

# 改性沸石用于人工湿地处理农村污水

孙剑平<sup>1</sup>, 扈师鸣<sup>1</sup>, 李绍峰<sup>2</sup>

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 深圳职业技术学院材料与环境工程学院, 广东 深圳 518055)

**摘要** 提高人工湿地基质材料处理农村生活污水中总磷、氨氮以及 COD 的处理效果, 确定最佳工艺参数。方法 斜发沸石经氢氧化钠和三氯化铁处理得到复合改性沸石, 作为吸附材料处理污水, 研究改性方式、粒径大小、沸石投加量、pH 值等因素对处理效果的影响, 并探讨吸附机理。结果 复合改性沸石在投加量 20 g/L、粒径 0.2~0.4 mm、pH=7 条件下, 吸附反应平衡时, 总磷去除率 84.12%, 氨氮的除率 81.89%, COD 去除率 83.41%。复合改性沸石吸附过程更符合 Langmuir 等温吸附模型和准二级速率方程。结论 复合改性沸石作为基质材料应用于人工湿地处理农村生活污水有良好效果。

**关键词** 沸石; 复合改性; 人工湿地; 农村生活污水

中图分类号 X703

文献标志码 A

## Modified Zeolite Used in Artificial Wetland to Treat Rural Sewage

SUN Jianping<sup>1</sup>, HU Shiming<sup>1</sup>, LI Shaofeng<sup>2</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. School of Materials and Environmental Engineering, Shenzhen Vocational Technology University, Shenzhen, China, 518055)

**Abstract:** Improve the treatment effect of constructed wetland matrix materials for total phosphorus, ammonia nitrogen and COD in rural domestic sewage, and determine the best process parameters. Clinoptilolite was treated with sodium hydroxide and ferric chloride to obtain composite modified zeolite, which was used as an adsorbent to treat sewage. The influence of modification method, particle size, zeolite dosage, pH value and other factors on the treatment effect was studied and discussed the adsorption mechanism. Under the conditions of dosage of 20 g/L, particle size of 0.2-0.4 mm, and pH=7, when the adsorption reaction was balanced, the removal rate of total phosphorus was 84.12%, the removal rate of ammonia nitrogen was 81.89%, and the removal rate of COD was 83.41%. The adsorption process of the composite

收稿日期:2022-03-08

基金项目:水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07601004-01);辽宁省教育厅基本科研项目(LJKZ0578);广东省教育厅科技类重点项目(2020ZDZX1078)

作者简介:孙剑平(1977—),男,副教授,主要从事水污染控制理论与技术等方面研究。

modified zeolite is more in line with the Langmuir isotherm adsorption model and the pseudo-second-order rate equation. The composite modified zeolite as a matrix material has a good effect in the treatment of rural domestic sewage in constructed wetlands.

**Key words:** zeolite; composite modification; constructed wetland; rural domestic sewage

近几年,人工湿地正在向着更绿色高效的方向发展,应用领域也愈发广泛<sup>[1]</sup>。人工湿地已用于处理农村生活污水中的氮磷等主要污染物<sup>[2]</sup>。白雪莹等<sup>[3]</sup>以锰砂为湿地填料进行脱氮除磷影响因素研究,去除率可达到90%以上,但材料本身含有的锰离子有可能微量转换为其他价态,进而对出水造成二次污染,且脱氮阶段污水初始浓度对吸附效果的影响较大。Xia Ruize 等<sup>[4]</sup>以铁碳材料为基质,依靠铁质材料的磁性和活性炭的吸附性能,并利用铁碳原电池原理,实现物理化学共同作用,总磷去除率可达到94.3%,且还可以去除重金属离子等其他污染物,但本身的制作成本较高,且前中期的出水COD质量浓度较高<sup>[5]</sup>。D. Parde 等<sup>[6]</sup>通过对各个行业的生产废料作为人工湿地基质来进行研究,发现锯屑、零价铁、LECA等材料是去除磷、硫酸盐和有机物的较好材料,最高去除率可达到80%,但材料的制作以及前处理较为繁琐,且去除效果受材料本身效果影响较大。人工湿地的优点在于,建造运行管理费用低,技术水平要求不高,易于维护,针对污水量不大的污水能有效处理;缺点为土地占有面积较大、处理效率缓慢,进水端污水需经过预处理等<sup>[7-8]</sup>。针对上述问题,笔者从填料的改性入手,将改性填料应用于人工湿地处理农村污水,通过实验研究确定填料的最优工艺条件,进而提高人工湿地的处理农村生活污水的效果。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

