

凹凸棒石粘土对氨氮废水吸附性能的研究

王雅萍^{1,2}, 刘云¹, 董元华¹, 马毅杰¹

(1.中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 江苏 南京 210008; 2.南京农业大学资源与环境学院, 江苏 南京 210095)

摘要:采用江苏盱眙凹凸棒石粘土进行模拟氨氮废水的脱氮实验研究。结果表明,在氨氮溶液初始浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 为 2.5~9.0 时,两种凹凸棒石粘土对氨氮的吸附量较高。两种凹凸棒石粘土对氨氮的吸附等温线符合 Freundlich 方程,相关系数都在 0.99 以上,且氨氮在 AP-10 凹凸棒石粘土上的吸附量相当于氨氮在 AP-2 凹凸棒石粘土上吸附量的 3 倍。同时,两种凹凸棒石粘土对氨氮的吸附动力学符合准二级吸附动力学模型,主要是以化学吸附为主。AP-10 样品在应用于畜禽废水处理中,氨氮去除率达到 75.1%。

关键词:凹凸棒石粘土;氨氮;吸附作用

中图分类号:X703.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)04-1525-05

Adsorption of Palygorskite on Ammonia Nitrogen in Waste Water

WANG Ya-ping^{1,2}, LIU Yun¹, DONG Yuan-hua¹, MA Yi-jie¹

(1.State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Nanjing Agriculture University, Nanjing 210095, China)

Abstract: The adsorption of palygorskite, collected from Xuyi, Jiangsu province, on ammonia nitrogen in waste water was discussed in the paper. Results show that for the two tested palygorskite samples, a higher ammonia nitrogen adsorption capacity is observed when the initial concentration of ammonia nitrogen is $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and pH value ranges from 2.5 to 9.0. The data are well fitted by Freundlich isotherm, with the correlation coefficients over 0.99. Ammonia nitrogen adsorption amounts by AP-10 palygorskite is three times higher than that of AP-2. The ammonia nitrogen adsorption dynamics model can be described by the pseudo second-order model and chemical adsorption predominated its adsorption process. Palygorskite AP-10 can remove ammonia nitrogen from animal farming waste water with the efficiency of 75.1%.

Keywords: palygorskite; ammonia nitrogen; adsorption

近年来,随着工农业的迅速发展,大量氨氮废水被排入水体,使我国主要湖泊、河流,特别是城郊湖泊出现了十分严重的水体富营养化现象,这不仅影响水体的生态环境,并且威胁城镇居民的饮用水取水安全,成为目前环境污染治理的一个热点和难题。目前,处理水中氨氮的方法主要包括吹脱^[1]、硝化与反硝化^[2]和离子交换^[3]等。这些方法虽然可以有效地去除废水中的氨氮,但是它们具有运行成本较高、处理工艺复杂等缺点。因此寻求开发廉价、高性能的新型吸附氨

氮的材料,已成为修复富营养化污染水体和保证饮用水安全工作的一项重要和迫切的任务。

凹凸棒石,又称坡缕石(Palygorskite),独特的层链状结构和较大的比表面积^[4],已被广泛应用于水污染控制研究^[5-7]。本实验选择江苏盱眙凹凸棒石粘土为研究对象,研究凹凸棒石粘土对氨氮废水的吸附性能,以期为其在环境污染的控制和治理方面的应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用 10 种凹凸棒石粘土采自江苏盱眙,烘干,碾磨,过 200 目筛子。所有样品进行了 XRD 分析。实验所用药品:氯化铵,碘化钾,碘化汞,氢氧化钠,酒

收稿日期:2007-09-28

基金项目:江苏省科技攻关项目(BE2006371)

作者简介:王雅萍(1981—),女,山东烟台人,硕士研究生,主要从事污染生态方面的研究。E-mail:wpiltfe@163.com

通讯作者:董元华 E-mail:yhdong@issas.ac.cn

石酸钾钠均为分析纯。

1.2 实验仪器

紫外可见分光光度计 (UV1600), 恒温振荡器 (SHA-C), 低速离心机 (RJ-TDL-5A), XRD 仪, 瑞士 ARL 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 凹凸棒石粘土的筛选

