

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.05.2015112302

张新颖, 余杨波, 王美银, 等. 天然斜发沸石氨氮的改性吸附与化学再生[J]. 环境化学, 2016, 35(5): 1058-1066

ZHANG Xinying, YU Yangbo, WANG Meiyin, et al. Modification and chemical regeneration of natural clinoptilolite for ammonium nitrogen adsorption[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(5): 1058-1066

天然斜发沸石的氨氮改性吸附与化学再生*

张新颖** 余杨波 王美银 许冉冉 李杰

(福州大学环境与资源学院, 福州, 350108)

摘 要 本文采用改性与化学再生方法, 探索天然斜发沸石对氨氮吸附的最佳改性及化学再生条件. 无机盐改性、热改性、有机改性试验结果表明, 最佳改性方法为无机盐 NaCl 法, 改性沸石吸附量较天然沸石提升了近 20%, 最佳 NaCl 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 热改性法不能显著提高沸石的氨氮吸附容量, 相反高温会破坏其结构; 十二烷基苯磺酸钠改性法可以使改性沸石在其表面形成了新的阳离子吸附点, 使其吸附性能提升; 而十六烷基三甲基溴化铵改性沸石表面形成的是阴离子吸附点, 对带正电的 NH_4^+ 会产生排斥, 导致其吸附性能下降. 化学再生试验表明, KCl 溶液对铵饱和沸石的再生效果最显著, 适宜再生浓度为 $0.1\text{—}0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 经 KCl 再生后的沸石再次通过 NaCl 改性, 可延长沸石使用周期以及提高再生沸石的吸附能力.

关键词 斜发沸石, 改性, 吸附, 化学再生.

Modification and chemical regeneration of natural clinoptilolite for ammonium nitrogen adsorption

ZHANG Xinying** YU Yangbo WANG Meiyin XU Ranran LI Jie

(Department of Environmental Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, 350108, China)

Abstract: Modification and chemical regeneration methods were adopted to explore the optimum condition of natural clinoptilolite for ammonium nitrogen adsorption. Salt modification, thermal modification and organic modification results indicated that inorganic salt (NaCl) solution modification method was the best and the ammonium adsorption capacity increased nearly 20%, with $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl. Thermal modification method did not improve the ammonia nitrogen adsorption capacity significantly. On the contrary, the structure of clinoptilolite was destroyed by high temperature. When sodium dodecyl benzene sulfonate modification method was used, there were new positive ion adsorption sites on the surface of modified clinoptilolite and its ammonium adsorption capacity increased. However, cetyl trimethyl ammonium bromide modification increased negative ion adsorption sites, which were ammonium repellent, and decreased the ammonium adsorption capacity. Chemical regeneration tests showed that, KCl solution was the best regeneration method of ammonium saturated clinoptilolite, with suitable KCl concentration of $0.1\text{—}0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. KCl-modified clinoptilolite which were remodified by NaCl solution might have longer life cycle and higher adsorption capacity than before.

Keywords: clinoptilolite, modification, adsorption, chemical regeneration.

2015 年 11 月 23 日收稿 (Received: November 23, 2015).

* 福州大学科技发展基金(2012-XQ-16)资助.

Supported by Fuzhou University Science and Technology Development Fund (2012-XQ-16).

** 通讯联系人, Tel: 13600812508; E-mail: xyz_8471@163.com

Corresponding author, Tel: 13600812508; E-mail: xyz_8471@163.com

天然沸石有较高的含水量和硅铝比、较大的比表面积和孔隙率,并具有良好的吸附性、离子交换性、催化及耐酸耐热性能,因此被广泛用作吸附剂、离子交换剂、催化剂及污水处理等^[1],但天然沸石中含有杂质颗粒,使得阳离子交换容量偏低,限制其开发利用,而人工合成分子筛虽然纯度高,但成本也高。

近年来国内外许多学者对天然沸石进行改性研究,采用的方法多为无机盐改性、高温改性和有机改性等^[2-6],其中孙同喜等^[7]采用 NaCl 溶液对天然沸石进行改性,发现改性沸石的表面明显比天然沸石粗糙,且改性沸石的总孔体积和比表面积较天然沸石均有所增大。在温度 303 K 下,改性沸石较天然沸石饱和吸附量提高 34% 以上。Lin L^[8]等研究发现,NaCl 改性沸石与天然沸石相比,Na 含量增加了 19.2%、比表面积增加了 32%、孔径变大了 80%,使改性后沸石的氨氮吸附量从 $11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增长到 $17.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。张道方^[9]等指出沸石在 750 °C 高温下焙烧 20 min 可以显著提高沸石对氨氮的去除能力。不过上述研究多侧重于对一两种方法进行比较研究,而对上述多种改性方法进行综合对比研究却鲜见报道。同时,沸石吸附饱和后,其吸附能力和交换性能随之消失,因此吸附饱和沸石的再生成为当前研究热点^[10-12]。如何将沸石改性与化学再生相结合,最大限度地提高沸石资源的利用效率,是本文重点关注的内容。

