



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202305036

中图分类号 X703

文献标识码 A

王子翔, 侯婉伊, 莫恒亮, 等. 硅铝铵离子筛的制备及其对污水中氨氮的脱除性能[J]. 环境工程学报, 2023, 17(11): 3554-3561. [WANG Zixiang, HOU Wanyi, MO Hengliang, et al. Preparation of silicon-aluminum ammonium ion sieve and its performance on ammonia nitrogen removal from domestic wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(11): 3554-3561.]

硅铝铵离子筛的制备及其对污水中氨氮的脱除性能

王子翔¹, 侯婉伊¹, 莫恒亮², 唐阳¹, 李天玉², 李锁定², 杨晓进³, 万平玉^{1,✉}

1. 北京化工大学, 新危险化学品评估及事故鉴定基础研究实验室, 北京 100029; 2. 北京碧水源膜科技有限公司, 北京 101400; 3. 北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

摘要 通过常温搅拌制备了对污水中 NH_4^+ 具有高选择性去除的硅铝型弱晶态铵离子筛, 其平均孔径介于 2 倍水合 Ca^{2+} 直径和 2 倍水合 Na^+ 直径之间。结果表明, 铵离子筛对 NH_4^+ 具有优良的吸附选择性和可再生性, 吸附容量可达到 $25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。受 $\text{Na}(\text{AlO}_2)$ 双位点吸附规则制约, 铵离子筛对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 具有优良的筛截效果, 市政污水中质量浓度为 $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ca^{2+} 不影响铵离子筛对 NH_4^+ 的吸附性能 $\text{Na}(\text{AlO}_2)$ 。吸附饱和的铵离子筛经 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液多次洗脱和再生之后, 仍能将污水中的氨氮质量浓度由 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 快速降至 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。本研究可为高效去除污水中的氨氮提供一种简单、高效的方法。

关键词 硅铝型铵离子筛; 氨氮处理; 水合阳离子交换; 双位点吸附规则

水环境中氨氮含量超过 10^{-6} 量级时将显著劣化水质, 因此, 将污水处理厂或再生水厂氨氮质量浓度降低到 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下是污水资源化利用的前提^[1-2]。生物法是污水处理厂去除氨氮的主要方法, 但在北方低温季节难以满足水资源化利用的要求^[3], 物理或化学法如吹脱法^[4]、化学沉淀法^[5]、折点加氯法^[6]等深度除铵的方法存在能耗大、运行成本高和二次污染等问题。深度除铵效果良好的离子交换法更具研发前景, 其效能及经济性主要取决于所用阳离子交换树脂的结构性能、铵离子交换选择性以及再生交换容量^[7]。然而, 大多数阳离子交换树脂对铵离子的选择性不高, 污水中较高浓度的钙、镁、钠离子会影响铵离子吸附交换效率, 从而增加阳离子交换树脂的再生成本。沸石分子筛是一种高性能铵离子吸附材料, 但其制备过程通常需要反复进行洗涤和烧晶化处理, 不仅会产生大量废水、消耗大量能源、增加生产成本, 而且脱铵与再生速率慢, 再生交换容量低。

本研究以硅酸钠 (Na_2SiO_3) 和偏铝酸钠 (NaAlO_2) 为原料, 在常温下搅拌混合制备铵离子筛。通过调节硅铝比及钠铝比来调节铵离子筛微孔孔径及离子交换容量, 提高硅铝比和调低钠铝比有利于提高离子筛的微孔孔径; 降低硅铝比和提高钠铝比有利于提高铵离子筛的总交换容量^[8-9]。制备铵离子筛之后母液中剩余的主要成分为 NaAlO_2 , 硅铝比通常不到 0.1, 可以直接补加 NaAlO_2 配成一定浓度的 NaAlO_2 溶液以循环利用, 实现无副产物外排的铵离子筛绿色制备。因此, 本研究设计了一种能够减省洗涤用水、免焙烧、绿色制备弱晶态、易再生、大容量、高选择性的硅铝铵离子筛用于污水处理厂或再生水厂产水的深度除铵。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

JJ-1 精密增力搅拌器、S2-T kit 型 pH 计、TD5A-WS 台式低速离心机、SHB-III 循环水式多用真空泵、

收稿日期: 2023-05-11; 录用日期: 2023-10-27

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2021YFB3301101)

第一作者: 王子翔 (1998—), 女, 硕士, 工程师, 17554267548@163.com; ✉通信作者: 万平玉 (1961—), 男, 硕士, 教授, pywan@buct.edu.cn

QSXL-1002 程控箱式马弗炉、ICS-1000 离子色谱仪、SUPRA 55 扫描电子显微镜、电热鼓风干燥箱、研磨机、SEM 扫描电镜、日本理学 Ultima IV X-射线衍射仪、麦克 ASAP2460 全自动比表面及孔隙度分析仪 (N_2 , 77.3K)。

