

摘 要

作为燃煤电厂的主要固体废弃物，粉煤灰的年排放量高达 3000 多万吨，年增储灰场用地 50 多万亩。不但占用大量土地，而且对大气、水体及土壤环境都造成严重污染。目前国内外粉煤灰资源化技术研究主要集中于建材制品、建材工程、道路工程和土壤改良等方面，资源化技术显得比较粗糙且产业链很短。而将其应用于废水处理方面的研究成果较少且深度不够，没有对粉煤灰这一资源进行最大限度的开发利用。

氮和磷是水体富营养化的主要控制因子，去除污水中的氨氮和磷酸盐一直是研究的热点和难点。本文目的在于利用粉煤灰这一工业固体废弃物为原料合成粉煤灰沸石，研究合成过程中温度、反应时间、液固比和 NaOH 浓度等合成条件对沸石生成以及沸石脱氮除磷能力的影响，并探讨其在脱氮除磷方面的特性和机理。所得主要结论如下：

(1) 合成沸石对氨氮的去除率在 PH 为 7~9 时最高（约 60%），在 7 以下和 9 以上时去除率明显下降，甚至低于 25%；在 PH 为 7—9 时对磷的去除率最低（74% 左右），在 7 以下和 9 以上时去除率升高，最高达到 94%。合成沸石的氨氮吸附机理为阳离子交换作用，对磷的去除除化学沉淀作用外尚有其他吸附机制。

(2) 合成沸石对实际污水中氨氮和磷酸盐有较好的去除效果，进水 PH、氨氮、磷浓度和水力负荷对沸石颗粒柱的脱氮除磷效果都有影响；污水中的阳离子浓度对沸石的氨氮吸附容量有较大影响，而进水 PH 值对磷的去除有较大影响。

关键词：合成沸石；粉煤灰；氨氮；磷酸盐

分类号：X752

Abstract

As the main solid waste of coal-fired power plant, the annual emission of coal fly ash is up to 30 million tons, and the annual ash reservoir area increased is up to 82.37 thousand acres. So much coal fly ash needs a large of cropland to deposit and cause many environment problems in atmosphere, water and soil environment. Only a little of these fly ash is used as building materials products, building engineering, transportation and soil improvement etc. The recycling technique of the fly ash seems to is more rough, and the industry chain is so short. And the researches which apply coal fly ash into the usage of wastewater treatment have not achieved some important results and the research depth is inadequate. These researches didn't develop new paths in comprehensive utilization of the valuable resource to the greatest extent.

The accumulation of the nitrogen and phosphorus can cause eutrophication in lakes and estuaries. Therefore, the removal of the nutrients from wastewater before discharge has been the highlight of research in recent years. In this study, the hydrothermal conversion of a Chinese fly ash into zeolite has also been investigated intensively as a function of temperature, liquid/solid ratio, NaOH concentration and reaction time in a closed retort. Denitrification and Dephosphorization of synthesized zeolite were determined and the characteristics and mechanism on the simultaneous removal of ammonium and phosphate in the domestic wastewater were also probed. The main conclusions are as follows:

(1) The removal rate of ammonium by zeolitized fly ash could reach the maximum value of 60% when Ph was between 7 and 9, and decreased out of the pH range, even lower than 25%. For phosphate, the minimum removal rate of about 74% was obtained within the PH range of 7~9, and the removal rate increased to about 94% beyond the PH range. It was proposed that the mechanism for the removal of ammonium from wastewater by zeolitized fly ash was cation exchange process, both precipitation and adsorption for phosphate.

(2) Synthesized zeolite was efficient to purify the ammonium and phosphate in the domestic wastewater. Ph and the concentration of ammonium and phosphate in influent had an effect on the simultaneous removal of ammonium and phosphate in

zeolite granule column. The concentration of cation in wastewater also affected the ammonium adsorption of zeolited fly ash. The phosphate removal rate was lower when Ph was not adjusted, but higher in acidic and alkaline conditions.

Key Words: synthesized zeolite; fly ash; ammonium; phosphate

Chinese books catalog: X752

1 绪论

1.1 水体富营养化

1.1.1 水体富营养化的形成

水体的富营养化^[1,2]是指氮和磷等营养成分大量进入水体,使得水体中藻类等浮游生物旺盛增殖,水体溶解氧含量下降,水质恶化,其它水生生物大量死亡的现象。水体富营养化会破坏水体的生态平衡,使水体失去原有的价值。在自然条件下,营养水体变成富营养化水体是特别缓慢的。但是,随着人类活动的影响,水体富营养化已成为全球性问题。若水体中 N 含量超过 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、P 含量超过 $0.01\sim 0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、BOD 超过 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、细菌总数超过 10 万个/mL、叶绿素超过 $10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,该水体就处于富营养化状态^[2]。

1.1.2 水体富营养化的现状与危害

近年来,随着我国经济持续增长,污染排放量迅速增加,富营养化现象出现在许多自然水体中。据 2005 年 4 月我国地表水水质调查显示,我国七大水系及太湖、滇池和巢湖的总体水质保持稳定,Ⅰ~Ⅲ类水体占 45.1%,Ⅳ~Ⅴ类水体占 22.9%,劣Ⅴ类水体占 32.0%;太湖、滇池和巢湖均为劣Ⅴ类水质,主要污染指标是总氮和总磷;海河、淮河、辽河均为重度污染。因为每年数万亿吨的生活污水携带氮磷等营养盐类进入水体,导致蓝绿藻大量增殖,许多湖泊出现水华泛滥、海湾出现赤潮频发的现象,部分河流如汉江、珠江也出现了富营养化。经济发达、人口密集的东部地区的大型湖泊绝大多数处于富营养化状态,造成每年的直接经济损失达数百亿元以上。我国的水体富营养化“灾害”已经呈现出急剧恶化的趋势。富营养化的危害主要有^[3,4]:①富营养化水体的一些藻类经常能释放出腥味异臭,污染周围空气;②降低水体的透明度,影响水体的观感性能;③影响水体的溶解氧,使得水体下层处于厌氧状态,引起底层需氧生物死亡和触发底泥中营养物质的释放;④富营养化水体的一些藻类能分泌藻毒素,危害水源地周围的人畜健康;⑤供水水质受过量的藻类、厌氧产生的硫化氢和氨氮等、藻类分泌的藻毒素的影响,增加制水成本;⑥对水生生态造成破坏,造成了水体的生态失衡。

1.1.3 塌陷区水体富营养化现状

矿区塌陷水域是由于地下矿产资源开采以后,造成地表下沉、低凹,积水而

形成的类似于湖泊的封闭或半封闭水体。塌陷区不断扩展,使得周边生态环境不断恶化^[64-65],有的矿区已出现富营养化塌陷区^[66]或严重污染的塌陷水域,成为制约矿业城市可持续发展的重要因素。

塌陷区水域的水质恶化是自然因素与人为因素共同作用的结果,在矿井报废后的塌陷区水域,由于采矿需要而进入水体的污染物逐渐减少,有机物在水体的自净作用下逐步减少,水体中浮游生物的种类与数量也将随之减少。而在煤矿开采过程中就已经形成的塌陷区水域,由于有矿区生产和生活废水的排入,水中营养物质比较丰富,浮游生物种类和数量均较多。塌陷区水域中的浮游生物的种类和数量还同塌陷区水域的面积、深度有关。

据方文惠和何春桂等^[67],淮南煤矿塌陷区从富营养化程度划分,大通塌陷水域是贫营养型水体,潘三矿塌陷水域是中营养型水体,而谢二矿塌陷区是富营养型水体。

1.2 粉煤灰利用

粉煤灰是火力发电厂排放的固体废弃物,它是一定细度的煤粉在锅炉中燃烧(1100~1500℃)后,由除尘器收集到的粉状物质。我国的年煤总消耗量约 11.06 亿吨,我国粉煤灰的年排放量在 1996 年就已经达到 1 亿余吨。即使电厂的节能效率不断提高,到 2020 年,我国粉煤灰的年总排放量至少也要达到 3 亿吨左右,再加上目前我国已有的 20 亿吨粉煤灰累积堆存量,总的堆存量将会达到 30 多亿吨。如果不妥善处置,不仅大量农田耕地被占用,产生的扬尘严重污染大气,而且在淋滤作用下会浸污堆放地的地下水系,如果其灰浆进入江河湖泊,不仅会阻塞河道,而且会直接影响到水生生物的生长,破坏生态平衡。为了将粉煤灰的环境污染减少到最低,并提高其资源性再生利用率,我国投入了大量的人力、物力,经过十几年的努力,已相继开发了粉煤灰利用的诸多领域。

