

粉煤灰合成沸石同步脱氮除磷特性的研究

赵统刚, 吴德意*, 陈建刚, 孔海南, 张葆华, 王灶生

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 利用粉煤灰合成沸石, 研究其在同步去除氮、磷方面的特性. 合成沸石对氨氮和磷酸盐的吸附净化均随时间增加而变化, 但均在 24h 后基本达到平衡. 随合成沸石投加量的增加, 同步去除污水中氮磷的效果越好, 但在投加量为 $8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上时去除率的增加明显放慢. 在 pH 为 7~9 时氨氮去除率最高(约 60%), 超过此 pH 范围时去除率降低. 在 pH 7~9 范围磷去除率达最低(约为 85%), 超过此 pH 范围时去除率增加(最高达到近 100%). 合成沸石对氨氮的吸附为放热反应, 对磷的吸附为吸热反应. 不同阳离子饱和的合成沸石对氨氮的吸附顺序依次为: $\text{Al} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Fe}$, 对磷的吸附顺序则为: $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na}$. 合成沸石的氨氮吸附机理为阳离子交换作用, 对磷的去除除化学沉淀作用外尚有吸附机制.

关键词: 合成沸石; 粉煤灰; 氨氮; 磷酸盐; 去除; 特性

中图分类号: X703.1; X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2006)04-0696-05

Study on Characteristics of Simultaneous Removal of Ammonium and Phosphate from Waste Water by Zeolitized Fly Ash

ZHAO Tong-gang, WU De-yi, CHEN Jian-gang, KONG Hai-nan, ZHANG Bao-hua, WANG Zao-sheng

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Characteristics of simultaneous removal of ammonium and phosphate from wastewater by zeolite synthesized from fly ash was investigated. The amount of ammonium and phosphate removed by zeolitized fly ash changed with time, and approached to a constant value after adsorption time of 24h was reached. The amount of ammonium and phosphate removed also increased with the rise in the amount of zeolite added, but slackened above the solid/liquid ratio of $8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. The removal rate of ammonium by zeolitized fly ash could rise to the maximum value of 60% when pH was between 7 and 9, and declined out of the pH range. For phosphate, minimum removal rate of about 85% was obtained within pH 7~9, and the removal rate increased to about 100% out of the pH range. The adsorption of ammonium on zeolitized fly ash was an exothermic reaction; the removal rate of ammonium could decrease with the rise in temperature. On the contrary, the adsorption of phosphate was an endothermic reaction, and the rise in temperature favored the removal of phosphate by zeolitized fly ash. The adsorptive ability of ammonium on zeolitized fly ash was: $\text{Al-Z} > \text{Mg-Z} > \text{Ca-Z} > \text{Na-Z} > \text{Fe-Z}$. The order for phosphate was: $\text{Al-Z} > \text{Fe-Z} > \text{Ca-Z} > \text{Mg-Z} > \text{Na-Z}$. It was proposed that the mechanism for the removal of ammonium from wastewater by zeolitized fly ash was cation exchange process, while the mechanism for phosphate was not only the precipitation reaction of phosphate with cation in solution, but also adsorption mechanism.

Key words: synthesized zeolite; fly ash; ammonium; phosphate; removal; characteristics

目前对粉煤灰合成沸石的应用研究主要集中在沸石成分的阳离子交换性能, 如对废水中重金属离子的去除等^[1~4]. 然而, 粉煤灰合成沸石除含有沸石成分外, 尚含有其它成分, 如未转化为沸石的粉煤灰残留成分和合成过程中产生的中间体物质等^[5,6]. 这些附属成分使得粉煤灰合成沸石除具有阳离子交换能力外, 可能还具有其它性能. 由于粉煤灰可以用于污水中磷的去除, 本文研究了粉煤灰合成沸石对氮、磷营养污染物质的去除效果及其处理特性, 探讨了反应时间、沸石投加量、pH、温度及不同饱和阳离子种类对同步脱氮除磷效果的影响, 目的是探索粉煤灰合成沸石在去除污水中氮、磷等营养污染物质方面的应用前景, 从而拓展粉煤灰合成沸石的应用领域.

