

DOI: 10.3969/j.issn.1004-6933.2010.04.018

# 天然沸石的改性及其去除制革废水中铵的研究

丁绍兰, 李 玲, 雷小利, 郑长乐

(陕西科技大学资源与环境学院 陕西 西安 710021)

**摘要** 通过加热以及用酸、碱、盐浸泡方式对天然沸石进行改性,用于模拟制革废水中铵的处理。结果表明:加热改性、 $H_2SO_4$  改性未能提高沸石对废水中铵的去除率,低浓度的 HCl 和 NaOH 改性可以提高沸石对铵的吸附效果,而高浓度的 HCl 和 NaOH 改性使吸附效果下降。NaCl 改性能提高沸石对废水中铵的去除率,最佳改性条件为添加浓度为 1.0~1.5 mol/L 的 NaCl 溶液,温度 70℃,时间 3 h。改性后,沸石对铵的去除率达 78%,比未改性前提高了 15% 左右。

**关键词** 天然沸石;改性;制革废水;铵去除;吸附作用

中图分类号:X703 文献标识码:B 文章编号:1004-6933(2010)04-0067-03

## Experimental study on ammonium removal from tannery wastewater by modified zeolite

DING Shao-lan, LI Ling, LEI Xiao-li, ZHENG Chang-le

(College of Resource and Environment, Shanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract**: Natural zeolite was modified by the heating, acid, alkali, and salt soaking methods, and the modified zeolite was used for the treatment of artificial tannery wastewater. The results showed that modification by heating or  $H_2SO_4$  failed to boost the ammonium removal, and modification by low concentrations of HCl and NaOH enhanced the ammonium adsorption ability of the zeolite, while high concentrations of HCl and NaOH lowered the ammonium adsorption ability of the zeolite. The zeolite modification by NaCl improved the ammonium removal rate, and the optimal conditions of modification were a concentration of NaCl of 1.0 to 1.5 mol/L, a temperature of 70℃, and a reaction time of 3 hours. The ammonium removal rate reached 78% under optimal conditions, increasing by 15% from the unmodified zeolite.

**Key words**: natural zeolite; modification; tannery wastewater; ammonium removal; adsorption

天然沸石对铵的去除主要依靠其吸附作用,一方面为表面吸附,另一方面为沸石的离子交换作用。离子交换作用对废水中的离子交换存在选择性,如就斜发沸石而言,选择交换顺序<sup>[1]</sup>为: $CS^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Pb^{2+} > Ag^+ > Ba^{2+} > Na^+ > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Li^+ > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ ,沸石对铵的选择性稍强于钠离子。

制革废水中常含有高浓度的盐,来自盐腌原料皮和浸酸等工序<sup>[2]</sup>,随着水洗废液的排出而进入废水。对实际废水的测定发现,其主要阳离子为  $Na^+$ ,阴离子包括  $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 。高浓度的钠盐,影响沸石对

铵的离子交换。如何降低废水中的盐,尤其是钠盐的干扰,成为利用沸石进行制革废水中铵去除必须解决的问题。

本试验主要通过加热、酸、碱、盐浸泡等方法,对天然沸石进行改性,并考察采用不同方法改性后的沸石对模拟废水中铵的吸附效果。

### 1 试验方法

#### 1.1 试验材料

试验用天然沸石来自浙江缙云,粒径 1~2 mm,其主要矿物质为斜发沸石,主要化学成分如文献[3]

所示。

模拟制革废水:参照实际制革废水的测定结果配制。其配制过程为:准确称取 0.7643 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,并分别称取 1.31 g  $\text{NaCl}$  和 0.89 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,混合溶解,稀释定容至 1000 mL。该模拟废水的铵质量浓度为 200 mg/L,  $\text{Cl}^-$  质量浓度为 1200 mg/L,  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度为 600 mg/L。

## 1.2 改性试验

### 1.2.1 热改性试验

将 10 g 天然沸石置于坩埚,放入马弗炉,分别加热至 200℃、300℃、400℃、500℃、600℃、700℃,灼烧 2 h,取出,置于干燥器内,冷却至室温。

### 1.2.2 NaOH 与酸改性试验

称取 10 g 天然沸石,分别置于  $c = 0.1 \sim 8.0 \text{ mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  溶液及  $c = 0.1 \sim 4.0 \text{ mol/L}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HCl}$  溶液中,常温浸泡 2 h,洗涤至中性,105℃烘干置于干燥器内,冷却至室温。

### 1.2.3 NaCl 改性试验

分别称取 10 g 天然沸石,置于  $c = 0.3 \sim 6.0 \text{ mol/L}$  的  $\text{NaCl}$  溶液中,控制不同的水浴温度,浸泡 3 h,洗涤至中性,干燥,冷却至室温。

## 1.3 沸石吸附铵的试验

在 150 mL  $\rho = 200 \text{ mg/L}$  的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液或模拟废水中加入 10 g 沸石,用 GB 7478—87《蒸馏滴定法》测定吸附前后铵的浓度,按式(1)计算沸石对铵的去除率  $\eta_{\text{铵}}$ 。

$$\eta_{\text{铵}} = \frac{\rho_0 - \rho_i}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\rho_0$ 、 $\rho_i$  分别为处理前、后模拟废水的铵质量浓度,mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 天然沸石处理铵