本文采用 3 种改性方法(无机盐改性、热改性和有机改性),结合化学再生方法,对天然斜发沸石的最佳改性及化学再生条件、再生的影响因素进行探讨,并在上述研究基础上进行重复化学再生研究、提出将化学再生与改性相结合的优化方法,以期对沸石高效处理氨氮废水提供理论依据。

1 材料与方 法 (Materials and methods)

1.1 试验材料

试验采用浙江缙云的天然斜发沸石粉,浙江缙云斜发沸石中的 Na、Ca 含量较高,属于我国少见的钠钙型斜发沸石,且具有较高的吸附氨氮能力。沸石片状叠加结构,平均孔径及比表面积分别为 9.80 nm 和 $21.64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,粒径 200 目,经 X 射线荧光光谱法测定,该沸石的主要化学成份包括:Na₂O, 3.40%; MgO, 0.514%; Al₂O₃, 17.4%; SiO₂, 73.5%; K₂O, 1.53%; CaO, 2.44%; TiO₂, 0.135%; MnO, 0.0923%; Fe₂O₃, 0.905%。图 1 为该沸石的 XRD 图谱。

试验用水:含 NH₄⁺-N 废水(配水,在超纯水中加入 NH₄Cl 配制而成)。

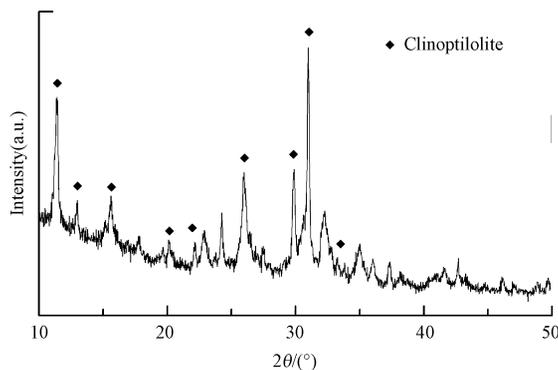


图 1 天然斜发沸石 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of natural clinoptilolites

1.2 试验方法

1.2.1 无机盐改性

(1) 盐改性效果对比试验

采用去离子水配制 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液及 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl₂ 溶液,天然沸石投加浓度为 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,将其置于恒温磁力搅拌器上,反应温度 25 °C,改性时间 24 h。静置沉淀用去离子水洗涤 3—5 次,将制得的改性沸石放入烘箱中在 103 °C 烘干,研磨,过 200 目筛,放在干燥器中备用。改性沸石采用 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NH₄Cl 溶液、反应 3 h,测定其吸附量。试验重复 3 次。

(2) NaCl 浓度对改性效果影响试验

采用去离子水分别配制浓度为 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1、2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液,天然沸石投加浓度为

$100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 进行改性. 其他步骤同(1).

(3) 温度对 NaCl 改性效果影响试验

采用去离子水配制 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液, 天然沸石投加浓度为 $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 将其置于恒温磁力搅拌器上, 反应温度分别 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 改性时间 24 h. 其他步骤同(1).

1.2.2 热改性

将天然沸石用去离子洗涤 3—5 次, 放入烘箱中在 $103 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干, 研磨, 过 200 目筛. 分别取一定量洗涤后的沸石, 放入马弗炉进行焙烧, 焙烧温度分别为 100 、 200 、 300 、 400 、 500 、 600 、 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 焙烧时间为 1 h. 改性沸石采用 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 溶液、反应 3 h, 测定其吸附量.

1.2.3 有机改性

(1) 有机改性效果的比较试验

采用去离子水配制质量分数为 1% 的十二烷基苯磺酸钠 (LAS) 和 1% 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 溶液, 天然沸石投加浓度为 $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 将其置于恒温磁力搅拌器上, 反应温度 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 改性时间 24 h. 静置沉淀用去离子洗涤 3—5 次, 将制得的改性沸石放入烘箱中在 $103 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干, 研磨, 过 200 目筛, 放在干燥器中备用. 改性沸石采用 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 溶液、反应 3 h, 测定其吸附量.

(2) LAS 浓度对改性效果影响试验

采用去离子水配制质量浓度分别为 0.5%、1%、2%、3%、4% LAS 溶液, 天然沸石投加浓度为 $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 进行改性. 其他步骤同(1).

1.2.4 化学再生

(1) 铵饱和沸石化学再生

铵饱和沸石粉制备: 采用去离子水配制 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高浓度 NH_4Cl 溶液, 天然沸石投加浓度为 $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 将其置于恒温磁力搅拌器上, 反应温度 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间 24 h, 并测定其吸附量约为 $q = 12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 静置沉淀用去离子洗涤 3—5 次, 将制得的饱和沸石放入烘箱中在 $103 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干, 研磨, 过 200 目筛, 放在干燥器中备用.

① 盐再生效果的比较试验

采用去离子水配制 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液及 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液, 饱和沸石 ($q = 12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 投加浓度为 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 将其置于恒温磁力搅拌器上, 反应温度 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间 24 h, 分别测定其解吸量.

② KCl 浓度对再生效果的影响试验

采用去离子水配制 0 、 0.05 、 0.1 、 0.15 、 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液, 饱和沸石 ($q = 12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 投加浓度为 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 将其置于恒温磁力搅拌器上, 反应温度 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间 24 h, 分别测定其解吸量.

