

沸石的改性及其对水源水中氨氮去除的研究

刘 通¹, 闫 刚², 姚立荣², 陆丽巧², 赵婷婷², 张文艺²

(1. 中冶华天工程技术有限公司, 马鞍山 243005; 2. 常州大学环境与安全工程学院, 常州 213164)

摘要: 以水源水为处理对象, 通过对沸石进行酸、盐、高温改性和氨氮去除试验, 考察沸石粒径、接触时间、温度等因素对氨氮去除的影响。结果表明, 经盐 (NaCl) 改性的沸石对氨氮有较高的去除率, 对于氨氮浓度为 4.43 mg/L 的水源水, 在粒径 0.8 ~ 1.7 mm、温度 25℃ 的条件下, 经 15 min 接触, 氨氮浓度可降至 0.3 mg/L, 去除率可达 93.2%。改性沸石对氨氮的去除机理是沸石表面 (及内部孔隙) 吸附作用和离子交换作用。对于普通自来水厂, 只需将快滤池中常用的石英砂部分替换成改性沸石即可有效去除饮用水中的氨氮。经测算其投资仅增加 33 ~ 39 元/m³, 运行费用基本不变。

关键词: 改性沸石; 水源水; 氨氮; COD_{Mn}

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1000-3665(2011)02-0097-05

水源水中较高浓度的氨氮对人体危害较大, 如何高效、低成本去除饮用水中氨氮一直是困扰众多水厂的难题。水源水中的氨氮在加氯过程中会形成氯胺, 既消耗大量的氯、降低消毒效率, 又增加了胺类的致癌风险。传统自来水厂采用的“混凝—沉淀—过滤—消毒”净水工艺难以有效去除溶解性氨氮。有研究表明, 采用生物接触氧化法或曝气生物滤池等生物法对自来水中氨氮的去除率可达 80%, 但投资大、运行费用较高, 一般水厂难以承受^[1]。

沸石作为一种天然、无毒、无味的非金属矿物材料在环境保护中有广泛的应用^[2-3]。特殊的晶体化学结构使其具有孔隙率高、比表面积大、离子交换、高效选择性吸附、耐酸、耐热、耐辐射等特点。研究表明, 不同产地的沸石往往具有不同的吸附交换能力, 而且改性沸石对水中 NH₄⁺ 具有更高的选择性^[4-6]。沸石改性主要采用酸改性、盐改性和高温改性。常用的酸改性剂有 HCl、H₂SO₄、HNO₃; 常用的盐改性剂有 NaCl、KCl、NH₄Cl、CaCl₂ 等。李海鹏、王志芳等研究表明不同种类酸改性剂对沸石的改性效果存在着明显的差异^[7]。佟

小微等的研究表明利用无机盐改性时, 对氨氮吸附效果最好的是 NaCl 改性沸石, 其次为 KCl 改性沸石与 CaCl₂ 改性沸石^[8]。袁俊生等研究了斜发沸石去除工业污水中氨氮的方法, 其氨氮去除率达 91.3%^[9]。

目前国内外对于改性沸石去除水中氮的研究较多, 其中将改性沸石应用于生物处理是较为经济有效的方法。它主要利用生物膜表面降解细菌的降解作用去除水中氮, 温度、水力负荷、气水比等因素对其有一定影响。如田文华等利用自行研制的沸石滤料曝气生物滤池处理生活污水的试验结果表明氨氮去除率达 88.4%^[10]。Won - Seok Chang 等以沸石为填料曝气生物滤池处理纺织废水中氨氮的降解特性研究表明: 以沸石为填料时对氨氮的去除高于石英砂填料和颗粒活性炭填料; 高温改性和盐酸改性对氨氮的去除效果较好^[11]。

本研究以太湖流域的水源水为处理对象, 通过对沸石进行改性和氨氮去除试验, 考察沸石粒径、接触时间以及温度等因素对氨氮去除效果的影响。利用改性沸石的物理作用 (离子交换、吸附性能) 去除饮用水中较低浓度的氨氮, 达到用改性沸石替代传统净水工艺过滤阶段中以石英砂滤料为主的目的, 弥补传统净水处理工艺因预加氯而造成氨氮去除率下降的影响, 为小城镇、不发达地区饮用水净化处理工艺提供一种改进措施。

