

文章编号:1671-6833(2010)04-0097-04

5种硅酸盐填料对氨氮的吸附性研究

王志斌, 高镜清, 张瑞芹

(郑州大学 化学系环境科学研究院, 河南 郑州 450001)

摘要: 研究了5种硅酸盐填料(沸石、膨胀蛭石、瓷砂陶粒、页岩陶粒和黏土陶粒)改性前后对氨氮的吸附效果,分析了投加量、pH和初始浓度对氨氮去除率的影响。结果表明:改性前,沸石对氨氮的吸附性最好,膨胀蛭石次之,页岩陶粒、瓷砂陶粒和黏土陶粒效果较差。5种填料改性后,氨氮吸附效果均有提高。在pH 6.0~8.0,填料用量为50 g/L时,氯化钠改性沸石对氨氮的去除率最高,可达97.50%。

关键词: 硅酸盐填料;氨氮;改性;吸附;影响因素
中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A

0 引言

湖泊等水体富营养化给人类带来环境、生态和经济等方面的诸多损失,污水中的氨氮(Ammonia Nitrogen)已成为水体富营养化的一个主要控制因子^[1]。人工湿地广泛应用于污水处理与生态修复,但氨氮去除率大多不超过60%,难以高效去除^[2-3]。选择合适的填料是保证人工湿地具有良好除氮能力的关键。笔者依据比表面积大、稳定性好、表面粗糙等原则,选取膨胀蛭石、天然沸石、黏土陶粒、瓷砂陶粒和页岩陶粒等5种硅酸盐填料为研究对象,用酸、碱和无机盐对5种填料进行改性,研究其对溶液中氨氮的吸附效果,为其在人工湿地中的有效应用提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 实验材料

黏土陶粒、瓷砂陶粒、沸石、页岩陶粒和膨胀蛭石,其化学组分如表1所示。将填料用去离子水冲洗3遍去除表面杂质,然后将其置于110℃烘箱中烘干,研磨为粒径0.25~0.38 mm的颗粒,备用。氨氮废水用NH₄Cl配制,pH用HCl和NaOH调节。

1.2 实验方法

1.2.1 填料的改性

主要采用酸、碱和无机盐3种方法对填料进

行改性。分别将填料投入到浓度为0.10,0.20,0.50,1.00,2.00 mol·L⁻¹盐酸溶液,0.05,0.20,0.35,0.45,1.00 mol·L⁻¹ NaOH溶液和0.10,0.50,1.00,1.50,2.00 mol·L⁻¹ NaCl溶液中。改性条件为25℃,180 r/min恒温振荡4 h,然后用去离子水冲洗数遍,置于110℃烘箱中烘干。

表1 5种填料主要矿物成分
Tab.1 Chemical component of five silicate fillings %

化学组成	CaO	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
沸石	1.1	1.5	4.5	12	75	1.5
膨胀蛭石	5.0	2.0	12.0	19	47	11.0
黏土陶粒	2.7	0.9	2.0	17	72	0.6
页岩陶粒	2.1	1.7	2.5	17	69	6.0
瓷砂陶粒	1.7	1.0	0.7	21	70	0.1

1.2.2 改性前填料吸附性比较

取50 mg·L⁻¹的氨氮溶液50 mL,加入2.5 g填料,在恒温培养振荡器上振荡,离心。取样时间为第0.5,1.0,1.5,2.0,4.0,8.0 h。用纳氏试剂比色法^[4]测定吸附后溶液中氨氮浓度。

1.2.3 改性填料用量对氨氮吸附性的影响

将一定量改性填料(0.2,0.5,1.5,2.5,3.5,5.0 g)投入到50 mL浓度50 mg·L⁻¹的氨氮溶液中,在25℃,180 r/min条件下恒温振荡2 h,测定吸附后溶液中氨氮浓度。

1.2.4 初始氨氮浓度对改性填料吸附性影响

收稿日期:2010-02-29;修订日期:2010-04-30

基金项目:郑州市科技创新团队资助项目(094SYJH36069)

作者简介:王志斌(1981-),男,山东安丘人,郑州大学硕士研究生,主要研究方向为水污染控制与技术。E-mail: wzbin689@126.com.

