



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第9卷 第9期

Vol.9 No.9

中国科学院 主办
生态环境研究中心
科学出版社 出版

9
2015

目 次

水 污 染 防 治

紫外线消毒对3种大肠杆菌的灭活效果和耐药性影响	张崇森	庄凯	巨欣	王晓昌(4097)
强化除磷型 A/O-MBR 工艺运行稳定性	任金柱	李军	王朝朝	刘彬 高金华 常江(4102)
超声波紫外线一体化推流式反应器中试装置用于污水消毒				
.....	郭浩	周瑛	周晓琴	李子富 闫圆圆 靳昕(4107)
Ca ²⁺ 强化短程硝化颗粒污泥培养	吕永涛	贾燕妮	鞠恺	赵洁 苗瑞 王磊(4112)
猪场废水厌氧自电解处理过程中关键参数优化	王云	朱能武	沈伟航	李小虎 吴平霄(4117)
碳纳米管稳定纳米 Fe ₃ O ₄ 的制备及降解染料橙 II		邓景衡	李佳喜	余侃萍 谢建国(4125)
湿式过氧化氢氧化活性艳蓝 KN-R	贺玲	刘红玉	杨春平	彭艳蓉 曾光明 王鹏 刘芬(4131)
草皮缓冲带对洱海流域面源污染的削减效果			胡威	王毅力 储昭升(4138)
共培养条件下黄菖蒲和狭叶香蒲对铜绿微囊藻光合系统的影响	陈国元	李青松	谢莆尧	陈燕虹(4145)
Fenton 试剂协同 TiO ₂ 光催化降解三氯乙酸及协同机理	王芬	赵宝秀	李想	李伟江 杨龙(4153)
城市大型缓流景观水体流场模拟及人工循环水动力优化		贾泽宇	郑剑锋	孙力平 于静洁(4159)
短程硝化反硝化工艺处理低 C/N 餐厨废水	张周	赵明星	阮文权	缪恒锋 任洪艳 黄振兴(4165)
改性天然菱铁矿去除水中六价铬			周晓倩	郭华明 赵凯(4171)
2种载体对厌氧同步消化、反硝化的影响	冉春秋	邹学军	范立明	崔玉波 周集体(4178)
基于有效去除铅(II)的中孔炭乙二胺改性及影响因素分析				
.....	杨美蓉	李坤权	徐恩兵	乔小朵 潘根兴 郑正(4185)
城市污水处理过程中不同形态氮类营养物的转化特性			金鹏康	宋利 任武昂(4193)
曝气对潜流人工湿地中木本植物的影响	陈永华	吴晓芙	纪智慧	马群 陈明利(4199)
变权组合模型在景观水体水质模拟中的应用			赵加斌	赵新华 彭森(4206)
鱼菜共生系统氮素迁移转化的研究与优化	邹艺娜	胡振	张建	谢慧君 梁爽(4211)
基于虚拟治理成本法的生态环境损害量化评估	蔡锋	陈刚才	彭枫	杨清玲 赵士波 鲜思淑 吴飞(4217)
漂浮型可见光催化剂 Fe-N-TiO ₂ /FP-CTS 的制备及其对溶解性柴油的降解				
.....	黄嘉瑜	王学江	卜云洁	张晶 马荣荣 赵建夫(4223)
非晶态 Co _{0.5} Ni _{0.5} Fe ₂ O ₄ 的制备及对水中五氯苯酚的吸附		孙梦圆	崔春月	吴娟 宋姿蓉(4228)
pH 对同步硝化反硝化生物膜内溶解氧分布的影响			黄胜娟	荣宏伟 林孟霞(4233)
稻壳制备介孔状二氧化硅的光催化性			穆浩荣	张玲玲 白淑琴(4239)
玉米秆碳源去除地下水硝酸盐		李同燕	李文奇	胡伟武 冯传平(4245)
提高低 C/N 值农村生活污水中 TN 的去除效果	匡武	王翔宇	周其胤	杨远盛(4252)
油田聚驱采出液乳化特性及其破乳-絮凝	翁艺斌	阎光绪	李敏	翟星月 郭绍辉 张佩佩(4259)
西安某人工湖水水质时空分布特征及其荧光特性		于佳真	王晓昌	薛涛 陈荣(4265)
改性钙基蒙脱土酸性条件下吸附油酸钠	任瑞晨	张乾伟	石倩倩	李彩霞 王秀兰 孟媛媛(4273)
天然沸石对海水中氨氮的吸附特性	王文华	赵瑾	张晓青	成玉 王静 张雨山 李陆杨(4281)
微孔曝气器脉冲式充氧效果		徐鹏	单继宏	金晓航 于江忠 孙毅 张建中(4287)
厌氧、好氧、厌氧/好氧交替状态对活性污泥性质的影响		杨波	单晓明	田晴 李方 马春燕(4293)
城市人工湖的生态治理		徐后涛	赵凤斌	张玮 王丽卿 郑小燕(4300)
载钴催化剂的制备及对染料降解	李洁冰	李玉龙	Asif Hussain	王瑾 李登新(4309)
低温季大型表流湿地对微污染水体脱氮效果及优化运行				
.....	左倬	仓基俊	朱雪诞	成必新 胡伟 商志清 卿杰(4314)
沸石负载高锰酸钾去除低浓度氨氮	郭华	王军林	张小燕	王娜 刘俊良(4321)
2-乙基蒽醌修饰石墨毡催化电极电化学降解土霉素废水二级出水				
.....	李贵霞	岳琳	潘贵芳	刘艳芳 李伟 李再兴(4326)
抗菌剂三氯卡班在水溶液中的光降解		冯振涛	刘海津	汪应灵 冯家豪(4333)
磁性水滑石快速吸附水体中 Cu(II) 离子	张琪	罗琳	张嘉超	刘武嫦 胡伟斌(4339)
零价铁对水中六价铬还原性能及沉淀污泥中铬的固定化	陈忠林	李金春子	沈吉敏	王斌远 樊磊涛(4345)
椰壳活性炭对水中 N-DBP 前体物的吸附			张一凡	金腊华 周元(4353)

