

4 种填料对氨氮的吸附效果*

金相灿¹, 贺 凯^{1,2}, 卢少勇¹, 胡小贞¹, 李胜男²

(1: 中国环境科学研究院湖泊生态环境创新基地, 国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京 100012)

(2: 吉林建筑工程学院市政与环境工程学院, 长春 130021)

摘 要: 氮是引发湖泊富营养化的重要元素之一, 湖泊外源和内源氮的去除对湖泊富营养化的控制非常关键, 其中填料对氨氮的去除是湖泊外源控制的重要途径. 研究了4种填料(天然沸石、陶粒、蛭石和土壤)对氨氮的吸附行为、填料去除氨氮的主要途径以及溶液中pH值和温度对氨氮去除率的影响. 结果表明沸石对氨氮的吸附效果明显, 蛭石次之, 土壤与陶粒效果较差. 沸石去除氨氮的途径以离子交换作用为主, 物理吸附作用很小; 陶粒、土壤和蛭石3种填料的离子交换作用和物理吸附作用的效果相当. 4种填料的吸附量在温度为15–35℃内均随温度的升高而减小, 在pH值为3–9范围内随pH值升高而增大, 振荡6h均达到吸附平衡.

关键词: 填料; 氨氮; 吸附; 解吸; 影响因素

Adsorption effect of ammonia by four fillings

JIN Xiangcan¹, HE Kai^{1,2}, LU Shaoyong¹, HU Xiaozhen¹ & LI Shengnan²

(1: *State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Research Center of Lake Environment, Chinese Research Academy of Environment Sciences, Beijing 100012, P.R.China*)

(2: *College of Environmental and Natural Resources, Jilin University, Changchun 130021, P.R.China*)

Abstract: Nitrogen is one kind of important elements related to eutrophication of lakes. The removal of exterior pollution source and interior pollution source is significant for eutrophication control of lakes. Ammonia removal by fillings is an important ways for the control of exterior pollution source of lakes. The ammonia adsorption behavior of four kinds of fillings, such as savageness zeolite, haydite, vermiculite and soil were investigated. The main way of ammonia removal by fillings, the effects of solution pH and temperature on removal rate of ammonia were observed. The results indicated that there were significant differences between zeolite and other fillings, and the sorption efficiency in the order were zeolite, vermiculi, soil and haydite. The ion exchange function is the main way of removing ammonia by zeolite, zeolite has the worst sorption ability, whereas other three fillings have almost the same sorption and ion exchange capacities. In addition, adsorption capacities of these four fillings decreased as temperature increased between 15–35℃; as the pH values increased at the range of 3–9 the adsorption capacities of these four fillings increase too. All adsorption experiments reached equilibrium within six hours.

Keywords: Fillings; ammonia; adsorption; desorption; relevant factors

湖泊等水环境的富营养化给人类带来环境、生态和经济等方面的诸多损失, 富营养化的原因和控制途径引起了世界各国的强烈关注, 我国针对水环境的富营养化问题已经开展了大量的工作. 氮是引发湖泊富营养化的重要元素之一, 然而人类活动引起的输入湖泊的氮负荷总量仍呈增加趋势, 湖泊外源和内源氮的去除对湖泊富营养化的控制非常关键, 许多入湖河流中的氨氮浓度普遍较高, 填料对氨氮的去除是湖泊外源控制的重要途径.

人工湿地作为一种生态处理系统广泛应用于各种污水处理与生态修复, 但目前仍存在着一些问题,

* 国家高技术研究发展计划(863)项目(2005AA60101005)和国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB4123)联合资助.
2007–12–07 收稿; 2008–06–05 收修改稿. 金相灿, 男, 研究员; E-mail: Jinxiangcan2004@163.com.

如氨氮难以高效去除, 其去除率多不超过60%^[1-3], 因此强化人工湿地的氨氮去除能力非常重要. 而除氮的关键之一在于填料筛选, 新型价廉高效的吸附材料的开发应用是目前人工湿地污水处理的研究热点^[4-5].