斜发沸石来自广东深圳,经过清洗过筛备用;玉米秸秆来自广东联丰农作物加工厂,过筛后取粒径小于0.85 mm的材料备用。

### 1.2 实验仪器

实验仪器包括:365-紫外可见分光光度计,DHG-9070A 电热鼓风干燥箱,微波消解仪,ORION 5 STAR pH计,Milli-QA超纯水仪,UPW-20NE超纯水器,AL-204电子天平,VB 24 Plus磁力搅拌器。

### 1.3 模拟废水配制方法

实验原水采用实验室配制的模拟农村生活污水,主要有可溶性淀粉、葡萄糖、蛋白胍、氯化铵、磷酸二氢钾、氯化钙、氯化镁来进行配制<sup>[9]</sup>。此溶液中,总磷质量浓度6.73 mg/L,氨氮质量浓度46.45 mg/L,COD质量浓度394.12 mg/L。

### 1.4 填料材料选取

选取质量10g、粒径为0.425~0.85 mm的斜发沸石和玉米秸秆,采用去离子水冲洗三次,去除孔隙中的杂质,烘干后各取5g,室温下分别放入两个250 mL锥形瓶中,各加入1 mol/L的FeCl<sub>3</sub>溶液200 mL。转速100 r/min下恒温振荡24 h,反应后将材料用去离子水清洗三次至洗至中性,放入烘箱110℃烘干备用<sup>[10-11]</sup>。再分别取5g未改性的以及铁离子改性后的斜发沸石和秸秆放入装有250 mL废水的锥形瓶中,转速100 r/min下恒温振荡60 h,反应后取上清液,经0.45 μm滤膜过滤,取滤后溶液上清液测定吸光度计算污染物质量浓度。

### 1.5 不同因素对处理效果的影响

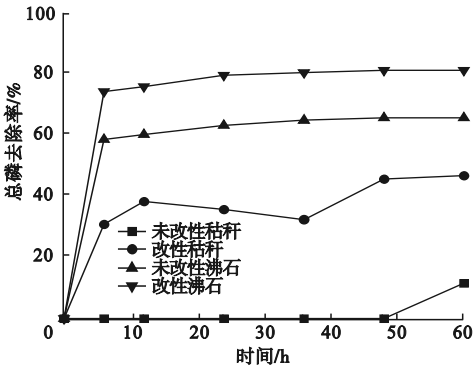
投加5g复合改性沸石于装有250 mL废水的锥形瓶中,150 r/min条件下恒温振荡反应60 h,测定反应前后污染物质量浓度,计算污染物去除率,对比沸石改性方式、粒径大小、投加量和溶液pH值等因素对去除效果的影响,得出改性沸石处理农村生活污水中

污染物的最优条件。

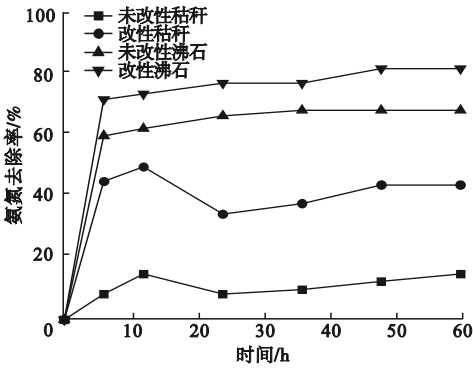
## 2 结果与分析

### 2.1 不同填料基质对污染物去除效果的影响

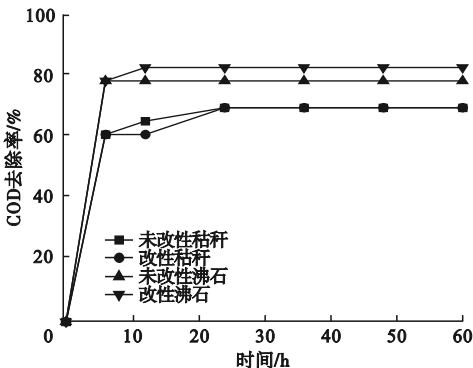
分别在6 h、12 h、24 h、48 h、60 h 取样,计算不同污染物的浓度和去除率,实验结果如图1所示。



