

# 天然沸石在水处理中应用的中试研究

吴国荣<sup>1</sup> 邓慧萍<sup>2</sup> 邹哲<sup>3</sup>

(1. 上海市市政工程设计研究总院, 上海 200092; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 3. 上海复旦规划建筑设计研究院, 上海 200433)

**摘要:** 本中试主要研究天然沸石应用于微污染水源水中氨氮去除的各种影响因素和再生条件。试验结果表明: 试验中所用缙云沸石对有机物的处理能力有限, 对氨氮的去除率受进水浓度影响很大。在进水氨氮浓度较低时, 可能出现氨氮的反吐现象。此时若以出水氨氮浓度为沸石交换终点, 就造成了沸石交换容量的浪费, 建议后续设置生物活性炭工艺, 保障出水达标, 延长沸石工作周期。在保证一定接触时间的前提下, 采用 10 - 16m/h 的流速, 对氨氮的去除效果相差不大。沸石再生可采用流动再生方式, 试验中沸石再生的参数: pH 值为 11.6 %NaCl, 流速为 5m/hr, 再生时间为 2 小时左右, 再生速度快, 效果好。但综合考虑经济性、实用性, 可适当降低流速, 同时适当延长再生时间。

**关键词:** 沸石 水处理 氨氮 有机物 再生

## 1 项目背景

为了全面提高供水水质, 保障人民身体健康, 国家标准委和卫生部于 2006 年 12 月 29 日联合发布了《生活饮用水卫生标准》(GB 5749 - 2006), 其中氨氮的标准为 0.5mgNH<sub>3</sub>/L。

本中试研究采用的原水取自以某运河为水源的水厂滤后水。多年检测结果表明, 该水源受到区域内工业排放污染, 原水水质较差, 运河水源水主要超标指标中氨氮值最高达 10NH<sub>3</sub>/L 以上。此外, 运河在冬季枯水期时, 水中氨氮浓度出现升高现象。

目前污水处理及给水处理中的脱氮主要依靠生物法, 而生物法占用场地大, 投资大, 冬天生物无法取得良好的脱氮效果。而本中试原水在冬季枯水时期含氮量较高, 沸石的离子交换吸附作用正能很好地解决这

个问题。

## 2 试验材料和方案

### 2.1 试验选材

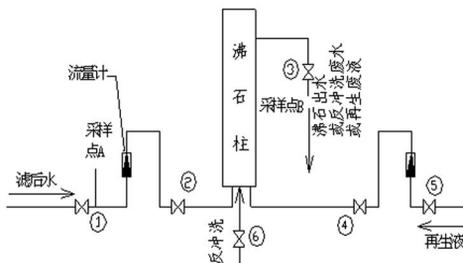
宗宫功<sup>[1]</sup>试验结果认为选用粒径小的沸石可使接触面增大, 去除率提高, 但粒径过小会使柱很快被堵塞而失去去除能力, 10~20 目(粒径为 0.8~1.7mm)左右的沸石最为适宜。

本中试采用的沸石为浙江缙云沸石, 沸石粒径为 0.8~1.5mm, 密度为 1800kg/m<sup>3</sup>, 交换容量为 110meq/100g 沸石。

### 2.2 试验方案

本中试主要研究天然沸石去除氨氮的各种影响因素, 选择最佳沸石工作和再生条件。

本中试规模为 1m<sup>3</sup>/hr, 试验工艺流程如图 1。



#### 1. 沸石过滤

滤后水 → 沸石罐 → 沸石出水

①、②、③开启, 关闭④、⑤、⑥。

#### 2. 反冲洗沸石

关闭①、②、④、⑤,

开启③、⑥。

#### 3. 沸石再生

关闭①、②、⑥,

开启③、④、⑤。

取样口有 2 个: A、B。

图 1 试验流程和操作

## 2.3 水质分析项目及方法

表 1 水质分析项目及方法

水质指标	分析方法
pH 值	pH 计
COD <sub>Mn</sub>	高锰酸钾氧化法
NO <sub>2</sub> - N	盐酸 - 萘胺酸比色法
NH <sub>3</sub> - N	纳氏试剂比色法

