

不同产地粉末状沸石去除水中低浓度氨氮性能比较

李晓波, 胡保安, 顾平

(天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: 通过静态试验比较了不同产地粉末状沸石去除水中低浓度氨氮的性能。结果表明, 不同产地粉末状沸石对氨氮的吸附性能差别较大, 按吸附容量由高到低依次为: 缙云沸石 > 阜新沸石 > 信阳沸石 > 赤峰沸石; 不同产地的粉末状沸石对氨氮的去除率达到最大时的 pH 值不同, 缙云沸石和阜新沸石在 pH 值为 6 时对氨氮的去除率最高, 信阳沸石和赤峰沸石则在 pH 值分别为 8 和 10 时最高。对沸石吸附前、后水中离子浓度的测定结果表明, 沸石吸附氨氮不会增加水中有害离子的浓度, 用于对饮用水的处理是可行的。

关键词: 饮用水; 粉末状沸石; 氨氮; 去除效果; 性能比较

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2007)03-0067-04

Performance Comparison among Different Powdered Zeolites for Removing Low-concentration Ammonia Nitrogen from Water

LIXiao-bo, HUBao-an, GUPing

(School of Environment Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The performances of different powdered zeolites for removing low-concentration ammonia nitrogen from water were compared through batch experiments. The results indicate that the adsorption performances of different powdered zeolites are different. The adsorption capacity is decreased in the order of Jinyun zeolite, Fuxin zeolite, Xinyang zeolite, and Chifeng zeolite. The highest removal efficiencies of ammonia nitrogen by different powdered zeolites are under different pH values. The highest removal efficiencies by Jinyun zeolite and Fuxin zeolite are at pH 6, Xinyang zeolite at pH 8 and Chifeng zeolite at pH 10. The change of ion concentration shows that the adsorption of ammonia nitrogen by zeolites will not add noxious elements into the water. Therefore, the treated water coincides with the standards of drinking water.

Key words: drinking water; powdered zeolites; ammonia nitrogen; removal efficiency; performance comparison

氨氮为微污染源水中的常见污染物,其含量多在 5 mg/L 以下,常规工艺对其基本无去除作用。

沸石对氨氮具有很强的选择吸附能力^[1~3],且比表面积越大吸附能力越强。但已有的研究多集中在颗粒状沸石对水中较高浓度氨氮的吸附处理上^[4~6],而对粉末状沸石去除水中低浓度氨氮的研究报道尚不多见。为此,笔者对比了不同产地的 4 种粉末状沸石对模拟微污染地表水中低浓度氨氮的

吸附性能,同时考察了 pH 值和水中共存阳离子对氨氮去除率的影响,以及经沸石吸附后水中离子浓度的变化情况,以为沸石的选择提供依据。

1 试验部分

1.1 试验材料

试验所用沸石来自河南信阳、内蒙古赤峰、辽宁阜新及浙江缙云。将天然沸石研磨后筛分为粉末状和粒状两种。用激光粒度分析仪测定各种沸石的平

均粒径,结果见表 1。

表 1 沸石粒径

Tab 1 Particle size of different zeolites μm

产地	信阳	赤峰	阜新		缙云	
性状	粉末状	粉末状	粉末状	粒状	粉末状	粒状
平均粒径	39.71	42.68	44.65	1108.62	34.36	706.03

试验所用药品均为分析纯。试验原水由人工配制,向蒸馏水中加入氯化铵配制成氨氮浓度为 1 000 mg/L 的储备液,试验中将其稀释为所需浓度。

1.2 试验方法

试验中,水温为 (12 ± 0.5) 。预备性试验测得粉末状沸石的吸附平衡时间为 15 min,试验中为确保反应达到平衡,将反应时间均取为 60 min。

吸附等温线的绘制

在烧杯中分别加入 250 mL 不同氨氮浓度的原水和 0.2 g 不同种类的沸石,用六联搅拌机以 260 r/min 的速度搅拌至平衡,经 0.22 μm 的微滤膜过滤后测定滤液中氨氮浓度,求出沸石的吸附容量,绘制吸附等温线。

pH 值对沸石吸附氨氮的影响

原水氨氮浓度为 5 mg/L,用 0.01 mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液调节原水 pH 值,比较不同初始 pH 值时不同产地沸石对原水中氨氮的去除率。由于 HCl 和 NaOH 溶液的用量很少,故 Cl^- 和 Na^+ 对沸石吸附氨氮的影响可以忽略。

阳离子对沸石吸附性能的影响

配制氨氮浓度为 5 mg/L, Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度分别为 0.01 mol/L 的原水,用不同产地沸石做氨氮吸附试验,比较对氨氮的去除率。