1.2 铵离子筛制备方法

将 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAlO_2 溶液和 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SiO_3 溶液按照 1:1 体积比混合, 连续搅拌 4 h, 静置陈化 24 h, 再进行离心分离, 将离心分离出的沉淀物用去离子水清洗至 pH 为中性, 真空抽滤脱水, 然后放入 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干, 得到铵离子筛粉体, 将铵离子筛粉体进行研磨消除团聚现象, 得到铵离子筛细粉。

将 90 g 聚偏氟乙烯 (PVDF) 加入到 900 g N,N-二甲基乙酰胺 (DMAC) 中进行溶解, 搅拌 2 h, 得到成型液。然后取 510 g 铵离子筛细粉缓慢加入成型液中搅拌均匀, 再使用滴管将其滴入纯水中反相固化成型, 成型后用少量水冲洗, 放入 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干, 得到铵离子筛颗粒产品。

2 结果与讨论

2.1 铵离子筛分析表征

1) 铵离子筛 SEM 微观表征分析。分别对铵离子筛粉体 (图 1) 以及研磨后的铵离子筛细粉 (图 2) 进行 SEM 表征分析。铵离子筛粉体粒径为 $1.5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$, 研磨后的铵离子筛细粉分散状态良好粒径为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右。2 种粒径的铵离子筛粉末均具有形状无规则, 结构松散多孔的特征, 有利于铵离子筛对 NH_4^+ 的吸附。使用聚偏氟乙烯 (PVDF) 粘合剂成型的铵离子筛颗粒如图 3 所示, 产品为白色球形颗粒, 平均粒度约为 $1\sim 2\text{ mm}$ 。

2) 铵离子筛晶型结构的 XRD 分析。由图 4 中的 XRD 图谱可以看出, 离子筛弱晶态的无定型结构特征明显, 与晶态 $\text{Na}_9(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{15}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (标准卡片号为 PDF#14-0298) 的 XRD 图谱相似, 因此, 可以判定为

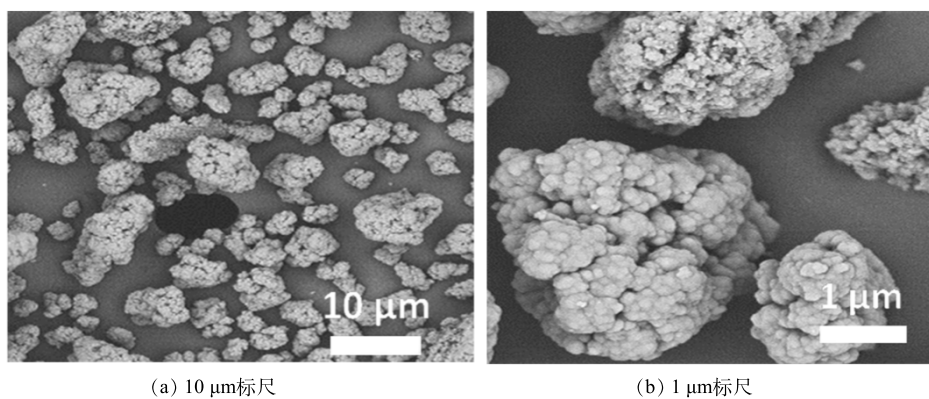


图 1 铵离子筛粉体显微照片

Fig. 1 Scanning electron microscopy images of ammonium ion sieve powder

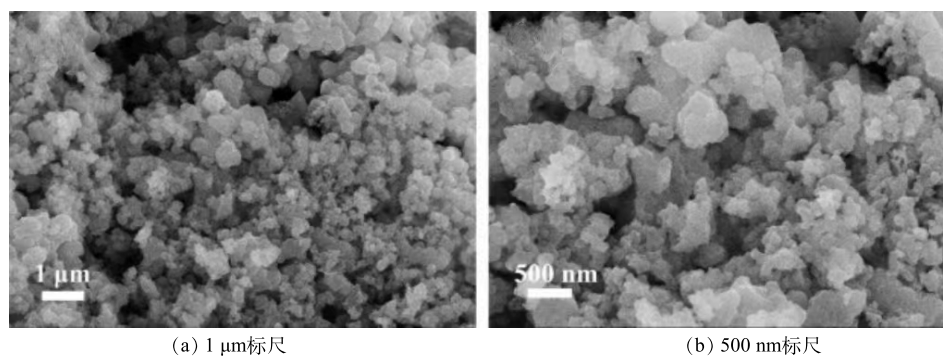


图 2 铵离子筛细粉的表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of ammonium ion sieve fine powder