## 3 试验结果与分析

### 3.1 沸石吸附能力与水中氨氮浓度关系

试验中, 沸石吸附氨氮的反应明显表现了其离子交换的特性。当进水氨氮浓度发生变化, 沸石吸附发生相应变化, 如图 2 所示。图中所示为连续运行一周

后,沸石柱继续运行的氨氮去除情况。

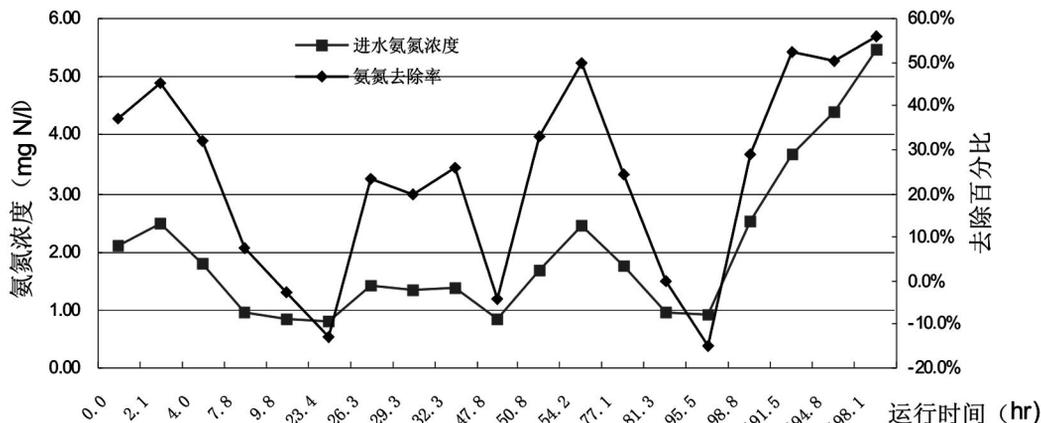


图2 水流速为 10m/ hr 时,去除率随进水氨氮浓度的变化情况

从图2可以得出,沸石吸附氨氮能力受进水浓度影响很大,表现为高浓度氨氮进水的去除率更高,对于冲击负荷具有一定的缓冲作用。在进水氨氮浓度较低时,可能出现氨氮的“反吐”现象。分析认为可能存在于沸石孔隙中尚未发生离子交换的氨氮重新回到水中,导致出水氨氮浓度升高。

沸石的吸附速率受进水氨氮浓度的影响,同时它还还与沸石的已吸附量有很大关系。当沸石运行一段时间后,沸石的吸附能力出现明显下降。对于沸石来说,反应速率很慢,如只采用沸石来保证出水氨氮达标,则在沸石饱和度很低时,即需要再生。沸石吸附能力与已吸附量的关系如图3所示。

