

改性 Zr-Na/Zeolite 双功能沸石脱除水溶液中 氨氮和磷性能

胡佩雷, 徐华龙, 沈 伟*

(复旦大学 化学系, 上海分子催化和功能材料实验室, 先进材料实验室, 上海 200433)

摘要: 采用氯化钠离子交换和氯化锆沉积-沉淀两步法改性天然沸石, 得到具有脱除水中氨氮和磷的双功能锆钠改性天然沸石 (Zr-Na/Zeolite)。考察了 Zr-Na/Zeolite 在不同 pH、氨氮和磷初始质量浓度和温度下对氨氮溶液、含磷溶液及氨磷共存溶液的吸附情况。结果表明, Zr-Na/Zeolite 能够在保持 Na 改性沸石 (Na/Zeolite) 优良的吸附氨氮性能的基础上, 极大地提高吸附磷的能力。在不同 pH 下, Zr-Na/Zeolite 吸附氨氮和磷的效果呈现不同的规律。对于氨氮, 水溶液 pH 在 4~8 时 Zr-Na/Zeolite 具有最佳吸附性能, 最高吸附量达到 4.5 mg/g。对于含磷阴离子, 脱磷能力随 pH 的升高而降低, 吸附量从 pH=2 时的 4.71 mg/g 降到 pH=10 时的 2.20 mg/g。当 Zr-Na/Zeolite 投加量为 0.2 g, 氨氮和磷初始质量浓度从 10 mg/L 提高到 200 mg/L 时, 氨氮和磷的吸附量分别从 1.42 和 2.46 mg/g 提高到 11.60 和 11.80 mg/g。溶液温度从 25 °C 升高到 45 °C 时, 氨氮的吸附量提高了 10%, 磷的吸附量提高了 11%。磷和氨氮的吸附过程符合准二级动力学模型。0.1 mol/L NaOH 和 1.0 mol/L NaCl 混合溶液可以再生 Zr-Na/Zeolite, 循环吸附 14 次后, 吸附效率几乎保持不变。

关键词: 氯化钠; 锆; 吸附; 磷; 氨氮; 双功能沸石; 水处理技术与环境保护

中图分类号: O69 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 09-1601-08

Removal of Ammonium and Phosphate from Aqueous Solution by Dual-Functional Zr-Na Modified Zeolite

HU Pei-lei, XU Hua-long, SHEN Wei*

(Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Laboratory of Advanced Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Sodium and zirconium modified zeolite (Zr-Na/Zeolite) was prepared through ion exchange of sodium chloride and deposition of zirconyl chloride octahydrate. The effects of pH value, ammonium and phosphate initial mass concentration of adsorbate and temperature on the removal of ammonium and/or phosphate from aqueous solution containing ammonium, phosphate, and ammonium & phosphate by Zr-Na/Zeolite were investigated. The results showed that Zr-Na/Zeolite had a significant enhancement on phosphate adsorption while kept good ammonium adsorption efficiency compared with Na/Zeolite. The pH value of solution had a different influence on the adsorption efficiency of ammonium and phosphate. The ammonium adsorption performance was relatively high at pH 4~8 and the maximum adsorption capacity was 4.5 mg/g. The phosphate adsorption performance decreased gradually with increasing of pH value. When the pH value of solution changed from 2 to 10, the adsorption capacity of phosphate decreased from 4.71 mg/g to 2.20 mg/g. When the dosage of Zr-Na/Zeolite was 0.2 g and the ammonium and phosphate initial mass concentration of adsorbate increased from 10 mg/L to 200 mg/L, the adsorption capacities of ammonium and phosphate increased from 1.42 mg/g to 11.60 mg/g and 2.46 mg/g to 11.80 mg/g. When the temperature of solution increased from 25 °C to 45 °C, the adsorption capacity of ammonium increased by 10%, and that of phosphate increased by 11%. The process of ammonium and phosphate adsorption by

Zr-Na/Zeolite was well fitted to the pseudo-second-order equation. Zr-Na/Zeolite could be regenerated by using a mixture of 0.1 mol/L NaOH and 1.0 mol/L NaCl, and almost kept the adsorption efficiency for ammonium and phosphate after being recycling fourteen times.

Key words: sodium chloride; zirconium; adsorption; phosphate; ammonium; dual-functional zeolite; water treatment technology and environmental protection

Foundation item: Funding Project of Shanghai Science and Technology Committee (14DZ2273900)

随着社会经济的不断发展,大量含有氨氮〔水中以游离氨(NH_3)和 NH_4^+ 形式存在的氮〕和磷的工业废水、生活污水被排入江河湖泊,造成水体富营养化,藻类过量繁殖,加速了水中溶解氧的消耗,导致水质恶化,鱼类及其他生物大量死亡^[1-2]。为了解决富营养化问题,很多国家做了大量工作进行废水处理的研究,尤其是对于氨氮和磷消除的研究^[3]。常用废水中除氨氮和磷的方法有化学沉淀法、化学吸附与离子交换法、生物法等^[4-6]。吸附法和离子交换法因具有工艺简单、消除效果好、占地面积小等优点,被人们认为是最有效的去除氨氮和磷的方法,而吸附剂的设计开发,成为该方法的研究重点。

沸石是一类具有骨架状结构的硅铝酸盐晶体,硅氧四面体中的硅原子部分被铝原子取代,导致骨架带有负电荷,这些负电荷通过结合一些一价或二价的阳离子来平衡。沸石晶格孔穴中的阳离子使其具有离子交换能力,而丰富的孔道结构使沸石具有出色的吸附能力,这使得沸石具有脱除水中氨氮的性能。天然沸石资源丰富,价廉易得,如果能利用天然沸石脱除工业废水中的氨氮和磷,将具有非常好的应用前景。然而,天然沸石中的阳离子除了交换能力强的 Na^+ 和 K^+ 外,还有离子交换能力较弱的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ,这导致其脱除氨氮的性能不够理想。通过 Na^+ 改性,将 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 交换成 Na^+ ,可以得到去除氨氮性能较好的改性沸石^[6-15]。