将 1.0 g 改性填料投入到 50 mL 质量浓度为 10, 50, 100, 200, 300 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨氮溶液中, 180 r/min, 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡 2 h, 测定吸附后溶液中氨氮的浓度。

1.2.5 pH 值对改性填料吸附效果的影响

将 2.5 g 改性填料放入 50 mL 质量浓度为 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨氮溶液中, 改变溶液的 pH 值(2, 3, 6, 7, 8, 11) 振荡 2 h 后, 离心, 测定吸附后溶液中氨氮浓度。

2 结果和讨论

2.1 改性前 5 种填料对氨氮的吸附性比较

5 种填料对氨氮的吸附如图 1 所示, 前 0.5 h 去除率显著上升, 其后趋于平缓, 在 2 h 后吸附基本达到平衡, 2~8 h 内去除率增加不大。这 5 种填料均具有吸附速度快, 缓慢平衡的特点。5 种填料对氨氮的去除率差别较大, 沸石对氨氮去除率为 86.09%, 其余 4 种填料对氨氮的去除率较低, 均在 30% 以下。沸石比其他 4 种填料更擅长通过离子交换作用去除水中氨氮, 这也正是沸石对氨氮去除率较高的一个重要原因。5 种填料对氨氮的去除率大小为沸石 > 膨胀蛭石 > 页岩陶粒 > 瓷砂陶粒 > 黏土陶粒。

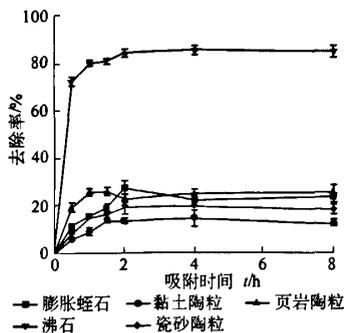


图 1 5 种硅酸填料对氨氮的去除率

Fig. 1 Removal efficiency of five silicate fillings on Ammonia-nitrogen

2.2 改性后 5 种填料对氨氮的吸附性比较

5 种硅酸盐填料分别经过不同浓度的盐酸溶液、氢氧化钠溶液和氯化钠溶液改性后, 其最佳改性浓度如表 2 所示。5 种填料通过 3 种方法改性后对氨氮的去除率前三位为改性沸石 > 改性膨胀蛭石 > 改性页岩陶粒, 改性瓷砂陶粒和改性黏土陶粒区别较小。

2.3 初始氨氮浓度对填料氨氮吸附性的影响

由图 2 可知, 随着水样中氨氮浓度的升高, 5

种改性填料对氨氮的去除率逐渐下降, 在氨氮低浓度时去除率较高。铵离子的交换容量随着氨氮初始浓度的增加而增大, 这主要是驱动力增加的结果^[5]。这种驱动力主要是和溶液中氨氮的浓度和吸附表面积有关, 浓度越高, 驱动力越大, 离子交换作用越强^[6]。改性沸石和改性膨胀蛭石对氨氮的吸附主要是以离子交换为主, 其吸附量增加随初始氨氮浓度变化明显, 其余三种填料达到吸附平衡后吸附量随氨氮浓度变化很小。

表 2 3 种改性方法的最佳质量浓度

Tab. 2 Optimum concentration of three modified

填料	methods			mol · L ⁻¹		
	HCl	去除率 / %	NaOH	去除率 / %	NaCl	去除率 / %
沸石	0.10	92.8 ± 2.4	0.05	85.6 ± 0.7	2.00	97.9 ± 0.8
膨胀蛭石	0.20	41.5 ± 0.9	0.20	37.5 ± 3.0	3.00	68.6 ± 1.9
页岩陶粒	0.50	32.2 ± 3.8	0.45	12.8 ± 0.9	2.00	19.1 ± 2.1
页岩陶粒	0.20	36.6 ± 1.4	0.35	31.8 ± 0.7	0.50	27.2 ± 1.8
瓷砂陶粒	0.50	25.6 ± 3.4	0.05	14.9 ± 1.8	2.00	24.0 ± 1.8

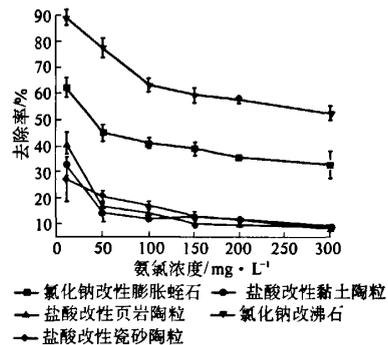


图 2 初始氨氮浓度对氨氮去除率的影响

Fig. 2 Effect of initial ammonia-nitrogen concentration on ammonia-nitrogen removal efficiency

