

改性沸石去除氨氮和有机物的研究

夏丽华,董秉直,高乃云,常 春

(同济大学 污染控制与资源化国家重点实验室,上海 200092)

摘要: 研究了不同改性条件下,沸石去除氨氮和有机物的效果. 试验着重考察有机物对去除氨氮的影响以及钙离子对氨氮和有机物去除效果的影响. 结果表明,改性沸石对氨氮有很好的去除效果;酸浸沸石的处理效果明显优于碱浸沸石;当有机物含量较高时,会降低去除氨氮的效果;酸浸沸石对有机物有一定的去除效果,而碱浸沸石去除效果很差;水中钙离子的存在,在一定程度上会降低氨氮的去除效果,但同时提高有机物的去除效果;沸石主要去除大相对分子质量的有机物,对小相对分子质量的有机物去除效果很差.

关键词: 沸石; 氨氮; 有机物; 钙离子; 吸附

中图分类号: TU 991.26

文献标识码: A

文章编号: 0253-374X(2005)01-0078-05

Study on Ammonia-nitrogen and Organics Removal Using Modified Zeolites

XIA Li-hua, DONG Bing-zhi, GAO Nai-yun, CHANG Chun

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The effect of zeolite on removal of ammonia-nitrogen and organics was evaluated in the condition of different modified methods. The experiment was focused on the effect of organics on removing of ammonia-nitrogen and influence of Ca^{2+} on removal of ammonia-nitrogen. It was found that modified zeolite was effective in removal ammonia-nitrogen. Higher removal efficiency was obtained by acid-modified zeolite than by base-modified zeolite. Higher content organics could decrease the removal of ammonia-nitrogen. The removal efficiency of organics was limited for acid-modified zeolite and poor for base-modified zeolite. When calcium existed in water, the removal of ammonia-nitrogen was decreased to a limited extent, with a higher organic removal. Zeolite removes organics with large molecular weight effectively and has poor efficiency for lower molecular weight.

Key words: zeolites; ammonia-nitrogen; organics; calcium ion; adsorption

沸石特定的结构决定了它具有较好的吸附和离子交换等性质,沸石具有较大的比表面积($400\sim 800\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[1],因而能产生较大的扩散力,故可用作出色的吸附剂.在沸石晶格中的空腔(孔穴)中 K^+ ,

Na^+ , Ca^{2+} 等阳离子和水分子与格架结合得不紧,极易与其周围水溶液里的阳离子发生交换作用,交换后的沸石晶格结构也不被破坏.沸石对氨氮有较好的去除效果,这已为许多试验所证实:张玉先等对常

收稿日期: 2003-12-23

基金项目: 国家“八六三”高技术研究发展计划资助项目(2002AA601130); 国家科技攻关计划重大资助项目(2003BA808A17)

作者简介: 夏丽华(1978-),女,山东威海人,硕士生. E-mail: xlhdjq@citiz.net

州运河微污染原水研究表明沸石滤柱去除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 效果(质量分数)为 50%~70%^[2];严子春等对微污染原水研究表明沸石对氨氮有良好的去除效果,去除率(质量分数)在 95%以上^[3];李德生,张金萍采用沸石滤料对黄河原水进行处理,表明在运行开始时,沸石床对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率(质量分数)可达 95%^[4].一些研究者也对沸石去除有机物进行了试验研究:何杰等人研究表明天然沸石对自来水中致色有机物有明显的去除效果,去除率(质量分数)可达 25%~30%^[5];严子春等人研究表明,沸石对阴离子洗涤剂有一定的去除效果,对极性小分子物质苯酚、三氯甲烷有较好的去除效果,分别达 17.70%,34.00%和 44.45%(质量分数)^[6].这些研究者的成果表明:沸石对有机物有一定的去除效果,但有许多问题有待探讨,特别是对天然水中具有代表性的有机物如腐殖酸,尚未见到有关报道,有必要进一步研究.

