

氨氮在天然沸石上的吸附及解吸¹⁾

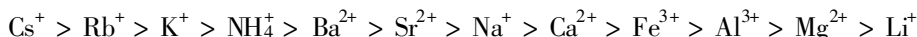
张 曦 吴为中 温东辉 李文奇 唐孝炎

(北京大学环境科学中心, 北京, 100871)

摘 要 研究了氨氮浓度、温度、时间、共存阳离子等对氨氮在天然沸石上吸附的影响, 比较了 HCl 及 NaCl 溶液对氨氮解吸的效果, 初步探讨了沸石吸附氨氮后自然硝化的规律. 结果显示, 随着氨氮浓度的增大或温度的升高, 沸石吸附量上升, 最大可达 $11.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 沸石吸附的初始阶段 (0—8h), 沸石吸附量随时间显著上升, 此后趋于平缓; 在不同阳离子共存的情况下, K^+ 可使沸石吸附量降低 50% 以上; HCl 溶液对氨氮解吸的效果好于 NaCl 溶液, 解吸率最高可达到 60%; 沸石吸附的氨氮在硝化细菌作用下可转化为硝氮, 溶液中硝氮浓度 120h 后可达 $9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在总氮中比率达到 27%.

关键词 氨氮, 沸石, 吸附, 解吸, 硝化.

天然沸石是含水多孔铝硅酸盐的总称, 其结晶构造主要由 (SiO) 四面体组成, 其中部分 Si^{4+} 为 Al^{3+} 取代, 导致负电荷过剩, 因此, 结构中有碱金属 (或碱土金属) 等平衡电荷的离子. 同时沸石构架中有一定孔径的空腔和孔道, 决定了其具有吸附、离子交换等性质^[1, 2], 其离子交换选择性顺序为:



可见其对氨氮具有很强的选择性吸附能力, 因而可被应用于氨氮废水的处理^[3, 4].

本实验探讨了氨氮浓度、温度、时间、共存阳离子对天然沸石吸附氨氮的影响, 研究了不同化学洗脱液对氨氮解吸的效果, 考察了沸石所吸附的氨氮在溶液中的自然硝化作用, 旨在探索氨氮在沸石上吸附及解吸的规律, 为沸石用于氨氮废水处理奠定基础.

1 实验部分

1.1 沸石的静态吸附实验

选取浙江缙云产斜发沸石 (典型晶胞组成为: $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) 为试验材料. 其主要物理特性为: Si/Al 为 4.2—5.3, 粒径为 2—3cm, 孔隙率为 30—40%, 动力学直径为 $3.9 \text{ \AA}$

称取 30g 沸石放入 500ml 锥形瓶中, 加入不同浓度 (C_0) 的 NH_4Cl 溶液 200ml, 置恒温水浴振荡器中振荡, 使氨氮在液相和沸石固相间的分配达到平衡, 72h 后取出样品, 静置 15min, 取上清液测定 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的平衡浓度 (C_e), 计算沸石对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的吸附

2002 年 5 月 17 日收稿.

1) 基金项目: 科技部重大专项“滇池流域农业面源污染控制技术” (K99053502).

量. 实验中改变 NH_4Cl 溶液浓度、温度、振荡时间、共存阳离子等实验条件, 进行不同条件下的吸附实验对比. 吸附量 (Γ , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 计算公式如下:

$$\Gamma = (C_0 - C_e) V / m$$

式中, C_0 : NH_4Cl 溶液起始浓度, $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$; C_e : 吸附后 NH_4Cl 溶液平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$; V : 溶液体积, l ; m : 沸石重量, g .