混凝和活性炭吸附深度处理制药废水中有机物去除特征	崔凤国	杨 鹏	张伟军	王东升(4359)
Fenton 试剂氧化处理火炸药污染土壤淋洗液	薛江鹏	王建中	赵泉林	王中友 叶正芳(4365)
微波法对吸附扑热息痛废水活性炭的再生	吴 坚	夏洪应	彭金辉	张利波 郑照强 张声洲(4371)
ES 稳定重金属污染底泥效果	蒋玉广	袁珊珊	杨 伟	梁静波 巢军委(4376)
<i>Halothiobacillus neapolitanus</i> 脱硫性能及限制性因素影响			冯守帅	陈金才 杨海麟(4385)
曝气速率对附加微通道湍流促进器 SMBR 流体动力学性能的影响			解 芳	王建敏 刘进荣(4391)
H ₂ O ₂ /Fe ⁰ 、H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ 、H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ 3种体系处理印染废水			姚 兴	颜幼平 冯 霞(4398)
以游泳馆污水为处理对象的 SBR 中不同污泥负荷下氨氧化菌群落的演变				
.....	薛士琼	孙宝盛	于凤庆	王明圆 李 恺 薛圆圆(4403)
环糊精改性蛭石对水中 Cr(VI) 的吸附			张太亮	吴 凤 阳 萍 欧阳斌(4409)
滤材的表面改性对淤泥脱水过程中渗透性能的影响			浩 婷	王 曦 周 颜 吴 燕(4415)
不同混凝剂处理低温低浊水				洪 云 徐 慧(4421)
SMBBR 工艺不同填料处理生活污水	李卫平	李 杰	朱浩君	杨文焕 敬双怡 殷震育 刘 燕(4427)

大气污染防治

煤矿井下高压喷雾雾化特性研究	王鹏飞	刘荣华	汤 梦	张 文	桂 哲(4433)
露天堆场防风抑尘网遮蔽效果的数值模拟			潘武轩	宋翀芳	何鸿展(4440)
TEPA/TETA 改性 SBA-15 对 CO ₂ 吸附性能的影响			魏建文	和凯凯	孟令硕 廖 雷(4447)
改性粉煤灰基吸附剂烟气脱汞			郑慧敏	刘清才	王 铸 孟 飞 牛德良(4453)
改性 Fe ₂ O ₃ 脱硫剂脱除 H ₂ S 反应特性	沈洪波	张 辉	刘应书	李皓琰	张 贺 郝智天(4458)
一株鱼粉加工硫化氢恶臭气体脱除菌株的分离与鉴定			孙佩璇	娄永江	庄荣玉 严小军(4465)
北京市近 12 年空气污染变化特征及其与气象要素的相关性分析	谢志英	刘 浩	唐新明	李腾腾	张文君(4471)
循环灰加湿量对密相塔半干法脱硫效率的影响			韩剑宏	黄永海	卢熙宁 童震松(4479)
折流式反应器空气净化效果			刘 鹏	郑 洁	宋雪瑞 王小艳(4483)