1 沸石的改性和分析方法

1.1 改性沸石的制备

实验选取浙江缙云斜发沸石为原料,首先将一定量的粒径为 200 目的沸石分别放入盛有浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 NaOH 的烧杯中,在磁力搅拌器上搅拌浸泡 12 h,再用清水冲洗,然后将浸泡好的沸石分别放入盛有 NaCl 的烧杯中再浸泡 24 h,倒出上清液,用去离子水冲洗,最后将沸石在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干制得改性沸石^[7].

1.2 静态吸附试验

在 300 ml 同一氨氮质量浓度的溶液中加入不同量的腐殖酸,调节 $\text{pH}=7$,然后加入 100 mg 改性沸石,放在磁力搅拌器上搅拌 30 min,然后用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,测定分离液的氨氮质量浓度,254 nm 处的紫外吸光度 $A_{\text{UV}_{254}}$ 以及溶解性有机炭(dissolved organic carbon,DOC)值.另外配制含有同一 Ca^{2+} 质量浓度的上述溶液,重复上述试验.本实验全都使用去离子水作配水实验.

1.3 分析方法

实验采用电镜分析样品的形态,首先将待测沸石粉贴到金属片上,然后喷金,最后采用菲利普公司生产的 XL-30ESEM 扫描电子显微镜得到图像;采用 Micromeritics 公司生产的 TriStar3000 分析了沸石样品的比表面积,将待测的样品放在 $150\text{ }^\circ\text{C}$,通氮气的情况下 5 h 后,放在 TriStar 3000 中测定.采用

超滤膜法进行相对分子质量分布的测定,配水中加入足量的酸浸沸石($15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).试验所使用的膜为美国 Amicon 公司提供.膜在使用前用超纯水过滤,直至出水的 $A_{\text{UV}_{254}}$ 和超纯水一致,采用平行法测定.DOC 采用岛津 TOC-V_{CPH} 测定仪测定, $A_{\text{UV}_{254}}$ 采用 UV755B 紫外分光光度仪测定,粒径采用美国贝克曼库特公司的 LS230 型激光粒度仪测定.氨氮质量浓度采用纳氏试剂光度法测定.

2 结果与讨论

2.1 沸石的改性

实验采取了两种改性处理方法(酸浸改性沸石和碱浸改性沸石).考察了这两种方法去除氨氮和有机物的效果,结果如图 1 和图 2 所示.由前人分析结果知道,国内每 100 g 斜发沸石对 NH_4^+ 离子的总交换的物质的量在 50~220 mmol 之间,本试验采用改性的沸石,每 100 g 改性沸石的离子交换量基本可达到 70.0 mmol,对氨氮的吸附饱和的物质的量为 138.6 mmol(配水氨氮质量浓度为 $2.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水氨氮质量浓度为 $0.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).可见沸石对氨氮有很好的去除效果.在氨氮质量浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,酸浸改性沸石去除氨氮质量分数最高可达 85.8%,碱浸沸石的最高去除率(质量分数)为 54.4%.可见酸浸沸石去除氨氮的效率比碱浸沸石高 20%.对沸石进行比表面积测定的结果表明:天然沸石的比表面积为 $19.023\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$;经过改性后的沸石的比表面积分别为:酸浸沸石为 $78.044\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$;碱浸沸石为 $15.724\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.这是由于天然沸石的某些孔道被堵塞而不能交换,或者是某些位置存在一些迁移性低的离子,经过酸处理可去除杂质清理孔道并将难交换离子部分置换出来,说明酸浸活化法能有效地提高沸石的比表面积,对氨氮的去除效果较好.故将酸浸改性沸石作为试验用沸石.另外也发现沸石改性前后的粒径基本上没什么变化,改性前的平均粒径为 $14.08\text{ }\mu\text{m}$,改性后的平均粒径为 $14.70\text{ }\mu\text{m}$,因此改性对沸石的粒径基本上没有影响.

2.2 有机物对改性沸石去除氨氮效果的影响

天然水受到污染时,通常表现为氨氮含量较高,同时有机物含量也较高,在这种情况下,氨氮通常与有机物共存.为此,需要考察有机物对改性沸石去除氨氮的影响.

