

文章编号:1671-6833(2005)03-0020-04

天然沸石对味精废水的脱氮试验研究

吴连成, 冯灵芝, 王 震, 王 莉

(郑州大学环境与水利学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 在静态试验条件下,研究了沸石对高含氮氨味精废水的处理效果,考察了沸石粒径、沸石用量及再生方法的不同对吸附作用的影响.试验表明:粒径越小,吸附能力越强;5g 粒径 270~833 μm 的沸石在振荡 2h 后,废水中氮氨去除率达 67.1%.通过动态吸附试验,对比沸石再生前后的穿透曲线,发现沸石再生后的吸附能力与再生前相差无几,有效寿命达 151h,比再生前寿命缩短仅 17h.由此表明沸石是一种较为理想的脱氮吸附剂.

关键词: 天然沸石; 吸附; 再生; 氮氨; 味精废水
中图分类号: X 703.1 **文献标识码:** A

0 引言

氮氨是水体富营养化的一个重要因素,目前多采用生物法进行脱氮处理,但在实际运行中发现生物处理技术对于低浓度氮氨废水可取得良好的去除效果,当处理高浓度含氮氨废水时,生化处理脱氮工艺将受到限制^[1],如果能采用物化+生化工艺,即在生化处理前增加一个预处理设施,使废水氮氨浓度大大降低,生化处理阶段抑制则会缓解或消除.本次试验就是以氮氨为吸附质,选用对氮氨有较强选择性吸附性能的天然斜发沸石为吸附剂^[2~4],研究天然斜发沸石对味精废水中氮氨的吸附性能,再生性能及其影响因素,分析沸石用于去除高含氮氨废水的可行性及处理效果.

1 实验部分

1.1 试验材料

试验所用天然斜发沸石产自浙江省缙云县老虎头矿区,该沸石的主要矿物是斜发沸石,同时伴生有丝光沸石、片沸石等.试验原水:本试验所用水样为原味精废水经过前处理(水解酸化+初沉池)后出水,pH=6.8~7.2,COD 浓度为 1 700 mg/L,氮氨浓度约为 545.2 mg/L.

试验试剂:NaCl、NaOH 分析纯;氮氨标准贮备液;无氨纯水、氢氧化钠(5ml/L)-Na₂-EDTA(0.5ml/L)混合液和 0.1ml/L;电极内氯化铵

溶液.

试验仪器:酸度计(意大利 HANAN PH210)、氨气敏电极(上海罗素科技公司 PNH₃-I 型)、电磁搅拌机(江苏国华仪器厂 79-I 型)、摇床振荡器、定量泵.

1.2 实验方法

1.2.1 分析方法^[5]

COD 采用微波消解快速测定仪.

氮氨采用测定.用氨气敏电极法测定水中的氮氨具有简洁、快速、准确等优点,它与纳氏试剂法比较见表 1.

表 1 氨气敏电极法与纳氏试剂法比较

Tab. 1 The comparison between a ammonia sensing electrode method and nessler's reagent colorimetry mg·L⁻¹

方法	1 [#] 氮氨	2 [#] 氮氨	3 [#] 氮氨	4 [#] 氮氨	5 [#] 氮氨
	监测值	监测值	监测值	监测值	监测值
纳氏法	58.65	52.53	21.02	57.37	16.00
电极法	59.77	54.36	21.86	58.06	16.61

由表 1 知,经比较两种方法测量误差在 4% 以内,数据有效可信.

2.2.2 吸附实验

静态试验:在锥形瓶中加入 100 mL 氮氨浓度为 545.2 mg/L 的水样和一定量沸石样品,固定振荡频率,18℃下振荡 2h 后,静置 30 min,取上清液进行分析,测定溶液中剩余氮氨的浓度.

动态试验:在 φ100 mm 的有机玻璃交换柱中装入粒径为 270~833 μm 的斜发沸石 3 500g,氮氨浓

收稿日期:2005-03-30;修订日期:2005-05-30

作者简介:吴连成(1965-),河南省平顶山市人,郑州大学工程师,主要从事水处理、环境评价等方向的研究工作.
(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

度为 545.2 mg/L 的水样以一定的流量 (10 mL/min) 升流通过交换柱,测定出水的氨氮浓度和时间.