2.4 改性填料用量对氨氮吸附性的影响

图 3 表明, 随 5 种填料用量的增大, 其对氨氮的去除率逐渐增大。当在 50 mL 氨氮溶液中加入 2.5 g 改性填料时, 氯化钠改性沸石去除率达到 97.50%, 再增加改性沸石用量, 氨氮的去除率增加变缓。吴连成等^[7]研究沸石对氨氮去除试验表明沸石用量在一定范围内增大, 去除率增大, 但随着沸石用量再增加, 去除效果并不显著, 这和本实验结果相一致。NaCl 改性膨胀蛭石对氨氮的去除率随着用量增加, 变化明显, 最高去除率为 86.9%, 但仍低于氯化钠改性沸石对氨氮的去除率。其余 3 种改性填料对氨氮的去除率均在 45% 以下。

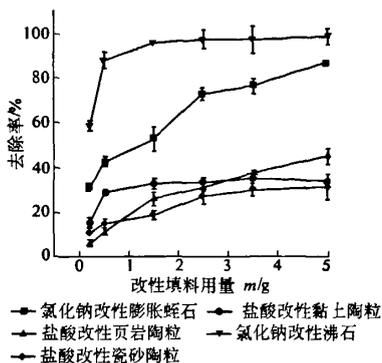
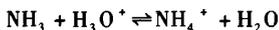
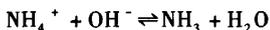


图3 改性填料用量对氨氮去除率的影响
Fig.3 Effect of modified fillings dosage on ammonia-nitrogen removal efficiency

2.5 pH 值对填料氨氮吸附性的影响

通常氨在水中以 NH_4^+ 和 NH_3 两种形式存在,有以下的化学平衡关系:



溶液 pH 对氨的存在形式有较大影响,当溶液中 pH 小于 7 时,溶液中的 H^+ 离子浓度增加,氨氮主要以 NH_4^+ 形式存在,有利于离子交换作用的发生;当 pH 值大于 9 时,水中氨氮以分子形态存在,以吸附作用为主. 如图 4 所示,5 种改性填料对氨氮的去除率受溶液中 pH 的影响较大. pH 值在 2.0 ~ 7.0 范围内,随着 pH 值的升高,除改性瓷砂陶粒外,其余 4 种改性填料对氨氮的去除率不断增加;在 $pH > 8.0$ 时,以离子交换为主的改性沸石和改性膨胀蛭石对氨氮的吸附量随 pH 升高而减少,而对其余 3 种填料影响较小. 实验结果表明溶液 pH 值在 6.0 ~ 7.0 时,5 种填料对氨氮的去除效果最好.

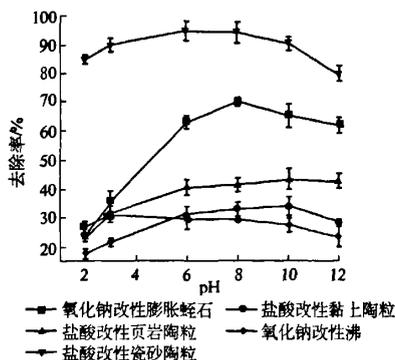


图4 pH 对氨氮去除率的影响
Fig.4 Effect of pH on ammonia-nitrogen removal efficiency

2.6 5 种改性填料氨氮吸附平衡模型

恒定温度时,吸附量 Q 与溶液浓度 C_e 之间的关系为等温吸附,一般用 Freundlich 和 Langmuir 方程来描述.

$$\lg Q = n \lg C_e + \lg K$$

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{bQ^0} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q^0}$$

式中: Q 为平衡吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; Q^0 为 Langmuir 理论饱和吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; C_e 为吸附平衡时溶液浓度, $mg \cdot L^{-1}$; b, n, K 均为常数.

表 3 为改性硅酸盐填料氨氮等温吸附曲线方程的相关参数. 由表 3 可知,改性沸石和改性膨胀蛭石在 Langmuir 吸附等温式下计算的 Q^0 ($4.96 mg \cdot g^{-1}, 3.81 mg \cdot g^{-1}$) 比实测的高质量浓度条件下相应的氨氮吸附量 ($7.88 mg \cdot g^{-1}, 4.92 mg \cdot g^{-1}$) 小,因此在高质量浓度下, Langmuir 公式不再适用. 在实际中,吸附剂表面很不均匀,吸附大多为多层吸附,而经验性的 Freundlich 公式常常与实际吸附过程吻合得较好^[8]. 改性沸石和改性膨胀蛭石更适合 Freundlich 吸附等温式,线性拟合较好. 改性黏土陶粒、改性页岩陶粒和改性瓷砂陶粒用 Langmuir 公式计算所得的 Q^0 值与实测值基本符合,且与 Langmuir 公式相比线性拟合较好,故这 3 种改性填料对氨氮的吸附更适合用 Langmuir 吸附等温式表示.

