

# 有机物对沸石去除氨氮的影响

董秉直, 夏丽华, 高乃云

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

**摘 要:**采用改性的安徽繁昌天然斜发沸石, 进行有机物对氨氮去除的影响试验。结果表明: 沸石能有效地去除大分子的有机物, 对小分子有机物的去除效果很差。因此, 具有较大相对分子质量的有机物会妨碍沸石去除氨氮。去除大分子有机物能有效地提高氨氮的去除效果。混凝与沸石的组合能有效地去除氨氮和有机物。

**关键词:**天然沸石; 氨氮; 有机物; 分子量分布; 混凝

**中图分类号:** X703.5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-3770(2005)08-0010-04

给水水源受到污染的重要标志是氨氮含量的增加。尽管氨氮不会直接对人体健康产生危害, 但水中氨氮的存在会带来一系列的问题, 如增加氯的投加量, 导致产生大量的消毒副产物以及影响生物稳定性, 导致管网中的微生物繁殖, 影响水质等。因此, 去除氨氮是目前给水处理的重要课题。不同于有机物, 目前去除氨氮的方法较少, 仅有生物法, 包括生物接触氧化和生物活性炭。天然沸石是一种含水多孔硅铝酸盐矿物质, 具有离子交换功能。我国天然沸石的产地众多, 储量丰富, 利用沸石去除氨氮成为目前的研究的热点。

由于沸石去除氨氮是利用阳离子交换, 水中的无机离子对处理效果的影响很大。因此, 目前的研究多集中在评价各种无机离子对去除氨氮的影响<sup>[1,2]</sup>。一些研究表明沸石还有去除有机物的效果<sup>[3]</sup>, 但在这方面的研究还未深入进行。令人注意的是受到污染的水源中通常有氨氮和有机物, 因此, 如果沸石既能去除氨氮又能去除有机物, 它们之间有何关联以及如何相互影响, 这对提高沸石去除氨氮的效果具有重要的意义。目前还未发现这方面的研究报道。

## 1 试验和分析方法

### 1.1 沸石的改性

选用安徽繁昌的原矿的斜发沸石作为试验用沸石。将一定量的粒径为 200 目的沸石放入浓度为

1mol/L 的盐酸中浸泡 12h, 用清水冲洗后, 再置入氯化钠溶液内浸泡 24h, 用去离子水冲洗, 最后将沸石在 105℃ 下烘干制成改性沸石。

### 1.2 试验方法

将一定量的腐殖酸投加液溶解在去离子水中, 得到所需含量的有机物, 并将 pH 调节到 7.0。加入改性沸石, 在磁力搅拌器上搅拌 30min, 用 0.45μm 膜过滤, 测定过滤液的氨氮, TOC 和 UV<sub>254</sub>。

混凝剂采用硫酸铝, 粉末活性炭采用上海活性炭厂生产的木质炭 12mL。将所需量的沸石和混凝剂以及粉末活性炭投加到待处理的水样中, 在磁力搅拌器上搅拌 30min 后, 用 0.45μm 膜过滤, 测定过滤液的氨氮, TOC 和 UV<sub>254</sub>。

### 1.3 有机物的分子量分布测定

采用美国 Millipore 公司的 YM 超滤膜, 截留分子量为 30000, 10000, 3000 和 1000, 超滤器采用 Millipore 公司的 8400 型。测定方法可见有关的文献<sup>[4]</sup>。

### 1.4 分析方法

TOC 测定采用岛津 TOC-V<sub>CH</sub> 测定仪, UV<sub>254</sub> 测定采用 UV755B 紫外分光光度计, 氨氮测定采用纳氏试剂光度法。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 有机物对沸石去除氨氮的影响

图 1 为有机物对去除氨氮的影响, 由图可知,

收稿日期: 2004-07-25

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863) 资金资助, 2002AA601130 和国家科技攻关计划重大项目资助(200BA808A17)

作者简介: 董秉直(1955-), 男, 博士, 副教授; E-mail: dongbingzhi@online.sh.cn。

随着  $UV_{254}$  含量的增加, 氨氮的去除率开始略有下降, 当  $UV_{254}$  增至  $0.065\text{cm}^{-1}$  时, 有机物的影响开始明显。这表明: 水中的有机物含量越高, 它对沸石去除氨氮的影响也越大。