③ pH 对 KCl 再生效果的影响试验

采用去离子水配制 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液, 按 500 mL 分置于 6 个烧杯中, 用 HCl 或 H_2SO_4 将其 pH 分别调至 2、4、6、8、10、12, 饱和沸石 ($q = 12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 投加浓度为 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 将其置于恒温磁力搅拌器上, 反应温度 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间 24 h, 分别测定其解吸量.

(2) 重复化学再生试验

采用去离子水配置浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 溶液, 沸石投加浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应 3 h 测定吸附量. 吸附后沸石, 用蒸馏水洗涤, 烘干、研磨、过 200 目筛.

采用去离子水配制 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液, 分置于 2 个烧杯中, 吸附沸石投加浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 恒温磁力搅拌器上反应温度 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间 3 h, 分别测定其解吸量. 解吸反应后沉淀弃上清液, 将其中一份用蒸馏水洗涤, 另一份用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 浸泡 1 h 后用蒸馏水洗涤, 烘干、研磨、过 200 目筛. 重复上吸附与解吸试验, 测定吸附量与再生率.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 天然沸石的无机盐改性

无机盐改性属于沸石的内部结构改性, 利用盐中的阳离子来交换天然沸石内原有的阳离子, 改变阳

离子的种类、数目或在天然沸石的孔口附近吸附上新的阳离子,并改变天然沸石孔道尺寸.阳离子与沸石相互作用,改变了沸石内部结构与阳离子类型,从而赋予沸石新的离子交换性能.由沸石对阳离子离子的选择交换顺序,选择 NaCl、KCl 及 CaCl₂ 进行改性比较.如沸石经 NaCl 处理后变为 Na-沸石,Na⁺ 置换了沸石孔穴中原有的半径较大的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 等阳离子,改性沸石空间位阻减小,内扩散速度加快,交换容量增大,沸石去除氨氮的能力和反应速率也随之提高^[13].

2.1.1 盐改性效果的比较

天然沸石经 3 种无机盐改性后分别成为 Na-沸石、K-沸石、Ca-沸石,对其吸铵性能进行研究(见图 2),并探索改性沸石吸附交换容量发生变化的主要原因.

由图 2 可知,在改性剂阳离子当量浓度相同时,3 种无机盐改性的沸石对氨氮吸附效果最好的是 NaCl 改性沸石,较天然沸石的吸附量提升了近 20%;CaCl₂ 改性沸石较天然沸石吸附性能影响不大,甚至稍微降低;KCl 改性导致沸石的吸附效果变差.

经 X 射线荧光光谱法测定,天然沸石粉和 3 种无机盐改性沸石的主要化学成份如表 1 所示.

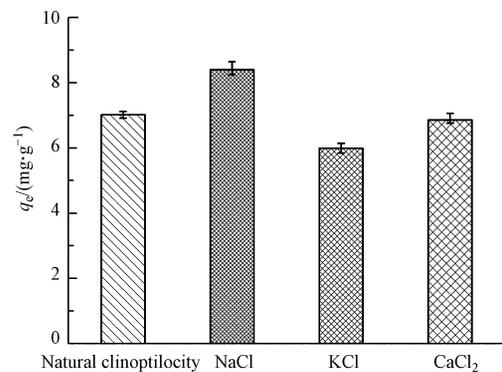


图 2 天然沸石与无机盐改性沸石吸铵特性对比
Fig.2 Comparison of ammonium adsorption characteristics between natural and inorganic modified clinoptilolites

表 1 天然沸石与无机盐改性沸石主要化学成分 (%)

Table 1 Chemical compositions of natural and modified clinoptilolite

样品 Samples	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
天然沸石	1.81	0.22	7.21	28.1	1.15	1.64	0.08	0.07	0.59
NaCl 改性沸石	3.68	0.16	7.08	29.4	1.08	0.74	0.07	0.07	0.50
KCl 改性沸石	0.34	0.25	8.31	32.5	5.55	0.48	0.08	0.06	0.59
CaCl ₂ 改性沸石	1.45	0.24	7.67	30.2	1.15	1.97	0.08	0.07	0.54

Na-沸石中 Na 含量由原来的 1.81% 增长到 3.68%, K-沸石中钾含量由原来 1.15% 增长到 5.55%, Ca-沸石中钙含量由原来 1.64% 增长到 1.97%, 这与天然斜发沸石对离子的选择交换顺序有关^[14]. NaCl 改性处理使得沸石的 Na⁺ 交换容量增加, 吸附量提升. 但 Ca-沸石吸附量并未显著提升, 不仅与改性沸石 Ca²⁺ 交换容量有关, 还与离子半径和离子活性有关. 在常见斜发沸石对离子的选择交换顺序中: K⁺ > Na⁺ > Ca²⁺, 且 K-沸石中 K⁺ 含量较 Na-沸石与 Ca-沸石相比, 高出约 5 倍, K-沸石中 K⁺ 将 Na⁺ 和 Ca²⁺ 置换处理, 又因 K⁺ 与沸石之间的作用力更大, 并与沸石牢固结合, 因此 K⁺ 不易被 NH₄⁺ 置换, 导致 K-沸石金属阳离子的交换容量减少, 吸附性能变差.

