具有选择性吸附能力,因其价格远远低于人工合成的离

子交换树脂,因此利用沸石吸附技术去除生活及工业废水中氨氮的研究在国内外已广泛开展^[4-7]。

沸石在我国分布广、储量大,较易开采,对氨氮有良好的吸附、交换性能,可做理想的生物载体,因此沸石是人工湿地填料的较佳选择^[8-11]。本试验以天然斜发沸石为试材,就天然斜发沸石的氨氮吸附性能及其曝气再生性能进行了研究,为天然斜发沸石在氨氮废水处理中的应用提供理论支持。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

天然斜发沸石,产自河南巩义,主要化学成分见表 1。

表 1 供试天然斜发沸石的主要化学成分

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
质量分数(%)	68~71	13~14	1.4~4	0.5~1.5	1.7~2.2	0.9~1.3	1.5~4

1.2 分析方法

NH₄⁺-N 测定:采用纳氏试剂分光光度法;NO₂⁻-N 测定:采用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法;NO₃⁻-N 测定:采用酚二磺酸分光光度法^[12];DO 测定:采用 JPB-607 型便携式溶解氧仪测定;pH 值测定:采用 pHs-25 型数显 pH

收稿日期:2009-03-04

作者简介:刘 静(1981—),女,黑龙江牡丹江人,硕士研究生,从事人工湿地污水处理研究。E-mail:liujing-njau@163.com。

通讯作者:丁为民(1957—),男,安徽合肥人,教授,博士生导师,从事农业生物环境工程研究。E-mail:wmding@jsonline.com。

(上接第 302 页)

腾湖管理局包括水产局、渔政局等生产经营管理单位,既是生产者,也是执法者,更是监督者。有必要将博斯腾湖渔政监督的机构独立出来,不受博斯腾湖管理局的管辖,能够全权和独立地对博斯腾湖管理局的生产经营、执法合法性和有效性进行监督。

(2)明确责任分工,保证依法行政。博斯腾湖管理局的主管机构有巴州水产局、博斯腾湖县政府。其中,博斯腾湖县政府虽然没有法定上的业务管辖权,但是由于管理着博斯腾湖管理局的人事、财政等重要方面,所以,博斯腾湖的生产经营、生物入侵和生物引种实际上受县政府影响很大。应当明确县政府和巴州水产局的职责,实现依法行政。

(3)加强生物引种的评估和全程监督。新疆实施《渔业法》办法以及农业部 4 号令规定了引种的办法,但是由于管理机构的问题,很难得到贯彻实行。发展什么品种有利于群

众经济收入和地方财政收入的提高,有利于上级政绩考核,往往是地方政府制定引种规划的重要影响因素。应当将引种的评估独立化、责任化,由新疆自治区级渔业主管部门或者国家级有评估资质的单位承担引种评估,并进行全程监督。

参考文献:

- [1]殷名称. 鱼类生态学[M]. 北京:中国农业出版社,1995:64.
- [2]解 炎. 生物入侵与中国生态安全[M]. 石家庄:河北科学技术出版社,2008:12-19,155-157.
- [3]刘恩生,刘正文,陈伟民,等. 太湖鲢鱼渔获量变化及与生物环境间相关关系的研究[J]. 湖泊科学,2005,17(4):340-345.
- [4]李传红,谢贻发,刘正文. 鱼类对浅水湖泊生态系统及其富营养化的影响[J]. 安徽农业科学,2008,36(9):3679-3681.
- [5]张国华,曹文宣,陈宜瑜,等. 湖泊放养渔业对我国湖泊生态系统的影响[J]. 水生生物学报,1997,21(3):271-280.