磷在水质中主要以阴离子形式存在,与带负电荷的沸石骨架之间有静电排斥作用,因此,天然沸石对磷的吸附效果不佳。通过阳离子交换改性,无法提高天然沸石吸附磷的能力,因此,需要引入对含磷阴离子具有特异吸附能力的其他元素。已有文献报道,镧、铈、锆等元素对磷具有特异性吸附,它们的氢氧化物对磷有较好的吸附能力^[16-19]。李佳^[20]等用氢氧化镧对天然沸石进行改性,考察了改性沸石吸附氨氮和磷的能力,但镧改性沸石吸附磷后再生性能不佳,限制了其应用范围。氢氧化锆是另一种对磷有特异性吸附能力的材料,且与镧相比,更为安全和环保,更为重要的是,其吸附磷后有一定的再生能力^[17,21],所以锆可能成为更加优

异的沸石改性元素。通过对天然沸石进行 NaCl 和氯化锆两步改性,有可能使天然沸石同时具有很好的脱氨氮和脱磷性能。但是,目前鲜见关于氯化钠和锆两步改性制备双功能天然沸石去除水质中氨氮和磷的报道。

本文通过氯化钠和氯化锆两步改性天然沸石,制得能脱除水中氨氮和磷的双功能锆钠改性天然沸石(Zr-Na/Zeolite),利用 XRF、XRD、SEM 和 TEM 对其结构进行了表征。考察了改性沸石在不同 pH、氨氮和磷初始质量浓度和温度下吸附氨氮和磷的能力,探讨了吸附过程的动力学。此外,还考察了锆钠改性沸石的再生能力,为其应用于废水中脱氨氮和磷提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

八水合氯化锆(质量分数 98%),阿拉丁试剂(上海)有限公司;氯化钠,氯化铵,磷酸二氢钾,AR,国药集团化学试剂有限公司;其他所用试剂均为 AR,实验用水由 Millpore 纯水系统制造;沸石为浙江省缙云县产天然沸石矿斜发沸石。

S4 Explorer 型 X 射线荧光分析仪、D8 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司;XL30 型扫描电子显微镜,荷兰 Philips 公司;JEM-2100 F 型高分辨透射电镜,日本 JEOL 公司;IRIS Intrepid 型高频等离子体-原子发射光谱仪,美国 Thermo Elemental 公司;SHZ-A 型水浴恒温振荡器,上海浦东物理光学仪器厂;UV-3150 型紫外分光光度计,日本 Shimadzu 公司。

1.2 方法

钠改性:称取 10.0 g 斜发沸石放入装有 200 mL 1.0 mol/L NaCl 的烧杯中,磁力搅拌下离子交换 24 h。经去离子水洗涤后,于 105 °C 烘箱烘干,制得钠改性沸石,标记为 Na/Zeolite。

锆改性:称取 2.0 g Na/Zeolite,放入盛有 60 mL 含 0.706 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶液的烧杯中,磁力搅拌 2 h 后,滴加 1.0 mol/L NaOH 溶液,调节 pH 至 10 后,继续搅拌 24 h。沉淀经分离,洗涤后,于 105 °C 烘干,制得锆钠改性沸石,标记为 Zr-Na/Zeolite。

1.3 吸附实验

吸附用模拟水样用氯化铵和磷酸二氢钾与去离子水配制。吸附实验采用水浴方式在 100 mL 的聚乙烯离心管内进行。在离心管内放入含一定浓度氨氮或磷的溶液 (50 mL), 再加入一定量的吸附剂。然后将离心管放入恒温水浴振荡器中, 25 °C 下振荡 24 h (120 r/min)。

1.4 再生实验

被磷吸附过的吸附剂, 通过离心的方式将吸附剂与模拟水样分离开来。在 100 mL 聚乙烯管中, 加入 50 mL 含有 1.0 mol/L 氯化钠和 0.1 mol/L 氢氧化钠的混合溶液中, 在 25 °C 下以 120 r/min 的振荡频率脱附 6 h。脱附完成后, 离心将吸附剂与再生溶液分离, 并用去离子水洗涤吸附剂, 洗净 (用钼酸铵紫外分光光度法^[22]在 700 nm 下测定第 3 次洗涤液中磷的质量浓度低于 0.01 mg/L 时, 认为已经洗涤干净) 作为再生的吸附剂, 重新进行吸附实验。

1.5 磷和氨氮检测方法

到达吸附平衡后, 溶液经离心后用 0.45 μm 针筒过滤器分离开来。磷质量浓度用钼酸铵紫外分光光度法在 700 nm 下测定^[22]; 氨氮质量浓度用水杨酸紫外分光光度法在 697 nm 下测定^[23]。本文中氨氮及磷浓度均以 N 和 P 的质量浓度计。

1.6 计算方法

1.6.1 吸附量与去除率

氨氮与磷的吸附量 (q) 与去除率 (R) 分别由下式进行计算。

$$q / (\text{mg} / \text{g}) = \frac{(\rho_0 - \rho) \times V}{m}$$

$$R / \% = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100$$

式中: ρ_0 为溶液中氨氮或磷的初始质量浓度 (mg/L); ρ 为吸附后氨氮或磷的质量浓度 (mg/L); V 为水样体积 (mL); m 为吸附剂投加量 (g)。

