

天然沸石对氨氮的吸附特性研究

邹娟, 郭雪松, 李琳, 刘俊新*

(中国科学院 生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要:从天然沸石对氨氮的吸附动力学、吸附平衡、pH 对吸附的影响及其作为垂直流人工湿地(Vertical flow constructed wetland, VFCW)的填料处理生活污水的效果进行了研究. 结果表明, 该沸石对氨氮的吸附行为符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式, 最大吸附量为 8.10 mg/g; 与颗粒内扩散模型相比, 假二级反应模型能更好地描述沸石对氨氮的吸附全过程; 沸石吸附氨氮的最佳 pH 为 4.0 ~ 8.0. VFCW 对氮的去除率(R , %)前 3 个月在 90% 以上, 随后的 7 个月逐渐降低; 当进水氨氮累计量与 VFCW 内沸石可吸附的最大氨氮量的比例(r) $\leq 150\%$ 时, R 与 r 呈线性关系.

关键词:污水处理; 氨氮去除; 沸石; 吸附; 垂直流人工湿地

中图分类号: X703

文献标识码: A

0 引言

随着我国农村经济的发展, 农村水环境污染日趋严重, 其治理迫在眉睫^[1]. 人工湿地具有无能耗、运行费用省和操作管理简便等特点, 是适用于处理农村生活污水的技术之一^[2]. 传统人工湿地采用土壤作为填料, 脱氮效果特别是运行前期的脱氮效果有限. 近年来, 人工湿地填料的选择已成为研究的热点之一^[3-5]. 天然沸石具有硅铝晶体结构, 对氨氮的吸附效果好^[6], 且来源广泛, 价格低廉, 将其作为人工湿地的填料, 可提高湿地的脱氮效果^[7]. 但沸石对氨氮的吸附性能与人工湿地的脱氮效果之间的联系研究报道很少.

在研究沸石对氨氮的吸附性能的基础上, 构建以沸石为填料的垂直流人工湿地(Vertical flow constructed wetland, VFCW), 用于处理生活污水, 探讨 VFCW 运行前期的脱氮效果与沸石对氨氮的吸附性能之间的关系, 为其设计和运行提供技术支撑.

1 实验材料与方法

1.1 沸石吸附剂的制备及其理化性质的测定

所采用沸石为不规则颗粒状, 粒径 4~8 mm, 容重 1.10 t/m³, 空隙率 35%, 含水率 2.55%. 破碎后过 100 目筛, 105 °C 烘干, 用于氨氮的静态吸附批量试验.

沸石的晶体结构及矿物成分通过 Scintag-XDS-2000 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu K α , $2\theta = 5 \sim 40^\circ$)测定; 化学组分采用扫描型波长色散 X 射线荧光光谱仪(WDXRF)测定; 表面结构和形貌采用 S-3000N (Hitachi)型扫描电子显微镜(SEM); 比表面积和孔径通过 A SAP200 (Micromeritics Co.)型比表面分析仪测定.

1.2 沸石对氨氮的吸附动力学

用去离子水配制 50 mg/L NH₄Cl 溶液, 调节 pH 为 7.0, 移取 450 mL 于三角瓶中, 加入 2.5 g 制备好的沸石, 再加入 3 滴氯仿作为微生物抑制剂, 每组 3 个平行. 将三角瓶置于摇床中, 180 r/min, 25 °C 恒温振荡. 在吸附时间分别为 0 min、5 min、10 min、20 min、30 min、1 h、2 h、3 h、5 h、7 h、10 h、14 h、20 h 和 24 h 取样, 样品用 0.45 μ m 滤膜过滤, 分析滤液中的 NH₄⁺-N 浓度.

