

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20190229

## 吸附-超滤组合工艺对低浓度氨氮废水的处理研究

王皓辉, 郝林林, 李桂菊  
(天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457)

**摘要:** 天津市污水综合排放标准(DB 12/356—2018)对出水氨氮提出更高要求,针对常规处理工艺无法使氨氮达标排放的问题,本文以天然斜发沸石原料,采用热盐改性方法制备了 HNa-Ze 吸附剂,并采用吸附-超滤组合工艺解决粉末态吸附剂难以有效分离的问题.通过对 HNa-Ze 进行吸附等温线和吸附动力学实验,探究 HNa-Ze 吸附性能,并从粒径、投加量、膜污染 3 方面考察装置的运行条件.结果表明:HNa-Ze 吸附氨氮的过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温线模型;HNa-Ze 对氨氮的吸附效果比天然沸石提高 42.5%,选择 30 min 的水力停留时间,20 g/L 的初始投加量,出水氨氮为 1.47 mg/L,达到天津市污水综合排放标准一级标准.

**关键词:** 氨氮;改性沸石;吸附;超滤

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2020)06-0037-07

## Treatment of Low Concentrated Ammonia Nitrogen Wastewater with Adsorption and Ultrafiltration

WANG Haohui, HAO Linlin, LI Guiju

(College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Tianjin Integrated Wastewater Discharge Standards(DB 12/356-2018) put forward higher requirements for the effluent ammonia nitrogen, but the conventional treatment can not make the ammonia nitrogen meet the standards. In this research, natural clinoptilolite was used as a raw material and hot salt modification as the method. HNa-Ze adsorbent was prepared and the adsorption/ultrafiltration combination process was employed to solve the problem that the powder adsorbent can not effectively carry out the work of separation. The adsorption isotherm and adsorption kinetics of HNa-Ze were used to investigate the adsorption performance of HNa-Ze, and the operating conditions of the device were studied from three aspects: particle size, dosage and membrane fouling. The results show that the process of HNa-Ze adsorption of ammonia nitrogen conforms to the quasi-secondary kinetic model and the Langmuir adsorption isotherm model. The ammonia nitrogen adsorption effect of HNa-Ze is 42.5%, higher than that of natural zeolite. The hydraulic retention time is 30 min, the initial dosage is 20 g/L, and the ammonia nitrogen effluent is 1.47 mg/L, which can meet the first standards of the city requirement.

**Key words:** ammonia nitrogen; modified zeolite; adsorption; ultrafiltration

水体污染的典型问题之一是水体富营养化<sup>[1]</sup>,这是一种由于大量的工业废水以及生活污水排入湖泊、水库、河口等缓流水体后,造成因水中氮、磷等营养元素含量过多而导致的水质污染情况.随着《“十三五”主要污染物总量控制规划》的出台,氨氮污染物成为衡量水体污染程度的第二项约束性控制指标,是我国“十三五”期间重点控制的污染物之一<sup>[2-3]</sup>.

目前常用的水中氨氮去除方法主要有生物脱氮法、氨氮吹脱法、化学沉淀法、折点加氯法与离子交换吸附法等<sup>[4]</sup>.针对深度处理中低浓度氨氮废水的研究中,沸石吸附法由于其成本低,去除效果好,便于操作等优点被广泛研究. Minato 等<sup>[5]</sup>发现沸石对氨氮吸附能力可以通过马弗炉焙烧和碱浸泡进行提升.李忠等<sup>[6]</sup>发现钠改性沸石在吸附 15 mg/L 的氨氮废水

收稿日期: 2019-09-03; 修回日期: 2019-11-11

作者简介: 王皓辉(1995—),男,天津人,硕士研究生;通信作者: 李桂菊,教授, liguij@tust.edu.cn

时,吸附容量可达到 2.5 mg/g,  $K^+$  和  $Na^+$  会显著影响实验结果,但  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  则对吸附氨氮影响较小. 唐登勇等<sup>[7]</sup>用 0.8 mol/L 的氯化钠溶液,按照固液比 1:20 加入天然沸石进行改性,装填改性沸石的吸附柱有效出水量是天然沸石的 2.67 倍.

近年来,对沸石吸附材料的研究大多为静态吸附或模拟吸附柱床研究,然而,吸附柱床在实际运行中存在耗能巨大、装置死体积较大和吸附剂利用率低等问题,Adam 等<sup>[4]</sup>指出吸附-膜组合技术将是污水脱氮的发展趋势. 因此,为解决上述问题,本研究提出一种新型吸附-超滤组合工艺,该工艺不仅能够实现较高浓度沸石吸附材料的有效分离,还可以有效避免出现死体积,提高沸石吸附材料的吸附效率<sup>[8]</sup>.