目前,粉煤灰主要应用在建材、建工、筑路、填筑和农业五个方面^[5-11]。其中用量最大的是建材行业,约占总灰量的 30%,主要用于作为水泥原料和水泥混合料等成分。含有粉煤灰的水泥凝固速度较慢,在凝固前期水泥强度相对较低,但凝固后,其强度反而高于不含粉煤灰的水泥。在农业上,虽然粉煤灰在利用量上不是很大,但其在制作农肥、改良土壤和农药载体等方面有非常广泛的用途。这是因为,粉煤灰是多种颗粒的混合物,十分利于改善土壤结构,增加土壤孔隙率,改善粘质土壤的物理性质和调节地温。而且,由于粉煤灰中含有丰富的硅、钾、钠、钙、镁等元素,经过适当处理可制成复合肥。此外,还可以利用粉煤灰表面

性质的面积大、孔隙多、吸附性好的特点，处理各种各样的工业废水，达到以废治废，节省资源的双赢目的。

粉煤灰的综合利用现状见表 1-1。由表可知，粉煤灰的深度加工利用有待于进一步提高^[12]。

表 1-1 粉煤灰应用现状表

Table.1-1 Utilizing status of fly ash

类型	应用领域	现阶段应用情况	用量
建 筑 材 料	烧结水泥原料	已大量应用	大量
	烧结砖	已大量应用	大量
	烧制粉煤灰陶粒	已大量应用	大量
	粉煤灰烧结块粗骨料蒸压砖	已大量应用	大量
	砌块和大墙板	已大量应用	大量
	加气混凝土	已大量应用	大量
	混凝土掺料	已大量应用	大量
	建筑砂浆掺料	已大量应用	大量
	筑路工程	已大量应用	大量
	大坝工程	已大量应用	大量
土 建 工 程	港湾工程	已大量应用	大量
	隧道工程	已大量应用	大量
	填充土	已大量应用	大量
农 业 及 渔 业	低洼地或建筑场地	已大量应用	大量
	矿坑回填	已大量应用	大量
	改良土壤	已大量应用	大量
	烧制农肥	国内研究试用	中少量
	人工鱼礁	国内研究试用	中量
	保温隔热材料	已生产应用	少量
	塑料填料	已生产应用	少量
	过滤材料	研究阶段	少量
	含汞、铬污水处理剂	研究阶段	少量
	微珠银幕	研究阶段	少量
工 业 原 料	提取硅铝铁碳原料	研究阶段	少中量
	烧铸模具保温材料	研究阶段	少中量

表 1-1 粉煤灰应用现状表（续）

Table.1-1 Utilizing status of fly ash(continue)

类型	应用领域	现阶段应用情况	用量
工业原料	制瓷砖和大理石装饰板	已生产应用	少中量
	烧制陶瓷及工艺品	已生产应用	少中量

1.3 沸石结构性能与用途

1.3.1 沸石

沸石（又称分子筛），是一种晶体硅铝酸盐，具有均一微孔结构，能将不同大小分子分离或选择性反应的固体吸附剂或催化剂。其含有的二氧化硅和三氧化二铝的摩尔比称为硅铝比，硅铝比不同，沸石的孔结构和性能也不相同，因此，沸石可以分为很多不同种类。按成因的不同将沸石分为天然沸石和合成沸石两大类。到目前为止，已经发现了 40 多种天然沸石，人工合成的沸石有 150 多种。虽然天然沸石在 1756 年就被发现，而第一个人造沸石出现在 20 世纪 40 年代，但直到 20 世纪 60 年代，天然沸石才应用于工业生产。我国发现的第一个天然沸石矿床是 1972 年在缙云县（浙江），到现在为止已经发现了近 400 处沸石矿床。天然沸石由于种类少、纯度低，其应用范围不是很广。而人造沸石因具有品种多、纯度高、孔径均一、比表面积大、离子交换和吸附性能强等特点，在工业、环保等领域使用十分频繁^[13]。

1.3.2 沸石的结构与性质

1) 沸石的结构^[4]

沸石具有三维空旷骨架结构（如图 1-1 所示），沸石的晶体结构基本单元是硅氧四面体 SiO_4 和铝氧四面体 Al_2O_3 ，统称为 TO_4 四面体。所有 TO_4 四面体通过共享氧原子连接成多元环和笼，若干四面体形成不同的多元环，称之为次级结构单元(SUB)。不同多元环直径相应为：四元环，1.55Å；五元环，1.48Å；六元环，2.8Å；八元环，4.5Å；十二元环，8.0Å 等。这些次级结构单元组成链状、层状和三维立体结构。孔穴相通的部位是晶孔，不同沸石的组成孔穴是不同的。孔穴和晶孔形成的通道是孔道。骨架中由环组成的孔道是沸石的最主要结构特征。

沸石的构造特征，除了与结构单元在空间上的排列组成的骨架有关外，还受

平衡负电荷的金属阳离子所处的位置和孔穴吸附分子等因素的影响。

沸石的结构分析采用 X 射线衍射法，可以在指标化之前，引出沸石的晶胞参数，确定其骨架结构，还可以确定非骨架原子和分子的位置。每一种沸石都有特征的 X 射线粉末衍射图样，因此，可以通过比较衍射图样，来确定沸石的类型。由于非晶态的凝胶不发生衍射，故可以通过 X 射线衍射来了解分子筛结晶的程度，确定沸石的纯度。

沸石晶体晶胞的化学成分可以用下式表示：

$$M_{x/n} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot \Psi H_2O \tag{1-2}$$

式中：n 是金属离子 M 的价数，Ψ 是单位晶胞的水分子数，x 和 y 是单位晶胞四面体的总数。

在沸石晶体中，每个铝原子和硅原子都与两个氧原子连接（TO₂），由于分子结构中的每个 TO₂ 单元带有一个负电荷，这个负电荷的平衡需要通过外加阳离子 M，M 可以是 Na、Mg、Ca、Li、Ag、Ni 等金属离子，也可以是有机铵和复合离子。

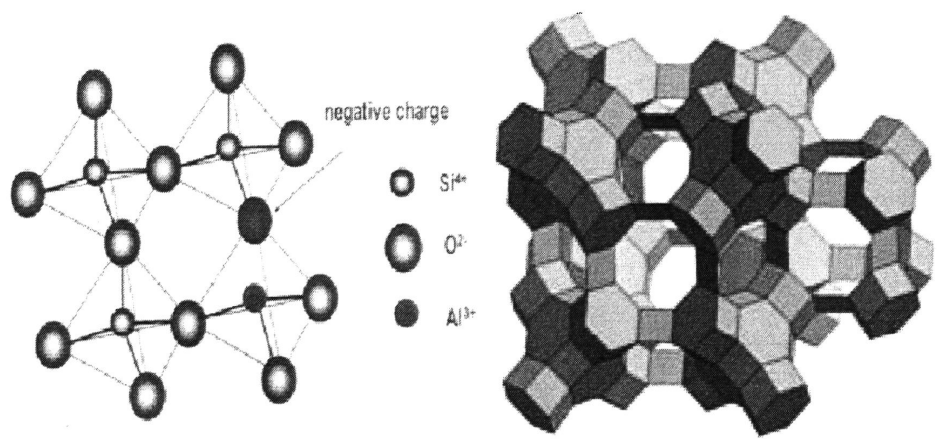


图 1-1 典型沸石分子筛材料的结构^[3]

