离子交换与吸附, 2004, 20(5): 458 ~ 463
ION EXCHANGE AND ADSORPTION
文章编号：1001-5493(2004)05-0458-06

钙型沸石对生活污水中氨氮去除的研究*

赵雅萍[1] 金 伟[1] 曹达文[2] 高廷耀[2] 陆奇斌[3]

1 上海同济大学环境科学与程学院, 上海 200092

2 上海同济大学城市污染与控制国家工程中心, 上海 200092

3 上海市崇明环保局, 上海 202100

摘要：通过静态方法研究了钙型沸石对氨氮的去除效果。氨氮在钙型沸石上的吸附是吸热过程，饱和吸附容量是 46.29mg/g。经过 10 次吸附-解析-再吸附循环过程，从吸附容量的数据可知盐酸和氯化钠可以获得很好的再生效果，吸附容量的标准偏差分别为 6.34%和 6.59%。对生活污水中氨氮的去除效果表明，在废水处理过程中钙型沸石将是一种实用和廉价的氨氮吸附剂。

关键词：氨氮；钙型沸石；再生；生活污水

中图分类号：X703 **文献标识码：**A

1 前 言

工农业和生活污水中过量的氨氮会进入受纳水体环境，会带来非常有害的生态后果。例如，当地表水中氨氮浓度约 5mg/L 时，就会对鱼类产生毒害作用[1,2]。因此，含有较高浓度的氨氮废水在进入水体之前必须经过处理。

废水中氨氮去除的方法主要有生物硝化－反硝化法，空气吹脱法和选择性离子交换法。生物法尽管有效，但氨氮的生物转化作用缓慢，使得这一体系经常需要较大的占地面积，这样就不可避免的提高了处理成本。空气吹脱法在较高的 pH 情况下技术上是可行的，但是废水中氨氮浓度较低的时候 (如＜100mg/L) 是不经济的，而且会产生大气污染。选择性离子交换过程较稳定和容易调控，其中沸石在去除氨氮方面具有一定的吸附容量和选择性[3~5]，可以再生后反复利用，使沸石在生活污水处理厂中的运行成本较小[6]。本文利用较为经济的方法制备了钙型沸石来去除生活污水中的氨氮，并且研究了吸附效果和再生过程。

* 收稿日期：2004 年 1 月 17 日
项目基金：国家高技术研究发展专项基金, 863 计划 (2003AA601020)
作者简介：赵雅萍(1974-)，女，内蒙古自治区人，博士，研究方向为水污染控制. E-mail: yaping_zhao@163.com

万方数据

2 材料和方法

2.1 试剂

实验所用试剂均为分析纯。氯化铵配制成 1000mg/L 的储备液，在 0℃存放于聚乙烯瓶中保存。实验用水为去离子水。沸石样品取自安徽芜湖，过 200mesh 筛。

2.2 钙型沸石的制备

用 2mol/L $CaCl_2$ 在 25℃振荡 24h，然后洗涤，继以 105℃干燥 2h。

2.3 静态吸附实验

吸附过程是通过静态方法进行的。在锥形瓶中各取 5g 钙型沸石，分别加入 100ml 浓度为 10mg/L，30mg/L，50mg/L，100mg/L，500mg/L，5000mg/L 和 10000mg/L 的氨氮水溶液。然后在 25℃振荡 24h，后用 0.25ìm 的滤膜过滤，用纳氏试剂比色法测定滤液中氨氮的平衡浓度[7]。在研究温度对钙型沸石吸附氨氮的影响时，也是取 5g 钙型沸石，加入 100ml 浓度为 100mg/L 的氨氮水溶液。然后在 25℃，45℃和 65℃振荡 24h，后用 0.25ìm 的滤膜过滤，用纳氏试剂比色法测定滤液中氨氮的平衡浓度。

2.4 再生

考查一种离子交换剂的应用时，人们首先关注的是它的再生能力。取若干份以 100ml 100mg/L 氨氮吸附平衡的钙型沸石各 5g，分别加入 100ml 2mol/L $CaCl_2$、2mol/L NaCl 和 10% HCl 水溶液，在 25℃振荡 24h。2mol/L NaCl 和 10% HCl 再生后的沸石按 2.2 转为钙型，再用去离子水洗涤。在每次相同再生循环之后，测定再生后钙型沸石对氨氮的平衡吸附容量，考察吸附剂经 10 次吸附－再生的吸附性能情况。