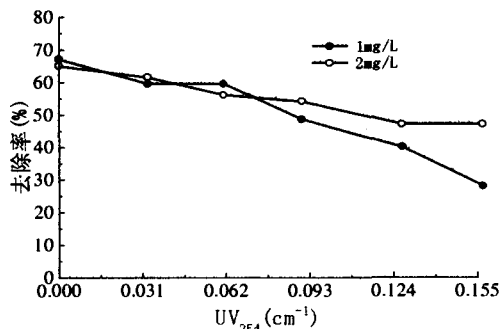


图1 有机物对沸石去除氨氮的影响 (沸石投加量 300mg/L)

水中氨氮含量为 1mg/L 时, 有机物的影响较氨氮 2mg/L 时的明显,  $UV_{254}$  为  $0.155\text{cm}^{-1}$  时, 氨氮去除率从 60% 下降到 30% 以下; 而对于氨氮 2mg/L, 仅从 53% 下降到 47%。这说明有机物的影响与水中氨氮含量有关。当氨氮含量较大时, 有机物的影响减弱; 当氨氮含量较小时, 有机物的影响加强。氨氮含量较大时, 扩散到沸石孔道内部的推动力增大, 因而有机物的影响减弱; 而当氨氮含量较小时, 扩散推动力减小, 则有机物的影响增加。

## 2.2 沸石去除有机物在相对分子质量上的特点

腐殖酸的相对分子质量如表 1 所示。投加沸石后的腐殖酸相对分子质量变化如图 2 和图 3 所示。从表 1 可以看出, 腐殖酸的  $UV_{254}$  主要是由相对分子质量大于  $3 \times 10^4$  组成, 占 74%, 而小于 1000 的仅占 9.4%。投加沸石对  $UV_{254}$  的去除效果达到了 65.8%, 从图 2 可知, 这主要是沸石能有效地去除大分子的  $UV_{254}$  的缘故。相对分子质量大于  $3 \times 10^4$  的去除达 61.5%, 占总去除量的 93.4%。随着相对分子质量的减少, 去除效果迅速下降。当相对分子质量小于 10000 时, 出现了  $UV_{254}$  反而增加的现象。这可能是沸石中的无机离子如钙钠等与腐殖酸产生络合反应, 产生表观尺寸较小的  $UV_{254}$  的缘故。腐殖酸的 TOC 主要是由大分子 ( $>3 \times 10^4$ ) 占 41.2% 和小分子 ( $<1000$ ) 占 34.3% 组成。沸石去除 TOC 的效果较差, 仅为 22.9%。从图 3 可以看出, 这主要是由于大

表 1 腐殖酸相对分子质量

| 相对分子质量 $\times 10^3$        | >30   | 30~10 | 10~3  | 3~1   | <1    |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| TOC (mg/L)                  | 1.81  | 0.576 | 0.436 | 0.06  | 1.507 |
| $UV_{254} (\text{cm}^{-1})$ | 0.087 | 0.014 | 0.001 | 0.004 | 0.011 |

分子的 TOC 所占比例较小以及处理后的小分子的 TOC 反而增加的缘故。由此可知, 沸石主要去除大分子的有机物, 对小分子的有机物不仅没有去除作用, 反而出现增加的趋势。

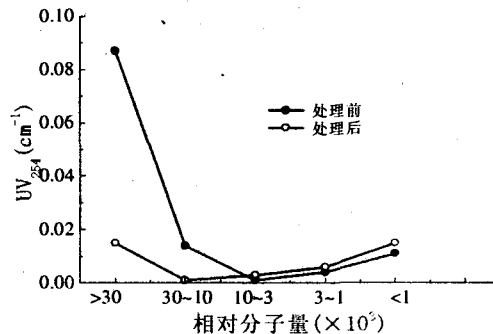


图2 沸石去除腐殖酸的  $UV_{254}$  在相对分子质量上的特点 (沸石投加量 300mg/L)