对天然沸石和改性沸石的比表面积进行测试分析, 与天然沸石 (21.6 m²·g⁻¹) 相比, Na-沸石的比表面积 (22.64 m²·g⁻¹) 有所增加, K-沸石的比表面积 (21.53 m²·g⁻¹) 基本没有变化, 而 Ca-沸石的比表面积 (13.71 m²·g⁻¹) 大幅减小, 这是因为 Ca²⁺ 离子的半径比其他两种离子大且离子活性比它们低. 综上, 沸石的无机盐改性中 Na 盐效果较好; 沸石盐改性属于离子交换改性法, 金属阳离子的交换容量变化是影响氨氮吸附的主要原因.

2.1.2 NaCl 浓度对改性效果的影响

如图 3 所示, Na-改性沸石对 NH₄⁺-N 的吸附量, 随着 NaCl 溶液浓度的升高而显著增加. 当 NaCl 浓度为 1 mol·L⁻¹ 时, 沸石对 NH₄⁺ 的吸附量已经达到 8.43 mg·g⁻¹, 较天然沸石提升了近 20%. 但随着 NaCl 浓度继续增加, 吸附量几乎不再增长. 天然沸石对氨氮吸附最佳的无机盐改性方法是用 NaCl 溶液进行改性, 最佳浓度为 1 mol·L⁻¹.

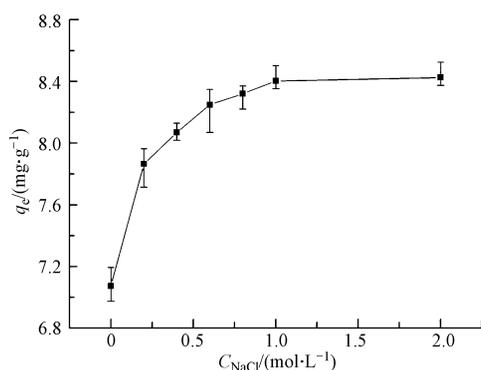


图3 NaCl对改性沸石吸铵特性的影响

Fig.3 The influence of NaCl on modified clinoptilolite adsorption characteristics of ammonium

在天然斜发沸石吸铵特性试验中,金属阳离子变化规律表明,沸石对 NH_4^+ 的吸附主要是靠离子交换, Na^+ 对 NH_4^+ 表现出了较好的离子交换能力.对天然斜发沸石和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl改性沸石进行表征,两者的扫描电镜图如图4所示.

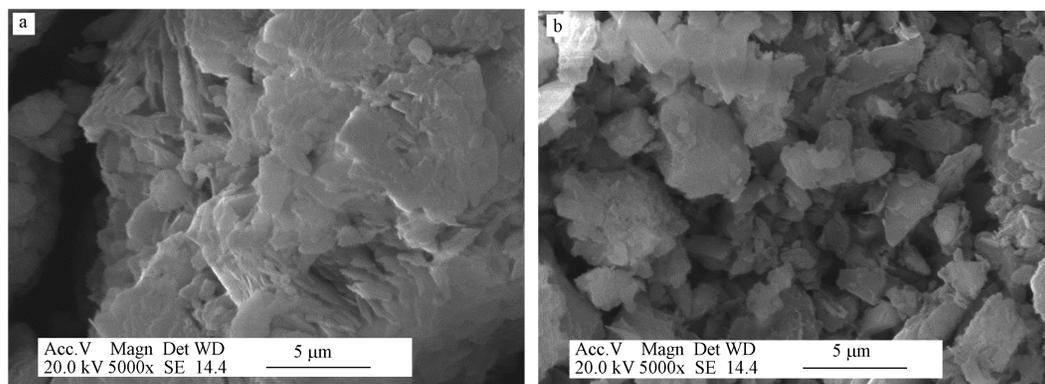


图4 天然沸石(a)与Na-沸石(b)扫描电镜(SEM)图

Fig.4 SEM photographs of the natural (a) and modified (b) clinoptilolite

天然沸石的平均孔径及比表面积分别为 9.80 nm 和 $21.64 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,Na-型沸石的平均孔径及比表面积分别为 10.63 nm 和 $22.64 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.Na-型沸石较天然沸石的平均孔径和比表面积都略微增加,但增幅较小.试验所用的天然沸石为片状叠加结构,Na-型沸石的结构经过盐溶液的浸泡和洗涤变得结构比较松散、孔道比较畅通^[14].天然沸石的盐改性属于离子交换改性法,在一定范围,改性沸石吸附量随着改性剂阳离子的浓度的增大而增大,并存在最佳浓度范围.

2.1.3 NaCl溶液温度改性效果的影响

温度是化学反应速率的一个重要因素,因此,研究温度对NaCl改性效果的影响.NaCl溶液温度对改性后沸石吸铵特性的影响如图5.

