天然沸石对氨氮的吸附作用及其影响因素

游少鸿[1,2],佟小薇[1],朱义年[1,2]

(1.桂林理工大学环境科学与工程学院,广西 桂林 541004;2.广西环境工程与保护评价重点实验室,广西 桂林 541004)

摘要:通过实验研究天然沸石对氨氮的吸附作用及其影响因素。结果表明,沸石对氨氮的吸附过程遵循准二级动力学模型;沸石对氨氮的等温吸附可用 Langmuir 和 Freundlich 等温模型拟合,相关系数 R^2 达到极显著相关($P<0.01$);随着天然沸石粒径与投加量的减小,沸石对氨氮的吸附量显著增加;在 pH 值中性时,去除效果最好;温度升高有利于沸石对氨氮的吸附。

关键词:沸石;吸附;氨氮;影响因素

中图分类号:X131.2 **文献标识码**:A **文章编号**:1004-6933(2010)01-0070-05

Experimental study on ammonium adsorption onto natural stellerite and its factors

YOU Shao-hong, TONG Xiao-wei, ZHU Yi-nian

(1. *College of Environmental Science and Engineering, Guilin* 541004, *China*; 2. *Guangxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Protection and Assessment, Guilin University of Technology, Guilin* 541004, *China*)

Abstract: Ammonium adsorption on natural stellerite and its factors were studied through batch experiments. The results indicated that the adsorption kinetics could be best described by the pseudo-second order kinetics model. The process of isothermal adsorption of ammonium on natural stellerite could be fitted by both the Langmuir and Freundlich equations with a high correlation coefficient R^2 ($P<0.01$). The adsorption capacity increased significantly with decreasing particle size and dosages of stellerite. A neutral pH and an increasing temperature enhanced ammonium adsorption onto stellerite.

Key words: stellerite; ammonium; adsorption; influence factors

由于人类对环境资源开发利用活动的日益增加,使得大量含氮、磷污染物质的生活污水、工业废水排入江河湖泊中,导致了地表水体的富营养化。因此,含氮、磷废水的处理对防治水体富营养化尤为重要。

天然沸石是含水多孔铝硅酸盐的总称,已发现的天然沸石族矿物约有 80 种[1],其中比较常见的有斜发沸石、丝光沸石、毛沸石、片沸石、钙十字沸石、方沸石和辉沸石等。沸石具有吸附、离子交换等特性,常被用作吸附剂去除废水中的氨氮[2]、重金属[3-4]、氟[5]、放射性物质[6]、有机物[7]。笔者针对不同产地天然沸石对氨氮的吸附能力差异,采用'静态吸附法'对广西天然沸石吸附氨氮的特性进行研究。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验沸石为广西资源天然沸石,样品经破碎、研磨后过筛备用,其化学成分为:58.76% SiO_2,14.13% Al_2O_3,0.004% Fe_2O_3,8.8% CaO,0.11% K_2O,0.18% Na_2O,1.25% H_2O^- 和 16.87% H_2O^+。

实验所用化学试剂碘化钾、氯化汞、四水合酒石酸钾钠、氯化钠、氯化铵、氢氧化钾、氢氧化钠、硫酸等均为分析纯,直接用超纯水配制所需浓度的溶液。

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07317-02-03);广西科学基金项目(桂科自 0832020Z);广西'新世纪十百千人才工程'专项资金资助项目(2004217);广西高校人才小高地建设'环境工程'创新团队资助计划项目(桂教人[2007]71 号)

作者简介:游少鸿(1978—),男,福建南靖人,讲师,主要从事水污染控制方面的教学与科研工作。E-mail:youshaohong@glite.edu.cn

通信作者:朱义年,教授。E-mail:zhuyinian@glite.edu.cn

1.2 实验仪器

紫外可见分光光度计(UV-9100 型,北京瑞利分析仪器公司)超纯水器(UPW-40NE,北京历元电子仪器技贸公司);电子可控沉淀器(KDC.4 50.C,广东会城无线电厂)回旋式水浴恒温振荡器(SHZ-82,江苏省金坛市正基仪器有限公司)精密 pH 计(pHS-3C,上海雷磁仪器厂)。

1.3 实验方法

1.3.1 吸附动力学

在一系列 100 mL 的离心管中加入 2.5 g 沸石(粒径 58 ~ 120 μm)和 25 mL 初始氨氮质量浓度为 100 mg/L的 NH_4Cl 溶液。加塞后分别在 30℃、40℃和 50℃下恒温振荡,每隔一定时间取 1 个离心管,将其在 4 000 r/min 下离心 10 min 后,取上清液过 0.45 μm 微孔滤膜,用纳氏试剂比色法测定滤液中氨氮浓度[8]。