从图 1,2 可以看出,随着水中有机物含量的增

加,氨氮的去除率(质量分数)明显降低,大约降低 10%~20%。从图 1 可以看出,水中氨氮的质量浓度为 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,当 $A_{UV_{254}}$ 增加到 0.09 cm^{-1} ,氨氮的去除率(质量分数)基本不受影响,随着 $A_{UV_{254}}$ 继续增加,氨氮去除率(质量分数)开始缓慢下降。当 $A_{UV_{254}}$ 增加到 0.157 cm^{-1} 时,氨氮去除率(质量分数)下降了 14% 左右。图 2 表明,水中氨氮质量浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着 $A_{UV_{254}}$ 的增加,沸石去除氨氮的效率(质量分数)呈明显的下降趋势。这说明有机物对沸石去除氨氮的影响(质量分数)与水中氨氮的含量有关,随水中氨氮含量的升高,有机物的影响减弱,这是由于氨氮含量较高时,扩散到沸石内的驱动力增大,因而有机物的影响减弱,而氨氮含量的减少,有机物的影响增大。

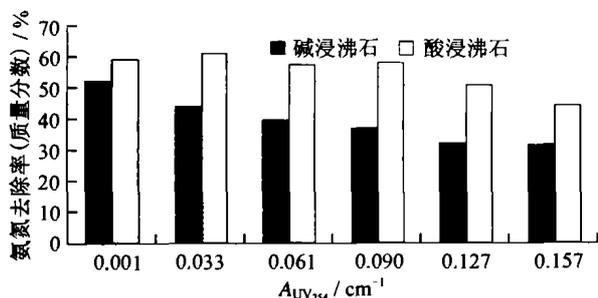


图 1 有机物对氨氮去除效果的影响
(氨氮质量浓度为 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.1 Effect of organics on ammonia-nitrogen removal
(ammonia-nitrogen concentration $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

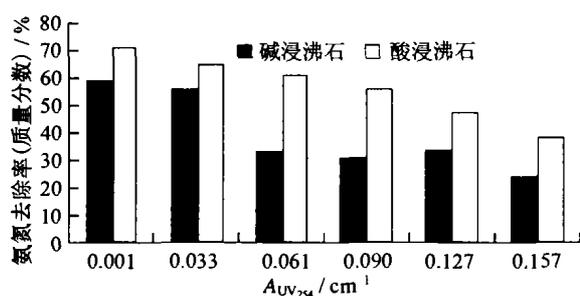


图 2 有机物对氨氮去除效果的影响
(氨氮质量浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.2 Effect of organics on ammonia-nitrogen removal
(ammonia-nitrogen concentration $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

沸石去除氨氮主要是利用其离子交换作用,然而沸石去除有机物,主要是靠吸附作用(分子筛作用)。天然沸石孔中的水分子经过烘烤后大部分或全部脱水,但不会破坏其结构格架,从而形成一个内表面很大的孔穴,可吸附并储存大量的物质分子。天然

沸石的内表面非常大,因此,沸石的吸附量特别高,沸石晶体内部的空穴和孔道大小均匀固定,水中的有机物被沸石吸附进入空腔,或者集聚在沸石表面,这样就使得水中的氨氮很难进入到沸石空腔中发生离子交换作用,从而在一定程度上干扰了沸石对氨氮的去除。

2.3 Ca^{2+} 对改性沸石去除氨氮和有机物的影响

Ca^{2+} 作为一种阳离子,可以使得沸石对氨氮的吸附量降低,图 3,4 为氨氮质量浓度为 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Ca^{2+} 质量浓度为 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,沸石去除氨氮的效果。由图 3,4 可以看出:当水中存在 Ca^{2+} 时,沸石去除氨氮的效果(质量分数)下降。对于酸浸沸石,当氨氮质量浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,氨氮的去除率(质量分数)由最高的 85.8% 降低为 76.7%。当氨氮质量浓度为 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,氨氮的去除率(质量分数)由最高的 59.9% 降低为 45.3%。