* 收稿日期: 2010-04-22; 修回日期: 2011-05-12

基金项目: 国家科技重大专项“水污染控制与治理”资助(编号 2008ZX07101-006-03)

作者简介: 邹娟(1982-), 女, 湖南人, 博士. 主要从事水污染控制技术研究. * 通讯联系人: E-mail: jxliu@rcees.ac.cn

1.3 沸石对氨氮的等温吸附试验

用去离子水配制 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度分别为 0、5、10、20、30、50、100、200、300 和 500 mg/L 的 NH_4Cl 溶液, 调节 pH 为 7.0, 分别移取 50 mL 于 100 mL 离心管中, 加入 500 mg 沸石, 再加入 3 滴氯仿, 每组 3 个平行. 将离心管置于摇床中, 180 r/min, 25℃ 恒温振荡 24 h 后取样, 样品用 0.45 μm 滤膜过滤, 分析滤液中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度.

1.4 pH 对沸石吸附氨氮的影响

用去离子水配制 50 mg/L 的 NH_4Cl 溶液, 调节 pH 分别为 3、4、5、6、7、8、9、10 和 11, 移取 50 mL 于 100 mL 离心管中, 加入 500 mg 沸石, 再加入 3 滴氯仿, 每组 3 个平行. 将离心管置于摇床中, 180 r/min, 25℃ 恒温振荡 24h 后取样, 样品用 0.45 μm 滤膜过滤, 分析滤液中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度, 同时测定溶液的 pH.

1.5 沸石垂直流人工湿地的构建与启动运行

垂直流人工湿地(VFCW)面积为 0.75 m^2 ($L \times W = 1.5 \text{ m} \times 0.5 \text{ m}$), 填料层高度为 50 cm. 其中, 下层填充 15 cm 高粒径为 6~25 mm 的鹅卵石; 上层填充 35 cm 高粒径为 4~8 mm 的沸石. VFCW 顶部设有布水管, 底层铺设集水管.

VFCW 的进水为厌氧池预处理后的生活污水, 进水前先用自来水冲洗直到出水氮含量低于检测限. 2009 年 1 月至 3 月, 逐步增加进水流量, 从 60 L/d 至 150 L/d (即水力负荷从 76.8 mm/d 至 192 mm/d); 2009 年 4 月至 10 月, 进水流量保持 150 L/d. 每月取两次进水和出水, 分析水质指标.

1.6 分析方法

水样的测定采用《水和废水监测分析方法》中的标准方法^[8].

沸石对氨氮的吸附量按下式计算^[9]:

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (1)$$

式中: Q_e 为吸附平衡时 NH_4^+ 在沸石上的吸附量 (mg/g); W 为沸石质量 (g); V 为溶液体积 (L); C_0 为溶液中氨氮的浓度 (mg/L); C_e 为吸附平衡时溶液中剩余的氨氮浓度 (mg/L).

2 结果与讨论

2.1 沸石的理化特征

沸石的 XRD 衍射图谱如图 1 示, 其矿物含量为: 38% 石英, 33% 斜发沸石, 15% 透长石, 8% 伊利石, 6% 方沸石.

天然沸石、静态吸附氨氮后沸石和 VFCW 中沸石的化学组分和表面形态分别如表 1 和图 2(P487) 所示. 由表 1 可知, 吸附氨氮后沸石和 VFCW 内沸石的 K、Ca 和 Fe 的含量明显减少, 而 Al 的含量有所增加, 表明沸石对氨氮的去除过程中发生了离子交换^[10-11]. 由图 2 可知, 天然沸石表面粗糙多孔, 吸附后沸石表面与吸附前差别不大, 而 VFCW 中沸石表面附着生长大量微生物, 表明沸石适宜作为微生物附着的介质.

天然沸石和 VFCW 中沸石的 BET 比表面积分别为 10.58 m^2/g 和 19.00 m^2/g , 平均孔径分别为 5.62 nm 和 5.70 nm. 与吸附前沸石相比, VFCW 中沸石平均孔径没有明显变化, 比表面积增加了近 2 倍, 这与 VFCW 中沸石表面附着生长大量微生物有关.

