

人造沸石负载纳米氧化镁同步脱氮除磷的研究

Study on the Simultaneously Removal of Nitrogen and Phosphorus by Using of Modified Artificial Zeolite Carrying Nano-MgO

杨淑佳¹, 王翠红¹, 张智焯², 张涛², 江荣凤²

(1.山西大学环境与资源学院, 山西 太原 030006; 2.中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193)

摘要: 氮、磷是引发水体富营养化的限制性因素, 控制水体中的氮、磷总量可以有效抑制水体富营养化的产生。以人造沸石为研究对象, 探究不同改性方法对人造沸石同步去除水中氮、磷的影响。主要工艺为高温碱(NaOH)浸改善沸石结构, 高温盐浸(MgCl₂)负载纳米态氧化镁。结果表明改性的最佳条件为: 两阶段的烘干温度 45℃; NaOH 溶液浓度 0.5 mol/L; MgCl₂ 溶液的浓度 1 mol/L。对 NH₄⁺-N 和 PO₄³⁻ 的去除效率分别可达到 83.76% 和 74.24%。对人造沸石的热稳定性进行了实验, 其烧失量达 40.6%。最后, 对吸附饱和的人造沸石进行脱附实验, 脱附剂的选择为 NaCl、KCl 以及两者的混合液。NaCl 对 NH₄⁺-N 和 PO₄³⁻ 都有较为明显的脱附效果, 脱附率分别可达 84.54% 和 59.35%。

关键词: 人造沸石; 纳米氧化镁; 氨氮; 总磷

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

Abstract: Nitrogen and phosphorus are the restrictive factors of eutrophication, so the removal of N and P is of great importance to control this kind of water pollution. This paper focused on the effectiveness of simultaneously removing N and P from the wastewater by using modified zeolite. The artificial zeolite was chosen and the optimal way to modify the artificial zeolite was explored. The main process was alkali(NaOH) leaching to change zeolite structure and salt (MgCl₂) leaching nano-MgO at high temperature. The results showed that the optimal conditions were as follows: the concentration of NaOH was 0.5mol/L, the concentration of MgCl₂ was 1mol/L, the temperature of drying was chosen 45℃ and no incandescence. The best removal rates of NH₄⁺-N and PO₄³⁻ could reach 83.76% and 74.24%, respectively. The loss on ignition was tested and the number was 40.6%. The desorption effect of NaCl was better than KCl and mixture of NaCl and KCl, and the desorption rates of NH₄⁺-N and PO₄³⁻ could reach 84.54% and 59.35%, respectively.

Key words: Artificial Zeolite; Nano MgO; Ammonia Nitrogen; Total Phosphorus

CLC number: X703.1

全国第一次污染源普查结果显示^[1], 氨氮的排放总量为172.91万t/a, 总磷则为42.32万t/a。氨氮和磷主要来源于人类的生产生活, 如生活污水、工业废水、农业径流和集中式污染治理设施产生的垃圾渗滤液。包括海河、淮河、辽河等在内的我国主要流域均受到了氨氮和磷的严重污染。氨氮和磷是水生生物生长的限制因子^[2], 当其浓度超出某一临界值时, 水生生物开始大量繁殖, 从而出现水体富营养化。一般认为^[3], 当P>0.02 mg/m³,

N>300 mg/m³, 水体处于富营养化状态。随着人类对环境的要求越来越高, 各个国家对水体中氮、磷的含量的要求也越来越严格。

目前, 去除水中氮磷的方法主要有化学沉淀法^[4]、生物转化法以及离子交换法。化学沉淀法产生的化学污泥, 容易造成二次污染; 生物转化法耗费大量碳源, 造成资源浪费。与此同时, 沸石作为廉价的吸附介质, 凭借其产量丰富, 价格低廉, 无二次污染^[5]和特殊的三维蜂窝状结构成