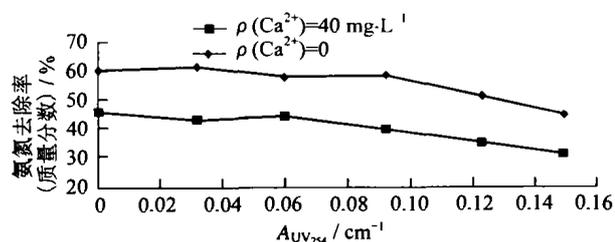


图 3 Ca^{2+} 对氨氮去除效果的影响(酸浸沸石)

Fig.3 Effect of Ca^{2+} on ammonia-nitrogen removal
(acid-modified zeolite)

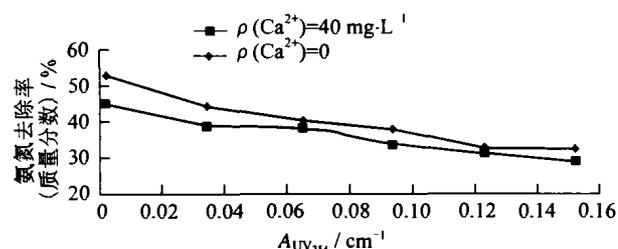


图 4 Ca^{2+} 对氨氮去除效果的影响(碱浸沸石)

Fig.4 Effect of Ca^{2+} on ammonia-nitrogen removal
(base-modified zeolite)

由图 5,6 可以看出,水中没有 Ca^{2+} 的情况下,酸浸沸石去除溶解性有机物 DOC 和 $A_{UV_{254}}$ 的效果很差;而在 Ca^{2+} 存在的情况下,酸浸沸石去除有机物的效果明显增加,分析原因是:在 Ca^{2+} 存在的条件下,腐殖酸很容易同 Ca^{2+} 发生络合反应,从而改变了腐殖酸的结构,形成容易被沸石吸附的球状结构。随着水中腐殖酸含量的增加,去除率呈明显下降

趋势. 对于碱浸沸石, 如图 7, 8 所示: 水中有无 Ca^{2+} , 去除 DOC 和 $A_{UV_{254}}$ 的效果基本与酸浸沸石相似, 但去除效果明显不如酸浸沸石. 这是由于碱浸沸石的比表面积低于酸浸改性沸石的缘故.

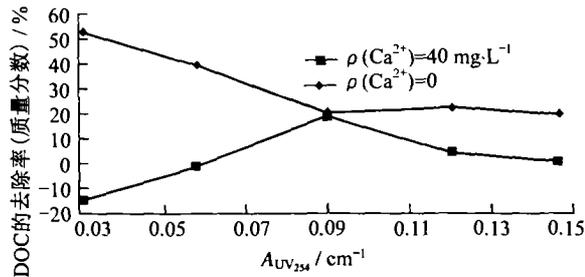


图 5 Ca^{2+} 对 DOC 去除效果的影响(酸浸沸石)
Fig. 5 Effect of Ca^{2+} on DOC removal (acid-modified zeolite)

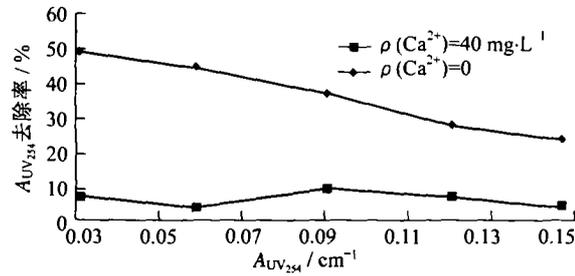


图 6 Ca^{2+} 对 $A_{UV_{254}}$ 去除效果的影响(酸浸沸石)
Fig. 6 Effect of Ca^{2+} on $A_{UV_{254}}$ removal (acid-modified zeolite)

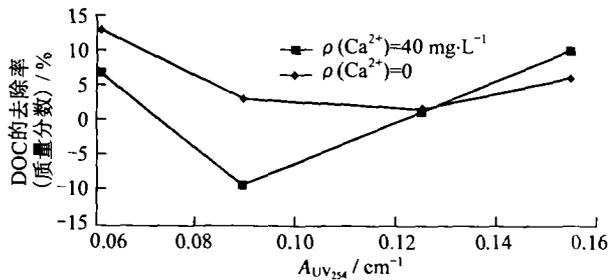


图 7 Ca^{2+} 对 DOC 去除效果的影响(碱浸沸石)
Fig. 7 Effect of Ca^{2+} on DOC removal (base-modified zeolite)

2.4 酸浸沸石去除水中有机物相对分子质量特点

沸石是多孔的吸附材料, 它的吸附性能与被吸附物质的大小有很大的关系. 为此, 对酸浸沸石去除腐殖酸前后水样中物质的相对分子质量的变化进行了试验(见表 1).