3.2 沸石对氨氮去除率与其已吸附量的关系

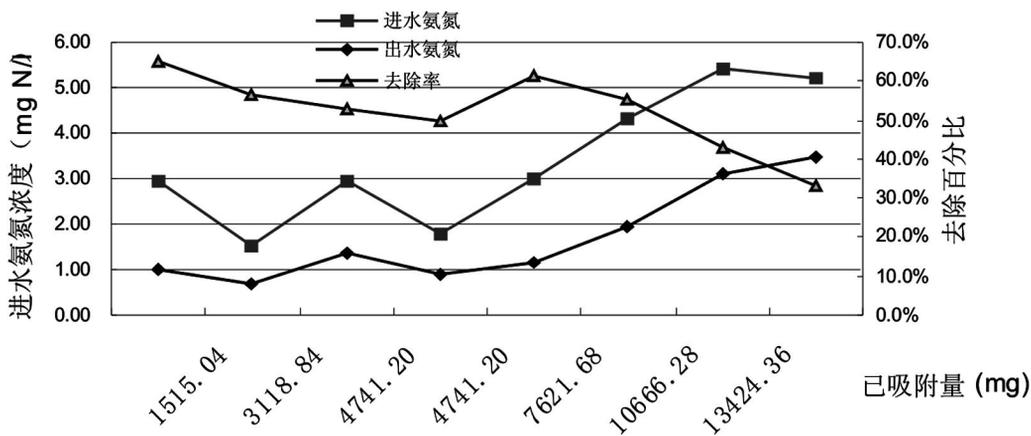


图3 沸石吸附能力与已吸附量的关系

由图3可知:沸石运行中,进水氨氮浓度趋势为上升阶段,但随着沸石的吸附量从 1515.04mg 增加至 13424.36mg,沸石的出水氨氮去除率一直呈现为下降趋势。因此沸石不同于一般树脂交换,没有明确的吸附终点。尤其当进水氨氮浓度波动大时,更是无法以出水的氨氮量来定沸石的饱和程度。

氨工艺中,对于较高氨氮的污染,较难保证出水达标。

3.3 沸石吸附有机物能力

沸石吸附有机物能力与沸石种类及有机物类型有关,沸石对极性物质吸附率更高,但由于在水溶液中,水的极性很强,有机物的吸附就变得很有限。

沸石对 COD 的去除情况如图4所示。

同时结合 3.1 节可知,对于滤后水仅使用沸石的除

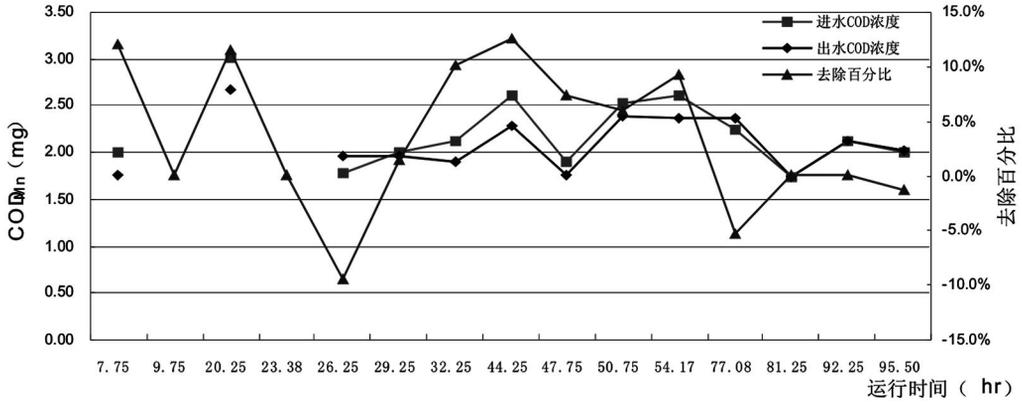


图4 沸石对 COD<sub>Mn</sub> 的去情况

从图4可以看到:沸石对于有机物的去除率不高。在运行到26.25hr时,去除率为负值,可认为是有机物从沸石中脱落下来,沸石除 COD<sub>Mn</sub> 效果不佳。

