

改性沸石吸附柱去除和回收脱磷尿液 废水中氨氮试验研究

温国期, 胡正义*, 刘小宁, 孟宪超, 朱春游

(中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049)

摘要:经鸟粪石沉淀法回收尿液中磷后的废水中仍含有高浓度的氨氮,若直接排放,不仅会造成水体污染,也导致氮资源浪费。本文在 5% HCl 浸提, 400 °C 焙烧, 结合微波处理改性沸石以提高氨氮吸附能力的基础上,研究了改性沸石吸附柱高度(H)、吸附柱串联数量(N)以及水力停留时间(T)对脱磷尿液废水中氨氮去除效果的影响,评价了 HCl 溶液、NaCl 溶液及其组合对吸附氨氮饱和的沸石的再生效果。结果表明: HCl-焙烧-微波改性沸石对氨氮的平衡吸附量为 $17.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 是天然沸石对氨氮平衡吸附量($6.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)的 2.6 倍。当柱高 $H=35 \text{ cm}$, 水力停留时间 $T=2.0 \text{ h}$, 吸附柱串联个数 $N=3$ 时, 改性沸石对脱磷尿液废水中氨氮的去除效果最佳。当吸附柱内氨氮负荷小于 6370 mg 时, 吸附柱出水中氨氮浓度低于 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。10% HCl+5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 混合液作为沸石再生剂时, 氨氮洗脱率达到 88.3%, 再生沸石的平衡吸附量可达 $16.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 为改性沸石的 91.6%。可见, 改性沸石吸附柱可有效去除脱磷尿液废水中氨氮, 同时 10% HCl+5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 混合溶液能够有效实现沸石再生和氨氮回收。研究结果为脱磷尿液废水中氨氮处理与回收中试验奠定了基础。

关键词:脱磷尿液废水; 改性沸石; 吸附柱; 氨氮回收; 沸石再生

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2013)12-2488-07 doi:10.11654/jaes.2013.12.023

Removal and Recovery of Ammonium Nitrogen from Phosphorus-removed Human Urine by Modified Zeolite Column

WEN Guo-qi, HU Zheng-yi*, LIU Xiao-ning, MENG Xian-chao, ZHU Chun-you

(College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Struvite precipitation is an effective way to remove phosphorus (P) from human urine, but leaves most of nitrogen in the treated urine. Its direct discharge to the environment could lead to water nitrogen pollution and waste nitrogen resource. In this study, an adsorption column filled with zeolite modified by 5% HCl rinsing, calcination under 400 °C and subsequent treatment by microwave, was built to investigate the effects of column height (H), column number (N) and hydraulic retention time (T) on the removal of ammonium nitrogen from phosphorus-removed human urine. Effects of eluting solvents (HCl, NaCl, HCl+NaCl) on the desorption of ammonium nitrogen adsorbed on the column were also assessed. The adsorption capacity of this modified zeolite was $17.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 2.6 times that of natural zeolite ($6.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). The optimal parameters of the modified zeolite column for removing ammonium nitrogen were 35 cm for H , 2 hours for T , and 3 for N . The concentration of ammonium nitrogen in the effluent was less than $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ at up to 6370 mg of ammonium nitrogen load in adsorption column. Combination of 10% HCl+5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl released 88.3% of ammonium nitrogen adsorbed on the modified zeolite. The equilibrium adsorption capacity of the regenerated zeolite was $16.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, or 91.6% of that of the original modified zeolite. Our results suggest that the modified zeolite could be used to effectively remove ammonium nitrogen from phosphorus-removed human urine and be reused via regeneration.

Keywords: dephosphorus urine wastewater; modified zeolite; adsorption column; ammonium recovery; zeolite regeneration

收稿日期: 2013-04-29

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2012BAJ24B06-2B)

作者简介: 温国期 (1989—), 男, 河北石家庄人, 博士研究生, 研究方向为村镇分散污水处理与资源化。E-mail: wenguoqi10@mails.ucas.ac.cn

* 通信作者: 胡正义 E-mail: zhyhu@ucas.ac.cn

水体污染已经成为我国环境污染的重要问题之一^[1]。许多地区生活污水直接排放或非达标排放是导致水体富营养化和水生态退化主要原因之一^[2-3]。研究表明,污水中绝大部分的氮来自人的粪便,其中尿液中氮的含量占生活污水中氮含量的 80%以上,但其体积却只占生活污水体积的不足 1%^[4-6]。因此,回收生活污水中的氮,不仅有助于水体污染防治,也有利于生活污水中氮养分资源化。

