

NanoChem 分子筛对高氨氮废水去除效果的研究

方瑾¹, 孙培德^{1*}, 张轶¹, 宋英琦¹, 马王钢¹, 周怀东²

(1. 浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州 310012; 2. 中国水利水电科学研究院水环境研究所, 北京 100038)

摘要: 采用新型的离子吸附交换材料 NanoChem 分子筛, 研究对高浓度氨氮的模拟废水和实际垃圾渗滤液的去除效果。结果显示, 氨氮吸附符合 Langmuir 吸附等温线, 其中单位 NanoChem 分子筛吸附氨氮饱和浓度以 N 计算为 $364 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 对高浓度氨氮的吸附能力比天然沸石或者微孔分子筛强 3~30 倍。在间歇实验中考察了操作参数对氨氮去除的影响, NanoChem 分子筛 20 h 后基本达到离子交换平衡; 氨氮去除量随着初始浓度的增加而增加, 而去除率则随着初始浓度的增加而减少; 同时溶液初始 pH 值不但影响氨氮去除率还影响离子交换特性; 再生前后氨氮去除效果变化不大, 重复性强。动态连续流研究发现 NanoChem 分子筛能用于实际高浓度氨氮废水的去除, 去除率可达到 100%。

关键词: NanoChem 分子筛; 吸附容量; 离子交换; 高浓度氨氮; 去除效果

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)01-0111-06

Removal of High Concentration NH_4^+-N by NanoChem Zeolite Ion Exchange Technology

FANG Jin¹, SUN Pei-de¹, ZHANG Yi¹, SONG Ying-qi¹, MA Wang-gang¹, ZHOU Huai-dong²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012, China; 2. Institute of Water Environment, Chinese Research Institute of Water Resources and Hydropower, Beijing 100038, China)

Abstract: This paper assesses the potential of NanoChem zeolite for ammonia removal from synthetic solution and actual landfill leachate. The data from experiments in batch study were applied to Langmuir isotherm. The saturated amount of NH_4^+-N adsorbed per unit weight of NanoChem zeolite was about $364 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, which yield significantly 3-30 times higher ammonium adsorption capacity than nature zeolite and Microporous molecular sieves. The results of batch study showed that the contact time needed at least 20 h in order to attain exchange equilibrium; the ammonia removal capacity of NanoChem zeolite increased with the increase of initial ammonia concentration, while the ammonia removal rate decreased with the increase of initial ammonia concentration; the pH had an effect on ammonia removal efficiency as it can influence both the character of the exchanging ions and the NanoChem zeolite itself; regeneration made little change on ammonia removal efficiency, repeatability was good. In column study, the NanoChem zeolite was used for high ammonia nitrogen removal such as actual landfill leachate and the ammonia nitrogen was removed 100%.

Key words: NanoChem zeolite; adsorption capacity; ion exchange; high ammonium; removal efficiency

水体中氨氮的来源是多方面的, 而高浓度的氨氮主要来自于钢铁、石化、制药等工业废水, 以及城市生活污水、农业污水和垃圾渗滤液等。氨氮是水相中的主要形态, 以非离子氨 (NH_3) 和离子铵 (NH_4^+) 2 种形式存在。氨氮加快湖泊和河流的水体富营养化, 也给生活和工业废水处理带来很大的困难, 因此废水脱氮势在必行。目前, 氨氮已成为污水深度处理的重要指标之一。迄今, 如何开发出经济有效的氨氮处理方法已成为水处理领域的研究难点^[1]。

目前, 对于低浓度氨氮废水处理, 应用较多的方法是折点氯化法、离子交换法、生物硝化和反硝化法等, 高浓度氨氮废水的处理常采用物化和生物组合工艺^[2]。生物法尽管有效, 但氨氮的生物转化作用缓慢, 而常规的离子交换法多适用于中低浓度 ($< 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 氨氮废水的处理^[3], 对于高浓度的氨氮废水会因交换剂再生频繁而造成操作困难。因此, 探寻新