3.4 有机物吸附对沸石吸附氨氮的影响

沸石对有机物的吸附会导致沸石对氨氮的吸附能

力下降。有机物的吸附使得沸石的交换孔道堵塞,氨氮便不能到达吸附位,无法进行交换。试验发现,虽然滤后水经过沸石柱的水头损失较低,但经常性对沸石进行冲洗是必要的。

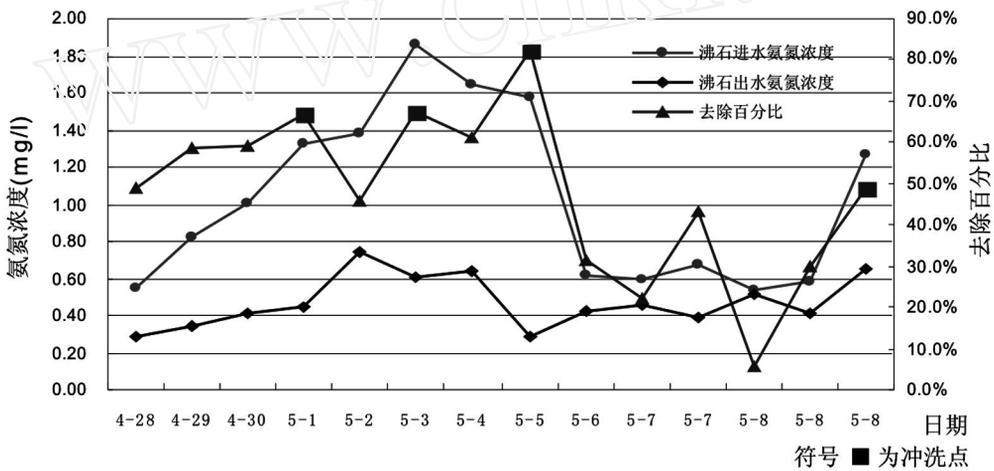


图5 沸石冲洗与氨氮去除百分比的关系

由图5可知,沸石柱分别在5月1日、3日、5日、8日冲洗后,沸石的吸附率明显有了提高,分析认为是沸石运行一段时间后,表面吸附较多的有机物,使氨氮的吸附受阻。冲洗可将沸石表面的有机物冲走,使之吸附能力得到部分恢复。中试冲洗水都是未经沸石处理的含氨水,所以可排除冲洗把沸石上的氨氮交换下来的可能性。

因此,生产中可根据进水中有机物量的多少,定期冲洗沸石以延长沸石的交换周期。

3.5 沸石交换接触时间与流速对吸附的影响

3.5.1 水流速度的影响

G.DIMOVA et al.<sup>[2]</sup>指出进水氨浓度 C 为 10 ~ 25mg/l,水流速范围为 3 ~ 15m/ hr 时,增加水的流速可加速离子交换过程,使最小接触时间减少,但这两者间

不成比例关系,可认为在较高水流速下运行是可行的。

本试验采用了三种流速,对沸石的吸附能力进行考察。试验结果分析如表2。

表2 流速与氨氮去除率的关系

进水氨氮时平均浓度 (mg N/l)	出水氨氮时平均浓度 (mg N/l)	流速 (m/ hr)	去除率
1.70	0.70	10	55.2 %
1.57	0.82	13	46.9 %
1.67	0.81	16	51.8 %

在流速为 16m/ hr 时,其去除率略低于沸石流速为 10m/ hr 的氨氮去除率。对于流速为 13m/ hr 的沸石去除率,由于进水浓度偏低,去除率大大下降。除去氨氮

的浓度影响,可见进水流速在 10~16m/hr 区间,对氨氮的去除率影响不大,因此,在满足一定的接触时间的条件下,较高流速在水处理中是可行的。

### 3.5.2 沸石高度对氨氮去除率的影响

王萍<sup>[3]</sup>等认为:并非沸石用量越多去除率越高,而是随着沸石用量增加,处理后水中钠离子增加,会使 pH 值升高。而氨与铵离子间存在化学平衡关系,当 pH 值增加时,氨分子增加,而沸石只能与铵离子发生离子交换,沸石吸附水中氨分子能力很弱,引起去除率下降。

Jorgenson<sup>[4]</sup>认为当 pH 值为 5 时,钠型沸石对氨选择性最优;当 pH 值大于 7 时,对氨选择性大大降低;当 pH 值大于 9 时,对氨无选择性。

宗官功在其试验中却发现沸石对氨的吸附过程中 pH 值变化极小<sup>[1]</sup>,本试验中沸石的进出水 pH 值变化也不大,结果如表 3 所示。由此可以看出在处理 pH 值为 7 左右的原水时,增加沸石高度,出水 pH 值增加很小,所以沸石高度增加造成的 pH 值升高可忽略。