由于尿液中含有高浓度的氮磷,回收尿液中的氮磷,特别是磷回收,已引起广泛关注^[7]。鸟粪石沉淀法可以高效回收尿液中 85%的磷^[8],同时回收不足 10%的氮,因此脱磷后尿液废水仍含有高浓度的氨氮。沸石吸附法对低浓度氨氮废水中氨氮的去除率可达 65%~80%^[8]。吸附氨氮后的沸石可作为缓释氮肥,兼有改良土壤作用^[9-12];采用再生剂洗脱沸石吸附的氨氮,可实现沸石的循环利用^[13-16]。Beler 等^[13]研究证实自来水可以洗脱沸石中 63%的氨氮;张曦等^[16]发现稀 HCl 溶液对沸石中氨氮的洗脱率可达 60%;彭明国等^[14]研究发现 3:7 的 NaCl 与 NaOH 混合液是一种有效沸石再生剂,可实现沸石多次循环利用。

本研究通过对天然沸石进行改性,在提高沸石对氨氮吸附能力的基础上,研究了改性沸石吸附柱高度、吸附柱串联数量以及水力停留时间对脱磷尿液废水中氨氮去除效果的影响,比较了 HCl 溶液、NaCl 溶液及其混合溶液对改性沸石吸附氨氮的洗脱效果,并研究了再生沸石对脱磷尿液废水中氨氮的吸附能力。研究结果为去除和回收脱磷尿液废水中高浓度氨氮提供试验支撑。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

纯尿液室温放置至完全水解(pH 值恒定),用鸟粪石沉淀法回收尿液中的磷(投加 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ 溶液至尿液废水中 Mg^{2+} 与 PO_4^{3-} 摩尔比为 1.3,搅拌速度 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,反应时间 20 min,沉淀 1.0 h)。本研究中脱磷尿液废水的主要化学成分见表 1,其中 $\text{pH}=9.4 \pm 0.1$;所用沸石均产自浙江缙云,质地均匀,表面呈淡绿色,粒径为 0.5~1.0 mm,主要化学成分见表 2。

表 1 脱磷尿液废水的主要化学成分($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 1 Main chemical composition of dephosphorus urine wastewater($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

参数	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+-N	TN	$\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$
平均值	1 195.32	3 302.02	4.20	35.24	5 875.45	6 894.90	1.34
标准差	680.12	270.41	0.81	4.17	72.15	99.80	0.19

表 2 天然沸石的主要化学成分

Table 2 Main chemical composition of natural zeolite

成分	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	其他
含量/%	79.65	11.63	1.70	1.34	2.69	1.61	0.78	0.26	0.34

1.2 实验方法

1.2.1 天然沸石的改性方法

在带盖的 2 L 塑料瓶中加入 500 mL 体积分数为 5%的 HCl 溶液后加入 80.0 g 粒径为 0.5~1.0 mm 的天然沸石。加盖摇晃 2 min,在恒温振荡器($160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 25°C)中振荡 12 h,随后静置 12 h,沸石取出后用蒸馏水洗至 pH 值为 7,置于 105°C 恒温干燥箱中烘干至恒重,干燥皿中冷却至室温,该方法获得的沸石称为 5%HCl 沸石(简称 HCl 沸石);随后将 5%HCl 改性沸石置于方形坩埚中,置于 400°C 马弗炉(型号 SX2-12-10N)中焙烧 3 h,焙烧结束后将坩埚放置于干燥皿中冷却至室温,该方法获得沸石称为 HCl-400 $^\circ\text{C}$ 焙烧沸石(简称 HCl-焙烧沸石);最后将 HCl-400 $^\circ\text{C}$ 焙烧改性沸石放入陶瓷托盘中,置于微波炉(额定功率 800 W)中低档微波处理 15 min,取出后放入干燥皿中冷却至室温,用于后续实验并用扫描电镜表征。该方法获得的沸石称为盐酸-焙烧-微波改性沸石(简称:HCl-焙烧-微波沸石)。

1.2.2 静态浸提实验比较天然沸石与改性沸石对脱磷尿液废水中氨氮去除效果

称取天然沸石和 HCl-焙烧-微波沸石各 20.0 g 置于 250 mL 带磨砂玻璃塞的锥形瓶中,分别加入 100 mL 脱磷尿液废水,加塞摇晃 2 min 后置于恒温振荡器($160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 25°C)中振荡 30 min,并在其后第 0、3、6、12、24、48 h 分别取样,测定氨氮浓度,并计算氨氮的去除率。实验设 3 个重复。实验结束后取部分沸石室温晾干用于扫描电镜表征和后续沸石再生实验。

1.2.3 改性沸石吸附柱去除氨氮的实验方法

1.2.3.1 改性沸石吸附柱高度变化影响的实验

添加上述 HCl-焙烧-微波沸石至有机玻璃吸附柱中,高度分别设定为 20 cm(286 g)、25 cm(357 g)、30 cm(429 g)、35 cm(500 g)和 40 cm(572 g)。将填充

