

沸石吸附水体中氨氮的热力学和动力学过程研究

袁时珏, 黄远星, 李亮, 马腾飞, 薛磊

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 随着近年来各大自然水体富营养化程度的加重, 废水中氨氮的处理显得尤为重要。我国浙江缙云有丰富的沸石矿藏, 研究其对于沸石的吸附过程有着明显的应用价值。实验结果显示: 在 288 ~ 318 K 范围内的温度对沸石吸附氨氮过程影响较小, 在氨氮初始浓度为 30 mg/L 的条件下, 小粒径沸石对氨氮的 48 h 吸附容量为 1.13 ± 0.06 mg/g, 去除率为 91%。大粒径沸石对氨氮的 48 h 吸附容量为 1.10 ± 0.06 mg/g, 去除率为 87%。沸石对氨氮的吸附过程遵循二级吸附动力学方程, Freundlich 和 Langmuir 等温吸附方程均适用于描述沸石吸附氨氮的热力学过程。本研究表明天然沸石是一种合适的吸附剂, 可用于废水或者天然水体中氨氮的去除。

关键词: 氨氮; 吸附; 沸石; 废水处理

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2013)04-0011-04

Study on thermodynamic and kinetic of ammonia in water body adsorbed by zeolite

YUAN Shijue, HUANG Yuanxing, LI Liang, MA Tengfei, XUE Lei

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The treatment of ammonia in wastewater has attracted more and more attention due to the aggravation of eutrophication of natural water body recently. Jinyun of Zhejiang Province is rich in zeolite minerals, and thus the research on adsorption of zeolite has obvious practical value. The experimental results showed that temperature had little effect on ammonia adsorption within the range of 288 – 318 K. The removal rate of ammonia is 91% within 48 h while the initial concentration of ammonia is 30 mg/L and the adsorption capacity is 1.13 ± 0.06 mg/g for little particle size of zeolite. While for big zeolite, 87% ammonia is removed within 48 h and the adsorption capacity is 1.10 ± 0.06 mg/g. The adsorption process was found to follow the second order kinetic model. The adsorption thermodynamic could be described by both Freundlich and Langmuir. The result indicated that zeolite is a suitable absorbent and can be used in the removal of ammonia in wastewater or natural water body.

Key words: ammonia; adsorption; zeolite; wastewater treatment

1 概述

来自城市生活和工农业生产过程中的未经处理的含氨氮废水大量排放至天然水体, 使得水体中氨氮浓度升高。氨氮可以消耗水体中的溶解氧, 并对饮用水消毒等工艺过程带来不利影响。同时氨氮也是导致水体富营养化的一种主要污染物。因此, 高效地去除水中的氨氮成为水处理研究中所长期关注的问题。目前, 水中氨氮去除所采用的措施主要是生物法和物理化学法, 其中生物法脱氨氮存在周期长、氨氮难以彻底去除等问题, 而物理化学法因其简单有效以及二

次污染较小等优势而得到更加广泛的关注^[1]。

天然沸石是一种架状结构、含水的碱或碱土金属铝硅酸盐矿物, 其空隙度高, 比表面积大, 具有离子交换性、吸附性、催化性、耐酸性、耐热性、耐辐射性等优异性能。天然沸石资源在中国储量丰富、成本低廉, 因此利用天然沸石吸附氨氮的研究具有实际意义。沸石结晶构造主要由二氧化硅 (SiO_2) 四面体组成, 其中部分 Si^{4+} 为 Al^{3+} 所取代, 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, 决定了其具有吸附和离子交换等性质^[2-4]。沸

收稿日期: 2013-01-17; 修回日期: 2013-03-05

基金项目: 国家自然科学基金(51208299); 上海市科学技术委员会(11JC1408700); 上海市教育委员会和上海市教育发展基金会“晨光计划”(11CG52); 2011年上海市大学生创新活动计划项目(SH1110252100)

作者简介: 袁时珏(1990-), 女, 硕士研究生, 浙江平湖, 主要从事水体中污染物检测与去除研究。

通讯作者: 黄远星(1977-), 女, 河北定州人, 讲师, 主要从事水环境污染控制研究。

石的离子交换选择性顺序为: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Li^+$, 可见其对氨氮具有较强的选择性吸附能力^[5-6]。沸石对溶液中的阳离子既有交换作用, 也有吸附作用, 二者都来自于硅铝氧骨架上的电荷以及平衡离子的电荷所产生电场的静电引力, 氨氮的直径一般小于沸石孔穴和孔道的直径, 处于沸石孔道和孔穴中的氨氮分子受到各方向孔壁的色散力作用, 产生孔壁场迭加, 从而形成超孔效应, 进一步加强了沸石对氨氮的吸引力^[7-8]。