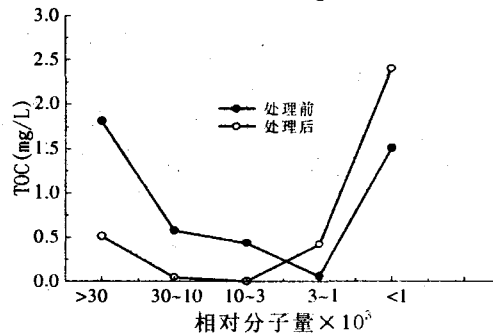


图3 沸石去除腐殖酸的 TOC 在相对分子质量上的特点 (沸石投加量 300mg/L)

由于阳离子的电离, 沸石骨架上的活性基团具有负电性。依靠这种静电引力, 沸石对溶液中的有机物具有选择吸附作用。一些研究者认为<sup>[9]</sup>, 沸石对天然水中的极性较强的有机物, 如带有羧酸基团的有机物去除效果较好。但天然有机物如腐殖酸由于在中性环境下羧酸基团的电离, 往往带有负电荷。由于这类有机物的表面电性与沸石相同, 沸石去除腐殖酸的效果不应乐观。由于相对分子质量较大的有机物具有较强的疏水性, 极性相应较弱, 容易接近沸石, 从而为沸石所去除。

为了进一步了解沸石去除有机物的特点, 选择微污染水作为处理对象。试验用水取自同济大学校园内的河水, 由于受到生活污水的污染, 该河水富营养

表 2 主要水质指标

| 水质指标                        | 数值    |
|-----------------------------|-------|
| 浊度 (NTU)                    | 5.24  |
| pH                          | 7.58  |
| TOC (mg/L)                  | 5.94  |
| $UV_{254} (\text{cm}^{-1})$ | 0.094 |
| 氨氮 (mg/L)                   | 2.22  |

化严重,氨氮含量较高。主要水质指标如表2所示。

为了凸现沸石去除效果,加大了沸石投加量到2g/L,沸石处理微污染原水在有机物相对分子质量的效果如图4和图5所示。由表3可知,原水的UV<sub>254</sub>主要是由小分子(<3000)的有机物组成,占了75.5%。沸石处理微污染水的UV<sub>254</sub>的效果较差,仅为12.7%。从各个相对分子质量的区间分析,大分子(>3×10<sup>4</sup>)的得到了全部的去除,分子质量在3000~1000以及<1000的小分子也得到了部分的去除。显然,沸石去除UV<sub>254</sub>差的原因是由于原水中的UV<sub>254</sub>主要为小分子。TOC情况类似于UV<sub>254</sub>,原水中小于3000的TOC占69.4%。沸石去除TOC的效果仅为13.2%,而且大部分的去除效果为>3×10<sup>4</sup>所贡献,占总去除量的75%。由此可见,沸石处理天然水源的结果与腐殖酸一致,即沸石只能去除大分子的有机物,而对小分子的有机物,效果很差。

表3 微污染水的有机物相对分子质量分布

| 相对分子质量(×10 <sup>3</sup> )              | >30   | 30~10 | 10~3  | 3~1   | <1    |
|----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| TOC/(mg/L)                             | 0.59  | 0.6   | 0.628 | 1.541 | 2.586 |
| UV <sub>254</sub> /(cm <sup>-1</sup> ) | 0.001 | 0.007 | 0.015 | 0.025 | 0.046 |

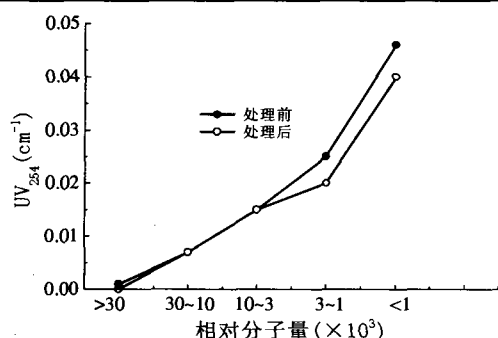


图4 沸石处理微污染水在相对分子质量上的特点 (沸石投加量 2g/L)