物由下往上按如下顺序填装:棉花-石英砂-改性沸石-石英砂-棉花。

按照设定的水力停留时间 1.0 h(蠕动泵流速 $v=20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$),用蠕动泵将脱磷尿液废水注入吸附柱中,分别在运行 0、5、15、30、60、120、180、240 min 时采样,测定试样中氨氮的浓度。

1.2.3.2 吸附柱串联数量影响的实验

添加上述 HCl-焙烧-微波沸石置入有机玻璃吸附柱中,选择改性沸石的最佳填充高度填装吸附柱。

按照 1.2.3.1 所述流速 $v=20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,用蠕动泵将脱磷尿液废水注入吸附柱,其中吸附柱数量分别设定为 $N=1$ 、 $N=2$ 和 $N=3$;分别在运行 0、5、15、30、60、120、240 min 时采样,测定试样中氨氮的浓度。

1.2.3.3 水力停留时间影响的实验

添加上述 HCl-焙烧-微波沸石置入有机玻璃吸附柱中,选择改性沸石的最佳填充高度和吸附柱串联数量填装吸附柱。

按照设定的水力停留时间 $T=24 \text{ min}$ ($v=50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)、 $T=30 \text{ min}$ ($v=40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)、 $T=40 \text{ min}$ ($v=30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)、 $T=60 \text{ min}$ ($v=20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)和 $T=120 \text{ min}$ ($v=10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$),用蠕动泵将脱磷尿液废水注入吸附柱;分别在运行 0、5、15、30、60、120、240 min 时采样,测定试样中氨氮的浓度。

1.2.4 沸石再生实验方法

在带玻璃瓶塞的 500 mL 锥形瓶中分别加入 100 mL 体积比为 2.5%、5.0%和 10.0%的 HCl 溶液和质量浓度为 5、10、20 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液,各加入 50 g 吸附氨氮后的改性沸石。加塞摇晃 2 min 后放于恒温振荡器中($160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)振荡 3 h,随后静置 3 h。沸石取出后用蒸馏水洗至 pH 值=7,置于 $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥箱中烘干至恒重,比较不同再生剂对吸附氨氮后沸石的再生效果。随后,选择最佳浓度 HCl 溶液与最佳浓度 NaCl 溶液的混合液作为再生剂,用于后续实验研究。该方法获得的再生沸石称为 HCl-NaCl 再生沸石。实验设 3 个重复。

1.2.5 再生沸石吸附实验方法

称取 HCl-NaCl 再生沸石 20 g 置于 250 mL 带磨砂玻璃塞的锥形瓶中,加入 100 mL 脱磷尿液废水,加塞摇晃 2 min 后放于恒温振荡器 ($160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 中振荡 30 min 后静置,每隔 30 min 取样,测定试样中氨氮浓度,直至氨氮浓度不再变化为止,同时计算氨氮去除率。实验设 3 个重复。

1.3 脱磷尿液废水中氨氮去除装置

脱磷尿液废水中氨氮去除装置如图 1 所示。用流量计记录流经吸附柱的脱磷尿液废水的体积。每根吸附柱顶端和低端分别装填有 5 cm 石英砂,主要是为了过滤脱磷尿液废水中颗粒状物质。每根吸附柱上方盖子设置两个出口,其中一个出口装有三通阀,便于手动控制串联吸附柱个数,另一个出口为采样口。实验时,按设定好的高度、吸附柱串联数量填装和安装改性沸石吸附柱,按设定好的流速将脱磷尿液废水注入吸附柱中,分别在运行 0、3、6、12、24、48 h 时采样,测定试样中氨氮的浓度。改性沸石吸附柱基本参数为:直径 $D=5 \text{ cm}$,高度 $H=60 \text{ cm}$ 。

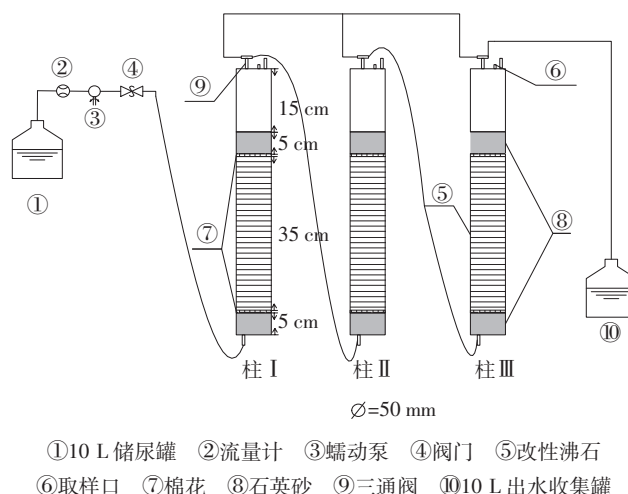


图 1 改性沸石吸附柱装置图

Figure 1 Equipment drawing of modified zeolite adsorption column

1.4 分析方法

实验所用的化学试剂均为分析纯。实验所用仪器包括:旗舰牌高速多功能粉碎机(上海冰都电器有限公司),华利达 HZ-2111KB 恒温振荡器(江苏太仓华利达实验设备有限公司),雷弗 BT100L 蠕动泵(保定创锐泵业有限公司)。