近年来, 一些通透性好、比表面积大、具有吸附能力的多孔填料被填充到人工湿地系统, 大大提高了氮的去除效果^[6-9]. 本文通过对几种填料的物理性质、对氨氮的吸附性能及pH值、温度对吸附的影响, 探索出适宜的人工湿地去除氨氮填料.

1 材料及方法

1.1 填料物理性质的测定

以天然沸石、陶粒、土壤和蛭石为填料, 测定填料的比表面积、干容重、孔隙率和水力渗透系数等物理性质. 其中填料干容重和孔隙率采用标准土壤科学方法测定, 水力渗透系数依据达西渗透原理^[10]用自制装置测定, 在常温常压下依BET氮气吸附法原理用NOVA3200e型全自动比表面与孔隙度分析仪测定各种填料的比表面积.

1.2 填料吸附动力学实验

氨氮吸附动力学实验采用50mg/L的氨氮溶液, 取1g填料和20ml氨氮溶液于100ml离心管中, 在25℃下, 恒温振荡, 取样时间设定为5min, 10min, 30min, 1h, 1.5h, 2h, 6h, 振荡平衡后用0.45μm滤纸过滤悬浮液, 采用纳氏试剂光度法^[11]测定溶液中残余的氨氮. 每个取样时间重复测定样品3次. 最终通过初始氨氮质量浓度减去残余氨氮质量浓度计算填料的吸氨氮量.

1.3 填料等温吸附与解吸实验

等温吸附: 称取在105℃下干燥2h过60目的沸石、陶粒、北京土壤和蛭石各1g于100ml具塞离心管中, 分别准确加入含氨氮浓度为10、25、50、80、100、200、250、300mg/L的溶液20ml. 在25℃下振荡6h后离心, 采用纳氏试剂光度法^[11]测定上清液中的氨氮. 以溶液平衡吸附浓度对填料平衡吸附量作图即得到填料等温氨氮吸附曲线.

等温解吸: 经吸附试验后的填料样品采用10ml无水乙醇悬浮洗涤, 离心后弃去上清液. 加入0.02mol/L的CaCl₂溶液, 在25℃下振荡24h, 离心, 采用纳氏试剂法^[11]测定上清液中的氨氮即为氨氮解吸量.

1.4 溶液pH值、温度对填料吸附的影响实验

取0.5g填料于100ml离心管中, 加入一定浓度的氨氮溶液, 分别改变溶液的pH值(1、3、5、7、9、11、13)和反应温度(15℃、25℃、35℃), 振荡6h后, 离心, 采用纳氏试剂光度法^[11]测定上清液中的氨氮含量, 分别以pH值和温度对氨氮吸附量作图.

2 结果与讨论

2.1 填料的吸附动力学实验

4种填料(表1)对磷吸附动力学曲线(图1)表明, 4种填料对氨氮的吸附具有相似的变化趋势. 在0.5h内吸附量显著上升, 其后稍有下降, 在1.5h后吸附量趋于平缓, 3-6h吸附量增加不大, 3h后吸附基本达到平衡. 这4种填料均具有吸附速度快, 缓慢平衡的特点, 因此以6h作为吸附平衡时间. 出现这种现象是因为开始时填料结构中孔道上的吸附交换位置是空的, 随着溶液中氨氮浓度的升高, NH₄⁺非常快的占据了

表1 填料物理性质^[12]
Tab.1 Physical properties of the fillings

填料	粒径(目)	孔隙率(%)	干容重(g/cm ³)	水力渗透系数(cm/s)
沸石	18	53.70	2.00	0.3928
陶粒	18	50.00	2.21	0.0809
土壤	18	38.10	1.92	0.2186
蛭石	18	67.00	1.67	-

孔道中的吸附位置, 填料吸附量增加非常快. 后来由于吸附交换位置被占据, 填料吸附氨氮逐渐达到饱和, 吸附逐渐达到平衡.

