

四种黏土矿物对水体中氮、磷去除效果的研究

王小波 王艳* 卢树昌 桂枝 闫晓磊

(天津农学院 农学系, 天津 300384)

摘要 研究了沸石、高岭土、云母粉、蛭石四种黏土矿物对水体中氮磷的去除效果, 结果表明: 这四种黏土矿物对水体中氮磷都有较快的吸附速率, 在 2h 内都达平衡状态。由 Langmuir 方程得出沸石对氨态氮的最大饱和吸附量最大为 86.2mg/kg, 对磷的吸附云母为最大达 25.8 mg/kg。Freundlich 模拟方程中 n 值都远小于 2, 且这两个方程都反映出这四种黏土矿物对氮的去除效果好于对磷的去除效果。在 pH 值为 10 时这四种黏土矿物对氮、磷的去除效果都较好。

关键词 黏土矿物 吸附 去除率

中图分类号: X703; TD985 文献标识码: A 文章编号: 1000-8098(2009)01-0070-03

Study on Removal Effects of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and P from Bodies of Water by Four Kinds of Clay Minerals

Wang Xiaobo Wang Yan Lu Shuchang Gui Zhi Yan Xiaolei

(Department of Agronomy, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384)

Abstract Removal effects of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and P from bodies of water by vermiculite, zeolite, kaolinite, mica were studied. The results showed that the absorption rates of four clay minerals were higher, and the equilibrium states were reached in 2h. In Langmuir equation, the maximum saturated absorption capacity of zeolite to $\text{NH}_4^+\text{-N}$ was greatest, that was 86.2mg/kg. Using the same equation, mica had the highest saturated absorption capacity for P, that was 25.8mg/kg. The value of n in Freundlich equation was greatly smaller than 2. The two equations indicated that for $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal effects of four clay minerals were higher than for P. When the pH value was 10, the removal effects of four clay minerals on $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and P were best.

Key words clay minerals adsorption removal efficiency

当天然水体中总磷大于 20mg/m^3 、无机氮大于 300mg/m^3 时, 就可认为水体处于富营养化状态^[1]。因此去除水体中大量的氮、磷是治理富营养化污水的根本。黏土矿物作为吸附剂具有储量丰富、价格低廉、吸附容量大、容易再生等优点, 因而受到人们的广泛关注。近年来, 利用黏土矿物吸附去除污水中氮、磷及重金属污染物的研究越来越多^[2]。黏土矿物是层状硅酸盐矿物, 由硅氧四面体和铝氧八面体两种基本晶片组成, 比表面积大, 粒径属于胶体范围。黏土颗粒在水溶液中其表面羟基可发生两性水解, 其水解公式为: $\text{>SO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{>SOH}$; $\text{>SOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{>SOH}_2^+$ (>S 代表矿物表面阳离子)^[3]。不同种类的黏土矿物具有不同的晶体结构和表面性质, 对水体中氮磷去除作用也有所不同。本研究对沸石、高岭土、云母粉、蛭石这四种黏土矿物对氮磷的去除效果进行了研究。

1 材料与方法

1.1 试验材料 沸石、高岭土、云母粉、蛭石均为 200 目, 水样中的磷由磷酸二氢钾配制, 氮由硫酸铵配制。

1.2 试验设计 分别称取 0.5g 蛭石、沸石、高岭石

和云母粉置于盛有 100ml 含氮、磷量的初始浓度均为 10mg/L 、 $\text{pH}=7.5$ 的溶液的三角瓶中, 相同温度下, 测定不同的振荡吸附时间 ($T=0.5\text{h}$ 、 $T=1\text{h}$ 、 $T=2\text{h}$ 、 $T=3\text{h}$) 对去除氮、磷的影响。

分别称取 0.5g 蛭石、沸石、高岭石和云母粉置于盛有 100ml $\text{pH}=7.5$ 的含氮、磷溶液的三角瓶中同温振荡吸附, 测定不同的氮、磷初始浓度 ($C=5\text{mg/L}$ 、 $C=10\text{mg/L}$ 、 $C=15\text{mg/L}$ 、 $C=20\text{mg/L}$) 对去除氮、磷的影响。