1.5 样品测定方法

纳氏试剂光度法测定水样中氨氮浓度。

沸石对氨氮的吸附效果用去除率和吸附量来表示,其计算公式如下:

$$\text{去除率 } Q(\%) = (1 - \frac{C_t}{C_0}) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{吸附量 } q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{M} \quad (2)$$

式中: C_t 表示 t 时刻脱磷尿液废水中氨氮的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_0 表示脱磷尿液废水中氨氮的初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

q_t 表示 t 时刻改性沸石的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (吸附达到平衡时,即为沸石平衡吸附容量); V 表示脱磷尿液废水的体积, L; M 表示投加的吸附剂的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 改性沸石与天然沸石对脱磷尿液废水中氨氮去除效果比较

由图 2 可知, HCl-焙烧-微波沸石与天然沸石对脱磷尿液废水中氨氮去除率和平衡吸附量有显著差异。改性沸石对氨氮的去除率为 61.4%, 明显大于天然沸石对氨氮的去除率 (26.3%); 改性沸石对氨氮平衡吸附量为 $17.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显大于天然沸石对氨氮平衡吸附量 ($6.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 且前者是后者的 2.6 倍。说明本研究中的改性方法能有效提高沸石对氨氮的吸附能力。这是因为 HCl 溶液能溶解沸石中可溶无机物和少量可溶有机物, 焙烧导致难溶大分子有机物挥发, 微波不仅可去除沸石表面可溶性杂质, 而且能去除沸石内部杂质^[17-19]。经 HCl 处理的沸石表面空隙显著大于天然沸石, 且呈不规则形状, 大小不一 (图 3a、图 3c)。上述结果表明 HCl 溶液已溶解了沸石中大量的可溶物质。HCl-焙烧改性使得沸石表面以大空隙分布为主, 小空隙明显减少 (图 3a、图 3e), 原因在于焙烧导致沸石中挥发性物质挥发。于滢^[19]发现高温使得沸石表面的孔穴和粗糙程度都发生了改变。曹建劲等^[21]研究也证实合适的焙烧温度能够有效去除沸石空隙中的易挥发性有机物, 增大沸石的空隙。解丽丽等^[18]研究发现沸石比其他无机物有更强烈的微波吸收能力, 微波改性能够使沸石中少量的水分子

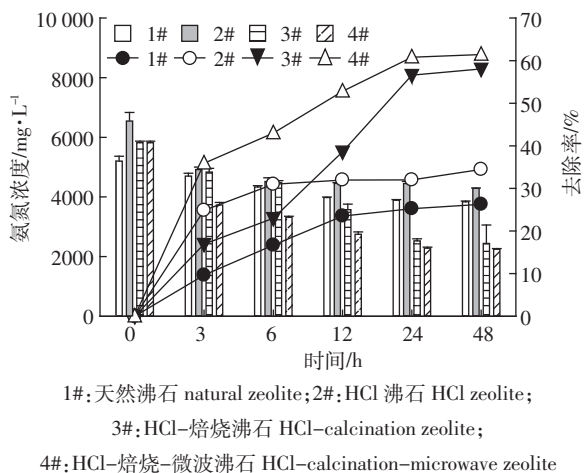


图 2 改性沸石与天然沸石对脱磷尿液废水中氨氮去除效果比较
Figure 2 Effect of natural zeolite and modified zeolite on removal ammonium nitrogen from wastewater of dephosphorus urine

