文章编号：　1008-8857(2011)01-0001-06

沸石泥炭合成材料及其脱氮除磷实验研究

张道方，史利芳，许智华

（上海理工大学 环境工程系，上海 200093）

摘　要： 利用天然沸石和泥炭作为原材料，水泥作为粘结剂，成功研制了具有抗压和抗拉强度的一种新型环保合成材料。实验结果表明：天然沸石、泥炭、水泥三者质量比为 7:1:4 时，合成材料的抗压强度高于混凝土实心砖等级标准中的最低等级 MU15，抗拉强度高于混凝土结构设计规范标准中的最低等级 C15，耐水性良好，对氨氮和总磷的去除效果好，且遵循准二级动力学模型、Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型。

关键词： 天然沸石；泥炭；合成材料；脱氮除磷；强度

中图分类号： X52　　**文献标识码：** A

目前，微污染水体的治理方法主要有生物法、化学法、气浮法和吸附法等[1]。生物法用于去除微污染水体中的氮、磷，虽然处理效果较好，但运行操作严格，受废水温度和酸碱度的影响较大，不经济实用。化学法虽可去除微污染水体中的氮、磷，但化学药剂费用较高，易产生二次污染。气浮法只能去除附着在悬浮物上的氮、磷，对溶于水体中的氮、磷去除效果较差。吸附法是一种从低浓度溶液中去除特定溶质的高效低耗方法，其中利用沸石和泥炭去除废水中氮、磷的研究在国内外已广泛开展[2~7]。但因沸石和泥炭的外观形状分别是块状和粉末状，所以很难将这两种材料同时应用于实际中，如果将块状沸石磨成粉末状，则很容易使材料动态吸附发生阻塞，使吸附无法顺利进行，吸附后的固液分离和再生也比较困难，可能导致二次污染[8]。为此，本文利用天然沸石和泥炭研制出一种具备脱氮除磷功能的新型环保合成材料。这种合成材料具备一定的机械强度，可以在水体中保持一定的形态，既可应用于河道和水景的治理，还可作为水处理中构筑物、河道驳岸和水景的墙面材料使用。

1　实验材料和方法

1.1　实验材料

泥炭取自辽宁，粒径 0.2~0.45 mm，其化学组分如表 1 所示。天然沸石取自浙江金华，粒径 1~2 mm，研磨后过 100 目筛，其化学组分如表 2 所示。同时，为了加快粉状沸石和泥炭的

收稿日期：2010-11-22

作者简介：张道方(1963-)，男(汉)，博士生导师，zhangdf-usst@163.com

基金项目：上海市科委科技攻关重点专项：微污染水景非金属矿物材料处理技术装置应用研究(09230500300)

粘结，本文采用快速水泥作为粘结剂。但水泥作为粘结剂时，易堵塞孔道，从而降低材料脱氮除磷性能，故加发泡剂作为致孔剂。

表 1 泥炭化学组分

Table 1 Chemical composition of peat

化学组分	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
数值/%	2.10	6.20	73.5	0.14	2.20	2.89	0.88	6.55

表 2 天然沸石化学组分

Table 2 Chemical composition of natural zeolite

化学组分	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	SrO	TiO_2	P_2O_5	MgO	H_2O
数值/%	65.40	10.90	3.74	2.00	1.40	0.95	0.09	0.09	0.01	0.05	11.33

1.2 实验方法

1.2.1 合成材料的成型方法

以沸石粉和泥炭(不同质量配比)为原料，加入水泥和发泡剂搅拌均匀后加入去离子水，挤压成一定形状后自然晾干 72 h，即为新型环保合成材料(以下简称合成材料)。由于在搅拌过程中致孔剂释放出大量的微气泡，使得合成材料具有疏松的孔道。横断面积为 25 cm^2 和高度为 60 cm 的立方柱合成材料用于其强度研究，直径 3 cm 的球形合成材料用于其脱氮除磷研究。

1.2.2 指标检测方法

合成材料抗压及抗拉强度使用 SHT4106 微机控制电液伺服万能试验机测定。合成材料的表面形态结构使用 Quanta FEG 场发射环境扫描电子显微镜(SEM)扫描图表征。