天然沸石处理铵的试验结果如表 1 所示。不添加钠盐时,天然沸石对铵的去除率为 84.87%,而对模拟废水的去除率为 63.31%。盐的加入降低了铵去除率,这也说明沸石对铵的去除主要依赖阳离子的交换作用。研究<sup>[4]</sup>表明, $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Na}^+$  与溶液中  $\text{NH}_4^+$  的交换作用决定着体系离子交换速率和交换量。

表 1 天然沸石对铵的吸附效果

溶液	不添加钠盐	$c(\text{Cl}^-) = 1200 \text{ mg/L}$	$c(\text{SO}_4^{2-}) = 600 \text{ mg/L}$	模拟废水
$\eta_{\text{铵}}/\%$	84.87	68.12	74.88	63.13
吸附后 pH 值	7.93	7.88	7.95	7.82

### 2.2 加热改性天然沸石处理铵

加热改性后的天然沸石处理铵的试验结果如图

1 所示。天然沸石经热改性后,对铵的去除率下降,但改性温度低于 500℃ 时,沸石对铵的去除率下降较少。这表明沸石具有一定的耐高温性,但当温度升高至并超过 500℃ 时,沸石的骨架结构遭到了部分破坏。研究<sup>[5]</sup>亦表明:沸石高温脱水而导致孔壁坍塌,形成了更大的孔道,导致比表面减少且平均孔径增大,影响沸石与铵的离子交换和吸附。且加热温度越高,这一现象越明显。

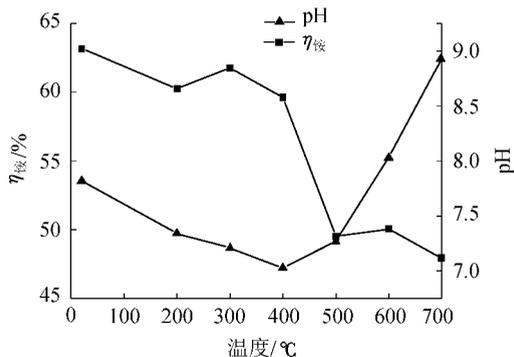


图 1 加热改性对沸石吸附效果的影响

不同温度下改性沸石处理模拟废水后,溶液的 pH 值均为 7.0~9.0,呈弱碱性。但较低温度改性的沸石在吸附后,模拟废水的 pH 值略有下降,而温度升至 500℃ 时,改性沸石处理模拟废水后,溶液 pH 值上升。

### 2.3 酸改性天然沸石处理铵

酸改性天然沸石处理铵的试验结果如图 2 所示。

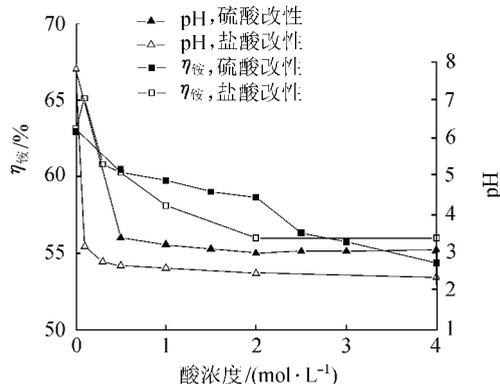


图 2 酸改性对沸石去除效果的影响

低浓度盐酸处理后,沸石对铵的吸附效果略有上升,主要是天然沸石经酸处理后,可溶解杂质、清洁孔道,并将难交换离子部分置换,有效提高沸石的比表面积,提高其吸附效果。而同样浓度的硫酸改性后,沸石对铵的处理效果没有上升,主要可能是由于溶液中阴离子的差异。使用高浓度的酸改性沸石,由于改性后未利用  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  等溶液进行中和,废水的 pH 值较低,如图 2 所示,硫酸改性沸石处理后,溶液 pH 值在 3.0 左右,而盐酸改性沸石处

理后 pH 值在 2.5 左右,略低于硫酸改性沸石。本试验中,废水 pH 值低,  $H^+$  与  $NH_4^+$  存在较强的竞争,因此改性沸石对铵的吸附效果下降。

## 2.4 NaOH 改性天然沸石处理铵

NaOH 浓度对铵去除率的影响图 3 所示。试验结果表明,  $c = 0.1 \text{ mol/L}$  的 NaOH 改性的沸石的铵去除率为 64%,比未改性前提高了 1%。提高 NaOH 的浓度,沸石对铵的吸附效果下降。溶液 pH 值随 NaOH 浓度的升高而升高。