1.6.2 锆流失率

在再生实验中利用 Zr-Na/Zeolite 吸附后, 锆流失率 (D) 按下式计算。

$$D / \% = \frac{\rho_{\text{Zr}} \times V}{m \times w(\text{Zr})} \times 100$$

式中: ρ_{Zr} 为吸附后溶液中锆的质量浓度 (mg/L); $w(\text{Zr})$ 为 Zr-Na/Zeolite 中锆的质量分数 (%)。

2 结果与讨论

2.1 改性沸石表征

2.1.1 XRF 表征

沸石骨架上的金属阳离子可以和含氨氮溶液中

的铵离子交换, 从而达到脱除氨氮的目的。天然沸石上的金属阳离子除了交换性能强的 K^+ 和 Na^+ 外, 还有交换性能较弱的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} , 用 NaCl 改性将沸石结构上的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 置换为 Na^+ , 可以提高天然沸石的离子交换脱氨氮性能, 而锆化合物的引入可以使天然沸石具有脱磷性能。天然沸石和改性沸石的化学组成见表 1。从 Na/Zeolite 的组成可以看出, 通过 NaCl 改性, 沸石中的 Mg^{2+} 全部被 Na^+ 取代, Ca^{2+} 也大部分被 Na^+ 取代。Zr-Na/Zeolite 的组成表明, 通过进一步锆盐改性, 质量分数达 12.4% 的锆元素成功负载到了天然沸石上。

表 1 沸石及改性沸石的 X 射线荧光分析结果
Table 1 Chemical compositions of natural zeolite and modified zeolites determined by XRF

	质量分数/%									
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zr
Zeolite	2.23	0.27	9.16	34.3	1.21	2.05	0.09	0.11	0.80	0
Na/Zeolite	4.87	0	8.47	34.0	1.54	0.75	0.10	0.11	0.73	0
Zr-Na/Zeolite	3.83	0	7.09	28.6	1.19	0.54	0	0.09	0.44	12.4

2.1.2 XRD 分析

改性前天然沸石以及改性后沸石的 X 射线衍射图谱见图 1。从图 1 中可以看出, 钠和锆的改性没有改变沸石的结构, 它们的衍射峰基本保持不变。同时, 也没有发现任何与氧化锆或氢氧化锆有关的峰出现, 说明锆元素在改性沸石上高度分散。

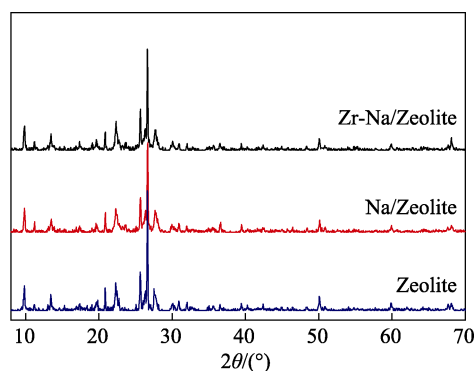


图 1 天然沸石及改性沸石的 X 射线衍射图
Fig. 1 XRD patterns of natural zeolite and modified zeolites

2.1.3 SEM 和 TEM 表征

天然沸石改性前、后的 SEM 和 TEM 照片见图 2。可以看到, 改性前、后的沸石均具有典型斜发沸石的片层状结构, 说明钠和锆改性对天然沸石的结构没有显著影响, 这个结论与 XRD 结果一致。

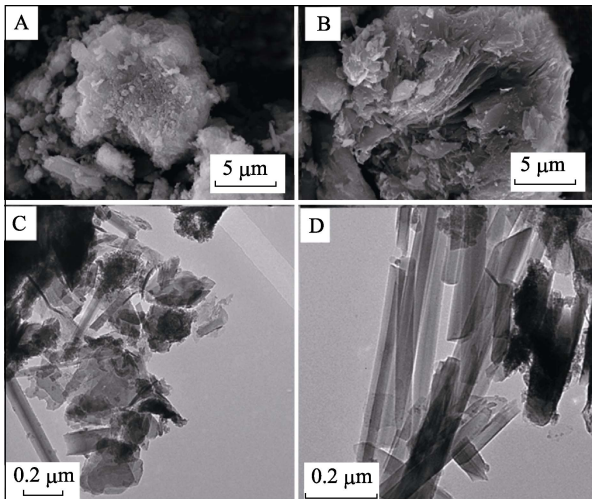


图 2 SEM (A-Zeolite ; B-Zr-Na/Zeolite) 和 TEM (C-Zeolite ; D-Zr-Na/Zeolite) 照片

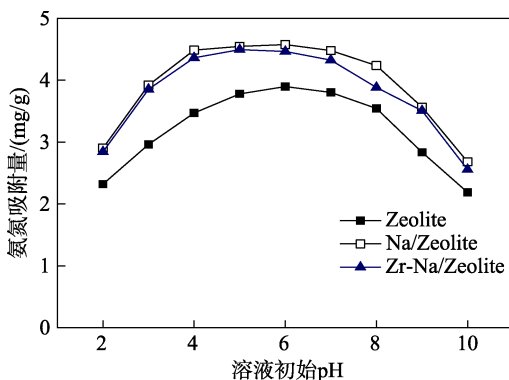
Fig. 2 SEM images (A-Zeolite; B-Zr-Na/Zeolite) and TEM images (C-Zeolite; D-Zr-Na/Zeolite)