沸石吸附后水中离子浓度的变化

向相同体积 (500 mL)、相同氨氮初始浓度 (5 mg/L) 的原水中分别加入 1.25 g 不同种类的沸石,搅拌至吸附平衡后,用 0.22 μm 的滤膜过滤后测定滤液中各种离子的浓度,并与吸附前的比较。

1.3 检测方法与仪器

氨氮:纳氏试剂分光光度法, TU-1800 紫外/可见分光光度计;阴离子浓度:离子色谱法, D DNEX-600 型离子色谱仪;阳离子浓度:原子吸收法, 180-80 偏振塞曼原子吸收光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 不同产地沸石的吸附性能

2.1.1 不同产地粉末状沸石的吸附等温线

图 1 为不同产地粉末状沸石的吸附等温线。

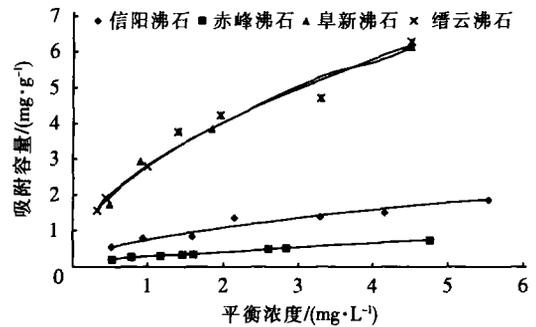


图 1 不同产地粉末状沸石的吸附等温线

Fig 1 Adsorption isotherm of different powdered zeolites

由图 1 可以看出,相同条件下,不同产地粉末状沸石吸附氨氮的性能有较大差别,赤峰沸石与信阳沸石的吸附性能较为相近,信阳沸石略优于赤峰沸石;阜新沸石和缙云沸石对氨氮的吸附性能远远大于前两者的,在液相平衡浓度为 0 ~ 5 mg/L 的范围内,二者的吸附等温线基本重合,说明其吸附性能基本相同。因此,对氨氮的吸附容量由大到小依次为:缙云沸石 > 阜新沸石 > 信阳沸石 > 赤峰沸石。

2.1.2 不同性状沸石吸附性能比较

对产自阜新和缙云的粒状沸石和粉末状沸石分别测定了吸附等温线,以考察不同性状沸石对氨氮的吸附性能,结果见图 2。

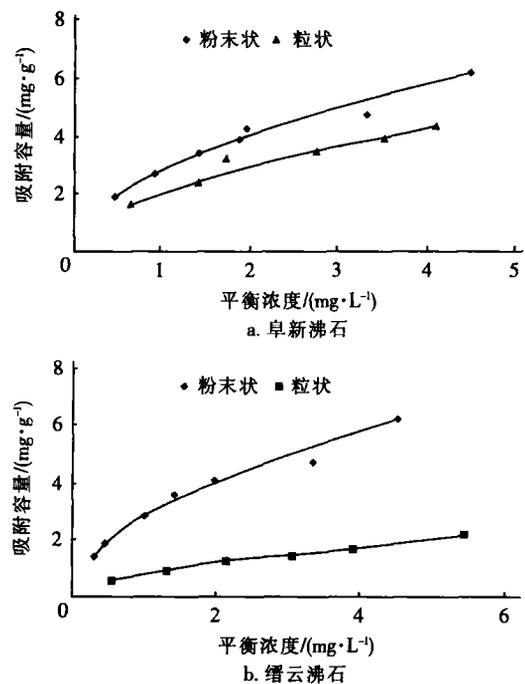


图 2 不同性状沸石的吸附性能

Fig 2 Adsorption ability of ammonia by different particle sizes zeolites

由图 2 可以看出,粒径对不同产地沸石吸附氨氮性能的影响是不同的。对于阜新沸石,粒径由 1 108.62 μm 减小到 44.65 μm 时,对氨氮的吸附容量上升了 38% 左右。对于缙云沸石,其吸附性能与粒径的关系更加明显,在粒径变化幅度小于阜新沸石的情况下,其对氨氮吸附容量的变化远大于阜新沸石的,粒径为 34.36 μm 的粉末状沸石对氨氮的吸附容量是粒径为 706.05 μm 的粒状沸石的 3.6 倍左右,且液相平衡浓度越高,这种差别越大。可见,粉末状缙云沸石的吸附性能明显优于粒状沸石,可有效解决粒状沸石因用量太大而不经济的问题。