(a)不同填料对水中总磷的去除率



(b)不同填料对水中氨氮的去除率



(c)不同填料对水中COD的去除率

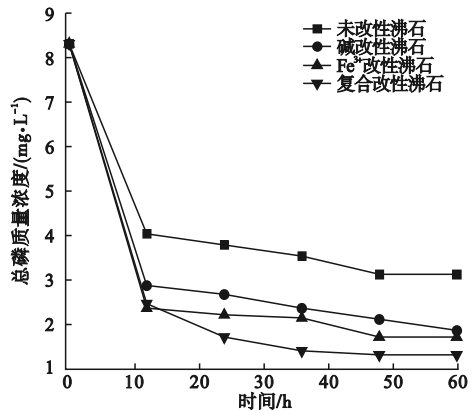
图1 不同填料对水中污染物去除率影响

Fig. 1 Effects of different fillers on the removal rate of pollutants in water

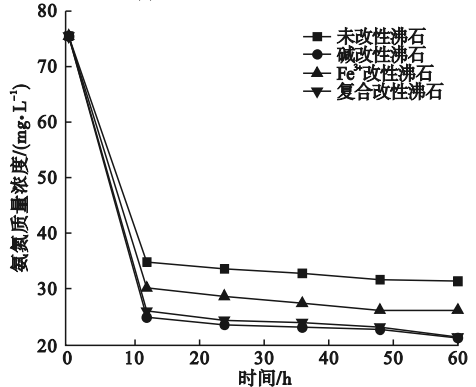
由图1可知,无论是否改性,沸石的污染物去除效果都要比秸秆的去除效果要好,并且改性沸石较未改性沸石处理效果有较大提升。60 h 时改性沸石总磷去除率达81.15%,较未改性沸石增加了15.3%;氨氮去除率为81.45%,较未改性沸石增加了13.67%;COD去除率为81.41%,较未改性沸石增加了4.39%。因此选择改性斜发沸石作为后续实验的基质材料。秸秆在去除氮磷污染物过程出现不稳定情况,可能是因为长时间的振荡处理过程中,玉米秸秆自身内部存在的氮磷元素被释放出来。

### 2.2 改性条件对污染物质量浓度的影响

对比分析天然沸石、碱改性沸石、 $\text{Fe}^{3+}$ 改性沸石以及  $\text{NaOH-Fe}^{3+}$  复合改性沸石四种材料对水中污染物的去除效果,结果见图2。从图中可以看出,复合改性沸石去除效果最优,60 h 后污染物质量浓度基本稳定不变吸附达到平衡。



(a)改性沸石对水中总磷的去除



(b)改性沸石对水中氨氮的去除

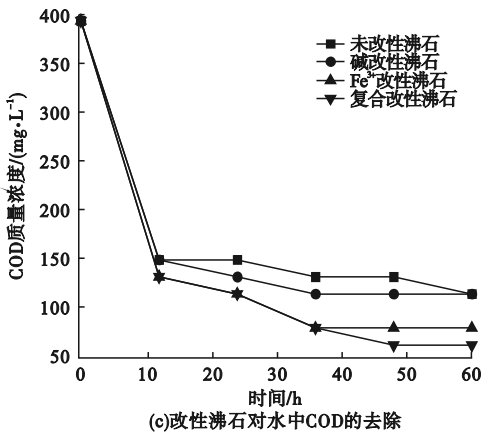


图2 改性方式对污染物去除效果的影响

Fig. 2 Influence of modification method on pollutant removal efficiency

### 2.3 沸石粒径大小对污染物去除率的影响

分别将 5 g 粒径为 2~5 cm、0.2~1 cm、0.45~1 mm、0.2~0.4 mm 的复合改性沸石放入 250 mL 的实验室模拟污水中恒温振荡 48 h,取上清液测定吸光度计算污染物去除率,结果见图 3。从图中可以看出,随着沸石粒径的减小,污染物去除效果都有所提高。分析原因是因为随着粒径变小,材料暴露出来的外比表面积增大,当沸石粒径从 0.2~1 cm 进一步减少时,对污染物去除率提升幅度变小,原因可能是粒径越小,振荡过程中沸石间颗粒碰撞也会越激烈,使已附着在沸石表面孔隙的污染物脱离沸石,导致污染物流失。