本文为提升吸附剂对氨氮的离子交换能力,采用热盐改性方法制备了 HNa-Ze 吸附剂,并通过吸附等温线和吸附动力学探讨了其对氨氮的去除性能;提出吸附-超滤组合装置,利用粉末改性沸石吸附剂对水中的氨氮进行高效的吸附后,再启动超滤膜过滤出水. 超滤膜可将较高浓度的粉末沸石截留在吸附池中,便于后续吸附剂的分离回收、重复使用和再生处理<sup>[9-10]</sup>. 并针对吸附-超滤组合工艺,考察粉末沸石粒径、投加量和运行时间等对氨氮处理效果以及超滤膜比通量的影响<sup>[11]</sup>.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

实验所用沸石为产自商丘市的天然斜发沸石. 实验所用超滤膜组件是由某公司提供的 PVC 内压式中空纤维膜,单个膜组件的膜面积为  $5 m^2$ ,设计通量为  $9 \sim 12 L/(m^2 \cdot h)$ ,平均孔径为  $1 \mu m$ . 实验所用模拟废水为 15 mg/L 氯化铵溶液. 真实废水采自生活污水污水处理厂二沉池出水,二沉池出水水质见表 1.

表 1 二沉池出水水质

Tab. 1 Secondary sedimentation water quality

水质指标	数值范围	水质指标	数值范围
COD/( $mg \cdot L^{-1}$ )	30 ~ 60	TN/( $mg \cdot L^{-1}$ )	19 ~ 35
氨氮/( $mg \cdot L^{-1}$ )	6 ~ 12	TP/( $mg \cdot L^{-1}$ )	1.02 ~ 3.51
浊度/NTU	5.2 ~ 15.2	pH	6 ~ 8

### 1.2 实验装置

采用实验室小试规模的浸没式中空纤维膜处理装置进行废水处理,实验装置示意图如图 1 所示,装置尺寸为  $750 mm \times 250 mm \times 440 mm$ ,容积为 60 L.

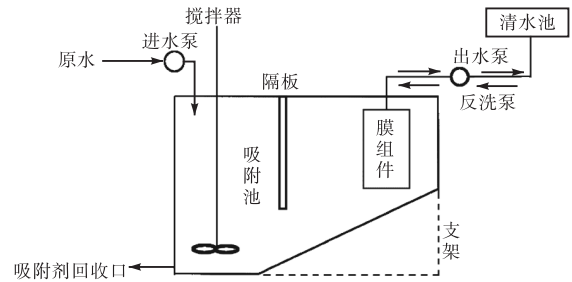


图 1 吸附-超滤膜组合工艺实验装置示意图

Fig. 1 Adsorption-ultrafiltration membrane experimental device

### 1.3 实验方案

#### 1.3.1 改性沸石制备

称取 25 g 天然沸石于马弗炉中,在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  的温度下煅烧 2 h,冷却后置于 0.5 mol/L 氯化钠溶液中搅拌 12 h 后,用 2 L 超纯水冲洗,于烘箱中在  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  下烘干,粉碎后过筛备用,命名为 HNa-Ze. 在前期实验中,比较了不同浓度 (0.25、0.5、1.0、1.5、2.0 mol/L) 氯化钠溶液的改性效果. 改性沸石对氨氮的吸附效果最初随着氯化钠溶液浓度的上升而提升,在 0.5 mol/L 后开始平缓,所以从利用率和成本的角度考虑,选择 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液. 为了更好地考察 HNa-Ze 对氨氮的吸附效果,单因素实验采用 15 mg/L 的氯化铵溶液模拟废水. 取 100 mL 模拟废水置于锥形瓶中,并加入吸附剂投加量为 5 g/L 的天然沸石和 HNa-Ze,以 160 r/min 振荡 3 h,抽滤后测定氨氮浓度,计算氨氮的去除率和吸附剂的吸附容量.

#### 1.3.2 吸附等温线拟合

配制 100 mL 质量浓度分别为 15、25、35、70、100、135、170、250、350、450 mg/L 的  $NH_4Cl$  溶液,加入 0.5 g HNa-Ze 于溶液中振荡 4 h,温度为  $20 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,测定吸附后的剩余氨氮浓度.

采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型,对比吸附剂对氨氮的吸附性能. Langmuir 模型用于描述单分子层均匀表面的吸附, Freundlich 模型用于描述不均匀表面的吸附.