Fig.1-1 Typical structure of zeolite material

2) 合成沸石的物理化学性质^[4]

人工合成的沸石一般是白色晶体、无味、无毒、可溶于强碱，在水和其他溶剂中的溶解度很小。随硅铝比的增加，沸石对酸的稳定性逐渐提高。晶体的热稳定性随阳离子的减少而降低。沸石硅铝比的提高和晶体结构中五元环的增加有利于表面亲水性逐渐降低而亲油性逐渐提高。离子交换性能随硅铝比的提高而降低。

合成沸石具有均匀的微孔结构，孔道规则且在多数分子尺寸范围内:5-12 Å，较高的比表面积: 200~900 m²·g⁻¹，粒径为 0.2~10 微米，密度为 2.0~2.3 g·cm⁻³，吸

附容量较高，良好的热稳定性、水热稳定性和化学稳定性。富铝沸石在碱性环境中具有较高的稳定性，富硅沸石在酸性环境中具有较高的稳定性。沸石可以根据混合物中的不同物质的分子大小、形状、极性、不饱和度等将其分离，易于再生，离子交换可交换阳离子。

工业上沸石的应用，主要是利用它良好的吸附性能、离子交换性能和催化性能。

1.4 沸石合成机理与方法

1.4.1 沸石合成机理

目前实验室人工合成的沸石超过 150 种，各种沸石的组成及结构差异较大，直接影响到它的性能。目前常用的沸石合成方法是水热晶化法：Si、Al 源在碱液中溶出，于一定温度下自升压力晶化而成。此过程的机理目前存在两种不同的理论，本人认为液相转变机理解释较为合理。该机理（如图 1-2）认为沸石是在溶液相中长成的，在碱性环境中，初始凝胶不断地溶解，硅酸根和铝酸根离子增加，它们进一步联结成二级结构单元，最后导致形成晶核，并促使晶体生长。成核和晶体生长消耗的硅酸根和铝酸根离子由凝胶溶解补充，直至凝胶完全溶解为止^[14]。

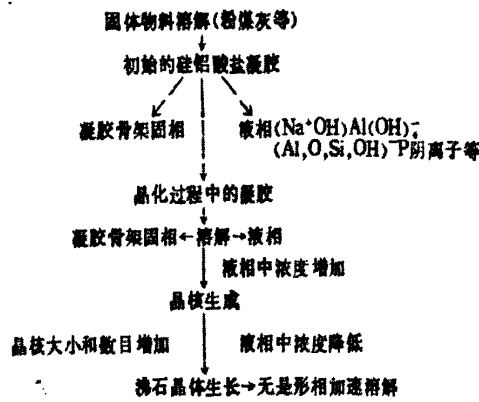
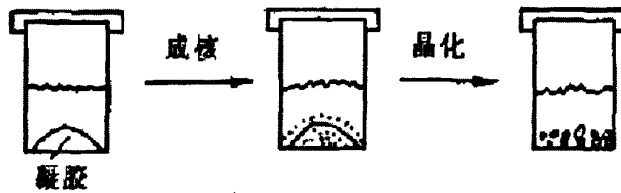


图 1-2 液相转化机理示意图^[14]

Fig.1-2 Sketch map of mechanism in zeolite synthesis via liquid-state transformation method^[14]

此外，还存在另一可能的过程机理，无水参与下，直接固相间反应晶化而成。即固相转化机理^[14]：溶液相不参加晶化，在整个晶化过程中液相保持不变，凝胶相在 OH⁻的作用下解聚重排，形成构成沸石所需要的二级结构单元，这些二级结构单元围绕水合正离子形成小的晶核，它们逐渐生长成沸石外体，如图 1-3。

图 1-3 固相转化机理示意图^[14]Fig.1-3 Sketch map of mechanism in zeolite synthesis via solid-state transformation method^[14]

1.4.2 沸石合成方法

1) 传统水热合成法

传统水热合成法是将粉煤灰与一定浓度碱液混合，并调节反应条件(液固比、硅铝比、搅拌速度、反应温度、反应时间等)，而后在玻璃或带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应器中通过自升压力进行反应，来合成不同类型的沸石。Muravama^[15]通过分析水热合成体系的典型产物 P 型分子筛和菱沸石的生成过程提出了水热反应系的反应机理，同时分析了碱液中 OH^- 和 Na^+ 在反应过程中的作用。他认为分子筛的水热合成包括三步:(1)粉煤灰中 Si^{4+} 和 Al^{3+} 的溶解;(2)碱液中硅铝浓缩并形成硅铝凝胶;(3)硅铝凝胶在一定条件下结晶形成分子筛晶体。该文同时还指出碱液中 OH^- 的存在可以使粉煤灰中 Si^{4+} 和 Al^{3+} 溶解，而 Na^+ 控制了结晶的速度，当碱液中同时存在 Na^+ 和 K^+ 时，结晶速度则随着 K^+ 浓度的增加而降低。

Mondragon^[16]通过原料处理工艺提高粉煤灰的活性，试验采用机械磨细、高温焙烧以及对某些样品进行酸化处理等工艺，通过改变反应条件，合成出 X 型沸石，P 型沸石和羟基方钠石。使用酸处理工艺使原料中 SiO_2 和 Al_2O_3 的浓度增加，提高了粉煤灰活性，进而有利于 X 型沸石的合成。Quero^[17]通过改变反应条件，从同一种粉煤灰中(Spanish fly ash)中合成出 13 种不同类型的沸石，其反应产物中沸石的含量为 40%~75%；Quero^[17]将此方法扩展用于半工业规模试验，在 8h 内反应制得 2.7t 沸石。GSteenbruggen^[18]在不同温度(90~150℃)制备出产率 45%的 Na-P1 型分子筛。MettaChareonpanich^[19]在 210℃有外添加有机模板剂 TPABr 和硅铝源(硅铝来源于稻谷壳)条件下反应 4h 合成出了产率为 59%的 ZSM-5 分子筛。

由于传统水热合成方法具有操作简便，沸石转化效率高等特点，本研究采用水热合成方法合成沸石，用于废水处理。

2) 两步水热合成法

Hollman^[20]将传统的一步水热合成法改进为两步水热合成法。他在实验中发现,一步合成结晶结束后过滤液中有较高浓度的 Si^{4+} 存在,如果再向过滤液中添加适当的铝调节溶液中的硅铝比,那么这些硅和铝可以作为硅源和铝源来重新合成高纯度的分子筛。因此可以用热碱来提取粉煤灰中的硅,即粉煤灰与碱液在一定温度下搅拌混合一段时间后,当溶液中的 Si 的浓度达到最大时开始过滤提取硅,采用两步合成法来获取多种纯的分子筛。Hollman 的实验首先将粉煤灰与 NaOH 溶液(浓度 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)按一定比例混合,水热反应(温度 90°C)一段时间(6h),停止反应,将反应物过滤使固液分离,用分光光度计分析滤液中 Si^{4+} 的浓度,向溶液中添加钠铝盐,调节 Si/Al 比在 0.8~2.0 之间,使溶液在 90°C 继续进行水热反应 48h,过滤干燥可得到纯度高达 99% 的沸石晶体,而将新的滤出液和原来的固体滤出物按一定比例混合采用传统的水热合成法进行反应来制取沸石晶体。用此法实验得到纯度很高的 Na-Pl、Na-X 以及 Na-A 等沸石晶体。

影响两步水热合成的主要因素包括,液固比(ML/g)、碱的浓度、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Si/Al)比、反应温度、反应时间等,其中液固比、碱的浓度、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比对粉煤灰合成分子筛的类型和产量起决定作用,同时也制约着反应温度和时间。

3) 微波辅助合成法

微波辅助合成法^[21]和上述传统水热合成法相似,只是在晶化时有微波辅助,可使反应速度提高,合成时间大大缩短。

4) 晶种法

按照配比制备所要合成的沸石晶种,再将适量的晶种和粉煤灰以及碱源混合,在较低温度下晶化,便得到沸石。这种方法粉煤灰中的石英和莫来石不能完全转化。晶种在粉煤灰转晶为沸石时起导向作用,能大大减少其它沸石杂晶的生成。