(a) 成品图片

(b) 成品尺寸

图3 铵离子筛成品图片

Fig. 3 Picture of the finished ammonium ion sieve

硅铝系铵离子筛, 结构符合通式 $n\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 。

3) 铵离子筛 ICP 元素含量分析。使用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸将 1 g 铵离子筛细粉完全溶解, 使用 ICP 测试 Na、Al、Si 元素。Na、Al、Si 的元素含量分别为 92.0 、 128.2 、 $185.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、其他元素含量为 $594.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。若将其他元素视作 O 和 H 可得, 铵离子筛化学组成为 $0.86\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.82 \text{SiO}_2 \cdot 5.58\text{H}_2\text{O}$ (等同 $\text{Na}_{0.86}\text{H}_{0.14}[(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_{1.41}] \cdot 2.72 \text{H}_2\text{O}$), 近似为 $\text{Na}_{8.6}\text{H}_{1.4}[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{14}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, 钠铝摩尔比为 0.86 , 硅铝摩尔比 1.41 。由铵离子筛的 Na^+ 为 $92 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 可知铵离子筛对铵的最大理论吸附量为 $4.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (Na^+ 全部被 NH_4^+ 置换), 折合氨氮吸附量 $56.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 当补偿阳离子 Na^+ 和 H^+ 经过碱化处理全部被 NH_4^+ 替换后, 铵离子筛的最大理论吸附量可达 $4.70 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 折合氨氮 $65.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

4) 铵离子筛比表面积表征 (BET)。利用 N_2 吸脱附对 2 种状态下铵离子的比表面积与孔结构进行 BET 表征分析, 测试了氮气等温吸脱附曲线 (77.3 K)。图 5(a) 为经过 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥脱水的铵离子筛样品, 图 5(b) 为经过纯水浸湿再晾干引入较多晶格水的铵离子筛样品。由图 5(a) 可见, N_2 吸脱附曲线表现出

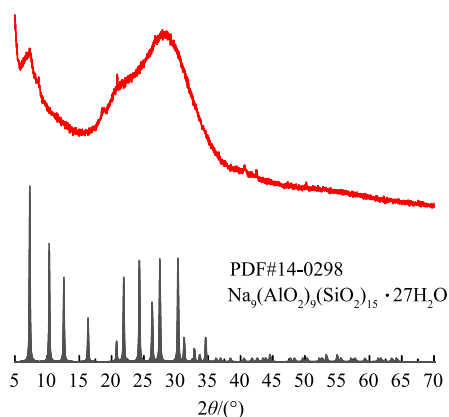


图4 铵离子筛细粉的 X 射线衍射谱图

Fig. 4 XRD patterns of ammonium ion sieve powder

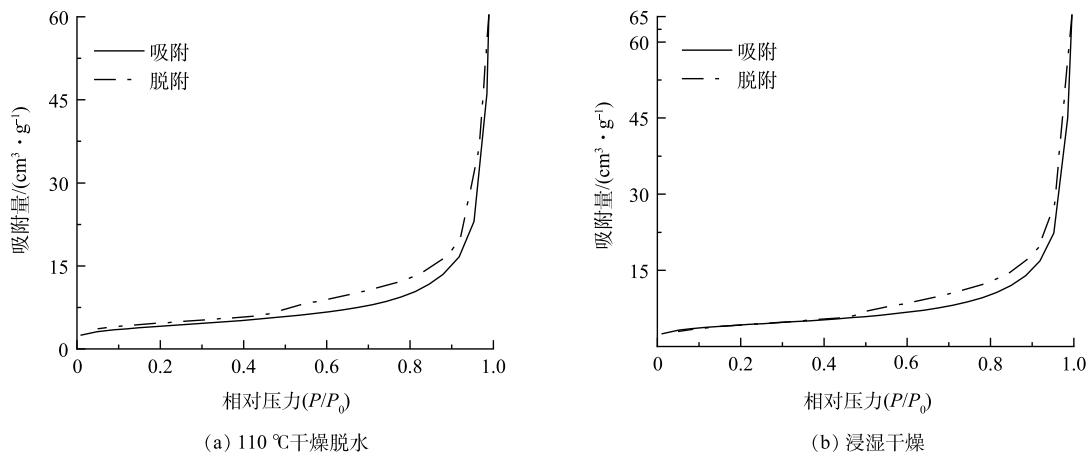


图5 铵离子筛的氮气等温吸脱附曲线

Fig. 5 N_2 adsorption desorption curves of ammonium ion sieve

III 型等温线特征以及 H3 型回滞环特征。说明铵离子筛细粉中介孔及大孔比例高于微孔，其与 N_2 分子之间的相互作用也相对薄弱，推测铵离子筛中可能具有与粘土或裂隙孔材料相似的平板狭缝结构或裂缝-楔形结构，这有利于提高水合直径较小的阳离子的吸附选择性与可再生性能。图 5(b) 中浸湿干燥后铵离子筛的 N_2 吸脱附回滞环有所减小，可能与晶格水的生成增多及水化水合作用有一定关系。这也说明在不同条件下铵离子筛的 BET 表征结果会出现较大差异，偏离实际在役工况下的结果。