Langmuir 模型的方程为

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/(K_L q_m) \quad (1)$$

Freundlich 模型的方程为

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (2)$$

式中:  $q_e$  为平衡吸附量, mg/g;  $q_m$  为最大吸附量, mg/g;  $C_e$  为溶液中氨氮的平衡质量浓度, mg/L;  $K_L$  为 Langmuir 吸附系数;  $K_F$  为 Freundlich 吸附系数;  $1/n$  为与吸附强度有关的非均相参数.

### 1.3.3 吸附动力学拟合

配制 100 mL 质量浓度为 15 mg/L 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液, 加入 0.5 g HNa-Ze 吸附剂, 吸附时间分别为 10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、120、150、180、240 min, 分别测定不同时刻的剩余氨氮浓度。

准一级动力学模型假设吸附速率是由吸附剂表面的活性位点所控制, 而准二级动力学模型是基于吸附速率受吸附剂表面官能团的相互作用如电子转移和共价键影响。

准一级动力学模型表达式为

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

准二级动力学模型表达式为

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

式中:  $t$  为反应时间, min;  $Q_e$  为平衡吸附容量, mg/g;  $Q_t$  为任意时间的吸附容量, mg/g;  $k_1$  为准一级吸附的速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为准二级吸附的速率常数,  $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ 。

### 1.3.4 运行参数对氨氮去除效果的影响

实验运行参数的筛选使用模拟废水, 实验装置采用间歇出水方式, 水力停留时间(HRT)为 2 h, 水力反冲洗方式, 反冲洗强度为  $50 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ , 超滤与反洗时间比为 59 : 1, 实验期间水温为  $25^\circ\text{C}$ , pH 为 6.5, 出水压力为 1 MPa。HNa-Ze 为一次性投加, 实验期间不换 HNa-Ze, 通过单因素实验确定 HNa-Ze 投加量、反洗通量和反洗时间等运行参数, 讨论投加量和粒径对去除氨氮效果和膜污染的影响, 确定最佳运行参数。以二沉池出水为实验用水进行真实废水实验, 在最佳运行参数下进行实验。通过蠕动泵调节进出水流速, 使 HRT 分别为 20、30、40 min, 连续运行装置, 测定不同时刻出水氨氮。

氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定(HJ 535—2009)。膜比通量( $J_{\text{SF}}$ )是单位时间、单位操作压力下每平方米膜面积所透过的水量, 本文使用归一化膜比通量( $J_{\text{SF}}/J_{\text{SF0}}$ ), 考察超滤过程中的总膜污染、可逆膜污染及不可逆膜污染的状况。装置在运行初始时的归一化膜比通量为 1,  $J_{\text{SF}}/J_{\text{SF0}}$  的值越大, 说明膜比通量的衰减越小。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HNa-Ze 的吸附效果

#### 2.1.1 沸石改性前后对氨氮去除效果的对比

改性前后对氨氮去除效果的比较如图 2 所示, 改

性前后吸附剂的表面性状及 EDS 能谱分析如图 3、图 4 所示。

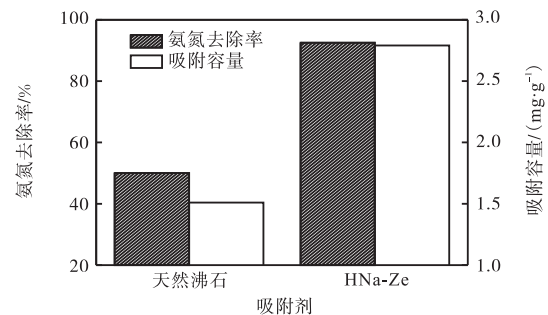
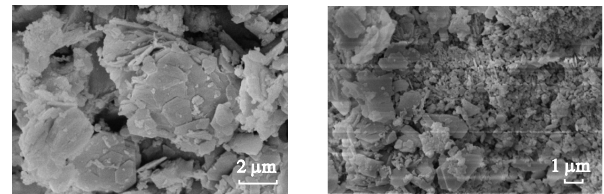