固体废物处置

市政污泥干化动力学研究	范海宏	武亚磊	李斌斌	马 增(4488)	
响应曲面法优化 CO ₂ 活化制备夏威夷坚果壳基活性炭	程 松	张利波	夏洪应	彭金辉	张声洲 周朝金(4495)
胞外聚合物对生物浸出线路板金属粉末中铜的作用			杨 崇	朱能武	崔佳莹 吴平霄(4503)
微波超声协同处理废弃印刷线路板中非金属			蔡丽楠	殷 进	张 桐 孔晓露(4509)
水淬钢渣碳化固定 CO ₂	涂茂霞	雷 泽	吕晓芳	赵宏欣	王丽娜 张军玲 陈德胜 宋文婉 齐 涛(4514)
O ₂ /CO ₂ 气氛下市政污泥混煤燃烧及动力学特性			邵志伟	黄亚继	严玉朋 刘长奇(4519)
提高硅钙渣胶凝活性的热活化实验			杨志杰	孙俊民	张战军 苗瑞平(4526)
医疗废物处理中生物指示剂湿热灭菌动力学方程			靳登超	李 阳	鲍振博 刘 娜(4531)
三七渣固态发酵生产康宁木霉生防菌	谭显东	王君君	王 浪	羊依金	郭俊元 彭 兰 覃璐琳(4535)
3 种畜禽粪便产气特性差异分析			陈 芬	李 伟	刘奋武 张吴平 李筱梅 卜玉山(4540)
黑曲霉固态发酵三七渣产纤维素酶			黄 凡	谭显东	胡 伟 羊依金 林巧玉 任晓霞(4547)
常温下好氧颗粒污泥的形成过程及除污性能			姚 力	信 欣	郭 毅 宋 幻 李 姣(4553)
垃圾填埋场 HDPE 膜漏洞密度及其影响因素的统计分析			徐 亚	能昌信	刘玉强 刘景财 董 路(4558)
富集同型产乙酸菌污泥厌氧产酸			王 晋	李习伟	符 波 杨 彦 刘 和(4565)

土壤污染防治

海泡石及其复配原位修复镉污染稻田	梁学峰	韩 君	徐应明	谭适娟	雷 勇 罗文军(4571)
水泥固封镉污染土离子释放规律与微观结构				董祯琴	陆海军 李继祥(4578)

环境生物技术

嗜酸氧化亚铁硫杆菌脱煤矸石中硫影响因素的筛选及条件优化					
.....	赵尚明	何 环	于忠琦	黄冠华	冷云伟 陶秀祥(4585)
高岭土固定 GY2B 优化其降解性能			李跃武	吴平霄	李丽萍 党 志(4591)

环境 监 测

成都市道路细颗粒物污染特征	袁小燕	叶芝祥	杨怀金	张 菊(4598)
基于远程图像色度的点源水质监测方法			李 文	杨守波 罗学科(4603)
海洋石油工程新型溢油监测系统研究	隋迎光	彭吉友	刘志明	任 华(4609)

天然沸石对海水中氨氮的吸附特性

王文华 赵瑾 张晓青 成玉 王静 张雨山 李陆杨

(国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所,天津 300192)

摘要 以天然沸石为吸附剂进行吸附海水中氨氮实验研究,考察了沸石粒径、反应液 pH 值和盐度对吸附效果的影响,对吸附动力学和热力学特性进行了探讨。实验结果表明,天然沸石粒径越小,越有利于其对海水中氨氮的吸附,反应液 pH 值对氨氮吸附影响较小,但在碱性条件下 NH_4^+ 能够与海水中的 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 反应生成 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 沉淀,导致反应液氨氮平衡浓度降低。随着海水盐度梯度增加,天然沸石对氨氮的吸附量呈显著下降趋势。天然沸石对海水中氨氮的吸附是快速吸附、缓慢平衡的过程,吸附过程较好地满足准二级动力学模型。吸附等温线更好地符合 Langmuir 等温吸附方程,通过热力学计算发现, ΔG_0 为负值,而 ΔH_0 和 ΔS_0 均为正值,说明天然沸石对海水中氨氮的吸附是吸热易发过程。

关键词 天然沸石 海水 氨氮 吸附特性

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)09-4281-06

Adsorption properties of ammonium nitrogen in seawater by natural zeolite

Wang Wenhua Zhao Jin Zhang Xiaoqing Cheng Yu Wang Jing Zhang Yushan Li Luyang
(Tianjin Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, State Oceanic Administration, Tianjin 300192, China)

Abstract The natural zeolite was employed as adsorbent for removing ammonia nitrogen from seawater. A series of experiments were conducted to investigate the effects of zeolite particle size, solution pH and salinity on amount of NH_4^+ adsorbed. The kinetic and thermodynamic models of ammonia adsorption by natural zeolite were also analyzed. The experimental results indicated that the decrease of the zeolite particle size has a clear benefit on ammonia adsorption in seawater. The solution pH had little effect on ammonia adsorption, but ammonium ions could combine with magnesium and phosphate ions in seawater to form magnesium ammonium phosphate ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) precipitation under alkaline conditions, which result in a decrease in equilibrium concentration of ammonium nitrogen. The ammonia adsorption process by natural zeolite could be divided into the initial fast adsorption stage and the slow equilibrium stage, and the experimental data properly correlated with the pseudo-second-order kinetic model. The isotherms adsorption data was best represented by the Langmuir model. Thermodynamic parameters analysis showed that value of ΔG_0 was negative, while values of ΔH_0 and ΔS_0 were positive. These results indicated that the adsorption of ammonium ion by natural zeolite was a spontaneously endothermic process.