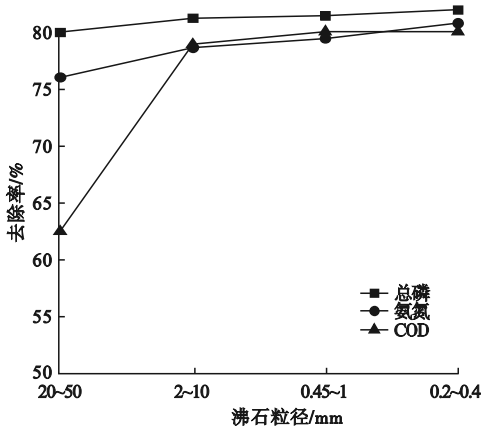


图3 沸石粒径大小对污染物去除率的影响

Fig. 3 Effect of zeolite particle size on pollutant removal rate

### 2.4 沸石投加量对污染物去除率的影响

分别将不同质量的复合改性沸石放入 250 mL 的模拟农村生活污水中,相同条件下在磁力搅拌器上进行 48 h 反应,取上清液测定吸光度计算去除率,结果见图 4。从图中可以看出,总磷和氨氮在沸石投加量 5 g 时去除率达到 82.4% 和 81.93%,COD 在沸石投加量 4 g 时去除率为 80.23%。再加大沸石投加量,去除率略有提升,分析原因是因为已达到吸附动态平衡。结合处理效果及成本分析,决定每 250 mL 污水投加 5 g 沸石的比例较为适宜。

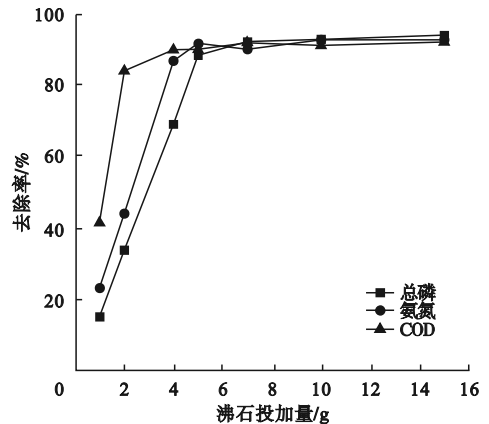


图4 沸石投加量对污染物去除率的影响

Fig. 4 Effect of zeolite dosing on pollutant removal rate

### 2.5 pH 值对污染物去除率的影响

实际农村生活污水的水环境比较复杂,pH 值是水环境的一个重要指标,在不同 pH 值的环境下进行实验,水中污染物的去除率如图 5 所示。由图 5 可知,三种污染物的去除率都在 pH = 7 的水环境下达到最大。当 pH < 7 时,沸石表面铁的氢氧化物很难与水中磷酸根离子络合形成沉淀;氨氮以  $\text{NH}_4^+$  形式存在,与水中氢离子存在竞争吸附。当 pH > 7 时,水中  $\text{OH}^-$  与水中的磷酸根阴离子产生竞争关系;氨氮以  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  形式存在,极性吸附剂沸石对其吸附能力弱。而对于 COD 而言,实验配水主要是有机羧酸,不论 pH 大于或小于 7,都主要以羧酸阴离子形式

存在,沸石本身带负电,对羧酸阴离子产生排斥作用,所以 pH = 7 时,三种污染物去除效率最高,经计算总磷去除率为 84.12%,氨氮去除率为 81.89%,COD 去除率为 83.41%。

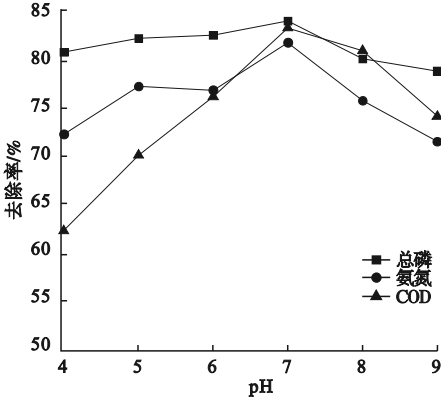


图 5 pH 对污染物去除率的影响

Fig. 5 The effect of pH on the removal rate of pollutant

### 3 数据处理和表征分析

#### 3.1 吸附等温线

将复合改性沸石等量放入不同浓度梯度的磷酸二甲溶液、氯化铵溶液及邻苯二甲

酸氢钾溶液当中进行吸附实验,绘制吸附等温线并进行线性拟合<sup>[12-13]</sup>。不同污染物的拟合结果见表 1,其中  $Q_m$  为最大吸附容量,  $R_L^2$ 、 $R_F^2$  为拟合判定系数。