图 2 改性前后对氨氮去除效果的比较

Fig. 2 Comparison of ammonia nitrogen removal before and after modification

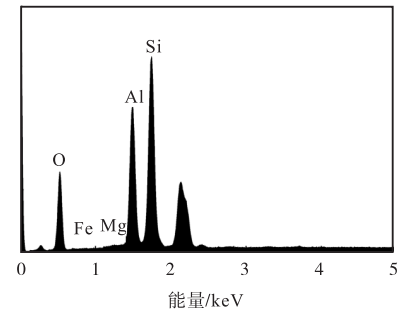


(a) 改性前

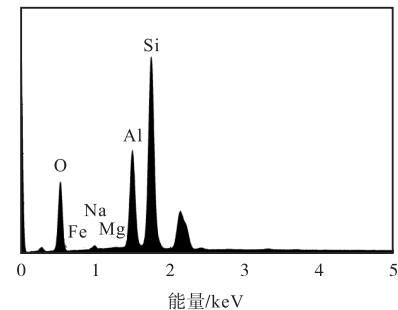
(b) 改性后

图 3 改性前后吸附剂表面性状

Fig. 3 Surface properties of adsorbents before and after modification



(a) 天然沸石



(b) HNa-Ze

图 4 天然沸石与 HNa-Ze 的 EDS 能谱分析

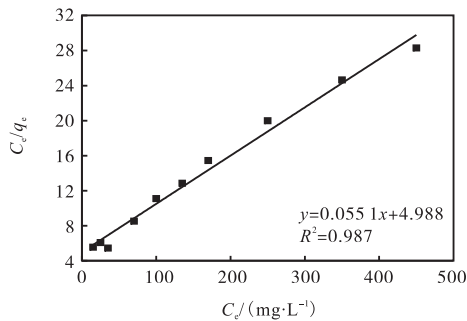
Fig. 4 EDS energy spectrum of natural zeolite and HNa-Ze

由图 2 可知: 改性后对氨氮的去除率由 50% 提升至 92.5%, 较天然沸石提升 42.5%。吸附容量由

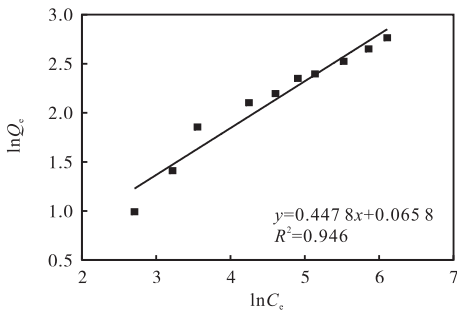
1.51 mg/g 提升至 2.79 mg/g. 通过 SEM、EDS 分析 (图 3、图 4) 可知高温预处理疏通沸石的孔道结构, NaCl 溶液中  $\text{Na}^+$  交换下  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等阳离子,  $\text{Na}^+$  占据离子交换活性位点, 提高了对  $\text{NH}_4^+$  交换能力且改性并未损坏沸石的鳞片状结构, HNa-Ze 较天然沸石对氨氮的吸附效果有较为明显的提升.

2.1.2 吸附等温线拟合

为了探究 HNa-Ze 对氨氮的吸附机理, 利用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线对实验结果进行拟合. 吸附等温线见图 5. Langmuir 吸附等温线的回归参数:  $K_L = 0.1105$ 、 $q_m = 18.149 \text{ mg/g}$ 、 $R^2 = 0.987$ ; Freundlich 吸附等温线的回归参数:  $K_F = 0.9364$ 、 $1/n = 0.4778$ 、 $R^2 = 0.946$ .



(a) Langmuir 吸附等温线



(b) Freundlich 吸附等温线

图 5 Langmuir 吸附等温线与 Freundlich 吸附等温线拟合

Fig. 5 Fitting of Langmuir adsorption isotherm and Freundlich adsorption isotherm

实验结果表明, Langmuir 模型的相关系数略高于 Freundlich 模型的相关系数, 二者均在 0.94 以上, Freundlich 模型的吸附平衡常数较高, HNa-Ze 对氨氮的吸附用两种吸附等温线均能很好地描述. 这意味着 HNa-Ze 的氨氮吸附中物理吸附和化学作用并存. 另外, Freundlich 模型中  $1/n = 0.4778$ , 说明初始浓度的提高有助于 HNa-Ze 吸附氨氮.

2.1.3 吸附动力学拟合

为探究吸附过程中的吸附速率、影响吸附速率的

因素以及解释反应速率规律的可能机理, 对 HNa-Ze 进行准一级和准二级动力学模型的实验和拟合, 研究 HNa-Ze 对氨氮吸附速率的变化, 动力学模型拟合参数结果见表 2.