2.5 生活污水的处理

生活污水取自上海曲阳污水处理厂。废水的 COD_{Cr} 217.71mg/L，pH 7.7，氨氮浓度 27.68mg/L，浊度为 64.7。在锥形瓶中分别取 5g 钙型沸石，加入 100ml 生活污水，然后在 25℃振荡 24h，后用 0.25ìm 的滤膜过滤，测定滤液中氨氮的平衡浓度。

3 结果和讨论

3.1 沸石样品的特征

沸石样品采用安徽芜湖沸石，主要是丝光沸石和斜发沸石的混合物，其中 SiO_2 重量百

万方数据

分比为 66.61%，Al_2O_3 重量百分比为 13.81%，样品的粒径小于 0.1mm，表观密度 1.074g/ml，上层悬浮液 pH 9.6~9.8。

3.2　平衡研究

静态吸附实验结果表明，当氨氮的浓度小于 100mg/L 时，钙型沸石对氨氮的去除效率最大为 91.53%；当氨氮的浓度为 500~10000mg/L 时，钙型沸石对氨氮的去除效率从 72.84% 下降到 22.78%。图 1 平衡吸附容量的数据也表明高浓度的氨氮比低浓度的氨氮更有利于吸附过程的进行。

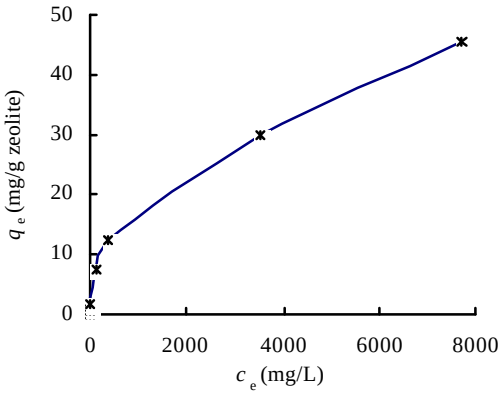

Fig. 1　Adsorption Equilibrium Study of Ca-form Zeolite

吸附等温数据的分析对考察吸附剂预期的吸附容量非常重要。通过分析 Langmuir 和 Freundlich 方程来研究吸附等温过程[8]。吸附试验数据见图 1。氨氮在钙型沸石上具有很高的饱和吸附容量，可达 46.56mg/g。Bolan 和 Mowatt[9] 发现类似地结果，天然斜发沸石对氨氮具有大的吸附容量，对氨氮的保留程度为 1.63mg/g 到 13.05mg/g。他们指出随着流入液氨氮浓度的逐渐升高，沸石对氨氮的去除效率逐渐下降。Nguyen 和 Tanner[10] 计算出斜发沸石的理论饱和吸附容量为 15mg/g 左右。和文献结果比较可知，钙型沸石的确提高了沸石对氨氮的饱和吸附容量。

3.3　热力学研究

温度对钙型沸石吸附氨氮的结果表明，随温度升高钙型沸石对氨氮的吸附容量在逐渐下降。这种现象可能是因为升高温度使得氨氮从沸石上吸附位点的解吸速大于吸附速度所致。在环境工程实践中，能量和熵变必须考虑，以便确定过程是否能够自发进行。阿累尼乌斯方程给出了吸附反应的自由能表达式[8]：

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \qquad (1)$$

以 $\log K_d$ 对 $1/T$ 作图，从直线的斜率和截距可以计算出吸附过程的 ΔH 和 ΔS，动力学参数列于表 1。ΔG 是负值，表明吸附过程的可行性和氨氮在钙型沸石表面吸附可以自发进行的本质。ΔH 是负值，表明氨氮在钙型沸石表面的吸附是放热过程。ΔS 是负值表明，氨氮和沸石的某些结构变化。负的 ΔS 还表明，随温度的增加，氨氮在沸石上的吸附过程中在固/界面的混乱度在逐渐下降，说明高温不利于吸附。