分别称取 0.5g 的蛭石、沸石、高岭石和云母粉置于盛有 100ml 含氮量和含磷量的初始浓度都为 $C=10\text{mg/L}$ 溶液的三角瓶中同温振荡吸附, 测定不同的 pH 值 ($\text{pH}=4$ 、 $\text{pH}=5.5$ 、 $\text{pH}=7$ 、 $\text{pH}=8.5$ 、 $\text{pH}=10$) 对去除氮、磷的影响。以上每处理分别重复 3 次。

氮的测定采用纳氏试剂比色, 磷的测定采用钼蓝比色法。

2 结果与讨论

2.1 黏土矿物不同吸附时间对水体中氮、磷的去除效果的影响 氮、磷去除率随时间的变化关系, 分别见图 1、图 2。从图 1、图 2 可看出, 四种黏土矿物对水体中氮磷的去除除沸石外都在 1h 后变化不大, 说明这几种黏土矿物对氮磷的吸附速率很快, 在 1h 内就

收稿日期: 2008-11-06

基金项目: 天津科技攻关计划培育项目 (06YFGPNC03100);

天津农学院科技研究发展基金 (2008N013)

*通讯作者

能达到平衡状态。而沸石在第 2h、3h 对氨态氮的去除率分别比第 1h 提高了 11.6%、17.3%，结合潘嘉芬^[4]等人的研究，我们可以确定在 2h 这四种黏土矿物对氮磷的吸附可以达到平衡。

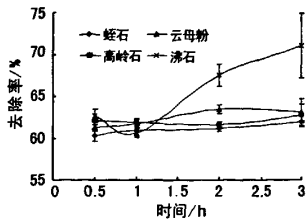


图1 氮去除率随时间的变化

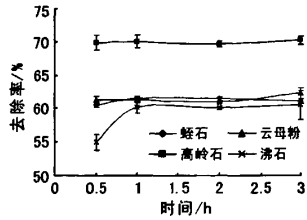


图2 磷去除率随时间的变化

2.2 吸附等温线 黏土矿物对水体中氮、磷的吸附性能常用 Freundlich 和 Langmuir 方程来描述。其表达式分别为：

$$X=K_1C^n$$
 (1)

$$C/X=C/X_m+1/K_2X_m$$
 (2)

式中， X 为平衡吸附量 mg/kg ； X_m 为 Langmuir 理论饱和吸附量 mg/kg ； C 为吸附平衡时溶液浓度， mg/L ； K_1 、 n 、 K_2 均为常数。根据等温吸附实验结果，绘制等温吸附线，相应的吸附等温方程参数见表 1、2。

对氮、磷等温吸附描述中 Freundlich 方程的相关系数要大于 Langmuir 方程，这与赵桂瑜等人的研究结果不一致^[2,5,6]。由 Langmuir 方程得出沸石对氨态氮的最大饱和吸附量为 86.2mg/kg ，云母对磷的最大饱和吸附量为 25.8mg/kg ，在 Freundlich 模拟方程中， K_1 表示吸附能力， K_1 值越大，吸附剂的吸附能力越强。在对氨态氮的吸附中云母的 K_1 值最大，对磷的吸附中高岭土的 K_1 值最大。 n 值反映吸附剂的吸附强度，其值小于 0.5，表明吸附容易进行，当其大于 2 时，吸附很难进行。由表 1、表 2 可以看出，这四种黏土矿

表1 黏土吸附氮素等温方程相关参数

	Freundlich 方程			Langmuir 方程		
	K_1	n	R^2	$K_2(10^{-3})$	X_m	R^2
蛭石	0.85	0.77	0.9987	5.6	79.4	0.9484
高岭土	0.72	0.79	0.9646	6.6	66.2	0.8156
云母	1.38	0.67	0.982	8.5	64.9	0.8837
沸石	1.08	0.76	0.9962	7.1	86.2	0.9022

表2 黏土吸附磷素等温方程相关参数

	Freundlich 方程			Langmuir 方程		
	K_1	n	R^2	$K_2(10^{-3})$	X_m	R^2
蛭石	0.49	0.85	0.9986	17.3	23.8	0.8935
高岭土	1	0.67	0.996	56.6	13.6	0.8923
云母	0.5	0.85	0.9997	16.6	25.8	0.9303
沸石	0.6	0.78	0.9895	32.6	15	0.9386