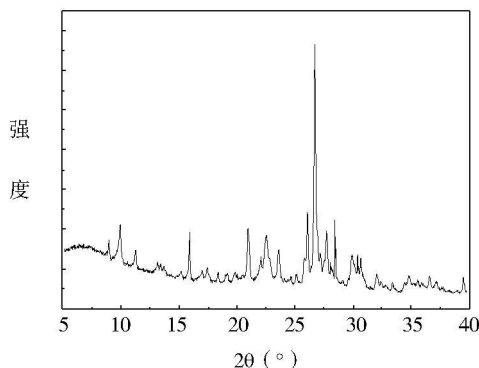


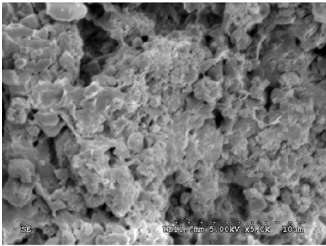
图1 天然沸石的 XRD 衍射图谱

Fig.1 XRD figure of the natural zeolite

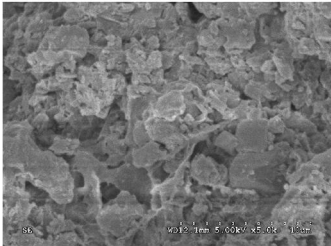
表 1 天然沸石(吸附前)、静态吸附后沸石和湿地中沸石的化学组分

Table 1 Composition of the natural zeolite before and after adsorption, and zeolite filled in the VFCW

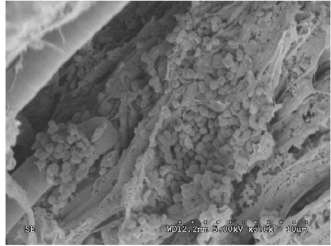
氧化物	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	SO ₃	MnO	Others	LOI	
含量 (%)	吸附前	65.45	11.78	6.94	3.48	2.48	0.613	0.471	0.339	0.521	0.184	0.13	0.104	0.314	7.20
	吸附后	67.43	13.91	5.61	1.80	1.71	0.717	0.609	0.243	0.536	0.053	0.039	0.068	0.166	7.11
	湿地内	65.88	15.35	4.50	2.11	1.28	1.230	1.400	0.188	0.055	0.003	0.064	0.031	0.150	7.75



(a)天然沸石



(b)静态吸附后沸石



(c)人工湿地中的沸石

图 2 吸附前、静态吸附后和 VFCW 中沸石的 SEM 图

Fig.2 SEM photos of zeolite before and after adsorption, and zeolite filled in the VFCW

2.2 沸石对氨氮的吸附动力学

常用的动力学模型有假二级反应模型和颗粒内扩散模型. 假二级反应模型的表达式如下:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e^2} t$$
 (2)

式中: t 为吸附时间(min); Q_t 为 t 时刻 NH_4^+ 在沸石上的吸附量(mg/ g); k_2 为二级反应速率常数(g/ (mg · min)).

以 Q_t 或 t/Q_t 对 t 作图, 如图 3 所示. 由图可得参数 k_2 和 Q_e 的值, 见表 2.