Key words natural zeolite; seawater; ammonium nitrogen; adsorption property

海洋的富营养化已引起全球的普遍关注,大量陆源 N、P 营养盐的输入是导致海域富营养化、赤潮频繁发生的重要原因^[1],氨氮作为海洋环境中氮的主要存在形态,经济而有效地控制其浓度已成为当前亟待解决的海洋环境问题。

沸石作为一种廉价的天然非金属矿物,晶体结构中有规整而均匀的孔道,具有对非离子氨的吸附作用和与离子铵的离子交换作用,已被用于市政生活污水^[2,3]、养殖废水^[4]和雨水^[5]中氨氮的吸附研究。海洋是一个含有诸多无机离子的复杂溶液体系,海水中阳离子的存在会对 NH_4^+ 在沸石上的交换构成竞争,导致交换容量的降低^[6]。

截止目前,沸石吸附氨氮研究多集中于不同产地沸石吸附容量的比选^[2,7,8],以及沸石改性方法的探索^[9,10],海水体系下沸石吸附氨氮相关研究还比较少。本实验研究以浙江缙云天然沸石为吸附剂,系统研究其对海水中氨氮的吸附作用,以期对沸石

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(K-JBYWF-2013-G3);海洋公益性行业科研专项项目(201105026);国家海洋局青年海洋科学基金(2013542)

收稿日期:2014-06-20;修订日期:2014-09-30

作者简介:王文华(1985—),男,博士,工程师,主要从事海水净化与水再利用技术研究。E-mail: wang_wenhua@126.com

在脱除海洋环境中营养盐方面的应用提供实验数据和理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

PL2002 型电子天平, Mettler Toledo 公司; HBYQ 电热鼓风干燥箱, 天津市华北实验仪器有限公司; IKA 磁力搅拌器, IKA 公司; Eutech pH700 型 pH 计, Eutech 公司; IS-RDS3 叠加式恒温振荡器, 精骐有限公司; Smart chem200 全自动间断化学分析仪, AMS 公司。

本研究使用的天然沸石购自浙江神石矿业有限公司, XRD 扫描图谱如图 1 所示。X 射线衍射分析表明: 天然沸石含 44.6% 的钠型斜发沸石 (clinoptilolite-Na)、39.5% 的丝光沸石 (mordenite) 和 15.9% 的二氧化硅 (SiO_2)。实验前将天然沸石用去离子水洗涤数次, 于 102°C 下烘干, 备用。

实验过程中所用的化学试剂均为分析纯, 实验用水均为去离子水。实验用模拟氨氮海水通过向去离子水中投加氯化钠、氯化镁、磷酸二氢钾和氯化铵配制, 模拟氨氮海水的盐度大约为 32‰, Mg^{2+} 摩尔浓度为 0.053 mol/L , PO_4^{3-} 质量浓度为 1 mg/L 。

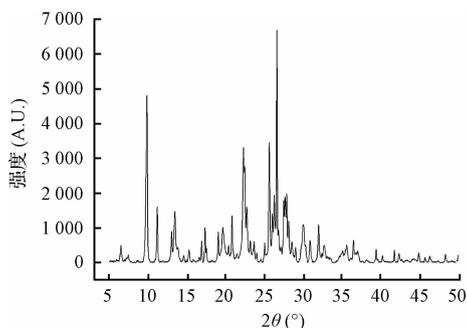


图 1 天然沸石的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of natural zeolite

1.2 实验方法

1.2.1 吸附影响因素实验

沸石粒径: 天然沸石经破碎、碾磨和筛分得到粒径分别为 >40 目、 $20 \sim 40$ 目、 $1 \sim 3 \text{ mm}$ 、 $3 \sim 5 \text{ mm}$ 、 $5 \sim 7 \text{ mm}$ 和 $7 \sim 10 \text{ mm}$ 的样品。首先在不同锥形瓶中加入氨氮浓度为 10 mg/L 的模拟海水 100 mL , 调节反应液 pH 值至 9.0, 然后在各锥形瓶中分别加入不同粒径的沸石样品 3.00 g , 于 25°C 下恒温振荡 24 h , 振荡频率为 200 r/min , 上清液经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 利用全自动间断分析仪测定氨氮浓度。

pH 值: 取 100 mL 氨氮浓度为 10 mg/L 的水样于不同锥形瓶中, 调节反应液的 pH 值为 5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0 和 10.5, 分别加入粒径为 $20 \sim 40$ 目的沸石样品 3.00 g , 于 25°C 下恒温振荡 24 h , 振荡频率为 200 r/min , 上清液经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 利用全自动间断分析仪测定氨氮浓度。

海水盐度: 取盐度分别为 0、6.4‰、12.8‰、19.2‰、25.6‰ 和 32‰ 的水样 100 mL 置于锥形瓶中, 各水样中氨氮浓度均为 10 mg/L , 调节反应液 pH 值至 9.0, 分别加入粒径为 $20 \sim 40$ 目的沸石样品 3.00 g , 于 25°C 下恒温振荡 24 h , 振荡频率为 200 r/min , 上清液经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 利用全自动间断分析仪测定氨氮浓度。

1.2.2 吸附动力学实验

取 100 mL 氨氮浓度为 10 mg/L 的水样于不同锥形瓶中, 调节反应液 pH 值至 9.0, 在各锥形瓶中分别加入粒径为 $20 \sim 40$ 目的沸石样品 3.00 g , 于 25°C 下恒温振荡, 振荡频率为 200 r/min , 振荡反应时间分别控制在 0.25、0.5、1、2、4、8、16、24、32、48 和 72 h , 上清液经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 利用全自动间断分析仪测定氨氮浓度。

