

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.05.011

MK-GP型沸石分子筛对低浓度氨氮废水的吸附机制

范冬晗¹, 孟祥焘², 傅金祥²

(1. 沈阳环科环保工程有限公司, 辽宁 沈阳 110623; 2. 沈阳建筑大学 市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要: 以偏高岭土地质聚合物为基本骨架, 结合水热聚合反应生成具有晶体结构的沸石分子筛(MK-GP), 对该材料进行表征, 并针对低浓度氨氮废水进行吸附实验, 考察MK-GP型沸石分子筛对水中氨氮的去除特性。结果表明, 当氨氮浓度为5~7 mg/L时, MK-GP型沸石分子筛的吸附与准二级动力学模型拟合较好, 当温度为298 K时, 吸附热力学参数 $\Delta H=4.181\ 9\text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta S=0.015\ 6\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$, 表明MK-GP型沸石分子筛去除氨氮是自发的吸热反应。该研究为低浓度氨氮废水的处理提供了一种绿色环保的新材料。

关键词: 低浓度氨氮废水; 偏高岭土地质聚合物沸石分子筛; 吸附机制; 水热反应
中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)05-0070-04

Adsorption Mechanism of MK-GP Zeolite Molecular Sieve on Low Concentration of Ammonia Nitrogen Wastewater

FAN Dong-han¹, MENG Xiang-tao², FU Jin-xiang²

(1. Shenyang Huanke Environmental Protection Engineering Co. Ltd., Shenyang 110623, China;
2. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: Taking metakaolin base polymer as the basic skeleton, zeolite molecular sieve (type of MK-GP) with crystal structure was prepared by hydrothermal polymerization. The adsorbent was characterized and applied to adsorb low concentration of ammonia nitrogen wastewater, and the removal characteristics of low concentration of ammonia nitrogen by MK-GP zeolite molecular sieve were investigated. When the ammonia nitrogen concentration was 5~7 mg/L, the adsorption of MK-GP zeolite molecular sieve fitted well with the quasi-second-order kinetic model. The adsorption thermodynamic parameters ΔH and ΔS were 4.181 9 kJ/mol and 0.015 6 J/(mol·K) when the temperature was 298 K, indicating that the removal of ammonia nitrogen by MK-GP zeolite molecular sieve was a spontaneous endothermic reaction. Therefore, the studies proposed a new green and environmental material for low-concentration ammonia nitrogen wastewater treatment.

Key words: low concentration of ammonia nitrogen wastewater; metakaolin geopolymer zeolite molecular sieve; adsorption mechanism; hydrothermal reaction

氨氮是地表水及江河水系重要污染物指标之一^[1], 目前活性污泥工艺应用广泛, 能有效去除水中

大部分污染物,但存在出水氨氮不达标的问题。低浓度氨氮废水的来源主要包括生活污水、农业径流、工业污水排放等,其可导致生态环境的破坏,对人类与水生生物危害巨大^[2]。因此,去除水中低浓度氨氮意义重大。

目前,去除水中低浓度的氨氮常采用加氯氧化法,由于该方法产生的副产物存在引入二次污染和对人体有害等弊端,故急需寻找一种绿色环保的去除方法^[3]。吸附法具有简单、高效、成本低等优点。常用去除氨氮的天然材料包括天然沸石^[4]、稻壳生物炭^[5]、蒙脱石矿物^[6]等,人工材料去除效果更加显著,包括分子筛材料^[7]、纳米材料^[8]等。

MK-GP型沸石分子筛由偏高岭土地质聚合物水热反应生成,相较于常见的氨氮吸附剂,该材料具有绿色环保、阳离子交换容量大等优点。笔者分析了该材料的结构特征和对低氨氮废水的吸附机理,旨在为处理低浓度氨氮废水提供一种新型绿色材料。

1 材料与方法

1.1 MK-GP型沸石分子筛的制备

实验前将偏高岭土烘干,将水玻璃与氢氧化钠混合配制成碱性活化剂,常温放置冷却12 h。将偏高岭土逐渐加入到碱性活化剂中并不断搅拌,加入蒸馏水直至液固比为2:1,充分搅拌后放入90℃烘箱中烘干12 h,脱模得到偏高岭土地质聚合物,将5 g制备好的地质聚合物放置于反应釜内胆下部,加入适量蒸馏水直至填满80%聚四氟乙烯内衬。将内衬放入消解罐中加热18 h,取出地质聚合物冷却洗涤后得到MK-GP型沸石分子筛^[9]。采用扫描电子显微镜和X射线衍射仪表征MK-GP型沸石分子筛。