再生试验:将使用吸附饱和的沸石在某再生剂下浸泡一定时间,充分搅拌后放置 30min,除去清液,再用去离子水清洗数次、澄清分离,在 100~105℃ 温度下烘干.通过再生后沸石的吸附效果来选择一种合适的再生液和再生浸泡时间^[6,7].

2 结果与讨论

2.1 静态试验

2.1.1 平衡时间的确定

向 3 个锥形瓶中分别加入 5g 粒径 270~833 μm 的天然沸石和 100 mL 浓度为 545.2 mg/L 的水样,分别振荡 2h、3h、4h 测定溶液中剩余氨氮的含量,结果如表 2 所示.

表 2 不同振荡时间下沸石吸附 NH₃-N 效果

Tab.2 The effect of different surging time on removal of ammonia nitrogen

振荡时间 <i>t</i> /h	剩余溶液浓度 <i>C_e</i> /(mg·L ⁻¹)	去除率 /%	吸附容量 <i>Q</i> /(mg g ⁻¹)	吸附速率 /(mgNH ₃ -N· (g h) ⁻¹)
2	179.3	67.1	7.32	3.66
3	175.8	67.8	7.39	2.46
4	172.0	68.5	7.46	1.87

从表 2 数据可看出,随着振荡时间的延长,氨氮去除率略有上升,但沸石的吸附速率降低,吸附量变化缓慢.由此可认为 2h 时沸石吸附基本达到平衡.在下面的试验中振荡时间选为 2h.

2.1.2 沸石粒径的影响

分别取 3 962~5 880 μm、1 651~3 962 μm、833~1 651 μm、270~833 μm 粒径沸石 5g 和 100 mL 水样于锥形瓶中振荡 2h,静置 30 min,取上清液测定溶液中剩余氨氮浓度,试验结果如图 1 所示.

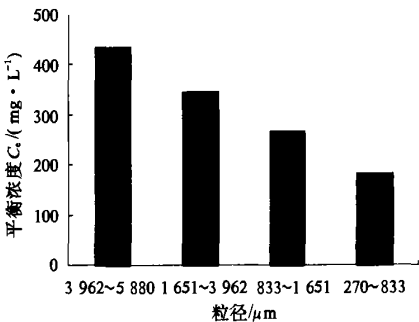


图 1 沸石粒径的影响

Fig.1 The influence of zedite size on removal of ammonia nitrogen

由图 1 可知:沸石粒径越小(目数越大),剩余氨氮的含量越少,270~833 μm 粒径的沸石去除率可达到 67.1%.但太小的粒径,制作较不方便,同时在交换柱中使得进水阻力增加,易堵塞.

2.1.3 不同质量沸石的影响

分别称取 0.1g、1g、2g、5g、10g 粒径 270~833 μm 的沸石于锥形瓶中,各加入 100 mL 水样,振荡 2h,静置 30 min,取上清液,测定溶液中剩余氨氮含量,试验数据如表 3 所示.

表 3 沸石质量对氨氮吸附作用的影响

Tab.3 The effect of zedite dosage on removal of ammonia nitrogen

沸石用量 <i>m</i> /g	平衡浓度 <i>C_e</i> /(mg·L ⁻¹)	吸附容量 <i>Q</i> /(mg g ⁻¹)	氨氮去除率 /%
0.1	490.8	54.4	10.0
1	343.6	20.16	37.0
2	278.2	13.35	49.0
5	179.3	7.32	67.1
10	120.5	4.25	77.9

用量不同对沸石吸附作用的影响见图 2.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,吸附容量随着沸石用量的增加而降低.

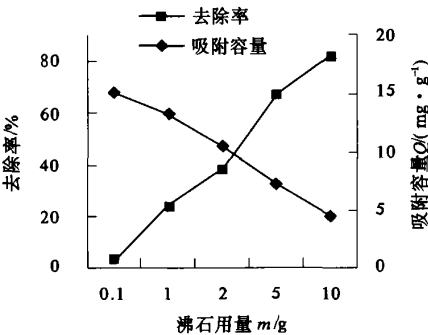


图 2 沸石用量的影响

Fig.2 The influence of zedite dosage on removal of ammonia nitrogen

试验数据与Langmuir 吸附等温线公式拟合得很好^[8],见图 3.