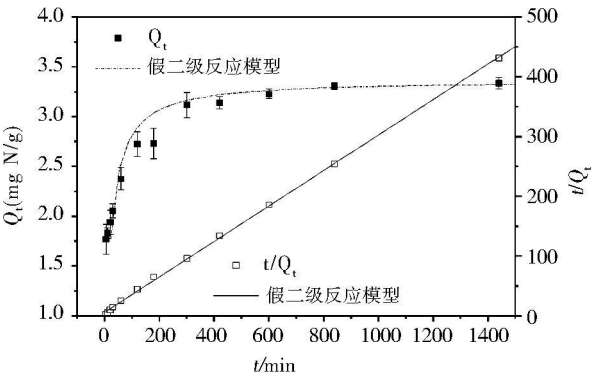


图 3 沸石吸附氨氮的假二级反应模型拟合结果

Fig.3 Ammonium adsorption on zeolite fitted to the Pseudo-second-order Model

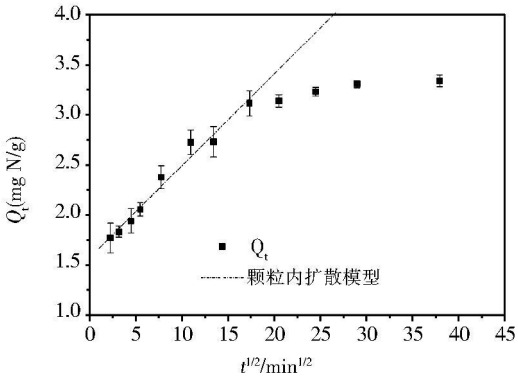


图 4 沸石吸附氨氮的颗粒内扩散模型拟合结果

Fig.4 Ammonium adsorption on zeolite fitted to the Intra-particle diffusion Model

颗粒内扩散模型的表达式如下:

$$Q_t = k_p t^{1/2} + C$$
 (3)

式中: k_p 为颗粒内扩散速率常数(mg/ (g · min^{1/2})); C 为常数.

以 Q_t 对 $t^{1/2}$ 作图, 如图 4 所示. 由图可得参数 k_p 的值, 见表 2.

表 2 沸石吸附氨氮的假二级反应模型和颗粒内扩散模型的参数和相关系数

Table 2 Rate constants and correlation coefficients for the Pseudo-second-order and Intra-particle diffusion Model

假二级反应模型(吸附时间为 0~ 24 h)			颗粒内扩散模型(吸附时间为 0~ 5 h)	
k_2 (g/ (mg · min))	Q_e (mg/ g)	R^2	k_p (mg/ (g · min ^{1/2}))	R_2
0. 015	3. 370	0. 999 6	0. 092	0. 976

由图 3、图 4 和表 2 可知, 当吸附时间在 5 h (300 min) 以内时, 颗粒内扩散模型和假二级反应模型均能很

好地描述沸石对氨氮的吸附过程;在整个吸附过程中(吸附时间为 0~ 24 h),颗粒内扩散模型和假二级反应模型拟合沸石对氨氮的吸附过程的相关系数 R^2 分别为 0.839 (未列于表 2)和 0.999 6,假二级反应模型能更好地描述沸石吸附氨氮的全过程.该沸石对氨氮的吸附过程可分为多步:第一步为快速吸附阶段,是液相 NH_4^+ 扩散至沸石表面的过程;第二步为 NH_4^+ 在沸石内部孔隙中的逐步扩散吸附过程;第三步为平衡吸附过程,此时颗粒内的扩散速率随着溶液中 NH_4^+ 浓度的降低而变慢, NH_4^+ 最终达到固液两相平衡. NH_4^+ 在沸石孔隙中的迁移扩散过程为沸石吸附氨氮的速率控制步骤^[11-12].

2.3 沸石对氨氮的等温吸附

常用的吸附等温式有 Langmuir 和 Freundlich. 其中 Langmuir 公式如下:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} C_e + \frac{1}{Q_{\max} K_L}$$

(4)

式中: $Q_{\max}$ 为 NH_4^+ 在沸石上的最大吸附量 (mg / g); K_L 为 Langmuir 吸附常数 (L / mg).

Freundlich 公式如下:

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$$

(5)

式中: n 为与吸附亲和力相关的 Freundlich 常数; K_F 为与吸附量相关的 Freundlich 常数 (L / mg).

NH_4^+ 在沸石上的吸附量 Q_e 与溶液中 NH_4^+ 的平衡浓度 C_e 的关系如图 5 所示. Langmuir 和 Freundlich 公式均能很好地描述沸石对氨氮的吸附作用,各参数见表 3.