1.2 化学解吸实验

将不同 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度下吸附达到平衡的沸石置于恒温箱中, $75\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12h , 然后在干燥器中静置至室温. 按上述步骤放入锥形瓶, 加入 NaCl 或 HCl 溶液恒温振荡 72h , 取出后测定沸石的吸附量, 以新鲜沸石吸附量为对比计算解吸率 (η , %).

$$\eta = (1 - \Gamma / \Gamma_0) \times 100\%$$

式中, Γ_0 : 新鲜沸石氨氮吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Γ : 解吸后沸石残留的氨氮吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

1.3 自然硝化实验

在与阳光及大气接触的开放条件下, 将 30g 沸石浸没于 $5\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ NH_4Cl 溶液中, 使之静置吸附, 3d 后沸石表面生长出绿色藻类, 此时取出沸石, 缓慢清洗沸石表面残留的 NH_4Cl 溶液, 于 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12h , 在干燥器中静置至室温, 然后置于 500ml $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 NH_4Cl 溶液中, $20\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温并光照条件下培养, 定期检测溶液 pH 值、溶解氧 (DO) 以及溶液中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 及 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的浓度, 考察沸石吸附氨氮的自然硝化作用.

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

图 1 显示了不同温度下沸石在 $\text{NH}_3\text{-N}$ 起始浓度为 $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ — $10\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 NH_4Cl 溶液中的吸附量. 从图 1 可见, 随着氨氮浓度的增大, 吸附平衡后沸石上氨氮的吸附量上升. $\text{NH}_3\text{-N}$ 起始浓度小于 $1000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 随着浓度的增大, 沸石吸附量上升趋势明显, 曲线较陡; $\text{NH}_3\text{-N}$ 起始浓度大于 $1000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 后, 吸附量随浓度的上升趋势减缓; $\text{NH}_3\text{-N}$ 起始浓度大于 $5000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 后, 曲线形成一平台, 表明沸石吸附达到最大值, 约为 $11.5\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 同时, 随着温度的升高, 沸石吸附量亦增大, 但在 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 的变化范围内, 吸附量增加不多. 沸石这种吸附特性符合 Freundlich 吸附规律^[5], 即吸附量与溶液浓度的对数关系为线性. 根据 Freundlich 吸附等温式 ($\Gamma = KC^{1/n}$), 可拟合出以上三条等温线的吸附方程式, 结果见表 1.

表 1 不同温度下的吸附等温式

Table 1 Adsorption equations in the different temperatures

$T / \text{ }^\circ\text{C}$	吸附等温式	相关系数	K	n
25	$\ln \Gamma = 0.8005 \ln C - 4.4389$	0.9883	0.0118	1.2492
35	$\ln \Gamma = 0.7916 \ln C - 4.3317$	0.9883	0.0131	1.2633
45	$\ln \Gamma = 0.7915 \ln C - 4.2479$	0.9850	0.0143	1.2634

氨氮在沸石上的吸附机理以化学吸附作用与离子交换作用为主. 溶液中氨氮浓度愈大, 可供交换的氨氮较多, 而且溶液本体与沸石表面形成的浓度差愈大, 造成氨氮向沸石内部迁移并进行交换反应的动力也愈大, 因此, 沸石的吸附量增加; 当温度升高时, 不仅使得氨氮克服沸石表面界膜阻力的能力增加, 而且促使沸石表面吸附的氨氮沿沸石微孔向沸石内部迁移, 因而沸石吸附量也增大.

图2 显示吸附前后溶液 pH 值的变化, 随着温度的上升 pH 值升高的趋势变得明显. 根据氨氮在沸石上吸附的离子交换机理, 加上对沸石结构组成的综合分析, 可认为是沸石晶体中 Na^+ 等平衡电荷离子被 NH_4^+ 取代而进入溶液, 造成溶液 pH 值升高.

