

焦化废水用改性斜发沸石吸附水中氨氮的研究

李大亮¹, 李刚利¹, 赵丹², 王曙光³, 栾兆坤³

(1. 唐山建龙实业有限公司, 河北 遵化 064200; 2. 东北大学 理学院, 辽宁 沈阳 110004; 3. 中国科学院 生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 研究了焦化废水用改性斜发沸石对水中氨氮的吸附行为, 考察了 pH 值、氨氮初始浓度以及竞争阳离子等对钠型沸石吸附氨氮的影响, 同时进行了钠型沸石的吸附动力学研究。

关键词: 焦化; 废水; 改性斜发沸石; 氨; 氮

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006 - 5008 (2007) 06 - 0012 - 03

STUDY ABOUT ABSORBING AMMONIA AND NITROGEN IN WASTE COKING WATER WITH MODIFIED CLINOPTILOLITE

Li Daliang¹, Li Gangli¹, Zhao Dan², Wang Shuguang³, Luan Zhaokun³

(1. Tangshan Jianlong Industry Co., Ltd., Zunhua, Hebei, 064200; 2. College of Science, Northeast University, Shenyang, Liaoning, 110004; 3. Ecological Environment Research Center, Chinese Academy of Science, Beijing, 100085)

Abstract: The absorption of ammonia and nitrogen in waste coking water by means of modified clinoptilolite is studied, the influence is checked of pH value, the initial density of ammonia and nitrogen and competing positive ion on the absorption, and the absorption dynamics of clinoptilolite studied.

Key Words: coking; waste water; modified clinoptilolite; ammonia; nitrogen

$\text{NH}_3 - \text{N}$ 是钢铁工业污水中尤其是焦化废水的主要污染物之一, 近年来许多国家对污水中 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的排放制订了越来越严格的标准。如何改善和解决焦化废水对环境的污染问题, 已成为摆在人们面前的一个迫切需要解决的课题。目前水中 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 去除主要采用生化法, 例如合肥钢铁集团公司焦化厂、安阳钢铁公司焦化厂、昆明焦化制气厂采用 A/O (缺氧/好氧) 法生物脱氮工艺, 运行结果表明该工艺运行稳定可靠, 废水处理效果良好, 但是处理设施规模大, 投资费用高。天然斜发沸石因具有对 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 高选择性, 具有对温度等外界条件变化的高抗干扰能力, 具有易于再生、投资少且运行费用低等优点, 而被广泛研究用于去除水中 $\text{NH}_3 - \text{N}$, 并已有大规模工程实例。

1 实验部分

1.1 钠型沸石的制备及表征

收稿日期: 2007 - 08 - 09

将 15 g 粒径 0.5 ~ 0.8 mm 的沸石和 100 mL 饱和氯化钠溶液放置于锥形瓶中, 振荡 12 h 后倒出上清液并用去离子水洗涤, 然后再加入 100 mL 饱和氯化钠溶液, 重复上述步骤, 最后将沸石在 105 °C 下烘干制得钠型沸石。按照文献 [1] 报道的方法测定沸石样品的饱和吸附容量, 采用 X 射线粉末衍射测定沸石样品的成分, 采用 N_2 吸附法测定沸石样品的比表面。

1.2 静态吸附平衡实验

在 100 mL 不同氨氮初始浓度的溶液中分别加入 0.1 g 钠型沸石, 调节 pH 后在 25 °C 下, HZQ - C 空气浴振荡器上以 180 转 /min 速度振荡 24 h, 然后用 0.45 μm 滤膜过滤, 测定上清液中氨氮浓度。同时配制含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 等阳离子的氨氮溶液。取 100 mL 于锥形瓶中, 分别加入 0.1 ~ 1.0 g 的钠型沸石重复上述实验。

1.3 吸附动力学实验

取 2.0 g 钠型沸石于 2 000 mL 氨氮浓度为 50 mg/L 的溶液中, 在混凝搅拌器上以 300 转 /min 的速度连续搅拌并计时取样, 经 0.45 μm 滤膜过滤后测氨氮浓度。同时进行不同粒径天然斜发沸石的吸附动力学对比实验。

2 结果与讨论

2.1 钠型沸石的表征

按照文献 [1] 报道的方法测得沸石原矿和钠型沸石的饱和吸附容量分别为 0.56 mmol/g、1.1 mmol/g, 可见经改性后沸石对氨氮的吸附能力有较大幅度地提高。X 射线粉末衍射测定沸石原矿和钠型沸石的主要成分为斜发沸石, 同时含有少量的云母、蒙脱石、长石、石英等, 且由 X 射线粉末衍射谱图发现经改性后其晶形无明显变化; 采用 N_2 吸附法测得沸石原矿和钠型沸石的比表面分别为 8.1 m^2/g 、8.7 m^2/g , 其比表面变化不明显, 说明钠型沸石饱和吸附容量的提高不是由表面积的改变引起的。