1.2 吸附实验

称取0.15 g MK-GP型沸石分子筛与150 mL一定浓度的氨氮模拟废水进行混合,直至达到吸附平衡。将反应后溶液的上清液过微孔滤膜,抽滤以后测定氨氮浓度。氨氮的平衡吸附量 q_e 按文献^[10]计算。

2 结果与分析

2.1 MK-GP型沸石分子筛的表征

2.1.1 XRD分析结果

MK-GP型沸石分子筛的XRD图谱如图1所示。可以看出,平行实验制得的3组样品在 2θ 为 $25^\circ\sim$

35° 范围内会出现无定形结构,这可能与地质聚合物的结构有关,也可能是未反应的偏高岭土造成的。3组样品的衍射峰主要包括:石英、方解石、钙矾石。由于纳米晶体沸石过小导致XRD图谱中没有沸石峰存在,但是认为这种沸石结构存在于地质聚合物合成期间^[11]。

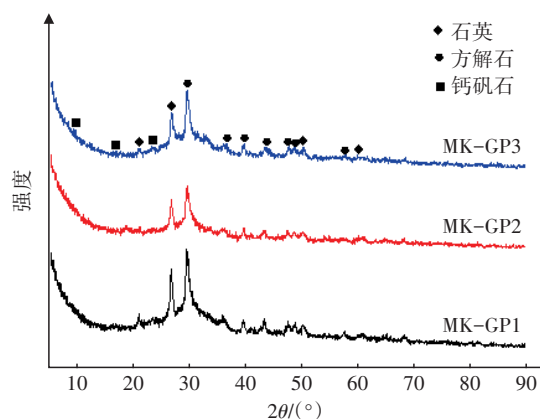
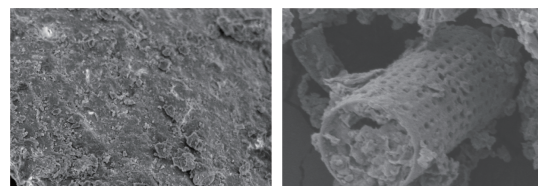


图1 MK-GP型沸石分子筛的XRD图谱

Fig.1 XRD image of MK-GP zeolite molecular sieve

2.1.2 SEM分析结果

图2为偏高岭土和MK-GP型沸石分子筛的SEM图像。可知,偏高岭土样品为不规则片状结构且堆积在一起,无明显晶体结构,有少量埃洛石存在。MK-GP型沸石分子筛出现了地质聚合物特有的“表面致密、内部疏松”的结构,且伴随着晶体结构的形成。这种类沸石结构内部有孔洞和裂隙,有利于去除氨氮。



a. 偏高岭土

b. MK-GP型沸石分子筛

图2 偏高岭土和MK-GP型沸石分子筛的SEM图像

Fig.2 SEM image of metakaolin and MK-GP zeolite molecular sieve

2.2 吸附实验

2.2.1 吸附动力学分析

图3为MK-GP型沸石分子筛的动力学拟合曲线。可知,在低浓度氨氮条件下, q_t 随着时间的延长呈现先快速增加后趋于平稳的趋势。该现象与MK-GP型沸石分子筛的吸附质向表面吸附与内部扩散有关。70 min之前,氨氮扩散到了MK-GP型沸