2.2 改性沸石吸附氨氮和磷的效果

2.2.1 pH 对改性沸石吸附氨氮的影响

溶液 pH 的变化会使吸附剂表面的电荷和水溶液中吸附质的存在形态发生改变, 从而影响吸附效果。氨氮在沸石上的吸附有离子交换和化学吸附两种形式, 酸性条件下, 废水中的氨氮主要以 NH_4^+ 的形式存在, 主要通过阳离子交换去除。碱性条件下, 氨氮是以 NH_3 的形式存在, 不能与沸石上 Na^+ 进行离子交换, 主要通过吸附去除。

在 25 °C、氨氮初始质量浓度为 10 mg/L 的模拟水样中, 未改性与分别经 Na^+ 改性和 Zr-Na 改性的天然沸石的氨氮吸附能力随 pH 的变化情况见图 3。



吸附剂投加质量 0.1 g, 模拟水样体积 50 mL, 氨氮初始质量浓度 10 mg/L

图 3 不同 pH 条件下改性沸石吸附氨氮的效率

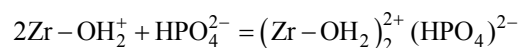
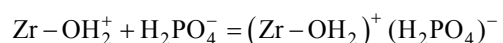
Fig. 3 Effect of pH on adsorption capacity of ammonium on modified zeolites

从图 3 可以看出, 天然沸石经过改性, 脱氨氮能力有了一定的提高。这是因为通过氯化钠改性,

Na^+ 将沸石结构上的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等交换下来, 而 Na^+ 半径相对更小, 更有利于与 NH_4^+ 进行离子交换。 $\text{Na}/\text{Zeolite}$ 和 $\text{Zr-Na}/\text{Zeolite}$ 表现出相似的吸附氨氮性能, 说明 Na^+ 改性天然沸石再经 Zr 进一步改性, 没有改变其吸附氨氮的能力。两种改性沸石在 pH 为 4~8 时表现出最好的吸附氨氮能力, 最高吸附量达到 4.5 mg/g。在此条件下改性沸石对氨氮的脱除以离子交换为主, 吸附为辅。当 pH 小于 4 时, H^+ 与 NH_4^+ 的竞争交换逐渐显著, 改性沸石对氨氮的吸附量随 pH 减小而减少。而当 pH 大于 8 后, 溶液中 NH_3 的含量随 pH 增加而增大, 削弱了离子交换的能力, 导致天然沸石对氨氮的吸附量下降。

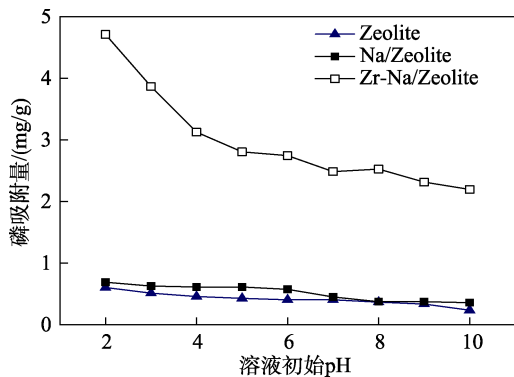
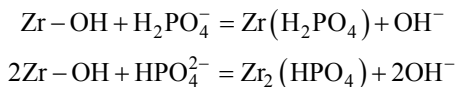
2.2.2 pH 对改性沸石吸附磷的影响

在 25 °C、磷初始质量浓度为 10 mg/L 的模拟水样中, 未改性和分别经 Na^+ 改性和 Zr-Na 改性的天然沸石的磷吸附能力随 pH 的变化情况见图 4。从图 4 可以看出, Na^+ 改性对天然沸石的脱磷能力几乎没有影响, 天然沸石与经 Na^+ 交换的 $\text{Na}/\text{Zeolite}$ 对水中磷酸盐的吸附均非常弱。这是由于在水中以阴离子形式存在的含磷阴离子, 与带负电荷的沸石骨架之间的静电排斥作用, 抑制了天然沸石对磷的吸附。锆改性后, 氢氧化锆通过沉积-沉淀法负载在沸石表面, $\text{Zr-Na}/\text{Zeolite}$ 表现了较好的磷吸附性能, 表明锆改性使沸石具有了脱除水中磷的能力。从图 4 还可以看出, pH 对磷吸附量的影响与对氨氮吸附量的影响表现出不同的规律, $\text{Zr-Na}/\text{Zeolite}$ 对水中磷酸盐的吸附能力随着溶液 pH 的升高而降低, pH 从 2 逐渐升高到 10 时, 磷元素的吸附量从 4.71 mg/g 下降到 2.20 mg/g。这是因为在不同的 pH 下, 锆氢氧化物所带电荷的情况会有所不同, 而磷也分别以 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 形式存在 (一级酸度系数 $pK_1=2.15$, 二级酸度系数 $pK_2=7.20$, 三级酸度系数 $pK_3=12.33$)^[17]。锆氢氧化物的等电点为 2.2^[24], 当溶液 pH 低于等电点时, 表面的氢氧化物将被质子化而带正电荷, 而磷以大量 H_2PO_4^- 和少量 HPO_4^{2-} 形式存在, 负载于沸石上的锆氢氧化物通过静电吸引作用吸附带负电荷的磷酸阴离子^[25]。因此在低于等电点的 pH 条件下, $\text{Zr-Na}/\text{Zeolite}$ 对水中磷酸盐具有较好的吸附能力, 吸附过程如下所示。



当溶液 pH 高于等电点时, 锆氢氧化物不再被质子化, 磷仍以 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 形式存在, 但 HPO_4^{2-} 的含量随 pH 升高而增加。表面的锆氢氧化物主要通过离子交换的方式吸附磷酸阴离子^[25]。因此, 随