根据吸附前后氨氮的浓度差计算氨氮吸附量,计算公式如下:

$$q = (C_0 - C_e)V/M \quad (1)$$

式中:q 为沸石吸附氨氮的质量比,mg/kg;C_0 为吸附前溶液氨氮的初始质量浓度,mg/L;C_e 为吸附后溶液氨氮的平衡质量浓度,mg/L;V 为取样体积,mL;M 为沸石质量,g。

1.3.2 吸附等温线

分别在一系列 100 mL 离心管中加入 2.5 g 沸石(粒径 58 ~ 120 μm)和 25 mL 不同氨氮质量浓度的 NH_4Cl 溶液,初始氨氮质量浓度分别为 6,10,15,20,30,40,50,60,80 和 100 mg/L 的 NH_4Cl 溶液,加塞后分别在 30℃、40℃和 50℃下恒温振荡至吸附 6 h,在 4 000 r/min 下离心 10 min 后,取上清液过 0.45 μm 微孔滤膜,用纳氏试剂法测定滤液中氨氮浓度。

1.3.3 吸附影响因素

向一系列 100 mL 离心管中加入 25 mL 氨氮溶液,分别改变氨氮初始质量浓度、沸石粒径、沸石用量、氨氮溶液 pH 值,加塞后恒温振荡至吸附 6 h,在 4 000 r/min 下离心 10 min 后,取上清液过 0.45 μm 微孔滤膜,测定滤液中氨氮浓度。

2 结果与讨论

2.1 氨氮吸附的动力学过程

化学反应动力学的研究总是与物质浓度、反应时间和反应温度 3 个参数紧密相连的。通过在不同温度下进行实验,研究不同时间内沸石对氨氮的吸附量,进而得出反应速率变化的规律和物质浓度随时间变化的规律。沸石对氨氮的吸附量随时间而变化见图 1。在不同温度下,沸石对氨氮的吸附量都是随着时间的增加而增加,随着温度的升高而增加。在吸附反应初始阶段(0 ~ 180 min),沸石对氨氮的吸附速率较大,吸附量上升很快;随着吸附反应的不断进行,吸附速率降低,吸附量上升幅度较小,在 4 ~ 6 h后吸附基本达到平衡,30℃、40℃和 50℃下的吸附质量比分别保持在 230 mg/kg、270 mg/kg 和 290 mg/kg 左右。

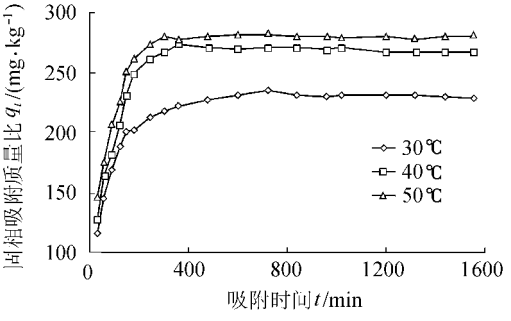

图 1 不同温度下沸石对氨氮的吸附动力学曲线

将计算得到沸石对氨氮的吸附量用如下准二级动力学模型方程拟合:

$$t/q_t = 1/(K_2 q_e^2 + t/q_e) \quad (2)$$

式中:q_e、q_t 分别为吸附平衡及时间 t 时的吸附质量比,mg/kg;K_2 为准二级动力学速率常数,g/(mg·h^{-1})。

准二级动力学模型拟合直线方程的相关系数 R^2 分别为 0.999 6、0.999 2 和 0.999 6,达到极显著相关,且计算出 30℃、40℃和 50℃下的 q_e 分别为 232.56 mg/kg、270.27 mg/kg 和 285.71 mg/kg,与实验测定值十分接近,可见沸石对氨氮吸附的动力学特征很好地遵循准二级动力学模型(图 2)。