另在0.5h之前陶粒、土壤和蛭石3种填料均有负吸附现象, 可能是由于在这3种填料的孔道上含有结合不稳定的氨氮, 在吸附开始阶段, 它们首先释放本身的氨氮, 然后再吸附溶液中的氨氮.

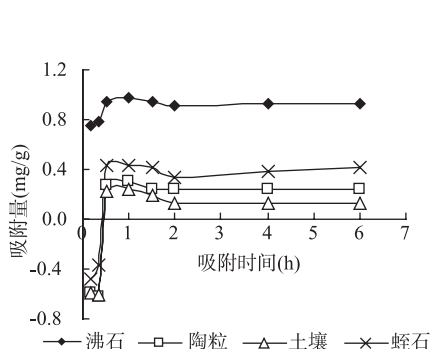


图1 4种填料氨氮吸附动力学曲线
Fig.1 The ammonium adsorption kinetic curve of four fillings

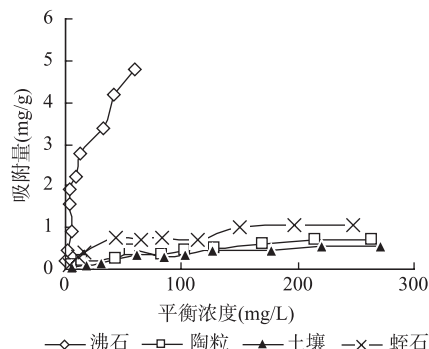


图2 4种填料对氨氮吸附等温线
Fig.2 The ammonium adsorption isotherm of four fillings

2.2 填料对氨氮的等温吸附

4种填料对氨氮吸附量随溶液中氨氮浓度的增加而增加(图2). 在相同的初始浓度下, 沸石的吸附曲线上升最快, 平衡浓度低. 陶粒、土壤与蛭石的吸附曲线上升缓慢, 吸附量增量不大. 单位体积填料去氨氮效果以沸石最佳为4.81mg/g; 蛭石、陶粒与土壤的吸附效果接近, 分别为1.04mg/g、0.72mg/g、0.57mg/g, 吸附量均不高. 张曦等^[13]对沸石吸附氨氮的研究表明: 溶液中氨氮浓度愈大, 可供交换的氨氮就愈多; 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, 随着溶液浓度的增大, 填料氨氮吸附量增大.

沸石的比表面积是陶粒的7.4倍, 土壤的4.0倍, 蛭石的4.3倍. 在吸附6h之后, 沸石对氨氮的吸附量分别是陶粒的6.8倍, 土壤的8.4倍和蛭石的4.6倍. 可见填料吸附性能与其比表面积大小有关, 比表面积越大, 填料内部孔道越多, 吸附性能越好.

2.3 填料去除氨氮的主要途径

沸石、陶粒、土壤和蛭石的填料交换容量与吸附容量见图3. 填料对氨氮的吸附包括离子交换作用和物理吸附作用. 物理吸附主要由填料表面的静电力和毛细力等产生, 离子交换是填料晶体内部阳离子与 NH_4^+ 交换的化学过程^[14-18].

沸石对氨氮的解吸量远小于吸附容量, 说明沸石主要是通过离子交换作用去除水中的氨氮, 而物理吸附作用相对很小, 与徐丽花等^[19]研究结果一致(图3a). 陶粒、土壤和蛭石的解吸量占吸附量的大部分(平均百分比为40%、40%、48%), 说明它们的物理吸附作用与离子交换作用相当(图3). 4种填料的解吸量大小为蛭石>土壤>陶粒>沸石.