1 材料与方法

1.1 粉煤灰及合成沸石

使用的粉煤灰原料由上海吴泾第二火力发电厂提供, 其煤炭原料为山西大同产煤炭和内蒙古产煤炭按 6:4 比例的混合物. 粉煤灰经过 80 目筛后用于沸石的合成.

按液固比 6:1 将 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液和粉煤灰样品于锥形瓶中混合均匀, 接上冷凝管后在

收稿日期: 2005-02-27; 修订日期: 2005-04-15

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601013); 上海市重大科技攻关项目(04DZ12030-2)

作者简介: 赵统刚(1981~), 男, 硕士研究生, 主要从事环境生态与环境功能材料研究.

* 通讯联系人, E-mail: dywu@sjtu.edu.cn

95℃下反应 48h,离心分离、多次洗净后,得到粉煤灰合成沸石.产物分别经钙饱和 (Ca-Z)、钠饱和 (Na-Z)、铝饱和 (Al-Z)、铁饱和 (Fe-Z) 及镁饱和 (Mg-Z)处理,并烘干、过 80 目筛备用.

1.2 试验方法

取一定量样品于 50mL 离心管中,加入一定浓度氨氮和磷的模拟废水[以 (NH₄)₂HPO₄ 和 NH₄Cl 按照一定比例配制]40mL,在振荡器上振荡一定时间后,离心分离,测定吸附前后溶液中氮、磷浓度并计算吸附量,考察反应时间、沸石投加量、pH 值、温度和交换性阳离子种类对氨氮和磷酸盐去除效果的影响.平衡溶液 pH 值采用 Hach51910 型 pH 计测定.

磷酸吸收系数采用初始浓度 1 000mg·L⁻¹ 的磷酸溶液测定.

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰及其合成沸石的性能表征

由于沸石对氨氮的吸附净化机制主要是阳离子交换,所以可以采用阳离子交换容量 (CEC) 评价粉煤灰合成沸石对氨氮的最大吸附量.采用醋酸铵法测定了粉煤灰及其合成沸石的 CEC,测定结果为:粉煤灰 2 cmol·kg⁻¹,其合成沸石为 213 cmol·kg⁻¹.可见与粉煤灰相比,合成沸石的阳离子交换能力大大提高,表明通过合成过程,粉煤灰产生了向沸石的转化.

另一方面,粉煤灰合成沸石对磷的最大吸附量可由磷酸吸收系数 (PAC) 进行评价^[7].测定结果为:粉煤灰 14.2 g·kg⁻¹,而粉煤灰合成沸石高达 50.4 g·kg⁻¹.可见粉煤灰合成沸石比粉煤灰具有更大的吸附磷的潜力.这可能是由于粉煤灰向沸石转化过程中产生的其它物质所起的作用.

2.2 反应时间对合成沸石同步去除氨氮和磷酸盐效果的影响

图 1 为合成沸石对氨氮浓度为 25 mg·L⁻¹,磷浓度为 5 mg·L⁻¹ 的模拟废水(该浓度是城市污水处理厂经二级生化处理后的排放水中的典型浓度)中氮磷吸附量随时间变化的曲线.从图 1 可以看出,磷吸附量随着吸附时间的增加而增大,而氨氮吸附量则呈下降趋势,但均在 24h 后基本达到稳定平衡.氨氮的下降趋势可能是由于平衡溶液中 pH 由 8.5 上升至 9.7,OH⁻ 与 NH₄⁺ 生成电中性的 NH₃·H₂O,降低了溶液中 NH₄⁺ 的浓度导致去除率的降低.pH 的变化也如图 1 所示.