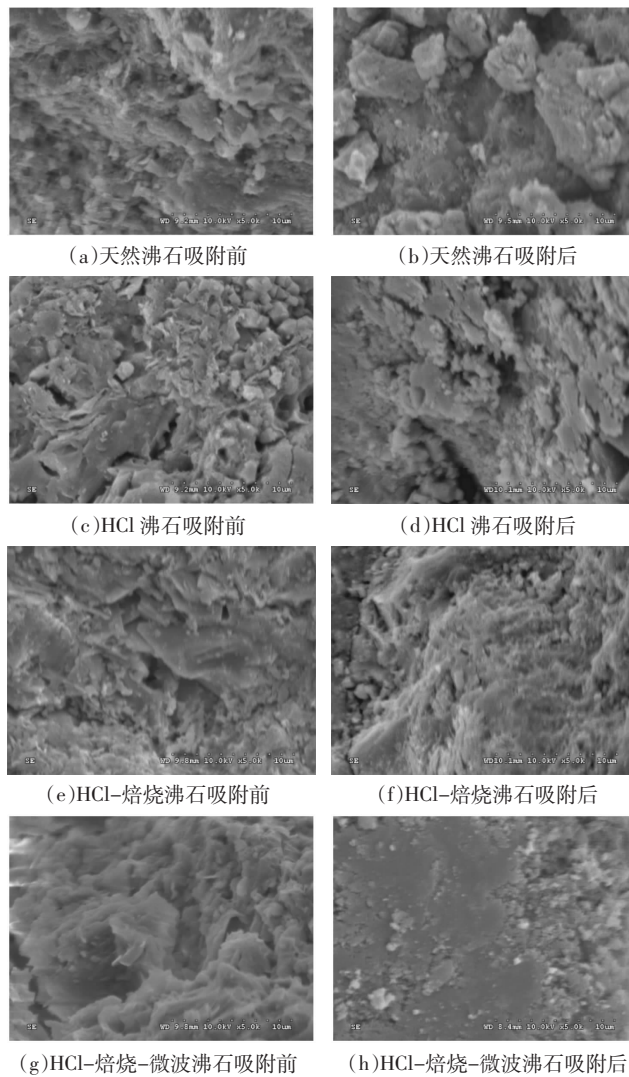


图 3 天然沸石和改性沸石吸附脱磷尿液废水中氨氮前后表面微观结构扫描电镜影像

Figure 3 Microstructure employing SEM analysis of natural zeolite and modified zeolite after the adsorption of ammonium nitrogen from dephosphorus urine wastewater

产生振动,进而产生大量的热,这种热量不仅能够去除沸石表面空隙中有机物等杂质,还能够去除沸石内部空隙中杂质,同时增大沸石空隙。由图 3 可知,微波改性使得沸石表面产生大量有规则的空隙,这是由于微波改性导致沸石内部的挥发性物质损失所致。与天然沸石比较, HCl-焙烧-微波改性导致沸石重量损失率为 22.9%。因此,在后续吸附柱实验中采用 HCl-焙烧-微波沸石作为吸附柱填料。

2.2 沸石吸附柱最佳参数的确定

2.2.1 吸附柱最佳高度的确定

由图 4 可以看出,当蠕动泵流速 $v=20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 吸附柱串联数 $N=3$, 随着进入吸附柱的氨氮量的增

大,出水中氨氮的浓度也在增大。吸附达到平衡时,出水中氨氮浓度与进水中氨氮浓度接近。随着吸附柱的增高,沸石吸附平衡时间也在延长,出水中氨氮浓度曲线上升部分斜率在减小,这是由于随着吸附柱高度的增高,用于吸附脱磷尿液废水中氨氮的活性吸附位点就会增多。当吸附柱出水中氨氮浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,即达到《城镇污水处理厂排放标准》(GB 18918—2002)中二类出水标准,柱高 $H=35 \text{ cm}$ 与 $H=40 \text{ cm}$ 时分别能够吸附脱磷尿液废水中氨氮的量为 $(3\,570.0 \pm 12.3) \text{ mg}$ (折合成单位柱高沸石吸附氨氮的量为 $102.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-1}$) 和 $(3\,740.3 \pm 20.5) \text{ mg}$ (折合成单位柱高沸石吸附氨氮的量为 $93.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-1}$)。因此,后续实验中选择柱高 $H=35 \text{ cm}$ 作为最佳柱高度。

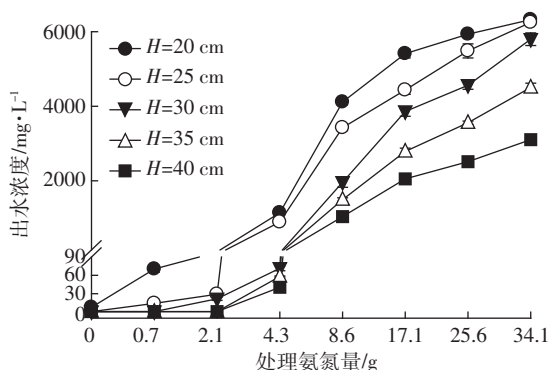


图4 吸附柱高度对改性沸石去除脱磷尿液废水中氨氮的影响

Figure 4 Effect of height of column on the removal ammonium nitrogen from dephosphorus urine wastewater with modified zeolite