石分子筛表面,并且扩散速度较快,氨氮吸附量增加。70 min之后,氨氮平衡吸附量平稳上升,说明MK-GP型沸石分子筛内部扩散效果较弱。

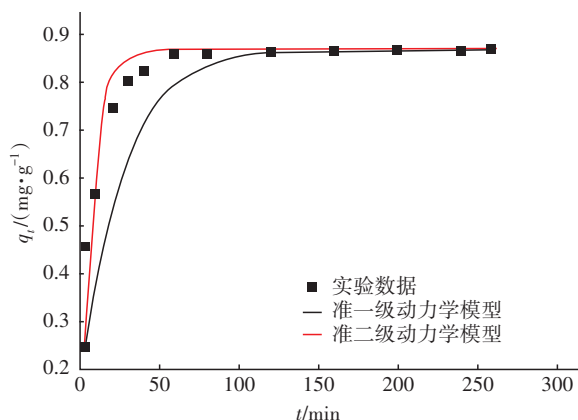


图3 MK-GP型沸石分子筛的动力学拟合曲线

Fig.3 Kinetic fitting curves of MK-GP zeolite molecular sieve

对MK-GP型沸石分子筛吸附氨氮的实验数据进行拟合,采用准一级动力学方程进行拟合时, $R^2=0.627\ 24$ 、 $q_e=0.86\text{ mg/g}$;采用准二级动力学方程进行拟合时, $R^2=0.924\ 36$ 、 $q_e=0.85\text{ mg/g}$ 。由上述数据可知,准二级动力学方程的拟合程度高于准一级动力学方程。同时由于MK-GP型沸石分子筛的特性,反应过程可能属于化学吸附^[12]。所以,准二级动力学方程能更好地描述MK-GP型沸石分子筛对氨氮的吸附过程。

2.2.2 吸附等温线分析

采用Langmuir模型对MK-GP型沸石分子筛吸附氨氮的过程进行拟合时, $R^2=0.864\ 96$ 、 $K_L=0.004\ 6\text{ L/mg}$ 、 $q_m=12.04\text{ mg/g}$;采用Freundlich模型进行拟合时, $R^2=0.950\ 65$ 、 $K_F=3.254\ 85\text{ mg/g}$ 、 $n=1.522\ 41$;采用Belehradek模型进行拟合时, $R^2=0.916\ 09$ 、 $a=2.741\ 6$ 、 $b=7.270\ 3$ 、 $c=0.368\ 9$ 。图4为MK-GP型沸石分子筛的等温线拟合曲线。从图4可知, q_e 随着氨氮平衡浓度的增加而逐渐增大,理论最大吸附容量可达到12.04 mg/g。对比三组模型可以发现,拟合曲线都十分接近实验数据,其中Freundlich等温模型的拟合程度最高,可以很好地描述吸附过程。该材料为大容量氨氮吸附剂的开发应用提供了新思路,使MK-GP型沸石分子筛应用于氨氮废水的处理成为可能。

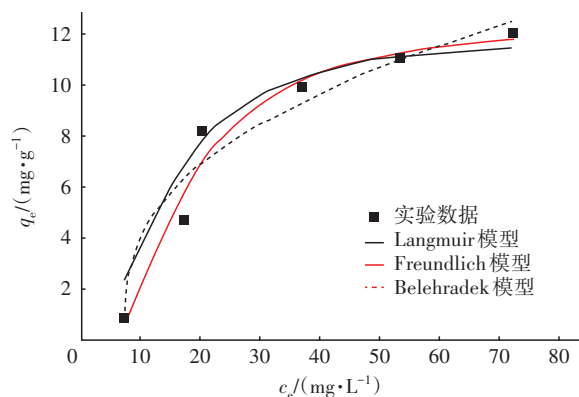


图4 MK-GP型沸石分子筛的等温线拟合曲线

Fig.4 Isothermal fitting curve of MK-GP zeolite molecular sieve

2.2.3 吸附热力学分析

计算MK-GP型沸石分子筛吸附氨氮的吉布斯自由能(ΔG),结果表明,当热力学温度为278、288、298、308、318 K时, ΔG 分别为-0.170 4、-0.325 7、-0.429 9、-0.625 1、-0.806 1 kJ/mol,且在298 K条件下,吸附热力学参数 ΔH 为4.181 9 kJ/mol、 ΔS 为0.015 6 J/(mol·K)。可见,MK-GP型沸石分子筛去除氨氮的反应为吸热反应,反应自发进行,温度与氨氮的去除效果成正比^[13]。

2.2.4 实际应用

实际水样采自于辽宁省沈阳市某污水处理厂入口,具体水质指标:COD为280~300 mg/L、BOD₅为180~200 mg/L、氨氮为8~12 mg/L、总磷为1.0~1.3 mg/L、悬浮物浓度为120 mg/L,其中氨氮浓度为经絮凝沉淀处理后测定的结果。含氨氮的生活污水在常温下经MK-GP型沸石分子筛静态吸附70 min以后氨氮浓度由8~12 mg/L降低至0.9 mg/L,可以直接作为绿化用水。综上所述可以看出,MK-GP型沸石分子筛对生活污水中氨氮的去除效果较好。

3 结论

① MK-GP型沸石分子筛在形成过程中出现无定形结构,其衍射峰包括石英、方解石、钙矾石。MK-GP型沸石分子筛出现了“表面致密、内部疏松”的晶体结构,该结构有利于氨氮的去除。