收稿日期: 2012-07-26

作者简介: 杨淑佳(1987-), 女, 硕士。研究方向: 水环境处理与修复。E-mail: jiajia2jiejie@163.com

为去除水中氮磷的优先选择。Ibrahim KM.研究表明^[6]，每克沸石具有吸附15.5 mg氨氮的极限吸附潜力。Rozic M证明沸石床对氨氮和总磷的去除率达到50%以上^[7]。蒋建国等^[8]的研究同样证明沸石对腈纶厂污水氨氮的去除率大于88%，对污水厂的混合废水的氨氮去除率达到95%。目前，针对沸石去除水中氨氮的研究很多，但对沸石去除水中磷酸盐以及同步去除氨氮和磷酸盐的研究较少。

本文选用化学组成稳定的人造沸石为实验对象，对不同方法改性后的沸石进行氨氮和总磷的静态吸附实验，根据氨氮和总磷的去除效率，优化改性工艺，确定改性最佳条件。同时对吸附饱和后的人造沸石进行脱附实验，探究沸石吸附氨氮和磷的可重复利用性。

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

人造沸石250~380 μm(国药集团，化学纯)；磷酸二氢钾、氯化铵、氢氧化钠、氯化镁等基础化学试剂均是化学纯(国药集团)。需要的仪器主要有烘箱、马弗炉、恒温振荡器、分光光度计、抽滤装置等。

1.2 方法

测试氨氮和总磷的方法分别为水杨酸-次氯酸盐光度法和钼锑抗分光光度法，选自《水和废水监测方法(第四版)》。

2 实验设计

2.1 制备改性沸石方法初选

本实验改性的目的即负载纳米氧化镁，改性方法见图1。

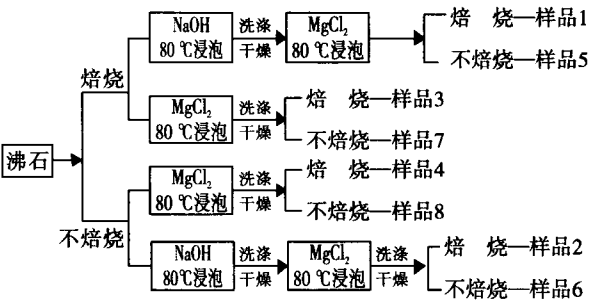


图1 样品制备与编号

按图1所示方法制备对应的样品，因为文献中关于焙烧是否能改善沸石的孔道结构的说法各异^[9,10]，又由于本实验的研究对象为人造沸石，所以图1中的焙烧温度选择400 ℃。Minato et al^[11]在研究中提出100 ℃的浸渍对天然沸石的吸附性能的改善效果最佳，但考虑到本实验的研究对象为人造沸石，其结构的稳定性以及化学成分的单一性，所以选择了80 ℃为浸渍温度。

样品制备完成后进行静态N、P饱和和吸附实验。取自配的NH₄Cl和KH₂PO₄的混合溶液100 mL，其中NH₄⁺-N和PO₄³⁻的初始浓度分别为100 mg/L和50 mg/L。沸石投加量均为1 g/100 mL，25 ℃恒温振荡6 h后，取上清液过0.45 μm的滤膜，测定滤液中NH₄⁺-N和PO₄³⁻的浓度，计算沸石对NH₄⁺-N和PO₄³⁻的去除率，以及各沸石样品的饱和吸附容量。

2.2 沸石热稳定性测定

沸石的热稳定性通过烧失量表征。准确称取一定量的沸石样品置于坩埚内，置于105 ℃烘箱内恒重m₁，之后置于950 ℃的马弗炉内恒重至m₂，记m₁与m₂的差值为m₀，则烧失量为：

$$S = \frac{m_0}{m_1} \times 100\%$$

2.3 改性方法工艺优化

改性方法条件优化主要针对NaOH溶液的浓度(0.5~1 mol/L)、MgCl₂溶液浓度(0.1~1 mol/L) 以及不同阶段烘干温度(45~105 ℃)展开研究。实验设计具体内容见表1。