表 2 动力学模型拟合参数

Tab. 2 Kinetic model fitting parameters

温度/°C	准一级动力学模型		
	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_1/min^{-1}$	$R^2$
20	2.589 6	0.030 7	0.985 0
40	2.666 8	0.034 2	0.977 0
60	2.686 7	0.036 2	0.984 5
温度/°C	准二级动力学模型		
	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$R^2$
20	3.068 9	0.011 9	0.998 4
40	3.115 7	0.013 7	0.997 7
60	3.103 0	0.015 2	0.998 4

实验结果表明: HNa-Ze 吸附氨氮的速率与准一级反应动力学方程和准二级反应动力学进行拟合, 准二级动力学方程拟合程度更好. 从表 2 准二级动力学模型参数可以看出: HNa-Ze 对溶液中氨氮的吸附速率随着温度的升高变快, 温度由 20 °C 升至 60 °C,  $k_2$  由 0.011 9 g/(mg·min) 提升至 0.015 2 g/(mg·min). 通过计算可知 20、40、60 °C 对应的  $\Delta G$  分别为 -1.52、-2.29、-2.56 kJ/mol, 吸附体系的  $\Delta G < 0$  表明 HNa-Ze 颗粒吸附氨氮是自发过程. 随着温度升高,  $\Delta G$  逐渐减小, 证明温度的升高对 HNa-Ze 吸附氨氮的过程是有利的, 因此反应速率常数  $k_2$  变大.

HNa-Ze 对氨氮的吸附反应的第一阶段应该是静电引力作用, 吸附速率较快, 因此对准一级动力学模型有较好的拟合程度. 吸附动力学曲线以及准二级反应动力学得出的理论吸附量与实验吸附量较为接近, 因此准二级反应动力学方程能更好地描述氨氮在沸石颗粒上的吸附过程. 由于准二级反应动力学方程是基于化学吸附, 可见沸石颗粒吸附氨氮的基本原理属于化学吸附, 主要是离子交换.

2.2 不同运行参数对吸附-超滤组合工艺去除氨氮效果的影响

2.2.1 HNa-Ze 投加量对氨氮吸附效果的影响

实验中 HNa-Ze 使用 100 ~ 200 目的粒径, HNa-Ze 投加量为 10、20、25 g/L, 装置使用间歇出水, HRT 为 2 h, 不更换吸附剂的条件下重复 3 组, 考察沸石投加量对氨氮的吸附效果, 结果如图 6 所示. 在不投加吸附剂的情况下, 出水氨氮浓度几乎没有变化, 实验证实超滤膜本身对氨氮的去除没有效果, 这是由于超滤膜的孔径 (2 nm) 大于铵根离子 (0.25 nm). 2 h 后

投加量分别为 10、20、25 g/L 时,剩余氨氮浓度分别为 2.8、1.02、0.85 mg/L,重复 3 次后,出水氨氮虽然略有提高,20 g/L 和 25 g/L 的投加量下的剩余氨氮浓度分别为 1.48 mg/g 和 1.28 mg/g,基本达到天津市污水综合排放标准(DB12/356—2018)一级标准处理要求,随着粉末 HNa-Ze 投加量的提高,氨氮的吸附率和吸附速率都有所提高,但 25 g/L 较 20 g/L 提升并不明显。从经济的角度考虑,装置中粉末 HNa-Ze 的投加量选为 20 g/L。

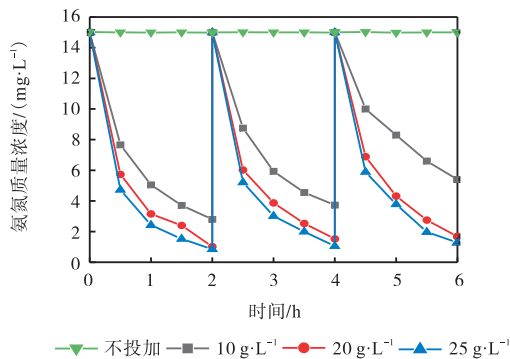


图 6 不同 HNa-Ze 用量对装置处理效果的影响

Fig. 6 Effect of different HNa-Ze dosage on the treatment efficiency of the device

### 2.2.2 不同粒径对装置吸附氨氮效果的影响

在一定的转速搅拌下,不同粒径的 HNa-Ze 在水中的分散程度不同,会对 HNa-Ze 的吸附速率有一定的影响。HNa-Ze 投加量为 20 g/L,选择 HNa-Ze 粒径为 30~50 目、100~200 目、200~500 目、小于 1500 目,实验结果如图 7 所示。

