

天然沸石用于蒸馏水生产中除氨

华瑞制药有限公司 (江苏无锡市, 214092) 徐国兴

药用蒸馏水和注射用水的生产, 我国药典规定采用蒸馏法。我单位按照瑞典设计的工艺路线, 引进意大利 Stilmas 公司生产的汽压式蒸馏水机, 配合活性炭柱和阳离子交换树脂, 直接用自来水进行蒸馏水的生产。在一般情况下都能制得合格的蒸馏水, 但是每年冬季为太湖枯水期, 自来水中的氨氮会持续升高, 使得蒸馏水铵盐超过规定限度。为此, 我们大胆采用天然沸石对水进行预处理, 结果制得了合格的蒸馏水。解决了大工业生产中蒸馏水氨盐含量偏高的难题。

天然沸石的性质

天然沸石属于硅酸盐的一族, 是由碱金属和碱土金属含水架状硅酸盐类组成的。天然沸石的化学组成一般可用化学式: $M_nMe_m[Al_nSi_nO_2(p+q)] \cdot R_2H_2O$ 表示^[1], 其中M为碱金属离子; Me为碱土金属离子; 氧的数目是铝和硅的数目的两倍; R为水分子数目。天然沸石具有独特的矿物结构和晶体化学, 从而形成多种可利用的特殊性, 即离子交换性和交换的选择性, 吸附性和筛分性, 热稳定性和耐酸性等性质。对阳离子的交换序

列^[2]为: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Sr^{2+} \geq Ba^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+}$ 。交换容量的大小与天然沸石矿中的沸石含量、交换温度, pH 值有关。

试验材料与方法

天然沸石: 张家口宣化化工厂生产的活化型斜发沸石, 20—50目, 钙交换容量大于10毫克/克, 外观为粉红色。

沸石柱: 采用400×1800 mm离子交换柱, 填充200公斤, 床高1500 mm, 床容0.188立方米。

氨氮测定仪: 上海自来水厂生产的立式比色器。

pH计: 上海雷磁仪器厂生产的pHS-2型酸度计。

电导率测定仪: 瑞士METR6HM生产的644 conductometer。

沸石柱根据实际情况, 按比较理想的设计, 把它串接到了原来的工艺线路中, 如图1所示的流程。按这样的方法, 考察了天然沸石对蒸馏水水质的影响以及沸石柱进水与出水中氨氮, pH值与硬度的变化。

[3] 日本公开特许公报 82—188,550,

[4] 费森钱等, 医药工业 1979,(11).14~19页,

[5] Neth. Appl. 1981,6, 604, 752, C. A. 1981, 94. 174, 615 K,

[6] 日本公开特许公报 79—66,651,

[7] 日本公开特许公报 80—13,227,

[8] 日本公开特许公报 77—20,469,

[9] 日本公开特许公报 77—142,040,

[10] 日本公开特许公报 78—2415,

[11] 日本特许公报 69—27,573,

[12] S. African. 6, 705, 990,

[13] J. Org. Chem. 1960. 25,424~8页,

[14] 日本公开特许公报 78—68741,

[15] 日本公开特许公报 80—24116,

[16] 日本公开特许公报 80—66,550

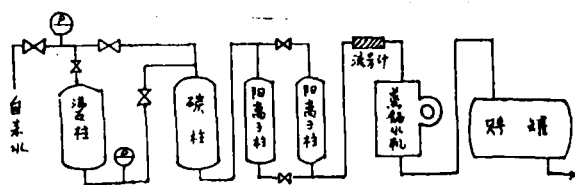


图1 串接沸石柱后的蒸馏水生产流程图试验结果

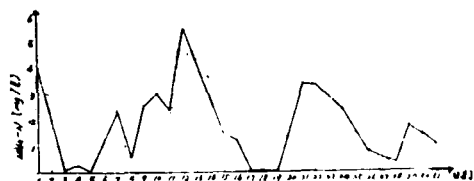


图2 88年3月份自来水中氨氮含量变化

众所周知，蒸馏水中的铵盐含量高低与原水(汽)中的氨氮含量有密切的关系。实际生产中就会遇上这种情况，测得88年3月份自来水中氨氮含量变化如图2所示。另外经过实验证明蒸馏水中的铵盐含量是导致其电导率变化的主要原因。在此期间生产的蒸馏水电导率变化如表1所示。对照图2与表1，

可以看出原水中氨氮升高，蒸馏水的电导率就相应升高。88年3月18日自来水中氨氮降至0附近，蒸馏水的水质就合格，其余都不合格。因而认为原水中氨氮的变化决定了蒸馏水电导率的变化。也说明原设计的工艺不能有效地除去原水中的氨氮。

表1 88年3月份生产的蒸馏水电导率变化

日 期	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13	14	15
电 导 率 ($\mu\text{s}/\text{m}$)	2.56	2.81	1.85	1.76	1.67	3.26	2.52	2.22	2.50	5.61	8.73	10.4	10.2	7.16
日 期	17	18	19	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
电 导 率 ($\mu\text{s}/\text{m}$)	1.11	0.86	1.85	3.48	10.4	9.82	8.56	7.86	5.34	4.01	2.07	1.26	1.85	