准确称取不同种类的 0.100 0 g 凹凸棒石粘土, 分别置于 50 mL 塑料离心管中, 加入两种不同浓度 ($0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 氨氮溶液 25 mL, 在 25°C 条件下置于 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器中, 振荡 24 h 后, 于 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下离心 10 min。取上清液, 用钠氏试剂比色法^[8]测定水样的吸光度, 由标准曲线计算出溶液中氨氮的浓度, 从而计算氨氮的去除率。

1.3.2 吸附等温线

采用批量法测定凹凸棒石粘土对氨氮的吸附特性。准确称取一系列 0.500 0 g 凹凸棒石粘土, 分别置于 50 mL 塑料离心管中, 加入不同浓度的氨氮溶液 25 mL, 在 25°C 条件下置于 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器中, 振荡 24 h 后, 于 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下离心 10 min。取上清液, 用钠氏试剂比色法测定水样的吸光度, 由标准曲线计算出溶液中氨氮的浓度, 按下式计算凹凸棒石粘土对氨氮的吸附量:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W}$$

式中: W 为凹凸棒石粘土投加量, g; V 为氨氮溶液体积, L; C_0 为氨氮溶液初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时水中剩余的氨氮浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e 为凹凸棒石粘土对氨氮的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1.3.3 吸附动力学

准确称取一系列 0.500 0 g 凹凸棒石粘土, 分别置于 50 mL 塑料离心管中, 加入 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨氮溶液 25 mL, 在 25°C 条件下置于 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器中振荡, 每隔一定时间后, 于 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下离心 10 min, 取上清液, 测其氨氮的浓度, 计算凹凸棒石粘土对氨氮的吸附量。

1.3.4 pH 对凹凸棒石粘土吸附氨氮的影响

准确称取一系列 0.500 0 g 凹凸棒石粘土, 置于 50 mL 塑料离心管中, 分别加入 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的不同 pH 氨氮溶液 25 mL, 在 25°C 条件下置于 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器中, 振荡 24 h 后, 于 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下离心 10 min, 取上清液, 测其氨氮的浓度, 计算凹凸棒石粘土对氨氮的吸附量。

1.3.5 凹凸棒石在畜禽废水中的应用

准确称取 2.500 0 g AP-10、AP-2 样品和活性炭样品, 分别置于 50 mL 塑料离心管中, 加入氨氮(采自南京江宁某蛋禽养殖场前的池塘水)浓度为 $19.82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液 25 mL, 在 25°C 条件下置于 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器中, 振荡 24 h 后, 于 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下离心 10 min, 取上清液, 测其氨氮的浓度, 计算氨氮的去除率。

2 结果与讨论

2.1 凹凸棒石粘土的 XRD 分析

由图 1 可以看出, AP-1 主要以凹凸棒石为主, 伴有少量的石英及白云石; AP-2 主要以凹凸棒石为主, 伴有少量的长石及石英; AP-3 主要以凹凸棒石为主, 伴有较多的蒙脱石及少量的石英及长石; AP-4 主要以凹凸棒石为主, 伴有少量的蒙脱石石英及长石; AP-5 主要以白云石为主, 伴有少量的凹凸棒石; AP-6 主要以蒙脱石为主, 伴有少量的凹凸棒石及较多的石英; AP-7 主要以凹凸棒石为主, 伴有蒙脱石、石英及白云石; AP-8 主要以凹凸棒石为主, 伴有较多的蒙脱石和少量的石英及白云石; AP-9 主要以凹凸棒石为主, 伴有较多的白云石和少量的及石英; AP-10 主要以蒙脱石为主, 伴有少量的凹凸棒石及较多的石英。