5) 碱熔法

传统水热合成法,粉煤灰中的石英、莫来石等结晶体很难溶解于碱溶液中^[22],为了提高产品的产量和纯度,Shigemoto 等人^[23, 24]提出并在实验中采用了在水热反应前引入碱熔融的方法。他们认为通过高温熔融,粉煤灰中稳定结晶态的石英和莫来石一起大部分被转化为钠的硅酸盐和铝酸盐,然后通过水热反应,溶解、浓缩凝胶至结晶合成沸石。具体程序为,将一定量的 NaOH、铝酸钠(为了调节 Si/Al 比)与 10g 粉煤灰混合,在铂坩埚内加热至 773K,恒温 1h,混合物冷却至室温,研磨,加 100ML 蒸馏水混合搅拌 12h,放入容器在中在 373K 下反应 6h,合成沸石主要为结晶相 NaX,含量高达 62%。富铝的粉煤灰则合成主要结晶相 Na-A 沸石

矿物。通过研究发现,在合成过程中,石英晶体溶解并参与合成,而莫来石仍然保持稳定的结晶相。

Bergaut V^[25]通过在熔融前,向粉煤灰和 NaOH 混合物添加少量水,使莫来石在熔融过程中充分分解。Chang Hsiaolan^[26]等人优化反应过程,用 F 级粉煤灰制取 Na-X(结晶含量 83.1%), Na-A(结晶含 67.6%)沸石。焦庆祝等^[27]以四丙基溴化铵为模板剂,通过 F 离子存在的微酸性介质和碱性介质两个途径,用该方法合成了 ZSM-5 分子筛,该分子筛孔道畅通,热稳定性高,可用于高温反应催化。AMolina^[28]对碱熔法和水热合成法进行了比较,指出在相同条件下碱熔法更容易在较短时间内生成高结晶度的 X 型分子筛,且离子交换量更接近与最大值,产率较高。

6) 盐—热(熔—盐)合成法

分析上述合成方法发现在合成过程中都需要用水作为反应试剂,并且需要较高的液固比。因此,不可避免地产生了废液处理问题。为了改善这种情况, Park 等人^[29, 30]提出并在实验中采用了盐—热合成法。在合成过程中用 NaOH-NaNO₃ 混合物取代水作反应介质,反应条件为温度 250℃~350℃, NaOH/NaNO₃ 为 0.3~0.5, NaNO₃/粉煤灰为 0.7~1.4 情况下反应得方钠石、钙霞石等沸石结晶体。反应基于在此反应体系中, NaOH 破坏硅铝化合物的表面键,使其重新解聚、重排,同时作为沸石的填充剂,而 NaNO₃ 或 KNO₃ 则作为溶剂,并用来稳固沸石的多孔结构,其作用类似水热反应中水的作用。这种方法应用有所限制,因为它只能得到一些低离子交换量的分子筛。

7) 混碱气相合成法

首先将一定比例的粉煤灰和碱源在水的参与下混合均匀,然后干燥成固态前驱态物质,再在水或水和有机胺蒸汽中晶化。王德举^[31]等人利用该法在低于 200℃下,将粉煤灰中的大部分硅铝成分包括莫来石和石英结晶相在内的物质转化为钙霞石^[32]。

1.5 研究内容及技术路线

本论文在安徽省自然科学基金(编号:070414168)和安徽省高校重点自然科学基金(2006KJ009A、KJ2007A070、KJ2010A314)的资助下,重点研究粉煤灰沸石合成条件的优化方案及其去除污水中氮和磷的可行性,探讨合成及应用中的相关特性及机理,考察粉煤灰沸石的合成条件对沸石生成及品质的影响,探讨粉煤灰沸石对废水的处理效果、相关特性及去除机理,并通过造粒粉煤灰合成沸石动态滤柱试验考察其脱除氨氮和磷酸盐的运行效果,分析动静态运行效果差异的

内在原因，最终为水体富营养化防治提供新的吸附填料，并为粉煤灰的综合利用及粉煤灰沸石的研究应用拓展到新的领域^[4]。

1.5.1 研究内容

1) 粉煤灰合成沸石

在不同的碱液浓度、液固比、合成温度、合成时间等实验条件下，考察粉煤灰合成沸石的品质。由于本研究主要探讨沸石在污水脱氨除磷中的应用性能，故将氨氮及磷酸盐的吸附性能作为考察粉煤灰沸石的主要指标。

2) 粉煤灰沸石脱氨除磷的应用研究

探讨在不同的吸附时间、沸石用量、溶液浓度、PH、温度以及阳离子饱和等条件下粉煤灰合成沸石对氨氮和磷酸盐的去除性能；研究粉煤灰合成沸石脱氨除磷的机理，比较粉煤灰沸石与粉煤灰在脱氨除磷性能的不同；探讨粉煤灰合成沸石最终应用于实际废水的处理的可行性。

3) 粉煤灰沸石颗粒滤柱去除氨、磷的研究

本部分包括沸石的合成、造粒以及对颗粒滤柱的运行效果的考察，研究 PH 值等运行条件对颗粒滤柱脱氨除磷效果的影响，考察造粒前后沸石对氨氮和磷去除能力的变化，探讨颗粒滤柱运行效果与粉末状粉煤灰沸石的去除效果之间的差异，并对其原因加以分析。