由图 3 求得Langmuir 吸附等温式为

1/q = 18.665/C + 0.033 3

其中:吸附常数 $b = 1.784(L/g)$, 饱和吸附容量 $q^0 = \frac{1}{0.033\ 3} = 30.0\ (mg/g)$.即在平衡浓度相当高的条件下,每克沸石具有吸附 30.0mgNH₃-N 的极限能力,说明沸石对该废水有较高的吸附容量.

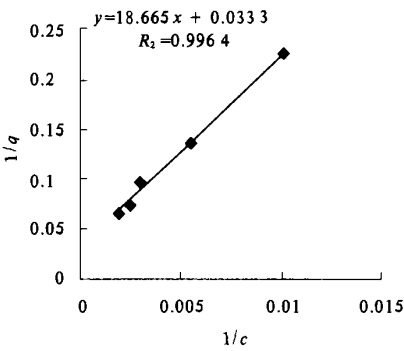


图 3 沸石吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherm of zedite

2.2 再生试验

再生剂拟采用饱和 NaCl 溶液及不同摩尔比 NaCl 和 NaOH 混合溶液, 分别改变浸泡时间和再生剂, 对已饱和的沸石进行再生, 观察再生后吸附效果. 试验数据如表 4、表 5 所示.

试验结果显示: 最优浸泡时间为 3 h, 在此条件下, 采用摩尔比 2:1 的 NaCl 与 NaOH 混合液作为再生剂, 再生效果最好, 再生后氨氮吸附容量接近于天然沸石.

表 4 不同浸泡时间下再生沸石的吸附效果

Tab. 4 The effect of different soaking time on removal of ammonia nitrogen

浸泡时间 /h	平衡氨氮浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	去除率 /%
1	258.9	5.73	52.5
2	236.3	6.18	56.6
3	219.8	6.51	59.7

表 5 再生剂再生沸石的吸附效果

Tab. 5 The absorption result of the zedite regenerated by different solutions

再生剂	平衡氨氮浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	去除率 /%
饱和 NaCl	219.8	6.51	59.7
NaCl : NaOH = 1 : 1	183.7	7.23	66.3
NaCl : NaOH = 2 : 1	180	7.30	67.0
NaCl : NaOH = 4 : 1	185.2	7.2	66.0

2.3 动态试验

在动态吸附交换柱中装入粒径为 270 ~ 833 μm 的斜发沸石 3 500 g, 水样以 10 mL/min 的流量连续通过, 跟踪测定出水氨氮浓度, 直至沸石吸附失效. 假定出水氨氮浓度为进水浓度的 10% 时, 沸石柱开始穿透, 当达到进水浓度的 50% 时, 沸石柱失效. 按照最优再生方式完成沸石再生, 重新装柱, 进水. 再生前后沸石柱的穿透曲线如图 4 所示.

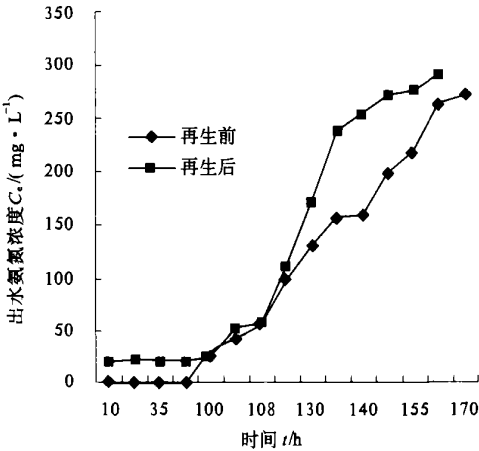


图 4 沸石柱穿透曲线

Fig. 4 The penetrating curves of zedite cylinder

由图可知, 天然沸石运行 108 h 出现穿透点, 168 h 基本失效, 处理水量 100.8 L; 再生后沸石出水氨氮浓度比再生前稍高些, 沸石柱运行 105 h 穿透, 151 h 后失效, 前后处理水量 90.6 L. 再生后沸石有效寿命比再生前缩短 17 h. 考虑到沸石是成本低并可重复再生使用, 使用沸石作脱氮吸附剂是非常经济合理的.