② 反应70 min时,MK-GP型沸石分子筛吸附低浓度氨氮废水的过程接近平衡状态,准二级动力学方程与Freundlich等温模型可以更好地描述其吸附机制。MK-GP型沸石分子筛吸附氨氮的反应可以自发进行,温度越高氨氮去除效果越好。该材料

原料广泛、环境友好且制作方便,当处理8~12 mg/L的低浓度氨氮废水时,出水氨氮浓度为0.9 mg/L,可以作为吸附剂用于污水处理厂提标改造工程。

参考文献:

- [1] HAMDAN R, IBRAHIM I I, NABILA A. Removal of ammonia nitrogen from domestic wastewater using vertical aerated limestone filter[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2015, 752/753: 232-237.
- [2] 邵玉楠,周历涛,王信之,等. 改性4A沸石分子筛去除低温水中氨氮机理研究[J]. *中国给水排水*, 2018, 34(7):1-5.
GAO Yunan, ZHOU Litao, WANG Xinzhi, *et al.* Study on mechanism of ammonia nitrogen removal from water at low temperature by modified 4A zeolite molecular sieve [J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(7): 1-5 (in Chinese).
- [3] 崔海. 受高浓度铁锰氨氮污染的地下水治理研究[J]. *应用能源技术*, 2016(1):1-3.
CUI Hai. The research on management of high contation of Fe-Mn and $\text{NH}_3\text{-N}$ in the underground water [J]. *Applied Energy Technology*, 2016 (1): 1-3 (in Chinese).
- [4] 田琳,孔强,任宗明,等. 活性炭和沸石对氨氮的吸附特性及生物再生[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(10): 3424-3428.
TIAN Lin, KONG Qiang, REN Zongming, *et al.* Adsorption characteristics of activated carbon and zeolite and their biological regeneration [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(10): 3424-3428 (in Chinese).
- [5] 李飞跃,谢越,石磊,等. 稻壳生物质炭对水中氨氮的吸附[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(3):1221-1226.
LI Feiyue, XIE Yue, SHI Lei, *et al.* Adsorption of ammonia nitrogen in wastewater using rice husk derived biochar [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(3): 1221-1226(in Chinese).
- [6] LUNA M D G D, FUTALAN C M, JURADO C A, *et al.* Removal of ammonium-nitrogen from aqueous solution using chitosan-coated bentonite: mechanism and effect of operating parameters [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(9): 45924.
- [7] 任根宽,纪利春,相亚军. 粉煤灰合成4A沸石分子筛处理垃圾渗滤液[J]. *工业水处理*, 2015, 35(2): 75-78.
REN Genkuan, JI Lichun, XIANG Yajun. Removal of ammonia-nitrogen and COD from landfill leachate with fly ash-synthesized 4A zeolite molecular sieve [J]. *Industrial Water Treatment*, 2015, 35(2): 75-78 (in Chinese).
- [8] 陈一萍,刘姣. 碳纳米管处理氨氮废水的研究[J]. *工业安全与环保*, 2014, 40(3):24-26,30.
CHEN Yiping, LIU Jiao. Research on the adsorptive removal of $\text{NH}_3\text{-N}$ from wastewater by CNTs [J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2014, 40(3): 24-26,30(in Chinese).
- [9] HE Y, CUI X M, JIN M, *et al.* The hydrothermal transformation of solid geopolymers into zeolites [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 161: 187-192.
- [10] WU K, LI Y, LIU T, *et al.* Evaluation of the adsorption of ammonium-nitrogen and phosphate on a granular composite adsorbent derived from zeolite [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(7):17632-17643.
- [11] GE Y Y, TANG Q, CUI X M, *et al.* Preparation of large-sized analcime single crystals using the geopolymer-gels-conversion (GGC) method [J]. *Materials Letters*, 2014, 135(10): 15-18.
- [12] 王文东,刘荟,张银婷,等. 新型污泥基吸附材料制备及其氨氮去除性能评价[J]. *环境科学*, 2016, 37(8): 3186-3191.
WANG Wendong, LIU Hui, ZHANG Yinting, *et al.* Preparation and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal performance of a novel filter substrate made from sludges [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(8): 3186-3191(in Chinese).
- [13] KONG J J, YUE Q Y, SUN S L, *et al.* Adsorption of Pb(II) from aqueous solution using keratin waste-hide waste: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 241: 393-400.

作者简介:范冬晗(1994-),男,辽宁沈阳人,硕士,主要从事水污染治理新材料的研究工作。

E-mail:937737641@qq.com

收稿日期:2019-06-26

修回日期:2019-07-16

(编辑:任莹莹)