1.5.2 技术路线

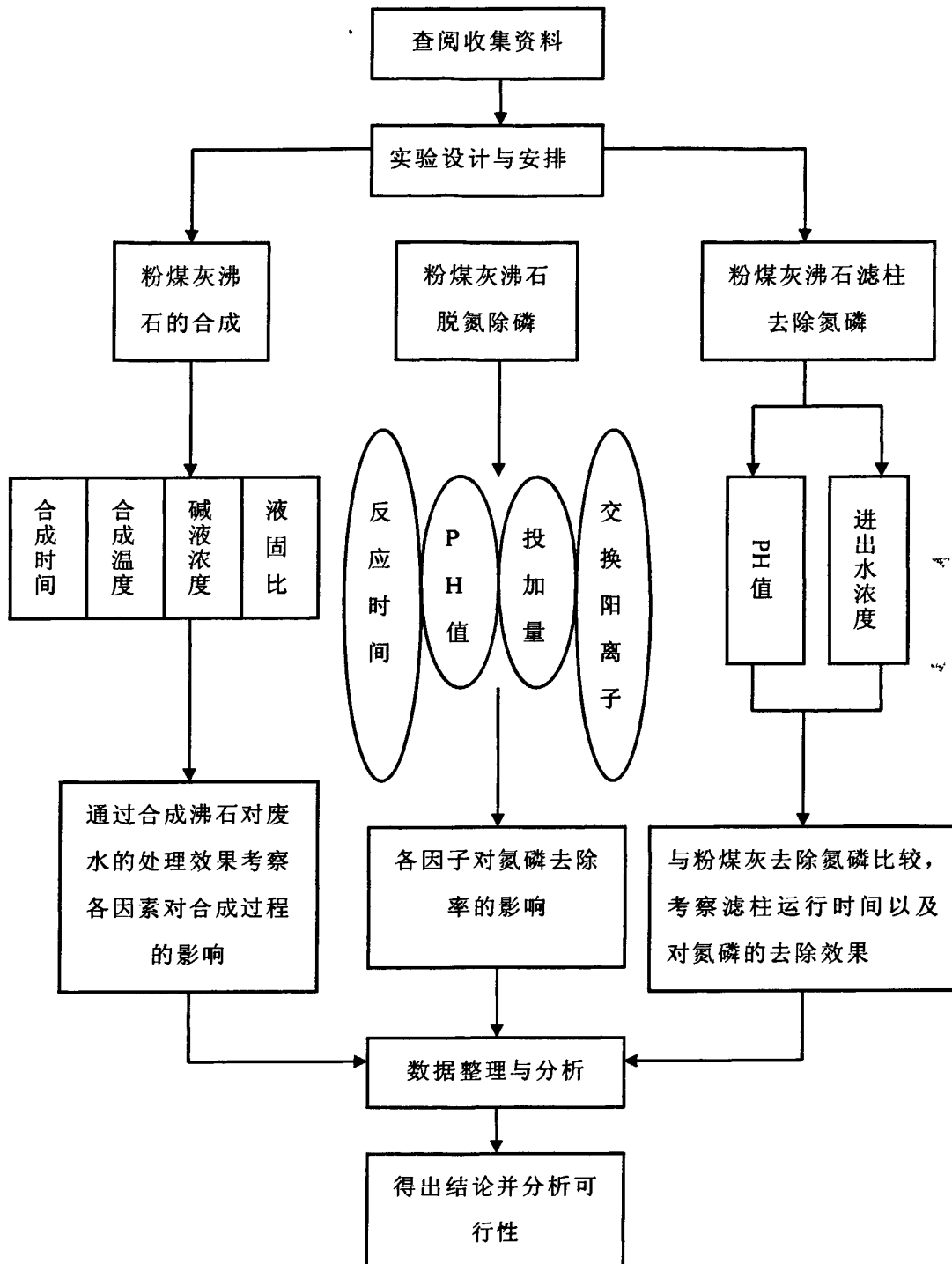


图 1-4 技术路线图

Fig1-4 Technical route

2 粉煤灰沸石的合成

2.1 粉煤灰形成

关于粉煤灰颗粒在锅炉内的形成过程可用图 2-1 进行描述。煤粉进入炉膛后，气化温度较低的挥发分首先自煤灰内逸出，并迅速燃烧。挥发分的逸出，使煤粉变为具有部分孔隙的颗粒；随着燃烧的进行，它进一步成为多孔性碳粒(焦炭)。与有机物燃烧的同时，煤粉内的高岭土脱水分解为氧化硅及氧化铝；硫化铁则分解为氧化铁并释放出三氧化硫。因此，在多孔碳粒内夹杂着一定量的无机物，待碳分全部燃烧完毕后，残存的颗粒即为多孔玻璃体，但其形貌仍保持不变。随着进一步燃烧的进行，多孔玻璃体逐步熔融收缩，孔隙率不断降低，粒径不断变小。经充分燃烧的煤灰最终成为密度较高、粒径较小的密实玻璃珠。

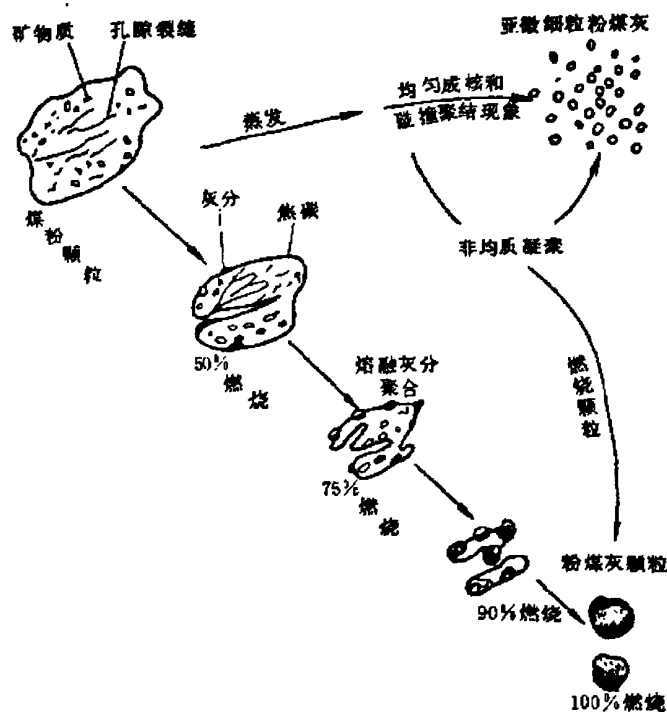


图 2-1 粉煤灰的形成过程

Fig 2-1 The formation process of coal fly ash

2.2 粉煤灰物理化学性质

2.2.1 粉煤灰的化学组成

粉煤灰的化学组成主要是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 SO_3 和未燃尽碳等。粉煤灰中常量组分的赋存状态如下：

(1) SiO_2 ：它是玻璃体的主要成分，也是形成水化硅酸盐胶凝体的主要来源。 Al_2O_3 也是玻璃体的主要成分，其含量对粉煤灰的物相影响较大，高铝粉煤灰活性较低。

(2) CaO ：粉煤灰中 CaO 含量一般较低。

(3) Fe ：它是粉煤灰中的惰性组分，多出现在结晶相中，但在高温过程中也形成较多的玻璃体。

(4) 其它：粉煤灰中有少量的 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 SO_3 等一般赋存于玻璃相中。

(5) 粉煤灰的烧失量主要是未燃尽碳。

对我国 36 个低钙粉煤灰的化学组成见表 2-1。

表 2-1 低钙粉煤灰的化学组成（质量百分数）

Table 2-1 The chemical composition of low-calcium fly ash (mass percentage)

成 分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
平均值	50.6	27.2	7.0	2.8
波动范围	33.9~59.7	16.5~35.4	1.5~15.4	0.8~0.4
成 分	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O
平均值	1.2	0.3	0.5	1.3
波动范围	0.7~1.9	0~1.1	0.2~1.1	0.7~2.9

由表2-1可见，粉煤灰的主要成分为氧化硅、氧化铝及氧化铁，其总量约占粉煤灰的85%左右。氧化钙含量普遍较低，基本上都无自硬性；氧化硫及氧化镁的含量亦较低，都未超过有关粉煤灰的标准。

2.2.2 粉煤灰的结构

粉煤灰的结构是在煤粉燃烧和排出过程中形成的，比较复杂。在显微镜下观察，粉煤灰是结晶体、玻璃体及少量未燃烧碳组成的一个复合结构的混合体。混

合体中这三者的比例随煤燃烧所选用的技术不同而不同。其中结晶体包括石英、莫来石、磁铁矿等；玻璃体包括光滑的球体性玻璃体粒子、形状不规则孔隙少的小颗粒、疏松多孔且形状不规则的玻璃球等；未燃碳多呈疏松多孔形式。

2.2.3 粉煤灰的物理性质

粉煤灰是固体物质的细分散相，在粉煤灰的形成过程中，由于表面张力作用粉煤灰颗粒大部分为空心微珠；微珠表面凹凸不平极不均匀，微孔较小；一部分因在熔融状态下互撞而连接，成为表面粗糙，棱角较多的蜂窝状粒子。正是基于此，粉煤灰的粒度较细，比重 $1.8\sim2.4\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，低于土壤颗粒的密度，容重 $0.5\sim1.0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，比表面积 $2000\sim4000\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，在粒径上相当于砂级^[35]。粉煤灰吸附气态水的能力和吸水的能力与土壤大致相同。最大吸湿水在 $8.2\sim4.5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 间，最大吸水量在 $417\sim1038\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 间，不同粉煤灰之间的差异较大。

粉煤灰的组成波动范围大，这就决定了其性质的差异。我国 68 个典型粉煤灰的物理性能见表 2-2。

表 2-2 粉煤灰的物理性能

Table.2-2 The physical properties of fly ash

项 目	密度 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$		原灰标 准稠度 /%	需水量 比/%	28 d 抗 压强度 比/%	堆积密 度 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	密实度 /%	筛余量/%	
		氮吸附 法	透气法						80 μm	45 μm
范 围	1.9~2.9	0.8~19.5	0.118~	27.3~	89~130	37~85	531~	25.6~	0.6~	13.4~
			0.653	66.7			1261	47.0	77.8	97.3
均 值	2.1	3.4	0.330 0	48.0	106	66	780	36.5	22.2	59.8

从表2-2可以看出，粉煤灰的密实度好，28天抗压强度大，可以用作建筑材料，如混凝土等；比表面积大，可以用作吸附剂，以及其独特的结构特性，可作为良好的水处理材料。

2.2.4 粉煤灰的化学性质

粉煤灰因为富集了碱金属、碱土金属元素，而使其PH值较高，通常在11~12以上。粉煤灰含有较高的可溶性盐，一般在0.16%~3.3%之间，并含有较丰富的钾、氮、磷及钙、硼、铍等营养元素。