2.2 粉末状沸石去除氨氮的影响因素

2.2.1 pH 值对氨氮去除率的影响

关于 pH 值对沸石吸附氨氮效果的影响,不同研究者得出了不同的结论。刘玉亮等认为 pH 值为 6 时对氨氮的去除率最高^[7];而李晔等的结论是 pH 值在 3.5~8 时,对氨氮的去除率随 pH 值的升高而增大^[8]。

图 3 为原水氨氮浓度为 5 mg/L 时,不同初始 pH 值下不同产地的粉末状沸石对水中氨氮的去除情况。

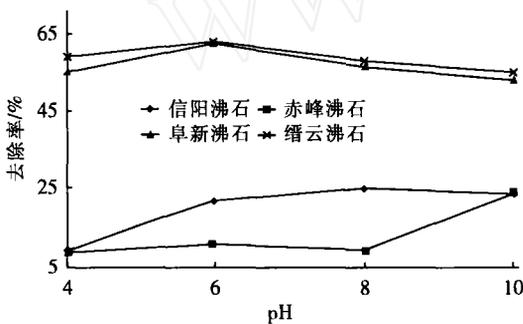


图 3 pH 值对氨氮去除率的影响

Fig 3 Ammonia removal efficiency at different pH

由图 3 可知,对于不同产地的粉末状沸石,pH 值对其吸附氨氮效果的影响差别较大。可见,不同研究者结论不同的原因可能是他们所用的沸石产地不同,刘玉亮等人试验所用的沸石来自浙江缙云,其结论与笔者对缙云沸石的试验结果一致;李晔等人所用的沸石产自黑龙江,因此得出了不同的结论。

2.2.2 共存阳离子对氨氮去除率的影响

水中有阳离子共存时,不同产地的粉末状沸石对氨氮的吸附去除率见表 2。

由表 2 可见,不同的阳离子对氨氮去除率的影

响是不同的。在 3 种阳离子中,Na⁺的存在使粉末状沸石对氨氮去除率的下降幅度最大,Ca²⁺与 Mg²⁺对氨氮去除率的影响均小于 Na⁺,且 Ca²⁺的影响略大于 Mg²⁺的。水中共存阳离子对粉末状沸石去除氨氮效果影响的大小顺序为 Na⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺,这与沸石对阳离子选择吸附交换能力的顺序相吻合。

表 2 共存阳离子对不同产地粉末状沸石去除氨氮的影响

Tab 2 Removal efficiency of ammonia co-existed with three cations by different powdered zeolites %

沸石产地	氨氮去除率			
	无共存阳离子时	存在 Na ⁺ 时	存在 Ca ²⁺ 时	存在 Mg ²⁺ 时
信阳	22.10	18.27	20.31	21.10
赤峰	11.34	9.14	10.02	10.55
阜新	62.15	49.31	56.76	58.89
缙云	63.11	52.03	57.97	59.11

2.3 经沸石吸附后水中离子浓度的变化

选择对氨氮去除效果较好的阜新粉末状沸石和缙云粉末状沸石进行试验,考察了沸石吸附前、后水中离子浓度的变化情况,结果见表 3。

表 3 沸石吸附前、后水中离子浓度

Tab 3 Ion concentrations in raw water and treated water

离子	原水	吸附后水	
		阜新沸石	缙云沸石
Ca ²⁺ / (mg · L ⁻¹)	0.1	0.4	1.5
Na ⁺ / (mg · L ⁻¹)	0.1	9.1	7.3
Mg ²⁺ / (mg · L ⁻¹)	0.08	0.36	1.2
K ⁺ / (mg · L ⁻¹)	0.1	0.5	0.5
Mn ²⁺ / (μg · L ⁻¹)	3.21	3.7	1.9
Pb ²⁺ / (μg · L ⁻¹)	4		
Cu ²⁺ / (μg · L ⁻¹)	6	2	11
Cr ⁶⁺ / (μg · L ⁻¹)	0.3		
F ⁻ / (mg · L ⁻¹)			0.0357
Cl ⁻ / (mg · L ⁻¹)	12.9313	20.1755	22.2349
SO ₄ ²⁻ / (mg · L ⁻¹)		0.6022	0.3944

注: 空白处均表示未检出。

由表 3 可知,经沸石吸附后水中 Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、K⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、F⁻ 浓度有所增加,而 Pb²⁺ 和 Cr⁶⁺ 浓度有所降低,说明沸石对部分有害金属离子也有一定的去除作用。

3 结论

不同产地粉末状沸石去除水中低浓度氨氮的性能差别较大,吸附容量由高到低依次为:缙云沸石 > 阜新沸石 > 信阳沸石 > 赤峰沸石。

(下转第 73 页)