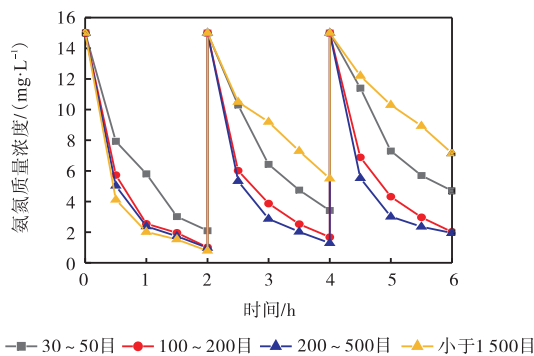


图 7 粒径对装置去除氨氮效果的影响

Fig. 7 Effect of particle size on the removal of ammonia nitrogen

在第一个周期中,30~50 目的 HNa-Ze 因粒径较大较重,沉于池底较多,所以吸附速率低于其他 3 种粒径,而从 2~6 h 的吸附效果可以看出粒径在 100~200 目和 200~500 目时吸附效果较好,而小于 1500 目的 HNa-Ze 在第一个周期后对氨氮的吸附效果大

幅下降。实验中发现,粒径太小时 HNa-Ze 在池底发生团聚,在池底堆积难以被搅拌均匀,HNa-Ze 与原水接触面积被大大降低,导致对氨氮的去除效果急剧下降,因此建议 HNa-Ze 的粒径为 200 目左右即可。

## 2.3 不同运行参数对超滤膜比通量的影响

### 2.3.1 HNa-Ze 粒径对超滤膜比通量的影响

HNa-Ze 粒径对膜比通量的影响如图 8 所示。大颗粒 HNa-Ze(粒径为 5 mm 左右)和 30~100 目 HNa-Ze 在实验中连续运行 3 h,  $J_{SF}/J_{SF0}$  均保持在 0.90 以上,100~200 目 HNa-Ze 在 3 h 的运行过程后  $J_{SF}/J_{SF0}$  下降至 0.84,200~500 目则下降至 0.71,小于 1500 目运行 2 h,因  $J_{SF}/J_{SF0}$  下降至 0.60 以下,为了保护膜组件,避免出现不可逆膜比通量下降,故停止运行。可见粒径较大时,膜比通量能够较长时间维持稳定,随着粒径变小,膜比通量下降明显变快。而粒径越小,膜外表面饼层越容易形成且不容易被水流横向剪切力去除。

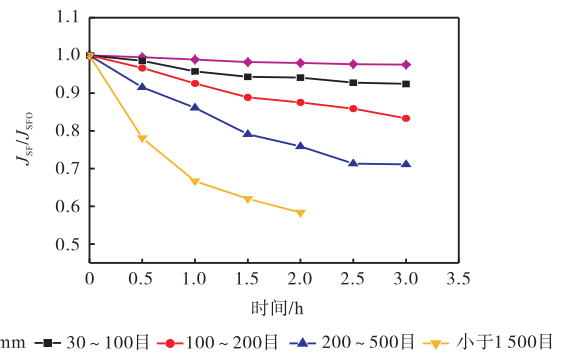


图 8 粒径对膜比通量的影响

Fig. 8 Effect of particle size on membrane flux

### 2.3.2 HNa-Ze 投加量对超滤膜比通量的影响

投加量对膜比通量的影响如图 9 所示。

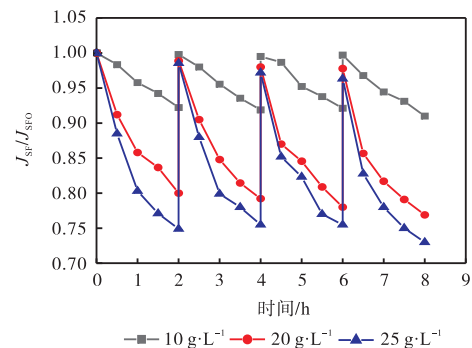


图 9 投加量对膜比通量的影响

Fig. 9 Effect of dosage on membrane flux

当投加量为 10 g/L 时,  $J_{SF}/J_{SF0}$  下降程度较小,4 个实验周期结束后  $J_{SF}/J_{SF0}$  下降为 0.91;投加量为

20 g/L 时, 4 个实验周期结束  $J_{SF}/J_{SF0}$  下降为 0.77; 投加量为 25 g/L 时, 4 个实验周期结束  $J_{SF}/J_{SF0}$  下降为 0.73. 可见随着投加量的增加, 膜比通量呈现下降趋势, 分析原因为在搅拌的条件下, 随着投加量增加, 超滤膜外表面积累吸附剂层厚度增加, 因此膜比通量下降. 结合之前实验结果, 20 g/L 即可以满足装置处理氨氮的需要, 对膜的污染相对于 25 g/L 较小, 所以选用 20 g/L 作为装置的最佳投加量.