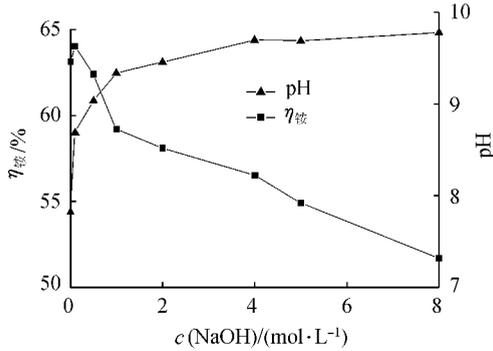


图 3 NaOH 改性对沸石吸附效果的影响

低浓度碱改性提高了沸石的吸附效果,主要是由于低浓度的碱能清理沸石孔道,制造出孔径规整的介孔,扩大沸石的内表面积,同时  $\text{Na}^+$  可以置换沸石上一些活泼型较弱的阳离子,增强沸石对铵的吸附和离子交换能力<sup>[6-7]</sup>。而较高浓度的碱处理则会破坏沸石颗粒,从而降低沸石对铵的吸附效果<sup>[7]</sup>。

## 2.5 NaCl 改性天然沸石处理铵

任刚等<sup>[8]</sup>研究表明,NaCl 和  $\text{CaCl}_2$  改性对原沸石矿交换容量有不同程度提高,考虑到制革废水  $\text{Na}^+$  较多,本试验考察了 NaCl 对天然沸石的改性效果。

图 4 试验中用  $c = 1.5 \text{ mol/L}$  的 NaCl 溶液进行改性,控制改性时间,改变水浴温度。由图 4 可知,温度的升高提高了改性效果,沸石最佳改性时间为 3 h。虽然改性温度的升高提高了改性效果,但也提高了成本,因此选择 70℃ 为最适改性温度。

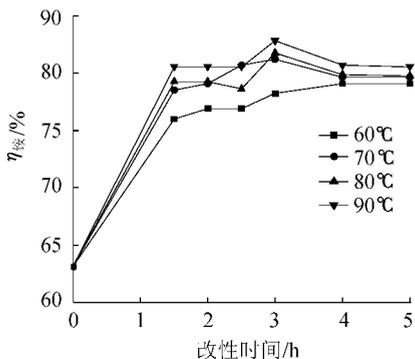


图 4 NaCl 改性时间和温度对沸石吸附效果的影响

图 5 试验中控制水浴温度为 70℃,结果表明,NaCl 改性对沸石的吸附性能提高明显。考虑成本,确定适宜的 NaCl 浓度为 1 ~ 1.5 mol/L,此时改性沸石对铵的去除率约为 78%,比未改性时提高了 15%。模拟废水 pH 随 NaCl 改性溶液浓度的提高略有上升,不同浓度 NaCl 改性沸石处理模拟废水后, pH 值均在 7.0 ~ 8.5。

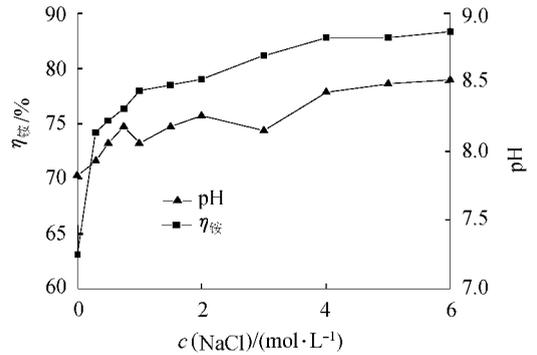


图 5 NaCl 改性对沸石吸附效果的影响

## 3 结论

a. 加热改性、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  改性未能提高沸石对废水中的铵去除率,低浓度的 HCl 和 NaOH 改性可以提高沸石对铵的吸附效果,而高浓度的 HCl 和 NaOH 改性使吸附效果下降。

b. NaCl 改性能提高沸石对废水中铵的去除率,最佳改性条件为  $c = 1.0 \sim 1.5 \text{ mol/L}$  NaCl 溶液,改性温度 70℃,改性时间 3 h,改性后,沸石对铵的去除率达 78%,比未改性前提高了 15% 左右。

参考文献:

- [1] 周秀琴. 斜发沸石除氮的研究与应用[J]. 西南给水排水, 1998(5): 33-36.
- [2] JAN-TIEST P, ALOIS P. 减少制革废水中盐含量的方法[J]. 中国皮革, 2005, 34(1): 24-27.
- [3] 丁绍兰, 李玲, 雷小利, 等. 天然沸石和合成沸石去除制革废水中氨态氮的研究[J]. 非金属矿, 2009, 32(2): 68-71.
- [4] 温东辉, 唐孝炎. 天然斜发沸石对溶液中  $\text{NH}_4^+$  的物化作用机理[J]. 中国环境科学, 2003, 23(5): 509-514.
- [5] 李忠, 符瞰, 夏启斌. 改性天然沸石的制备及对氨氮的吸附[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2007, 34(4): 6-10.
- [6] 马小隆, 刘心悦, 周光柱. 沸石和膨润土的结构、改性及在废水处理中的应用[J]. 山西能源与节能, 2004(4): 23-26.
- [7] 张志华, 龚涛, 张瑛. 沸石的碱溶液处理改性[J]. 工业催化, 2004, 12(10): 49-53.
- [8] 任刚, 崔福义. 改性天然沸石去除水中氨氮的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(3): 75-79.

(收稿日期 2009-02-28 编辑 高渭文)