万方数据

Table 1　Parameters of Thermodynamics of Ca-form Zeolite for Ammonium

Modified zeolite	T (℃)	ΔH (KJ/mol K)	ΔS (J/mol K)	ΔG (KJ/mol)
Ca-form	25	-11.25	-18.66	-5.69
	45			-5.31
	65			-4.95

3.4　再生性能

一个好的吸附剂，除了它具有高的吸附容量以外，在多次使用后还必须展现良好的再生能力。因此，通过一系列系统的试验检验了钙型沸石的再生能力。再生过程见表 2。研究表明，去离子水不能够把沸石上固着的氨氮洗脱下来，要想进行再生氨氮饱和的沸石必须用含有较高阳离子浓度的化学溶液 (如，HCl, NaCl 溶液) 进行冲洗，这样就可以增加沸石的使用寿命。经过 10 次吸附－解吸－再吸附循环过程，使用不同再生剂时，钙型沸石对氨氮吸附容量的标准偏差分别为 6.34%、6.59%和 13.38%，其中尤以氯化钠和盐酸的再生效果好。再生结果说明，钙型沸石吸附饱和后可以进行再生，允许它可以使用相对长的一段时间。Baykal 和 Guven[11] 发现斜发沸石再生 10 次后，阳离子交换容量损失 10%。Bolan 和 Mowatt[9] 认为用 HCl 再生后会获得更好的效果。他们的研究结果说明，即使经过 12 次再生，斜发沸石对氨氮的吸附容量仍与原沸石一样。我们的试验结果发现，如果钙型沸石经过盐酸或氯化钠洗脱，氯化钙再生，经过 10 次吸附－解吸－再吸附循环过程，钙型沸石的吸附容量基本保持稳定。

Table 2　The regeneration of Ca-form zeolite

Regeneration liquid	Modified zeolite	Adsorption capacity (mg/g zeolite) 1	2	3	4	5	6	8	11	Standard deviation
10% HCl	Ca-form	1.91	1.81	1.68	1.78	1.82	1.82	1.76	1.83	0.0634
2mol/L NaCl	Ca-form	1.69	1.82	1.72	1.81	1.87	1.84	1.86	1.85	0.0659
2mol/L $CaCl_2$	Ca-form	1.83	1.66	1.56	1.55	1.56	1.50	1.44	1.41	0.1338

近年来的研究集中在沸石的生物再生方面。复合过滤技术 (即填充有沸石和硝化生物膜的活性材料)，是由德国科学家提出的并在废水处理中进行了检验。其运行包括两个过程：沸石的离子交换和沸石的自然解吸生物硝化作用[12]。Baykal 和 Guven[11] 分别用斜发沸石、沸石及沙层和曝气器进行废水中氨氮去除的动态试验。尽管在它周围存在其它过滤介质和生物活动，斜发沸石仍具有一定的吸附氨氮的能力。另外，Lahav 和 Green[13]提出利用沸石去除二级处理出水中的氨氮，并进行生物再生，整个过程在同一个反应器中完成，结果表明，生物活动确实提高了沸石去除氨氮的效果。改性沸石对氨氮的吸附过程不可避免地伴随着微生物的作用，由于某些能促进硝化和反硝化的细菌活动行为，一段时间后这一生

万方数据

物活动越来越有利于离子交换过程，同时也有助于进一步恢复沸石吸附氨氮的能力[14]。这些研究为沸石的再生利用提供了新的途径，我们课题组也将对沸石的生物再生进行研究。

3.5 生活污水的处理

钙型沸石是用来处理含氨氮的生活污水。经过钙型沸石的处理之后，废水中氨氮的浓度从 27.68mg/L 下降到 8.10mg/L，远远低于 15mg/L 的污水排放综合标准 (GB8978-1996)，去除率为 68.53%。处理出水其它指标也满足 GB8978-1996。

如果生活污水中氨氮的浓度是 30mg/L，按照 GB8978-1996，出水氨氮的浓度必须低于 15mg/L。那么，处理 1t 生活污水须去除 15g 氨氮。就钙型沸石而言，其饱和吸附容量为 46.29mg/g。因此，理论上处理 1t 生活污水需用 0.324kg 钙型沸石。如果 1t 沸石原料成本为 200 元。那么，理论上处理 1t 生活污水中的氨氮需要 6.5 分钱。在实际操作中，处理成本要高于理论值，可见利用沸石处理生活污水的费用还是比较经济的。

