

超声波技术在高浓度氨氮废水处理中的应用

田彬彬

山东国辰实业集团有限公司

摘要:在化工和工业行业中,高浓度氨氮废水比较常见,这种废水容易污染水体环境,甚至还会造成水体富营养化,对生态环境的破坏比较大。在处理高浓度氨氮废水的过程中,超声波技术比较常见,基于此,本文在超声波技术下采用超声吹脱和超声吸附工艺来处理高浓度氨氮废水。完成超声吹脱工艺后,借助改性沸石对吹脱后的废水开展吸附处理,进而分析沸石粒度、吸附时间、温度、超声功率和沸石投加量等对处理效果的影响。研究表明,在超声吸附的过程中,将沸石粒度设置为0.199-0.247mm、吸附时间设置为60min,沸石投加量设置为4g/L, pH值设置为7.0, 吸附温度设置为30℃, 功率设置为100w, 此时的氨氮去除率能够达到78.21%, 与仅采用超声吹脱相比之下, 去除率能够提高36.23%。

关键词:超声波技术; 氨氮废水; 超声吹脱; 超声吸附; 去除率

【DOI】10.12254/j.issn.2096-6539.2023.03.120

工业水平逐渐提高,工业生产中容易向附近河流排放工业废水,其中,高浓度氨氮废水比较常见,这种废水常见于化工、炼焦、食品等行业,这些行业在生产的过程中,容易将氨氮污染物排放到水体中,不仅会产生浓烈的刺激性气味,甚至还会造成水体富营养化、氧气稀缺、微生物大量繁殖、影响土壤和空气等现象,在一定程度上会危害生态环境,影响饮水安全,甚至还会危害人们的身体健康^[1]。对于常见的含氮化合物而言,主要以亚硝酸盐氮、氨氮和有机氮等为主,其中,氨氮比较容易产生水体富营养化,需要氨氮的控制和排放高度重视,及时采用氨氮污水处理措施。在处理氨氮废水的过程中,传统的处理方法主要以吹脱法为主,这种方法虽然在应用的过程中操作便捷,但呈现出来的操作成本也比较高以及能耗大等缺陷。有学者在研究氨氮去除的过程中,也采用了超声波吹脱工艺,这种工艺的氨氮去除率相对较高,可以提高氨氮去除率。对于沸石而言,该物质属于含水多孔铝硅酸盐,该物质中含有碱金属等平衡电荷的离子,且物质结构中含有比较多的孔道和空腔,这就决定了沸石具备吸附和离子交换的功能和性质,可以借助该物质的吸附特质来去除氨氮^[2]。因此,本文首先采用超声吹脱技术处理高浓度氨氮废水,随后再采用改性沸石开展超声吸附工艺,完成上述工艺处理后,再观察沸石粒度、吸附时间、吸附温度、超声功率等指标对废水处理效果的影响。

一、实验器材与方法

(一) 实器材料

1. 实验水源

实验所需水源属于模拟高浓度氨氮废水,主要处理废水溶液以氯化铵溶液为主,溶液采用纯净水与氯化铵混合配置而成,其中,氨氮质量浓度为1300mg/L,但实际浓度以实验实测为准。

2. 材料及装置

吸附剂材料为改性沸石,沸石源自于浙江省缙云县,属于天然沸石经复合改性而成,沸石密度为2.16 g/cm³,沸石硅铝比约为4.25-5.25,沸石硬度约3.5-5.5,孔隙率30%~40%。实验装置采用ZQ-25-2A超声波发生器。日本堀场Horiba D-51 pH计(范围:0.00-14.00;分辨率:0.01;精度:±0.01);UV765紫外可见分光光度计2nm(波长范围:190nm~1100nm;波长准确度:±0.5nm;波长重复性:≤0.2nm;透射比测量范围:0~200%T;吸光度测量范围:-0.301~3.000A;透射比准确度:±0.3%T;透射比重复性:≤0.15%T;生产企业:上海双旭电子有限公司);JJ50型精密电子天平:美国双杰兄弟(集团)有限公司;蔡司电子显微镜EVO MA 15/LS 15:桂林市友新联实验室设备有限公司。

3. 实验测试

pH值测试:日本堀场Horiba D-51 pH计;氮离子浓度测量:纳氏试剂分光光度法。

(二) 实验方法

1. 超声吹脱

首先,需要转换工频电,频率主要以20 kHz-10 MHz为主,采用超声波发生器进行转换,随后将高频电信号输送至超声波转化器中,带动超声波形成强烈震动,并将其传输到废水中,形成所需化学和物理反应,通过这些反应来去除污染物,所需装置示意图详见图1。