2.4 温度对填料吸附的影响

4种填料的氨氮吸附量在15-35℃范围内变化不大, 随着反应温度的升高吸附量总体上缓慢下降, 35℃时吸附量最小, 说明低温有利于提高这4种填料对 NH_4^+ 的离子交换和选择, 有利于交换平衡向正方向进行(图4). 这与任刚等^[20]对沸石吸附氨氮的研究以及Inocente等^[21]的热力学分析结果一致. 因此要提高吸附效果, 反应温度要低, 但考虑到湿地中的植物, 温度不宜太低, 所以在常温条件下, 这4种填料对氨氮有较好的吸附作用, 这与张冬娜等^[22]的研究结果一致.

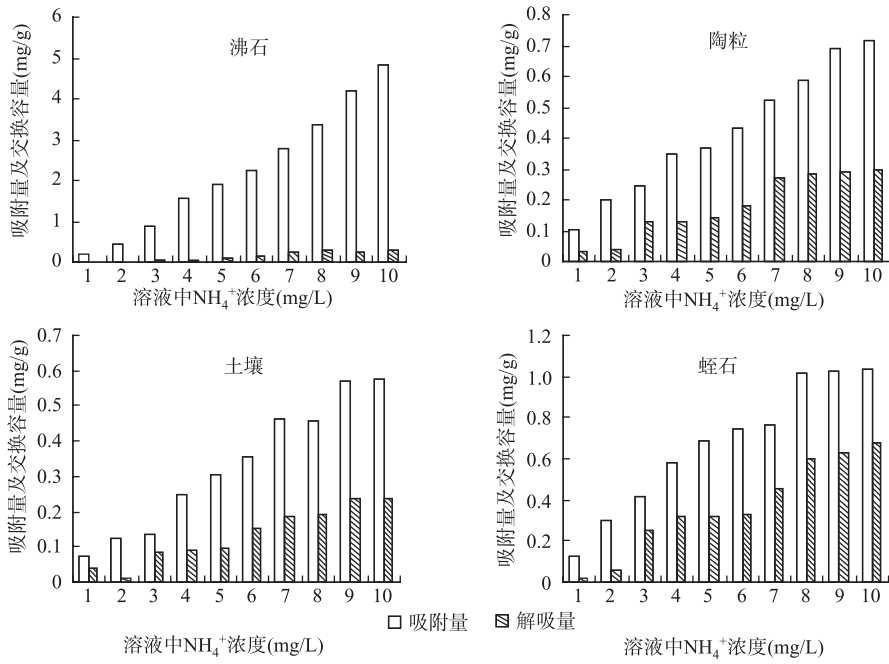


图3 4种填料交换容量与吸附容量的对比

Fig.3 Exchange capacities vs. adsorption capacities contrast of four fillings

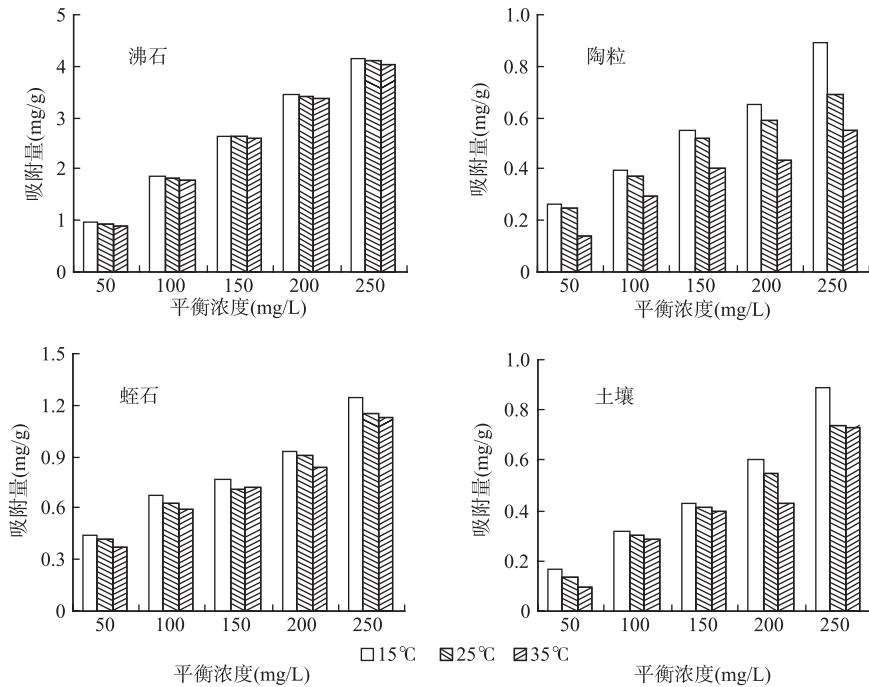


图4 温度对4种填料氨氮吸附的影响

Fig.4 Effect of temperature on ammonium adsorption of four fillings

2.5 pH 值对填料吸附的影响

pH 值对填料吸附氨氮的影响见图 5。通常,氨在水溶液中可同时以 NH_4^+ 和 NH_3 两种形式存在,存在如下可逆反应^[23]: $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$