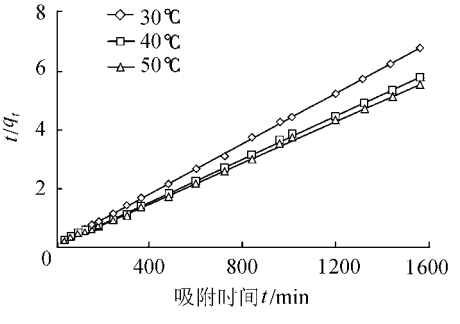

图 2 实验结果的准二级动力学模型拟合

由准二级动力学模型的动力学常数,根据阿伦尼乌斯公式即可求得吸附过程的表观活化能[9-10]:

$$\ln K = -E_a/RT + \ln K_0 \quad (3)$$

式中:K_0 为温度影响因子;K 为吸附速率常数;T 为吸附反应温度,K;E_a 为反应的活化能,kJ/mol,$R = 8.314 \times 10^{-3}$ kJ/(mol·K)。

把不同温度下吸附反应的速率常数和温度代入式(3),对 $\ln K \sim 1/T$ 作图,得到一条直线,从直线的

斜率可以求得吸附过程的活化能为 2.51 kJ/mol，表明沸石对氨氮的吸附属于化学吸附。

2.2 不同温度下沸石对氨氮的等温吸附模型

对于给定的固-液体系，达到平衡时的固相吸附质量比同溶液中吸附质的平衡浓度有关。把固相的吸附质量比(q)随溶液溶质平衡浓度(C_e)而变化的曲线称为吸附等温线。常见的吸附等温理论模型有 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型。

2.2.1 Langmuir 等温吸附模型

Langmuir 等温吸附方程式为：

$$q_e = (q_m K_L C_e)/(1 + K_L C_e) \quad (4)$$

化简式(4)，得直线方程(5)：

$$C_e/q_e = 1/(q_m \cdot K_L) + C_e/q_m \quad (5)$$

式中：q_e 为平衡时的吸附质量比，mg/kg；C_e 为吸附平衡时溶液浓度，mg/L；q_m 为最大吸附质量比，mg/kg；K_L 为 Langmuir 等温吸附方程式常数。

利用 Langmuir 等温吸附模型对实验数据进行拟合，即以 C_e 为横坐标，C_e/q_e 为纵坐标作图(图 3)。

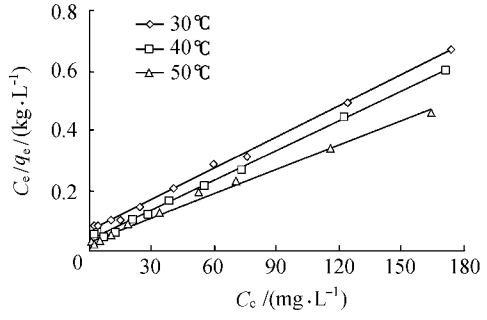

图 3 不同温度下 Langmuir 模型的吸附等温线

在不同温度下，根据拟合出直线方程的斜率和截距可以计算出沸石对氨氮的最大吸附量 q_m、常数 K_L(表 1)。当温度由 30℃上升到 50℃时，计算得到的最大吸附质量比 q_m 由 285.71 mg/kg 增高到 370.37 mg/kg。相关系数均达到极显著水平，因此沸石对氨氮的吸附特征可用 Langmuir 等温吸附模型进行描述。

表 1 沸石吸附氨氮的 Langmuir 与 Freundlich 等温方程参数

温度/℃	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q_m/(mg·kg^{-1})	K_L/(L·kg^{-1})	R^2	K_F/(L·kg^{-1})	$1/n$	R^2
30	285.71	0.055	0.9973	27.86	0.4892	0.8987
40	303.03	0.089	0.9978	42.39	0.4302	0.8272
50	370.37	0.093	0.9933	63.76	0.3749	0.8947

2.2.2 Freundlich 等温吸附模型

Freundlich 等温吸附方程式为：

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

化简式(6)，得直线方程(7)：

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (7)$$

式中：K_F、n 为 Freundlich 等温吸附常数。

一般认为，在 $1/n = 0.1 \sim 0.5$ 时，容易吸附；$1/n$ 大于 2 时，则较难吸附[11]。利用 Freundlich 等温吸附模型对实验数据进行拟合分析，即以 $\ln q_e$ 对 $\ln C_e$ 作图(图 4)，计算得出的 Freundlich 等温吸附常数 K_F 和 $1/n$(表 1)。