粉煤灰是一种人工火山灰质混合材料，它本身略有或没有水硬胶凝性能，但当以粉状及有水存在时，能在常温，特别是在水热处理(蒸汽养护)条件下，与氢氧化钙或其他碱土金属氢氧化物发生化学反应，生成具有水硬胶凝性能的化合物，成为一种增加强度和耐久性的材料^[36]。

2.3 粉煤灰制沸石可行性与影响因素

2.3.1 粉煤灰制成沸石的可行性

各种沸石的差别表现在化学组成和结构方面，其中最重要的是硅铝比不同。粉煤灰的主要组成是硅铝酸玻璃体，其含量一般在 70%以上，它们是粉煤灰中的主要活性成分，可在较温和的条件下转化为沸石。粉煤灰中的石英和莫来石等少量结晶矿物属惰性物质，需在较苛刻的条件下才能转化成沸石。粉煤灰和沸石在组成上的相似为粉煤灰转化成沸石提供了可能。

2.3.2 粉煤灰合成沸石的影响因素

合成沸石的影响因素很多种，一般有温度和压力、碱液浓度、液固比、涡流、粘度及时间等^[4]。

目前合成温度一般在 80~200℃，温度太高容易结块，温度过低时，结晶时间太长，不易结晶。一般而言，低温、常压条件下，获得的品种单一、转化率较低；较高的温度、压力条件下，获得的品种较多，转化率也较高。

碱液浓度在 0.5~4.0 mg·L⁻¹ 不等，当 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为一定的比例范围 (1.36/1.00~1.51/1.00)^[17]时，所得样品相对结晶度几乎不受影响，钙离子交换能力还稍有增加，但若碱含量过高，不仅大大增加了溶液的过饱和度，而且将加快凝胶中阴离子基团的溶解速度。所以随着碱过量程度的增加，其相对结晶度与钙离子交换能力反而下降。

液固比对沸石合成也是有影响的，液固比太高，虽然有利于合成组分的溶解，但是容易形成杂晶，而且会增加合成成本。

根据矿物结晶学原理，反应体系中涡流和介质的粘度是影响晶体生长的重要参数。

晶化时间也很重要，时间太短反应不够充分，时间太长又容易二次成核形成杂晶。

另外还有一些因素可起到特殊作用。现有文献记载的有超声波、晶种、模板

剂等。

2.4 沸石脱氮除磷传统方法以及机理分析

2.4.1 沸石去除氨氮和磷机理

1. 氨氮去除机理

因为沸石具有吸附性能和离子交换性，所以沸石具有较强的氨氮去除能力。沸石的表面具有强大的色散力，孔穴中分布的阳离子和部分架氧具有负电荷相互平衡，从而在离子周围形成强大的电场，故沸石中存在色散力和静电力作用，因而具有很强的吸附性。沸石对分子的吸附是有筛选作用的，只有物质分子直径小于沸石孔穴通道直径的物质才能被吸附，而大于此直径的物质则被排除在外。另外，沸石具有特殊的离子交换特性，对各种无机阳离子的选择交换顺序如下^[41]： $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Sr}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+$ ，由此可知沸石对铵离子具有较强的选择吸附能力，水样中的铵离子直径小于沸石的孔穴通道的直径，容易进入孔穴，而在沸石四面体结构中，以 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 所造成的负电荷由 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等去平衡。因为这些阳离子只是很松散地连接在晶体结构上，不够稳定，易与其它阳离子发生交换，铵离子到达沸石表面后与沸石晶格中的阳离子如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等发生交换，将 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 置换下来^[43~45]。沸石与铵离子的交换作用机理可以通过下式说明： $\text{Na}^+\text{Z}^- + \text{NH}_4^+ = \text{NH}_4^+\text{Z}^- + \text{Na}^+$ ，Z 为沸石，由此可见，沸石去除氨氮的性能是由于离子交换和吸附两种行为共同作用的结果，而以离子交换为主^[42]。

2. 磷去除机理

利用粉煤灰去除水体中磷酸盐的研究结果表明，粉煤灰是利用其中金属氧化物的吸附作用去除磷酸盐，主要依靠其中氧化钙等金属氧化物成分溶于水形成的阳离子与磷酸根结合形成沉淀，从而去除溶液中的磷酸盐。而粉煤灰合成沸石在化学组成上与粉煤灰几乎是相同的，大量存在除磷的金属氧化物，甚至其中还残留有少量粉煤灰，所以具有一定的除磷能力。

粉煤灰合成沸石组成十分复杂，并不全部是由沸石结构体组成，各种成分混合在一起，不容易确定那种成分起到化学沉淀作用或是吸附作用。为了确定到底何种成分在沸石除磷中起关键性作用，假设合成沸石由三部分构成，即沸石、粉煤灰的残留成分以及无定型非晶体的中间体物质。其中粉煤灰的残留成分对磷的去除只能起到化学沉淀作用。而沸石硅铝四面体骨架中的铝不具备吸附磷的活性，因此，粉煤灰合成沸石对磷进行吸附的是中间体物质。但是由于中间体物质为无

定型的非晶体，其组成和结构并不能确定，会根据不同的溶液 PH 值而发生变化，所以中间体在各种环境条件下的具体结构和吸附作用的类型特点需要进一步的研究^[46]。

2.4.2 传统的脱氮除磷工艺

目前较常用的脱氮除磷工艺有 A²/O 工艺（图 2-2）、UCT 工艺（图 2-3）、四阶段 Bardenpbo 工艺（图 2-4）等，这些工艺均包含缺氧、好氧池，都设有污水和污泥回流设施。通过增加池子的格数和回流系统的个数，可以创造适宜的环境条件以满足释磷和脱氮的需要，达到提高了除磷脱氮的效果，但是这要以增加能耗和基建投资为代价^[59]。此外，SBR 工艺也具有较好的除磷脱氮功能^[60]。