1.2.3 吸附等温线实验

取 100 mL 氨氮浓度分别为 10、25、50、100、150、200、250、300、400、500、600 和 700 mg/L 的水样于不同锥形瓶中, 调节反应液 pH 值至 9.0, 在各锥形瓶中分别加入粒径为 $20 \sim 40$ 目的沸石样品 3.00 g , 分别于 15°C 、 30°C 和 45°C 下恒温振荡反应 24 h , 振荡频率为 200 r/min , 上清液经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 利用全自动间断分析仪测定氨氮浓度。

2 结果与讨论

2.1 沸石粒径对氨氮吸附效果的影响

图 2 反映了不同粒径条件下, 产自浙江缙云沸石对海水中氨氮的吸附作用。从图 2 中可以看出, 天然沸石粒径越小, 其对海水中氨氮的吸附效果越好, 粒径为 $7 \sim 10 \text{ mm}$ 的天然沸石对海水中氨氮的吸附量仅为 0.068 mg/g , 而粒径大于 40 目的天然沸石对海水中氨氮的吸附量为 0.185 mg/g , 是粒径为 $7 \sim 10 \text{ mm}$ 时的 2.7 倍。沸石粒径越小比表面积越大, 越有利于沸石对氨氮的交换吸附, 同时也有利于沸石表面吸附的氨氮沿沸石微孔向沸石内部迁移, 因而沸石的吸附量也增大。但考虑到小粒径沸石在

实际水处理工程中存在易流失、水头损失迅速增大等问题,本研究后续均采用粒径为20~40目的天然沸石进行吸附实验研究。

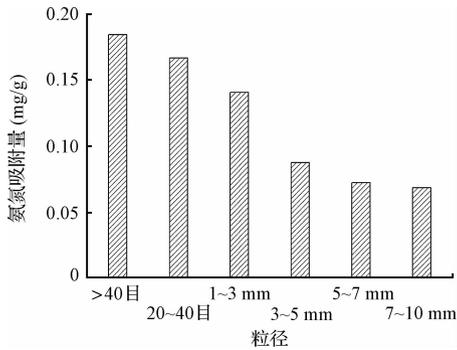


图2 沸石粒径对氨氮吸附效果的影响

Fig. 2 Effects of zeolite size on ammonium nitrogen adsorption

2.2 pH值和盐度对氨氮吸附效果的影响

研究表明,在淡水体系下,pH值对沸石吸附氨氮有一定影响,反应液呈酸性和碱性都不利于沸石吸附氨氮^[11,12],但上述研究都是针对高浓度氨氮(>100 mg/L)废水,本研究考察了海水体系下pH对低浓度氨氮(10 mg/L)吸附效果的影响,并比较了海水和淡水体系下pH值影响规律的异同。

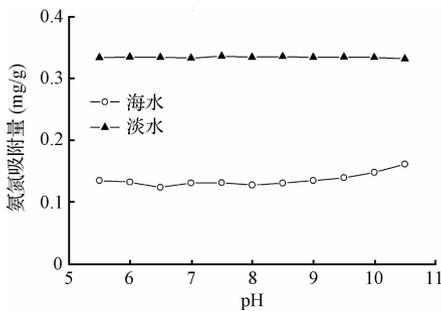


图3 pH值对氨氮吸附效果的影响

Fig. 3 Effects of pH on ammonium nitrogen adsorption

从图3可以看出,在淡水体系下,随着反应液pH的升高,天然沸石对氨氮的吸附量基本维持在0.33 mg/g左右,与文献相比^[13,14],在酸性和碱性环境下,天然沸石对氨氮的吸附量没有发生明显的下降,这可能是由于实验中氨氮浓度较低,尽管在酸性条件下 H^+ 更易于吸附在天然沸石上,但与 NH_4^+ 并不存在明显的竞争关系。在碱性条件下,虽然水中部分氨氮以游离态 NH_3 形式存在,但由于氨氮浓度较低,游离态 NH_3 所占比例较少,因此在碱性环境下沸石对氨氮的吸附量也没有显著降低。在海水体系下,当反应液pH大于8.5时,随着pH的增加,吸

附实验后反应液中氨氮浓度降低,这是由于在海水体系下,反应液中存在 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} ,当pH大于8.5时,海水中的 NH_4^+ 能够与 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 发生化学沉淀反应,生成磷酸铵镁($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)沉淀^[15],导致反应液氨氮浓度降低。此外,通过图3还可以看出,天然沸石对海水中氨氮的吸附量要远小于淡水体系下,为考察盐度对天然沸石吸附氨氮的影响,实验测定了不同盐度梯度下,天然沸石对水体中氨氮的吸附效果,实验结果如图4所示。