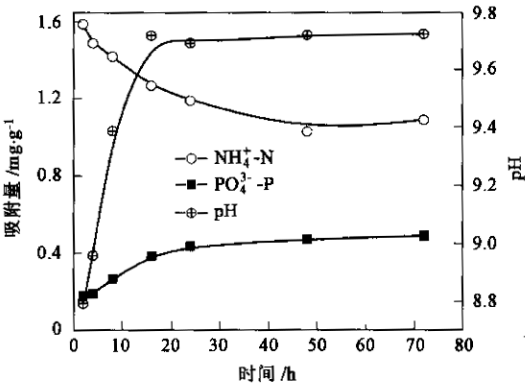


图 1 氨氮和磷酸盐在合成沸石上的吸附动力学及溶液 pH 随反应时间的变化

Fig.1 Kinetics of the adsorption of ammonium and phosphate and the changes of pH value with time

氮磷的吸附动力学过程符合班厄姆公式:

$$d\Gamma/dt = \Gamma/(\sigma t) \text{ 或 } \ln \Gamma = 1/\sigma \ln t + k$$

式中,Γ 表示吸附量,t 表示时间,k 和 σ 为吸附速率常数.拟合方程如下.

磷:

$$\ln \Gamma = 0.3229 \ln t - 2.0503 \quad (r^2 = 0.941)$$

氨氮:

$$\ln \Gamma = -0.1223 \ln t + 0.4646 \quad (r^2 = 0.960)$$

2.3 投加量对合成沸石氨氮和磷酸盐同步去除效果的影响

在氨氮浓度 25 mg·L⁻¹,磷浓度 5 mg·L⁻¹ 的溶液中投加不同量的合成沸石,得到了投加量与氮磷吸附量的关系(图 2).从图 2 可以看出,投加量较低时氮磷去除率随投加量增加而显著增加,但在 8 g·L⁻¹ 投加量以后,氨氮与磷去除率的增加均趋于

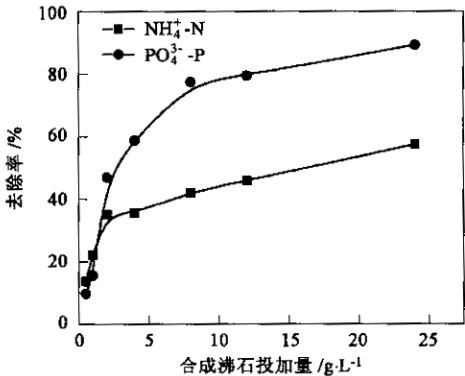


图 2 氮、磷去除率随合成沸石投加量的变化

Fig.2 Relationship between the amount of ammonium and phosphate adsorbed and Ca saturated zeolite added

缓和.从经济实用的观点出发,合成沸石最佳投加量为 $2 \sim 8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右.

2.4 平衡溶液 pH 对合成沸石氨氮和磷酸盐同步去除效果的影响

取 0.4 g 合成沸石于 50 mL 离心管中,加入氨氮浓度 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,磷浓度 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液 40 mL ,用盐酸溶液和氢氧化钠溶液调节 pH,在振荡器上振荡 24 h ,测定平衡溶液的 pH 及氮、磷浓度,得到 pH 与氮、磷去除率的关系(图 3).由图 3 可见,粉煤灰合成沸石对氨氮和磷的去除率与 pH 的关系有着相反的规律:对氨氮的去除率在 pH 为 $7 \sim 9$ 时最高(约 60%),而在 7 以下和 9 以上时去除率下降明显,甚至低于 20% ;在 pH 为 $7 \sim 9$ 时对磷的去除率最低(85% 左右),而在 7 以下和 9 以上时去除率升高,最高达到 96% .

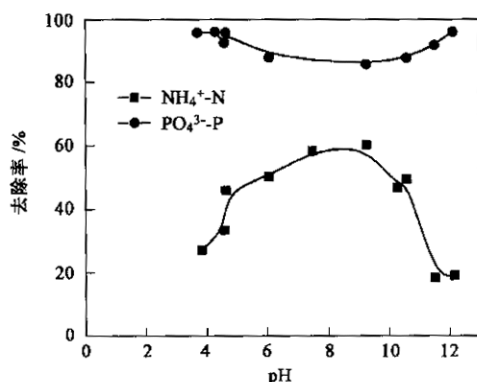


图 3 氨氮及磷酸盐在合成沸石上的吸附与平衡溶液 pH 的关系

Fig. 3 Relationship of removal rate of ammonium and phosphate with pH value

2.5 不同温度下合成沸石对氨氮和磷酸盐的等温吸附

图 4 和图 5 分别为人工气候室进行的不同温度下合成沸石对氨氮和磷酸盐的等温吸附曲线.由图 4 可知,各温度下氨氮吸附量和平衡浓度的相关性较好.