2.2 凹凸棒石粘土对氨氮的去除率

在 25°C 下, 振荡时间 24 h, 选择两种不同浓度的氨氮溶液, 0.1 g 粘土对氨氮的去除率测定结果如图 2。

由图 2 可以看出, 10 种凹凸棒石粘土样品对氨氮去除率有其明显差异, 其中以蒙脱石为主的凹凸棒石粘土 AP-10 样品对氨氮的去除率相对较高, 而不

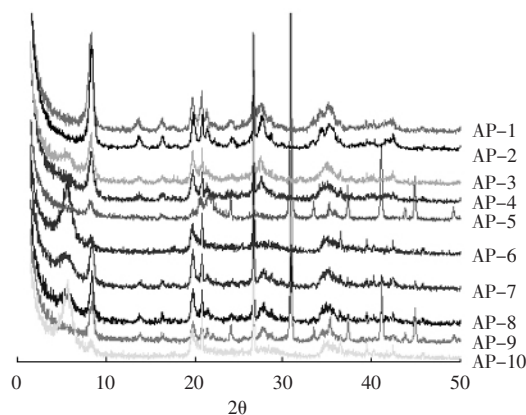


图 1 凹凸棒石粘土 XRD 图

Figure 1 XRD patterns of Palygorskites

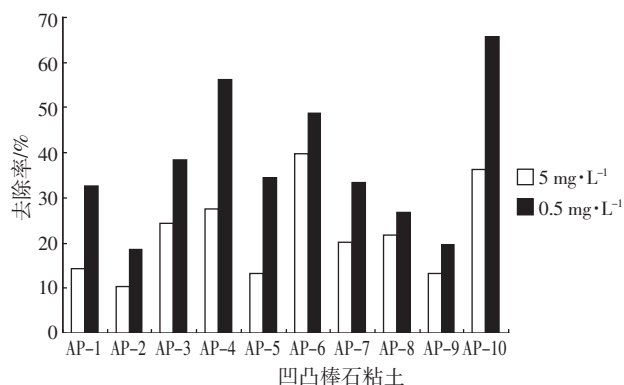


图 2 凹凸棒石粘土对氨氮的去除率

Figure 2 The removal rate of ammonia nitrogen on palygorskites

含蒙脱石的凹凸棒石粘土 AP-2 样品对氨氮的去除率相对较低。因此,本文选用这两种不同类型的凹凸棒石粘土作对比实验研究。

2.3 凹凸棒石粘土对氨氮的吸附等温线

在 25 ℃下,振荡时间 24 h,选择模拟废水中氨氮浓度在 5~600 mg·L⁻¹ 之间变化,测得各实验点在达到吸附平衡时,溶液中氨氮的残留浓度和吸附剂对氨氮的吸附量。图 3 和图 4 是这两种凹凸棒石粘土的吸附等温线。

从图 3 和图 4 中可以看出,氨氮在凹凸棒石粘土

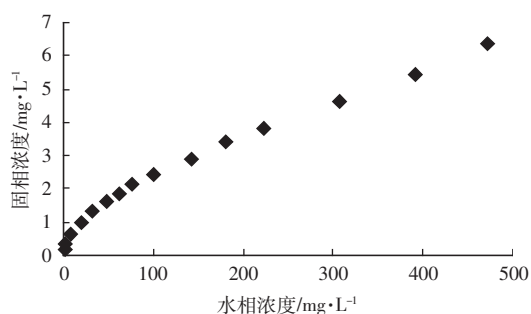


图 3 氨氮在 AP-10 凹凸棒石粘土上的吸附等温线

Figure 3 Ammonia nitrogen adsorption isotherm onto AP-10 palygorskite

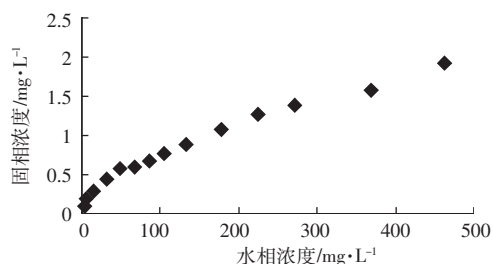


图 4 氨氮在 AP-2 凹凸棒石粘土上的吸附等温线

Figure 4 Ammonia nitrogen adsorption isotherm onto AP-2 palygorskite

上的吸附量随着平衡液中氨氮浓度的增加而逐渐增加,在低浓度时凹凸棒石粘土对 NH₄⁺ 的吸附量增加较快,即曲线的斜率较大,而高浓度时凹凸棒石粘土对 NH₄⁺ 吸附量增加则较缓慢。通过对比图 3 和图 4 可以发现,当水相中氨氮浓度相同时,氨氮在 AP-10 凹凸棒石粘土上的吸附量相当于氨氮在 AP-2 凹凸棒石粘土上吸附量的 3 倍。可见 AP-10 凹凸棒石粘土对氨氮的吸附能力比 AP-2 凹凸棒石粘土要强的多。这与文献^[9,10]的结论类似,凹凸棒石和蒙脱石混合组成的粘土吸附能力远远大于纯凹凸棒石或蒙脱石粘土。这可能与凹凸棒石和蒙脱石胶体颗粒的互相作用有关,但目前对此还缺少系统的研究。