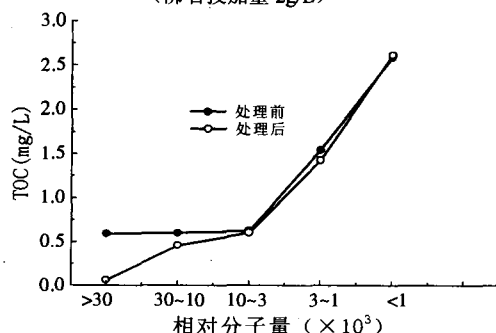


图5 沸石处理微污染水在相对分子质量上的特点 (沸石投加量 2g/L)

### 2.3 沸石与混凝和粉末活性炭联用去除氨氮

由于大部分的天然水源的有机物主要由小分子组成,因此,沸石去除有机物的效果有限。例如,李德

生等人采用沸石滤料进行了黄河原水的试验<sup>[9]</sup>,发现沸石对COD<sub>Mn</sub>的去除效果仅有10%~15%,略高于石英砂的8%。因此,考察沸石去除有机物的重点不应在于有机物的本身,而应在于提高沸石去除氨氮的效果。从上述的研究可知,水中有有机物,特别是大分子有机物的存在妨碍了氨氮的去除,因此,去除有机物能有效地提高氨氮的去除效果。

混凝剂能有效地去除相对分子质量较大的有机物<sup>[7]</sup>,因此,沸石与混凝剂的联用有望提高氨氮的去除效果。用去离子水将腐殖酸和氯化铵配制成氨氮1mg/L和UV<sub>254</sub>为0.129cm<sup>-1</sup>的试验用水。进行单独投加沸石和沸石与混凝剂同时投加的比较试验,结果如图6所示。从图6可以看出,单独投加沸石时,沸石去除UV<sub>254</sub>仅为16%,而去除氨氮为74%。但如果同时投加混凝剂和沸石,则UV<sub>254</sub>的去除率提高到73%,同时氨氮的去除率也提高到84%,这结果与单独投加沸石相比,氨氮的去除效果提高了10%。显然,氨氮去除效果的提高是由于混凝去除了有机物;从而消除了有机物对氨氮的影响的缘故。

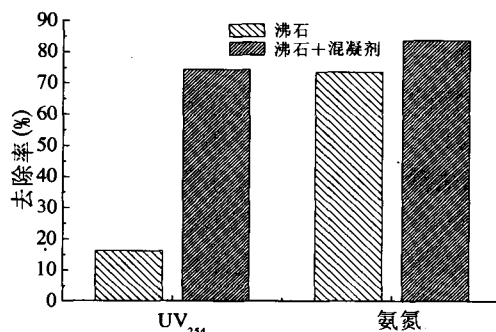


图6 沸石与混凝联用对提高去除氨氮的效果 (氨氮1mg/L,UV<sub>254</sub>为0.129cm<sup>-1</sup>,硫酸铝投加量25mg/L,沸石投加量2g/L)

为了进一步考察有机物对氨氮的影响,采用天然原水进行试验。原水仍然采用同济大学校园内的河水,水质如表2和表3所示。试验采用单独投加沸石(沸石投加量2g/L),沸石与粉末活性炭(粉末炭投加量20mg/L)同时投加和沸石与混凝剂(混凝剂投加量25mg/L)同时投加三种方式比较,考察有机物对氨氮去除的影响。

结果表明,当UV<sub>254</sub>为0.094cm<sup>-1</sup>时,去除UV<sub>254</sub>的效果好坏顺序为沸石+粉末炭>沸石+混凝剂>沸石,随着有机物去除效果的提高,氨氮的去除率基本不变。这种情况的产生是由于原水的大分子的有机物很少,有机物对氨氮的影响很小。投加一定量的腐殖酸到天然水中,将UV<sub>254</sub>提高到0.177cm<sup>-1</sup>。不同

工艺去除  $UV_{254}$  的效果顺序与  $UV_{254}$  为  $0.094\text{cm}^{-1}$  时的相同, 但氨氮的去除效果有所变化。单独投加沸石去除氨氮的效果为 40%, 而同时投加粉末炭的情况下, 氨氮去除率略有提高; 同时投加混凝剂时, 氨氮去除率明显提高, 达到 53.8%。投加腐殖酸使原水中的大分子有机物的比例增加, 混凝剂有效地去除大分子有机物, 从而提高了沸石去除氨氮的效果。