着 pH 升高, 磷元素的吸附量随之降低, 吸附过程如下所示。



吸附剂投加质量 0.1 g, 模拟水样体积 50 mL, 磷初始质量浓度 10 mg/L

图 4 不同 pH 条件下改性沸石吸附磷的效率

Fig. 4 Effect of pH on adsorption capacity of phosphate on modified zeolites

2.2.3 pH 对 Zr-Na/Zeolite 吸附氨氮和磷的影响

在 25 °C 下, Zr-Na/Zeolite (0.10 g) 被加入到 50 mL 含有 PO_4^{3-} (10 mg/L) 和 NH_4^+ (10 mg/L) 的混合溶液中, 调节 pH=2~10, 考察了不同 pH 下, Zr-Na/Zeolite 对氨氮和磷混合液的吸附效率, 结果见图 5。

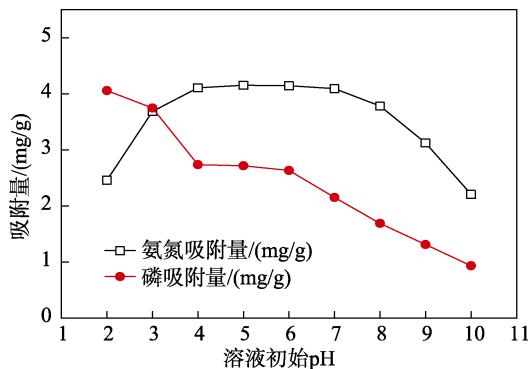


图 5 pH 对 Zr-Na/Zeolite 吸附氨氮和磷的影响

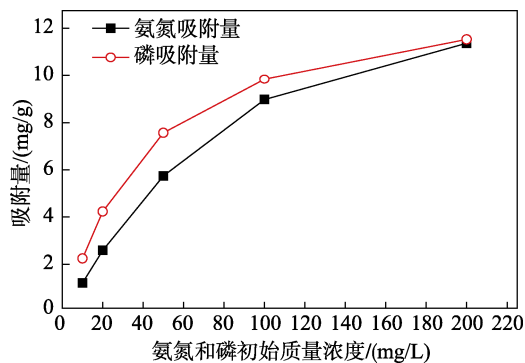
Fig. 5 Effect of pH on adsorption capacity of ammonium and phosphate on Zr-Na/Zeolite

从图 5 可以看出, Zr-Na/Zeolite 对含氨氮和磷混合液中氨氮和磷的吸附与单独处理含氨氮废水和单独处理含磷废水时的吸附能力相似, 说明另一组分的存在对沸石吸附氨氮或磷的能力没有显著影响。经过钠和锆改性的天然沸石可以同时进行废水的脱磷和脱氨氮处理。

2.2.4 氨氮和磷初始质量浓度对 Zr-Na/Zeolite 吸附效果的影响

在 25 °C 下, 氨氮和磷的初始质量浓度分别为 10, 20, 50, 100, 200 mg/L, 溶液 pH 为 2.0,

Zr-Na/Zeolite 的吸附量与氨氮和磷初始质量浓度的关系见图 6。从图 6 可以看出, 氨氮的吸附量随着氨氮初始质量浓度的升高, 从 1.42 mg/g 提高到 11.60 mg/g; 磷的吸附量从 2.46 mg/g 提高到 11.80 mg/g。



吸附剂投加质量 0.2 g, 模拟水样体积 50 mL, pH=2.0, T=25 °C

图 6 氨氮和磷初始质量浓度对 Zr-Na/Zeolite 吸附效果的影响

Fig. 6 Effect of ammonium and phosphate initial mass concentration of adsorbate on adsorbing capacity by Zr-Na/Zeolite

2.2.5 温度对 Zr-Na/Zeolite 吸附氨氮和磷的影响

在本实验中, Zr-Na/Zeolite (0.20 g) 被加入到 50 mL 分别含有 20 mg/L 的 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ 溶液中, 调节 pH=2.0, 吸附时间 24 h, 考察了不同吸附温度时, Zr-Na/Zeolite 对氨氮和磷的吸附效率, 结果见表 2。

表 2 温度对 Zr-Na/Zeolite 吸附氨氮和磷的影响

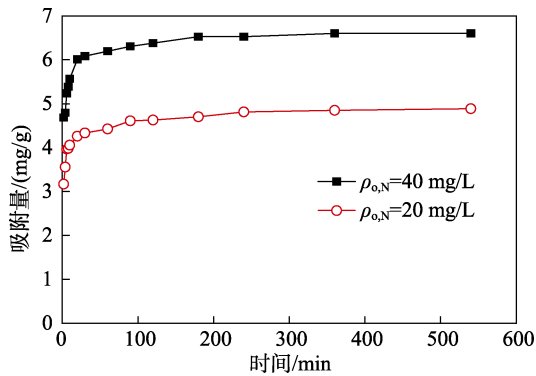
Table 2 Effect of temperature on adsorption capacity of ammonium and phosphate by Zr-Na/Zeolite

温度/°C	吸附量/(mg/g)	
	氨氮	磷
25	2.80	4.45
35	2.92	4.72
45	3.08	4.93

从表 2 可以看出, 氨氮和磷的吸附量随温度升高逐渐增大。从 25 °C 升高到 45 °C 时, 氨氮的吸附量提高了 10%, 磷的吸附量提高了 11%。说明在该温度范围内, 提高吸附温度, 有利于 Zr-Na/Zeolite 吸附氨氮和磷。虽然提高温度可以促进改性沸石对氨氮和磷的吸附, 但提高温度会增加能耗以及水汽的挥发, 因此, 25 °C 是较适宜的吸附温度。