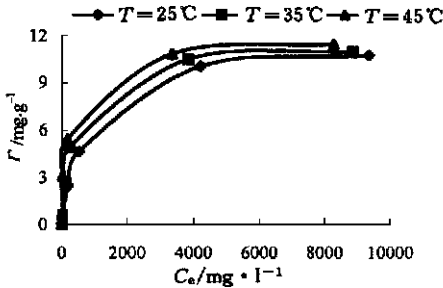


图 1 不同温度下氨氮在沸石上的吸附等温线

Fig 1 Adsorption isotherms of ammoniac nitrogen onto the zeolite in the different temperatures

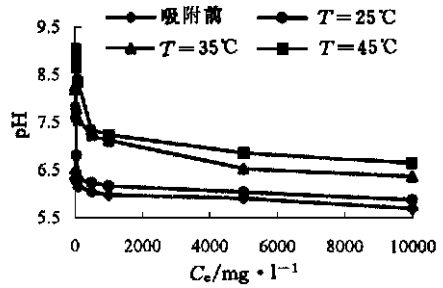


图 2 吸附前后溶液 pH 值的变化

Fig 2 pH values in NH_4Cl solution before and after adsorption

2.2 吸附速率

图3 是 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 氨氮浓度为 $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时溶液中沸石吸附量随时间变化的曲线. 在沸石吸附的初始阶段 ($0\text{--}8\text{h}$), 沸石吸附量随时间显著上升, 此后趋于平缓, $8\text{--}48\text{h}$ 内吸附量增加不大, 显示了沸石“快速吸附, 缓慢平衡”的特点. 根据时间等温线, 可计算此条件下沸石吸附速率, 发现其符合班厄姆公式: $\text{d}\Gamma/\text{d}t = \Gamma/(\alpha t)$. 其中 Γ 表示吸附量, t 表示时间, α 为吸附速率常数. 本实验中吸附量和时间取对数后具有较好的线性关系: $\ln \Gamma = 0.132 \ln t - 3.8412$ ($r = 0.9715$).

2.3 共存阳离子的影响

多种阳离子都存在对氨氮的吸附竞争, 尤其是 K^+ , 沸石对其吸附能力在氨氮之上. 实验选择 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 四种金属离子 (浓度均为 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) 与氨氮共存, 分别在 $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 和 $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 两种氨氮浓度下, 测定沸石吸附量的变化. 结果见图 4. 由图 4 可见, 在阳离子共存的情况下, 沸石对氨氮的吸附量降低, 而以 K^+ 的影响最大, 使得沸石对氨氮的吸附量降低 50% 以上, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 三种离子的影响相仿, 差别不大.

2.4 化学洗脱作用下沸石的解吸

氨氮在沸石上的吸附主要基于离子交换和化学吸附作用, 同样地, 如果采用较高浓度的洗脱液使沸石上的氨氮被交换下来, 则能够达到解吸的目的. 图 5 显示了在 $250\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 NaCl 和 HCl 溶液洗脱作用下沸石上氨氮的解吸情况. HCl 溶液对沸石解吸的效果较好, 在不同的氨氮浓度下其解吸率均高于 NaCl 溶液, 最高达到 60%, 这是由于

H^+ 比 Na^+ 更容易取代 NH_4^+ 的缘故; 而在两种洗脱液中都呈现出沸石解吸率随着沸石吸附量的增大而增大的现象, 其原因在于初始吸附的氨氮不仅在沸石表面结合较牢固, 而且向沸石内部迁移, 因此, 不易被其它离子取代, 而沸石表面被氨氮完全占据后, 吸附作用愈来愈弱, 结合不甚牢固, 因此, 后吸附的氨氮容易被洗脱。