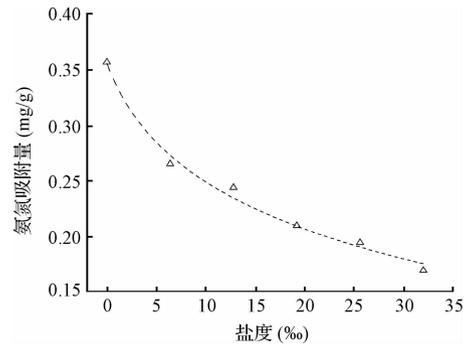


图4 海水盐度对氨氮吸附效果的影响

Fig. 4 Effects of seawater salinity on ammonium nitrogen adsorption

从图4中可以看出,随着反应液海水所占比例的增加,吸附后反应液中氨氮平衡浓度升高,天然沸石对氨氮的吸附量逐渐降低,当海水盐度为0时(淡水体系下),天然沸石对氨氮的吸附量为0.359 mg/g,当海水盐度为32‰时,天然沸石对氨氮的吸附量为0.169 mg/g,仅为淡水体系下吸附量的47.1%。这是由于在海水中存在 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等阳离子,与 NH_4^+ 相比,这些阳离子更易于被沸石吸附^[16], Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 等阳离子占据了在淡水体系下本应由 NH_4^+ 占据的结合位点,导致海水体系下天然沸石对氨氮的吸附效果明显降低。彭里程等探讨了竞争性阳离子对浙江缙云天然沸石除氨氮能力的影响,证实竞争性阳离子的共存明显抑制了天然沸石对氨氮的吸附^[17];Wang等^[18]研究了钠型沸石对低浓度氨氮(10 mg/L)的去除效果,发现竞争性阳离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的存在能够显著降低沸石对氨氮的吸附能力,本实验结果与前人研究结论吻合。

2.3 天然沸石对海水中氨氮的吸附动力学研究

天然沸石对海水中氨氮的吸附动力学曲线如图5所示,从图5中可以看出,天然沸石对海水中氨氮的吸附是一个快速吸附、缓慢平衡的过程,在吸附初

期,天然沸石对氨氮的吸附量随吸附时间延长迅速增加,当吸附时间为 16 h 时,天然沸石对海水中氨氮的吸附基本达到平衡,此后随着吸附时间的延长,吸附量趋于平缓。与淡水体系下相比^[11,12,19],天然沸石对海水中氨氮的吸附更慢,要达到吸附平衡所需时间更长。

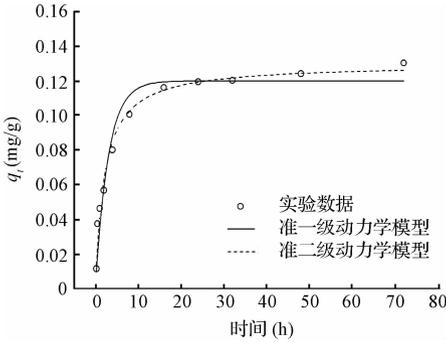


图5 天然沸石对海水中氨氮的吸附动力学曲线
Fig. 5 Adsorption kinetics of ammonium nitrogen in seawater by natural zeolite

采用准一级和准二级吸附动力学模型对吸附实验数据进行拟合,准一级和准二级吸附动力学拟合曲线见图5。由图5可知,准二级动力学对天然沸石吸附海水中氨氮实验数据的拟合更贴近。表1列出了按照准一级和准二级吸附动力学模型拟合得到的天然沸石吸附海水中氨氮的动力学参数。从表1也可以看出,准二级吸附动力学模型对实验数据拟合的相关系数更大,通过准二级吸附动力学模型计算得到的平衡吸附量为 0.13 mg/g,与通过实验确定的平衡吸附量非常接近,这说明天然沸石对海水中氨氮的吸附动力学过程可以采用准二级动力学模型加以描述。

表1 天然沸石吸附海水中氨氮的动力学参数

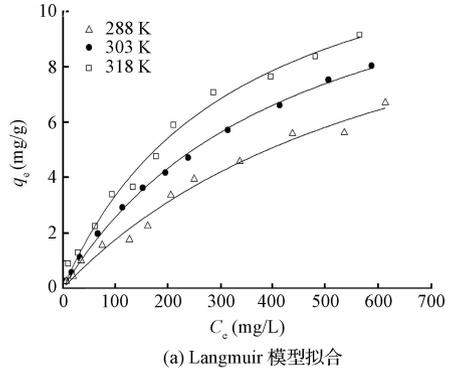
Table 1 Kinetic parameters of ammonium nitrogen adsorption in seawater by natural zeolite

准一级动力学模型			准二级动力学模型		
$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$			$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$		
q_e (mg/g)	k_1 (h ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/(mg·h))	R^2
0.120	0.773	0.945	0.130	3.65	0.982