1 材料与方 法

1.1 试验水质

试验用水取自流经常州科教城的鸣凰河, 通过投加少量生活污水, 以模拟水源水中氨氮浓度波动, 主要

收稿日期: 2010-04-13; 修订日期: 2010-05-29

基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (SBK200930405); “十一五”国家科技重大专项 (2008ZX07101007 - 01); 常州市自然科学基金项目 (CS20100002)

作者简介: 刘通 (1979-) 男, 硕士、工程师, 主要研究方向为工业废水处理工程设计与施工。

通讯作者: 张文艺 (1968-) 男, 博士、教授, 主要研究方向为水污染控制与生态修复。

E-mail: zwy@jpu.edu.cn

水质指标如表1所示。

表1 试验水质
Table 1 Quality of wastewater

指标	氨氮	pH	COD _{Mn} (mg/L)	浊度 (NTU)	DO(mg/L)
范围	3.32~4.43	6~9	30~72	10~25	5.5~7.8
平均	3.82	7.3	45	15	7.1

1.2 试验仪器

THZ-C 恒温振荡器, DHG-9246A 型电热恒温鼓风干燥箱, HH-S 数显恒温水浴锅, LA-204 型电子天平, SX2-2.5-1.0 箱式电阻炉, TDT-1 型浊度仪, KQS-500TDB 型高频数控超声波清洗器。

1.3 试验材料

试验所用沸石样品购自河南巩义, 为斜发沸石, 主要化学成分见表2。

表2 沸石化学成分
Table 2 Chemical compositions of zeolite
(质量分数(%))

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
68~70	13~14	1~1.8	1.8~2.2	0.9~1.4	1.6~3.9	0.6~1.6

1.4 水质分析方法

水质分析方法采用《水和废水监测分析方法》, 其中 pH 值采用电极法, COD 采用快速密闭催化消解法, NH₃-N 采用蒸馏滴定法, 溶解氧采用碘量法。

1.5 实验方法

1.5.1 沸石改性试验

(1) 盐酸改性

称取一定量的天然沸石浸泡在 0.1mol/L 的盐酸溶液中, 并于 50℃ 水浴上加热 2h, 期间搅拌多次, 抽去滤液, 用蒸馏水洗至中性, 在恒温振荡器上震荡 60min

(30℃ 200r/m), 倒去上清液并用蒸馏水冲洗若干次, 于 105℃ 下干燥, 密封保存。

(2) 高温改性

称取一定量的天然沸石, 在 500℃ 下焙烧 3h, 用蒸馏水冲洗干净, 室温下在恒温振荡器上震荡 30min (200r/m), 用蒸馏水冲洗干净, 于 105℃ 下干燥, 密封保存。

(3) 盐(NaCl)改性

称取一定量的天然沸石浸泡在 0.8mol/L 的 NaCl 溶液中, 并于 70~75℃ 水浴上加热 2h, 期间搅拌多次, 抽去滤液, 用蒸馏水洗至中性, 在恒温振荡器上震荡 60min (30℃ 200r/m), 倒去上清液并用蒸馏水冲洗若干次, 于 105℃ 下干燥, 密封保存。

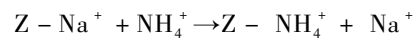
1.5.2 氨氮去除试验

称取 6g 改性沸石于 250mL 锥形瓶中, 加入 150mL 原水, 室温下在恒温振荡器上震荡 15min (180r/m), 使沸石与溶液充分接触。震荡结束后取样测定氨氮浓度。

2 结果与讨论

2.1 改性方法对氨氮去除的影响

分别称取 1.7~2.4mm 的盐酸改性沸石、NaCl 改性沸石、高温改性沸石和天然沸石 4 份, 进行氨氮去除试验, 并测定出水氨氮浓度, 以比较不同改性沸石及天然沸石对水源水中氨氮的去除效果, 所得结果如表 3 所示。由该表可以看出, NaCl 改性沸石对 NH₄⁺ 的吸附容量最高, 可达 0.84mg/g 沸石, 比天然沸石高出 30% 左右, 也优于盐酸改性沸石和高温改性沸石, 说明天然沸石经 NaCl 改性后, 其离子交换性得到显著提高。其对氨氮的去除可表示为:



式中: Z——沸石骨架。

表3 改性沸石与天然沸石去除氨氮效果对比

Table 3 Comparison of the effects of removing ammonia-nitrogen between modified zeolite and natural zeolite

ρ(原水)	ρ(天然)	ρ(NaCl 改性)	ρ(HCl 改性)	ρ(高温改性)	q(天然)	q(NaCl 改性)	q(HCl 改性)	q(高温改性)
(mg/L)					(mg/g)			
4.43	2.22	1.07	1.92	2.14	0.55	0.84	0.63	0.57

注: ρ 为质量浓度, q 为吸附容量

2.2 粒径对氨氮去除的影响

分别称取 1.7~2.4mm、0.8~1.7mm、0.4~0.8mm 3 组经 NaCl 改性的沸石各 6g, 以氨氮浓度为

3.79mg/L 的水源水进行去除试验, 考察沸石粒径对水源水中氨氮去除的影响, 所得结果如图 1 所示。由图可知, 1.7~2.4mm、0.8~1.7mm 沸石对氨氮去除率分

别为 78.63%、91.29%，粒径为 0.4~0.8mm 时，氨氮未检出，说明沸石粒径越小，氨氮的去除效果越好。这是因为粒径小的沸石比表面积大，使得吸附接触面积增大。但粒径过小容易板结，滤速小、水力阻力大、容易堵塞、处理效率低；粒径太大对氨氮的去除效果较差。从经济角度考虑，0.8~1.7mm 粒径较为适宜。

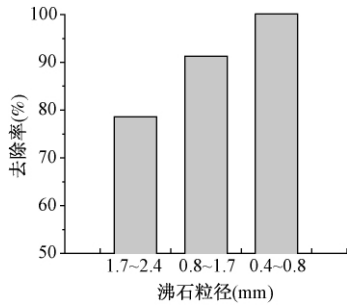


图 1 沸石粒径与氨氮去除率的关系

Fig.1 Relationship between zeolite particle size and ammonia-nitrogen removal efficiency

2.3 接触时间对氨氮去除的影响

为考察接触时间对氨氮去除的影响，以氨氮浓度为 3.69mg/L 的水源水分别进行 5min、10min、30min、60min、90min 和 120min 去除试验，所得结果如图 2 所示。由图可以看出，5min 即达到 67.49% 的去除率。随着接触时间的延长，去除率上升缓慢，在 90min 后氨氮几乎未检出。从经济角度考虑，接触时间为 15min 较为适宜。

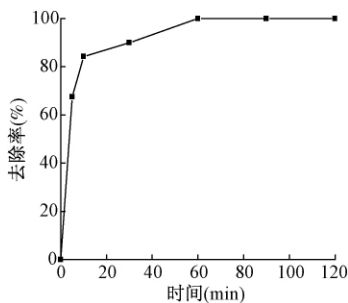


图 2 接触时间与氨氮去除率的关系

Fig.2 Relationship between contact time and ammonia-nitrogen removal efficiency

2.4 温度对氨氮去除的影响

为考察温度对氨氮去除的影响，以氨氮浓度为 3.38mg/L 的水源水分别进行温度为 10℃、15℃、20℃、25℃ 的去除试验，所得结果如图 3 所示。由图可以看出，随着温度的增加，沸石对氨氮的去除率逐渐升高。这是由于改性沸石对氨氮的吸附为吸热反应^[6,12]，随着温度升高，沸石表面的化学吸附能力得到

增强，氨氮克服表面界膜阻力的能力增大，促使沸石表面吸附的氨氮沿孔隙向内部迁移。考虑到不同温度下改性沸石对氨氮的去除率基本上稳定在 80% 以上，在实际应用中常温（10℃ 以上）下即可。