后, TiO_2/GAC 对 TOC 的去除效果强于 GAC,这是因为:虽然负载二氧化钛会堵塞活性炭的部分孔隙,但却能明显提高其电催化再生效果,且 TiO_2 在电流的作用下能够产生降解有机物的活性自由基。不过,由于电催化再生的时间较短,两种活性炭去除水中 TOC 的差别并不明显。

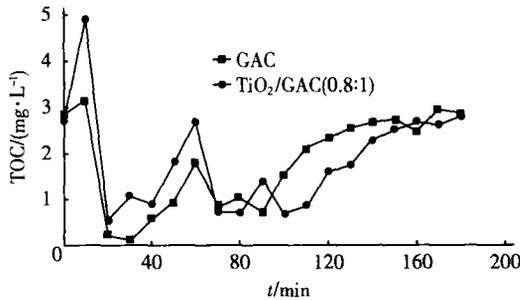


图 5 去除自来水中 TOC 的效果比较

Fig 5 Comparison of TOC removal between GAC and TiO_2/GAC

3 结论

电催化可使吸附在 TiO_2/GAC 上的有机物降解,从而使活性炭获得原位电化学再生。

随着活性炭上 TiO_2 负载量的增加,活性炭的再生时间减少,再生能力增强。

电催化再生可显著提高 TiO_2/GAC 对自来

水中 TOC 的吸附能力。

参考文献:

- [1] 李素芹,相会如,何亚明. 含 TiO_2 光催化剂的颗粒活性炭的吸附性能、再生性能和光催化性能 [J]. 云南大学学报, 2002, 24 (1A): 25 - 28.
- [2] 安太成,何春,朱锡海,等. 三维电极电助光催化降解直接湖蓝水溶液的研究 [J]. 催化学报, 2001, 22 (2): 193 - 197.
- [3] 曾抗美,董海山,史建福,等. 活性炭多维电极法去除水中溶解态腐殖酸研究 [J]. 水处理技术, 2002, 28 (6): 343 - 346.
- [4] An Taicheng, Zhu Xihai, Xiong Ya. Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue aqueous solutions with three dimensional electrodes-photocatalytic reactor [J]. Chemosphere, 2002, 46 (6): 897 - 903.
- [5] 冷文华,成少安,张鉴清,等. 光电催化和光产生过氧化氢联合降解苯胺 [J]. 环境科学学报, 2001, 21 (5): 115 - 117.
- [6] 王瑛,安太成,黄延辉,等. 氧化絮凝床技术处理电脑废水研究 [J]. 水处理技术, 2002, 28 (4): 224 - 226.

E - mail: antc99@gig.ac.cn

收稿日期: 2006 - 08 - 07

(上接第 69 页)

粉末状缙云沸石的吸附容量是粒状的 3.6 倍左右,粉末状阜新沸石的吸附容量则仅比粒状的提高了 38%。

pH 值对不同产地粉末状沸石去除氨氮效果的影响差别较大,缙云沸石和阜新沸石在 pH 值为 6 时对氨氮的去除率最大,信阳沸石和赤峰沸石对氨氮去除率达最大时的 pH 值则分别为 8 和 10。

沸石吸附去除氨氮不会增加水中有害离子的浓度,用于对饮用水的处理是可行的。

参考文献:

- [1] Booker N A, Cooney E L, Priestley A J. Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite [J]. Water Sci Technol, 1996, 34 (9): 17 - 24.
- [2] Milan Z, Sanchez E, Weiland P, et al. Ammonia removal from anaerobically treated piggery manure by ion exchange in columns packed with homoionic zeolite [J]. Chem Eng J, 1997, 66 (1): 65 - 71.

- [3] Ortega E, Cheesman C, Knight J, et al. Properties of alkali-activated clinoptilbite [J]. Cem Concr Res, 2000, 30 (10): 1641 - 1646.
- [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.
- [5] 田文华,文湘华,钱易. 沸石滤料曝气生物滤池去除 COD 和氨氮 [J]. 中国给水排水, 2002, 18 (12): 13 - 15.
- [6] 邓慧萍,吴国荣,张玉先. 沸石和活性炭除氨氮、有机物的互补作用 [J]. 中国给水排水, 2004, 20 (5): 13 - 15.
- [7] 刘玉亮,罗固源,阙添进,等. 斜发沸石对氨氮吸附性能的试验分析 [J]. 重庆大学学报:自然科学版, 2004, 27 (1): 62 - 65.
- [8] 李晔,王建兵,肖文浚,等. 沸石去除水源中低浓度氨氮的实验研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2003, 25 (2): 4 - 6.

E - mail: lixiaobo18@163.com

收稿日期: 2006 - 08 - 29