合成材料脱氮除磷性能的测定：配制不同初始浓度的总磷和氨氮溶液，加入合成材料，在 25℃下恒温振荡，每隔一定时间取样检测该溶液中的总磷(TP)和氨氮(NH_4^+-N)浓度。根据钼酸铵分光光度法(GB11893-1989)[9]和纳氏试剂比色法(GB7479-1987)[10]，使用 T6 型紫外可见分光光度计检测 NH_4^+-N 和 TP 浓度。

2 材料强度实验及其分析

2.1 合成材料抗压、抗拉强度实验

在初步实验中发现，当天然沸石和泥炭质量比≥7 时，合成材料的抗压和抗拉强度越来越高，同时其脱氮除磷性能始终保持良好的效果。因此，为了尽可能节约天然沸石、泥炭和水泥等原材料，使合成材料在水体中能满足一定的水力冲击负荷和具有一定的耐水性，选取天然沸石和泥炭质量比为 7:1，考察水泥与发泡剂的不同配比对合成材料的抗压和抗拉强度的影响，实验结果如表 3 和图 1、2 所示。

由表 3 和图 1、2 可知，当水泥质量为 20 g 和发泡剂量为 0.25 ml 时，合成材料的抗压强度为 12.78 MPa、抗拉强度为 1.17 MPa，高于《混凝土实心砖等级标准，GB/T21144-2007》中的最低抗压强度等级 MU15(12 MPa)，但低于《混凝土结构设计规范，GB50010-2002》中的最低抗拉强度等级 C15(1.27 MPa)。因此，最佳配比为水泥质量 40 g 和发泡剂量 0.50 ml，此

时，合成材料的强度既能满足水体中的水力冲击负荷，又能满足将其作为水处理中构筑物的墙体材料使用，以及作为河道和水景的底部与驳岸的材料使用。

表 3　合成材料强度实验结果

Table 3　Results of strength experiments on synthetic materials

天然沸石:泥炭:水泥质量配比	发泡剂/ml	抗压强度/MPa	抗拉强度/MPa
70:10:20	0.25	12.78	1.17
70:10:40	0.50	14.08	1.31
70:10:60	0.75	18.04	1.69
70:10:80	1.00	23.11	2.08
70:10:100	1.25	24.42	2.18
70:10:120	1.50	25.74	2.26
70:10:140	1.75	27.05	2.35

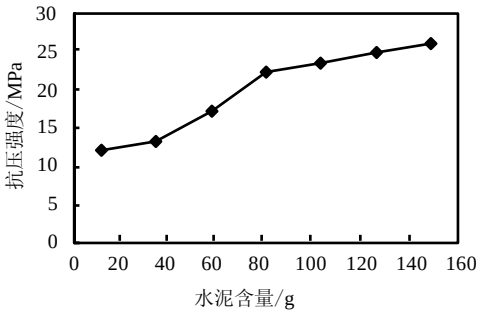

图 1　不同配比时合成材料抗压强度

Fig. 1　Compressive strength of synthetic materials with different ratios

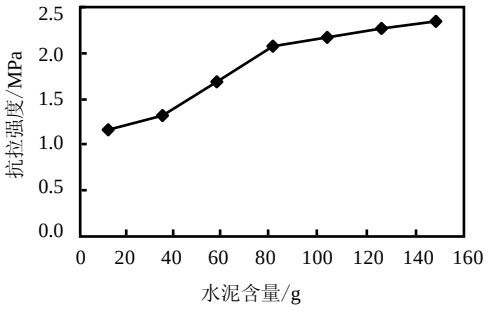

图 2　不同配比时合成材料抗拉强度

Fig. 2　Tensile strength of synthetic materials with different ratios

2.2　合成材料扫描电子显微镜(SEM)表征

为了进一步观察合成材料的表面结构形态，采用扫描电镜扫描图进行表征(如图 3)。由图片可知，与天然沸石及泥炭的结构形态相比，合成材料表面质地更疏松，孔道分布更均匀，透光性更强，这样的结构大大增加了合成材料的比表面积，从而使其吸附能力大大提高。