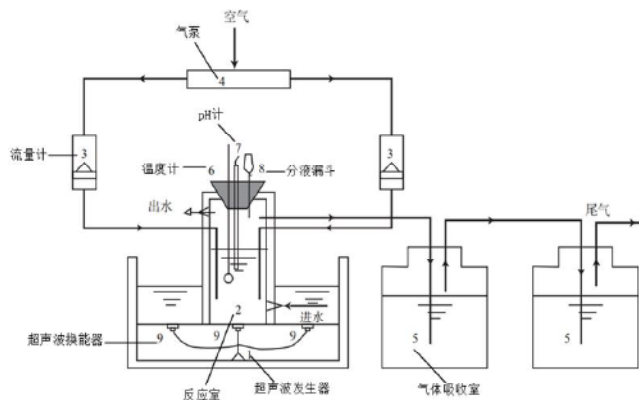


图1 实验装置示意图

在反应室中加入1L废水,并调节该废水的pH值,直到pH值为8.5,同时还需调节温度,从进水上部水夹层

将温度控制在28℃，此外，还要控制促脱剂的投加量，采用分液漏斗进行控制，乙酸乙酯与表面活性剂AOS的质量比例配置保持在3:4，促脱剂采用5mg/h的速度投入，投加量保持25mg/L。气泵是泵入空气的部位，泵入后，需要将气液比调节到600:1，并打开超声装置，调节超声功率为70w，完成上述工艺后，采用连续的方式来开展吹脱工艺，每隔1h取一次样本，并对所取样本的氨氮剩余浓度进行检测，直至处于平衡和稳定状态，结束吹脱工艺。

2. 超声吸附

在超声吸附中，需要借助超声波的空化作用来提高吸附功能，将气泵泵入空气中，并将其作为空化气源。在超声波的作用下，会产生气泡，但在声波震动作用下，这些气泡会迅速爆破，可以借助这种爆破作用来清除吸附剂空隙中存在的杂质，进而可拓宽空隙空间，减少位阻，满足离子快速扩散和交换需求^[3]。通过对超声波空化强化传质进行分析，发现分别涉及了湍动、微扰、界面等4种效应。在空化作用下，可以有效减小氨氮离子的水合半径，克服多孔介质产生的空隙效应，在很大程度上可以增加吸附剂表面的活性位点。

将密封塞打开后，在完成超声吹脱处理后的反应室中加入一定粒度和一定量的沸石，并将超声吹脱后的废水pH值调节到设定值，并有效设置好吸附温度，随后启动超声波发生器，启动工作完成后立即及时，并开展超声吸附工艺^[4]。每20min取一次水样待测，反应一段时间，应及时关闭超声波发生器。

(三) 分析方法

废水中的氨氮浓度的测定采用纳氏试剂分光光度法，测定波长为420nm，并使用光程10 mm的玻璃比色皿。采用日本堀场Horiba D-51 pH计测试pH值。沸石的微观形貌观察需要利用SEM技术。

二、结果与讨论

对氨氮废水样本进行超声吹脱处理后，发现氨氮去除率达到41.98%，在超声吹脱工艺基础上，有效开展吸附工艺，并对影响氨氮去除率的影响因素进行分析，主要分析的对象涉及以下6个因素。

(一) 沸石粒度和吸附时间对氨氮去除率的影响

在工艺参数设置的过程中，吸附pH值的参数设置为8.5，温度设置为28℃，投入的沸石投加量设定为2h/L，超声功率设置为100w。在上述参数下，开展超声吸附工艺，分析氨氮去除率的影响因素，主要分析对象是沸石粒度和吸附时间，吸附结果如图2所示。通过对结果进行研究，沸石粒度在一定程度上会影响氨氮废水的吸附效果。对于沸石粒度而言，主要取值范围区域0.199~0.834mm，为了对比不同沸石粒度对氨氮废水的吸附效果的影响，主要采用三种粒度，粒度从大到小分别设置为0.199~0.247mm、0.247~0.352 mm和0.352~0.834 mm，分析三种粒度对氨氮废水的吸附处理效果的影响。其中，0.199~0.247mm呈现出来的氨氮