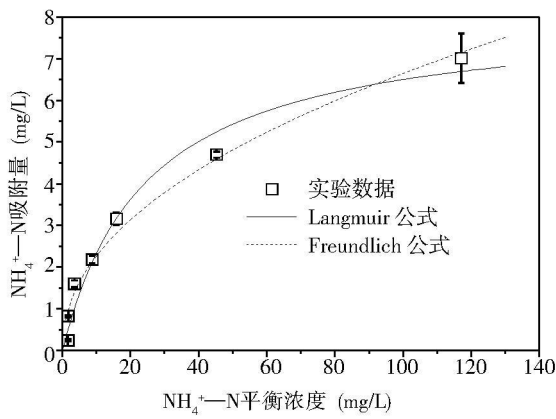


图 5 沸石对氨氮的等温吸附

Fig. 5 Ammonium sorption on zeolite

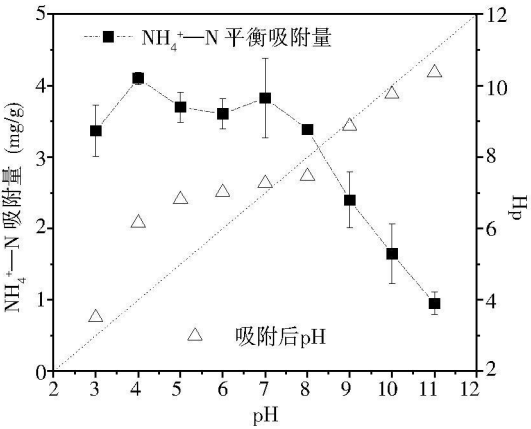


图 6 pH 对沸石吸附氨氮的影响

Fig. 6 Effect of pH on the ammonium sorption on zeolite

表 3 沸石对氨氮的吸附行为用 Langmuir 和 Freundlich 公式拟合的参数值

Table 3 Langmuir and Freundlich parameters for NH_4^+ adsorption on zeolite

Langmuir 公式			Freundlich 公式		
$Q_{\max}$ (mg / g)	K_L (L / mg)	R^2	$1/n$	K_F (L / mg)	R^2
8.102	0.041	0.972	0.466	0.777	0.977

金相灿等研究了陶粒、土壤、蛭石和沸石 4 种填料对氨氮的吸附效果,其中沸石的最大吸附量 $Q_{\max}$ 为 4.81 mg / g^[13]; Yuqiu Wang 等采用天然斜发沸石吸附去除垃圾渗滤液中氨氮的研究表明其最大吸附量 $Q_{\max}$ 为 1.74 mg / g^[14]. 本试验所用沸石对氨氮的最大吸附量 $Q_{\max}$ 为 8.10 mg / g,表明该沸石具有很好的氨氮吸附能力; $1/n$ 为 0.47,表明该沸石对氨氮的吸附属于易吸附类型^[15].

2.4 pH 对沸石吸附氨氮的影响

沸石对氨氮的吸附量随 pH 的变化如图 6 所示.当 $\text{pH} \leq 8.0$ 时,沸石对氨氮的吸附量变化不大,在 3.4 ~ 4.1 mg / g 之间;当 $\text{pH} > 8.0$ 时,沸石对氨氮的吸附量随 pH 的升高显著降低,从 3.39 mg / g 降至 0.95 mg / g.沸石吸附氨氮的最佳 pH 范围为 4.0~ 8.0,因此,该沸石可用于处理 pH 为中性的生活污水.

2.5 以沸石为填料的垂直流人工湿地的脱氮效果

2009 年 1 月至 3 月,垂直流人工湿地 (VFCW) 对污染物的去除效果与进水流量的关系如图 7 所示 (P489).

随着进水流量的增加, VFCW 对 COD、BOD₅、NH₄⁺-N 和 TN 的去除效果基本不变, 分别在 55%~63%, 62%~73%, 91%~97% 和 91%~95% 之间. 这是由于 VFCW 运行初期对氮的去除主要依靠沸石的吸附作用, 其去除效果在一定流量范围内不受进水流量的影响. 因此, 不同于其他生物处理方法, VFCW 可以快速启动, 无需一个逐步启动的过程.