由图5可知,随着NaCl溶液温度的升高,改性沸石氨氮吸附容量逐渐增加,经 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl溶液改性的沸石其氨氮吸附量达到 $8.22 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.原因是随着温度的升高,沸石中原有的可交换阳离子能够更快地移至易被 Na^+ 交换的位置,同时溶液中的 Na^+ 运动加剧,使沸石中的 Na^+ 增多,吸附量变大.但温度过高, Na^+ 又会从固相解吸到液相,因此本试验未对超过 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度进行研究.从整体提升的效果和经济成本进行分析,NaCl改性沸石宜选择在常温条件下进行.

2.2 天然沸石的热改性

热改性是在一定温度下对沸石加热处理,通过不同温度焙烧可以使沸石空隙内的水分子、碳酸盐和有机物等杂质去除,随着焙烧温度的升高,可使沸石依次失去表面水,水化水和结构骨架中的结合水,减小水膜对污染物的吸阻能力,使沸石的离子交换性能和比表面积得到改善和增大,从而提高对氨氮的去除效果.

但过高的温度会破坏沸石的结构,甚至丧失其原有的离子交换性能.由图 6 可以看出,经过 200 °C 左右焙烧改性后,沸石的氨氮吸附量略微提高,超过 300 °C 后吸附量明显下降,说明沸石的结构逐渐被破坏.

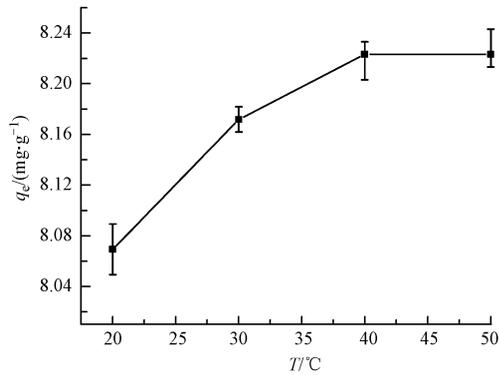


图 5 NaCl 溶液温度对改性沸石吸铵特性的影响

Fig.5 The influence of NaCl solution temperature on modified zeolite adsorption characteristics of ammonium

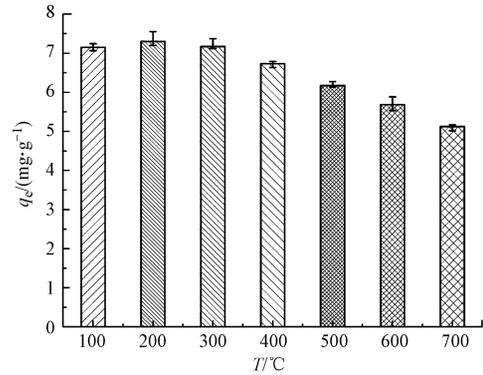


图 6 热改性沸石吸铵特性

Fig.6 Adsorption characteristics of ammonium of thermally modified zeolites

用扫描电镜对天然沸石和热改性沸石的形貌和结构进行观察,结果如图 7.天然沸石与热改性沸石比表面积、孔径和总体积变化如表 2.

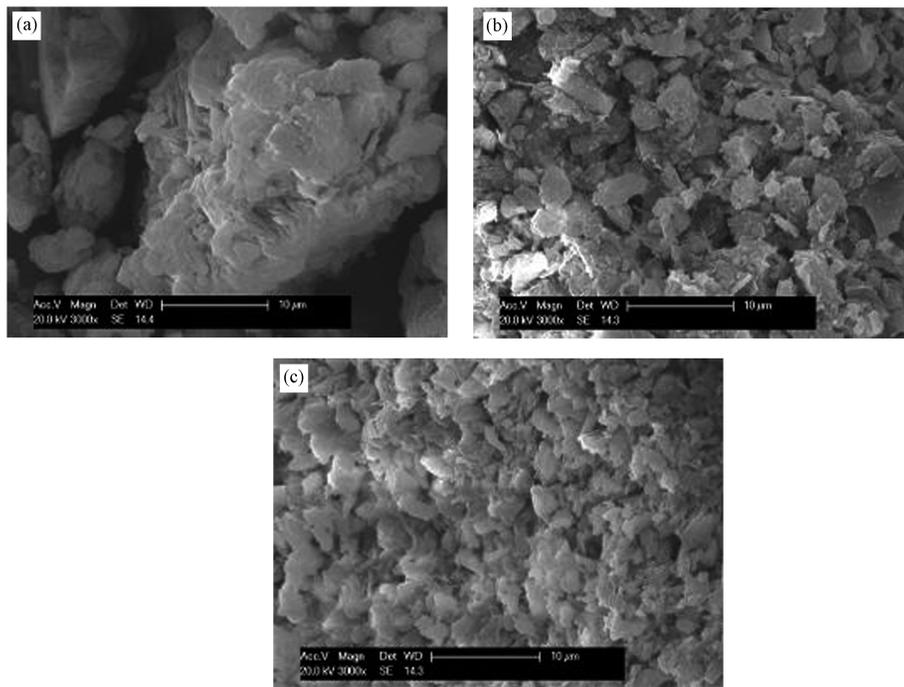


图 7 热改性沸石扫描电镜(SEM)图

(a. 天然沸石; b. 200 °C 改性; c. 600 °C 改性)

Fig.7 SEM photographs of the natural (a) and heat activated (b,c) clinoptilolite

表 2 天然沸石与热改性沸石比表面积

Table 2 The specific surface areas of natural and heat activated clinoptilolites

温度 Temperature/°C	多点比表面积 Multi-point specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	吸附平均孔径 Average aperture on adsorption/nm	吸附总孔体积 Total pore volume on adsorption/(cm ³ ·g ⁻¹)
天然沸石	21.64	9.80	0.053
200	18.16	10.87	0.049
600	8.67	17.47	0.039

天然沸石为片状叠加结构,结构较为规整.200 °C热改性沸石,基本结构完整,结构变得比较松散、孔道变得比较畅通.沸石孔道、空穴的大小直接影响离子交换反应的进行,当分子直径小于沸石孔径的时候才能进入其孔穴内,否则只能进入参与表面的反应.