$$5^{\circ}\text{C}: \Gamma = 0.0692c_e - 0.4195 \quad (r^2 = 0.931)$$

$$18^{\circ}\text{C}: \Gamma = 0.0465c_e - 0.2983 \quad (r^2 = 0.953)$$

$$30^{\circ}\text{C}: \Gamma = 0.0378c_e - 0.1771 \quad (r^2 = 0.970)$$

$$42^{\circ}\text{C}: \Gamma = 0.0297c_e - 0.1625 \quad (r^2 = 0.976)$$

式中, Γ 为吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_e 为平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), r^2 为决定系数.因为吸附能力随温度的增加而下降,所以沸石对氨氮的吸附为放热反应.

5°C 和 18°C 时合成沸石对磷的吸附量和平衡浓

度之间也有较好的相关性:

$$5^{\circ}\text{C}: \Gamma = 1.2319c_e - 0.0860 \quad (r^2 = 0.976)$$

$$18^{\circ}\text{C}: \Gamma = 3.7601c_e - 0.4446 \quad (r^2 = 0.947)$$

30°C 和 42°C 时磷去除率几乎为 100% .由于合成沸石对磷的吸附能力随温度的增加而增加,可见合成沸石对磷的吸附为吸热反应.

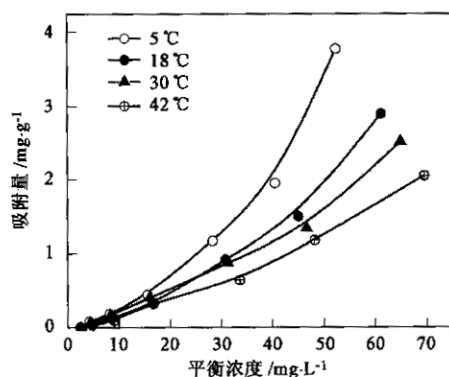


图 4 系列温度下氨氮的等温吸附

Fig. 4 Adsorption isotherms of ammonium on synthesized zeolite at a series of temperatures

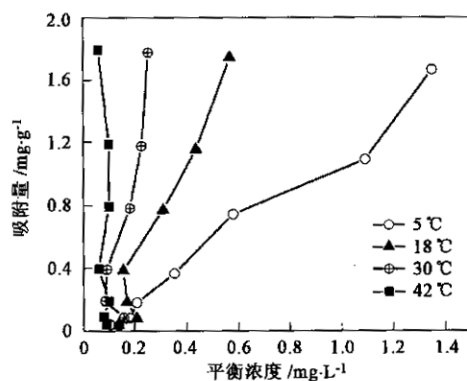


图 5 系列温度下磷的等温吸附

Fig. 5 Adsorption isotherms of phosphate on synthesized zeolite at a series of temperatures

2.6 交换性阳离子种类对合成沸石同步去除氨氮和磷酸盐的影响

图 6 为不同阳离子饱和的合成沸石对氨氮的等温吸附线.由图 6 可见,镁饱和 (Mg-Z)、铝饱和 (Al-Z) 和钙饱和合成沸石 (Ca-Z) 的氨氮去除效果最好,去除率介于 $40\% \sim 80\%$ 之间.钠饱和 (Na-Z) 及铁饱和合成沸石 (Fe-Z) 对氨氮的去除效果较差,其中 Fe-Z 最差,几乎无去除氨氮的效果.各种阳离子饱和沸石在本研究采用的初始浓度范围内的氨氮等温吸附线均符合线性规律:

Al-Z: $\Gamma = 0.1170c_e + 0.264 \quad (r^2 = 0.906)$
Mg-Z: $\Gamma = 0.1912c_e - 0.08 \quad (r^2 = 0.994)$
Ca-Z: $\Gamma = 0.1103c_e + 0.0006 \quad (r^2 = 0.998)$
Na-Z: $\Gamma = 0.0294c_e - 0.1448 \quad (r^2 = 0.994)$
Fe-Z: $\Gamma = 0.0056c_e - 0.0662 \quad (r^2 = 0.968)$