表1 不同改性条件

样品 编号	改性条件			
	c _{NaOH} /mol·L ⁻¹	T ₁ /℃	c _{MgCl₂} /mol·L ⁻¹	T ₂ /℃
1	0.5	45	0.1	45
2	0.5	45	0.5	45
3	0.5	45	1	45
4	1	45	0.1	45
5	1	45	0.5	45
6	1	45	1	45
7	0.5	45	0.1	105
8	0.5	45	0.5	105
9	0.5	45	1	105
10	1	45	0.1	105
11	1	45	0.5	105
12	1	45	1	105
13	0.5	105	0.1	45
14	0.5	105	0.5	45

续表1

样品 编号	改性条件			
	$c_{\text{NaOH}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$T_1/^\circ\text{C}$	$c_{\text{MgCl}_2}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$T_2/^\circ\text{C}$
15	0.5	105	1	45
16	1	105	0.1	45
17	1	105	0.5	45
18	1	105	1	45
19	0.5	105	0.1	105
20	0.5	105	0.5	105
21	0.5	105	1	105

注: T_1 和 T_2 分别表示两个阶段洗涤后, 样品的烘干温度

按表1所示方法制备样品完毕后, 进行氮、磷饱和吸附实验, 测定不同样品的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 PO_4^{3-} 的去除率以及饱和吸附容量, 从而筛选人造沸石的最佳的改性条件。去除率的计算公式为:

$$E = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\%$$

饱和吸附容量的计算公式为:

$$q_e = \frac{V(c_0 - c_e)}{M}$$

式中 c_0 表示吸附液的初始浓度, 单位 mg/L ;

c_e 表示吸附平衡时吸附液的浓度, 单位 mg/L ;

V 表示吸附液的体积, 单位 L ; M 表示吸附质(沸石)的质量, 单位 g 。

2.4 解吸实验

Reddy et al^[12]的研究证明了 0.1mol/L 的 HCl 吸附氨氮的沸石具有脱附功能。张曦等^[13]的实验结果为 HCl 对氨氮的脱附效率可以达到60%, 同时证明 NaCl 对氨氮也有一定的脱附效果。Du et al^[14]证明 NaCl 对氨氮不仅有解析的效果, 同时可以改善沸石对氨氮的吸附效果。在一些新闻报道中, 还介绍到使用浓盐水可以再生P饱和沸石。但酸脱附易造成的二次环境污染, 不易广泛应用。使用盐溶液对沸石进行再生, 不会造成严重的环境污染, 并易于推广。

本实验选择 NaCl 、 KCl 以及 NaCl 和 KCl 的混合液作为再生剂, 再生液的质量浓度均为3%。并以表示脱附效果, 其表达式如下:

$$\eta = \frac{q'_e}{q_e} \times 100\%$$

式中: q_e 表示脱附前沸石的饱和吸附容量

(mg/g); q'_e 表示脱附后沸石进行再吸附的饱和吸附容量(mg/g)。

3 结果与讨论

3.1 沸石改性方法初选

将沸石按图1所示步骤进行改性与编号, 改性后的沸石进行静态吸附实验, 结果见图2。

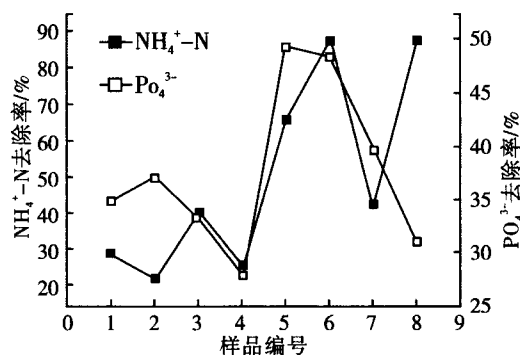


图2 不同改性方法对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 PO_4^{3-} 去除率的影响

沸石原样对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 PO_4^{3-} 的去除率分别为79.62%和18.76%, 饱和吸附容量分别为7.20 mg/g 和0.84 mg/g 。由图2可知, 样品6对氮磷去除的同步性强, 去除效率高。即高温碱浸后进行高温盐浸可以改善沸石的吸附性能。Minato et al^[11]同样证明加碱进行水热反应可以提高沸石的吸附容量。样品6对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 PO_4^{3-} 去除率可分别达到87.32%和48.42%。与改性前沸石相比较, 改性后沸石对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 PO_4^{3-} 去除率分别提高了7.70%和29.66%。样品6 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 PO_4^{3-} 的饱和吸附容量分别为7.9 mg/g 和2.18 mg/g 。同时可以看出, 沸石焙烧后对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 PO_4^{3-} 的去除率并没有明显改善, 而有降低。