物对氮、磷吸附的 n 值都在 0.5 与 2 之间，稍大于 0.5，但远小于 2 说明它们的吸附比较容易。 X_m 、 K_1 在氨态氮吸附时都大于对磷的吸附，而 n 值正好相反，这与在中性条件下黏土矿物一般带负电荷，更容易吸附 NH_4^+ 相一致。

2.3 不同 pH 值对黏土矿物对水体中氮、磷的去除效果的影响 不同 pH 值对这四种黏土矿物对氮磷的去除效果如图 3、4 所示，pH 值在 4 到 5.5 之间云母对氮的去除下降了 22.7%，沸石提高了 12.3%，其他变化不大，在 pH 值为 8.5 到 10 之间各黏土矿物对氨态氮的除去有一个明显的提高。因在酸性条件下，溶液中 H^+ 浓度越高， H^+ 和 NH_4^+ 会发生竞争吸附，而且 H^+ 直径 (0.24nm) 比 NH_4^+ (1.286 nm) 小，更容易进入沸石孔道与阳离子交换，从而使得各黏土矿物对氨氮去除率降低，随着 pH 值增大， NH_4^+ 的浓度远大于 H^+ ，这时主要吸附 NH_4^+ ；同时随着 pH 值增大，黏土矿物表面的负电荷数增多，更容易吸附 NH_4^+ ，但据聂锦旭等人的研究证实，在 pH 值大于 10 后，其去除率下降，因部分 NH_4^+ 与 OH^- 反应生成 NH_3 ^[7]。

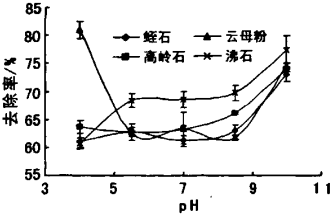


图3 pH值对四种黏土吸附氮的影响

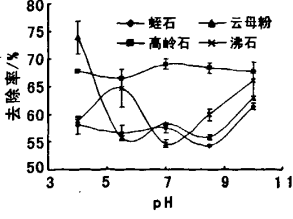


图4 pH值对四种黏土吸附磷的影响

在对磷的去除中，pH 值对高岭土的影响不大，对云母同样 pH 值在 4 和 10 时较大，沸石为在 pH 值为 5.5 和 10 时较大，在 pH 值为 10 时四种黏土矿物对磷的去除都较大，说明在碱性条件下除了吸附作用外，

还可能存在别的化学作用,如沉淀。

3 结论

1. 蛭石、沸石、高岭石和云母粉对水体氮磷的吸附速率都较快,在2h内均能达到平衡状态。

2. 由Langmuir方程得出沸石对氨态氮的最大饱和吸附量为86.2mg/kg,云母对磷的最大饱和吸附量为25.8mg/kg。Freundlich模拟方程中 n 值都远小于2,且这两个方程都反映出这四种黏土矿物对氨态氮的去除效果好于对磷的去除效果。

3. 在pH值为10时这四种黏土矿物对氮、磷的去除效果都较好。

参考文献:

- [1] 唐森本,王欢畅,葛碧洲,等.环境有机污染化学[M].北京:冶金工业出版社,1995.
- [2] 赵桂瑜,周琪.沸石吸附去除污水中磷的研究[J].水处理技术,2007,33(2):34-37.
- [3] 余志,王仕汇.天然黏土治理赤潮的研究进展[J].山西建筑,2008,34(1):191-192.
- [4] 潘嘉芬,卢杰.天然斜发沸石吸附高浓度氨氮废水试验研究[J].中国矿业,2008,17(2):87-89.
- [5] 袁东海,景丽洁,高士祥,等.几种人工湿地基质净化磷素污染性能的分析[J].环境科学,2005,26(1):51-55.
- [6] Zhu T, Jenssen P D, Machlum T, et al. Phosphorus sorption and chemical characteristics of lightweight aggregates (LWA): potential filter media in treatment wetlands[J]. Water Sci Technol., 1997, 35(5): 103-108.
- [7] 聂锦旭,肖贤明,刘立凡.改性膨润土吸附废水中氨氮的试验研究[J].非金属矿,2006,19(1):43-45.