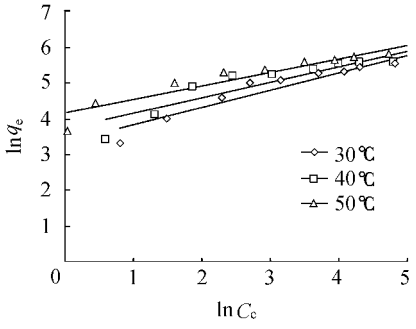

图 4 不同温度下 Freundlich 模型的吸附等温线

由表 1 可见，$1/n$ 均在 0.1 ~ 0.5 之间，说明本研究中沸石对氨氮易于吸附，可以作为氨氮的吸附剂。据 Freundlich 理论，常数 K_F 可用于表示吸附能力的相对大小。实验结果表明，常数 K_F 值随着温度的升高而增大，表明温度的升高有利于吸附。用 Freundlich 等温吸附方程进行拟合的相关系数 R^2 相对 Langmuir 等温吸附方程式的相关系数 R^2 较小，因此沸石对氨氮的吸附特征更适于用 Langmuir 等温吸附模型进行描述。

2.3 氨氮吸附的影响因素

2.3.1 初始氨氮浓度对氨氮去除效果的影响

不同初始氨氮浓度对吸附的影响实验结果如图 5 所示。实验中的初始氨氮质量浓度分别为 10 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L 和 200 mg/L，沸石粒径 58 ~ 120 μm，用量为 2.5 g，温度 t = 30℃。随着溶液初始氨氮浓度的升高，沸石对氨氮的吸附能力增强，去除率下降。初始氨氮浓度由 10 mg/L 增加到 100 mg/L 时，吸附质量比由 93.89 mg/kg 上升到 230.83 mg/kg。氨氮去除率较高且呈迅速下降趋势。初始氨氮质量浓度为 100 ~ 200 mg/L 时，氨氮去除率

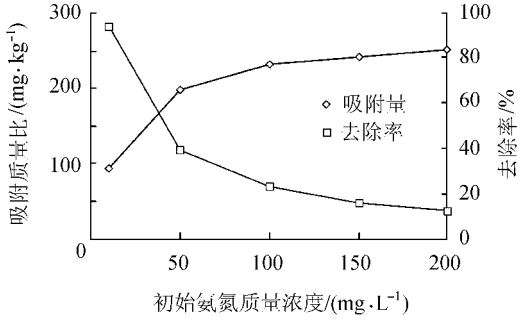

图 5 初始氨氮质量浓度对吸附的影响

缓慢下降，铵吸附量较大，呈平缓增加趋势。在原水氨氮质量浓度为 200 mg/L 时，沸石对氨氮的吸附质量比可达到 251.39 mg/kg。初始浓度为克服液相和固相之间的传质阻力提供了重要的推动力，因此初始氨氮浓度升高有利于提高沸石的吸附能力，但初始浓度过高会大大降低去除率。

2.3.2 沸石粒径的大小对氨氮去除效果的影响

不同粒径的沸石对氨氮的吸附实验结果如图 6 所示。实验中，沸石粒径分别为 230 ~ 550 μm、180 ~ 230 μm、120 ~ 180 μm、58 ~ 120 μm 和 48 ~ 58 μm，用量分别为 2.5 g。初始氨氮质量浓度 C_0 = 100 mg/L，温度 t = 30℃。结果表明，随着沸石粒径的减小，沸石对氨氮的单位吸附质量比增大，由 150.56 mg/kg 增加到 297.78 mg/kg。

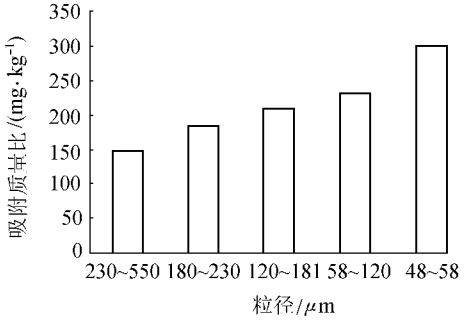

图 6 沸石粒径对吸附的影响

2.3.3 沸石用量的大小对氨氮去除效果的影响

不同用量的沸石对氨氮的吸附实验结果如图 7 所示。实验中，沸石粒径 58 ~ 120 μm，用量分别为 1 g、2 g、5 g、8 g、10 g、15 和 20 g。初始氨氮浓度 C_0 = 100 mg/L，温度 t = 30℃。结果表明，随着沸石用量的增加，沸石对氨氮的去除率增大，单位吸附质量比迅速减少，由 312.75 mg/kg 下降到 124.31 mg/kg。此外，当沸石用量低于 8 g 时，氨氮的吸附质量比随着沸石用量的减少迅速增加。