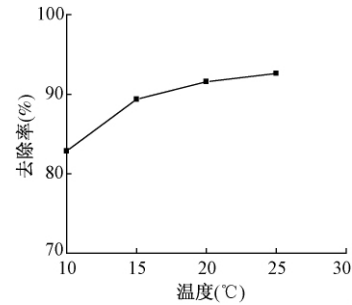


图 3 温度与氨氮去除率的关系

Fig.3 Relationship between temperature and ammonia-nitrogen removal efficiency

2.5 改性沸石重复利用次数对氨氮去除率的影响

为考察改性沸石重复利用反冲洗次数对氨氮去除率的影响，以氨氮浓度为 3.69mg/L 的水源水进行连续运行 10 次反冲洗去除试验（反冲洗周期为 3 天 1 次），所得结果如图 4 所示。由图可以看出，改性沸石经多次重复使用，均有较好的去除效果，但氨氮的去除率逐渐降低。这是因为氨氮在水中以离子态 NH_4^+ 和分子态 NH_3 两种形式存在，沸石对水体中氨氮的去除主要是通过表面（及内部孔隙）吸附和阳离子交换来去除，吸附主要是去除分子态的氨氮，离子态的氨氮通过沸石中的孔道和孔穴与阳离子进行离子交换而被去除^[8]。随着重复利用次数的增多，沸石的吸附性能和阳离子交换性能逐渐趋于饱和，氨氮的去除率也随之下降。反冲洗能将吸附在沸石孔道外层及表面的氨氮去除，因而提高了沸石对氨氮的去除效率。

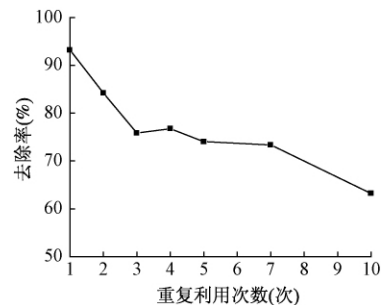


图 4 重复利用反冲洗次数与氨氮去除率的关系

Fig.4 Relationship between reused times and ammonia-nitrogen removal efficiency

2.6 工程应用分析

在我国当前的经济和技术条件下，最经济可行的

办法是在现有净水工艺基础上进行改造。通过将水厂净水工艺过滤阶段的石英砂滤料部分替换为 NaCl 改性沸石,在不增加构筑物的前提下既解决了传统自来水厂氨氮去除率低的问题,又环保、高效、易于推广。从经济角度分析,以日处理能力为 1 万吨的自来水厂为例,若石英砂用量为 80m^3 ,将其一半替换为 NaCl 改性沸石,所需投入的资金仅增加 33~39 元/ m^3 。

3 结论

(1) 采用盐酸改性、高温改性和 NaCl 改性方法,对比未改性的沸石进行水源水中氨氮去除效果试验,结果表明,0.8 mol/L 的 NaCl 对沸石改性效果最佳,对 NH_4^+ 的吸附容量可达 0.84 mg/g 沸石。

(2) NaCl 改性沸石去除水源水中氨氮适宜参数为:粒径 0.8~1.7 mm、接触时间 15 min、温度 10°C 以上。在此参数下,对于氨氮浓度为 3.0~5.0 mg/L 水源水,处理后的出水能达到《GB5749-2006 生活饮用水卫生标准》中规定饮用水中氨氮含量低于 0.5 mg/L 的要求。

(3) 经测算其投资仅增加 33~39 元/ m^3 ,而运行费用基本不变。相对于通过投加粉末活性炭、增加曝气生物滤池、膜处理等方法,直接将过滤阶段的砂石滤料一部分或全部替换为改性沸石可以最大限度地减少人力、物力及资金投入,并可弥补传统净水处理工艺因预加氯而对氨氮去除率下降造成的影响,在小城镇、不发达地区易普及,实用性较强。

参考文献:

- [1] 王占生,刘文君. 微污染水源饮用水处理[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1999. [WANG Z S, LIU W J. Micro-polluted Source Water Treatment of Drinking Water[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1999. (in Chinese)]
- [2] Wang S B, Peng Y L. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(1): 11-24.
- [3] Patthanagul N, Srithanratana T, Rangsrivatananon K, et al. Ethylene adsorption on cationic surfactant modified zeolite NaY [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, 131(1/3): 97-102.
- [4] Jha V K, Hayashi S. Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH_4^+ retention capacity [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1/3): 29-35.
- [5] Sarioglu M. Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite [J]. Separation and Purification Technology, 2005, 41(1): 1-11.
- [6] Wang Y F, Lin F, Pang W Q. Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160(2/3): 371-375.
- [7] 李海鹏,王志芳,武其学. 不同酸改性沸石吸附水中氨氮的试验研究[J]. 山东建筑大学学报, 2009, 24(3): 195-202. [LI H P, WANG Z F, WU Q X. An experimental study on absorption of ammonia-nitrogen by acid modified zeolite [J]. Journal of Shandong Jianzhu University, 2009, 24(3): 195-202. (in Chinese)]
- [8] 佟小微,朱义年. 沸石改性及其去除水中氨氮的实验研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(4): 635-638. [TONG X W, ZHU Y N. Experimental study on the modification of natural stellerite and its removal of ammonia nitrogen from water [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(4): 635-638. (in Chinese)]
- [9] 袁俊生,郎宇琪,张林栋,等. 沸石法工业污水氨氮治理技术研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(12): 60-63. [YUAN J S, LANG Y Q, ZHANG L D, et al. The study on treatment of NH_3 -N wastewater by clinoptilolite [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2002, 3(12): 60-63. (in Chinese)]
- [10] 田文华,文湘华,钱易. 沸石滤料曝气生物滤池去除 COD 和氨氮[J]. 中国给水排水, 2002, 18(12): 13-15. [TIAN W H, WEN X H, QIAN Y. Use of zeolite medium biological aerated filter for removal of COD and ammonia nitrogen [J]. China Water & Wastewater, 2002, 18(12): 13-15. (in Chinese)]
- [11] Chang W S, Tran H T, Park D H, et al. Ammonium nitrogen removal characteristics of zeolite media in a Biological Aerated Filter (BAF) for the treatment of textile wastewater [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 15(4): 524-528.
- [12] 段金明,林建清,方宏达,等. 改性沸石同步深度脱氮除磷的实验研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(5): 829-833. [DUAN J M, LIN J Q, FANG H D, et al. Experimental study on simultaneous removal of ammonium and phosphate in treated wastewater by modified zeolite [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(5): 829-833. (in Chinese)]

Research on zeolite modification and its removal of ammonia-nitrogen in source water

LIU Tong¹, YAN Gang², YAO Li-rong², LU Li-qiao², ZHAO Ting-ting², ZHANG Wen-yi²

(1. *Huatian Engineering & Technology Corporation, MCC, Ma'anshan 243005, China;*

2. *School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)*

Abstract: High concentration of ammonia-nitrogen in source water is extremely harmful to human health. How to remove ammonia-nitrogen efficiently and at low-cost in tap water has been a tough problem for numerous water plants. In this study, experiments were conducted using source water to investigate the effect of zeolite size, contact time and temperature upon the ammonia-nitrogen removal by zeolite modification with acid, salt and high temperature and the ammonia-nitrogen removal test. The results show that NaCl-modified zeolite has better removal efficiency. Under the condition of particle size being 0.8 ~ 1.7 mm, temperature of 25°C, contact time for 15 min, the ammonia-nitrogen concentration in source water is decreased from 4.43 mg/L to 0.3 mg/L, while the removal rate comes up to 93.2%. The mechanism of removing ammonia-nitrogen by modified zeolite is zeolite surface (and internal pore) adsorption and ion exchange. Using modified zeolite partially to replace the common quartz sand in fast filter is only needed for ordinary water plants to remove ammonia-nitrogen effectively in drinking water. Financial estimation show that the investment increases only by 33 ~ 39 yuan/m³, while the running costs basically un-increases.

Key words: modified zeolite; source water; ammonia-nitrogen; COD_{Mn}

责任编辑:汪美华

(上接第 83 页)

A prediction model of unsaturated residual slope soil with water content changes based on improved BP Neural Network

XIAO Zhi-yu¹, CHEN Chang-fu¹, PENG Zhao²

(1. *Institute of Geotechnical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;*

2. *Shenzhen Expressway Engineering Consultants Co. Ltd, Shenzhen 518034, China)*

Abstract: A study of the mechanical properties of an unsaturated residual slope soil is of the engineering significance. General laboratory triaxial tests are carried out to obtain the stress - strain relationship between the unsaturated residual slope soil and the changes in water content. Improved BP neural network prediction model is established based on test data. The results from comparing predicted values and measured values show that this network prediction model has good fitting precision and good generalization ability. The method can better predict the unsaturated residual slope soil strength under any corresponding water content. The results can also provide a reference for engineering applications.

Key words: unsaturated residual slope soil; suction pressure; water content; triaxial test; BP neural network

责任编辑:汪美华