3.2 沸石稳定性测定

由3.1可知, 焙烧后的沸石对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 PO_4^{3-} 的去除效果没有提高, 而有下降。接着做了烧失量的实验, 从而表征沸石的热稳定性。准确称取一定量的105 $^\circ\text{C}$ 恒重的沸石样品在950 $^\circ\text{C}$ 的马弗炉内焙烧至恒重, 实验测得其烧失量达40.6%。这可能是因为高温不仅去除了沸石结构中不稳定的杂质, 同时由于孔道内气体膨胀等原因使孔道坍塌。导致比表面积减小, 活性部位失活, 从而降低了沸石对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 PO_4^{3-} 的去除效果。李忠

等^[9]的实验中也明确提出, 高温煅烧不但不能改善人造沸石的吸附性能, 反而会破坏人造沸石原本规则的孔道结构, 温度越高, 沸石的孔道被破坏的越完全, 沸石的吸附能力就越差。Murat Akgl^[10]却指出将天然沸石进行高温(500℃)脱硅后进行碱浸可以提高沸石分子的交换能力, 增大孔道面积。

3.3 改性方法工艺优化

经过对改性方法初选后, 确定样品6的制备方法为最佳。下一步探究了该方法各步骤的最佳工艺条件。

改性工艺条件的优化主要围绕两方面展开: 一是浸渍溶液的浓度的选择, 二是浸渍完成后沸石样品在烘干阶段烘干温度的确定。针对沸石改性过程中浸渍溶液的浓度确定的研究已经很多, 但对不同浸渍过程后沸石样品的烘干温度基本没有进行过详细的讨论。Murat Akgl^[10]证明用1 mol/L NaOH溶液处理后, 沸石的吸附容量增大。Minato^[11]在研究中指出NaOH浓度为3 mol/L, 沸石的改性效果最佳。但考虑到选择高浓度的NaOH溶液进行浸渍易产生较差的环境效应, 本实验选择NaOH的浓度为0.5 mol/L和1 mol/L。总结文献得出, 烘干温度可大致分为105℃^[7]高温烘干与45℃^[2]的低温烘干。但并没有文献对这两个温度烘干效果进行对比分析。所以, 本实验选定这两个温度进行对比分析。

按表1中的设计进行样品的制备, 制备好的样品进行编号, 并进行静态饱和和吸附实验, 结果见图3。

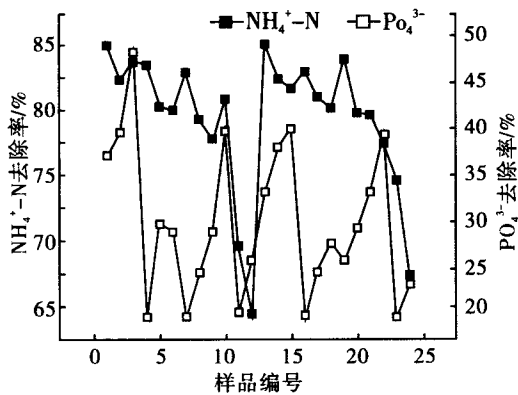


图3 不同条件对NH₄⁺-N和PO₄³⁻去除率的影响

由图3可以看出, 不同烘干温度 and 不同溶液浓度对沸石的改性效果的影响还是比较显著的。

样品3对NH₄⁺-N和PO₄³⁻均具有较高的去除效率和饱和吸附容量。由结果可知改性的最佳条件为: 两阶段的烘干温度选择45℃; NaOH溶液浓度选择0.5 mol/L; MgCl₂溶液的浓度选择1 mol/L。