本研究探讨了两种不同粒径的天然沸石吸附氨氮的热力学以及动力学过程, 旨在探索氨氮在沸石上的吸附规律, 为沸石用于氨氮废水处理提供参考。

2 实验仪器、材料和方法

2.1 实验仪器

本实验采用的主要仪器有: DR2800 HACH 便携式分光光度计(美国 HACH 公司); PB-10 pH 测试仪(北京赛多利斯科学仪器有限公司); SHA-BA 水浴恒温振荡器(上海精密科学仪器有限公司); PL203 电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司); 101A-1 数显电热鼓风机干燥箱(上海浦东跃欣科学仪器厂); AHL-1002-P 超纯水机(重庆颐洋企业发展有限公司)。

2.2 实验材料与试剂

天然沸石, 产自浙江缙云, 购自上海华励振环保科技有限公司。如图 1 所示, 沸石分为大沸石和小沸石, 左侧为大沸石, 粒径为 2~4 mm; 右侧为小沸石, 粒径为 0.5~1.0 mm。实验所用 $(NH_4)_2SO_4$ 、NaOH、 H_2SO_4 、纳氏试剂、酒石酸钾钠等试剂由国药集团化学试剂有限公司购得。

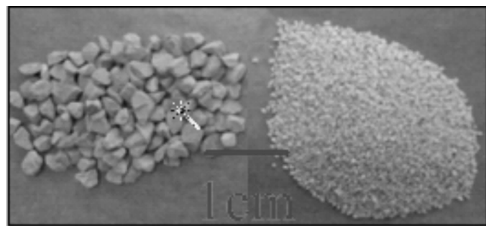


图 1 实验用沸石:(左)大沸石;(右)小沸石

2.3 分析与计算方法

水中氨氮浓度的测定采用纳氏试剂分光光度计法^[9]。沸石对于氨氮的吸附容量计算公式:

$$Q_t = V(C_0 - C_t)/m \quad (1)$$

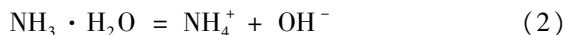
式中: Q_t 为吸附容量, mg/g; C_0 为溶液中污染物初始浓度, mg/L; C_t 为 t 时刻溶液中污染物浓度,

mg/L; V 为溶液体积, L; m 为沸石的用量, g。

3 结果与讨论

3.1 溶液 pH 值对吸附容量的影响

移取 30 mg/L 的氨氮水溶液 200 mL, 并称取 5 g 沸石置于锥形瓶中, 分别在 pH 为 3、5、7、8、9、10 的条件下, 在 25℃ 水浴中以 120 r/min 的速度振荡 24 h, 测定吸附前后水溶液中氨氮浓度的变化, 根据式(1)计算平衡吸附容量, 结果如图 2。在不同的 pH 值条件下, 小沸石对氨氮的吸附容量在 1.02~1.31 mg/g 之间, 而大沸石对氨氮的吸附容量在 0.85~1.21 mg/g 之间。小沸石的吸附容量略高于大沸石的吸附容量, 这与小沸石粒径小, 比表面积大有关。对于两种不同粒径的沸石, 均在 pH 值为 5 的条件下观察到最大的吸附容量, 分别为 1.31 mg/g 与 1.21 mg/g。如式(2), pH 值主要影响水中 NH_3 和 NH_4^+ 的平衡, 并最终对其吸附过程造成一定影响^[10]。