型离子交换剂, 增加其交换容量, 提高吸附性能, 延长使用周期, 特别是采用纳米分子筛进行氨氮去除的研究, 已成为目前研究的热点内容^[4,5]。

本实验中采用“纳米”技术开发而成的新型离子交换材料“NanoChem 分子筛”, 对高浓度氨氮进行去除及回收利用研究, 比较纳米材料与一般离子交换材料的区别, 探讨纳米离子交换材料的优点, 同时对实际垃圾渗滤液中高浓度氨氮有机废水进行去除实验分析, 通过 NanoChem 工艺对垃圾渗滤液中高浓度的氨氮进行预处理, 降低其氨氮浓度, 以期为后续生物处理提供基础。

收稿日期: 2009-02-06; 修订日期: 2009-05-04

基金项目: 浙江省自然科学基金重点项目 (Z507721)

作者简介: 方瑾 (1986~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染模拟与控制技术, E-mail: zuccgily@163.com

* 通讯联系人, E-mail: pdsun@126.com

1 材料与方法

1.1 材料

实验中采用的离子交换材料 NanoChem 分子筛, 能选择交换水体中的铵离子从而使废水得到净化。NanoChem 分子筛主要化学成分为钠、硅、铝和氧等, 在吸附铵离子的同时释放同等数量的钠离子作为离子交换, 当铵离子吸附饱和后可使用氢氧化钠溶液反冲洗再生, 进行铵离子的回收利用。

1.2 实验装置及操作

1.2.1 间歇式实验装置及操作

先在可密封的锥形瓶中配置 250 mL 一定浓度的氯化铵溶液, 加入 0.5 g NanoChem 分子筛后放入振荡器, 温度为 20 °C, 转速为 150 r·min⁻¹, 匀速振荡 48 h, 每隔一段时间取样分析。实验方案主要有: 绘制吸附等温线; 考察处理时间、初始氨氮浓度、pH 对氨氮去除的影响; NanoChem 分子筛再生等。

1.2.2 连续实验装置及操作

连续实验设计的工艺如图 1 所示, 该工艺包括 1 个 NanoChem 离子交换柱, 1 个储备罐和 1 个水泵。其中离子交换柱高 100 cm, 柱径 9 cm, 填料量 4 kg。储备罐体积为 58 cm × 48 cm × 38 cm。首先将储备罐中含高氨氮的废水或垃圾渗滤液通过水泵从底部打入 NanoChem 离子交换柱, 经过填放在离子交换柱中的 NanoChem 分子筛填料后, 从交换柱顶部溢出, 从而达到氨氮的去除, 污水的净化。此项实验内容有绘制 NanoChem 分子筛的穿透曲线; 考察氨氮初始浓度对氨氮去除的影响; 以及研究填埋垃圾渗滤液的氨氮去除效果等。

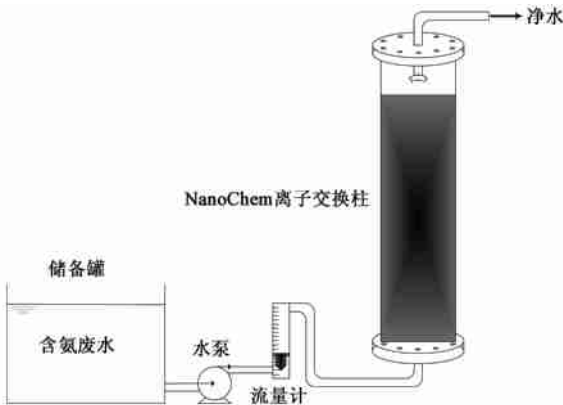


图 1 NanoChem 离子交换柱工艺

Fig. 1 NanoChem ion exchange column techniques

1.3 实验试剂

碘化钾、二氯化汞、氢氧化钾、氢氧化钠、碘化

汞、酒石酸甲钠、重铬酸钾、邻菲啉、硫酸亚铁、硫酸亚铁铵、浓硫酸、硫酸银等试剂采用分析纯, 氯化铵采用优级纯。溶液的配制及稀释均采用蒸馏水。

1.4 实验仪器及方法

实验仪器主要有 721 分光光度计、电子天平、PHS-3C 数字酸度计、COD 快速测定仪、SHZ-85DF 大容量冷冻恒温振荡器等。

NH₄⁺-N 的测定采用钠氏试剂分光光度法^[6]。

2 结果与讨论

2.1 间歇实验

2.1.1 吸附等温线

NanoChem 分子筛吸附等温线如图 2 所示, 随着溶液中平衡浓度增大, 分子筛中平衡吸附容量以 N 计从 0 逐渐增大到 250 mg·g⁻¹, 即溶液中浓度越高, 吸附平衡容量越大, 吸附能力也越强。