分别采用 Freundlich 公式和 Langmuir 公式对等温吸附数据进行拟合,其中:

Freundlich 经验式为: $q_e = K_f C_e^{1/n}$

式中: 吸附系数 K_f 表示吸附能力的强弱; $1/n$ 表示吸附量随浓度增长的强度,其值可表示吸附的难易。

Langmuir 等温方程表达式为: $q_e = q_m b C_e / (1 + b C_e)$

式中: q_e 为平衡吸附量, mg·g⁻¹; C_e 为平衡质量浓度, mg·L⁻¹; q_m 为单位表面达到饱和吸附时的最大吸附量, mg·g⁻¹; b 为表征吸附表面强度的常数, L·mg⁻¹。

拟合结果列于表 1、表 2,通过表 1 和表 2 对比可以看出,这两种凹凸棒石粘土都能很好地拟合 Freundlich 方程式,相关系数 r^2 均在 0.99 以上,具有很好的相关性;而对 Langmuir 吸附等温式的拟合程度并不十分理想。

2.4 凹凸棒石粘土对氨氮的吸附动力学

在 25 ℃下,控制氨氮溶液初始浓度为 300 mg·L⁻¹,于恒温振荡器中进行吸附动力学实验,转速 250 r·

表 1 两种凹凸棒石粘土对氨氮的 Freundlich 吸附等温式拟合参数

Table 1 Ammonia nitrogen adsorption data onto Freundlich isotherm of two kinds of palygorskites

吸附材料	K_f	$1/n$	r^2	定量关系
AP-10	0.187 5	0.561 9	0.998 5	$q_e = 0.187 5 C_e^{0.561 9}$
AP-2	0.059 6	0.564	0.990 5	$q_e = 0.059 6 C_e^{0.564}$

表 2 两种凹凸棒石粘土对氨氮的 Langmuir 吸附等温式拟合参数

Table 2 Ammonia nitrogen adsorption data onto Langmuir isotherm of two kinds of palygorskites

吸附材料	q_m	b	r^2	定量关系
AP-10	7.003	0.007	0.878 2	$C/q_e = 0.142 8 C_e + 19.13$
AP-2	2.685	0.005	0.820 7	$C/q_e = 0.372 5 C_e + 72.19$

min^{-1} 。反应时间分别为 5、10、15、20、25、30、40、50、60、70、80、90 min。在振荡 50 min 后,吸附基本达到平衡,延长吸附时间对氨氮去除率影响很小。

分别用准一级动力学模型和准二级动力学模型对此动力学吸附过程进行拟合,两种凹凸棒石粘土对氨氮的吸附动力学拟合参数如表 3、表 4 所示。

拟合公式如下:

准一级动力学模型表达式:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - K_1 t / 2.303$$

式中: q_e 和 q_t 分别为吸附平衡和 t 时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_1 为一级吸附速率常数, min^{-1} 。

准二级动力学模型是建立在速率步骤为化学反应或通过电子得失的化学吸附量的二级动力学模型,表达式为:

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

式中: K_2 为二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

表 3 两种凹凸棒石粘土对氨氮的准一级吸附动力学拟合参数

Table 3 Ammonia nitrogen adsorption data onto the pseudo first-order dynamics model of two kinds of palygorskites

吸附材料	初始浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	K_1	相关系数 r^2
AP-10	300	0.013 9	0.430 5
AP-2	300	0.008 3	0.590 9

表 4 两种凹凸棒石粘土对氨氮的准二级吸附动力学拟合参数

Table 4 Ammonia nitrogen adsorption data onto the pseudo second-order dynamics model of two kinds of palygorskites

吸附材料	初始浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	K_2	相关系数 r^2
AP-10	300	1.08	0.991 7
AP-2	300	-4.47	0.997 6