计测定。

1.3 试验方法

1.3.1 沸石粒径对氨氮吸附性能的影响 选择 2 种不同粒径天然斜发沸石进行试验,小粒径为 0.2~0.25 mm,大粒径为 2~2.5 mm。将 300 ml 不同浓度氨氮溶液分别移入装有 20 g 沸石的锥形瓶中,将各锥形瓶置于振荡器中 25 °C 恒温振荡,24 h 后测定氨氮溶液的平衡浓度,并计算沸石对氨氮的吸附量。氨氮吸附量用公式(1)计算^[13]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

其中: q_e 为沸石氨氮吸附量(mg/g); C_0 为溶液初始氨氮浓度(mg/L); C_e 为溶液中氨氮平衡浓度(mg/L); V 为氯化铵溶液体积(L); m 为沸石质量(g)。

1.3.2 静态吸附试验 在锥形瓶中各放入 20 g 天然斜发沸石,分别加入 300 ml 浓度分别为 50、100、500、3 000、5 000、10 000 mg/L 的氨氮水溶液,并于 25 °C 恒温下振荡 24 h。按照一定的时间间隔,从锥形瓶中抽取 1 ml 样液,并用孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤,然后测定滤液中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的浓度,计算天然斜发沸石对不同初始浓度氨氮的吸附能力。

1.3.3 曝气再生试验 从湿地床中取出天然斜发沸石 600 g,分 4 组,每组 150 g。将 4 组沸石分别置于 500 ml 的烧杯中,编号分别为 S1、S2、S3、S4,各加入去离子水 350 ml。S2、S3 和 S4 用气泵连续曝气,曝气量分别为 0.1、0.5、1.0 L/min。S1 为不曝气对照,模拟自然再生。定期监测溶液的 pH 值、DO 值以及 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度。

2 结果与讨论

2.1 沸石粒径对氨氮吸附能力的影响

沸石的粒径是决定其吸附能力的一个重要因素。2 种不同粒径沸石对氨氮的吸附能力如图 1 所示。从图 1 可以看出,小粒径沸石比大粒径沸石吸附氨氮效果好,且影响显著。这是因为粒径小,比表面积增大,受力点增多,空隙结构也有改善,交换容量相对较大。氨氮的去除速率越快,交换动力学状况越好,不利点在于水头损失增大。Hlavay 等研究了粒径为 0.5~1.0 mm、0.3~1.6 mm 和 1.6~4.0 mm 3 种沸石的离子交换容量,发现粒径越小则交换容量越大^[14],本试验结果与 Hlavay 等的研究结果相同。

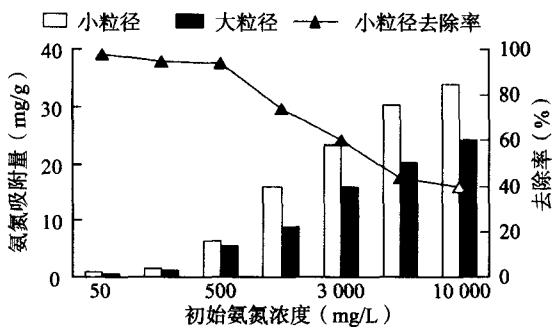


图1 不同粒径沸石吸附氨氮容量差异

小粒径天然斜发沸石静态吸附氨氮试验结果表明,当氨氮的浓度小于 100 mg/L 时,沸石对氨氮的去除效率可达 98% 以上;当氨氮的浓度为增 500~10 000 mg/L 时,沸石对

氨氮的去除效率从 85% 下降到 40%。而且,沸石静态吸附试验也表明高浓度的氨氮比低浓度的氨氮更有利于吸附过程的进行。

2.2 天然斜发沸石对氨氮的等温吸附

选取氨氮吸附效果较好的小粒径的天然斜发沸石进行氨氮吸附试验,24 h 吸附反应后沸石的氨氮吸附量如图 2 所示。

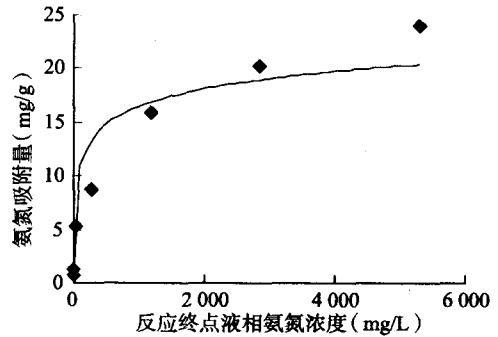


图2 沸石吸附氨氮24 h的吸附等温线 ($t=25\text{ }^\circ\text{C}$)