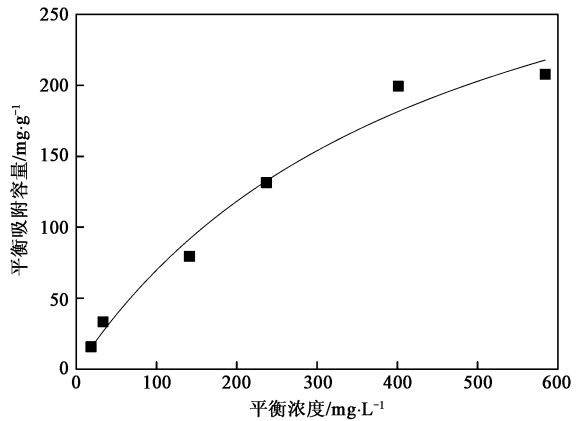


图 2 NanoChem 分子筛吸附氨氮平衡等温线

Fig. 2 Langmuir isotherm for ammonia removal by NanoChem zeolite

对此项实验结果进行拟合, 发现 NanoChem 分子筛吸附氨氮的规律较好地符合 Langmuir 吸附等温式。Langmuir 等式如下:

$$G = G^0 c / (A + c) \quad (1)$$

式中, G 为单位表面上的平衡吸附量, 即单位重量 NanoChem 分子筛中 NH₄⁺-N 的吸附量; G^0 为单位表面上达到饱和时以 N 计的最大吸附量; c 为溶液中氨氮的平衡浓度; A 为吸附常数。用图解法求得 $R^2 = 0.98$, $A = 455 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$, $G^0 = 364 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 由此可见 Langmuir 模型很好地描述了吸附材料与不同处理浓度之间的关系。

比较不同材料如 NanoChem 分子筛、微孔分子筛、微波改性沸石以及中国天然斜发沸石对氨氮吸附的饱和量^[7-9]。如表 1 可以发现, 单位重量

NanoChem 分子筛 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的饱和吸附量(以 N 计,下同)大约为 $364 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,而微孔分子筛单位吸附饱和量为 $116 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,其他沸石吸附范围在 $11.2\sim 23.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.显然, NanoChem 分子筛的单位吸附容量比微孔分子筛、改性沸石等大 3~30 倍,这可能是由于 NanoChem 分子筛的比表面积大,微孔数量多,从而使得吸附在 NanoChem 分子筛表面的单分子层铵根离子数量大于其他分子筛和沸石.

表 1 不同沸石分子筛吸附氨氮等温常数

Table 1 Isotherm constants for ammonium adsorption on different zeolites and molecular sieves

材料	NanoChem 分子筛	微孔分子筛	微波改性沸石	中国天然斜发沸石
$Q/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	364	116	23.8	11.2
文献	本研究	[7]	[8]	[9]

2.1.2 处理时间的影响

图 3 显示了氨氮去除随时间变化的曲线,实验结果表明, NanoChem 分子筛去除氨氮的速率在起始阶段很快, 2 h 后逐渐缓慢趋于稳定最终接近 0. 而 Du 等^[10]研究发现中国天然斜发沸石吸附氨氮在前 15 min 迅速地发生了反应,比 NanoChem 分子筛反应时间短. Booker 等^[11]做了间歇式试验,发现在前 10 min 氨氮就被吸附到沸石中,迅速地发生了反应.与文献比较发现, NanoChem 分子筛吸附氨氮的平衡时间远大于其他沸石,这主要由于 NanoChem 分子筛内部孔径为纳米级,远小于那些天然的沸石,因此,铵根离子不容易吸附进入 NanoChem 分子筛的孔道内.考虑到这一点,实验需借助连续振荡来实现在孔道和内表面间氨氮的扩散.