200 °C热改性沸石比表面积和总孔体积有略微下降,但平均孔径变大,由 9.80 nm 变为 10.87 nm,更多的 NH_4^+ 可进入沸石内部与其接触而被吸附.600 °C热改性沸石的比表面积由 $21.64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 减小到 $8.67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和总孔体积由 $0.053 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 减小到 $0.039 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,沸石的晶体结构已被严重破坏,层状沸石变成小的沸石碎片,吸附性能骤降.此结果与前述研究结果不同^[9],说明本试验采用的沸石不易采用热改性,加热改性并不能显著提高该沸石对 NH_4^+ 的吸附量.

2.3 天然沸石的有机改性

近几年,有机物,特别是表面活性剂,在沸石改性中得到了广泛的研究与应用.表面活性剂通常因为其分子结构太大而不能进入到沸石内部,在保持原有的吸附和离子交换能力的同时,在沸石表面形成类似胶束的覆盖物,形成新的吸附触点.经阳离子表面活性剂改性的沸石,对水中的铬酸根、钼酸根、硒酸根等阴离子和有机物的吸附能力得到有效的提升.因此,对不同种有机物改性沸石的吸铵特性进行研究.

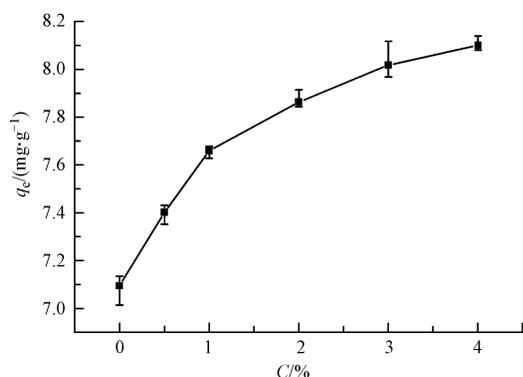


图8 LAS对改性沸石吸铵特性的影响

Fig.8 The influence of LAS on modified zeolite adsorption characteristics of ammonium

试验结果表明,1% LAS改性沸石对氨氮的吸附量为 $7.66 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,较天然沸石的吸附量提升约 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而 CTAB 改性后沸石的吸附量降低了 $1.42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.LAS 改性沸石在保持原有性能的同时,在其表面形成了新的阳离子吸附点,使其吸附性能提升.而阳离子表面活性剂 CTAB 表面形成的是阴离子吸附点,对带正电的 NH_4^+ 会产生排斥,导致其吸铵性能下降.

LAS 浓度对改性的沸石吸铵特性的影响如图 8,随着其浓度的增大,改性沸石的吸附量逐渐增大,即形成了更多的 NH_4^+ 吸附点.当 LAS 质量分数为 4% 时,LAS 改性沸石的吸附量达 $8.10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.改性时要综合经济成本和对环境的影响等因素,选择合理的改性浓度.

2.4 铵饱和沸石的化学再生

2.4.1 盐再生效果的比较

当沸石的选择吸附容量或交换能力达到饱和后,就必须对铵饱和沸石进行再生处理.沸石对 NH_4^+ 的吸附主要由于其选择性离子交换性能,因此,如果采用较高浓度的盐洗脱液使沸石上的 NH_4^+ 被交换下来,则能实现铵饱和沸石的再生.

目前已经有一些关于铵饱和沸石再生剂的种类与应用条件的研究,本文根据沸石与阳离子进行离子交换的特点和沸石改性吸附的特点,选择了 3 种无机盐再生剂进行再生效果的比较.

图 9 显示了在 $\text{mEq} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 NaCl、KCl 和 CaCl_2 溶液洗脱作用下沸石上氨氮的解吸情况,其中饱和沸石在去离子水中解吸量基本为 0.KCl 溶液对沸石解吸的表现出显著优势,可使再生率达 75%. K^+ 与沸石间的作用力更强,更容易将 NH_4^+ 从沸石上交换下来,再生效果更好.

2.4.2 KCl 浓度对再生效果的影响

KCl 溶液对铵饱和沸石的再生率随着浓度的增高而增大如图 10,当 KCl 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时再生率已超过 75%, $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时再生率超过 85%,吸附的氨氮基本被解吸出来.但是随着浓度的继续升高,再生率增长缓慢,吸附在沸石表面及孔道口附近的 NH_4^+ 较容易解吸,在孔道内部的 NH_4^+ 解吸出来存在一定的传质阻力.