溶液 pH 值对氨的存在形式有较大影响,当 pH 值小于 7 时,溶液中存在的主要是 NH_4^+ ,但其含量随 pH 值的增大不断减少;当 pH 值大于 9 时, NH_4^+ 在溶液中的含量少于 NH_3 ; 当 pH 值大于 11 时,氨在溶液中主要以 NH_3 的形式存在^[24]。

图 5 显示了各种填料在不同 pH 值时对氨氮吸附量的影响。当 pH 值处于 3-9 范围时,吸附量达到最大,此时填料吸附溶液中 NH_4^+ 以离子交换为主;当 pH 值小于 3 时,由于 H^+ 的影响,使填料对 NH_4^+ 的吸附量急剧减少;当 pH 在 1 附近时,土壤发生了负吸附现象;当 pH 值大于 9 时,溶液中以 NH_3 为主,导致填料对氨氮的吸附量急剧下降,而沸石在 pH 值等于 12 时还保持较高的吸附量。

张冬娜等^[22]对沸石吸附氨氮的研究显示在 pH 值范围 6.0-7.3 沸石对氨氮去除率最高;胡日利等^[21]对蛭石吸附氨氮的研究表明蛭石在中性条件下对氨氮的去除率最高。而本试验研究的四种填料均能在 pH 值 3-9 范围内保持较高的吸附效果,其原因可能是填料的产地、内部结构不同。

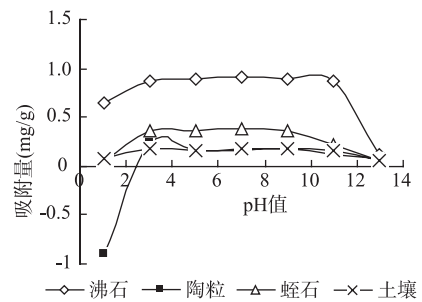


图 5 pH 值对 4 种填料吸附氨氮的影响
Fig.5 Effect of pH value on ammonium adsorption of four fillings

3 结论

1) 沸石、蛭石、陶粒和土壤这 4 种填料相比,沸石对氨氮的吸附量最大。在吸附 6h 之后,沸石对氨氮的吸附量分别是陶粒的 6.8 倍,土壤的 8.4 倍,蛭石的 4.6 倍。

2) 4 种填料的吸附量在温度为 15-35℃ 范围内随温度的升高而减小,在 pH 值 3-9 范围内最大。沸石在 pH 值为 3-12 范围内均有很高的吸附量。