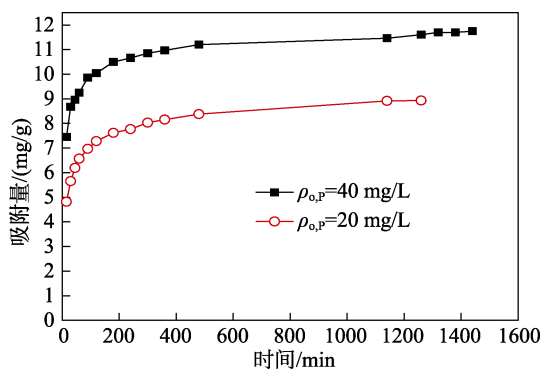
2.2.6 Zr-Na/Zeolite 吸附氨氮和磷的吸附动力学考察

Zr-Na/Zeolite 吸附氨氮和磷的动力学曲线分别见图 7、8。从图中可以看出, Zr-Na/Zeolite 吸附氨氮和磷都具有初期快速吸附, 并缓慢达到吸附平衡的特点。在相同的反应条件下, Zr-Na/Zeolite 的吸附量随着氨氮和磷初始质量浓度的增加而提高。



吸附剂投加质量 1.0 g, 模拟水样体积 500 mL, pH=2.0, 温度 25 °C

图 7 Zr-Na/Zeolite 对氨氮的吸附动力学曲线
Fig. 7 Adsorption kinetics of ammonium on Zr-Na/Zeolite



吸附剂投加质量 1.0 g, 模拟水样体积 500 mL, pH=2.0, 温度 25 °C

图 8 Zr-Na/Zeolite 对磷的吸附动力学曲线
Fig. 8 Adsorption kinetics of phosphate on Zr-Na/Zeolite

准一级动力学吸附模型和准二级动力学吸附模型常被用来描述吸附剂对吸附质的吸附动力学过程^[20,26]。

准一级动力学吸附模型的数学表达式为^[26]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

式中: q_e 和 q_t 分别是在达到平衡时和 t 时刻的吸附量 (mg/g); k_1 是准一级动力学速率常数 (min^{-1})。对图 7、8 的实验结果进行线性拟合, 以 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 作图, 通过斜率和截距计算得到 k_1 和 q_e , 结果见表 3。从表 3 可以看出, 计算得到的平衡吸附量偏离实验值, 同时拟合的线性相关系数偏离 1。因此, 认为准一级动力学吸附模型不适合描述 Zr-Na/Zeolite 吸附氨氮和磷的过程。

准二级动力学吸附模型的数学表达式为^[26]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2}$$

式中: k_2 是准二级动力学速率常数 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]。对图 7、8 的实验结果进行线性拟合, 以 $\frac{t}{q_t}$ 对 t 作图, 通过斜率和截距计算得到 k_2 和 q_e , 结果见表 3。从表 3 可以看出, 两种不同质量浓度下计算得到的线性相关系数均十分接近 1, 同时计算得到的平衡吸附量与实验值较接近。因此, 认为 Zr-Na/Zeolite 吸附氨氮和磷的过程可以用准二级动力学吸附模型来描述。

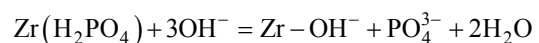
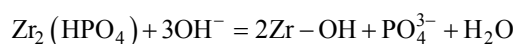
表 3 Zr-Na/Zeolite 吸附氨氮和磷的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters for ammonium and phosphate adsorption on Zr-Na/Zeolite

$\rho_0/(\text{mg/L})$	$q_{e,\text{exp}}/(\text{mg/g})$	准一级动力学模型			准二级动力学模型			
		k_1/min^{-1}	$q_{e,\text{cal}}/(\text{mg/g})$	R^2	$k_2/[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	$q_{e,\text{cal}}/(\text{mg/g})$	R^2	
磷	20	8.93	0.0048	3.62	0.9837	0.00383	9.09	0.9994
	40	11.7	0.0013	2.69	0.8617	0.00452	11.8	0.9998
氨氮	20	4.88	0.01321	1.18	0.9310	0.0584	4.89	0.9998
	40	6.06	0.02806	1.25	0.8666	0.0964	6.61	0.9999

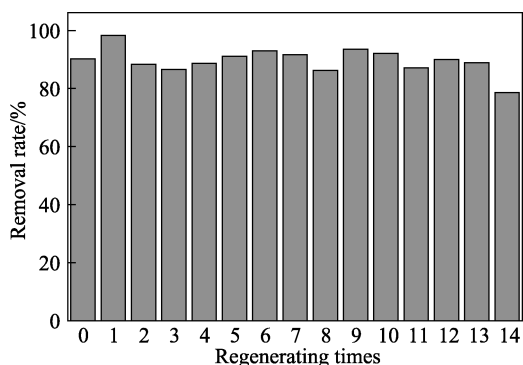
2.2.7 再生性能

再生重复使用是吸附剂可以被广泛利用的一个重要因素。本文对吸附饱和的改性沸石以 1.0 mol/L 氯化钠和 0.1 mol/L 氢氧化钠混合液为再生液进行再生处理。对于吸附了水中氨氮的改性沸石, 采用此再生液进行再生, 沸石上的 NH_4^+ 可以被 Na^+ 交换, 使吸附剂恢复氨氮吸附能力, 这种再生方式很有效, 被很多人所采用^[13-14]。对于吸附了磷的改性沸石, 再生溶液中存在大量 OH^- , OH^- 与磷酸根发生离子交换, 可以把磷酸根从铝氢氧化物表面脱附, 脱附过程如下所示。