3.2 吸附过程动力学研究

3.2.1 吸附动力学曲线 分别在 250 mL 锥形瓶中加入 30 mg/L 的氨氮溶液 200 mL, 5 g 的小沸石或大沸石, 控制溶液的 pH 为 7 (与实际废水相似), 并分别在 288K、298K、308K 及 318K 的水浴中振荡, 经小沸石 48 h 的吸附, 氨氮浓度分别由初始的 30 mg/L 下降至 5.7、2.1、2.4 及 2.7 mg/L, 去除率高达 91%。经大沸石 48 h 的吸附, 氨氮浓度分别由初始的 30 mg/L 下降至 6.8、3.9、2.3 及 3.8 mg/L, 去除率为 87%。在同等温度条件下, 大小沸石对氨氮的最终吸附效果比较接近。由式(1)计算大、小沸石的吸附容量, 绘制沸石对氨氮的吸附动力学曲线。如图 3, 在前期, 沸石对于氨氮的吸附速度较快, 在大约 8 h 后吸附速度降低, 并慢慢趋于平衡。在四种温度条件下, 小沸石对氨氮的最终吸附容量为 1.13 ± 0.06 mg/g, 大沸石对氨氮的最终吸附容量为 1.10 ± 0.06 mg/g。不同温度条件对大、小沸石的氨氮吸附容量影响在 5% 范围以内, 其中小沸石吸附容量略大于大沸石。

3.2.2 吸附动力学方程 为了进一步描述沸石对氨氮吸附过程的动力学特征, 利用图 3 中的数据, 分别用 Lagergren 一级吸附动力学方程和 McKay 二级吸附动力学方程对数据进行拟合^[11-13]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 \cdot t \quad (3)$$

$$t/Q = 1/(k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (4)$$

式中: t 为吸附时间, min; Q_t 为 t 时刻的吸附容量, mg/g; Q_e 为平衡吸附容量, mg/g; k_1 为一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

利用图 3 中的 $Q-t$ 曲线数据, 以 $\ln(Q_e - Q_t)$ 对

t 作图, 可得到一级吸附动力学方程和速率常数 k_1 ; 以 t/Q_t 对 t 作图, 可得到二级吸附动力学方程和速率常数 k_2 。不同温度下大、小沸石对氨氮吸附过程的动力学参数列于表 1。

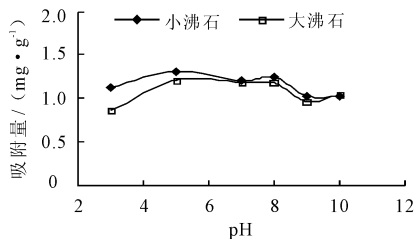


图 2 pH 对沸石吸附氨氮吸附容量影响

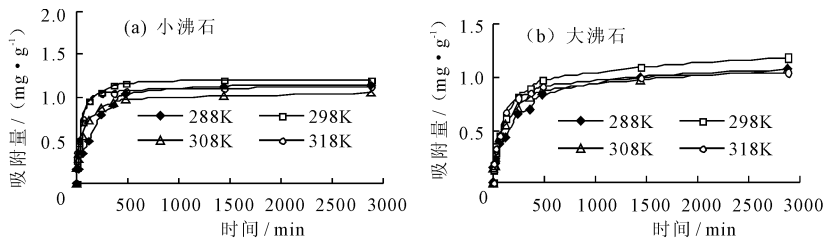


图 3 沸石吸附氨氮的动力学曲线

表 1 沸石吸附氨氮的动力学方程及拟合参数

$K, \text{min}^{-1}, \text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$

吸附剂	T	一级动力学方程			二级动力学方程		
		附动力学方程	k_1	R^2	吸附动力学方程	k_2	R^2
小沸石	288	$\ln(1 - Q_t/Q_e) = 0.0035 t + 0.0682$	3.5×10^{-3}	0.9787	$t/Q_t = 0.8367 t + 104.1$	1.2×10^{-2}	0.9980
	298	$-\ln(1 - Q_t/Q_e) = 0.0067 t + 0.1487$	6.7×10^{-3}	0.9590	$t/Q_t = 0.8178 t + 29.4$	4.9×10^{-2}	0.9999
	308	$-\ln(1 - Q_t/Q_e) = 0.0024 t + 0.5932$	2.4×10^{-3}	0.7718	$t/Q_t = 0.9380 t + 51.9$	2.1×10^{-2}	0.9999
	318	$-\ln(1 - Q_t/Q_e) = 0.0025 t + 0.8720$	2.5×10^{-3}	0.6729	$t/Q_t = 0.8799 t + 24.6$	5.2×10^{-2}	0.9999
大沸石	288	$-\ln(1 - Q_t/Q_e) = 0.0019 t + 0.1876$	1.9×10^{-3}	0.9504	$t/Q_t = 0.8954 t + 129.5$	8.9×10^{-3}	0.9999
	298	$-\ln(1 - Q_t/Q_e) = 0.0017 t + 0.2334$	1.7×10^{-3}	0.8427	$t/Q_t = 0.8223 t + 85.9$	1.6×10^{-2}	0.9988
	308	$-\ln(1 - Q_t/Q_e) = 0.0016 t + 0.2334$	1.6×10^{-3}	0.3143	$t/Q_t = 0.9083 t + 105.5$	1.1×10^{-2}	0.9988
	318	$-\ln(1 - Q_t/Q_e) = 0.0020 t + 0.4622$	2.0×10^{-3}	0.8428	$t/Q_t = 0.9360 t + 68.2$	1.6×10^{-2}	0.9996