由表 1 可以看出，经过浸湿晾干处理的铵离子筛比表面积和孔结构与其在役工作时的状况较为接近，与经过 110 °C 干燥脱水的铵离子筛相比具有明显的变化：1) 微孔平均孔径由 1.80 nm 降到 1.64 nm，正好落在预期 1.432~1.648 nm 的范围内，稍高于水合 Na^+ 与水合 Ca^{2+} 直径之和 (1.54 nm)，因此，具有良好的吸铵选择性与再生性能；2) BJH 吸附平均孔径由 28.6 nm 升至 31.0 nm，BJH 脱附平均孔径由 21.2 nm 升至 22.1 nm，介孔和大孔的比表面积和总体积均有所增加，说明铵离子筛的孔道在浸水后又被水分子扩张；3) 尽管铵离子筛的微孔面积与体积也均在浸水后有所增加，但由于晶格水增多和离子水化膨胀，结构重构微孔的平均孔径出现不增反减的情况。

表 1 氮气吸脱附法表征铵离子筛比表面积与孔结构的分析结果

Table 1 Analysis result of the specific surface area and pore structure of ammonium ion sieves by the nitrogen adsorption and desorption method

工况	BET 表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	微孔面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	外表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	微孔体积/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	微孔平均 孔径/nm	吸附孔面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	脱附孔面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	吸附孔体积/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	脱附孔体积/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	吸附平均 孔径/nm	脱附平均 孔径/nm
110 °C 干燥脱水	14.41	1.88	12.53	0.000 848	1.8	12.9	17.6	0.092	0.093	28.6	21.2
浸湿晾干	15.22	3.05	12.17	0.001 25	1.64	12.9	18.4	0.1	0.101	31	22.1

铵离子筛在 110 °C 干燥脱水和浸湿晾干 2 种条件下的 BJH 吸脱附孔容如图 6 所示。由图 6(a) 和图 6(c) 可以看出，2 种铵离子筛的 BJH 吸附孔容在 1.8~20 nm 孔径内均出现多处波峰，分别位于 2.2、2.6、4.7、9.6 nm 和 1.7、2.1、4.2、8.9 nm 处，由此可见铵离子筛的孔结构不够规整，介孔孔径并不均一，浸湿晾干后其有效孔径存在减缩现象，平均减小幅度约 0.55 nm。由图 6(b) 和图 6(d) 可以看出，2 种铵离子筛的 BJH 脱附孔容与吸附孔容存在很大差异，分别在 3.9 nm 和 3.8 nm 处出现单一较大独峰，这与 N_2 分子与铵离子筛相互作用力弱容易脱附有一定关系。显然，在铵离子筛中含有大量孔径为 3.8~3.9 nm 的介孔或裂隙孔，这对于提高铵离子筛的吸铵速率与再生性能比较有利。

2.2 铵离子筛粉体的吸附选择性测试

用纯水配置浓度均为 $1 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ 的 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的阳离子混合溶液，按照质量百分比为 1% 的投料比加入铵离子筛细粉，24 h 后分析测试各阳离子在混合溶液中的剩余浓度，计算得出铵离子筛对混合溶液中的不同阳离子的吸附量，结果如图 7 所示。可以看出，对于水合直径最大的 Mg^{2+} ，铵离子筛能很好地限阻其在微孔内进行 Mg^{2+} 、 Na^+ 离子交换，对与水合直径较大的 Ca^{2+} 也有一定的限阻作用。因此，铵离子筛在 NH_4^+ 和 Mg^{2+} 共存的水体中具有优良的吸附选择性。

由图 7 可以看出，铵离子筛对 Ca^{2+} 仍有较大的吸附量，同时 Ca^{2+} 吸附是否占据了铵离子进行吸脱附的有效位点需要进行验证或排除。配制氨氮质量浓度均为 $40 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 、 Ca^{2+} 质量浓度分别为 0、70、150、230、320、450 $\text{mg} \cdot L^{-1}$ 的水溶液各 1 L，将铵离子筛按照质量百分比为 1% 投料比分别投入上述水溶液中，搅拌 5 h 后取水样进行 ICP 检测，结果如图 8 所示。可见，随着水中 Ca^{2+} 浓度的增加，铵离子筛对 Ca^{2+} 的吸附量呈现先快速增加后缓慢增加逐渐接近饱和的趋势，铵离子筛吸钙量的增加对其吸铵容量 ($25 \text{ mg} \cdot g^{-1}$) 的影响不大。究其原因可能与铵离子筛中存在 2 类吸附位点有关：一类是可以优先吸附 Ca^{2+} 的位点，主要处在水合 Ca^{2+} 易达的介孔大孔的孔壁及孔外，这些位点对 Ca^{2+} 的亲合力较大， Ca^{2+} 被优先吸附后再脱附较难，具有一定程度的不可逆性；另一类是可以优先吸附 NH_4^+ 的位点，主要处于筛分效应显著的微孔中，这 2 类位点空间互不干扰，具有一定的吸附独立性。以上原因也使得铵离子筛在 Ca^{2+} 浓度差异较大的氨氮废水具有稳定优异的脱铵选择性。