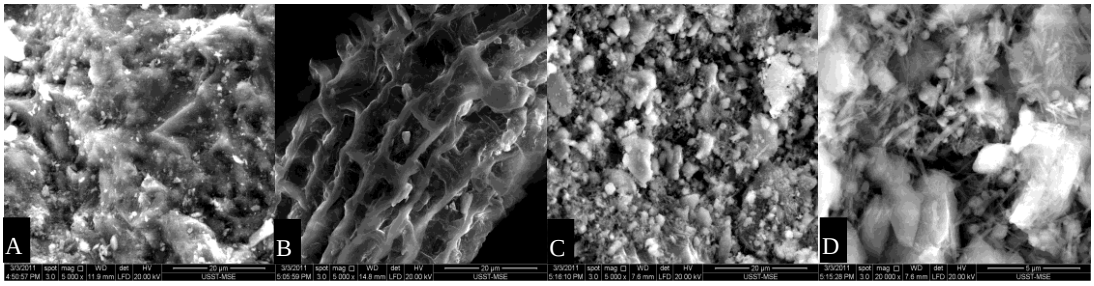

图 3　天然沸石(A, 8 000×)和泥炭(B, 5 000×)及合成材料(C, 10 000×; D, 20 000×)扫描电镜扫描图

Fig. 3　SEM images of natural zeolite (A, 8 000×), peat (B, 5 000×) and synthetic materials (C, 10 000×; D, 20 000×)

3 材料脱氮除磷实验及其分析

3.1 合成材料脱氮除磷动力学研究

在250 ml的锥形瓶中加入6.923 g合成材料，同时加入由NH_4Cl和KH_2PO_4配制的NH_4^+-N初始浓度为10 mg·l^{-1}、TP初始浓度为1 mg·l^{-1}的溶液200 ml。锥形瓶在25℃下以160 r·min^{-1}恒温振荡，每隔一段时间取水样测定NH_4^+-N和TP浓度，并根据合成材料对NH_4^+-N和TP的吸附量计算获得准二级动力学模型方程，即

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{K_2 q_e^{\ 2}}+\frac{t}{q_e} \tag{1}$$

式中，q_e、q_t分别为吸附平衡时、时间t时的吸附质量，mg·kg^{-1}；K_2为准二级动力学速率常数，kg·mg^{-1}·h^{-1}。

由图4可知，在吸附反应的初始阶段(0~180 min)，合成材料对NH_4^+-N的吸附速率大于其对总磷的吸附速率，吸附量上升很快；随着吸附反应的进行，吸附速率逐渐降低，吸附量上升幅度较小，在5~6 h后吸附基本达到平衡。合成材料对NH_4^+-N的吸附量保持在131 mg·kg^{-1}左右，对TP的吸附量基本保持在31 mg·kg^{-1}，合成材料对NH_4^+-N的吸附量大于其对TP的吸附量。由图5可知，合成材料对NH_4^+-N和TP的准二级动力学模型拟合直线方程的相关系数为0.981 1和0.861 9，均达到显著相关。