去除率和沸石吸附效果最佳，其他两种粒度相对较低。在这三种粒度中，对氨氮去除率虽然存在差异性，但都随吸附时间的延长，呈现出来的变化趋势相似，表明离子交换原理具有一致性，仅受粒度差异性的影响，导致三者之间的吸附量不同^[5]。沸石粒度越小，总的比表面积越大，吸附效果也最高。

在图2中，当吸附60min后，随着时间的延长，三种沸石粒度的氨氮去除率变化幅度均较小，呈平稳趋势，说明在60min以后氨氮吸附几乎处于平衡状态。在吸附时间延长的过程中，氨氮的浓度会随之降低，当沸石对氨氮的吸附达到平衡点之后，沸石对高浓度氨氮的处理效果并不会随吸附时间的延长而增加。因此，吸附时间选择60min最佳。

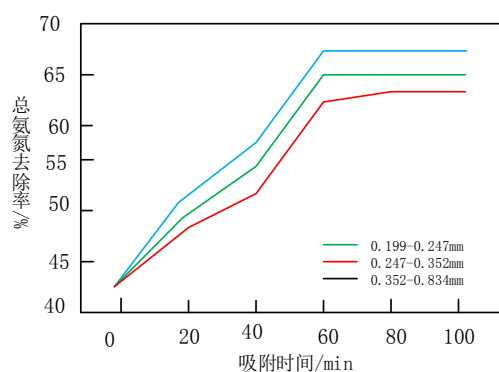


图2 沸石粒度和吸附时间的影响

(二) 沸石投加量对氨氮去除率的影响

分析沸石投加量的影响条件时，沸石粒度的工艺参数设置为0.199~0.247 mm，吸附pH值的参数设置为8.5，温度设置为28℃，吸附时间设置为60min，吸附超声功率设置为70w。在上述参数条件下，通过分析沸石投加量对总氨氮去除率的影响。在分析结果中，废水中的氨氮去除率与沸石投加量呈正相关，但投入的沸石量达到4g/L时，此时的去除率最高，即便超过4 g/L，沸石吸附量也不会因沸石的投加量增加而增加，呈稳定趋势。因此，在沸石投加量的选取中，在综合分析成本和吸附效果的前提下，所需选择的沸石投加量保持在4 g/L时比较适宜。

(三) 吸附pH值对氨氮去除率的影响

分析吸附pH的影响时，沸石粒度的工艺参数设置为0.199~0.247 mm，吸附时间设定为60min，温度设置为28℃，沸石投加量设置为4g/L，吸附超声功率设置为70w，分析吸附pH对氨氮去除率的影响。采用沸石吸附氨氮时，通常情况下吸附方式有两种，分别涉及离子交换和物理孔洞吸附。通过对高浓度氨氮废水进行分析，废水中的氨氮状态主要以NH₃分子和NH₄⁺离子为主，但若溶液中的pH值出现变化时，二者容易发生相互转化，转换原理遵循的是氨水显碱性，转换化学式如NH₃+H₂O⇌NH₃•H₂O⇌NH₄⁺+OH⁻所示。沸石对氨氮废水吸附的过程中，离子交换是其主要原理，吸附效果易受pH

值的影响^[7]。当高浓度氨氮废水的pH值等于7.0时,此时废水显中性,呈现出来的吸附效果最佳;但pH大于或小于7.0时,氨氮去除率都降低。

(四) 吸附温度对氨氮去除率的影响

沸石粒度的工艺参数设置为0.199~0.247mm,吸附时间设定为60min,吸附pH值设定为7.0,沸石投加量设置为4g/L,超声功率设置为70w,分析吸附温度对总氨氮去除率的影响,吸附温度区间处于20~30℃之间时,随着温度的升高,沸石对氨氮的去除率呈上升趋势,因此,说明吸附温度设置在20~30℃时,能够最大限度上满足沸石对氨氮的吸附需求;但分析发现,当温度超过30℃时,随着稳定的升高,氨氮的去除率反而会降低^[8]。因此,高浓度氨氮废水的最佳去除率吸附温度是30℃,此时的氨氮去除率达到峰值,去除率高达78.21%;在氨氮废水中,通常情况下,布朗运动是氨氮分子的运动模式,若温度上升,氨氮分子的运动速度会加快,这在一定程度上增加了氨氮分子与吸附剂颗粒的接触频率,能够满足吸附需求。但通过对吸附机理进行分析,发现吸附氨氮属于一项放热过程,在这种机理下,吸附温度过高,容易降低沸石对氨氮的吸附量。综上所述,30℃的氨氮吸附温度是氨氮去除的最佳吸附温度。