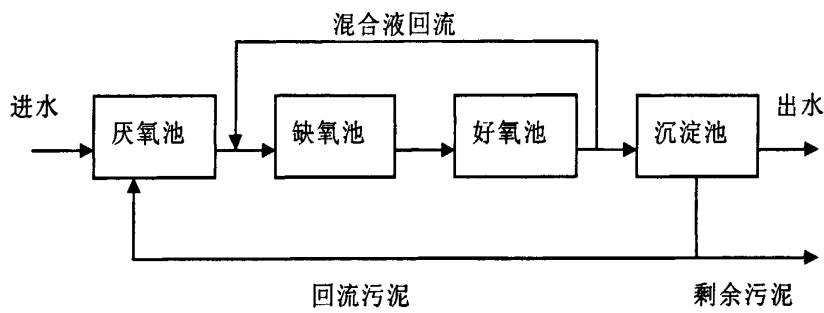


图 2-2 A²/O 工艺流程图

Fig.2-2 Process chart of A²/O

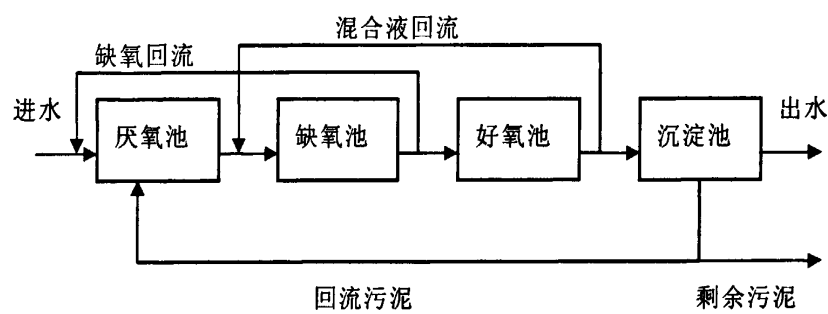


图 2-3 UCT 工艺流程图

Fig.2-3 Process chart of UCT

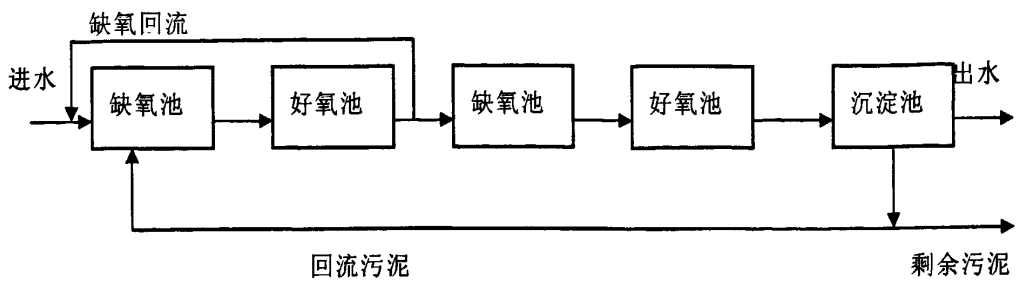


图 2-4 四阶段 Bardenpho 工艺流程图

Fig.2-4 Process chart of Bardenpho

2.4.3 生物脱氮除磷存在的问题

经过多年的实际应用与研究，污水生物脱氮除磷处理技术不断完善，以常规 A²/O 工艺为基础的一系列新型工艺得到了广泛的应用。但从目前国内外的应用情况看，现有的污水生物脱氮除磷工艺还存在工艺流程较为复杂，需要较大的占地面积和较高的基建投资，而且运行的维护和管理难度大等缺点^[63]。对于我国目前数量众多的中小型分散点源污染源，由于缺乏资金和技术，使得污水处理很难得以有效开展。因此，开发低建设费用、低运行管理费用、低操作管理需求、二次污染物排放少^[59]，即“三低一少”的污水处理技术成为当前的迫切要求。

2.5 粉煤灰沸石的合成实验

2.5.1 实验材料

实验中用于合成沸石的粉煤灰采自淮南潘集第三煤矿煤矸石电厂流化床除尘器，其化学成分采用 X 射线荧光光谱仪（XRF）分析，结果见表 2-3：

表 2-3 粉煤灰的化学组成（质量百分数）

Table 2-3 The chemical composition of fly ash (mass percentage)

化学成分	含量	化学成分	含量
CaO	1.87	Al ₂ O ₃	32.87
Fe ₂ O ₃	3.47	SiO ₂	54.48
K ₂ O	0.89	SO ₃	0.18
LOI	2.97	BaO	0.06
MgO	0.73	V ₂ O ₅	0.05
MnO	0.02	ZrO ₂	0.024

表 2-3 粉煤灰的化学组成（续）

Table 2-3 The chemical composition of fly ash (continue)

化学成分	含量	化学成分	含量
Na ₂ O	0.25	SrO	0.02
P ₂ O ₅	0.37	Cr ₂ O ₃	0.012
TiO ₂	1.26	NuO	0.01

2.5.2 实验仪器

实验过程中使用的仪器见表 2-4:

表 2-4 实验主要仪器设备一览表

Table 2-4 The catalog of main instrument and equipment used

实验仪器名称	规格型号	制造企业
电热鼓风干燥箱	DGX-9243B-1 型	上海福玛实验设备有限公司
箱式电阻炉	KSY-12-16S	上海实验电炉厂
固体样品粉碎机	XA-1	江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司
石英亚沸高纯水蒸馏器	SYZ-B 型	江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司
电热蒸馏水器	TT-98-II 型	天津泰斯特仪器有限公司
双光束紫外可见分光光度计	TU-1901	北京普析通用仪器有限公司
高速离心机	TGL16G	上海医用仪器有限公司
低速离心机	80-2B	上海常思实验设备有限公司

2.5.3 实验方案的选择

采用传统的水热合成法进行合成实验，合成过程采用的容器为特氟隆烧杯（>100℃时）或聚丙烯容器（<100℃时），并将盛入反应物的上述容器盖紧后分别放入高压罐或烘箱中进行。将粉煤灰与 NaOH 溶液（浓度在 0.5~5.0mol·L⁻¹ 之间）按一定比例（液固比在 1~10 之间）放入容器中混合成泥浆状，按不同反应温度

(60~120℃) 和反应时间 (2~48h) 反应, 固液采用离心方式分离, 用 CaCl_2 等溶液饱和并分别以去离子水、95%乙醇反复洗净, 烘干过 80 目筛, 备用。

3 沸石对氨氮的去除试验

安徽淮化集团有限公司是安徽省最大的煤化工企业，全国化工百强，淮南地方经济的三大支柱之一。淮化已逐步形成以合成氨及氨加工、甲醇及醇加工、硝酸及硝酸盐、焦化及化产回收、精细化工五大系列向纵深加工的生产格局。产品总数 30 余种，目前淮化主要装置年生产能力为：总氨 37 万吨、尿素 42 万吨、浓硝酸 50 万吨、硝酸铵 15 万吨、甲醇 6 万吨、甲醛 4 万吨、焦炭 28 万吨、混甲胺 4 万吨、二甲基甲酰胺（DMF）4 万吨、食品级液体二氧化碳 3 万吨等。是淮南氨氮排放大户，为探索氨氮处理新方法，选择淮化集团甲胺废水作为试验目标废水。

3.1 材料与方法

3.1.1 实验材料

实验用沸石由淮南市潘集第三煤矿煤矸石电厂流化床粉煤灰制成沸石，实验废水为淮南淮化集团甲胺废水，成分分析结果见表 3-1。

表3-1 甲胺废水水质分析

Table 3-1 The analytical result of methylamine wastewater

分析指标	COD	BOD ₅	PH	TN	NH ₃ -N	物理指标
浓度/mg·L ⁻¹	738	402	10.37	112.08	95.81	水色透明，呈淡黄色，有浓重铵臭味。

实验所用试剂如表 3-2:

表 3-2 实验所用试剂

Table 3-2 Experimental reagents

试剂名称	级别	试剂名称	级别
过硫酸钾	分析纯 AR	磷酸氢二铵	分析纯 AR
酒石酸锑钾	分析纯 AR	95%乙醇	分析纯 AR
碘化钾	分析纯 AR	乙酸钠	分析纯 AR
氢氧化钠	分析纯 AR	氯化钙	分析纯 AR
酒石酸钾钠	分析纯 AR	氯化钠	分析纯 AR
氯化氨	分析纯 AR	氯化铁	分析纯 AR
钼酸氨	分析纯 AR	氯化镁	分析纯 AR

表 3-2 实验所用试剂（续）

Table 3-2 Experimental reagents(continue)

试剂名称	级别	试剂名称	级别
硝酸银	分析纯 AR	氯化铝	分析纯 AR
碘化汞	分析纯 AR	氯化铵	分析纯 AR
盐酸	分析纯 AR	硝酸银	分析纯 AR
硝酸钾	分析纯 AR	磷酸二氢钾	分析纯 AR
醋酸铵	分析纯 AR	抗坏血酸	分析纯 AR

3.1.1.2 实验方法

取一定量样品于 50mL 离心管中,加入稀释一定比例甲胺废水 40mL，密封，在振荡器上振荡一定时间后，离心分离，用紫外分光光度计测定吸附前后溶液中氨氮浓度并考察反应时间、沸石投加量、PH 值和交换性阳离子种类对氨氮去除效果的影响。

本部分的水质分析方法和主要仪器设备见表 3-3 和表 3-4。

表 3-3 水质分析方法

Table 3-3 The analysis method of water quality

序 号	项 目	分析方法	检出限	方法来源
01	PH	便携式 PH 计法（B）	0.1 PH 单位	
02	COD _{Cr}	重铬酸钾法	5 mg·L ⁻¹	GB 11914-1989
03	氨氮	纳氏比色分光光度法	0.025 mg·L ⁻¹	GB 7479-87
04	BOD ₅	稀释接种法	2 mg·L ⁻¹	GB 7488-1987
05	总氮	紫外分光光度法	0.05 mg·L ⁻¹	GB 11894-89