2.4.3 pH 对 KCl 再生效果的影响

铵饱和沸石的再生同样是离子交换过程,在再生反应过程中 K^+ 占据沸石结构中被 NH_4^+ 占据的位置,将 NH_4^+ 交换出来,同时 NH_4^+ 在水中又存在水解平衡,因此 pH 对沸石的再生具有一定的影响.本试验

研究了不同 pH 值时 KCl 溶液对沸石的再生效果.如图 11,当 $\text{pH} < 8$ 时 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 对铵饱和沸石的再生率均在 70% 以上,当 pH 超过 8 以后再生率急剧下降.这是因为 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4^+ 转化为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 活性降低,不易与带正电的 K^+ 交换,再生率下降.

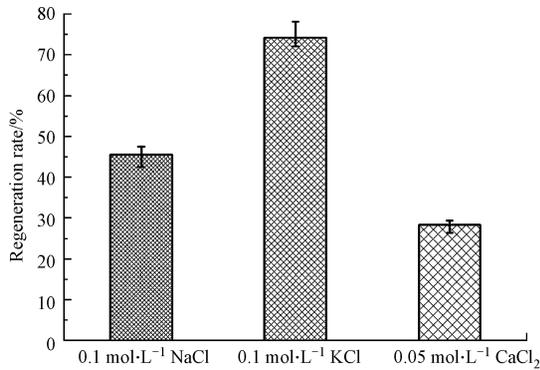


图 9 盐种类对化学再生的影响

Fig.9 The influence of the salt type on chemical regeneration

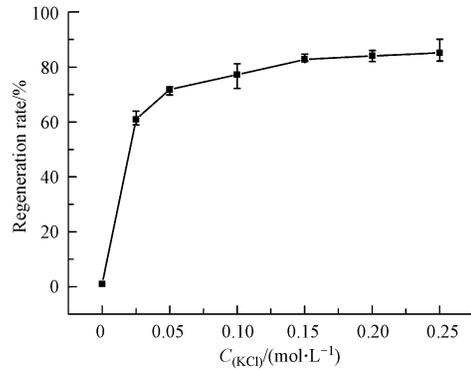


图 10 KCl 对再生效果的影响

Fig.10 The influence of KCl on chemical regeneration

2.4.4 重复化学再生

通过前面的研究,KCl溶液可以使铵饱和沸石的再生率达80%,再生后的沸石的重复利用价值对实际工程应用非常重要.重复吸附与再生试验数据见表3.从表3数据可以看出, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液对低吸附量的沸石的一次再生率高达 89%.KCl 溶液对吸铵沸石表现出较好的再生性能,但再生后的沸石吸附点被 K^+ 占据,吸附量随着使用次数增多而逐渐下降,二次再生后吸附量由 $7.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 减少到 $4.95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.利用 KCl+NaCl 联合进行再生,一次再生率同样为 89%,二次再生后的吸附量为 $6.66 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,较之单独使用 KCl 二次再生吸附后的 $4.95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,高出约 25.7%,是因为经 KCl 再生后的沸石使用 NaCl 再次改性处理,从而进一步置换出再生后部分被 K^+ 占据的吸附点,使沸石吸附量与第一次改性时的吸附量之差最小化,尽可能保持较高的吸附量,此外,将沸石的再生与改性联合应用,可提高沸石的使用周期.

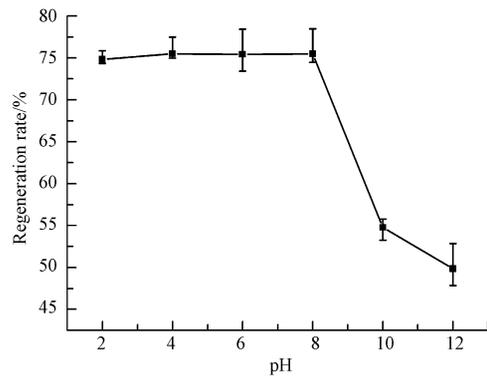


图 11 pH 对 KCl 再生效果的影响

Fig.11 The influence of pH of KCl solution on chemical regeneration

表 3 不同再生法对沸石重复再生效果的比较

Table 3 The comparison of repeated regeneration effect with different methods

再生剂种类 Regenerant	天然沸石吸附量 Adsorption capacity of natural clinoptilolite/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	一次再生率 First regeneration efficiency/%	一次再生后沸石吸附量 Adsorption capacity of regenerated clinoptilolite/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	二次再生率 Secondary regeneration efficiency/%	二次再生后沸石吸附量 Adsorption capacity of secondary regenerated clinoptilolite/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
KCl	7.02	89.82	5.42	84.32	4.95
KCl+NaCl	7.05	88.91	6.80	85.17	6.66

3 结论 (Conclusions)

(1) 无机盐改性、热改性、有机改性三种方法中,最佳改性方法为无机盐改性法.试验选取改性效果

最佳的无机盐为 NaCl, NaCl 溶液的最佳浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附量较天然沸石提升了近 20%. 改性后 Na-沸石中 Na 含量由原来的 1.81% 增长到 3.68%, 金属阳离子的交换容量变化是增强氨氮吸附的主要原因. 随着 NaCl 溶液温度的升高, 改性沸石氨氮吸附容量逐渐增加.