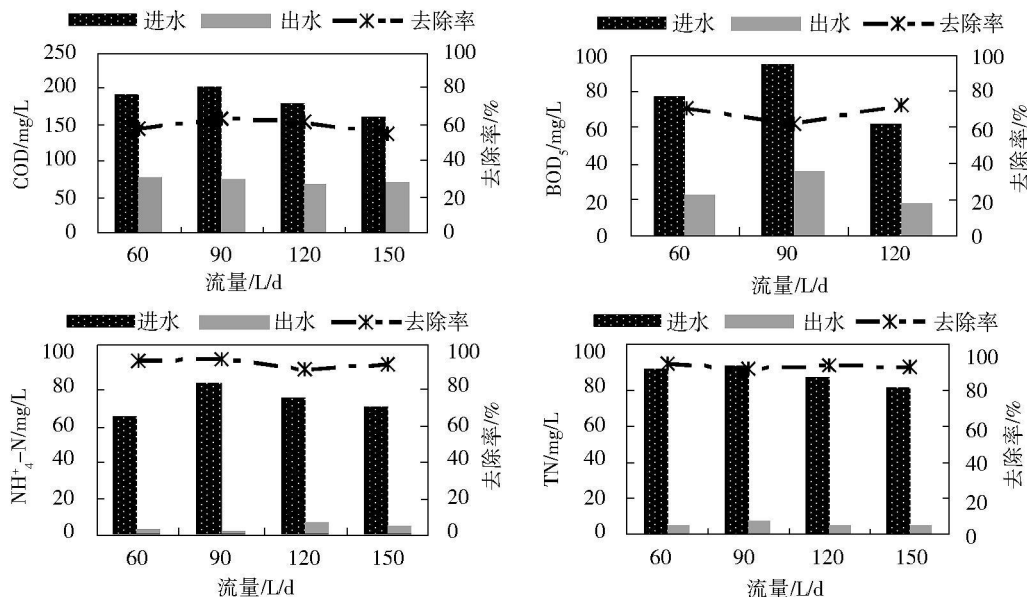


图 7 进水流量对湿地污染物去除效果的影响

Fig. 7 Effect of influent flow on the pollutants removal of the VFCW

2009 年 4 月至 10 月, VFCW 对污染物的去除效果如图 8 所示. 随运行时间的延长, 有机物的去除率升高, 氨氮和总氮的去除率逐渐降低. 这是因为沸石上逐渐生长的异养微生物(如图 2 所示)可降解有机物, 提高了 VFCW 对有机物的去除效果. 而对 VFCW 中样品进行硝化细菌鉴定的实验结果全为阴性, 表明此时的生物脱氮作用可以忽略不计, 氮的去除仍然主要依靠沸石的吸附作用, 随着沸石吸附氨氮逐渐饱和, VFCW 的脱氮效果逐渐降低.