通过对比发现这两种凹凸棒石粘土对氨氮的吸附动力学符合准二级吸附动力学模型。从表 3、表 4 结果可以看出,用准二级动力学方程进行拟合的效果很好,其相关系数 r^2 均大于 0.99,说明这两种凹凸棒石粘土对氨氮的吸附主要是以化学吸附为主。

2.5 pH 对氨氮去除效果的影响

在室温条件下,控制氨氮溶液初始浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、振荡时间 24 h,将模拟废水的 pH 控制在 1.5~11 之间,考察 pH 对氨氮去除率的影响,结果见图 5、6。

由图 5、6 可以看出,溶液 pH 对凹凸棒石粘土吸附氨氮有一定影响。当 pH 在 1.5~2.5 之间时,氨氮在

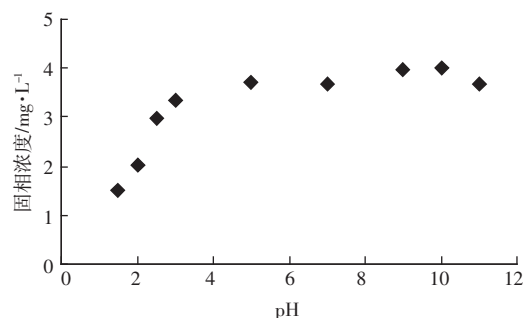


图 5 pH 对 AP-10 凹凸棒石粘土吸附氨氮的影响

Figure 5 the effect of pH on ammonia nitrogen adsorption of AP-10 palygorskite

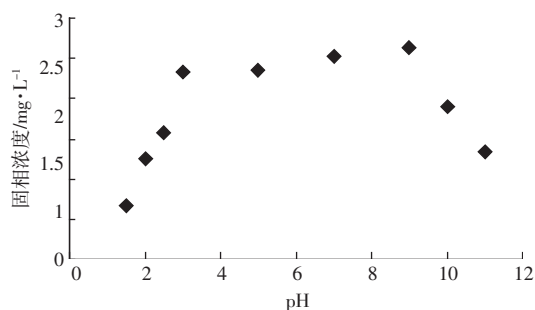


图 6 pH 对 AP-2 凹凸棒石粘土吸附氨氮的影响

Figure 6 the effect of pH on ammonia nitrogen adsorption of AP-2 palygorskite

两种凹凸棒石粘土上的吸附量均随着 pH 的增加而增加;在 $\text{pH}=2.5\sim 9.0$ 范围内,氨氮在两种凹凸棒石粘土上的吸附量达到最大值,并趋于平衡;当 $\text{pH}>9.0$ 时,随着 pH 的增加,氨氮在两种凹凸棒石粘土上的吸附量开始降低。水中的氨氮有两种存在形式: NH_4^+ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 存在如下的可逆反应: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 。当 $\text{pH}<2.5$ 时,溶液中的 H^+ 浓度增加。 H^+ 直径为 0.240 nm, NH_4^+ 直径为 0.286 nm, H^+ 与溶液中的 NH_4^+ 形成对凹凸棒石粘土的竞争吸附,不利于矿物对氨氮的去除。 $\text{pH}>9.0$ 时,溶液中的碱过量,造成粘土表面的阻塞,影响吸附效果。 $\text{pH}=2.5\sim 9.0$ 时,由于这些天然矿物对 pH 有一定的缓冲能力,氨氮主要以 NH_4^+ 的形式存在,有利于矿物对其进行吸附。但是通过对比图 5 和图 6,可以看出在同样的实验条件下,AP-10 凹凸棒石粘土对氨氮的吸附能力比 AP-2 凹凸棒石粘土对氨氮的吸附能力要强的多。

2.6 凹凸棒石在畜禽废水中的应用

本实验所用的实际废水为南京江宁某蛋禽养殖场前的池塘水,其氨氮浓度为 $19.82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,用 AP-10 和 AP-2 对其进行处理,同时与活性炭作对比,其结果见表 5 所示。

表 5 样品对畜禽废水处理效果

吸附材料	初始浓度/mg·L ⁻¹	平衡浓度/mg·L ⁻¹	去除率/%
AP-10	19.82	4.93	75.1
AP-2	19.82	11.5	42.2
活性炭	19.82	13.8	30.6