(2) 采用的加热改性并不能显著提高沸石对 NH_4^+ 的吸附量, 相反高温会导致沸石结构的破坏. LAS 改性沸石表面会形成新的 NH_4^+ 吸附位点, 改性沸石吸附量提升 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; CTAB 改性沸石表面形成的是阴离子吸附点, 对带正电的 NH_4^+ 会产生排斥, 导致其吸铵性能下降.

(3) 化学再生试验表明, KCl 溶液对铵饱和沸石的再生效果最显著, 适宜再生浓度为 $0.1\text{—}0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 经 KCl 再生后的沸石再次通过 NaCl 改性, 可延长沸石使用周期以及提高再生沸石的吸附能力.

参考文献 (References)

- [1] 张翠玲, 常青, 张家利, 等. 天然沸石对农田退水中氨氮的去除[J]. 环境化学, 2012, 31(7): 1063-1068.
ZHANG C L, CHANG Q, ZHANG J L, et al. Removal of ammonium-nitrogen from irrigation drainage by the natural zeolite [J]. Environmental chemistry, 2012, 31(7): 1063-1068 (in Chinese).
- [2] LEI L, LI X, ZHANG X. Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 58(3): 359-366.
- [3] 张瑛洁, 陈雷, 马军, 等. 微波强化 NaCl 改性沸石的除氨氮效果研究[J]. 中国给水排水, 2009, 25(1): 72-74.
ZHANG Y J, CHEN L, MA J, et al. Study on ammonia nitrogen removal using modified zeolites by microwave [J]. China Water and Wastewater, 2009, 25(1): 72-74 (in Chinese).
- [4] 佟小微, 朱义年. 沸石改性及其去除水中氨氮的实验研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(4): 635-638.
TONG X W, ZHU Y N. Experimental study on the modification of natural stilrite and its removal of ammonia nitrogen from water [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(4): 635-638 (in Chinese).
- [5] 江乐勇, 林海. 盐热改性沸石去除氨氮的性能研究[J]. 水处理技术, 2010, 36(8): 25-32.
JIANG L Y, LIN H. Performance study of NH_4^+ -N removal by using salt and thermal modified zeolite [J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(8): 25-32 (in Chinese).
- [6] 丁贞贞, 孟绫, 董建勋, 等. 改性斜发沸石处理高浓度氨氮废水[J]. 环境化学, 2012, 31(8): 1233-1237.
DING Z Z, MENG L, DONG J X, et al. Removal of ammonia-nitrogen in simulated NH_4^+ -N wastewater with modified clinoptilolite [J]. Environmental chemistry, 2012, 31(8): 1233-1237 (in Chinese).
- [7] 孙同喜, 郑萌璐, 蒋轶锋, 等. NaCl 改性沸石对氨氮吸附性能的研究[J]. 环境污染与防治, 2010, (10): 46-50.
SUN T X, ZHENG M L, JIANG Y F, et al. Effect of NaCl modification on ammonia-nitrogen adsorption property of zeolite [J]. Environmental Pollution & Control, 2010, (10): 46-50 (in Chinese).
- [8] LIN L, LEI Z, WANG L, et al. Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites [J]. Separation and purification technology, 2013, 103: 15-20.
- [9] 张道方, 王瑞璞, 吕娟, 等. 改性沸石生物滤池处理中水景观污染水体实验研究[J]. 水资源与水工程学报, 2008, 19(5): 1-5.
ZHANG D F, WANG R P, LV J, et al. Experiment on polluted scenic reclaimed-water by modified zeolite and biofilm system [J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2008, 19(5): 1-5 (in Chinese).
- [10] 陈和谦, 吴志超, 黄友谊. 沸石联合生物吸附再生工艺可行性研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(8): 26-29.
CHEN H Q, WU Z C, HUANG Y Y. Research on the feasibility of zeolite coupled contact-stabilization activated sludge process [J]. Techniques and Equipment Environmental Pollution Control, 2005, 6(8): 26-29 (in Chinese).
- [11] 李云辉, 安莹. 吸铵饱和沸石的生物再生性能[J]. 净水技术, 2013, 32(1): 60-63.
LI Y H, AN Y. Performance of biological regeneration capacity for clinoptilolite with ammonium-saturated [J]. Water Purification Technology, 2013, 32(1): 60-63 (in Chinese).
- [12] BOWMAN R S, HAGGERTY G M, HUDDLESTON R G, et al. Sorption of nonpolar organic compounds, inorganic cations, and inorganic oxyanions by surfactant-modified zeolites [C]. ACS symposium series (USA). 1995, 594: 54-64.
- [13] 温东辉. 天然沸石吸附——生物再生技术及其在滇池流域暴雨径流污染控制中的试验与机理研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
WEN D H. Experiment and mechanism study on the adsorption-bioregeneration technology of natural zeolite applied in the pollution control of the storm runoff in Dianchi Basin [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2003 (in Chinese).
- [14] TSITSISHVILI G V, ANDRONIKASHVILI T G. Natural zeolites [M]. Chichester, England: Ellis Horwood Limited, 1992.