3 结论

- (1) 静态吸附条件下, 沸石对氨氮浓度为 545.2 mg / L 的味精废水有较好的处理效果, 且粒径越小, 吸附能力越强, 5 g 粒径 270 ~ 833 μm 的沸石在振荡 2 h 后, 废水中氨氮去除率可达 67.1%.
- (2) 再生过程中宜选用 NaCl 和 NaOH 的混合液作为再生剂, 在本试验条件下当 NaCl 和 NaOH 的摩尔比为 2:1 时, 再生效果较好, 基本恢复原有吸附能力.
- (3) 沸石吸附柱在进水流量为 10 mL/min 的条件下, 可有效使用 168 h, 再生后仍可使用 151 h, 有效寿命长并可重复再生使用.
- (4) 动态运行后味精废水氨氮浓度较低, 碳氮比大于 7 为后续生物脱氮处理创造了条件.
- (5) 天然沸石是一种较廉价的矿物质, 成本较其它吸附剂低, 再生成本低, 再生液经吹脱后可重复利用, 因此, 沸石是一种较为理想的脱氮吸附剂.

参考文献:

[1] 赵庆良, 李湘中. 垃圾渗滤液中的氨氮对微生物活性的抑制作用[J]. 环境污染与防治, 1998, 20(6): 1

~4.

[2] 张庆冬,赵东风,赵朝成·吸附法脱氮现状及常用吸附剂介绍[J]·新疆环境保护,2002,24(2) :43~46.

[3] 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.

[4] 薛 玉,李广贺·沸石结构对氨氮吸附性能的研究[J]·环境污染与防治,2003,25(4) :209~210.

[5] 国家环境保护局·水和废水监测分析方法[M]·(第 3 版)·北京:中国环境科学出版社,1989.

[6] 刘玉林,何 杰,谢同凤·皖南天然沸石对水中氨氮吸附性能的研究[J]·吉林化工学院学报,2001,18(4) :25~27.

[7] 孙锦宜·含氮废水处理技术与应用[M]·北京:化学工业出版社,2003.

[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) :32~34.

Test Study of Removing Ammonia -nitrogen from Monosodium
Glutamate Wastewater with Natural Zeolite

WU Lian -cheng , FENG Ling -zhi , WANG Zhen , WANG Li

(Schood of Environmental & Hydraulic Engineering ,Zhengzhou University ,Zhengzhou 450002,China)

Abstract : Under static test ,the treat ment efficiency of monosodium glutamate wastewater with rich ammonia is re - searched , and the influencing factors such as zeolite size ,zeolite dosage and regeneration methods are studied .The results show that the smaller the granule ,the better the adsorption capacity . With 5g zeolite granule size of 270~833 μ m orders surging for two hours ,the $\text{NH}_3\text{-N}$ removal ratio can reach 67.1% . Moreover ,from the comparison of the penetrating curves of fore -and -aft regenerated zeolite , we can find that the adsorption capacity of regener - ated zeolite is close to that of natural zeolite by dynamic test . The effective life is 151h , 17h less than the latter . So zeolite is a sort of more perfect sorbent of denitrification .

Key words : natural zeolite ; absorb ; regenerate ; ammonia nitrogen ; monosodium glutamate wastewater

我校 2006 年度河南省杰出人才创新基金立项再创佳绩

近日,通过河南省科技厅组织省内外专家评审和答辩,全省评出 27 名科技工作者获得 2006 年度杰出人才创新基金,我校有 6 名教授榜上有名,每项平均资助 40 万元。

河南省杰出人才创新基金是由省科技厅、省财政厅、省委组织部和省人事厅联合设立的专门支持高层次科技人才,开展促进我省科技创新和经济社会发展的应用与研究开发项目的专项基金,这项基金主要支持国内外高层次专家针对我省国民经济、社会发展等领域急需解决的热点、难点问题进行研究开发。

我校获资助的 6 个项目涉及到化学化工、材料、医药、工程技术等领域,他们分别是:化学系吴养洁院士主持的“金属有机化合物在催化偶联与制备发光材料中的应用”;公共卫生学院张建营教授(省特聘教授)主持的“肿瘤相关抗原芯片的研发及其在肿瘤早期诊断中的应用研究”;土木工程学院童丽萍教授主持的“黄河淤泥承重多孔砖砌体的结构性能研究及应用”;高温功能材料研究所的叶方保教授主持的“含非氧化物泵送喷射耐火浇注料的开发与应用”;化工学院涂善东教授主持的“高导热复合材料换热设备的研究”;机电学院韩捷教授主持的“同源信息融合空间域体系构件与系列产品研发”。