3.4 解吸实验

脱附效果见表2。

表2 脱附效果

脱附剂种类	NH ₄ ⁺ -N 脱附效率/%	PO ₄ ³⁻ 脱附效率/%
KCl	56.82	66.35
NaCl	84.54	59.35
KCl+NaCl	49.12	66.35

从表2中的数据可以看出, NaCl对NH₄⁺-N和PO₄³⁻都有较好的脱附效果, 分别可达到84.54%和59.35%。KCl对PO₄³⁻的脱附效率为66.35%, 但对NH₄⁺-N的脱附效率较低, 即对NH₄⁺-N和PO₄³⁻脱附的同步性较差。而NaCl和KCl的混合液对NH₄⁺-N和PO₄³⁻的脱附效果均比较差。

4 结论

本文主要从改性方法、改性工艺条件的优化以及脱附效果的探究等方面研究人造沸石对NH₄⁺-N和PO₄³⁻的去除效果。主要得到的结论有:

(1) NaOH溶液高温浸渍可以改善人造沸石的孔道结构, MgCl₂高温浸渍后可以增大吸附容量, 从而增加人造沸石对NH₄⁺-N和PO₄³⁻的去除效果;

(2) 高温焙烧不但不能改善人造沸石的孔道结构, 反而破坏了沸石原本规整的孔道结构, 从而降低了人造沸石对NH₄⁺-N和PO₄³⁻的吸附能力;

(3) 经过对工艺条件的优化, 得到人造沸石改性的最佳条件为: 两阶段的烘干温度选择45℃; NaOH溶液浓度选择0.5 mol/L; MgCl₂溶液的浓度选择1 mol/L;

(4) NaCl对NH₄⁺-N和PO₄³⁻均有较好的脱附效果, 脱附率分别可达到84.54%和59.35%。而KCl仅对PO₄³⁻脱附效果好, 可达66.35%。

(下转第32页)

著性水平。无论是全株植物、根部,还是茎叶, BF值:公路边>山坡上>河边。

(4)青蒿的迁移系数(TF)最大,与其它4种植物的迁移系数存在显著性差异,而光叶蕨、三叶鬼针草、野牡丹、紫茎泽兰4种植物之间铜的迁移系数没有显著性差异。不同采样区之间的迁移系数没有表现出显著的差异性,不同采样区平均TF值以公路边TF值最高,其次是河边,最后才是山坡上。

3.2 讨论

对于已被矿区选矿废水重金属污染的土壤,是从两方面展开研究的:一是对重金属污染的土壤如何进行修复;二是在污染土壤上栽培农作物,影响粮食作物的安全性。前者的主旨在于通过某些对重金属累积能力超强的植物试图减轻土壤重金属危害而达到“植而治”的目的,其侧重点是寻找重金属超累积植物。所谓超累积植物,指超量积累一种或同时积累几种重金属元素的植物。超累积植物有一最显著的特征,就是临界含量特征,其次是迁移特征,就是植物地上部重金属含量大于其根部重金属含量;最后就是累积系数特征,指植物地上部累积系数 $>1^{[10]}$ 。本文所涉及的5种植物都未达到此标准。但是,从研究结果来看,这5种植物对铜的累积都是根部累积能力大于茎叶的累积能力,这与魏欣等^[11]对“小

麦植株对重金属Cu累积特征的研究”结果一致。后者的主旨在于关注农作物是否安全的问题。因为受选矿废水重金属污染的首先是河流,通过河流的侧渗作用污染土壤,进而使重金属在生长其上的农作物植株内积累,经食物链的传递作用而在人体内累积产生危害。因此,这两方面的研究都是很有意义的。此外,还应关注选矿废水科学管理的问题,关注河流重金属污染的行为方式问题,关注污水灌溉的潜在风险问题,关注重金属在土壤中自净的机理问题,等等。