### 2.4 反冲洗周期对超滤膜比通量的影响

因受到所用膜压力限制, 为防止膜破损, 选用 50 L/(m<sup>2</sup>·h) 作为反冲洗通量, 一次性投加 HNa-Ze 20 g/L, 100 ~ 200 目沸石, 每 30 min 测量膜比通量. 采用长周期 2 h、反冲洗 2 min 和短周期 1 h、反冲洗 1 min 两种方式运行, 其  $J_{SF}/J_{SF0}$  的变化如图 10 所示. 1 h 作为反冲洗周期时, 反冲洗后的膜比通量可以恢复到初始的膜比通量值. 当 2 h 作为反冲洗周期时, 在几个周期后会出现明显的不可恢复污染, 膜比通量无法恢复为初始通量且下降较为明显, 在第 3 个运行周期后,  $J_{SF}/J_{SF0}$  下降为 0.96. 在长周期运行中, 膜外表面积累较厚饼层, 导致在反冲洗过程中难以去除或出现冲洗的盲区. 考虑装置的长期运行需要, 反冲洗周期选为 1 h.

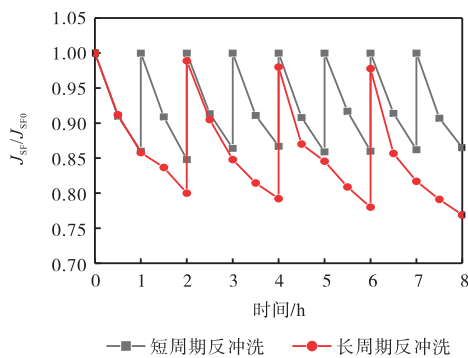


图 10 反冲洗周期对膜比通量的影响

Fig. 10 Effect of backwash cycle on membrane flux

### 2.5 真实废水处理效果

利用某生活污水处理厂二沉池出水为实验用水, 其中氨氮质量浓度为 8 mg/L. 选用 100 ~ 200 目 HNa-Ze, 投加量为 20 g/L, 超滤膜组反冲洗周期为 1 h. 通过调节进出水流速, 使 HRT 分别为 20、30、40 min, 连续运行小试装置, 测定不同时刻出水氨氮浓度. 实验结果如图 11 所示. 在运行前 30 min HNa-Ze 迅速吸附水中氨氮, 并在 30 min 后逐渐平稳, 因 HNa-Ze 逐渐吸附饱和, 出水氨氮缓慢升高. 在 HRT 分别为 20、30、40 min 的条件下, 启动 30 min 后出水

氨氮分别为 1.68、1.38、1.21 mg/L, 在运行 180 min 时 HRT 为 20 min 出水氨氮为 2.21 mg/L, 已不能满足出水要求. 240 min 后 HRT 为 30 min 和 40 min 出水氨氮分别为 1.47、1.25 mg/L. 可见 HRT 为 30 min 和 40 min 的情况下连续运行 4 h 可以满足水质排放要求, 但考虑到实际应用处理效率, 选择 30 min 作为最佳 HRT. 吸附饱和的吸附剂在 240 min 后的反冲洗阶段由装置的回收口排出, 并在装置中加入新的吸附剂方可继续运行. 在 HRT 为 30 min 的条件下, 每吨吸附剂可处理 4.5 万 t 氨氮含量为 8 mg/L 的废水. 此外, HNa-Ze 对废水中的 COD 和 TP 也存在一定的吸附效果, 装置连续运行 240 min 后, 出水 COD 和 TP 分别由原水的 45.3 mg/L 和 2 mg/L 降低至 35.7 mg/L 和 1.59 mg/L. 利用该装置处理二沉池出水可以每 4 h 更换一次吸附剂, 回收的吸附剂可作为人工湿地填料或作为缓释肥使用.

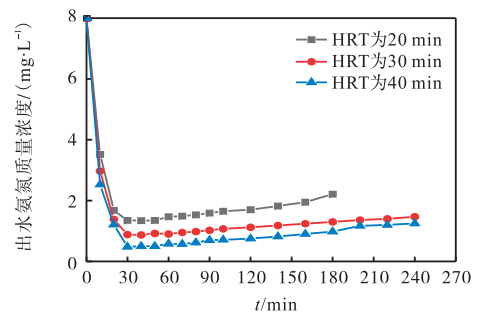


图 11 不同 HRT 处理效果

Fig. 11 Processing effects of different HRT

## 3 结论

(1) HNa-Ze 对氨氮具有良好的吸附效果. HNa-Ze 对氨氮的吸附效果比天然沸石提高 42.5%, 吸附容量为 2.79 mg/g.