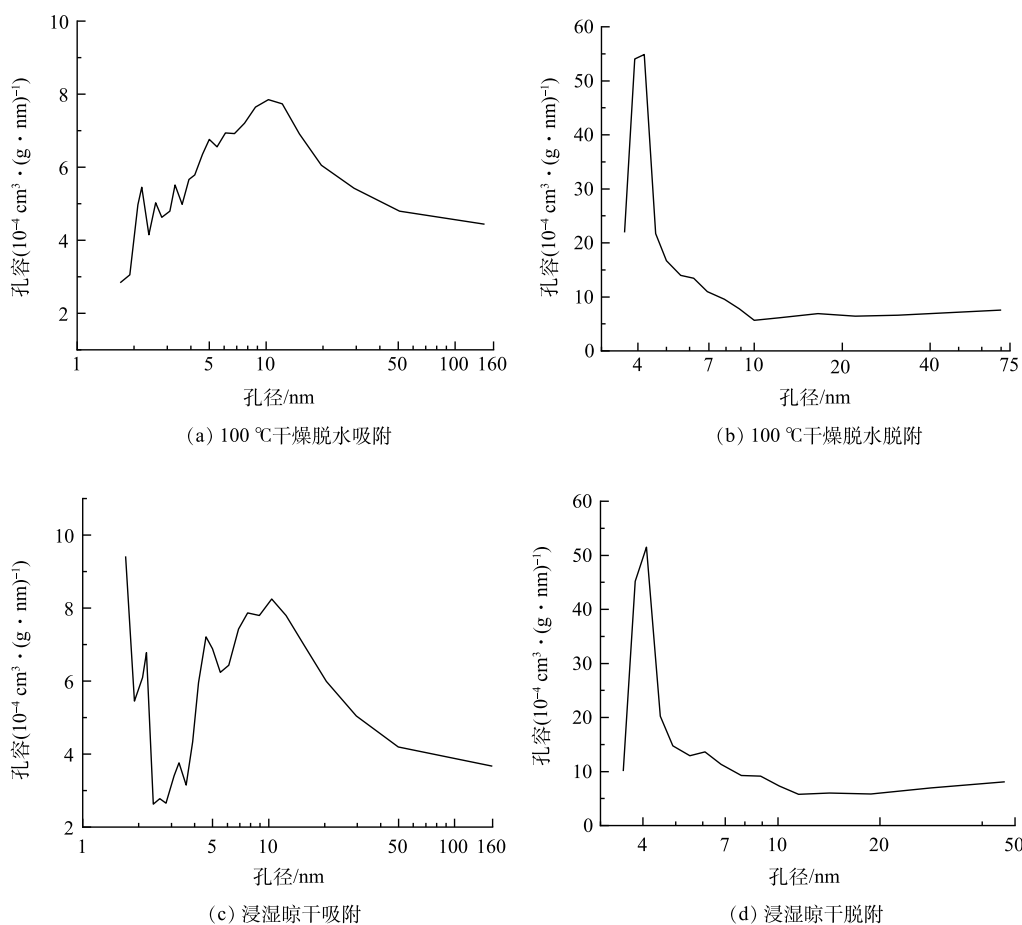


图6 铵离子筛的BJH吸附脱附孔容

Fig. 6 BJH adsorption and desorption pore volume of ammonium ion sieve

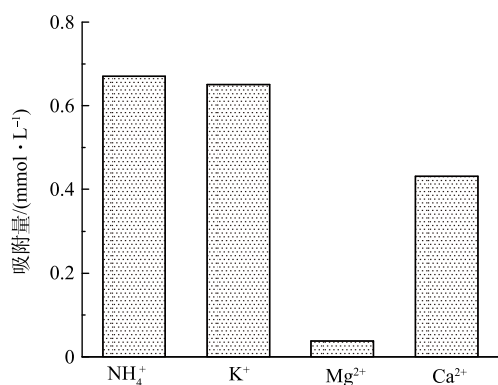


图7 铵离子筛粉体对混合溶液中不同阳离子的吸附量

Fig. 7 Adsorption capacity of ammonium ion sieve powder to various cations in mixed solution

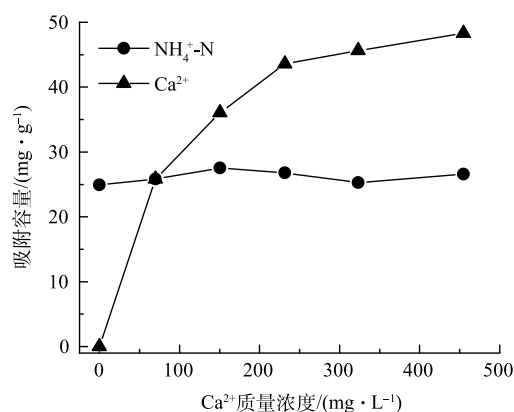
图8 Ca²⁺含量变化与铵离子筛吸铵容量的关系

Fig. 8 Relationship between calcium ion content change and ammonium absorption capacity of ammonium ion sieve