表 3 改性硅酸盐填料氨氮等温吸附曲线方程的相关参数
Tab.3 Coefficients of Freundlich and Langmuir adsorption isotherms for ammonia-nitrogen of modified silicate fillings

填料种类	Freundlich			Langmuir		
	n	$\lg K$	R^2	$1/(bQ^0)$	Q^0	R^2
沸石	0.57	-0.35	0.99	2.19	4.96	0.99
膨胀蛭石	0.69	-0.91	0.99	11.13	3.81	0.98
黏土陶粒	0.60	-1.33	0.96	35.16	1.00	0.99
页岩陶粒	0.47	-1.08	0.98	23.21	1.10	0.99
瓷砂陶粒	0.63	-1.34	0.96	48.66	1.63	0.99

3 结论

(1) 改性前 5 种硅酸盐填料对氨氮的去除率大小依次为沸石 > 膨胀蛭石 > 页岩陶粒 > 瓷砂陶粒 > 黏土陶粒. 沸石对氨氮的去除效果最好,在 2 h 时,去除率达到 86.09%.

(2) 5种改性填料应用最佳条件为:用量为 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 6.0 ~ 8.0, 吸附时间为 2 h, 废水中氨氮质量浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。

(3) 通过对 5 种硅酸盐填料的吸附等温线拟合可知, 改性膨胀蛭石和改性沸石对氨氮的吸附适合用 Freundlich 吸附等温式来表示。其余 3 种改性硅酸盐填料对氨氮的吸附适合用 Langmuir 吸附等温式表示。

(4) 从氨氮去除率、吸附途径、机械强度和经济效益角度考虑, 氯化钠改性沸石是人工湿地等土壤处理系统中较好的氨氮吸附填料。

参考文献:

- [1] GAO J Q, XIONG Z T, ZHANG J D, et al. Phosphorus removal from water of eutrophic Lake Donghu by five submerged macrophytes [J]. *Desalination*, 2009, 242:193 - 204.
- [2] AGUIRRE P, OJEDA E, GARCIA J, et al. Effect of water depth on the removal of organic matter in horizontal subsurface flow constructed wetlands [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A - Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2005, 40(6/7):1457 - 1466.
- [3] SONG Z W, ZHENG Z P, LI J, et al. Seasonal and annual performance of a full - scale constructed wetland system for sewage treatment in China [J]. *Ecological Engineering*, 2006, 6(3): 272 - 282.
- [4] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M] 出版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [5] DOGAN K, YUNUS K, MUSTAFA T, et al. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite [J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, 136:604 - 609.
- [6] HO Y S, CHIANG T H, HSUEH Y M. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent [J]. *Process Biochem*, 2005, 40:119 - 124.
- [7] 吴连成, 冯灵芝, 王震, 等. 天然沸石对味精废水的脱氮试验研究[J]. *郑州大学学报:工学版*, 2005, 26(3):20 - 23.
- [8] 温东辉, 唐孝炎, 马倩如. 天然沸石铵吸附容量研究[J]. *环境科学研究*, 2003, 16(2):31 - 34.

Study on Adsorption Function of Ammonia by Five Kinds of Silicate Fillings

Wang Zhi - bin, Gao Jing - qing, Zhang Rui - qin

(Research Institute of Environmental Sciences & Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The ammonia adsorption effects of five raw and modified silicate fillings, such as zeolite, expanded vermiculite, porcelain ceramists, shale ceramists and clay ceramists were investigated. The effects of solution pH, dosage of modified fillings and initial ammonia concentration on removal rate of ammonia were observed. The results indicated that the adsorbing capacity in the order were zeolite, expanded vermiculite, shale ceramists, porcelain ceramists and clay ceramists before modification. The ammonia adsorption effects of five fillings all increased after they were modified by correlative methods. When the dosages were 50 g/L, NaCl modified zeolite was the best one compared with other modified fillings, the ammonia nitrogen removal rate could reach 97.66% as the pH values are at the range of 6.0 - 8.0.

Key words: silicate filling; ammonia nitrogen; modification; adsorption; influencing factors