参考文献

- [1]沈振国,陈怀满.植物修复和重金属超富集植物[C]/冯峰.植物营养研究的进展与展望.北京:中国农业大学出版社,2000:216-229.
- [2]张辉.土壤环境学[M].北京:化学工业出版社,2006:126-129.
- [3]俞佐平,陆煜.传热学[M].北京:高等教育出版社,1995:72-73.
- [4]陈怀满.土壤-植物系统中的重金属污染[M].北京:科学出版社,1996.
- [5]邓小鹏,彭克俭,陈亚华,等.4种茄科植物对矿区污染土壤重金属的吸收和富集[J].环境污染与防治,2011,33(1):46-51.
- [6]贝荣塔,柳开枝,王厚杰,等.花石头河沿岸5种草本植物对锌富集的研究[J].安徽农业科学,2012,40(29):14259-14262.
- [7]南京农学院.土壤农化分析[M].北京:农业出版社,1980:222-229.
- [8]贝荣塔,王艳霞,吴明.都龙矿区三岔河铜、锌污染特征的研究[J].三峡环境与生态,2011,33(1):21-25.
- [9]章文波,陈红艳.实用数据统计分析及SPSS12.0应用[M].北京:人民邮电出版社,2006:101-110.
- [10]周启星,宋玉芳.污染土壤修复原理与方法[M].北京:科学出版社,2004.
- [11]魏欣,于文超,朱子清.小麦植株对重金属Cu富集特征的研究[J].安徽农业科学,2009,37(31):15195-15196,15261.

(上接第21页)

参考文献

- [1]环保部.第一次全国污染源普查公报[R].2010.
- [2]Deyi Wu, Baohua Zhang, Chunjie Li et al. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from fly ash as influenced by salt treatment[J]. Journal of colloid and interface science, 2006, 304: 300-306.
- [3]赵学庄.化学反应动力学原理[M].北京:高等教育出版社,1990.
- [4]D. pastureau, E. Helloin, E. Rustrian et al. Combined phosphate and nitrogen removal in a sequencing batch reactor using the aerobic denitrifier, microvirgula aerodenitrificans[J]. Water Research, 2001, 35(1): 189-197.
- [5]Roberto Leyva-Ramos, Gelacio Aguilar-Armenta, Linda V Gonzalez-Gutierrez et al. Ammonia exchange on clinoptilolite from mineral deposits located in Mexico[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2004, 79(6):651-657
- [6]Ibrahim, K.M. Evaluation of Jordanian faujasite tuff by comparison with other natural and synthetic zeolites[J]. Environmental Geology, 2001, 40(4): 440-445.
- [7]Rozić, M, S CERJAN-STEFANOVIC, V. VANCĀINA et al. Ammoniacal

- nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites[J]. Water Research, 2000, 34(14): 3675-3681.
- [8]蒋建国,陈嫣,邓舟,等.沸石吸附法去除垃圾渗滤液中氨氮的研究[J].给水排水,2003,29(3):6-9.
- [9]李忠,符敏,夏启斌.改性天然沸石的制备及对氨氮的吸附[J].华南理工大学学报:自然科学版,2007,35(4):6-10.
- [10]Akgl, M. Karabakan, A. Promoted dye adsorption performance over desiccated natural zeolite[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2011, 145: 157-164.
- [11]Minato, J. Kim, Y.J. Yamada, H et al. Alkali-hydrothermal modification of air-classified korean natural zeolite and their ammonium adsorption behaviors[J]. Separation Science and Technology, 2004, 39(16): 3739-3751.
- [12]S. Reddy, Cyrus, GB. Sorption and desorption of ammonium by zeolite: Batch and column studies[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A, 2011, 46(4): 408-414.
- [13]张曦,吴为中.氨氮在天然沸石上的吸附及解吸[J].环境化学,2003,22(2):166-171.
- [14]Du, Q. Liu, S. Cao, Z et al. Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite[J]. Separation and purification technology, 2005, 44(3): 229-234.