3) 从对氨氮吸附量和吸附途径两方面综合考虑,沸石的吸附氨氮效果最好,是人工湿地等土壤处理系统中良好的氨氮吸附填料。

4 参考文献

- [1] Aguirre P, Ojeda E, Garcia J *et al.* Effect of water depth on the removal of organic matter in horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2005, **40**(6-7): 1457-1466.
- [2] Jin G, Kelley T, Freeman M *et al.* Removal of N, P, BOD₅, and coliform in pilot-scale constructed wetland systems. *International Journal of Phytoremediation*, 2002, **4**(2): 127-141.
- [3] Song ZW, Zheng ZP, Li J *et al.* Seasonal and annual performance of a full-scale constructed wetland system for sewage treatment in China. *Ecological Engineering*, 2006, **6**(3): 272-282.
- [4] 卢少勇, 桂 萌, 余 刚等. 人工湿地中沸石和土壤的氮吸附与再生试验研究. *农业工程学报*, 2006, **22**(11): 64-68.
- [5] 卢少勇, 金相灿, 余 刚. 人工湿地的氮去除机理. *生态学报*, 2006, **26**(8): 2670-2677.
- [6] 李旭东, 周 琪, 张荣社等. 三种人工湿地脱氮除磷效果比较研究. *地质前缘(中国地质大学)*, 2005, **12**(4): 73-76.
- [7] Hlavaya J, Vigha GY, Olaszib V *et al.* Investigation on natural zeolite for ammonia removal. *Water Resesrch*, 1982, **16**: 417-420.
- [8] 袁俊生. 沸石法工业污水氨氮治理技术研究. *环境污染治理技术与设备*, 2002, **12**(3): 60-63.
- [9] Colella C. Ion exchange equilibria in zeolite mineral. *Miner Deposita*, 1996, **31**: 554-562.
- [10] 鲍士旦. 土壤农化分析. 北京: 中国农业出版社, 1999.
- [11] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

- [12] 贺 凯, 卢少勇, 金相灿等. 五种填料对磷酸盐的等温吸附—解吸研究. 农业工程学报, 2008(待刊).
- [13] 张 曦, 吴为中, 温东辉等. 氨氮在天然沸石上的吸附及解吸. 环境化学, 22(2): 166-171.
- [14] 王 浩, 陈吕军, 温东辉. 天然沸石对溶液中氨氮吸附特性的研究. 生态环境, 2006, 15(2): 219-223.
- [15] Rozic M, Cerjan-stefanovic S. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Water Research*, 2000, 34(14): 3675-3681.
- [16] Booker NA, Cooney EL, Priestley AJ. Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite. *Water Science and Technology*, 1996, 34(9): 17-24.
- [17] Komarowski S, Yu Q. Ammoniumion removal from wastewater using Australian natural zeolite: batch equilibrium and kinetic studies. *Environmental Technology*, 1997, 18(11): 1085-1097.
- [18] Ithome MK, Paul JW, Lavkulich LM *et al.* Kinetics of ammonium adsorption and desorption by the natural zeolite clinoptilolite. *Soil Science Society of America Journal*, 1998, 62(3): 622-629.
- [19] 徐丽花, 周 琪. 天然沸石去除氨氮研究. 上海环境科学, 2002, 21(8): 506-508.
- [20] 任 刚, 崔福义. 改性天然沸石去除水中氨氮的研究. 环境污染治理技术与设备, 2006, 3(7): 75-79.
- [21] Rodriguez-Iznaga Inocente, Ariel Gomez, Rodriguez-Fuentes Gerardo *et al.* Natural clinoptilolite as an exchanger of Ni^{2+} and NH_4^+ ions under hydrothermal conditions and high ammonia concentration. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 53: 71-80.
- [22] 张冬娜, 宋永会, 弓爱君等. 利用丝光沸石吸附高浓度氨氮的研究. 安全与环境学报, 2006, 6(5): 17-20.
- [23] 李 忠, 符 瞰, 夏启斌. 改性天然沸石的制备及对氨氮的吸附. 华南理工大学学报(自然科学版), 2007, 35(4): 6-10.
- [24] 胡曰利, 吴晓芙, 聂发辉. 天然蛭石对污水中氨氮吸附去除率的影响. 中南林学院学报, 2004, 24(1): 30-33.