表 1 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合结果  
Table 1 The fitting results of Langmuir equation and Freundlich equation

污染物	$Q_m / (mg \cdot g^{-1})$	Freundlich equation	
		$R_L^2$	$R_F^2$
总磷	4.566 2	0.979 5	0.950 5
氨氮	7.385 5	0.999 2	0.751 3
COD	9.746 6	0.999 7	0.748 9

从表 1 可以看出,对于三种污染物,都是 Langmuir 方程比 Freundlich 方程拟合结果更高。说明当温度不变时,吸附过程主要为单分子层吸附形式,吸附到沸石上污染物之间没有相互作用力。

#### 3.2 吸附动力学过程

对复合改性沸石进行吸附动力学试验,拟合结果见表 2。表中  $q_e$  为吸附平衡时的吸附容量,  $K_1$ 、 $K_2$  为吸附速率常数。

表 2 准一级速率方程和准二级速率方程拟合结果

Table 2 Fitting results of pseudo-first-order rate equation and pseudo-second-order rate equation

污染物	准一级速率方程			准二级速率方程		
	$q_e$	$K_1$	$R_1^2$	$q_e$	$K_2$	$R_2^2$
总磷	0.346	0.150 2	0.954 3	0.368	0.962 5	0.999 6
氨氮	2.604	0.255	0.842 4	2.768	0.194 5	0.998 9
COD	16.105	0.129 8	0.879 2	18.108	0.009 6	0.995 7

从表 2 可以得出,对于三种污染物,都是准二级动力学能更好地描述污染物在沸石上的吸附过程。说明复合改性沸石对三种污染物可能主要是化学吸附。

#### 3.3 表征分析

##### 3.3.1 SEM 扫描电镜分析

采用 HITACHI SU5000 扫描电镜观察沸石表面微观状态,结果如图 6 所示。

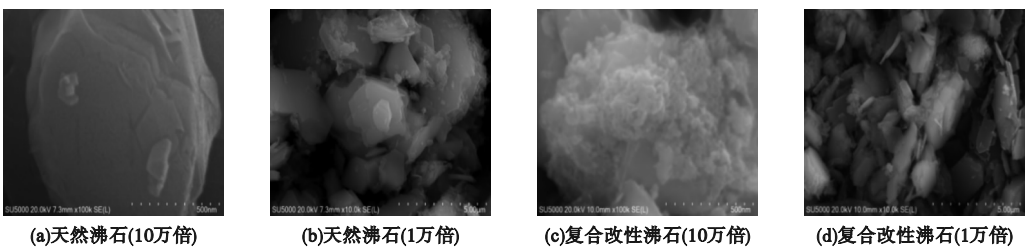


图 6 天然斜发沸石的表面全貌和复合改性沸石的整体表面全貌

Fig. 6 Surface overview of natural clinoptilolite and overall surface view of composite modified zeolite



从图中可以看出,改性前天然斜发沸石表面光滑,块状结构,形状整齐。复合改性后的沸石表面呈较为粗糙的海绵状,孔隙加深,这种粗糙颗粒表面使沸石更易与吸附质接触,故复合改性沸石可以增强对污水中污染物的吸附能力。

### 3.3.2 BET 及孔隙度分析

改性前后沸石孔结构参数见表3。由表可知,天然沸石经过碱改性,比表面积、孔容和平均孔径有明显的提升。天然沸石经铁离子改性后,比表面积和孔容减小,可能是沸石表面形成的铁的氢氧化物会堵塞部分孔道,以至于沸石的比表面积有所减小<sup>[14]</sup>。先碱改性后铁改性沸石较天然沸石孔容和孔径都有所增大,虽然在沸石孔道内形成铁的氢氧化物沉淀减小了沸石的比表面积,但铁的氢氧化物可与污染物络合提高去除能力,因此