为考察沸石吸附容量的变化过程,分别采用 Langmuir 公式和 Freundlich 公式对等温试验数据进行数学拟合^[15],拟合曲线如图 3 和图 4 所示,拟合结果见表 2。由拟合结果可知,试验数据更符合 Freundlich 公式给出的相关系数,本试验条件下天然斜发沸石对氨氮的吸附等温线公式为: $q_e = 1.314C_e^{0.5058}$ 。氨氮在斜发沸石上具有很高的饱和和吸附容量,可达 24.18 mg/g。

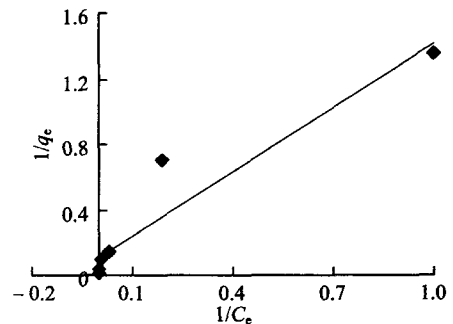


图3 24 h吸附 $1/C_e - 1/q_e$ 曲线

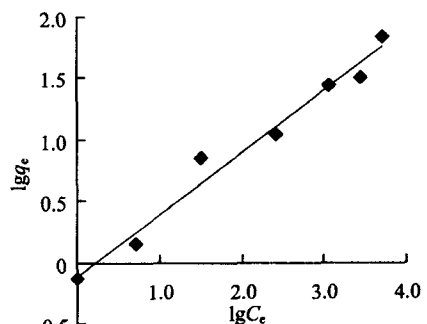


图4 24 h吸附 $\lg C_e - \lg q_e$ 曲线

2.3 曝气对铵饱和和沸石再生的影响

曝气再生试验中的天然斜发沸石来自人工湿地芦苇床,沸石表层长有良好的生物膜,且氨氮吸附几乎达到饱和。烧杯中的生物沸石暴露于大气和阳光之中,可满足自然硝化细菌生长的条件,在这种自然再生和曝气再生过程中,沸石表面

表2 拟合结果

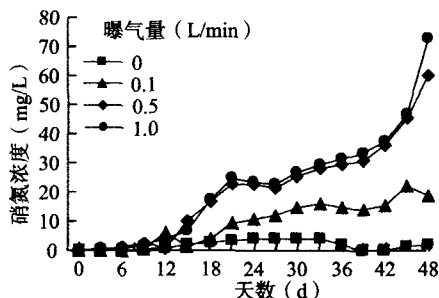
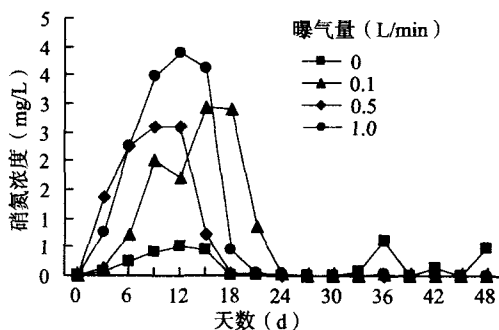
公式类型	拟合曲线公式	线性相关系数 r^2	公式参数	拟合结果
Langmuir	$y = 1.3152x + 0.11$	0.9060	$q_0 = 9.091; b = 0.0836$	$q_e = 0.76C_e / (1 + 0.0836C_e)$
Freundlich	$y = 0.5058x - 0.1185$	0.9762	$k = 1.314; n - 1 = 0.5058$	$q_e = 1.314C_e^{0.5058}$

注: b, k, n 均为常数, q_0 为单分子层饱和吸附量。

氨氮在硝化细菌作用下转化为硝氮,致使溶液中硝氮浓度升高,同时,沸石孔径中的氨氮向外部迁移,逐步转化为硝氮,这实际上是一种微生物作用下的再生作用。

曝气再生过程中,DO 值较为稳定,为 7 mg/L 左右,为硝化过程中氨氮被氧化成硝氮提供充足的氧。由图 5 可见,在曝气条件下,再生过程中硝氮浓度有明显上升的趋势,开始硝氮浓度为 0,48 d 后硝氮最高浓度接近 62 mg/L,此后硝氮的增长趋于平缓。与曝气再生相比,自然再生 41 d 后硝氮浓度仅为 7 mg/L,在所有氮形态中比率只有 30%,显然曝气条件下的硝化作用较强,再生效果较好。由图 6 可见,溶液中亚硝氮浓度迅速下降,曝气 18 d 后亚硝氮浓度均几乎为 0。2 种再生条件下的亚硝氮浓度几乎为 0,原因可能是曝气初期氨氮得以转化成亚硝氮,但随着曝气进行,沸石内硝化作用加强,使亚硝氮转化成硝氮。