2.2.2 吸附柱最佳串联数的确定

改性沸石吸附柱串联数对脱磷尿液废水中氨氮的去除效果如图5所示。沸石对阳离子的吸附机理主要为沸石吸附位点数量^[21]。由图5可以看出,当蠕动泵流速 $v=20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱高 $H=35 \text{ cm}$ 时,随着吸附柱串联数的增多,单位体积的脱磷尿液废水与改性沸石的接触时间就会延长,氨氮接触的活性吸附位点概率就会增大,吸附柱的出水氨氮浓度就会降低。

由图5可以看出,根据《城镇污水处理厂排放标准》(GB 18918—2002)中二类出水标准 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,只用1根吸附柱来吸附脱磷尿液废水中氨氮时,出水中氨氮的最低浓度为 $(718.5 \pm 56.5) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,未达到排放标准;2根吸附柱串联和3根吸附柱串联时,吸附柱出水达到上述标准时能够吸附的氨氮量分别为 $(442.1 \pm 21.0) \text{ mg}$ 和 $(3\,570.0 \pm 12.3) \text{ mg}$ 。因此,选择吸附柱串联数 $N=3$ 作为吸附柱的最佳串联数。

2.2.3 吸附柱最佳水力停留时间的确定

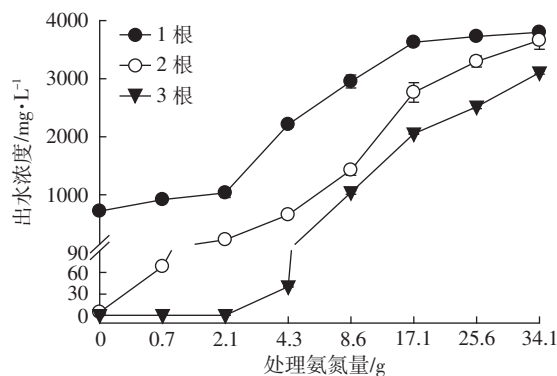


图5 改性沸石吸附柱串联数对去除脱磷尿液废水中氨氮的影响

Figure 5 Effect of series number of modified zeolite column on removal ammonium nitrogen from dephosphorus urine wastewater

水力停留时间对改性沸石吸附柱去除脱磷尿液废水中氨氮的影响如图6所示。随着蠕动泵流速的不断增大,出水中氨氮的含量增高,吸附柱出水中氨氮浓度达到 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,流速分别为 $10, 20, 30, 40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,改性沸石吸附柱能够吸附的氨氮量依次为: $(6\,370.0 \pm 12.3) \text{ mg}$ 、 $(3\,570.0 \pm 12.3) \text{ mg}$ 、 $(1\,841.0 \pm 51.6) \text{ mg}$ 、 $(642.1 \pm 21.01) \text{ mg}$ 和 $(162.6 \pm 31.2) \text{ mg}$ 。

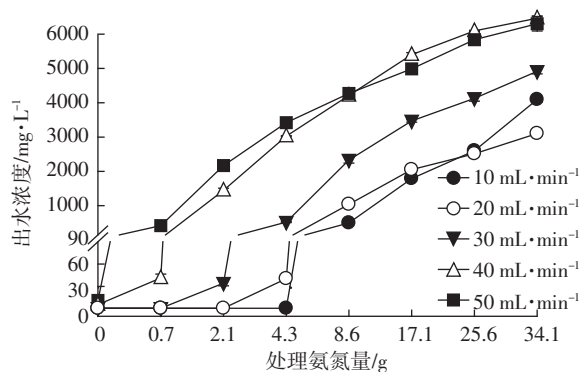


图6 水力停留时间对改性沸石吸附柱去除脱磷尿液废水中氨氮的影响

Figure 6 Effect of hydraulic retention time of modified zeolite column on removal ammonium nitrogen from wastewater of dephosphorus urine

2.3 不同沸石再生剂对沸石氨氮洗脱效果比较

由表3和表4可见,HCl和NaCl溶液都能洗脱吸附在沸石上的氨氮,这是由于HCl溶液中高浓度的 H^+ 与沸石中高浓度的氨氮发生了离子交换;NaCl溶液作为再生剂时,钠离子被吸附于沸石表面同样能交换氨氮。随着洗脱剂浓度增加,洗脱出氨氮量越多(表3)。HCl溶液洗脱效果大于NaCl,其与洗脱剂浓度有关。 $10\% \text{ HCl} + 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 混合液作为洗脱剂,从

表 3 不同洗脱液对沸石中氨氮的洗脱效果

Table 3 Removal of ammonium nitrogen from ammonia saturated modified zeolite with different eluting solvents