89年3月份按图1组装沸石柱后，测定沸石柱的进水和出水中氨氮含量如表2所示。根据表2，可以看出沸石有效地吸除了

自来水中的氨氮，出水中的氨氮含量低于0.2 ppm。

表2 沸石柱进水与出水中氨氮含量变化

日期	1	2	3	4	5	6	8	10	13	14	15
进水(ppm)	2.3	2.6	2.8	2.8	2.5	0.05	0.07	0.08	0.08	0.15	0.23
出水(ppm)	—	0.05	0.08	0.08	—	0.04	0.25	0.16	0.12	0.13	0.12
日期	16	17	18	19	20	21	23	24	27	29	31
进水(ppm)	0.20	0.18	0.90	1.10	0.20	0.06	0.22	0.08	0.07	0.05	0.07
出水(ppm)	0.12	0.13	0.15	—	0.15	0.23	0.15	0.05	0.07	0.05	—

与此相对应，生产出的蒸馏水的电导率变化如表3所示。从表中可以看出，蒸馏水的电导率都合格，质量稳定。说明蒸馏机的

供水中已不含氨氮或已不再影响蒸馏水的质量。这当然是沸石有效地去除了自来水中的氨氮所致。

表3 89年3月份生产的蒸馏水电导率变化

日 期	2	3	4	5	6	8	10	13	14	15	16
电 导 率 ($\mu\text{s}/\text{m}$)	0.63	0.70	0.70	0.71	0.74	0.56	0.54	0.59	0.59	0.67	0.63
日 期	17	18	19	20	21	23	24	27	29	31	
电 导 率 ($\mu\text{s}/\text{m}$)	0.67	0.67	0.70	0.67	0.59	0.63	0.69	0.67	0.67	0.63	

另外,对沸石柱前后的水质还测定了 pH 值和硬度,两者的出水值比进水值略有

表4 沸石柱进水与出水 pH 值变化

日 期	2	3	4	6	7	8	9	10	11	13	15	16	23
进 水	7.30	7.30	7.39	7.40	7.32	7.31	7.25	7.25	7.36	7.40	7.35	7.31	7.4
出 水	9.33	9.21	9.08	8.20	7.96	8.26	8.11	7.96	7.66	7.70	7.38	7.37	7.57

表5 沸石柱进水与出水硬度变化(单位为德国度)

日期	2	3	4	7	8	9	10	11	13	15	16	18	20	23	25	27
进水	8.46	8.00	7.90	7.60	5.61	5.30	5.17	5.27	5.91	6.83	6.85	8.90	5.70	6.77	5.96	5.74
出水	0	0.17	5.0	7.80	6.01	5.40	5.45	5.42	5.97	7.24	7.80	9.20	5.82	7.17	6.30	5.76

讨论与小结

使用天然沸石柱处理,由于天然沸石具有选择性吸堆氨氮能力且优先于钙、镁离子。这样再经阳离子柱后的软化水中不再含有氨氮,从而就制得了合格的蒸馏水(电导率应小于或等于 $1\mu\text{s}/\text{m}$)。

试验证明天然沸石可用于蒸馏水生产中除去原水中的氨。天然沸石价廉,且能耐高热与酸碱处理^[3]。

2. 天然沸石在去除氨氮的同时,其出水中的 pH 值和硬度都有所提高,如表4、表5所示。这说明沸石在吸附氨的同时,释放出了碱金属离子或碱土金属离子所致。这些微量增多的离子又为阳离子柱所交换。这也再次论证了天然沸石的性质^[4]。

3. 通水速度对沸石的交换能力有明显的影响,流速愈慢,去氨氮的效果越佳,但是沸石的用量增加以及水的压力降也明显提高^[5]实践证明,象这样的沸石柱,通水速度维持在 $12\sim 16\text{米}/\text{h}$,完全能满足蒸馏水机的用水需要,水的压力降也很小。

4. 沸石柱装在碳柱前面,亦可起到机械过滤器的作用,减少了碳柱反冲次数,从而降低碳粒的破碎,延长了颗粒碳的使用寿命。一旦沸石柱污染引起水压降,可采用反冲自来水或软化水的办法加以解决。反冲一方面可除去污物,恢复流速,另一方面亦起到一定的脱氨再生作用。就这样连续使用2个月仍然保持其去氨氮能力,出水量已超过1000吨。

(下转第27页)

(上接第24页)

5. 沸石的再生方法, 从国外文献^[3]看, 有氯化钠, 氢氧化钠, 氢氧化钙, 蒸汽, 酸液等方法, 消耗化学试剂, 成本较大, 如何再生是一个新的研究课题。

采用天然沸石作为蒸馏水生产中去氨, 国内尚未见报道。天然沸石已广泛用于废水中去除高浓度氨氮^[6], 而用以去除低浓度氨氮, 作为工业化生产蒸馏水的水处理应用, 本文获得初步的成功。但是, 由于时间和工

业生产的一些限制, 有许多工作, 如再生方法的确定, 再生周期的考察, 通水速度对交换的影响等等还需做仔细的考察和试验。

参 考 文 献

- [1] 高秉忠, 《无锡环境保护》1984, 2:40,
- [2] 中国科学院地质研究所著: 沸石矿物与应用研究
- [3] 谢志平, 《安徽给排水》1983, 总字第9期
- [4] 姚凤云, 《水处理技术》1987, 4(13):224,
- [5] Culp著, 张中和译, 《城市污水高级处理手册》, 中国建筑工业出版社1988