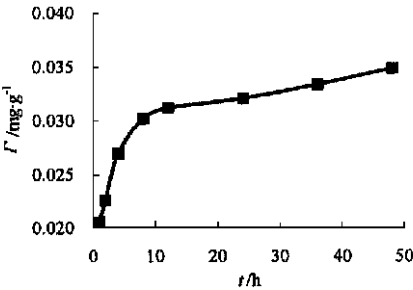


图 3 沸石吸附量随时间的变化曲线
Fig 3 Curve of adsorption capacity variation with time

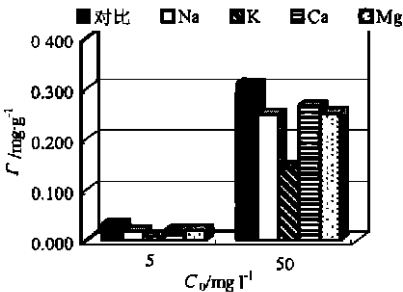


图 4 共存阳离子对吸附量的影响
Fig 4 Effects of coexisting cations on the adsorption capacity

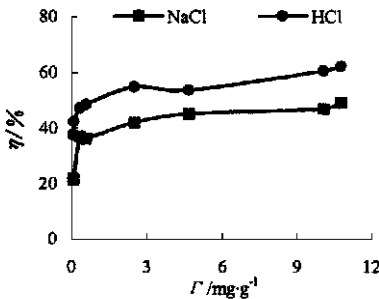


图 5 不同溶液对氨氮解吸的效果
Fig 5 Effects of different solution on the desorption efficiency

2.5 氨氮的自然硝化

实验中沸石吸附氨氮后暴露于大气和阳光之中, 以满足自然硝化细菌生长的条件. 在这种自然硝化过程中, 沸石表面氨氮在硝化细菌作用下转化为硝氮, 致使溶液中硝氮浓度升高. 同时, 沸石孔径中的氨氮向外部迁移, 逐步转化为硝氮, 这实际上是一种微生物作用下的解吸作用. 而新鲜沸石上由于没有细菌生长, 因而只有吸附作用发生.

由图 6 可见, 自然硝化过程中溶液 pH 值先升后降, 其原因在于表面生长有大量硝化细菌的沸石浸没在 NH_4Cl 溶液中, 沸石由于未达到其吸附容量, 因此, 继续吸附氨氮, 造成溶液 pH 值升高. 此后由于硝化作用的进行, 溶液中硝氮浓度增大, 因此, pH 值降低; 与此同时, 与新鲜沸石形成对比, 生长有硝化菌的沸石在溶液中出现 DO 显著降低的现象, 这是硝化过程中氨氮被氧化成硝氮而耗氧的结果. 图 7 显示了自然硝化过程中硝氮浓度明显上升的趋势, 开始为零, 120h 后接近 $9\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 在所有氮形态中比率达到 27% (见表 2), 此后硝氮的增长趋于平缓.

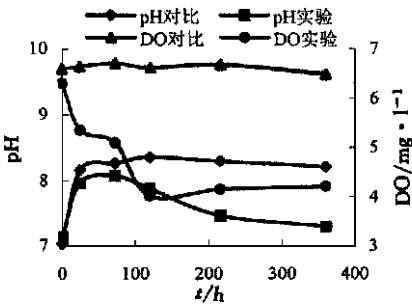


图 6 自然硝化过程中溶液 pH 值和 DO 的变化

Fig 6 pH and DO of solutions within the nitrification process

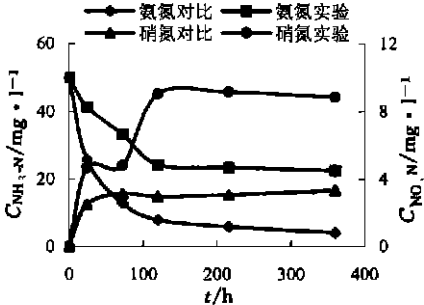


图 7 自然硝化过程中溶液中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度的变化

Fig 7 $\text{NH}_3\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations variation within the nitrification process

表 2 自然硝化过程中各形态氮占总氮的比率随时间的变化

Table 2 Ratio of $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ in total nitrogen within the nitrification process

t/h	0	24	72	120	216	360
$\eta_{\text{NH}_3\text{-N}}/\%$	100	89.78	82.27	72.78	71.83	71.67
$\eta_{\text{NO}_2\text{-N}}/\%$	0	0.08	0.13	0.14	0.17	0.22
$\eta_{\text{NO}_3\text{-N}}/\%$	0	10.14	12.60	27.08	28.00	28.12

3 结论

(1) 随着溶液氨氮浓度的增大或温度的升高, 沸石吸附量上升, 沸石的吸附特性符合 Freundlich 吸附规律. 吸附前后溶液 pH 值升高, 这是由于沸石晶体中 Na^+ 等平衡电荷离子被 NH_4^+ 取代而进入溶液的结果.