用腐殖酸、去离子水、 CaCl_2 配成 $A_{UV_{254}}$ 为 0.1 cm^{-1} , Ca^{2+} 为 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水样, 投加酸浸沸石, 投

加量为 $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 搅拌反应 30 min 后, 用 $0.45 \mu\text{m}$ 膜滤去沸石, 测定相对分子质量分布, 结果如表 1 所示. 处理后的 $A_{UV_{254}}$ 的去除率(质量分数)为 62.3%, 这表明如果投加足量的沸石, 对有机物也有很好的去除效果. 由表 1 可知, 沸石去除的有机物相对分子质量主要集中在大于 10 kU, 去除率(质量分数)达 50% 以上, 占总去除量的 80% 左右, 这说明沸石主要去除大相对分子质量的有机物, 而对小相对分子质量的有机物去除效果很差.

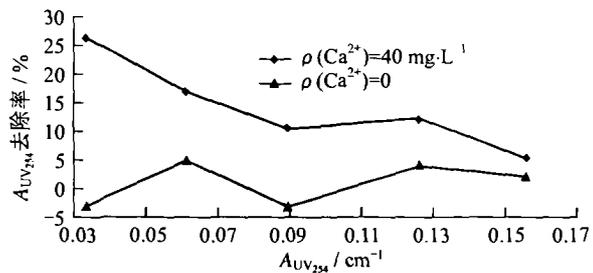


图 8 Ca^{2+} 对 $A_{UV_{254}}$ 去除效果的影响(碱浸沸石)
Fig. 8 Effect of Ca^{2+} on $A_{UV_{254}}$ removal (base-modified zeolite)

表 1 沸石去除有机物前后相对分子质量变化

Tab. 1 Variation of molecular weight

有机物相对分子质量/kU	>30	30~10	10~3	3~1	<1
处理前 $A_{UV_{254}} / \text{cm}^{-1}$	0.037	0.030	0.007	0.005	0.022
处理后 $A_{UV_{254}} / \text{cm}^{-1}$	0.011	0.004	0.002	0.002	0.019
去除率(质量分数)/%	25.7	25.7	4.9	2.9	2.9

2.5 沸石粉表面电镜分析

从电镜分析结果可以看出, 经过改性的沸石表面明显伸展开, 表面积增大, 这样有利于吸附氨氮, 酸浸沸石表面呈木絮状, 从而使其吸附能力大大增加(见图 9).

3 结论

- (1) 改性沸石对水中氨氮有较好的去除效果, 但对有机物的去除效果有限.
- (2) 较高含量的有机体会影响沸石去除氨氮.
- (3) 水中加入 Ca^{2+} 后改性沸石去除水中有机物的效果大大提高, 但对氨氮的去除作用却显著降低, 这说明了水中有机物和氨氮存在竞争吸附.
- (4) 沸石主要去除大相对分子质量的有机物, 对小相对分子质量的有机物去除效果很差.