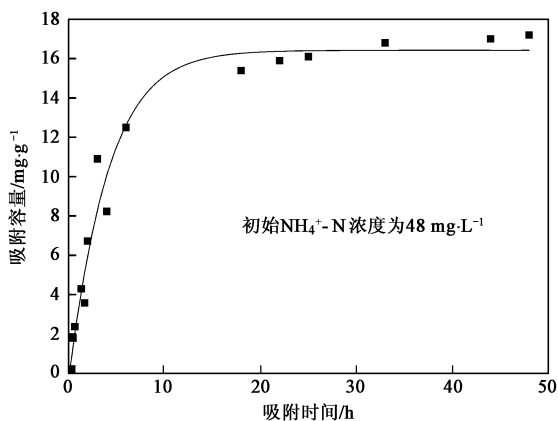


图 3 处理时间对氨氮去除的影响

Fig. 3 Effect of contact time on NanoChem zeolite exchange performance

2.1.3 氨氮初始浓度的影响

图 4 显示了不同氨氮初始浓度对氨氮去除率的影响,在 $100\sim 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 含量范围内,去除效率随着浓度的增加而降低,而 NanoChem 分子筛氨氮吸附容量随着处理水中初始氨氮含量的增加而增加. Jørgensen 等^[12]的研究也发现氨氮浓度越高,氨氮的吸附量也越大.这主要是由于高浓度氨氮提供了高浓度梯度,从而有足够的浓度推动力取代更多的阳离子.

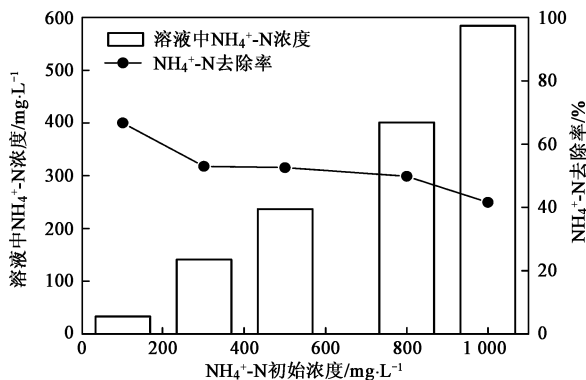


图 4 不同初始浓度氨氮去除效果

Fig. 4 Effect of initial ammonia concentration in solution on ammonia removal of NanoChem zeolite

2.1.4 pH 的影响

在 pH 值为 3~8 之间(图 5), NanoChem 分子筛对氨氮去除效率有较大的波动. pH 值在 4~7 之间氨氮的去除效率最佳,因为酸碱度不仅影响所交换离子的性质还影响交换吸附剂的性质.在 pH 值低时,铵离子会与水中的氢离子竞争,然而当 pH 值升高时,铵离子转换为液相氨分子.另外还可能是由于各种杂质如碳酸钙等占据分子筛的空穴和孔道,在低 pH 条件下会被氢离子去除^[13],从而提高吸附容量,但仍有待进一步研究证明.

2.1.5 分子筛再生前后去除氨氮效果的比较

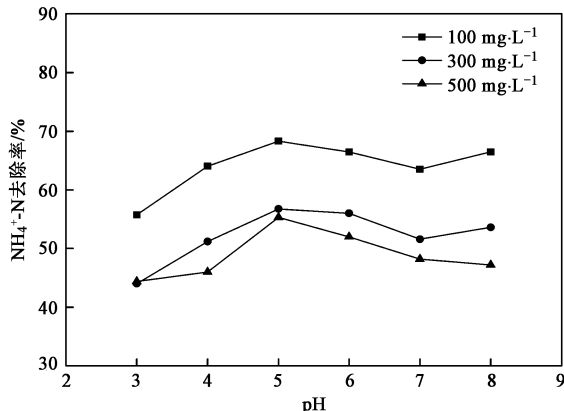


图 5 pH 对氨氮去除效率的影响

Fig. 5 Effect of pH on ammonia removal efficiency of

NanoChem zeolite

为了进一步考察 NanoChem 分子筛的应用价值,对吸附氨氮饱和后的分子筛进行 NaCl 溶液反冲洗, NaCl 的浓度为 $1092 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,再生后 NanoChem 分子筛与原来相比,氨氮吸附效率略微有所下降. $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 初始浓度下的 1 次使用和 2 次使用的去除率比较发现,氨氮去除率均可达到 50% 以上,3 次使用的去除率可达到 45%,重复使用性好(图 6). 同时发现,2、3 次使用的初始阶段氨氮去除能力有所增强,其中 2 次使用增强效果最大,这可能是由于反冲洗后 NanoChem 分子筛的孔径有所增大,有助于氨氮的吸附,而多次使用后孔径过大导致比表面积下降,从而又影响了氨氮的吸附,但这结果仍需进一步考察.