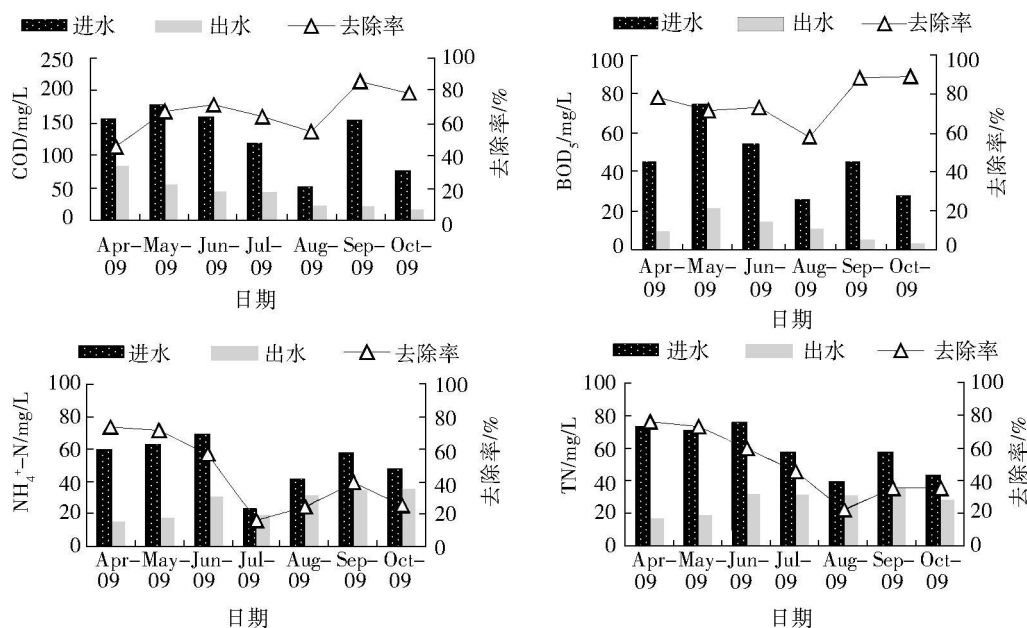


图 8 VFCW 对污染物的去除随运行时间的变化

Fig. 8 Effect of operation time on the pollutants removal of the VFCW

从 2009 年 1 月至 10 月, 进水氨氮累计量(P , kg) 的计算式如下:

$$P = \sum_{n=1}^{10} P_n \quad (6)$$

式中: P_n 为每月进水氨氮总量(kg)。

VFCW 中沸石可吸附的最大氨氮量($P_{\max}$, kg) 的计算式如下:

$$P_{\max} = \rho \times V \times Q_{\max} \quad (7)$$

式中: ρ 为沸石容重(t/m^3); V 为 VFCW 中沸石的体积(m^3)。

进水氨氮累计量与 VFCW 中沸石可吸附的最大氨氮量的比例(r , %) 的计算式如下:

$$r = P/P_{\max} \quad (8)$$

VFCW 对氨氮的去除率(R , %) 和 r 之间的关系如图 9 所示。

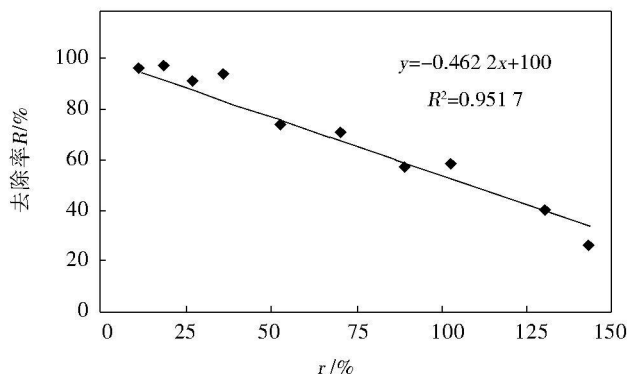


图 9 R 与 r 的关系

Fig. 9 Relationship of R and r

由图 9 可知, 当 $r \leq 150\%$ 时, R 与 r 呈线性关系, 其关系式如下:

$$R = -k \times r + 100 \quad (9)$$

式中: k 为与进水负荷和 VFCW 结构等相关的系数。

本试验中, k 为 0.46, 相关系数 R^2 为 0.95. 根据此关系式, 在已知 VFCW 中沸石量和 NH_4^+ 在沸石上的最大吸附量的条件下, 由进水量和氨氮浓度, 可推算 VFCW 在不同运行时段脱氮效果; 或在已知进水量、氨氮浓度和 NH_4^+ 在沸石上的最大吸附量的条件下, 由不同运行时段需达到的脱氮效果, 可反推 VFCW 中需要填充的沸石的最低量. 故在实际应用中, 可指导 VFCW 的设计和运行。

3 结论

天然沸石对氨氮的吸附行为符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式, NH_4^+ 在沸石上的最大吸附量为 8.10 mg/g. 与颗粒内扩散模型相比, 假二级反应模型能更好地描述沸石对氨氮的吸附全过程, 二级反应速率常数 k_2 为 0.015 g/(mg · min). 沸石吸附氨氮的最佳 pH 为 4.0~8.0, 当 pH > 8 时, NH_4^+ 在沸石上的吸附量随 pH 的升高显著降低。

采用沸石作为 VFCW 的填料, 可解决人工湿地前期脱氮效果差的问题, 本试验中, VFCW 前 3 个月(平均水力负荷为 134 mm/d)的脱氮效果在 90% 以上。