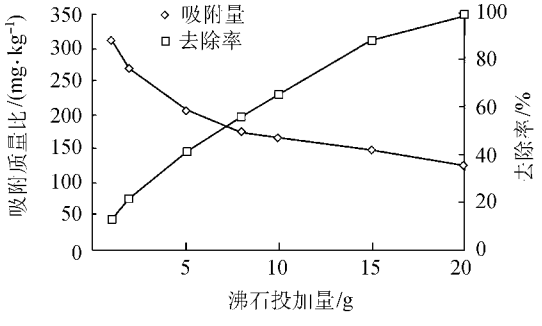

图 7 沸石用量对吸附的影响

2.3.4 氨氮溶液 pH 值对氨氮去除效果的影响

沸石对不同 pH 值的氨氮溶液的吸附实验结果如图 8 所示。实验中，沸石粒径 58 ~ 120 μm，用量 2.5 g，pH 值分别为 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0 和 10.0，温度 t = 30℃。结果表明，当原水 pH 值在 4 ~ 8 时，随着 pH 值的增加，沸石对氨氮的吸附质量比增大；当原水 pH 值在 8 ~ 10 时，沸石的吸附质量比急剧下降；pH = 7 时，沸石的吸附质量比达到最大值 255.83 mg/kg。

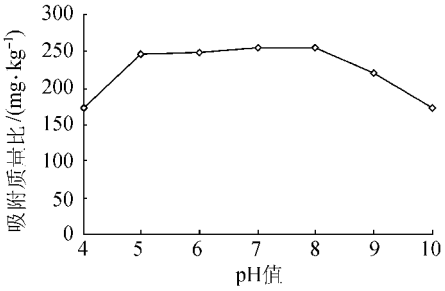

图 8 pH 值对吸附的影响

氨氮在水中以氨（NH_3）和铵（NH_4^+）两种形态存在。在 pH 值较低时，由于 H^+ 的浓度较高，NH_4^+-N 必须在沸石交换位置上与 H^+ 产生竞争交换，故沸石对 NH_4^+-N 的去除率较低。当水的 pH 值接近 7 时，H^+ 的影响较小，主要表现为沸石对 NH_4^+ 的交换吸附，因而沸石对 NH_4^+-N 的吸附率达到最高。当 pH 值继续升高，水中 OH^- 增多，NH_4^+ 易与 OH^- 结合，形成游离态的 NH_3。NH_3 不带电，不易与沸石中的 Na^+ 发生离子交换，主要依靠沸石的表面吸附作用，故沸石对 NH_4^+-N 的去除率降低，而且当 pH 值达到碱性范围后，NH_4^+ 与 OH^- 结合形成氨气，溶液中 NH_4^+ 浓度逐渐变小，从而使水体中 NH_4^+ 浓度进一步降低。

3 结 论

a. 在吸附反应初始阶段（0 ~ 180 min），沸石对氨氮的吸附速率较大，吸附质量比上升很快；随着吸附反应的不断进行，吸附速率降低，吸附质量比上升幅度较小，在 6 h 后吸附基本达到平衡，吸附质量比保持在 230 mg/kg 左右。沸石对氨氮吸附的动力学特征很好地遵循准二级动力学模型。

b. 30℃、40℃和 50℃条件下，天然沸石对氨氮的等温吸附可用 Langmuir 等温模型拟合，相关系数 R^2 均达到极显著相关（$P < 0.01$），计算得到的最大吸附质量比 q_m 由 263.16 mg/kg 增高到 370.37 mg/kg。

c. 随着天然沸石粒径与投加量的减小，沸石对氨氮的吸附质量比显著增加；在 pH 值为 4 ~ 8 的范围内，沸石的氨氮去除效果变化不大，当 pH 为中性时，去除效果最好。

参考文献：

[1] RAJEC P, DOMIANOVÁ K. Cesium exchange reaction on

natural and modified clinoptilolite zeolites [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2008, 275(3): 503-508.
[2] 董秉直,夏丽华,高乃云.有机物对沸石去除氨氮的影响[J].水处理技术,2005,31(8):10-13.
[3] 谢华林,李立波.改性沸石对重金属离子吸附性能的试验研究[J].非金属矿,2005,28(1):47-49.
[4] 李曼尼,刘晓飞,江雅新,等.改性斜发沸石在水处理中的应用[J].环境化学,2007,26(1):21-26.
[5] 程有普,闻建平,杨素亮.天然沸石活化及除氟性能[J].化学工业与工程,2006,23(3):236-239.
[6] MALEKPOUR A, MILLANI M R, KHEIRKHAH M. Synthesis and characterization of a NaA zeolite membrane and its applications for desalination of radioactive solutions [J]. Desalination, 2008, 225: 199-208.
[7] ERDO ĜAN B, SAKIZC M, YÔRÜKO ĜULLAR E. Characterization and ethylene adsorption of natural and modified clinoptilolites [J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 2450-2457.
[8] GB/T 7479—1987,水质铵的测定 纳氏试剂比色法[S].
[9] AKSU Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of lead (Ⅱ) ions onto *Chlorella vulgaris* [J]. Process Biochemistry, 2002, 38(1): 89-99.
[10] 王立平,李淑新,王亚茹,等.化学反应速率和活化能测定微型实验初探[J].化学教育,2005,11: 54-56.
[11] 陈淑云,白云,王海军.泥炭处理含铬废水的研究[J].东北师范大学学报:自然科学版,1994,20(4):123-128.