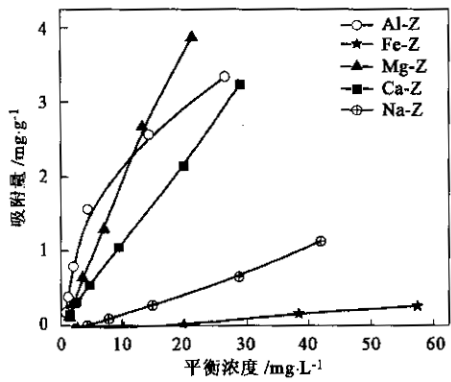


图 6 不同阳离子饱和合成沸石的氨氮等温吸附曲线
Fig.6 Adsorption isotherms of ammonium on synthesized zeolite saturated with different cations

前人对沸石吸附氨氮的机理进行了大量研究,结果表明氨氮的吸附机制为阳离子交换作用,而且其它阳离子对沸石吸附氨氮有竞争性,其竞争大小随阳离子种类的不同而不同^[8-10].另一方面,溶液pH的大小也有显著影响:pH高时(如Ca-Z,Mg-Z和Na-Z平衡pH值达到10以上),OH⁻与NH₄⁺部分结合为NH₃·H₂O,降低了溶液中NH₄⁺的浓度,导致沸石对氨氮的吸附量减少;pH低时(如Al-Z和Fe-Z平衡pH值均低于7,Al-Z甚至低于4),H⁺又会和氨氮产生竞争吸附.以上因素使得各种阳离子饱和的合成沸石的氨氮去除率比文献报道的天然沸石的氨氮去除率要低.

图7为不同阳离子饱和的合成沸石对磷的等温吸附线.显然阳离子种类对合成沸石去除磷的能力有显著影响,其顺序为:Al-Z>Fe-Z>Ca-Z>Mg-Z>Na-Z.其中Al-Z和Fe-Z对磷的去除率接近100%.可见化学沉淀作用是重要的固磷机制.但由于Na-Z仍然具有20%左右的磷去除率,故合成沸石对磷的吸附并非单纯的化学沉淀作用,尚有其它吸附作用.能够与磷形成沉淀的阳离子并不一定能够顺利与磷结合,因为它们同样可以和OH⁻形成沉淀.因此,在与交换性阳离子形成沉淀方面OH⁻和磷产生竞争关系.阳离子与两者形成的沉淀的难溶性程度(K_{sp})可最终影响不同阳离子饱和的合成沸石对磷的去除

作用.Mg-Z、Ca-Z和Na-Z对磷的等温吸附也均符合线性规律.

Ca-Z: $\Gamma = 0.4066c_e - 0.1373 \quad (r^2 = 0.960)$
Mg-Z: $\Gamma = 0.6788c_e - 3.558 \quad (r^2 = 0.903)$
Na-Z: $\Gamma = 0.0375c_e - 0.0422 \quad (r^2 = 0.990)$

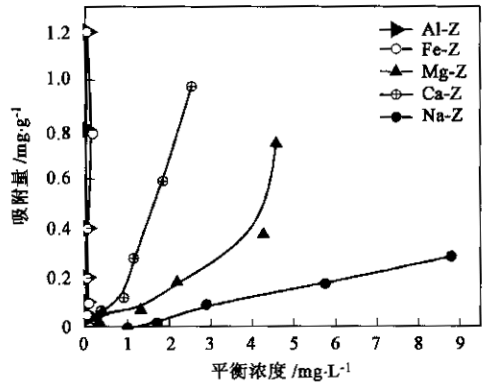


图 7 不同阳离子饱和合成沸石等温吸附曲线
Fig.7 Adsorption isotherms of phosphate on synthesized zeolite saturated with different cations

3 结论

(1)由粉煤灰成功地合成了沸石,该合成沸石CEC为213 cmol·kg⁻¹,PAC为50.4 g·kg⁻¹,有较大的对氨氮和磷酸盐的去除能力.合成沸石对污水中磷吸附量随时间增加而增大,对氨氮吸附则具有相反趋势,但均于24h后基本达到稳定.氮磷去除率随合成沸石投加量的增加而增大,投加量超过8 g·L⁻¹后,氮磷去除率的增加均趋于平缓.