复合改性更利于污染物的吸附。

表3 四种状态沸石的 BET 结果

Table 3 BET results of four states of zeolite

样品	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm
天然沸石	1.533 9	0.948 6	10.713
碱改性沸石	2.148 5	4.936 3	20.466
$\text{Fe}^{3+}$ 改性沸石	0.948 6	0.241 2	11.677
$\text{NaOH-Fe}^{3+}$ 复合改性沸石	1.409 8	1.224 8	16.822

### 3.3.3 沸石改性前后能谱(EDS)分析

X 射线光电子能谱是分析物质表面化学性质的一项技术,可以分析除 H 和 He 以外的所有元素。天然沸石与复合改性沸石的 EDS 分析结果见表4。从表中可以看出,天然沸石铁元素含量很少,复合改性后硅铝比下降,铁元素含量明显增加,表明铁离子成功进入了沸石孔隙结构。

表4 天然沸石与复合改性沸石的 EDS 分析

Table 4 EDS analysis of natural zeolite and composite modified zeolite

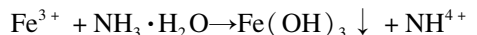
样品	w(O)	w(Al)	w(Si)	w(Na)	w(Ca)	w(Fe)	w(Mg)	%
天然沸石	44.62	14.76	36.63	2.12	0.83	0.98	0.06	
复合改性沸石	40.2	13.69	29.71	1.19	0.33	14.84	0.04	

### 3.3.4 X 射线光电子能谱(XPS)

复合改性沸石反应前后 XPS 谱图如图7所示。从图中可以看出,相比于吸附反应前的复合改性沸石,反应后的复合改性沸石出现 P2p、N1s 的特征峰,Cl1s 特征峰强度升高,表明污水中的总磷、氨氮和 COD 被吸附到了沸石上。

### 3.4 机理分析

复合改性沸石孔隙内形成的铁的氢氧化物可以与磷酸根发生络合沉淀反应,提高了总磷的去除效果。复合改性后沸石中的铁离子可以与  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  发生反应生成氢氧化铁沉淀,促进生成游离态的氨根离子,而后沸石中阳离子与氨根离子发生离子交换反应提高氨氮去除率。以上过程存在的反应为



复合改性沸石对 COD 的去除率较天然沸石仅提升了 4.39%,可能是因为改性后分子筛孔体积和平均孔径增加,促进了 COD 在分子筛微孔内的传输,但提升效果有限。

## 4 结论

(1) 经过基质材料和沸石改性方式对比,确定复合改性沸石作为基质材料对污染

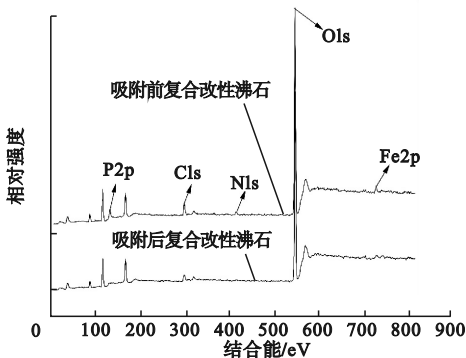


图7 复合改性沸石反应前后 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectrum of composite modified zeolite before and after reaction

物的去除效果最好,在沸石粒径 0.2 ~ 0.4 mm、沸石投加量为 20 g/L、pH = 7 的条件下,总磷去除率达 84.12%,氨氮去除率达 81.89%,COD 去除率达 83.41%。

(2) Langmuir 方程和准二级反应动力学方程拟合结果更适用于复合改性沸石吸附过程。吸附过程主要为单分子层吸附形式,并主要体现为化学吸附。

(3) 复合改性沸石内部铁的氢氧化物可与磷酸根发生络合沉淀反应,沸石中铁离子与  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  反应促进氨根离子被离子交换去除,改性后对总磷和氨氮去除率显著提高。