继续增加腐殖酸的投加量, 使  $UV_{254}$  达到  $0.213\text{cm}^{-1}$ 。试验结果表明, 大分子有机物的增加, 导致单独投加沸石去除氨氮效果下降, 从 40% 下降到 33.8%。这是由于大分子有机物对氨氮的干扰的缘故。沸石和粉末炭同时投加时,  $UV_{254}$  去除率增加到 20%, 同时氨氮的去除率从 33.8% 增加到 58%; 沸石和混凝剂同时投加时,  $UV_{254}$  去除效果从单独投加沸石的 0.46% 提高到 69.4%, 同时氨氮的去除率从 33.8% 增加到 64%。

上述的试验结果充分表明: 提高氨氮的去除率的关键是提高去除大分子有机物的效果。由于混凝能有效地去除大分子有机物, 因此, 混凝与沸石联用具有协同作用。

### 3 结 论

大分子的有机物会影响沸石去除氨氮, 大分子的有机物的含量越高, 影响也越明显; 沸石能有效地去除相对分子质量较大的有机物, 因此, 去除这类的有机物能有助于提高沸石去除氨氮; 由于混凝能有效地去除大分子有机物, 因此, 混凝与沸石联用能有效地去除有机物和氨氮。

### 参考文献:

- [1] 温东辉, 唐孝炎. 天然斜发沸石对溶液中  $\text{NH}_4^+$  的物化作用机理[J]. 中国环境科学, 2003, 23 (5): 509-514.
- [2] 张曦, 吴为中, 温东辉, 等. 氨氮在天然沸石上的吸附及解吸[J]. 环境化学, 2003, 22 (2): 166-171.
- [3] 何杰, 刘玉林, 谢同凤. 天然沸石用于去除水体中有机污染物的效果[J]. 水处理技术, 1998, 24 (5): 286-288.
- [4] 董秉直, 曹达文, 范瑾初, 等. 黄浦江水源的溶解性有机物分子量分布变化的特点[J]. 环境科学学报, 2001, 21 (5): 553-556.
- [5] 高俊敏, 郑泽根, 王琰, 等. 沸石在水处理中的应用[J]. 重庆建筑大学学报, 23 (1): 114-117.
- [6] 李德生, 张金萍. 沸石滤料对黄河原水的处理效果[J]. 中国给水排水, 2002, 18 (12): 37-38.
- [7] 董秉直, 曹达文, 范瑾初, 等. UF 膜与混凝粉末活性炭联用处理微污染原水[J]. 环境科学, 2001, 22 (1): 37-40.

## INFLUENCE OF ORGANICS ON AMMONIA-NITROGEN REMOVAL BY ZEOLITE

Dong Bing-zhi, Xia Li-hua, Gao Nai-yun

(School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The natural clinoptilolite zeolite of Fan'chang County, Anhui Province, was selected and modified for evaluating impact of organics on removal of ammonia-nitrogen by zeolite. The results demonstrated that the zeolite could be effective for removing higher molecular weight (MW) organics but less effective at lower one. Therefore, removal of organics with higher MW could enhance the efficiency of ammonia-nitrogen removal by zeolite, which might otherwise impede the removal. The zeolite coupled with coagulation can remove both ammonia-nitrogen and organics effectively.

**Key words:** natural zeolite; ammonia-nitrogen; organics; distribution of molecular weight; coagulation

## 邮购《水处理技术》精装合订本启事

2004 年《水处理技术》精装合订本业已装订完毕, 邮购价格: 80 元 / 本, 有需要者请与编辑部联系。地址: 杭州市文华路 50 号; 邮编: 310012; 电话: 0571-88935417, 88935347; 传真: 0571-88935430  
电子邮件地址: editorchinawater@126.com。

另外, 编辑部现有 2000~2003 年《水处理技术》精装合订本供应, 邮购价格: 70 元 / 本。尚存少量 1992-1999 年《水处理技术》精装合订本可供, 邮购价格: 60 元 / 本。

《水处理技术》编辑部