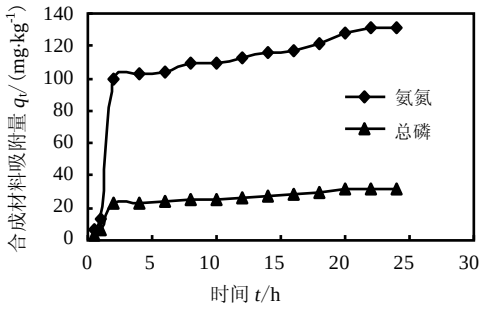

图 4 合成材料吸附 NH_4^+-N 和 TP 动力学曲线

Fig. 4 Adsorption curves of NH_4^+-N and TP by synthetic material

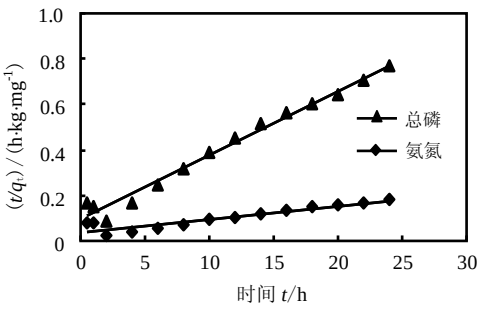

图 5 准二级动力学模型拟合曲线

Fig. 5 Kinetic fitting curve of pseudo second-order equation

3.2 合成材料吸附等温模型

分别取200 ml不同初始浓度的NH_4^+-N和TP模拟废水，放置于250 ml锥形瓶中。初始NH_4^+-N浓度分别为5、10、15、20、40、60 mg·l^{-1}，初始TP浓度分别为0.5、1、2、4、6、10 mg·l^{-1}，并在锥形瓶中加入一定量的合成材料，在25℃以160 r·min^{-1}恒温振荡条件下反应一定时间，将吸附平衡时的溶液过滤后，取其上清液，测定NH_4^+-N和TP浓度。由测定的NH_4^+-N和TP浓度计算获得Langmuir吸附等温模型和Freundlich吸附等温模型。

3.2.1 Langmuir吸附等温模型

Langmuir 吸附等温模型的方程为

$$\frac{C_e}{q_e}=\frac{1}{bq_m}+\frac{C_e}{q_m} \tag{2}$$

式中，C_e 为平衡浓度，mg·l^{-1}；q_e 为平衡吸附量，mg·g^{-1}；b 为 Langmuir 常数；q_m 为饱和吸附量，mg·g^{-1}。

分别由图 6、7 可知，合成材料 Langmuir 模型吸附 NH_4^+-N 和 TP 等温方程拟合直线的相关系数为 0.9991 和 0.9919，达到极显著相关，表明合成材料对 NH_4^+-N 和 TP 吸附特征可用 Langmuir 吸附等温模型描述。

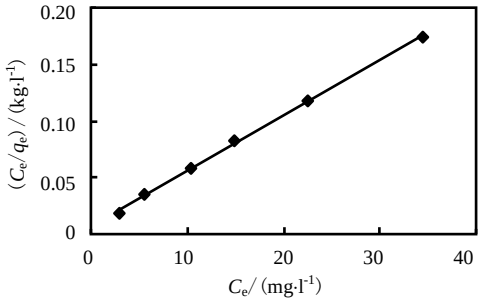

图 6　合成材料 Langmuir 模型吸附 NH_4^+-N 等温线

Fig. 6　The Langmuir adsorption isotherm of NH_4^+-N by synthetic material

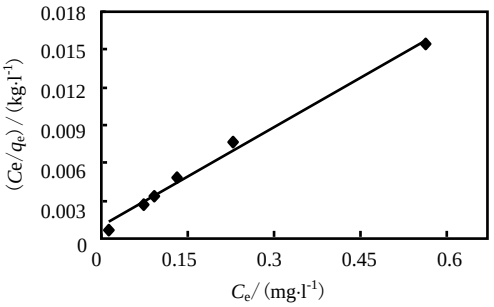

图 7　合成材料 Langmuir 模型吸附 TP 等温线

Fig. 7　The Langmuir adsorption isotherm of TP by synthetic material

3.2.2　Freundlich 吸附等温模型

Freundlich 吸附等温模型的方程为

$$\ln q_e = \frac{1}{n}\ln C_e + \ln K \tag{3}$$

式中，n为浓度指数，1<n<10则为有利吸附；K为Freundlich常数。

由图8、9可知，合成材料对NH_4^+-N和TP的浓度指数n分别为9.29和6.41，表明合成材料对氨氮和总磷的吸附为有利吸附，可作为脱氮除磷的吸附剂。另外，合成材料Freundlich模型吸附NH_4^+-N和TP等温方程拟合直线的相关系数分别为0.9947和0.9781，达到较高水平，表示合成材料对NH_4^+-N和TP吸附特征也可用Freundlich吸附等温模型描述。