VFCW 对氨氮的去除率和进水氨氮累积量与 VFCW 中沸石最大可吸附氨氮量的比例之间存在线性关系, 本试验中确定其斜率 k 为 0.46。

参考文献:

- [1] Liang H, Gao M, Liu J, et al. A Novel Integrated Step-Feed Biofilm Process for the Treatment of Decentralized Domestic Wastewater in Rural Areas of China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(3): 321-327.
- [2] Brix H, Arias C A. The Use of Vertical Flow Constructed Wetlands for on-Site Treatment of Domestic Wastewater: New

- Danish Guidelines[J]. *Ecological Engineering*, 2005, **25**(5): 491-500.
- [3] 徐丽花, 周琪. 不同填料人工湿地处理系统的净化能力研究[J]. 上海环境科学, 2002, **21**(10): 603-605.
- [4] 丁晔, 韩志英, 吴坚阳, 等. 不同基质垂直流人工湿地对猪场污水季节性处理效果的研究[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(7): 1193-1110.
- [5] 黄德锋, 李田. 不同基质复合垂直流人工湿地对富营养化景观水的净化效果[J]. 环境污染与防治, 2007, **29**(8): 616-621.
- [6] Jha V K, Hayashi S. Modification on Natural Clinoptilolite Zeolite for its NH_4^+ Retention Capacity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **169**(1-3): 29-35.
- [7] 付融冰, 杨海真, 顾国维, 等. 潜流水平沸石湿地系统的脱氮调节再生功能[J]. 同济大学学报, 2006, **34**(4): 523-527.
- [8] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 777.
- [9] 王荣生, 李震, 杨彩凤, 等. ZBAF 中沸石对铵氮的吸附特性试验研究[J]. 净水技术, 2007, **26**(5): 42-45.
- [10] Rozic M, Cerjan-stefanovic S, Kurajica S, et al. Ammoniacal Nitrogen Removal from Water by Treatment with Clays and Zeolites[J]. *Water Research*, 2000, **34**(14): 3675-3681.
- [11] Booker N A, Cooney E L, Priestley A J. Ammonia Removal from Sewage Using Natural Australian Zeolite[J]. *Water Sci. Technol.*, 1996(34): 17-24.
- [12] Lei L, Li X, Zhang X. Ammonium Removal from Aqueous Solutions Using Microwave-Treated Natural Chinese Zeolite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, **58**(3): 359-366.
- [13] 金相灿, 贺凯, 卢少勇, 等. 4 种填料对氨氮的吸附效果[J]. 湖泊科学, 2008, **20**(6): 755-760.
- [14] Wang Y, Liu S, Xu Z, et al. Ammonia Removal from Leachate Solution Using Natural Chinese Clinoptilolite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **136**(3): 735-740.
- [15] 张自杰. 排水工程[M]. 4版. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000: 540-541.

Characteristics of Ammonium Adsorption on Natural Zeolite

ZOU Juan, GUO Xue-song, LI Lin, LIU Jun-xin

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Adsorption kinetics, adsorption equilibrium isotherms and the effect of pH on the removal of ammonium using natural zeolite were investigated. The results showed that the adsorption plots fit to Langmuir and Freundlich models very well, with the maximum ammonium adsorption capacity of 8.10 mg/g. Compared with the intra-particle diffusion kinetic model, the pseudo-second-order model reflected more reasonable for ammonium ion uptake on zeolite. The optimum adsorption capacity of ammonium was obtained at pH in the range of 4.0~8.0. And a vertical flow constructed wetland (VFCW) was constructed with the zeolite. The results showed that the ammonium removal efficiency of VFCW (R , %) was more than 90% in the first 3 months of operation, and decreased gradually in the subsequent 7 months. When the rate of the cumulative amount of ammonium in the influent to the maximum ammonium adsorption capacity of the zeolite filled in VFCW (r , %) was less than 150%, there was a linear relationship between R and r , which will be benefit for the design and operation of VFCW in the actual application.

Key words: wastewater treatment; ammonium removal; zeolite; adsorption; vertical flow constructed wetland