

文章编号: 1000-5013(2008)01-0042-04

天然沸石处理含氨海水的实验

冯喆文, 王新红, 熊小京

(厦门大学 环境科学研究中心, 福建 厦门 361005)

摘要: 研究以开发经济型处理低浓度含氨海水的工艺为目标, 选用对氨氮有较强选择性和吸附性的天然斜发沸石作为吸附材料, 将含氨海水通过烧杯实验和连续通水实验, 系统地考察进水氨氮的浓度、pH 值、沸石用量, 以及洗脱条件对氨氮吸附特性的影响。结果表明, 新鲜沸石处理低浓度含氨海水效果较好, 去除效率可以达到 75% 左右; 新鲜沸石穿透后, 用海水+ HCl 的洗脱效果最佳, 洗脱率可以达到 98.2%。

关键词: 天然沸石; 海水; 氨氮吸附; 洗脱再生

中图分类号: TQ 424.23; X 550.5

文献标识码: A

近年来, 随着生活污水(包括沿海城市的海水冲厕污水)及海产养殖废水的排放量不断增大, 近海水域纳入氨氮(NH_4^+-N)的负荷也迅速增大, 海水的富营养化日趋严重, 由此而导致的赤潮、水生动物死亡等污染事件频繁发生。在废水的脱氨氮方法中, 以生物脱氨氮最为经济^[1]。但由于海水的高盐度和海水中的硝化菌群贫乏等特点, 采用生化法脱氮非常困难, 而采用沸石离子交换法可以对氨氮废水进行深度处理, 有望实现脱除氨氮的目的。沸石是一种无毒、无害的天然矿物, 在我国贮藏量很大, 被认为是一种经济型的水处理材料。本研究以开发经济型处理低浓度含氨海水的工艺为目的, 选用对氨氮有较强的选择性和吸附性的天然斜发沸石作为吸附材料, 摸索出适宜的吸附条件。

1 材料与方法

1.1 原水与沸石

(1) 原水. 硫酸氨溶解于海水, 配制成的含氨原水。厦门市曾厝安采取的新鲜海水水质指标: 活性磷酸盐质量浓度为 $0.026 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 无机氮质量浓度为 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 盐度(盐的质量分数)为 3.2% ~ 3.8%, pH 值为 7.7 ~ 8.4, 溶解氧(DO)为 $6 \sim 8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, 化学需氧量(COD)为 $1.68 \sim 2.01 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。(2) 沸石. 采用浙江省天然斜发沸石(化合物的质量分数: SiO_2 为 68.42%, Al_2O_3 为 12.10%, CaO 为 4.86%), 沸石粒度为 0.9 ~ 1.5 mm。

1.2 实验方法

(1) 静态实验. 在装有 200 mL 的含氨氮原水的三角瓶中, 加入干燥沸石, 于转速为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 25°C 恒温振荡机上振荡 12 h 后, 分析溶液中的氨氮质量浓度。(2) 洗脱条件的确定. 分别在 7 只装有 200 mL 质量浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 含氨氮原水的三角瓶中, 加入 3 g 干燥沸石, 在 25°C 恒温振荡机上振荡。经 12 h 反应后, 取出吸附饱和的沸石, 分别用不同浓度的盐酸溶液振荡浸泡 12 h, 测定溶液中的氨氮质量浓度。(3) 连续通水实验. 实验装置如图 1 所示, 采用有机玻璃滤柱, 柱高为 2 m,

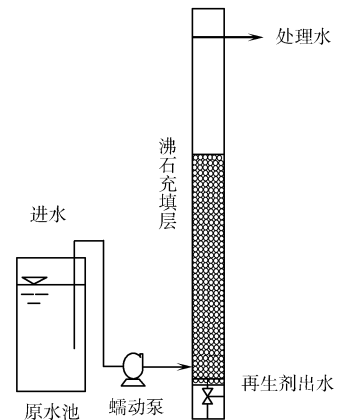


图 1 连续通水实验装置图

Fig. 1 Experimental apparatus
for continuous operation

收稿日期: 2007-09-18

作者简介: 冯喆文(1983-), 男; 通讯作者: 熊小京(1963-), 男, 副教授, 工学博士, 主要从事水污染控制工程方面的研究。E-mail: xiongxi@xmu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(D0610021); 福建省科技计划项目(2005N046)