该方法可以洗脱改性沸石上吸附的磷, 使改性沸石具有再生能力。对 Zr-Na/Zeolite 吸附磷再生性能的考察见图 9。可以看出, Zr-Na/Zeolite 在循环使用 14 次后, 去除率保持与初始去除率相当的水平。在第 14 次再生后, 去除率从初始的 90.2% 下降到 78.7%, 这与天然沸石的结晶度较低有关。结果表明, Zr-Na/Zeolite 用于磷吸附是可以被有效再生并重复使用的。同时也说明, 使用的 1.0 mol/L 氯化钠和 0.1 mol/L 氢氧化钠混合再生液对吸附后的改性沸石

再生是有效的。因此, Zr-Na/ Zeolite 应用于磷吸附具有很好的应用前景。



吸附剂投加质量 0.1 g, 模拟水样体积 50 mL, 磷初始质量浓度 10 mg/L, pH=2.0, 温度 25 °C

图 9 吸附效率与再生次数的关系

Fig. 9 Change of removal rate with regenerating times

对于 Zr-Na/Zeolite, 锆元素负载在天然沸石上, 在进行脱磷处理时, 锆是否流失直接影响吸附剂的性能。改性沸石在不同 pH 下进行脱磷后的锆流失率见表 4。结果表明, 在不同 pH 下, 锆的流失率都非常低, 可以忽略不计。

表 4 Zr-Na/Zeolite 在不同 pH 下的锆流失率
Table 4 Dissolution rate of Zr at different pH values

	pH			
	2.0	5.0	8.0	10.0
$\rho_{Zr}/(\text{mg/L})$	<0.0030	0.0055	0.0076	0.0119
$D/\%$	<0.0012	0.0022	0.0031	0.0048

注: 吸附剂投加质量 0.1 g, 模拟水样体积 50 mL, 磷初始质量浓度 10 mg/L, 温度 25 °C, 吸附时间 24 h。

3 结论

经过氯化钠和锆两步改性制备得到的 Zr-Na/Zeolite 能同时吸附水溶液中氨氮和磷。该吸附剂来源广, 成本低, 可多次再生, 具有很好的应用前景, 对此吸附剂的研究结果表明:

(1) 经过 Zr-Na 改性后, Zr-Na/Zeolite 保持了钠改性天然沸石良好的脱除废水中氨氮的能力, 同时极大地提高了脱除废水中磷的能力, 使 Zr-Na/Zeolite 具有同时脱除氨氮和磷的能力, 且能多次再生, 具备很好的应用价值。

(2) 在不同 pH 下, Zr-Na/Zeolite 吸附氨氮和磷的效果呈现不同的规律。当水溶液 pH 在 4~8 时, 改性沸石脱除氨氮的能力较高; 当 pH 小于 4 或者大于 8 时, 对氨氮的脱除能力较弱。改性沸石吸附水溶液中磷的能力随 pH 的升高而降低。

(3) Zr-Na/Zeolite 吸附水溶液中氨氮主要是通过铵离子与沸石中的可交换阳离子进行离子交换; 当溶液 pH 低于锆氢氧化物等电点时, 主要通过静电吸附作用去除磷, 当溶液 pH 高于锆氢氧化物等电点时, 主要通过离子交换作用去除磷。

(4) 氨氮和磷的初始质量浓度对 Zr-Na/Zeolite 的吸附性能有显著影响, 当 Zr-Na/Zeolite 投加量为 0.2 g、氨氮和磷初始质量浓度从 10 mg/L 提高到 200 mg/L 时, 氨氮和磷的吸附量分别从 1.42 和 2.46 mg/g 提高到 11.60 和 11.80 mg/g。

(5) 氨氮和磷的吸附量随温度升高逐渐增大, 从 25 °C 升高到 45 °C 时, 氨氮的吸附量提高了 10%, 磷的吸附量提高了 11%。Zr-Na/Zeolite 吸附氨氮和磷的动力学过程符合准二级动力学模型。

下一步的重点是针对具体的实际废水进行吸附条件和再生条件的考察, 将该吸附剂应用于含氨氮和磷的废水处理。

参考文献:

- [1] Qin B Q, Gao G, Zhu G W, *et al.* Lake eutrophication and its ecosystem response[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(9): 961-970.
- [2] Le C, Zha Y, Li Y, *et al.* Eutrophication of lake waters in China: cost, causes, and control[J]. Environmental Management, 2010, 45(4): 662-668.
- [3] Huo H X, Lin H, Dong Y B, *et al.* Ammonia-nitrogen and phosphates sorption from simulated reclaimed waters by modified clinoptilolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 229-230: 292-297.
- [4] Song Y H, Yuan Peng, Zheng B H, *et al.* Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater[J]. Chemosphere, 2007, 69(2): 319-324.
- [5] Syed Mustafa, Muhammad Iqbal Zaman, Sadullah Khan. pH effect on phosphate sorption by crystalline MnO₂[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2006, 301(2): 370-375.
- [6] Wang Y F, Lin F, Pang W Q. Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142: 160-164.
- [7] Langwaldt J. Ammonium removal from water by eight natural zeolites: a comparative study[J]. Separation Science and Technology, 2008, 43(8): 2166-2182.
- [8] Penn C J, Warren J G, Smith S. Maximizing ammonium nitrogen removal from solution using different zeolites[J]. Journal of Environment Quality, 2010, 39(4): 1478-1485.
- [9] Watanabe Y, Yamada H, Tanaka J, *et al.* Hydrothermal modification of natural zeolites to improve uptake of ammonium ions[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2005, 80(4): 376-380.
- [10] Wang Y F, Lin F, Pang W Q. Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160(2/3): 371-375.