项目	HCl 洗脱液浓度			NaCl 洗脱液浓度			HCl+NaCl
	5%	10%	20%	5 g·L ⁻¹	10 g·L ⁻¹	20 g·L ⁻¹	10%+5 g·L ⁻¹
洗脱液/g·L ⁻¹	5.2±0.1	7.1±0.5	7.3±0.1	1.9±0.1	2.1±0.1	2.5±0.2	7.9±0.4
氨氮洗脱量/mg·g ⁻¹	10.3±0.2	14.1±0.9	14.5±0.2	3.8±0.1	4.2±0.2	5.0±0.4	15.8±0.7
洗脱率/%	57.5	78.8	81.0	21.2	23.5	27.9	88.3

注:沸石对氨氮平衡吸附量=17.9 mg·g⁻¹

表 4 再生沸石对氨氮的平衡吸附量

Table 4 Equilibrium absorption capacity of regeneration zeolite

洗脱液	HCl 洗脱液浓度			NaCl 洗脱液浓度			HCl+NaCl
	5%	10%	20%	5 g·L ⁻¹	10 g·L ⁻¹	20 g·L ⁻¹	10%+5 g·L ⁻¹
平衡吸附量/mg·g ⁻¹	12.3±0.4	14.7±0.3	15.1±0.7	4.3±0.4	4.8±0.6	5.6±0.4	16.4±1.2

每克沸石能够洗脱出 15.8 mg 氨氮(表 3),而改性沸石平衡吸附量为 17.9 mg·g⁻¹,其洗脱率达到 88.3%。可见,10%HCl+5 g·L⁻¹ NaCl 混合液可有效洗脱沸石吸附的氨氮。基于溶液阴离子以氯离子为主,洗脱液中氮主要存在形式应为氯化铵。将洗脱液收集于洗脱罐中,经过自然风干,获得氯化铵固定物质,可作为铵态氮肥。

2.4 再生沸石对氨氮吸附能力

再生沸石对氨氮吸附能力关系到沸石循环利用。由表 4 可见,用 10%HCl+5 g·L⁻¹ NaCl 混合溶液洗脱氨氮后的沸石,其对氨氮的平衡吸附量达 16.4 mg·g⁻¹,稍低于改性沸石平衡吸附量 17.9 mg·g⁻¹,为再生前改性沸石平衡吸附量的 91.6%。这种差异主要原因来自洗脱剂对沸石氨氮不完全洗脱。如上所述,10%HCl+5 g·L⁻¹ NaCl 洗脱液对吸附在沸石中氨氮洗脱率达到 88.3%(表 3)。可见,再生沸石对氨氮吸附能力没有显著下降。因此,本研究采取 10%HCl+5 g·L⁻¹ NaCl 洗脱液不仅能有效、快速洗脱氨氮饱和的改性沸石,也不影响沸石对氨氮吸附性能。

3 结论

通过 5% HCl 浸提,400 ℃焙烧,结合微波处理获得的改性沸石(HCl-焙烧-微波沸石)对氨氮平衡吸附量为 17.9 mg·g⁻¹,是天然沸石对氨氮平衡吸附量(6.9 mg·g⁻¹)的 2.6 倍。在本研究获得的最佳运行参数下,改性沸石吸附柱高度 $H=35$ cm、串联吸附柱数 $N=3$ 和水力停留时间 $T=2.0$ h (流速 $V=10$ mL·min⁻¹),吸附柱内氨氮负荷小于 6370 mg 时,出水中氨氮浓度可低于《城镇污水处理厂排放标准》(GB 18918—2002)

二类出水标准 30 mg·L⁻¹。10%HCl+5 g·L⁻¹ NaCl 混合溶液可洗脱沸石中 88.3%的氨氮,实现沸石的再生和氨氮的回收。再生沸石对氨氮的平衡吸附量可达 16.4 mg·g⁻¹,为改性沸石的 91.6%。由此可见,改性沸石吸附柱可有效去除脱磷尿液废水中氨氮,同时 10% HCl+5 g·L⁻¹ NaCl 混合溶液可有效实现沸石再生循环利用和氨氮回收。本研究为脱磷尿液废水氨氮去除与回收中试试验研究奠定了基础。

参考文献:

[1] 沈 竞,林振山. 大中城市水污染状况及治理措施研究[J]. 自然资源学报, 2010, 25(12):2165–2170.
SHEN Jing, LIN Zhen-shan. Research of the water pollution control measures in medium-sized cities[J]. *Journal of Natural Resources*, 2010, 25(12):2165–2170.

[2] 张克强. 农村污水处理技术[M]. 北京:中国农业科学技术出版社, 2006.
ZHANG Ke-qiang. Technology of rural sewage treatment[M]. Beijing: Press of China Agricultural Science and Technology, 2006.