内径为 80 mm. 柱中自下而上分别充填高度为 0.1 m 小鹅卵石、0.1 m 陶粒、0.5 m 沸石,用蠕动泵将原水从柱底部进入,处理水从上端溢流出. 通过调节泵的流量设定水力停留时间为 8 h, 每隔 2 h 于上端采水一次, A, B 两根柱子同时进行通水实验. 分别向 A, B 柱通入氨氮质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的原水, 穿透后同时向 A, B 柱通入新鲜海水进行洗脱, 24 h 后仅将 B 柱中海水排出, 改用浓度为 $0.12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液通水洗脱至 48 h, 分析两柱出水氨氮质量浓度变化. 洗脱完成后, 分别向 A, B 柱通入氨氮质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的原水, 比较两种洗脱法处理后的沸石对氨氮的吸附特性.

1.3 分析方法

采用纳氏试剂分光光度法分析氨氮, 仪器为 HP 8453 紫外可见分光光度系统.

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

从图 2 的吸附等温线可看出, 所选沸石对氨氮的吸附性能可用 Langmuir 方程表示, 即 $1/q = 7.8/C + 212.4$. 即可算出沸石对氨氮的饱和和吸附容量 q 为 $4.7\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸附平衡常数为 $27.3\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$.

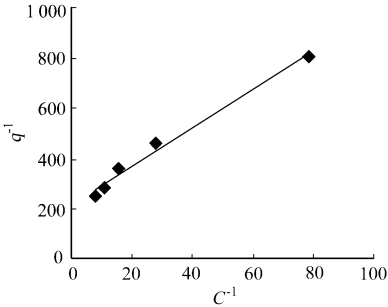


图 2 吸附等温线
Fig. 2 Adsorption isotherm

2.2 静态实验

2.2.1 沸石用量对吸附氨氮效果的影响 在质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 含氨氮原水中, 考察干燥沸石用量对吸附氨氮效果的影响, 如图 3 所示. 由图 3 可看出, 随着沸石用量(m)的增加, 氨氮吸附量增大. 当沸石用量为 3 g 时, 氨氮的吸附量最大; 继续增大时, 氨氮吸附量略有下降. 可见, 沸石用量在一定范围内增大, 使氨氮去除率上升, 但当沸石用量增大到一定值时, 氨氮吸附量随着沸石用量的增加而减小^[2].

2.2.2 氨氮初始质量浓度对吸附特性的影响 在不同质量浓度的含氨氮原水中, 加入 3 g 干燥沸石, 考察氨氮初始质量浓度(ρ)对吸附氨氮效果的影响, 如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 在氨氮初始质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 沸石对氨氮的吸附效果最佳, 去除率(φ)达到 28.2%. 理论上, 水中氨氮初始质量浓度越高, 越有利于 NH_4^+ 扩散到沸石表面被吸附. 但由于海水中含有相当高浓度的 Na^+ , 使沸石表面出现了与 NH_4^+ 的竞争吸附, 使每克沸石饱和 NH_4^+ 吸附量仅为 1.3 mg . 因此, 连续通水实验中适宜初

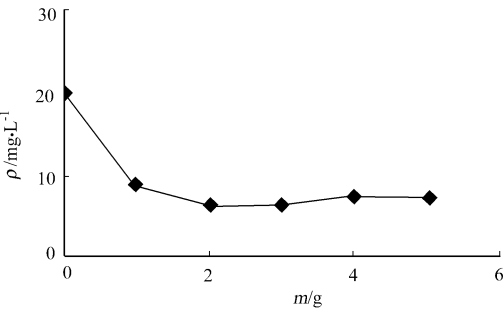


图 3 沸石用量对氨氮吸附特性的影响
Fig. 3 Effect of the weight of zeolite on NH_4^+-N adsorption behavior