(2)合成沸石对氨氮的去除率在pH为7~9时最高(约60%),在7以下和9以上时去除率明显下降,甚至低于20%;在pH为7~9时对磷的去除率最低(85%左右),在7以下和9以上时去除率升高,最高达到96%.合成沸石对氨氮的吸附为放热反应,温度越高,氨氮去除率越低;对磷的吸附则为吸热反应,温度的升高有利于合成沸石除磷.

(3)不同阳离子饱和的合成沸石对氨氮的吸附顺序依次为:Al>Mg>Ca>Na>Fe,对磷则为:Al>Fe>Ca>Mg>Na.合成沸石的氨氮吸附机理为阳离子交换作用,对磷的去除除化学沉淀作用外尚有吸附机制.

参考文献:

[1] Querol X, Moreno N, Umaña J C, et al. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview [J]. Int. J. Coal Geology, 2002, 50:413~423.

- [2] Steenbruggen G, Hollman G G. The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products [J]. J. Geochem. Explor., 2002, **50**:413~423.
- [3] Patane G, Pascuale S, Corigliano F. Use of zeolitized waste materials in the removal of copper (II) and zinc (II) from wastewater [J]. Ann. Chim, 1996, **86**:87~98.
- [4] Patane G, Mavillia L, Corigliano F. Chromium removal from wastewater by zeolitized waste materials [J]. Mater. Eng., 1996, **7**:509~519.
- [5] 吴德意,孔海南,赵统刚,等.合成条件对粉煤灰合成沸石过程中沸石生成和品质的影响[J].无机材料学报,2005,**20**(5):1153~1158.
- [6] 汪飞,吴德意,何圣兵,等.NaP1型粉煤灰沸石的水热合成及其表征[J].材料工程,2005,**8**:47~50.
- [7] 若月利之,小村修一,安部裕治,等.净化装置充填土壤资材の净化機能と耐用年数[J].日本土壤肥科学雑誌,1990,**61**:74~84.
- [8] 赵丹,王曙光,栾兆坤.改性斜发沸石吸附水中氨氮的研究[J].环境化学,2003,**22**(1):59~63.
- [9] 张曦,吴为中,温东辉,等.氨氮在天然沸石上的吸附及解吸[J].环境化学,2003,**22**(2):166~171.
- [10] Booker N A, Cooney E L, Priestley A J. Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite [J]. Water Sci. Technol., 1996, **34**(9):17~24.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠.全文不超过 8000 字(含图、表、中英文摘要及参考文献).国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示).来稿可用 A4 纸激光打印(一式 3 份),寄至本刊编辑部;或网上投稿.稿件往来一般通过本刊编辑部,请不要寄给个人,以免耽搁或丢失.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写.论文各部分的排列顺序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过 20 字,少用副标题.

4. 中文摘要不少于 300 字,以第三人称写.摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论,重点是结果和结论.英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等.科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目.图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一.表用三线表.图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI).论文中物理计量单位用字母符号表示,如 mg(毫克),m(米),h(小时)等.科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用 1,1.1,1.1.1 的形式,左起顶格书写,3 级以下标题可用(1),(2)……表示,后缩 2 格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体.生物的拉丁学名为斜体.缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示.文献按文中出现的先后次序编排.常见文献书写格式为:

期刊:作者(外文也要姓列名前).论文名[J].期刊名,年,卷(期):起页~止页.

图书:作者.书名[M].出版地:出版社,年.起页~止页.

会议文集:作者.论文名[A].见(In):编者.文集名[C].出版地:出版社(单位),年.起页~止页.

学位论文:作者.论文名[D].保存地:保存单位,年份.

报告:作者.论文名[R].出版地.出版单位,出版年.

专利:专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期.

11. 来稿文责自负,切勿一稿多投.编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节.在 3 个月内未收到本刊选用通知,可来电询问.对未刊稿件一般不退,请作者自留底稿.

12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等.编辑部邮政地址:北京市 2871 信箱;邮编:100085;电话:010-62941102,010-62849343;传真:010-62849343;E-mail: hjkx@rcees.ac.cn