2.2 钠型沸石的吸附等温线

采用 Langmuir 和 Freundlich 方程分别对钠型沸石吸附氨氮的吸附等温线 (图 1) 进行拟合计算, 相关系数分别为 0.95 和 0.91, 因此 Langmuir 和 Freundlich 方程均可很好地描述 $\text{NH}_4^+ - \text{Na}^+$ 间的交换平衡。同时质量作用定律也能很好的描述固 / 液相间的吸附平衡关系, 根据质量作用定律可求得钠型沸石进行离子交换时的选择性系数 α , α 的大小可表明沸石上 Na^+ 被其它阳离子交换的难易程度, 表 1 中数据表明, 改性钠型沸石对阳离子交换顺序符合 Ames 的发现, $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。

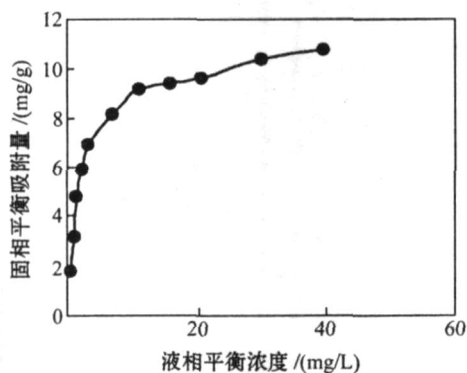


图 1 25 时钠型沸石吸附等温线

表 1 钠型沸石的选择性系数

$\alpha_{\text{NH}_4^+, \text{Na}}$	$\alpha_{\text{Ca}, \text{Na}}$	$\alpha_{\text{Mg}, \text{Na}}$	$\alpha_{\text{K}, \text{Na}}$
1.4 ~ 3.2	0.3	0.11	8.0

2.3 pH 值和氨氮初始浓度对吸附平衡的影响

图 2 为不同 pH 值时钠型沸石对 NH_4^+ 的吸附等温线。根据 Jorgensen 等人的研究结果, 钠型沸石对 NH_4^+ 的吸附选择性随 pH 升高而显著降低, Jorgensen 的平衡数据表明, pH = 5 时 $\alpha_{\text{NH}_4^+, \text{Na}} = 11.5$, pH = 7 时 $\alpha_{\text{NH}_4^+, \text{Na}} = 3.35$, pH = 9 时 $\alpha_{\text{NH}_4^+, \text{Na}} = 0.563$ 。图 2 曲线较好地吻合了 Jorgensen 的结论。图 3 为不同 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 初始浓度下, 钠型沸石对 NH_4^+ 的吸附等温线。图 3 的曲线表明, 当氨氮浓度在钠型沸石饱和交换容量的 50% 以下时, 沸石对 NH_4^+ 的选择性高, 吸附效果好。因此 $Y_{\text{NH}_4^+} = 0.5$ 是钠型沸石吸附氨氮行为发生偏离的分界点, 选择性系数 $\alpha_{\text{NH}_4^+, \text{Na}}$ 的值增加到这一点后开始下降。 $Y_{\text{NH}_4^+} < 0.5$ 的体系有利于沸石对氨氮的吸附, 因此钠型沸石更适于去除低浓度 NH_4^+ , $Y_{\text{NH}_4^+} < 0.5$ 是保证沸石对 NH_4^+ 高选择性的重要因素之一。