(上接第12页)

5 结论

通过对漳州龙文高岭土矿物特性、产品深加工开发的一系列技术研究,基本了解认识了该地区同类矿山的矿物性质,探索并掌握了各种深加工工艺,初步明确了该地区改类型高岭土长期开发的产品方向。

1. 闽南漳州龙文高岭土经过选矿提纯后,是一种高岭石含量很高的高岭土,可加工性比较好。

2. 漳州龙文漂白高岭土产品氧化铝含量较高,高温烧成白度高,结合性能好,其用途可拓展到日用陶瓷原料领域。

3. 漳州龙文漂白超细高岭土产品具备较高的强

度和特殊的管状结构,能够提供较多较好的活性中心,其用途可拓展到高档建筑卫生陶瓷原料和催化剂载体等领域。

4. 漳州龙文煅烧高岭土产品具备高白度等优越的性能,其用途可拓展到高档涂料、电缆填料等领域。

主要参考文献:

- [1] 苏瑞其.浅谈闽南风化线型高岭土矿的形成[J].西部探矿工程,2006(3):119.
- [2] 王永均.淮北煤系高岭岩煅烧工艺研究[J].中国非金属矿工业导刊,2004(4):27-28.

●书讯●

非矿行业最新大型工具书《中国非金属矿业》征订通知

《中国非金属矿业》是由中国建筑材料联合会科技教育委员会和中国中材集团公司共同组织非金属矿业专家编写。全书共112万字,分六篇十七章,包括60种重要的非金属矿资源特点及分布概况。本书从资源、开发利用、对外贸易、国内外对比、论文成果等方面,全方位多角度全面总结展示了中国非金属矿业近10年来的发展成就,分析了非金属产业的发展趋势,展望了非金属矿物材料、非金属深加工技术的发展前景。该书还收录了近期科技论文44篇、新科技成果58项(详细书目请到www.powderworld.org查询)。

该书为大16开,600多页,护封精装,定价115元/册(不含邮费)。邮寄(含包装)费:普通印刷品挂号,北京15元/册,外埠20元/册;快递,北京30元/册,外埠40元/册。欢迎非矿行业企业、大专院校、科研院所以及有关组织机构和个人订购。

中国建筑材料联合会科技教育委员会委托中国国际粉体技术装备展览会组委会负责本书的发行邮购业务。请欲购买该书的单位和个人与组委会(设在中国贸促会建材分会)联系。

联系人:王祥和;联系电话:010-88365655;传真:010-68361726。

银行汇款:

户名:中国国际贸易促进委员会建筑材料行业分会

开户行:工行百万庄支行

帐号:0200 0014 0901 4466 909

(汇款时请注明《中国非金属矿业》及数量)

●会讯●

2009 上海(国际)密封材料及石墨碳素行业设备展览会 同期召开“国际石墨、炭素技术研讨会暨发展趋势论坛”

中国石墨、碳素行业权威展会

主办单位:中国摩擦密封材料协会等,时间:2009年6月6-8日,地点:上海光大会展中心(上海市漕宝路66号)。

展览范围:密封件产品、石墨制品、碳素制品、深加工设备。

大会组织委员会联系方式:上海冠通国际展览策划有限公司(www.pvcmf.cn);中国石墨碳素网(www.chinacarbon.cc);

地址:上海市陝西北路1588号C座13A-02室;邮编:200060;

电话:021-36020506/7/8/9、021-36020008;

传真:021-56493553;联系人:张力先生(Tel:13524836589;

E-mail: smgexpo@yahoo.cn)。大会网站: www.pvcmf.cn。

2009 中国国际粉体技术装备展览会

2009 中国国际工业粉体原料展览会

时间:2009年4月1-3日,地点:北京展览馆。主办单位:中国建筑材料联合会科技教育委员会、中国建筑材料联合会粉体技术分会、中国国际贸易促进委员会建筑材料行业分会。

展出范围:粉体机械设备、粉体检测及理化分析仪器、辅助材料、工业粉体原料(产品)、纳米粉体材料、粉体工程。

联系人:李玲玲(北京粉体展组委会);电话:010-88365655;传真:010-68361726;E-mail: liill@ccpitbm.org;网址: www.powderworld.org;地址:北京市海淀区三里河路11号;邮编:100831。