沸石曝气 48 d 的解析率为 14%,而自然再生 48 d 的解析率仅为 4%,由此可见,曝气再生比自然再生效果好,且随着曝气强度的增加再生效果也增强,虽然曝气量为 1.0 L/min 的再生效果比曝气量为 0.5 L/min 稍好,但其曝气量却高出 1 倍,综合考虑再生成本等因素,以选择曝气量为 0.5 L/min 进行曝气再生效果最好。

图5 曝气再生过程中溶液 NO_3^- -N 的变化图6 曝气再生过程中溶液 NO_2^- -N 浓度的变化

附氨氮效果好。沸石对氨氮废水的吸附等温线可用 Freundlich 方程拟合,拟合得标准形式方程为 $q_e = 1.314C_e^{0.5058}$,吸附容量可达 24.18 mg/L。通过曝气可使吸附氨氮饱和的沸石得到再生,再生效果较为明显,0.1、0.5 和 1.0 L/min 3 种曝气条件下进行铵饱和沸石曝气再生,曝气量 0.5 L/min 效果较理想。利用沸石的离子交换性能去除废水中氨氮并进行生物再生不仅具有处理效率高、节省再生药剂等优点,而且可以回收氮,在废水处理领域有着广泛的应用前景。我国沸石资源十分丰富,充分发挥我国沸石的资源和性能优势,用于治理日益严重的环境污染,将会获得巨大的经济、环境效益。

参考文献:

- [1] 张铨昌,杨华蕊,韩成. 天然沸石离子交换性能及其应用[M]. 北京:科学出版社,1986:1-78.
- [2] 袁俊生,郎宇琪,张林栋,等. 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,2002,3(12):60-63.
- [3] 李晔,肖文浚,彭长琪,等. 沸石改性及其对氨氮废水处理效果的研究[J]. 非金属矿,2003,26(2):53-55.
- [4] Piirtola L, Hultman B, Lowen M. Effects of detergent zeolite in a nitrogen removal activated sludge process [J]. Water Science and Technology, 1998, 38(2):41-48.
- [5] Lahav O, Green M. Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration [J]. Water Research, 1998, 32(7):2019-2028.
- [6] Zorpas A, Constantinides T, Vlyssides A G, et al. Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost [J]. Bioresource Technology, 2000, 72(2):113-119.
- [7] 陈娟,丁为民,张迎颖. 人工湿地中不同因素处理氮磷效果的试验研究[J]. 江苏农业科学,2008(5):290-293.
- [8] 李冬,李云. 沸石在水处理中的应用[J]. 给水排水,1998,24(7):60-63.
- [9] 李德生,黄晓东,王占生. 生物沸石反应器在微污染源水处理中的应用[J]. 环境科学,2000,21(5):71-73.
- [10] 秦怡,李勇,金龙. 人工湿地中常用填料和植物对污染物去除效果的比较[J]. 江苏环境科技,2006,19(5):46-48.
- [11] 付融冰,杨海真,顾国维. 人工湿地中沸石对铵吸附能力的生物再生研究[J]. 生态环境,2006,15(1):6-10.
- [12] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社,2002:254-284.
- [13] 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.
- [14] Hlavay J, Olasz G V, Inczdy J, et al. Investigations on natural Hungarian zeolite for ammonia removal [J]. Water Res, 1982, 16(4):417-420.
- [15] 许保玖,龙腾锐. 当代给水与废水处理原理[M]. 北京:高等教育出版社,2000:126-136.

3 结论

通过对天然斜发沸石的吸附及曝气再生试验,证明沸石粒径对沸石吸附氨氮影响较大,小粒径沸石比大粒径沸石吸