由表 5 所示,当用 AP-10、AP-2 样品和活性炭分别处理畜禽废水,AP-10、AP-2 样品及活性炭对氨氮的去除率能够分别达到 75.1%、42.2%和 30.6%。这说明凹凸棒石 AP-10 样品应用于废水处理中,其性能优于 AP-2 样品和活性炭。

3 结 论

(1)通过 XRD 图谱发现,AP-10 凹凸棒石粘土的结构特点使其具有比 AP-2 凹凸棒石粘土较强的吸附氨氮的能力。

(2)两种凹凸棒石粘土对氨氮的吸附等温式符合 Freundlich 等温吸附模型,相关系数都在 0.99 以上。

(3)两种凹凸棒石粘土对氨氮的吸附动力学符合准二级吸附动力学模型,主要是以化学吸附为主。

(4)溶液 pH 对凹凸棒石粘土吸附氨氮的过程有一定影响。当 pH 在 1.5~2.5 之间时,氨氮在凹凸棒石粘土上的吸附量随着 pH 的增加而增加;pH=2.5~9.0 时,氨氮在两种凹凸棒石粘土上的吸附量达到最大值并趋于稳定;pH>9.0 时,随着 pH 的增加,氨氮在粘土上的吸附量开始降低。

参考文献:

- [1] Obaid-ur-rehman S, Beg S A. Ammonia removal by air stripping from origin to present state of technology[J]. *J Environ Sci Health, Part A*, 1990, 25(4): 343-365.
- [2] Takai T, Hirata A. Effects of temperature and volatile fatty acids on nitrification-denitrification activity in small-scale aerobic recirculation biofilm process[J]. *Wat Sci Tech*, 1997, 35(6): 101-108.
- [3] Lin S, Wu C. Ammonia removal from aqueous solution by ion exchange[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35(2): 553-558.
- [4] 张国宇, 王 鹏. 凹凸棒石粘土及在水处理中的应用 [J]. 工业水处理, 2003, 23(4): 1-5.
ZHANG Guo-yu, WANG Peng. Attapulgite clay and its applications to water treatment[J]. *Industrial Water Treatment*, 2003, 23(4): 1-5.
- [5] 裘祖楠, 姚振淮, 漆德瑶. 用凹凸棒石净化污染河水的研究[J]. 上海环境科学, 1993, 12(10): 14-18.
QIU Zu-nan, YAO Zhen-huai, QI De-yao. Purification of polluted river water by attapulgite[J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 1993, 12(10): 14-18.
- [6] 朱继存. 凹凸棒石粘土处理城市废水的实验[J]. 江苏地质, 2000, 24(3): 157-160.
ZHU Ji-cun. Experiment with attapulgite clay on the treatment of urban sewage[J]. *Jiangsu Geology*, 2000, 24(3): 157-160.
- [7] 张国生. 凹凸棒石净化矿化饮用水的研究[J]. 水处理技术, 1997, 23(1): 55-59.
ZHANG Guo-sheng. Studies on the purification and mineralization of drinking water by attapulgite [J]. *Technology of Water Treatment*, 1997, 23(1): 55-59.
- [8] 叶伊兵. 中国环境保护标准汇编. 水质分析方法[M]. 北京: 中国标准出版社, 2001. 68-72.
YE Yi-bing. Collection of China environmental protection standards[M]. Beijing: Analytical Methods for Water Qualities, China Standard Press, 2001. 68-72.
- [9] 陈天虎. 凹凸棒石粘土吸附废水中污染物机理探讨 [J]. 高校地质学报, 2000, 6(2): 265-270.
CHEN Tian-hu. A discussion on the adsorption mechanism of palygorskite clay to pollutants in wastewater[J]. *Geological Journal of China*, 2000, 6(2): 265-270.
- [10] 陈天虎, 徐惠芳, 鲁安怀, 等. 蒙脱石和凹凸棒石纳米复合材料制备、表征和潜在应用[J]. 硅酸盐通报, 2004, 23(1): 40-44.
CHEN Tian-hu, XU Hui-fang, LU An-huai, et al. Preparation, characterization and potential application of montmorillonite and palygorskite nanometer composites [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 23(1): 40-44.