- [11] Vassileva P, Voikova D. Investigation on natural and pretreated Bulgarian clinoptilolite for ammonium ions removal from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2/3): 948-953.
- [12] Liang Z L, Ni J R. Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using an integrated modification process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(1): 52-60.
- [13] Ji Z Y, Yuan J S, Li X G. Removal of ammonium from wastewater using calcium form clinoptilolite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(3): 483-488.
- [14] Li M Y, Zhu X Q, Zhu F H, *et al.* Application of modified zeolite for ammonium removal from drinking water[J]. *Desalination*, 2011, 271: 295-300.
- [15] Huang H M, Xiao X M, Yang L P, *et al.* Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1/2/3): 247-252.
- [16] Tang Y Q, Zong E M, Wan H Q, *et al.* Zirconia functionalized SBA-15 as effective adsorbent for phosphate removal[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 155: 192-200.
- [17] Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, *et al.* Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 297(2): 426-433.
- [18] Liana Alvares Rodrigues, Maria Lucia Caetano Pinto da Silva. An investigation of phosphate adsorption from aqueous solution onto hydrous niobium oxide prepared by co-precipitation method[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 334(1/2/3): 191-196.
- [19] Zhang J D, Shen Z M, Shan W P, *et al.* Adsorption behavior of phosphate on Lanthanum(III) doped mesoporous silicates material[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(4): 507-511.
- [20] Li Jia (李佳), Lin Jianwei (林建伟), Zhan Yanhui (詹艳慧), *et al.* Removal of phosphate and ammonium from aqueous solution by lanthanum-modified zeolite[J]. *Journal of Shanghai Ocean University (上海海洋大学学报)*, 2012, 21(5): 800-808.
- [21] Liana Alvares Rodrigues, Leandro Jose Maschio, Luciana de Simone Cividanes Coppoo, *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydrous zirconium oxide[J]. *Environmental Technology*, 2012, 33(12): 1345-1351.
- [22] National Environmental Protection Agency (国家环境保护局). Water quality-determination of total phosphorus-ammonium molybdate spectrophotometry method (水质总磷的测定-钼酸铵分光光度法): GB11893-89[S]. 1989: 1-4.
- [23] Ministry of Environmental (环境保护部). Water quality-determination of ammonia nitrogen-salicylic acid spectrophotometry (水质氨氮的测定-水杨酸分光光度法): HJ536-2009[S]. 2010: 1-4.
- [24] Liana Alvares Rodrigues, Leandro Jose Maschio, Rafael Evangelista da Silva, *et al.* Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by hydrous zirconium oxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1/2/3): 630-636.
- [25] Liu H L, Sun X F, Yin C Q, *et al.* Removal of phosphate by mesoporous ZrO₂[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2): 616-622.
- [26] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 681-689.
- (上接第 1593 页)
- [18] Li Xueming (李学明), Zhang Huiying (张慧颖), Chen Guoguang (陈国广), *et al.* Complexation of ketoprofen with hydroxypropyl- β -cyclodextrin[J]. *Journal of China Pharmaceutical University (中国药科大学学报)*, 2006, 37(1): 37-40.
- [19] Dai Yujie (戴玉杰), Zhang Wenwen (张雯雯), Zhu Lingyun (朱凌云). Study on inclusion complex of actarit with hydroxypropyl- β -cyclodextrin[J]. *Chinese Journal of New Drugs (中国新药杂志)*, 2008, 17(19): 1695-1699.
- [20] Sánchez-Trujillo M A, Morillo E, Villaverde J, *et al.* Comparative effects of several cyclodextrins on the extraction of PAHs from an aged contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 178: 52-58.
- [21] Badr T, Hanna K, Brauer C D. Enhanced solubilization and removal of naphthalene and phenanthrene by cyclodextrins from two contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 112(3): 215-223.
- [22] Zhu Minghua (朱明华), Hu Ping (胡坪). *Instrument analysis [M]*. Beijing: Higher Education Press (高等教育出版社), 2008: 304-305.
- [23] Wang Mei (王媚), Shi Yajun (史亚军), Nian Juanjuan (年娟娟), *et al.* Fourier transform infrared spectroscopy of *Coptis chinensis*[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory (光谱实验室)*, 2014, 31(3): 360-364.
- [24] Tan Qinghua (谭清华), Yang Jiangjing (杨江静), Tang Yanhui (唐艳辉), *et al.* Preparation and characterization of inclusion complex arteannuin with β -cyclodextrin[J]. *Journal of Jishou University (Natural Science Edition) (吉首大学学报: 自然科学版)*, 2013, 34(4): 72-76.
- [25] Pan Ya (潘娅), Zhang Yanjun (张燕君), Xie Zhaoxu (谢昭煦), *et al.* Preparation and characterization of inclusion complex strychni semen with β -cyclodextrin[J]. *Chinese Traditional Patent Medicine (中成药)*, 2013, 35(8): 1805-1808.
- [26] Wang Jianhua (王建华), Huang Zhen (黄真). Preparation and characterization of clathrate of flunixin in methyl- β -cyclodextrin[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry (合成化学)*, 2009, 17(3): 394-396.
- [27] Ma Shuixian (马水仙), Zhao Xueqiu (赵雪秋), Wang Shuhui (王淑惠), *et al.* Study of the inclusion behavior of alpinetin with methylated- β -cyclodextrin[J]. *Journal of Yunnan University of Nationalities (Natural Sciences Edition) (云南民族大学学报: 自然科学版)*, 2016, 25(1): 29-33.
- [28] Su Xiuxia (苏秀霞), Zhang Yun (张云), Dong Wei (董伟). Preparation and characterization of β -cyclodextrin inclusion compound of 2-mercaptopropionic acid[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 31(6): 681-685.