(2) HNa-Ze 对氨氮的吸附更符合准二级动力学模型, 说明 HNa-Ze 对氨氮的吸附过程以化学作用为主. HNa-Ze 对氨氮的吸附对两种吸附等温线模型的拟合程度均较高, 说明 HNa-Ze 对氨氮的吸附不仅是单层吸附, 且物理吸附和化学吸附并存.

(3) 超滤膜本身几乎没有对氨氮的去除效果, 吸附-超滤组合可以实现吸附剂的回收. HNa-Ze 投加量为 20 g/L 时, 吸附-超滤组合工艺的最佳参数为: HNa-Ze 的粒径 100 ~ 200 目, 投加量 20 g/L, 吸附 2 h 后过超滤膜, 反冲洗周期为 1 h、反冲洗时间 1 min.

(4) 吸附-超滤装置可有效地处理二沉池出水中

的氨氮, HRT 为 30 min, 在连续运行 240 min 后出水氨氮为 1.47 mg/L, 基本满足出水要求。

#### 参考文献:

- [1] Huo H X, Lin H, Dong Y B, et al. Ammonia-nitrogen and phosphates sorption from simulated reclaimed waters by modified clinoptilolite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229/230: 292–297.
- [2] 张丽, 何锡武. 微波辐照处理高浓度氨氮废水的研究进展[J]. *工业水处理*, 2014, 34(12): 8–11.
- [3] 中国政府网. 国务院关于印发“十三五”生态环境保护规划的通知 [EB/OL]. (2016–11–24) [2019–09–01]. [http://www.gov.cn/zhengce/content/2016-12/05/content\\_5143290.htm](http://www.gov.cn/zhengce/content/2016-12/05/content_5143290.htm).
- [4] Adam M R, Othman M H D, Samah R A, et al. Current trends and future prospects of ammonia removal in wastewater: A comprehensive review on adsorptive membrane development[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 213: 114–132.
- [5] Minato J, Kim Y J, Yamada H, et al. Alkali-hydrothermal modification of air-classified Korean natural zeolite and their ammonium adsorption behaviors[J]. *Separation Science and Technology*, 2004, 39(16): 3739–3751.
- [6] 李忠, 符瞰, 夏启斌. 改性天然沸石的制备及对氨氮的吸附[J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 2007, 35(4): 6–10.
- [7] 唐登勇, 郑正, 郭照冰, 等. 改性沸石吸附低浓度氨氮废水及其脱附的研究[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(2): 293–296.
- [8] 安莹, 王志伟, 张一帆, 等. 天然沸石吸附氨氮的影响因素[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(10): 3927–3932.
- [9] Zelmanov G, Semiat R. Phosphate removal from aqueous solution by an adsorption ultrafiltration system[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 132: 487–495.
- [10] Li M Y, Zhu X Q, Zhu F H, et al. Application of modified zeolite for ammonium removal from drinking water[J]. *Desalination*, 2011, 271(1/2/3): 295–300.
- [11] 张雨山, 王静, 任华峰, 等. 混凝-活性炭-超滤工艺处理洪水的试验研究[J]. *工业水处理*, 2007, 27(6): 19–22.

责任编辑: 周建军

(上接第 24 页)

- [5] 陈影. 轻度化学预处理对 OCC 纤维强度性能影响的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2007.
- [6] 朱洋丽, 吴伯超, 薛国新. 碎解条件以及添加碎解助剂对 OCC 浆料性能的影响[J]. *造纸化学品*, 2015, 7(1): 16–22.
- [7] Rossi-Fedele G, Prichard J W, Steier L, et al. The effect of surface tension reduction on the clinical performance of sodium hypochlorite in endodontics[J]. *International Endodontic Journal*, 2013, 46(6): 492–498.
- [8] 杜春宇. 打浆的影响因素及对成纸性能的影响[J]. *黑龙江造纸*, 2017, 45(3): 20–22.
- [9] 赵爱威. 高浓打浆对纸张性能的影响[J]. *太原科技*, 2000(增刊): 37–38.
- [10] 冯长龄. 装饰原纸的透气度和吸水性[J]. *上海造纸*, 2004, 35(4): 36–39.
- [11] Springer D S, Loaiciga H A, Cullen S J, et al. Air permeability of porous materials under controlled laboratory conditions[J]. *Groundwater*, 1998, 36(4): 558–565.
- [12] 卢章文. 用高浓水力碎浆机低温除胶脱墨[J]. *纸和造纸*, 2007, 26(s1): 8–9.
- [13] Stockner J G, Costella A C. Marine phytoplankton growth in high concentrations of pulpmill effluent[J]. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 1976, 33(12): 2758–2765.

责任编辑: 周建军