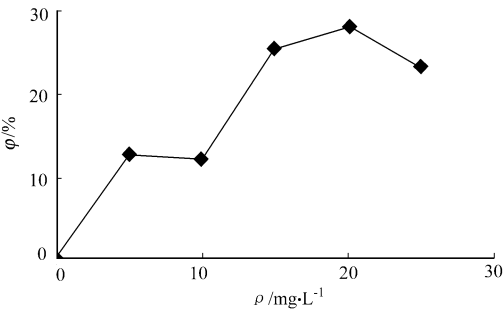


图 4 氨氮初浓度对氨氮吸附特性的影响
Fig. 4 Effect of initial NH_4^+-N concentration on NH_4^+-N adsorption behavior

始氨氮质量浓度定为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.2.3 pH 值对氨氮吸附平衡浓度的影响 在质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 含氨氮原水的三角瓶中, 加入 3 g 干燥沸石, 用 HCl 和 NaOH 将各瓶废水的 pH 值分别调至 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 考察 pH 值对氨氮吸附平衡浓度的影响, 如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 当 pH 值为 6.0 时, 沸石对氨氮吸附率为最大. NH_4^+ 在水中的离解平衡式为: $\text{NH}_4^+ = \text{NH}_3 + \text{H}^+$, pH 值在酸性范围时, H^+ 会与 NH_4^+ 竞争; 而 pH 值在碱性范围时, NH_4^+ 会转变为 NH_3 , 使水溶液中的 NH_4^+ 浓度的降低, 这直接影响到沸石对氨氮的吸附^[3].

2.2.4 洗脱再生实验 由图 6 可知, 随着再生液 HCl 浓度(M)的增加, NH_4^+ 洗脱率上升. 当 HCl 浓度大于 $0.12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其增加对沸石的吸附 NH_4^+ 作用已不明显. 基于 HCl 成本及其对设备的腐蚀作用, 适宜的再生液 HCl 浓度定为 $0.12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

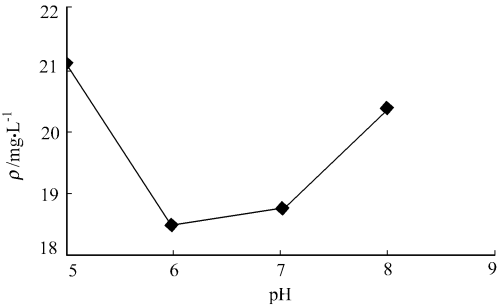


图 5 pH 值对氨氮吸附平衡浓度的影响

Fig.5 Effect of pH value on adsorption equilibrium concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$

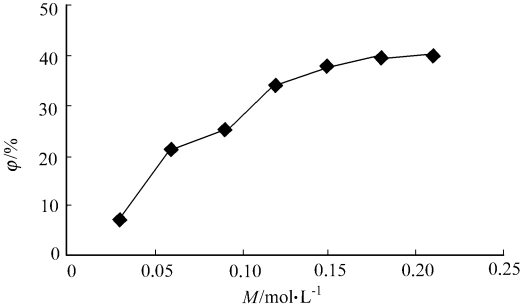


图 6 HCl 浓度对洗脱氨氮效果的影响

Fig.6 Effect of HCl concentration on the regeneration effectiveness of zeolite to $\text{NH}_4^+\text{-N}$

2.2.5 海水与 HCl 洗脱效果的比较 在 4 只三角瓶中加入 200 mL 氨氮质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的原水,投加 3 g 干燥沸石,在转速为 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温振荡机上振荡.经 24 h 反应后,取出瓶中吸附饱和的沸石,按不同的洗脱条件进行洗脱,测定平衡时的氨氮质量浓度,结果如表 1 所示.由表 1 可知,先用海水后用 HCl 的洗脱效果最佳,洗脱率可达 98.8%,是仅用 HCl 洗脱的 3 倍.海水中高浓度的