除以上特性外,离子交换材料对于离子的高选择性还体现在尺寸效应和静电效应的协同匹配上。如表2所示, Ca²⁺、Mg²⁺的水合自由能远低于NH₄⁺、Na⁺,且水合直径大于NH₄⁺、Na⁺,本研究制备的铵离子筛微孔孔径满足大于2倍水合Na⁺直径(>1.432 nm)且小于2倍水合Ca²⁺直径(<1.648 nm)^[10],由此在Na⁺已在微孔预先占位的情况下统筹提高铵离子筛对NH₄⁺的吸附选择性与可再生性能。实验未选用介于水合Na⁺、Ca²⁺直径之间微孔孔径的铵离子筛,是因为铵离子筛微孔通道很长,长径比通常大于10,当铵离子

表 2 常见阳离子的微观参数
Table 2 Microscopic parameters of common cations

离子	离子直径/nm	水合度	水合直径/nm	有效静电半径/nm	水合自由能/(kJ·mol ⁻¹)
NH ₄ ⁺ K ⁺ Na ⁺	0.2960.2760.204	466	0.6620.6620.716	0.2050.2090.164	-333-327-417
Ca ²⁺ Mg ²⁺ H ⁺	0.2000.1440.060	81012	0.8240.8560.660	0.1870.1470.067	-1 461-1 865-1 015

筛吸附饱和需通过离子交换进行再生时会出现“单行道错车难”的问题。

如图 9 所示，铵离子筛吸附铵的过程是一个水合铵离子在 1 个 Na(AlO₄) 点位上经历脱水 (图 9(a))、占位、将一个 Na⁺ 置换取代 (图 9(b)) 的过程，由于 NH₄⁺ 水合直径及水合自由能较小，其吸附铵的过程以及再生脱铵过程均容易进行^[11]。Ca²⁺ 在铵离子筛上的吸附过程是 1 个水合 Ca²⁺ 需在 2 个 Na(AlO₄) 点位上经历脱水、占位，并将 2 个 Na⁺ 置换取代的过程，其水合直径及水合自由能较大的特点不利于占位和脱水，而且还应满足相邻 2 个 Na(AlO₄) 位点间距适宜的要求，因此，水合 Ca²⁺ 在铵离子筛的吸附相对缓慢，且只能在部分 Na(AlO₄) 实现牢固的双位点吸附，对其他 Na(AlO₄) 单点位的吸铵脱铵性能影响有限。二价水合 Mg²⁺ 和二价水合 Ca²⁺ 在离子筛吸附受 Na(AlO₄) 双位点吸附规则制约，也是硅铝型铵离子筛具有高吸铵选择性的原因之一。

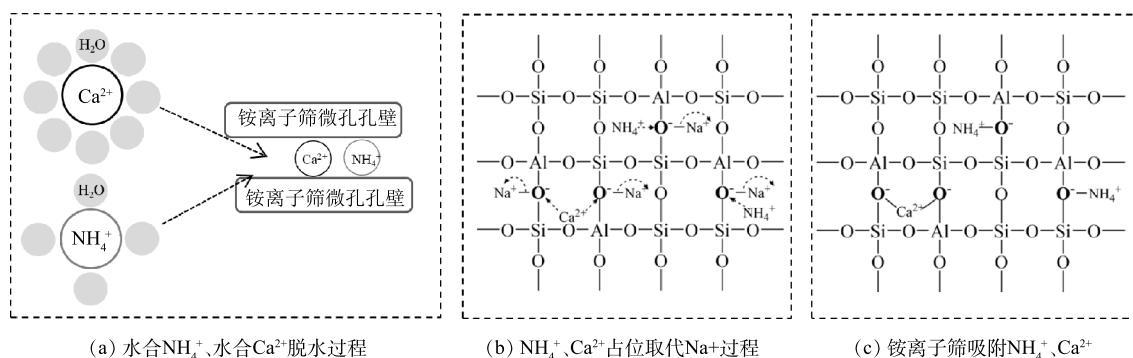


图 9 铵离子筛对于 NH₄⁺、Ca²⁺吸附示意图

Fig. 9 Schematic diagram of adsorption of NH₄⁺ and Ca²⁺ on ammonium ion sieve

2.3 铵离子筛颗粒产品的除铵再生性能测试

将成型后的铵离子筛颗粒产品装在滤柱内，使用经过超滤膜后的市政污水为实验用水 (其中 Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺ 的质量浓度分别约为 70、20、55、30、40mg·L⁻¹)，以每小时 2 倍柱体积的流速反复进行“脱铵-再生-再脱铵”循环实验，当滤柱产水的氨氮高于 1 mg·L⁻¹ 时对滤柱内的铵离子筛进行再生。再生液采用 0.5 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液，再生过程同样由底部进水，进水流速为每小时 1 倍柱体积，循环 1 h。再生结束后将吸附柱中的再生液全部放空，测试铵离子筛柱在高选择性脱铵、脱 Ca²⁺ 以及高吸铵容量等方面的综合性能，测试结果如图 10、图 11 和图 12 所示。