表 3 沸石高度不同时,出水 pH 值的变化

沸石高度	检测次数编号 约 1 次/2hr	1	2	3	4	5	6	7	8
1.6 m	沸石进水 pH 值	6.73	6.99	6.78	6.7	7	6.68	6.82	6.86
	沸石出水 pH 值	6.73	6.82	6.82	6.72	7	6.72	6.86	6.79
2.3 m	沸石进水 pH 值	7.2	7.07	7.07	7	7.09	7.08	6.68	6.75
	沸石出水 pH 值	7.24	7.14	7.14	7.06	7.13	6.84	6.89	6.83

本试验在三种沸石高度下运行,试验结果中相应的去除率如表 4。

表 4 沸石高度与氨氮去除率的关系

高度(m)	去除率
1.6	34.7%
2	38.8%
2.3	68.1%

沸石的离子交换速度较慢,很难在短时间内进入沸石孔道,发生吸附。由于沸石厚度增加,也即是沸石

与氨氮的接触时间增加了。因此沸石的厚度增加大幅度地提高了氨氮的去除率。同时也证明了虽然沸石厚度增加,可能导致出水的 pH 值略微增加,但对铵离子与氨分子的转换的影响是微不足道的,它对氨氮的去除影响只是正面的,是应该充分考虑的。

### 3.6 沸石中的生物作用

沸石作为多孔矿物,亦可作为生物生长的良好载体,成为生物沸石,使除氨氮的能力得到提高。进出水中亚硝酸盐的变化情况如图 6 所示(进水平均亚硝酸盐浓度为 0.002mg N/l)。

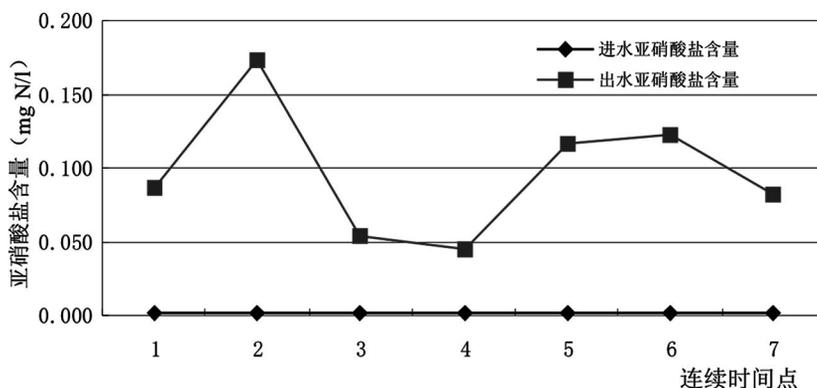


图 6 沸石进出水亚硝酸盐的变化

沸石中生长生物,可有助于沸石对氨氮的去除,并可对沸石进行部分再生。B. beler baykal 和 D. akca gürven<sup>[5]</sup>的试验中,有生物活动的沸石除氨率为 77%,而没有生物活动的沸石除氨率为 61%,这表明了生物的部分再生性能。

### 3.7 沸石的再生

本试验采用食盐溶液,直接加入 NaOH,调整其 pH 值制成再生溶液。再生选用了三种方式,试验一共进行了 9 次,如表 5。再生沸石对氨氮的去除率与再生方式的关系如表 6。试验对再生废液进行了比较,所得废液浓度与出水时间点关系如图 7,废液出水列于表 7。

表5 再生方案

再生方式	方式	1 浸泡			2 流动(5m/h)			3 流动(5m/h)		
	pH	11.24	10.15	11.23	9.5	10.6	10.99	11.2	11.6	11.08
再生	盐浓度	6.3%	5.5%	6.3%	5.25%	6.1%	6.3%	11.67%	10.0%	11.0%
对应的再生编号		1	6	8	2	5	9	3	4	7