表 1 不同洗脱方法的洗脱效果比较

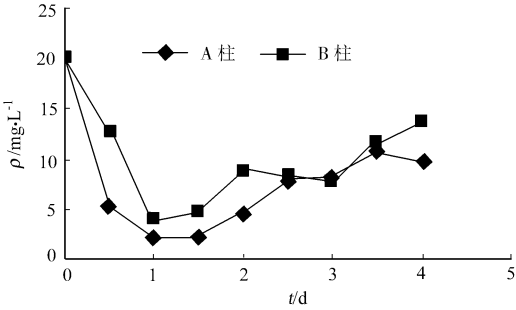
Tab.1 The comparison of HCl with seawater in backwashing effectiveness

项目	12 h HCl	12 h 海水	12 h HCl+ 12 h 海水	12 h 海水+ 12 h HCl	24 h HCl	24 h 海水
$\rho/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	4.64	7.94	6.00	19.80	5.73	10.90
$\varphi/\%$	23.2	39.7	30.0	98.8	28.7	54.7

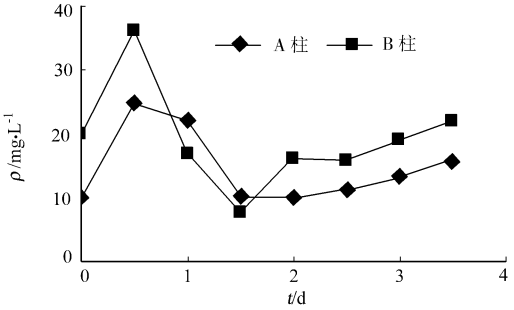
Na^+ 对沸石中的氨氮显示出良好的洗脱效果.由于沸石在吸附过程中不仅吸附 NH_4^+ , 同样也吸附了海水中的 Na^+ . 根据斜发沸石的阳离子交换顺序: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ [4], HCl 在洗脱时会先把沸石中的金属离子洗脱出来,消耗了 HCl 的浓度,从而影响了 HCl 对氨氮的洗脱效果.此外,虽然在阳离子交换顺序中, Na^+ 排在 NH_4^+ 之后,但是由于海水中的 Na^+ 浓度远高于饱和沸石中的氨氮,使 Na^+ 很容易扩散至沸石表面,可竞争性地将 NH_4^+ 置换出来.

2.3 连续通水实验

2.3.1 新鲜沸石的脱氨特性 用新鲜沸石吸附时, A, B 柱出水氨氮浓度变化如图 7(a) 所示. A, B 柱



(a) 新沸石



(b) 再生沸石

图 7 不同沸石的 A 和 B 柱出水氨氮质量浓度变化

Fig.7 The change of effluent $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in A and B column by using fresh zeolite

原水的氨氮质量浓度均为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 对比 A, B 柱出水氨氮质量浓度(ρ)的时间变化趋势可以看出,第 1 天的出水氨氮质量浓度都从 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 迅速降至 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率为 75%; 第 2 天出水氨氮质量浓度开始上升,到第 5 天上升到 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率降至 25% 以下. 此时可判定,沸石层已被穿透,沸石对海水中氨氮具有较好去除效果,在用于净化养殖海水中的氨氮是可行的.

2.3.2 再生沸石的脱氨特性 用再生沸石吸附时, A, B 柱出水氨氮质量浓度变化如图 7(b) 所示. A, B 柱进水的氨氮质量浓度分别为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 可以看出,通水开始时,出水氨氮质量浓度出现高于进水氨氮质量浓度的情况,而后降至原水浓度附近,趋于平缓上升. 究其原因是,海水将再生沸石中剩余的氨氮继续洗脱出来,这与海水再生实验结果取得一致.