表 1 中数据显示, k_1 和 k_2 并非随着吸附温度的升高而增大, 说明吸附速率不完全是随着温度的升高而加快, 因此单纯地升高温度并不一定能够促进沸石吸附氨氮过程的进行。其中二级吸附动力学方程的相关系数 R^2 在各个温度下均大于一级吸附动力学方程的相关系数, 达 0.99 以上, 因此该吸附过程更符合使用二级吸附动力学模型来描述。

3.3 吸附过程热力学研究

3.3.1 吸附等温线 在 3 个温度下 (298K、308K、318K), 通过测定经沸石吸附 24 h 后氨氮的平衡浓度 C_e , 分别计算不同初始氨氮浓度的平衡吸附量 Q_e , 其中氨氮初始浓度为 30 ~ 1000 mg/L, 氨氮溶液体积为 200 mL, 沸石 5 g, 可得到不同温度下大、小沸石对氨氮的吸附等温线。从图 4(a) 中可以看出, 温度对于小沸石吸附氨氮的过程几乎没有影响, 在氨氮初始浓度分别为 30、50、100、200、500 及 1000 mg/L 时, 氨氮的吸附容量分别为 1.11 ± 0.06 、 1.69 ± 0.08 、 2.93 ± 0.22 、 5.48 ± 0.28 、 9.86 ± 0.32 及 13.60 ± 0.24 mg/g。从图 4(b) 可以看出, 温度对于大沸石吸附氨氮的过程影响较小, 在氨氮初始浓度分别为 30、50、100、200、500 及 1000 mg/L 时, 氨氮在沸石上的吸附容量分别为 1.15 ± 0.02 、 $1.57 \pm$

0.02 、 2.81 ± 0.01 、 4.47 ± 0.21 、 8.63 ± 0.42 及 12.24 ± 1.40 mg/g。大、小沸石对氨氮的平衡吸附容量均随着溶液浓度的增大而增大, 且小沸石对于氨氮的吸附容量要略大于大沸石。

3.3.2 等温吸附模型 根据沸石吸附氨氮的吸附等温线, 利用 Freundlich 等温吸附方程 (式 5) 和 Langmuir 等温吸附方程 (式 6) 对实验数据进行拟合。

$$\lg Q_e = \left(\frac{1}{n}\right) \lg C_e + \lg K_F \quad (5)$$

$$C_e/Q_e = C_e/Q_m + 1/K_L Q_m \quad (6)$$

式中: K_F 为 Freundlich 吸附平衡常数; n 为 Freundlich 吸附强度; Q_e 为沸石的平衡吸附量, mg/g; C_e 为吸附达平衡时溶液中氨氮的浓度, mg/L; Q_m 为沸石表面单分子层最大吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir 平衡常数, L/mg。

由表 2 可以看出, Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型拟合的相关系数均大于 0.9 且数值相近, 说明 Freundlich 等温吸附模型和 Langmuir 等温吸附模型均可用以描述大小沸石对氨氮污染物的吸附过程。

3.4 沸石对氨氮的去除机理

本研究显示沸石具有较强去除水体中氨氮的功能, 其去除氨氮的机理主要包括吸附作用和离子交

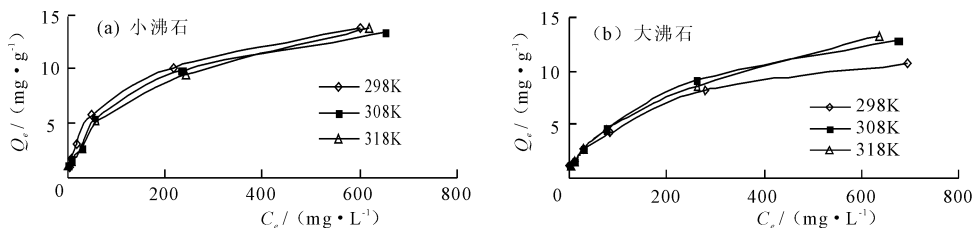
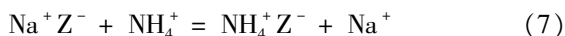