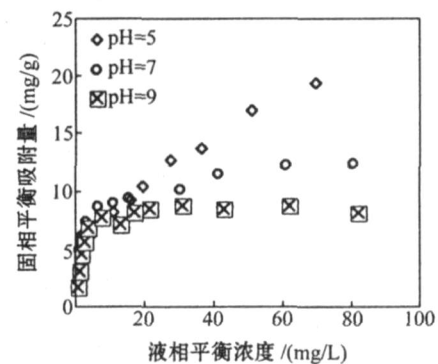


图 2 25 时 pH 值对钠型沸石吸附氨氮的影响

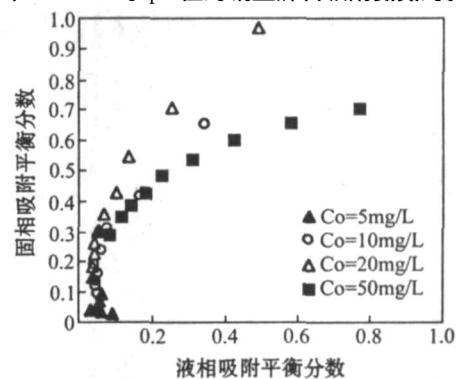


图 3 25 时氨氮初始浓度对钠型沸石吸附氨氮的影响

2.4 竞争阳离子对钠型沸石吸附氨氮的影响

本实验考察了废水中常见的 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ 等阳离子对钠型沸石吸附氨氮行为的影响, 7 种不同组成的溶液列于表 2。图 4 为钠型沸石在 7 种不同组成的溶液中的吸附平衡曲线。系列 1、4、5、6 的吸附曲线较为相似, 均对钠型沸石吸附氨氮的行为产生了较大抑制作用, 使钠型沸石吸附氨氮的能力降低约 30%。系列 2、3 对钠型沸石吸附氨氮

的抑制作用较小,使钠型沸石吸附氨氮的能力降低约 15%。以上实验结果表明了 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} 等阳离子对钠型沸石吸附氨氮的抑制作用的强弱,其顺序为 $\text{K}^{+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$,吻合了钠型沸石对阳离子选择性交换能力。

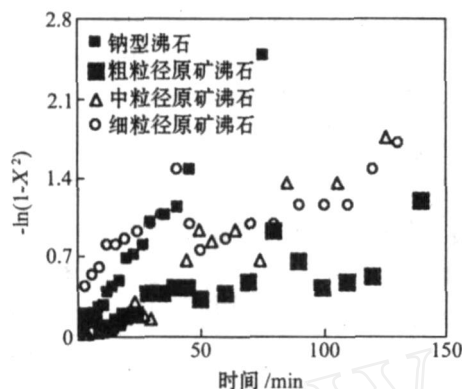


图 4 25 时竞争离子对钠型沸石吸附氨氮的影响

表 2 竞争阳离子共存的溶液组成 mmol/L

初始溶液	$\text{NH}_3\text{-N}$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	总量
系列 1	1.78	3.78	0	0	5.56
系列 2	1.78	0	4.13	0	5.91
系列 3	1.78	1.98	1.97	0	5.73
系列 4	1.78	0	2.02	0.4	4.2
系列 5	1.78	1.89	0	0.4	4.07
系列 6	1.78	0	0	0.8	2.58
系列 7	1.78	0	0	0	1.78

2.5 吸附动力学实验

Vemeulen给出了斜发沸石内扩散机理的离子交换模型:

$$X = [1 - \exp(-D\pi^2 t/r^2)]^{1/2}$$

式中: X——固相平衡分数;

D——扩散系数;

t——时间;

r——粒子半径。

上式可转化为:

$$-\ln(1-X^2) = t(D\pi^2/r^2)$$

由图 5 的曲线可见,溶液中 NH_4^{+} 在钠型沸石上的吸附很好地符合 Vemeulen模型,其相关系数 $R=0.98$, 扩散系数 $D=1.86 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, 而溶液中 NH_4^{+} 在沸石原矿上的离子交换则不满足 Vemeulen模型。

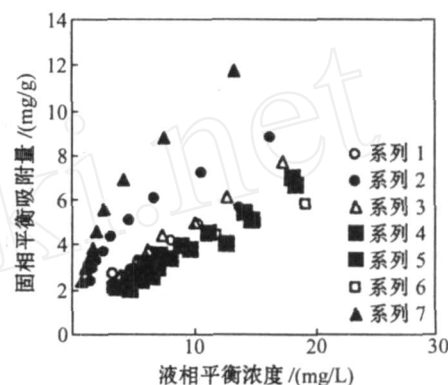


图 5 25 时沸石吸附氨氮速率的 Vemeulen模型

3 结论

(1) 钠型沸石对水中 NH_4^{+} 的吸附等温线较好的吻合 Langmuir和 Freundlich方程。

(2) 钠型沸石对 NH_4^{+} 的选择性随着 pH 值的升高而降低, $Y_{\text{NH}_4^{+}}=0.5$ 是钠型沸石吸附氨氮行为发生偏离的分界点, $Y_{\text{NH}_4^{+}} < 0.5$ 的体系有利于沸石对氨氮的吸附。

(3) 溶液中 K^{+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等竞争阳离子存在对钠型沸石吸附 NH_4^{+} 的能力有抑制作用。

(4) 钠型沸石吸附氨氮的速率控制步骤是内扩散步骤, 可以用 Vemeulen模型描述。

参考文献:

- [1] Shin - Jyung Kang, Kazuhiko Egashira and Akira Yoshida [M]. Applied Clay Science, 1998. 117 - 135.