2.3.3 海水与 HCl 洗脱的过柱实验结果比较 海水与 HCl 洗脱特性与吸附特性的比较, 如图 8 所示. 从图 8 可以看出, 烧杯试验结果相同, 用海水+ HCl 的洗脱效果的确优于用纯海水. 前者的洗脱率可以达到 98.2%, 而后者只能洗脱到 $7.0\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 洗脱率仅为 66.1%. 此外, 前者的穿透周期也比后者稍长一些. 与单用 HCl 洗脱相比, 用海水+ HCl 洗脱可大大节省试剂费用. 通过 3 个连续再生-吸附周期的实验发现, 随着再生次数的增加, 沸石的吸附性能逐渐降低, 吸附穿透时间逐渐由 2 d 下降到 1 d. 这是由于经多次再生的沸石, 晶体部分孔穴和通道出现堵塞^[5], 加之 HCl 的腐蚀性磨损, 从而导致沸石的部分吸附能力难以再生^[6].

3 结束语

(1) 静态实验结果表明, pH 值为 6.0 的弱酸性条件下沸石的吸附效果最佳; 氨氮质量浓度为 $20\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 3 g 沸石对氨氮的去除率最佳, 饱和吸附量约为 $1.3\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. (2) 连续通水实验结果表明, 新鲜沸石的对氨氮去除效果较好, 最大去除率可达 80% 左右. (3) 海水+ HCl 洗脱的沸石吸附效果要优于单用海水或 HCl 洗脱的沸石. 建议在该试验浓度条件下, 所用沸石的吸附周期为 2 d, 随着洗脱次数的增加, 沸石的吸附性能逐渐降低.

参考文献:

[1] 郑兴灿, 李亚新. 污水除磷脱氮技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1998: 165.
[2] 杜冬云, 王伟利, 于凤娥, 等. 沸石处理氮氮废水的研究[J]. 河南化工, 2003, (9): 15-17.
[3] 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): 24-26.
[4] 汪 超, 冯晓西, 顾印玉, 等. 沸石在废水脱氨氮中的应用(I)——沸石离子交换脱氨氮[J]. 化学世界, 2002, (S1): 60-62.
[5] 胜 科, 王文科, 李 翔, 等. 沸石去除地下水中氨氮的影响因素分析及作用机理探讨[J]. 西安工程学院学报, 2000, 22(3): 69-72.
[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.

Experimental Study on Treatment of Ammonia Nitrogen in Seawater by Natural Zeolite

FENG Zhe-wen, WANG Xing-hong, XIONG Xiao-jing

(Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The aim of this work is to develop an economical process to remove NH_4^+-N from the seawater. The natural zeolite was employed as a specific sorbent, which have relatively strong selectivity and adorability to NH_4^+-N . The effects of NH_4^+-N load, pH value, and regeneration times on the NH_4^+-N removal behavior were investigated by the batch and continuous experiments. The results indicate that the removal efficiency of NH_4^+-N could reach 75% by using fresh zeolite. The best of regeneration method was to treat NH_4^+-N saturated zeolite by seawater firstly and HCl secondly, and the maximum regeneration efficiency could reach about 98.2%.

Keywords: natural zeolite; seawater; NH_4^+-N adsorption; zeolite regeneration

(责任编辑: 黄仲一)

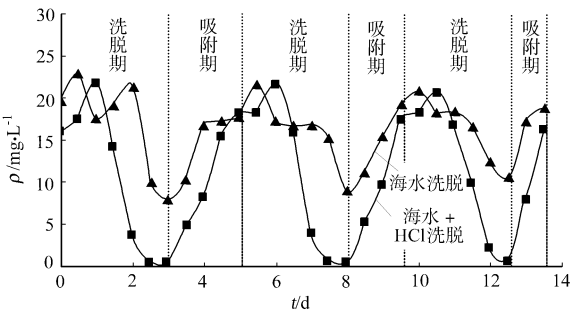


图 8 洗脱特性与吸附特性比较

Fig. 8 The comparison of the backwashing and absorption behavior