(收稿日期:2008-08-19 编辑:高渭文)

(上接第 12 页)

参考文献:

[1] 林积泉,马俊杰,王伯铎,等.城市非点源污染及其防治研究[J].环境科学与技术,2004(27):63-65.
[2] 张瑜英,孙美云,李占斌.城市非点源污染研究进展与展望[J].人民黄河,2006,28(3):42-43.
[3] 贺缠生,傅伯杰,陈利顶.非点源污染的管理及控制[J].环境科学,1998,19(5):87-91.
[4] 杨柳,马克明,郭青海,等.城市化对水体非点源污染的影响[J].环境科学,2004,25(6):32-38.
[5] US EPA. National Water Quality Inventory. Report to Congress Executive Summary [R]. Washington D C: US EPA. 1995: 344.
[6] PATRICK L B, TERESA H S. Analysis and predictive models of stormwater runoff volumes, loads, and pollutant concentrations from watersheds in the twin cities metropolitan area, Minnesota, USA[J]. Water Research, 2002, 36(7): 1743-1757.
[7] LEE J G, HEANEY J P, LAI Fu-hsiung. Optimization of integrated urban wet-weather control strategies [J]. Journal of Water Resource Planning and Managment, 2005, 131(4): 307-315.
[8] 李立青,尹澄清,何庆慈,等.武汉市城区降雨径流污染负荷对受纳水体的贡献[J].中国环境科学,2007,27(3): 312-316.
[9] 赵剑强,刘珊,刘英聆,等.城市路面径流雨水水质特性分析[J].西安公路交通大学学报,1999,19(S1):31-33.
[10] 赵剑强,刘珊,邱立萍,等.高速公路路面径流水质特性及排污规律[J].中国环境科学,2001,21(5):445-448.
[11] BUDHENDRA B, JON H, BERNIE E, et al. Assessing watershed-scale, long-term hydrologic impacts of land-use change using a GIS-NPS model [J]. Environmental Management, 2000(6): 643-658.
[12] 刘兰岚.上海市中心城区土地利用变化对径流的影响及其水环境效应研究[D].上海:华东师范大学,2007.
[13] 王晓燕,王晓峰,汪清平,等.北京密云水库小流域非点源污染负荷估算[J].地理科学,2004,24(2):227-231.
[14] 刘跃峰,余兴,徐小红,等.西安自然降水资源特征研究[J].陕西气象,1998(4):12-13.
[15] 郭琳,曾光明,程运林.城市街道地表物特性分析[J].中国环境监测,2003,19(6):40-42.
[16] 西安市水电局.西安市实用水文手册[R].西安:西安市水电局,1988:63.
[17] 黄亚伟.西安市城市雨水利用可行性与技术方案研究[D].西安:西安建筑科技大学,2006.
[18] 张媛.兰州市区地表径流污染初探[D].兰州:兰州大学,2006.
[19] 车伍,刘燕,李俊奇.国内外城市雨水水质及污染控制[J].给水排水,2003,29(10):38-42.
[20] 李怀恩.估算非点源污染负荷的平均浓度法及其应用[J].环境科学学报,2000,20(4):397-400.
[21] LI H E, LEE J H W, KOENIG A, et al. Nutrient load estimation in nonpoint source pollution of Hong Kong region [J]. Water Science & Technology, 2005, 51(3-4): 209-216.
[22] 梁常德,龙天渝,李继承,等.三峡库区非点源氮磷负荷研究[J].长江流域资源与环境,2007,16(1):26-30.
[23] 刘瑞民,沈珍瑶,丁晓雯,等.应用输出系数模型估算长江上游非点源污染负荷[J].农业环境科学学报,2008, 27(2):677-682.

(收稿日期:2009-09-07 编辑:高渭文)