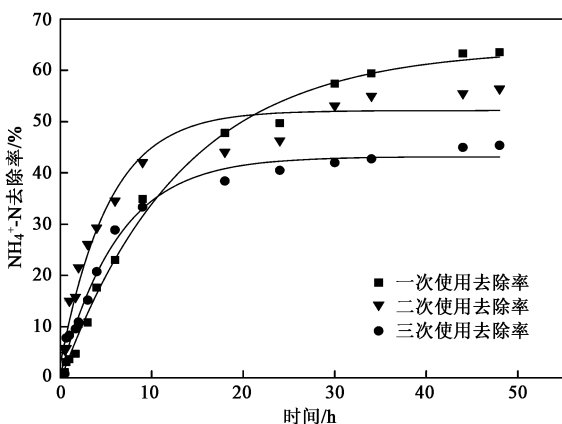


图 6 NanoChem 分子筛再生前后对 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液的去除效率

Fig. 6 Effect of NanoChem zeolite regeneration on ammonia removal efficiency around $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

2.2 连续实验

2.2.1 穿透曲线

图 7 绘制了 NanoChem 分子筛去除氨氮的穿透曲线,控制初始氨氮浓度约为 $6000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和流动速度 $12 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. 可以发现,在最初 0~10 h 内,处理后的氨氮浓度较小,在 10~20 h 时间段,随着时间增加处理溶液中氨氮浓度迅速增大到了 $4000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,之后氨氮浓度缓慢地增加,接近 100 h 时达到了 $6000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,此时分子筛吸附氨氮达到饱和. 由此可以发现, NanoChem 分子筛离子交换柱具有很大的交换容量和使用时间,将近 100 h 才达到吸附饱和,适合大规模工业应用.

在其他研究^[10-14]中发现,氨氮溶液在沸石吸附中快速达到穿透浓度,这主要由于斜发沸石和沸石在外表面和孔隙较大,比较容易快速在材料表面进行单层铵离子吸附,从而达到穿透. 而 NanoChem 分子筛处理的氨氮浓度慢慢地增加穿透,这是由于

NanoChem 分子筛内部仍有很多孔隙和较大比表面积,氨氮则慢慢地被吸附进入分子筛内部进行交换.

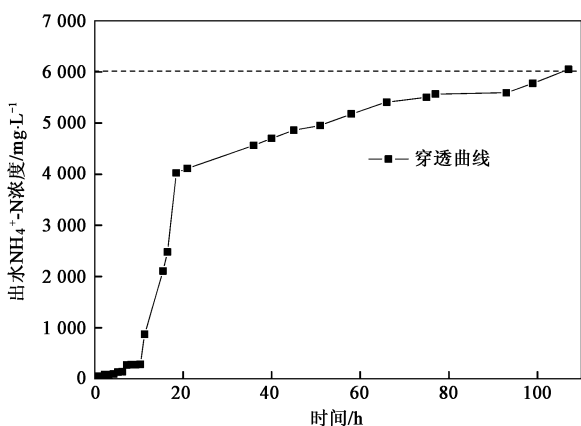


图 7 初始浓度 $6000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时氨氮的去除穿透曲线

Fig. 7 Breakthrough curve of ammonia removal by NanoChem zeolite at about $6000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ initial ammonium chloride solution

2.2.2 氨氮初始浓度对 NanoChem 分子筛交换的影响

图 8 显示了流速为 $10 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,氨氮初始浓度对 NanoChem 分子筛交换能力的影响. 可以发现,当初始氨氮浓度为 $724 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NanoChem 分子筛对氨氮的去除率约为 80%,随着初始氨氮浓度的增加,去除率虽有所降低,但去除量则逐渐增加,这也进一步验证了 2.1.3 中的结论,即处理液中初始氨氮浓度越高, NanoChem 分子筛吸附交换去除氨氮的量越大.