图4 沸石吸附氨氮的等温吸附线

表2 沸石吸附氨氮的等温吸附方程

吸附剂	T / K	Langmuir 等温吸附方程		Freundlich 等温吸附方程	
		方程	R ²	方程	R ²
小沸石	298	$C_e/Q_e = 0.0663C_e + 4.7584$	0.9932	$\lg Q_e = 0.5122 \lg C_e - 0.2072$	0.9656
小沸石	308	$C_e/Q_e = 0.0685C_e + 5.3896$	0.9747	$\lg Q_e = 0.4156 \lg C_e - 0.0503$	0.9571
小沸石	318	$C_e/Q_e = 0.0659C_e + 5.9814$	0.9604	$\lg Q_e = 0.4025 \lg C_e - 0.0342$	0.9390
大沸石	298	$C_e/Q_e = 0.0858C_e + 7.3641$	0.9708	$\lg Q_e = 0.3726 \lg C_e - 0.0652$	0.9432
大沸石	308	$C_e/Q_e = 0.0701C_e + 7.1423$	0.9559	$\lg Q_e = 0.3828 \lg C_e - 0.0382$	0.9257
大沸石	318	$C_e/Q_e = 0.0677C_e + 7.5718$	0.9446	$\lg Q_e = 0.4663 \lg C_e - 0.2067$	0.9895

换作用。沸石晶体内部有很多孔道,具有很大的比表面积,因此具有很强的吸附性。此外,沸石空穴中分布的 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} 等阳离子,可以与水体中铵离子发生离子交换作用,如式(7)所示,其中 Z 为沸石,可见沸石去除氨氮的性能是离子交换和吸附两种行为共同作用的结果^[14]。



4 结 语

沸石对水中氨氮的吸附受溶液温度影响较小,30 mg/L 的氨氮溶液在常温下分别经过大小两种不同粒径的沸石吸附后,其去除率分别 91% 和 87%。沸石吸附氨氮过程分别进行一级和二级吸附动力学方程拟合的结果表明,沸石吸附氨氮更符合二级吸附动力学方程式。对沸石吸附氨氮进行 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附方程拟和的结果表明两种模型均可以用于描述沸石吸附氨氮的热力学过程。沸石吸附治理水中氨氮的工艺具有装置简单、操作容易、吸附容量大、能量消耗低等优点,可以预见这一材料将在水环境污染控制领域发挥更大的作用。

参考文献:

[1] 张海璇,唐玉霖,于水利. 我国沸石去除水中氨氮的现状研究 [J]. 四川环境, 2011,30(5): 80-84.
 [2] Zorpas A 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.

[3] Ortega E A, Cheeseman C, Knight J, et al. Properties of alkali-activated clinoptilolite [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(10): 1641-1646.
 [4] 唐登勇,郑正,林志荣,等.天然沸石吸附低浓度氨氮废水的研究[J]. 环境科学与技术, 2010,12:206-209.
 [5] 祝万鹏,杨津湘,杨志华,等. 氨氮在饱和粉砂土和亚砂土层中吸附过程及其模拟 [J]. 环境科学, 1996,17(2): 9-11.
 [6] Lahav O, Green M. Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration [J]. Water Research, 1998,32(7):2019-2028.
 [7] 徐丽花,周琪. 天然沸石去除氨氮研究 [J]. 上海环境科学, 2002,21(8):506-508.
 [8] 万政钰. 利用改性沸石吸附剂处理氨氮的研究 [D]. 长春; 吉林大学,2009.
 [9] 中华人民共和国环境保护部. HJ 535-2009. 水质氨氮的测定纳氏试剂分光光度法 [S]. 中国环境科学出版社, 2010.
 [10] 任刚,崔福义. 改性天然沸石去除水中氨氮的研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2006,7(3):75-80.
 [11] 张元璋. 磺酸基纤维素的合成与吸附性能研究 [D]. 上海:上海理工大学,2011.
 [12] HO Y S, McKay G. The sorption of lead(II) ions on peat [J]. Water Research, 1999,33(2):578-584.
 [13] HO Y S, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat [J]. Chemical Engineering Journal, 1998,70(2): 115-124.
 [14] 杨胜科,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.