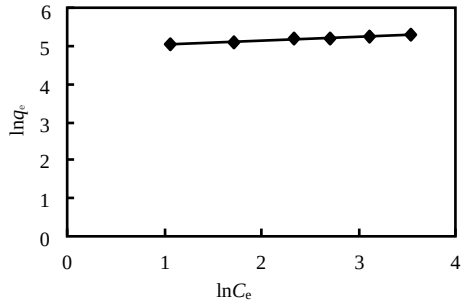

图 8　合成材料 Freundlich 模型吸附 NH_4^+-N 等温线

Fig. 8　The Freundlich adsorption isotherm of NH_4^+-N by synthetic material

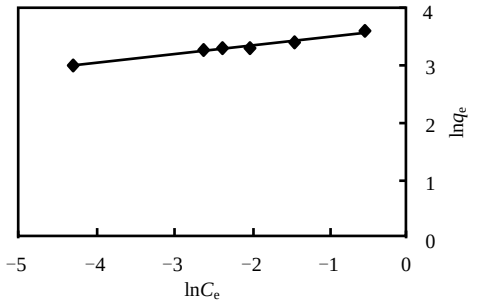

图 9　合成材料 Freundlich 模型吸附 TP 等温线

Fig. 9　The Freundlich adsorption isotherm of TP by synthetic material

4　结语

本文研制了由天然沸石和泥炭组成的一种新型环保合成材料。合成材料的抗压强度高于混凝土实心砖等级标准中的最低等级 MU15，抗拉强度低于混凝土结构设计规范标准中的最低

等级 C15，具有一定的机械强度和耐水性，对氨氮和总磷的去除效果好且遵循准二级动力学模型、Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型。因此，本文研制的合成材料既可应用于河道和水景的治理，也可作为水处理中构筑物、河道驳岸和水景的墙面材料使用。

参考文献:

[1] 徐 晶, 朱 民. 城市景观水体富营养化及其控制[J]. **环境科学与管理**, 2010, **35**(7): 150−151.

[2] GASPARD M, NEVEU A, MARTIN G. Clinoptilolite in drinking water treatment for ammonium removal[J]. *Water Research*, 1983, **17**(3): 279−288.

[3] 王 浩, 陈吕军, 温东辉. 天然沸石对溶液中氨氮吸附特性的研究[J]. **生态环境**, 2006, **15**(2): 219−223.

[4] ZHANG Dao-fang, WANG Rui-pu, LV Juan, et al. Research on ammonium nitrogen removal in scenic-water using modified zeolite and biofilm system[A]. *Environmental Science and Technology*[C], Houston: American Science Press, USA, 2008, **1**: 59−64.

[5] GOSSET T, TRANCART J L, THEVENOT D R. Batch metal removal by peat-kinetics and thermodynamics[J]. *Water Research*, 1986, **20**(6): 21−26.

[6] COUILLARD Denis. The use of peat in wastewater treatment[J]. *Water Research*, 1994, **28**(6): 1261−1274.

[7] 曾鸿鹄, 张爱莉, 佟小薇, 等. 泥炭对磷吸附特性的试验研究[J]. **桂林工学院学报**, 2008, **28**(1): 102−108.

[8] 张道方, 黄 珊, 吕 娟, 等. 微污染水体中改性的泥炭与沸石同步脱氮除磷实验研究[J]. **水资源与水工程学报**, 2009, **20**(5): 19−22.

[9] GB11893−1989. 水质总磷的测定——钼酸铵分光光度法[S].

[10] GB7489−1987. 水质氨氮的测定——纳氏试剂分光光度法[S].

Study of a synthetic material from natural zeolite and peat and its ammonium nitrogen and phosphorus removal properties

ZHANG Dao-fang, SHI Li-fang, Xu Zhi-hua

(Department of Environmental Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In this paper, a novel environment-friendly synthetic material made from natural zeolite, peat and cement as raw materials was investigated experimentally. When the mass ratio of natural zeolite, peat and cement is 7:1:4, the compressive strength of the synthetic material is higher than the value of solid concrete bricks of national standards with the lowest level of MU15. Meanwhile, the tensile strength is higher than the value of the concrete in the code for concrete structure design with the lowest level of C15. The experimental results showed that the synthetic material is water-resistant and it manifests effective ammonium nitrogen and phosphorus removal capacities. The adsorption behavior of the synthetic material fits well in the pseudo second dynamic model, the Langmuir model, and the Freundlich model.

Key Words: natural zeolite; peat; synthetic material; ammonium nitrogen and phosphorus removal; strength

欢迎投稿《能源研究与信息》