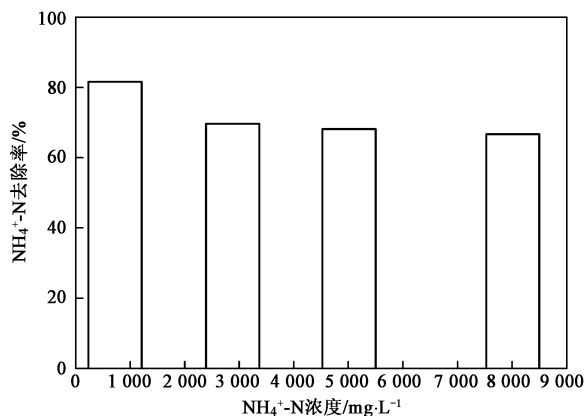


图 8 离子交换柱中氨氮浓度对交换吸附效果的影响

Fig. 8 Effect of initial ammonia concentration in solution on ammonia removal in column study

2.3 垃圾渗滤液中氨氮的去除

在间歇实验和离子交换柱连续实验讨论分析中可得, NanoChem 分子筛对高浓度氨氮废水去除效果好,因此本研究还使用 NanoChem 工艺对实际垃圾渗

滤液中高浓度的氨氮、COD 等进行处理, 其中垃圾渗滤液的水质特征如表 2 所示。

表 2 垃圾渗滤液的水质特征

Table 2 Characteristic of landfill leachate

COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SS/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH
1 354	691	780	6.5

先对垃圾渗滤液进行预处理, 加絮凝剂 PAC 去除悬浮物, 取上清液, 再使用 NanoChem 工艺进行处理。结果发现, 反应前后垃圾渗滤液中 pH 基本保持稳定, 高浓度的氨氮去除效果颇佳(图 9), COD 也得到了部分去除(图 10)。

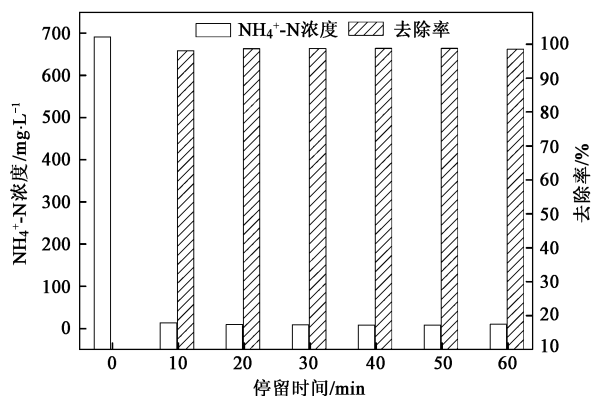


图 9 NanoChem 分子筛去除垃圾渗滤液中的氨氮

Fig. 9 Ammonia nitrogen removal in landfill leachate by NanoChem zeolite

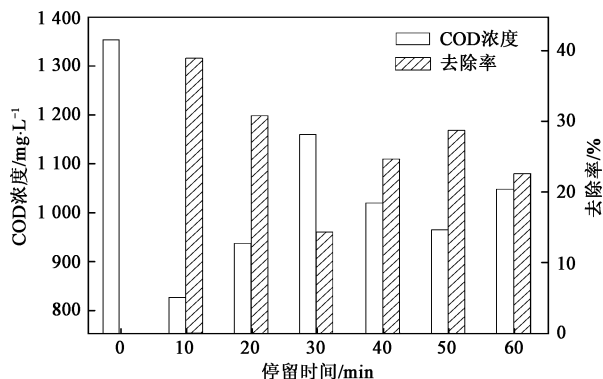


图 10 NanoChem 分子筛去除垃圾渗滤液中的 COD

Fig. 10 COD removal in landfill leachate by NanoChem zeolite

离子交换柱中溶液流速分别为 5、6、7.5、10、15 和 $30\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, 相应的停留时间为 60、50、40、30、20 和 10 min。研究结果表明在 10~60 min 的停留时间下进水氨氮都能完全去除(图 9)。通过图 7 的穿透实验可以解释这一现象, 主要是由于在该停留时间范围内, NanoChem 分子筛具有很强的吸附容量,

能对高浓度氨氮进行有效去除。

在离子交换柱中, 设定与氨氮去除工艺相同的溶液流速段和停留时间段, 对 COD 去除效果如图 10 所示, 在不同流速下, NanoChem 分子筛对 COD 具有一定的去除能力, 流速作为离子交换柱设计的一个重要参数, 对 COD 去除效率的影响, 有待进一步考察。