表6 再生后沸石对氨氮的去除率与再生方式的关系

再生方式	1	2	3
去除率	29.7%	55.7%	56.2%

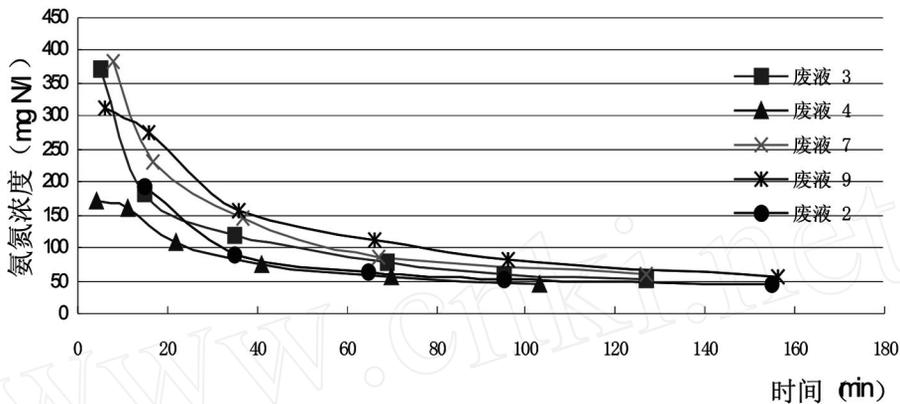


图7 再生废液中氨氮含量与各时间点关系

表7 各时间点的再生废液中含氮量和 NaCl 的百分浓度

再生编号	废液化验 数值	时间点					
		1	2	3	4	5	6
9	取样时间(min)	6	16	36	66	96	156
	pH 值	6.61	7.48	8.41	8.8	8.97	9.2
	含氮量(mg N/l)	312	274	157	110	83	56
	NaCl 百分浓度	3.32%	6.11%	6.01%	6.47%	6.60%	6.69%

表6中,可得出流动再生时,再生液保持pH值在10~11,盐含量为6%左右再生,然后再将pH值提高到11以上,盐含量为11%左右时,其效果并不明显。但碱及盐的耗量却大大增加,很不经济。

表7中,9号废液中pH值在再生后显著下降。再生最后阶段,pH值仍为9左右,表明了氨氮的脱附对pH值的大量消耗,有利于铵离子转化为分子态氨,对再生有利。

图7中,再生废液9号、3号、7号的初始出水中,氨氮含量相近似,可对其进行比较。第二种再生方式的再生废液9号废液中氨氮含量下降速率与第三种再生方式的3号、7号废液的下降速率的比较,可知的3号、7号废液氨氮含量下降曲线斜率更高,表明了高含盐量,高pH值的再生液初始再生效果良好。

由表7,再生废液9号中NaCl含量在16分钟以后便下降很少,利用率很低,而此时废液中氨氮含量仍为较高,可认为是初期再生下来的氨氮残余量在继续缓

慢排出,而再生应较为困难。此外,由图7曲线可知,在时间为100分钟,3号、7号出水氨氮值较9号更低,氨氮残留值都为50mg/l以上,且各曲线的值相差不大,并已较为趋缓。此时,沸石再生的效率非常低,而要以5m/hr的流速继续再生,必然存在很大的浪费。因此,实际生产中可采用较低的流速再生,适当延长再生时间,达到再生效果。

由表6,可知流动再生后的氨氮去除效果几乎是浸泡再生方式的两倍,但试验中再生液消耗量是浸泡的8倍左右。值得注意的是:尽管流动再生耗再生液量多,但由于其再生效果良好,可使得沸石运行周期延长,沸石出水质量好。

Jorgenson<sup>[4]</sup>认为再生时,残留于沸石孔隙中的OH<sup>-</sup>离子会影响吸附时的pH值。因此再生结束后,要注意进行反冲洗。

总结:采用高pH值、高含盐量、高流速的流动再生,再生速度快,效果更好。但综合考虑经济性、实用

性,选用流速较低的流动再生更为适用。

#### 4 结论

通过中试,我们可得出以下结论:

4.1 所用缙云沸石对有机物的处理能力有限,在进水氨氮浓度波动较大时,虽能大幅去除氨氮,抗冲击负荷能力强,但仍难以保证交换彻底,此时以出水氨氮浓度为沸石交换终点,就造成了沸石交换容量的浪费。建议后续设置生物活性炭工艺,进一步提升有机物的去除效果和发挥生物对低浓度氨氮的去除稳定性,保证出水氨氮达标,并可适当提高沸石交换终点时的氨氮吸附容量,延长沸石工作周期,发挥各自对氨氮去除的互补优势<sup>[6]</sup>。

4.2 沸石高度增加不会给氨氮交换带来不良影响,增加了交换时间,反而有积极作用。然而流速的增加会减少交换时间,但由于高流速会减少沸石表面水膜厚度,铵离子进入沸石孔道时间缩短。所以一定的高流速是可行的,本试验中10~16m/hr的流速的差别不大。

4.3 沸石的再生是沸石运行良好的关键。再生液的pH值、含盐量、流动速度是保证再生效果的控制因素。再生采用pH值为11,6%的NaCl再生液,流速为5m/hr,再生速度快,效果好。但综合考虑经济性、实用性,

可适当降低流速,同时适当延长再生时间。

#### 参考文献

- [1] G. Dimova et al. ,Combinated Filter for Ammonia Removal - Part I:Minimal Zeolite Contact Time and Requirements for Desorption, *Wat. Sci. Tech.* [J], 1999, 39(8): 123 - 129
- [2] 王萍等,氯化钠改性沸石吸附水中苯酚的研究, *中国给水排水* [J], 2000, 16(4): 11 - 13
- [3] 宗宫功, *污水除磷脱氮技术* [M], 中国环境科学出版社, 1987
- [4] Emmal. Cooney et al. ,Ammonia Removal from Wastewaters Using Natural Australian Zeolite I. Characterization of the Zeolite, *Separation Science and Technology* [J], 1999, 34(12): 2307 - 2327
- [5] Bilsenh Beler Baykal et al. ,Performance of Clinoptilolite Alone and in Combination with Sand Filters for the Removal Ammonia Peaks from Domestic Wastewater, *Wat. Sci. Tech.* [J], 1997, 35(7): 47 - 54
- [6] 邓慧萍等,沸石和活性炭除氨氮、有机物的互补作用, *中国给水排水* [J], 2004, 20(5): 50 - 52

## Pilot Experiment on Application of Natural Zeolites in Water Treatment

Wu Guorong<sup>1</sup> Deng Huiping<sup>2</sup> zouzhe<sup>3</sup>

(1. Shanghai Municipal Engineering Design General Institute, Shanghai, 200092;

2. School of Environmental Science and Engineering Tongji University, Shanghai, 200092;

3. Shanghai Urban Planning & Architectural Design Institute of Fudan University, Shanghai, 200433)

**Abstract:** this pilot experiment focuses on the influencing factors and reclaiming conditions of natural zeolites applied to remove ammonia from slightly polluted raw water. The ability of organic matter removal by Jiyun zeolites is limited, and the ratio of ammonia removal is considerably influenced by ammonia concentration in influent water. When the concentration is low, maybe ammonia leakage happens. If this leakage point is chosen as the final exchange point, the zeolite exchange volume is wasted. So the following biological carbon process is suggested to meet the regulation of water quality and extend the period of zeolite absorption. The experiment adopts the filter flow of 10~16m/h, and the effect of ammonia removal is similar when the hydraulic retention time is enough. The reclamation parameters of zeolite is adopted in the pilot experiment as follows, pH: 11, NaCl: 6%, filter flow: 5m/hr. Considering the economical and practical operational cost, the suggestion is given to adopt the lower flow for zeolite reclamation.

**Keywords:** zeolites water treatment ammonia organic matter reclamation