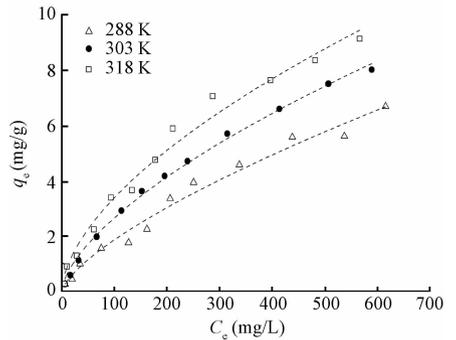
2.4 天然沸石对海水中氨氮的吸附热力学研究

天然沸石在 288、303 和 318 K 下对海水中氨氮的等温吸附过程如图6所示,由图6可知,天然沸石对海水中氨氮的吸附量随反应液中氨氮平衡浓度的增加而增加,这是由于反应液中氨氮浓度越高,可供

与沸石交换的 NH_4^+ 最多,反应液本体与沸石表面形成的浓度差越大,造成氨氮向沸石内部迁移并进行交换反应的驱动力也愈大。利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对实验数据进行拟合,Langmuir 和 Freundlich 等温吸附拟合曲线分别见图6(a)和图6(b),由此计算出相应的拟合参数,拟合结果见表2。



(a) Langmuir 模型拟合



(b) Freundlich 模型拟合

图6 天然沸石对海水中氨氮的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms of ammonium nitrogen in seawater by natural zeolite

综合分析 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附拟合曲线和拟合参数发现,Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对天然沸石吸附海水中氨氮的实验数据拟

表2 天然沸石对海水中氨氮的吸附等温线拟合参数

Table 2 Isotherm parameters of ammonium nitrogen adsorption in seawater by natural zeolite

T (K)	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K (mg/g)	$\frac{1}{n}$	R^2
288	13.78	0.0015	0.983	0.073	0.704	0.980
303	13.95	0.0023	0.998	0.141	0.639	0.996
318	14.31	0.0031	0.991	0.222	0.592	0.983

合效果均较好,说明天然沸石对海水中氨氮的吸附过程可以用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型进行描述。根据 Freundlich 吸附理论,吸附等温常数 K 可作为评价吸附容量的依据,从表 2 中可以看出, K 随温度升高而增大,说明高温有利于沸石吸附 NH_4^+ 。拟合经验常数 $1/n$ 均在 0.1~1 之间,说明天然沸石对海水中氨氮的吸附较易进行。

采用 Langmuir 等温吸附模型拟合得到的相关系数 R^2 更大,说明拟合效果更好,288、303 和 318 K 下的 b 值大小顺序为: $b_{288} < b_{303} < b_{318}$, b 值的大小反映了沸石吸附 NH_4^+ 能力的大小, b 值越大说明吸附量越大,通过 b 值的大小也可说明高温有利于天然沸石对海水中氨氮的吸附,这也与拟合所得的不同温度下最大吸附量趋势一致。

通过 Langmuir 等温吸附模型计算天然沸石吸附海水中氨氮过程中吉布斯自由能变、焓变和熵变等热力学参数,计算结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,吉布斯自由能变 ΔG_0 为负值,说明该吸附过程是自发的,而且随着温度的升高, ΔG_0 的负趋势越大,说明温度的升高能促进吸附作用的进行。焓变 ΔH_0 和熵变 ΔS_0 均为正值,进一步确认了海水中氨氮在天然沸石上的吸附是一个吸热易发的过程。

表 3 天然沸石对海水中氨氮的吸附热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of ammonium nitrogen adsorption in seawater by natural zeolite

T (K)	b (L/mol)	ΔG_0 (kJ/mol)	ΔH_0 (kJ/mol)	ΔS_0 (J/(mol·K))	R^2
288	25.5	-7.75			
303	39.1	-9.24	18.41	91.0	0.997
318	52.7	-10.48			

3 结 论

利用天然沸石吸附海水中的氨氮,考察了沸石粒径、反应液 pH 和海水盐度对吸附效果的影响,并对吸附动力学和热力学特性进行了初步探讨,得出如下结论:

(1)天然沸石粒径越小,其对海水中氨氮的吸附效果越好。随着海水盐度增加,天然沸石对氨氮的吸附量逐渐降低。pH 值对天然沸石吸附氨氮影响较小,当反应液 pH 大于 8.5 时,表面上看天然沸石对氨氮的吸附量略有增加,这可能是由于海水中的 NH_4^+ 与 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 反应生成 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

沉淀,导致反应液中氨氮平衡浓度降低。

(2)天然沸石对海水中氨氮的吸附满足准二级动力学模型,吸附达平衡所需时间大约为 16 h,平衡吸附量为 0.13 mg/g。Langmuir 吸附模型能够更好地描述等温吸附实验数据,天然沸石对海水中氨氮的吸附是自发进行、吸热及熵增加的过程。