3 结论

(1) 间歇性研究试验中发现, NanoChem 分子筛吸附符合 Langmuir 等温线, 对氨氮去除能力远大于天然沸石或者微孔分子筛。

(2) 随着反应时间的增加氨氮去除逐渐达到平衡; 当初始氨氮浓度从 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升至 $1000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NanoChem 分子筛的氨氮去除能力逐渐增加; 当 pH 值在 4.0~7.0 之间时, 氨氮去除效率最佳。

(3) 通过对 NanoChem 分子筛进行重复实验发现, 2、3 次使用的分子筛在氨氮去除效果中略有所下降, 该材料可进行重复使用。

(4) 通过连续流离子交换柱穿透曲线和初始浓度的研究, 发现 NanoChem 分子筛具有很高的离子交换能力, 即使在初始氨氮浓度 $>1000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的情况下, 氨氮的去除效果也基本达到 70% 左右。

(5) 在 NanoChem 分子筛对实际垃圾渗滤液高浓度氨氮 ($691\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的去除中发现, 10~60 min 的不同水力停留时间下氨氮均能完全去除, 说明该工艺对实际渗滤液中高浓度氨氮能有效去除。

参考文献:

- [1] 肖举强. 沸石去除污水中氨氮的研究[J]. 兰州铁道学院学报(自然科学版), 2002, 21(1): 87-89.
- [2] 李红阳, 牛树银, 王宝德. 矿物材料与环境污染治理——以粘土矿物和沸石为例[J]. 北京地质, 2001, 13(4): 8-12.
- [3] 王琼, 吴翠玲. 改性蒙脱石复合材料在污水处理中的研究与应用[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(1): 87-89.
- [4] 吴志超, 麦穗海, 杨彩凤. 沸石吸附去除城市污水厂初沉池出水中氨氮的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(11): 47-49.
- [5] 何少华, 黄仕元, 金必慧. 沸石在水和废水处理中的应用[J]. 矿业工程, 2004, 2(1): 24-27.
- [6] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 276-281.
- [7] 陶红, 高廷耀, 俞靓. 微孔分子筛的合成及其去除水中氨氮的实验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(3): 48-50.
- [8] Lei L, Li X, Zhang X. Ammonium removal from aqueous solutions using microwavetreated natural Chinese zeolite [J]. Sep Purif Technol, 2008, 58(3): 359-366.
- [9] Wang Y Q, Liu S J, Xu Z, et al. Ammonia removal from leachate

- solution using natural Chinese clinoptilolite [J]. *J Hazard Mater*, 2006, **136**(3): 735-740.
- [10] Du Q, Liu S, Cao Z, *et al.* Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite [J]. *Sep Purif Technol*, 2005, **44**(3): 229-234.
- [11] Booker N A, Cooney E L, Priestley A J. Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite [J]. *Water Sci Technol*, 1996, **34**(9): 17-24.
- [12] Jørgensen S E, Libor O, Barkacs K, *et al.* Equilibrium and capacity data of clinoptilolite [J]. *Water Res*, 1979, **13**(2): 159-165.
- [13] Haggerty G M, Bowman R S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, **28**(3): 452-458.
- [14] Sanioglu M. Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite [J]. *Sep Purif Technol*, 2005, **41**(1): 1-11.

欢迎订阅 2010 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如美国医学索引 MEDLINE; 美国化学文摘 CA; 俄罗斯文摘杂志 AJ; 美国生物学文摘预评 BP; 美国医学索引 IM; 日本科学技术情报中心数据库 JICST; 英国动物学记录 ZR; 剑桥科学文摘(CSA): Environmental Sciences; 剑桥科学文摘(CSA): Pollution Abstracts; 剑桥科学文摘(CAS): Life Sciences Abstracts 等; 国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD); 中文科技期刊数据库(维普); 中国期刊全文数据库(CNKI); 数字化期刊全文数据库(万方); 中国科学引文数据库(CSCD); 中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

《环境科学》2010 年为 16 开本,70 元/册,全年 12 期。

国内统一刊号: CN11-1895/X 国际标准刊号: ISSN 0250-3301

国外发行代号: M 0205 国内邮发代号: 2-821

编辑部地址: 北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编: 100085

电话: 010-62941102; 传真: 010-62849343; E-mail: hjkx@rcees.ac.cn; 网址: www.hjkx.ac.cn