由图 10 可以看出，铵离子筛在经过多次再生后，仍对 NH₄⁺ 具有良好的快速吸附能力，在铵离子筛饱和前产水中的氨氮质量浓度均小于 1 mg·L⁻¹，达到地表Ⅲ类水标准。产水中 Na⁺ 的浓度与原水相比不降反升，这是由于 Na⁺ 是唯一用来被其他阳离子置换的媒介离子。产水中 K⁺ 浓度的趋势变化与 NH₄⁺ 一致，均可顺利降至 1mg·L⁻¹ 以下，也都容易通过 NaCl 溶液进行再生，这与二者水合离子直

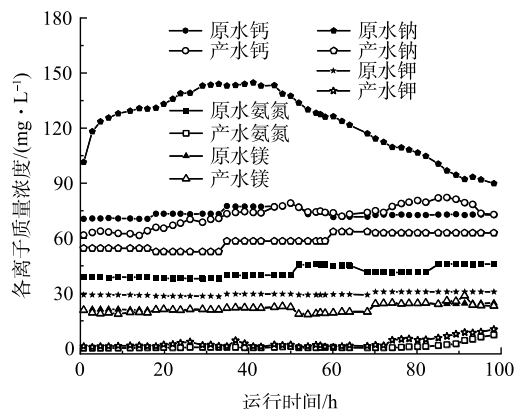


图 10 铵离子筛滤柱的深度脱铵效果及其吸附选择性

Fig. 10 Deep ammonium removal effect and adsorption selectivity of ammonium ion sieve filter column

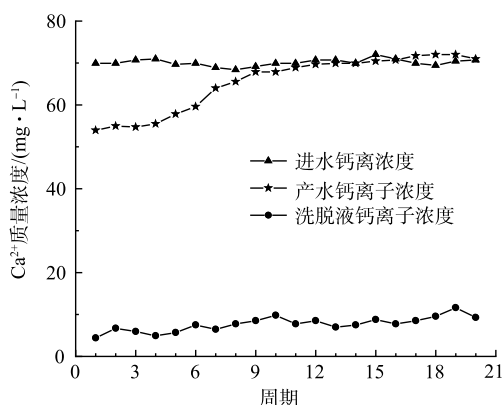


图 11 进水、产水、洗脱液中 Ca^{2+} 的质量浓度随运行周期的变化

Fig. 11 The mass concentration of calcium ions with the operating cycle in the influent, produced water and eluent

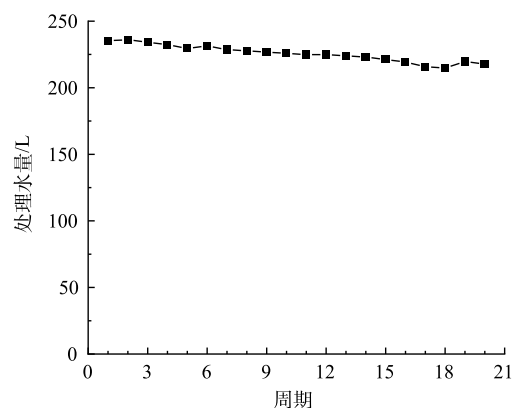


图 12 铵离子筛滤柱的有效产水量随运行周期的变化

Fig. 12 Change in effective water yield of the ammonium ion sieve filter column with the operating cycle

径相近、部分物性相似有关。产水的 Mg^{2+} 浓度与原水基本一致，说明铵离子筛对 Mg^{2+} 基本不吸附，且铵离子筛微孔孔径对水合直径大的 Mg^{2+} 产生了很好的筛分截阻作用。产水 Ca^{2+} 浓度在运行下降较多，后期逐渐与原水持平，说明稳定运行后铵离子筛基本不再继续吸附 Ca^{2+} 。

结合图 11 中 Ca^{2+} 在进水、产水和洗脱液中的实测浓度及变化趋势可以看出， Ca^{2+} 在铵离子筛上的吸附很牢固，不会被 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液置换出来。这是由于铵离子筛的微孔孔径能有效筛分水合离子直径 $> 0.8 \text{ nm}$ 的阳离子。因此， Ca^{2+} 早期的不可逆吸附对铵离子筛长期稳定运行的不利影响有限，这对于提高铵离子筛再生时的离子效率和经济性具有重要意义。

由图 12 可知，以产水氨氮小于 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 为有效产水量进行计算，使用 0.5% NaCl 溶液对铵离子筛柱子循环再生 20 次，发现铵离子筛的有效产水量由 235 L 降为 218 L，仅降低了 7%，基本保持稳定。说明采用低浓度的 NaCl 溶液再生铵离子筛时，再生液中的 Na^+ 能通过离子交换作用深入铵离子筛内部将 NH_4^+ 充分交换出来，得到又高又稳的再生交换容量与工作交换容量，实现铵离子筛的循环使用。改用 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 再生液可以获得 NH_4Cl 质量浓度大于 $12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的洗脱液，浓缩到洗脱液中的铵离子可以用于制备绿氨，也可以用于生产硫酸铵，或通过电化学氧化转化为无害的氮气。