参 考 文 献

- [1] Smith V. H., Tilman G. D., Nekola J. C. Eutrophication: Impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution*, **1999**, 100(1-3): 179-196
- [2] Booker N. A., Cooney E. L., Priestley A. J. Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite. *Water Science and Technology*, **1996**, 34(9): 17-24
- [3] 张兵,崔福义,左金龙,等. 斜发沸石对氨氮的去除效果及其再生试验研究. *中国给水排水*, **2008**, 24(23): 85-88
Zhang Bing, Cui Fuyi, Zuo Jinlong, et al. Study on ammonia removal by clinoptilolite and its regeneration. *China Water & Wastewater*, **2008**, 24(2): 85-88(in Chinese)
- [4] 宋永会,钱锋,弓爱君,等. 钙型天然斜发沸石去除猪场废水中营养物的实验研究. *环境工程学报*, **2011**, 5(8): 1701-1706
Song Yonghui, Qian Feng, Gong Aijun, et al. Experimental study on nutrients removal from swine wastewater by natural Ca-type clinoptilolite. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2011**, 5(8): 1701-1706(in Chinese)
- [5] 王大卫,刘翔. 粉煤灰合成沸石去除城市暴雨径流中氨氮. *环境工程学报*, **2012**, 6(1): 195-200
Wang Dawei, Liu Xiang. Ammonia nitrogen removal from urban rainwater runoff by zeolites synthesized from fly ash. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2012**, 6(1): 195-200(in Chinese)
- [6] Burgess R. M., Perron M. M., Cantwell M. G., et al. Use of zeolite for removing ammonia and ammonia-caused toxicity in marine toxicity identification evaluations. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **2004**, 47(4): 440-447
- [7] Karadag D., Tok S., Akgul E., et al. Ammonium removal from sanitary landfill leachate using natural Gordes clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 153(1-2): 60-66
- [8] Weatherley L. R., Miladinovic N. D. Comparison of the ion exchange uptake of ammonium ion onto New Zealand clinoptilolite and mordenite. *Water Research*, **2004**, 38

- (20): 4305-4312
- [9] Zhao Yafei, Zhang Bing, Zhang Xiang, et al. Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 178(1-3): 658-664
- [10] 贾小宁, 王耀龙, 周林成, 等. 改性沸石对低浓度氨氮废水的动态吸附. *环境工程学报*, **2013**, 7(2): 557-562
Jia Xiaoning, Wang Yaolong, Zhou Lincheng, et al. Ammonia nitrogen dynamic adsorption from low concentration wastewater by modified zeolite. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2013**, 7(2): 557-562 (in Chinese)
- [11] 王文超, 管俊芳, 严春杰, 等. 斜发沸石处理氨氮废水. *环境工程学报*, **2014**, 8(3): 1036-1040
Wang Wenchao, Guan Junfang, Yan Chunjie, et al. Adsorption of ammonium-nitrogen in wastewater by clinoptilolite. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2014**, 8(3): 1036-1040 (in Chinese)
- [12] 严小明, 杨朗, 钱吉彬, 等. 天然沸石吸附氨氮. *南京工业大学学报(自然科学版)*, **2009**, 31(2): 89-92
Yan Xiaoming, Yang Lang, Qian Jibin, et al. Ammonia nitrogen adsorption by natural zeolites. *Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition)*, **2009**, 31(2): 89-92 (in Chinese)
- [13] 李晓波, 胡保安, 顾平. 不同产地粉末状沸石去除水中低浓度氨氮性能比较. *中国给水排水*, **2007**, 23(3): 67-69
Li Xiaobo, Hu Bao'an, Gu Ping. Performance comparison among different powdered zeolites for removing low-concentration ammonia nitrogen from water. *China Water & Wastewater*, **2007**, 23(3): 67-69 (in Chinese)
- [14] 冯喆文, 王新红, 熊小京. 天然沸石处理含氨海水的实验. *华侨大学学报(自然科学版)*, **2008**, 29(1): 42-45
Feng Zhewen, Wang Xinhong, Xiong Xiaojing. Experimental study on treatment of ammonia nitrogen in seawater by natural zeolite. *Journal of Huaqiao University (Natural Science)*, **2008**, 29(1): 42-45 (in Chinese)
- [15] 王文华, 张晓青, 邱金泉, 等. 磷酸铵镁(MAP)沉淀法处理低浓度氨氮污水. *化工进展*, **2014**, 31(1): 228-232
Wang Wenhua, Zhang Xiaoqing, Qiu Jinquan, et al. Study on low concentrated ammonia nitrogen removal in contaminated seawater by MAP precipitation method. *Chemical Industry and Engineering Progress*, **2014**, 31(1): 228-232 (in Chinese)
- [16] Wang Y. F., Lin F., Pang W. Q. Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 142(1-2): 160-164
- [17] 彭里程, 吴德意, 隋艳明, 等. 竞争性阳离子对粉煤灰合成沸石除氨氮的影响. *环境科学与技术*, **2010**, 33(4): 146-149
Peng Licheng, Wu Deyi, Sui Yanming, et al. Effect of competitive cations on the removal of ammonium by zeolite synthesized from coal fly ash. *Environmental Science & Technology*, **2010**, 33(4): 146-149 (in Chinese)
- [18] Wang Y., Kmiya Y., Okuhara T. Removal of low-concentration ammonia in water by ion-exchange using Na-mordenite. *Water Research*, **2007**, 41(2): 269-276
- [19] Liang Zhu, Ni Jinren. Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using an integrated modification process. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 166(1): 52-60