(2) 沸石具有“快速吸附, 缓慢平衡”的特点, 即沸石吸附的初始阶段 (0—8h), 沸石吸附量随时间显著上升, 此后趋于平缓. 在阳离子共存的情况下, 沸石对氨氮的吸附量降低, 而以 K^+ 的影响最大, 其使沸石的吸附量降低 50% 以上.

(3) HCl 溶液对沸石的解吸效果较好, 在不同的氨氮浓度下其解吸率均高于 NaCl 溶液, 最高达到 60%; 而在两种洗脱液中都呈现出沸石解吸率随着沸石吸附量的增加而增加的现象.

(4) 沸石吸附的氨氮在硝化细菌作用下转化为硝氮, 其浓度呈明显上升的趋势, 20℃ 恒温光照培养 120h 后硝氮浓度接近 $9\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 在所有氮形态中比率达到 27%; 同时出现溶液 pH 值先升后降及 DO 显著降低的现象.

参 考 文 献

[1] Zorpas A, Constantinides T, Vlyssides A G et al., Heavy Metal Uptake by Natural Zeolite and Metals Partitioning in Sewage Sludge Compost [J]. *Bioresource Technology*, 2000, 72 113—119

- [2] Ortega E, Cheeseman C, Knight J et al., Properties of Alkali-Activated Clinoptililite [J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, **30**: 1641—1646
- [3] 祝万鹏, 杨津湘, 杨志华等, 氨氮在饱水粉砂土和亚砂土层中吸附过程及其模拟 [J]. 环境科学, 1996, **17** (2) : 9—11
- [4] Lahav O, Green M, Ammonium Removal Using Ion Exchange and Biological Regeneration [J]. *Water Research*, 1998, **32** (7) : 2019—2028
- [5] 北川浩, 铃木谦一郎, 吸附的基础与设计 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1983, 32—48

ADSORPTION AND DESORPTION OF AMMONIA-NITROGEN ONTO NATURAL ZEOLITE

ZHANG Xi WU Wei-zhong WEN Dong-hui LI Wen-qi TANG Xiao-yan

(Center of Environmental Sciences, Peking University, Beijing, 100871)

ABSTRACT

The effects of ammonia-nitrogen concentration, temperature, time, coexisting cations on the adsorption of ammonia-nitrogen onto the natural zeolite were studied, while the effects of HCl and NaCl solution on the desorption of ammonia-nitrogen from the natural zeolite were discussed respectively. Nitrification of ammonia-nitrogen on the zeolite in NH_4Cl solution was also researched. With ammonia-nitrogen concentration or temperature increasing in NH_4Cl solution, adsorption capacity of zeolite would rise to the maximum value of $11.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. In the beginning of the adsorption process (0—8 hour), adsorption capacity of zeolite would rise obviously, and after this period, it would rise slowly. Due to the coexisting of K^+ , adsorption capacity of zeolite could decrease 50%. Compared to the NaCl solution, HCl solution had a better effect on the desorption of ammonia-nitrogen with the maximum desorption efficiency of 60%. Ammonia-nitrogen on the natural zeolite could be transformed to nitrate-nitrogen under the effect of nitrification bacteria, and the concentration of nitrate-nitrogen in NH_4Cl solution could reach $9 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ in 120 hours with the ratio of 27% in total nitrogen.

Keywords: ammonia-nitrogen, zeolite, adsorption, desorption, nitrification.