## 参考文献

- [1] 庄晓杰,潘智民,邓红波. 人工湿地在农村生活污水处理中的研究及应用现状[J]. 广州化工,2021,49(1):89-91.  
(ZHUANG Xiaojie, PAN Zhimin, DENG Hongbo. Research and application status of constructed wetland in rural domestic sewage treatment [J]. Guangzhou chemical industry, 2021, 49(1):89-91.)
- [2] 王睿,张亮,谭映宇. 基于竹纤维填料的一体化脱氮除磷生活污水处理装置研究[J]. 安徽农业科学,2021,49(11):64-71.  
(WANG Rui, ZHANG Liang, TAN Yingyu. Research on integrated denitrification and phosphorus removal domestic sewage treatment device based on bamboo fiber filler [J]. Anhui agricultural science, 2021, 49(11):64-71.)
- [3] 白雪莹. 人工湿地填料锰砂深度脱氮除磷特征及影响因素[D]. 绵阳:西南科技大学,2021.  
(BAI Xueying. Characteristics and influencing factors of deep nitrogen and phosphorus removal with manganese sand as filler in constructed wetland [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2021.)
- [4] XIA Ruize, PENG Yutao, ZHONG Shan. Performance of the iron-carbon coupling constructed wetland for rural sewage treatment [J]. IOP conference series: earth and environmental science, 2017, 51(1):012016.
- [5] 张嘉志. 铁碳人工湿地处理农村生活污水尾水的脱氮除磷效果研究[D]. 广州:广州大学,2020.  
(ZHANG Jiashi. Study on the denitrification and phosphorus removal effect of iron-carbon constructed wetland in the treatment of rural domestic sewage tailwater [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2020.)
- [6] PARDE D, PATWA A, SHUKLA A. A review of constructed wetland on type, treatment and technology of wastewater [J]. Environmental technology & innovation, 2020, 21:101261.
- [7] 周竞平. 轻骨料植生混凝土制备及其脱氮除磷性能研究[D]. 济南:济南大学,2020.  
(ZHOU Jingping. Preparation of lightweight aggregate planted concrete and its denitrification and phosphorus removal performance [D]. Ji'nan: Ji'nan University, 2020.)
- [8] 李雪英. 改性斜发沸石吸附去除牛尿污水中 N、P、K 的实验研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2013.  
(LI Xueying. Experimental study on adsorption removal of N, P and K in cow urine sewage by modified clinoptilolite [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.)
- [9] 张芙蓉,雷行,常冰. 铝锰复合氧化物负载沸石对氨氮和磷的同步吸附特性[J]. 环境工程学报,2017,11(4):2163-2169.  
(ZHANG Furong, LEI Xing, CHANG Bing. Simultaneous adsorption characteristics of ammonia nitrogen and phosphorus on Al-Mn composite oxide-supported zeolite [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2017, 11(4):2163-2169.)
- [10] 方媛媛,刘玲花,吴雷祥. 5种填料对污水中氮磷的吸附特性研究[J]. 应用化工,2016,45(9):1619-1623.  
(FANG Yuanyuan, LIU Linghua, WU Leixiang. Study on the adsorption characteristics of nitrogen and phosphorus in sewage by five kinds of fillers [J]. Applied chemical industry, 2016, 45(9):1619-1623.)
- [11] 江子建,陈秀荣,赵建国. 沸石、钢渣组合填料对氨氮和磷的定量去除研究[J]. 环境科学与技术,2016,39(2):133-138.  
(JIANG Zijian, CHEN Xiurong, ZHAO Jianguo. Research on quantitative removal of ammonia nitrogen and phosphorus by combination packing of zeolite and steel slag [J]. Environmental science and technology, 2016, 39(2):133-138.)
- [12] AN Ying. Removal of ammonium from aqueous solution by three modified molecular sieves; a comparative study [J]. Water science and technology, 2017, 76(5/6):1378-1388.
- [13] BHATNAGAR A, SILLANPÄÄ M. Applications of chitin-and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater-a short review [J]. Advances in colloid & interface science, 2009, 152(1/2):26-38.
- [14] 张璐. 改性沸石强化处理污水中氮磷的技术研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.  
(ZHANG Lu. Technology research on enhanced treatment of nitrogen and phosphorus in sewage by modified zeolite [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.)
- [15] WANG Yulong, WANG Shaofeng, WANG Xin. Adsorption behavior and removal mechanism of arsenic from water by Fe(III)-modified 13X molecular sieves [J]. Water, air, & soil pollution, 2016, 227(8):257.  
(责任编辑:杨永生 英文审校:刘永军)