[3] 吴 剑,齐鄂荣,程晓如,等. 废水生物脱氮技术的研究发展[J]. 武汉大学学报(工学版), 2002, 35(1):76–79.
WU Jian, QI E-rong, CHENG Xiao-ru, et al. Advances on reseach of bi-ological nitrogen-removal treatment of wastewater[J]. *Engineering Jour-nal of Wuhan University*, 2002, 35(1):76–79.

[4] Schönnning C. Hygienic aspects on the reuse of source-separated human urine[C]. Copenhagen: NJF Seminar Notes, 2001:327.

[5] 王俊起. 农村户厕改造[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2010:15.
WANG Jun-qi. Rural household restroom transformation[M]. Beijing: China Building Industry Press, 2010:15.

[6] Liu Z G, Zhao Q L, Wang K, et al. Comparison between complete and partial recovery of N and P from stale human urine with MAP crystalliza-tion[J]. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2008, 7(3):223–228.

- [7] Liu Z G, Zhao Q L, Wang K, et al. Urea hydrolysis and recovery of nitrogen and phosphorous as MAP from stale human urine[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(8): 1018–1024.
- [8] Lind B B, Ban Z, Bydén S. Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite[J]. *Bioresource Technology*, 2000, 73(2): 169–174.
- [9] Allen E R, Hossner L R, Ming D W, et al. Release rates of phosphorus, ammonium, and potassium in clinoptilolite–phosphate rock systems[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1996, 60(5): 1467–1472.
- [10] Mackown C T, Tucker T C. Ammonium nitrogen movement in a coarse-textured soil amended with zeolite[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 49(2): 225–238.
- [11] Pond W G, Mumpton F A. Zeo–agriculture–use of natural zeolites in agriculture and aquaculture[C]. Westview Press, 1984.
- [12] 胡克伟, 贾冬艳, 查春梅, 等. 天然沸石对重金属离子的竞争性吸附研究[J]. *中国土壤与肥料*, 2008(3): 66–69.
- HU Ke-wei, JIA Dong-yan, ZHA Chun-mei, et al. Effect of zeolite on competitive adsorption of heavy metals ions[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2008(3): 66–69.
- [13] Beler B B S, Akkaymak E. Removal of ammonium from human urine through ion exchange with clinoptilolite and its recovery for further reuse[J]. *Water Science and Technology*, 2004, 50(6): 149–156.
- [14] 彭明国, 涂保华, 陈毅忠, 等. 钠化沸石处理稀土冶炼氯铵废水中的氨氮[J]. *江苏工业学院学报*, 2009, 2: 19–22.
- PENG Ming-guo, TU Bao-hua, CHEN Yi-zhong, et al. Study of the ammonia–nitrogen removal from ammonium chloride wastewater from rare earth smelter by Na–Pretreated Zeolite[J]. *Journal of Jiangsu Polytechnic University*, 2009, 2: 19–22.
- [15] 谭凤训, 武道吉, 李秋梅, 等. 沸石活化与再生实验研究[J]. *现代化工*, 2006, 26(增刊2): 140–142.
- TAN Feng-xun, WU Dao-ji, LI Qiu-mei, et al. Study on activation and regeneration of zeolite[J]. *Modern Chemical Industry*, 2006, 26(Suppl2): 140–142.
- [16] 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.
- ZHANG Xi, WU Wei-zhong, WEN Dong-hui, et al. Adsorption and desorption of ammonia nitrogen onto natural zeolite[J]. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(2): 166–171.
- [17] 解丽丽, 李晋平, 徐红, 等. 用沸石吸收微波性能表征沸石特性的研究[J]. *燃料化学学报*, 2001, 29: 61–62.
- XIE Li-li, LI Jin-ping, XU Hong, et al. A novel study on the property of zeolite's microwave absorption characterizing zeolite[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2001, 29: 61–62.
- [18] 王昌南. MAP法+沸石吸附组合工艺的除磷脱氮试验研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2011.
- WANG Chang-nan. The research on MAP method and natural zeolite combined for nitrogen and phosphorus removal[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2011.
- [19] 于滢. 天然沸石焙烧的研究[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2006, 3: 44–45, 49.
- YU Gan. Study of the calcination of natural zeolite[J]. *China Non-Metallic Mining Industry Herald*, 2006, 3: 44–45, 49.
- [20] 曹建劲. 沸石活化及其在水处理中的应用研究[J]. *重庆环境科学*, 2003, 25(12): 169–170, 176.
- CAO Jian-jin. Application research on the modification of zeolite used in wastewater treatment[J]. *Chongqing Environmental Science*, 2003, 25(12): 169–170, 176.
- [21] Liu C Y, Aika K. Ammonia adsorption on ion exchange Y–zeolite as ammonia storage material[J]. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2003, 46(5): 301–307.