(五) 超声功率对氨氮去除率的影响

分析超声功率的影响时,沸石粒度的工艺参数设置为0.199~0.247mm,吸附时间设定为60min,吸附pH值设定为7.0,吸附温度设置为30℃,沸石投加量设置为4g/L。完成参数设置后,再开展吸附工艺,分析超声功率对氨氮去除率的影响。分析影响结果发现,超声功率与氨氮去除率呈正相关。通过分析产生这种现象的原因,超声功率增加,可以促进能量增加,这对增强超声波空化效应具有重要作用,进而满足去除氨氮需求^[9]。鉴于能耗成本和处理效果的影响,本次研究采用的吸附超声功率选择100w。

(六) 沸石的SEM照片

为了观察沸石的SEM照片,本文分别采用五千倍和一万倍的镜头对沸石进行观察,发现沸石表明存在很明显的空洞结构,其中,在五千倍镜头下,5μm的长度发现1~2个大空洞,但将镜头倍数放大至一万倍后,能够观察到很多蜂窝状孔洞,沸石表面也比较粗糙,呈凹凸状。通过分析沸石的这些微观结构,在很大程度上能够满足离子交换和吸附需求^[10]。为有效研究超声波的空化作用,需要对沸石开展60min的超声处理,完成超声处理后,发现沸石表面的孔隙结构更加稀疏,通过分析产生这种原因,采用超声处理在很大程度上可能会清除一些杂质。因此,正是这些杂质被清理,容易增大沸石孔斜率,有助于降低位阻,提高离子交换速率,能够满足氨氮吸附需求。

三、结论

高浓度氨氮废水容易污染环境,对空气、水体和人们的身体健康都会产生影响,需要及时采用干预措施。在处理氨氮废水的工艺环节中,本文采用的是基于超声波技术下充分利用超声吹脱和吸附工艺,完成超声吹脱处理后,再实施超声吸附处理,随后借助改性沸石对吹脱后的废水开展吸附处理。研究结果显示,需要对超声吸附工艺条件进行设置,随后再实施氨氮废水处理,沸石粒度工艺参数设置为0.199~0.247mm,吸附pH值设定为7.0,吸附时间设定为60min,吸附温度设置为30℃,吸附超声功率设置为100w,沸石投加量设置为4 g/L。在该条件下开展氨氮去除工艺,发现氨氮去除率能够达到78.21%,与仅采用超声吹脱相比之下,去除率能够提高了36.23%。此外,在超声吸附处理的过程中,有效提高了超声吹脱工艺对氨氮去除率的同时,呈现出来的处理条件也比较便捷,仅需要在pH值处于中性环境下即可,这种氨氮去除工艺应用效果佳,具有较大的应用前景。

参考文献:

- [1] 吴成强, 邵倩, 张叶, 等. 超声改性对树脂材料吸附氨氮的影响及其表征[J]. 浙江工业大学学报, 2021, 49(5): 564-568.
- [2] 何彩庆, 陈云嫩, 殷若愚, 等. 离子交换/吸附法净化氨氮废水的研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(2): 481-485.
- [3] 潘卫福, 胡笑妍, 金扬旸. 超声波技术在高浓度氨氮废水处理中的应用[J]. 环境与发展, 2020, 32(4): 110, 112.
- [4] 王程, 冀云, 赵远, 等. 促脱剂强化超声吹脱处理高浓度氨氮废水[J]. 安徽化工, 2020, 46(2): 91-97, 100.
- [5] 雷晋淇, 沈强华, 蔡晨龙, 等. 工业氨氮废水的处理方法探讨[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(3): 99-104.
- [6] 西南科技大学. 用于污水中氨氮处理的微生物降解材料的制备方法: CN202010018326.2 [P]. 2020-05-12.
- [7] 蒋晓英, 冀云, 李如意, 等. 基于复合脱氮剂-吹脱法处理高浓度氨氮废水的装置与应用[J]. 安徽化工, 2022, 48(5): 85-87.
- [8] 高涛, 胡兆吉. 高氨氮含量废水组合吹脱处理工艺实验研究[J]. 水处理技术, 2022, 48(2): 44-48.
- [9] 于杰, 王瑞, 王猛, 等. 吹脱法耦合微藻培养净化高氨废水体系的优化及应用[J]. 山西农业科学, 2022, 50(4): 568-572.
- [10] 张攀. 吹脱-吸附工艺处理高氨氮脱硫废水应用研究[J]. 能源环境保护, 2021, 35(4): 70-73.