3 结论

1) 以硅酸钠 (Na_2SiO_3) 和偏铝酸钠 (NaAlO_2) 为原料通过常温复分解反应制备的铵离子筛化学组成式为 $\text{Na}_{8.6}\text{H}_{1.4}[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{14}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ，其为具有大量微孔与介孔的弱晶态，工艺简单易行，可使残液循环利用，实现无废排放。

2) 铵离子筛具有良好的吸铵选择性和较高的吸附速率。铵离子筛经过浸湿晾干后的微孔的平均孔径因较多晶格水的引入而减缩为 1.64 nm ，正好介于 2 倍水合 Ca^{2+} 直径和 2 倍水合 Na^+ 直径之间，在其微孔内预先含有 Na^+ 的情况下可以有效阻拦水合 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 进入。另外，水合 Mg^{2+} 和水合 Ca^{2+} 在硅铝型铵离子筛牢固吸附受 $\text{Na}(\text{AlO}_4)$ 双位点吸附规则制约，使离子筛中的 $\text{Na}(\text{AlO}_4)$ 间距偏离“适宜二价阳离子牢固吸附的间距”，有利于提高其吸铵选择性。铵离子筛中大量存在的孔径为 $3.8\sim 3.9 \text{ nm}$ 的介孔或裂隙孔，使其具有较高的吸脱附速率。

3) 铵离子筛具有良好的再生循环使用性能。吸附饱和的铵离子筛经 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液再生，仍具有深度除铵能力。同时，将铵离子筛用于深度脱除污水氨氮，继铵离子被富集在洗脱液之后再用于绿氨生产在技术工艺上较易实现。

参考文献

- [1] 胡雪飞, 黄万抚. 氨氮废水处理技术研究进展[J]. 金属矿山, 2017(8): 199-203.
- [2] 孙弘颜. 长春市水资源系统的优化配置及策略研究[D]. 长春: 吉林大学, 2007.

- [3] 王硕, 时文歆, 王燕, 等. 低温污水生物处理技术研究现状与展望[J]. *生物技术通报*, 2015, 31(5): 48-53.
- [4] 杨帆. 吹脱法处理高浓度氨氮废水工艺研究[J]. *甘肃科技*, 2019, 35(13): 65-69.
- [5] 文艳芬, 唐建军, 周康根. MAP 化学沉淀法处理氨氮废水的工艺研究[J]. *工业用水与废水*, 2008, 39(6): 33-36.
- [6] 李晓, 刘碧武, 郭军. 折点加氯法去除生活污水氨氮的试验研究[J]. *能源环境保护*, 2019, 33(5): 32-35.
- [7] 杨朗, 李志丰. 低浓度氨氮废水的离子交换法脱氮[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(8): 2715-2719.
- [8] 万东锦, 袁海静, 曲丹, 等. 不同硅铝比的 ZSM-5 型沸石分子筛吸附水中 Cu^{2+} 离子的研究[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(12): 2681-2686.
- [9] 谢凌君. Si/Al、Na/Al 对偏高岭土基聚物抗冻及抗渗性能的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [10] NIGHTINGALE J E. Phenomenological theory of ion solvation: Effective radii of hydrated ions[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63(9): 1381-1387.
- [11] 莫恒亮, 陈亦力, 文剑平, 等. 铵离子筛 $\text{NaZn}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的制备及选择性脱铵研究[J]. *水处理技术*, 2021, 47(9): 67-70.

(责任编辑: 曲娜)

Preparation of silicon-aluminum ammonium ion sieve and its performance on ammonia nitrogen removal from domestic wastewater

WANG Zixiang¹, HOU Wanyi¹, MO Hengliang², TANG Yang¹, LI Tianyu², LI Suoding², YANG Xiaojin³, WAN Pingyu^{1,*}

1. National Fundamental Research Laboratory of New Hazardous Chemicals Assessment and Accident Analysis, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Origin Water Membrane Technology Co. Ltd., Beijing 101400, China; 3. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding author, E-mail: pywan@buct.edu.cn

Abstract A silicon-aluminum weakly crystalline ammonium ion sieve was prepared through stirring at normal atmospheric temperature for highly selective extraction of ammonium ions from sewage. The average pore size of the sieve is 1.64 nm diameter, which is between 2 times the diameter of hydrated calcium ion (1.648 nm) and 2 times the diameter of hydrated sodium ion (1.432 nm). The results of simulated and real sewage treatment show that the prepared ammonium ion sieve had an excellent retention of NH_4^+ against Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and K^+ ions. The adsorption capacity of NH_4^+ could reach $25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and was not affected by Ca^{2+} up to $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, which was likely due to the effect of dual-site adsorption of the $\text{Na}(\text{AlO}_4)$ domains. After the used ammonium ion sieve was eluted and regenerated for several times with $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl solution, it still could lead to the rapid decrease of NH_4^+ concentration in sewage from $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to below $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ by the regenerated sieves. This study provides a simple and efficient method for separating and extracting green ammonia from sewage.

Keywords aluminum silico-based ammonium ion sieve; ammonia nitrogen treatment; hydrated cation exchange; dual-site adsorption