4 结 论

该方法简单实用，可以成功地削减生活污水中的氨氮浓度。钙型沸石不仅具有好的吸附容量和良好的再生能力，而且具有处理成本低廉，最终产物也可综合利用的优点[15]。可见，钙型沸石在生活污水去除氨氮方面是一种廉价、有效和实用的吸附剂。

钙型沸石吸附氨氮饱和后，需要进行化学再生。近年来的生物再生，即通过微生物的硝化－反硝化活动将会进一步促进沸石吸附作用，这样就部分恢复了沸石对氨氮的吸附功能，为降低沸石的处理成本提供了新途径。

在此基础上，我们将进一步研究钙型沸石在新型、实用工艺单元中的处理效果和生物再生效果，以便建立一个小型实用的废水处理工艺单元。

感谢：本文在沸石选矿方面得到南京大学化学系何杰博士的大力帮助，在此表示衷心感谢。

参考文献

[1] Breck D. W., *Process for Removal of Ammonia from Wastewater Streams*, **U.S.** Patent 3,723,308 [P], 1973

[2] Awwa, *Water Quality and Treatment* [M], New York: McGraw- Hill, 1990

[3] Ames L. L., *The American Mineralogist* [J], 1960, 45(5~6): 689

[4] Flood P. G., *The Application of Zeolite for Environmental Solutions Conference* [C], Sydney: University of NSW, 1993

[5] Dimova G., Mihailov G., Tzankov Tz., *Wat. Sci. Tech.* [J], 1999, 39(8): 123

[6] Booker N. A., Cooney E. L. Priestley A. J, *Wat. Sci. Tech.* [J], 1996, 34(9): 17

万方数据

[7] 中国国家环保局水和废水检测标准方法委员会, 水和废水检测标准方法 [S], 第三版, 北京: 中国环境科学出版社, 1997

[8] 胡美禄, 袁宗选, 肖少兰 等编 物理化学 [M], 北京: 高等教育出版社, 1986

[9] Bolan C., Mowatt B. S., *New Horizon for a New Century-Australia and New Zealand Second Joint Soils Conference* [C], New Zealand, Lincoln University, 3~8 December, 2000, 2: 27

[10] Nguyen M. L., Tanner C. C., *New Zealand Journal of Agricultural Research* [J], 2000, 41(3): 427

[11] Baykal B. B., Guven A., *Water Science Technology* [J], 1997, 35(7): 47

[12] Oldenburg M, Sekoulov I., *Wat. Sci. Tech.* [J], 1995, 32(7): 199

[13] Lahav Ori, Green Michal, *Wat. Res.* [J], 1998, 32(7): 2019

[14] Tsuno H., Nishimura F., Somiya I., *J. Hydraul. Coastal. Environ. Enging.* [J], 1994, 503(29): 159

[15] Cintoli R., Sabatino B. Di., Galeotti L., et al., *Wat. Sci. Tech.* [J], 1995, 32(12): 73

AMMONIUM REMOVAL BY CA-FORM ZEOLITE FROM MUNICIPAL WASTEWATER

ZHAO Yaping[1]　JIN Wei[1]　CAO Dawen[2]　GAO Tingyao[2]　LU Qibin[3]

1 The College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

2 The National Engineering Center of Urban Pollution and Control, Tongji University, Shanghai 200092, China

3 Chongming EPB, Shanghai 200092, China

Abstract: Ammonium removal by modified zeolite, Ca-form zeolite, was examined by batch-type methods. The adsorption of ammonium on Ca-form zeolite was exothermic process. The saturation adsorption capacity of ammonium on Ca-form zeolite was 46.29mg/g. After ten times adsorption-desorption- readsorption cycles the standard deviation of Ca-form zeolite was 6.34% and 6.59% by NaCl and HCl regenerated, respectively. The better effect of ammonium removal from municipal wastewater showed that the Ca-form zeolite would be a practical and cost effective adsorbent in wastewater treatment.

Key words: Ammonium; Ca-form zeolite; Regeneration; Municipal wastewater.

万方数据