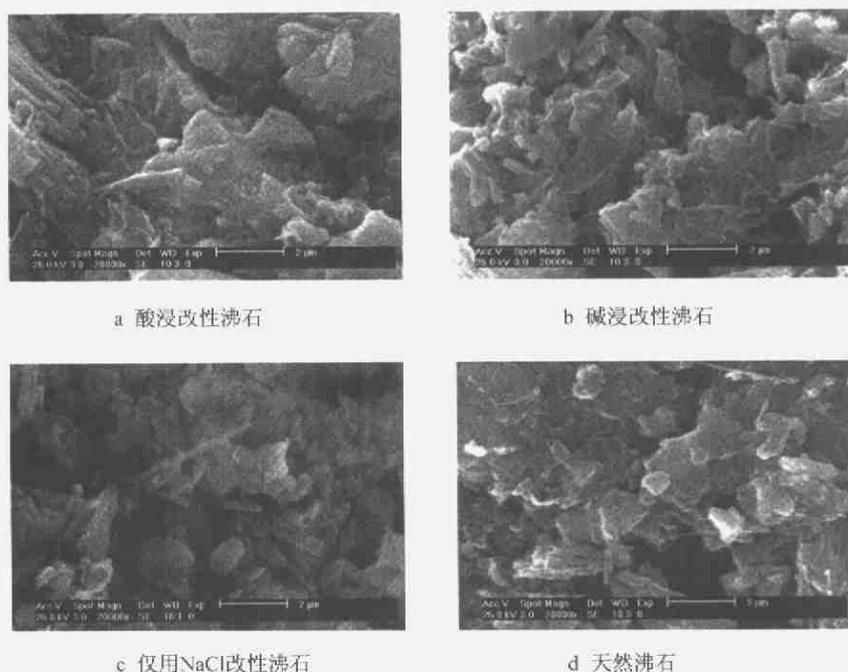


图9 沸石改性前后的扫描电镜照片(放大20 000倍)

Fig.9 Electron micrograph of zeolite before and after modified (enlarge 20 000 times)

参考文献:

- [1] 肖举强,于连群.活化沸石去除水中氨氮的研究[J].兰州铁道学院学报,1995,14(1):79-82.
XIAO Ju-qiang, YU Lian-qun. Research on removing ammonia-nitrogen from water by actived zeolite[J]. Journal of Lanzhou Railway Insititute, 1995, 14(1): 79-82.
- [2] 张玉先,李宪立,张敏. O₃-沸石 GAC 处理常州运河微污染源水研究[J]. 给水排水, 2002, 28(11): 3-7.
ZHANG Yu-xian, LI Xian-li, ZHANG Min. Ozone-zeolite-GAC process: Purification of slightly-polluted raw water of grand canal in Changzhou[J]. Water and Wastewater Engineering, 2002, 28(11): 3-7.
- [3] 严子春,王萍,刘斐文.沸石-活性炭组合工艺处理微污染原水的研究[J]. 给水排水, 2002, 28(1): 36-38.
YAN Zi-chun, WANG Ping, LIU Fei-wen. Micro-pollute raw water purification by composite zeolite-GAC process[J]. Water and Wastewater Engineering, 2002, 28(1): 36-38.
- [4] 李德生,张金萍.沸石滤料对黄河原水的处理效果[J]. 中国给水排水, 2002, 18(12): 37-38.
LI De-sheng, ZHANG Jin-ping. Efficiency of zeolite media for treatment of raw water from Yellow River[J]. China Water and Wastewater, 2002, 18(12): 37-38.
- [5] 何杰,刘玉林,谢同凤.天然沸石用于去除水体中有机污染物的效果[J]. 水处理技术, 1998, 24(5): 286-288.
HE Jie, LIU Yu-lin, XIE Tong-feng. Removal of organic compounds from water by natural zeolite[J]. Technology of Water Treatmen, 1998, 24(5): 286-288.
- [6] 严子春,王晓丽.沸石强化过滤的效果及其对水质的影响[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2002, 25(2): 130-133.
YAN Zi-chun, WANG Xiao-li. Removal efficiency and effect on water quality of zeolite enhanced filtration [J]. Journal of Chongqing University(Natural Science), 2002, 25(2): 130-133.
- [7] 王晓颖,金伟,陈艳.粉末沸石作微污染水中氨氮的研究[J]. 城市公用事业, 2002, 16(2): 20-22.
WANG Xiao-ying, JIN Wei, CHEN Yan. The Rearch of ammonia-nitrogen removal from micropolluted water by powdered zeolite [J]. Public Utilities, 2002, 16(2): 20-22.

(编辑:张弘)