表 3-4 实验主要仪器设备一览表

Table 3-4 The catalog of main instrument and equipment used

实验仪器名称	规格型号	制造企业
六联搅拌器	JJ-4A 型	常州国华电器公司
磁力搅拌器	GSP277202 型	江苏泰县姜坛无线电厂
精密定时电动搅拌器	JJ-1 型	江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司
多功能搅拌器	HJ-5 型	江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司

表 3-4 实验主要仪器设备一览表（续）

Table 3-4 The catalog of main instrument and equipment used (continue)

实验仪器名称	规格型号	制造企业
电热鼓风干燥箱	DGX-9243B-1 型	上海福玛实验设备有限公司
便携式 PH 计	pHB-4 型	上海精密科学仪器有限公司
箱式电阻炉	KSY-12-16S	上海实验电炉厂
固体样品粉碎机	——	江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司
石英亚沸高纯水蒸馏器	SYZ-B 型	江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司
电热蒸馏水器	TT-98-II 型	天津泰斯特仪器有限公司
恒温磁力搅拌器	JBZ-14H 型	上海志威电器有限公司
生化培养箱	TF-1A 型	江苏姜堰市分析仪器厂
不锈钢电热板	DB-3 型	江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司
数显恒温水浴锅	HH-8 型	江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司
可见分光光度计	723E 型	上海菁华科技仪器有限公司

3.2 优选沸石合成条件的单因素实验

3.2.1 碱液浓度对合成沸石脱氮性能的影响

不同 NaOH 浓度下（ $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）按照液固比 5:1，合成温度 100°C ，合成时间 8h 合成沸石，对甲胺废水进行处理，从而确定合成沸石最佳碱浓度。试验结果如表 3-5 所示。

表 3-5 碱液浓度对氨氮去除率的影响

Table.3-5 Effect of different alkali concentration on ammonium removal rates

碱浓度/（ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）	残余氨氮浓度/（ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ）	去除率/%
1	55.99	41.56
2	37.98	60.36
3	43.9	54.18
4	47.67	50.25

图 3-1, 图 3-2 反应了在其他条件一定的情况下，碱液浓度对沸石处理甲胺废水中氨氮去除效果的影响。

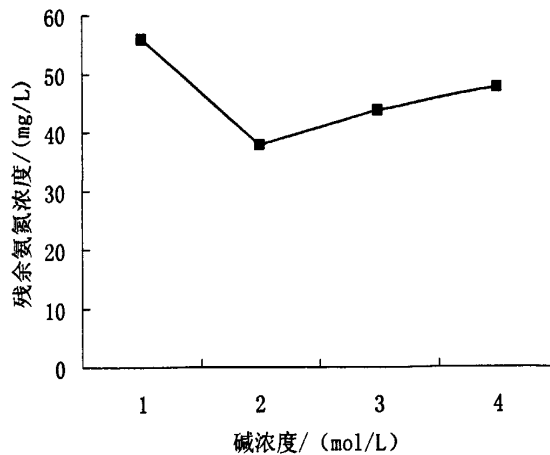


图 3-1 碱液浓度对残余氨氮浓度的影响

Fig.3-1 Effect of different alkali concentration on residual ammonium concentration

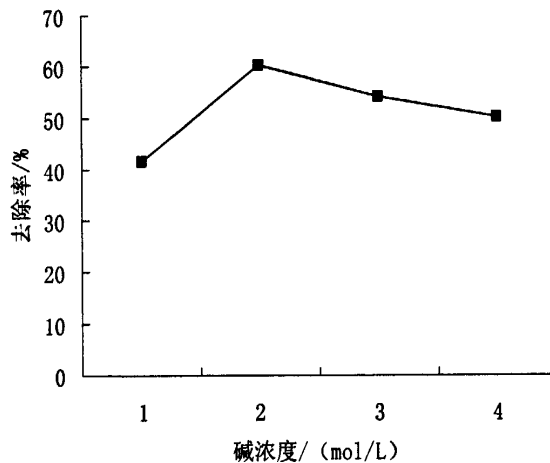


图 3-2 碱液浓度对氨氮去除率的影响

Fig 3-2 Effect of different alkali concentration on ammonium removal rates

由图 3-1 和图 3-2 可以看出, 随着碱浓度的增加氨氮的去除率开始慢慢增加, 碱浓度在 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到最大, 此时去除率为 60.36%。当碱浓度大于 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 氨氮的去除率反而有所降低。

据赵统纲^[4], 造成这种现象的原因是: 碱液浓度可能影响粉煤灰的溶解速度, 沸石结晶的形成种类, 速度以及游离氧化铁铝的形成。不同 NaOH 浓度下合成的沸石种类有 NaP1 沸石、菱沸石和羟基方钠石。其中 NaP1 沸石和菱沸石都是脱氮能力高的沸石, 而羟基方钠石是脱氮能力低的沸石。在浓度低于 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下尽管生成的沸石种类不同, 但随着浓度的增加脱氮能力也随之增加。由于浓度

大于 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时主要生成脱氮能力低的羟基方钠石，所以浓度超过 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时脱氮能力反而下降。

3.2.2 合成温度对合成沸石脱氮性能的影响

不同温度下(60°C 、 80°C 、 100°C 、 110°C)按照合成时间 8h, NaOH 浓度 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 液固比 5: 1 合成沸石, 对甲胺废水进行处理, 从而确定沸石合成的最佳温度。试验结果如表 3-6 所示。

表 3-6 温度对氨氮去除效果的影响

Table.3-6 effect of temperature on ammonium removal

温度/ $^{\circ}\text{C}$	残余氨氮浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率/%
60	69.17	27.81
80	57.01	40.5
100	34.81	63.67
110	65.29	65.29

图 3-3 和图 3-4 反应了在其他条件一定的情况下, 合成温度对沸石去除氨氮效果的影响。

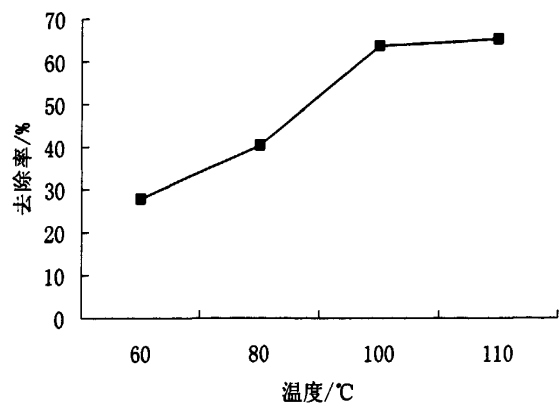


图 3-3 温度对氨氮去除率的影响

Fig.3-3 Effect of different temperature on ammonium removal rates

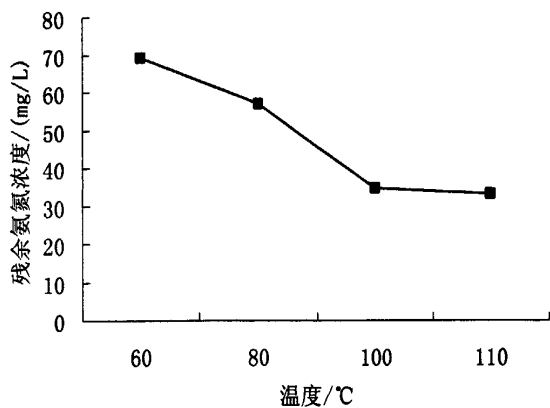


图 3-4 温度对残余氨氮浓度的影响

Fig.3-4 Effect of different temperature on residual ammonium concentration

由图 3-3 和图 3-4 可以看出随着合成温度的上升，氨氮的去除率也随之上升。100℃以后，上升趋势减缓，在 110℃时，沸石对氨氮的去除率达到最大，为 65.29%，在 110℃时有基本达到稳定的趋势。故合成沸石最佳温度确定为 100~110℃。这是因为温度升高更有利于沸石的生成。

3.2.3 合成时间对合成沸石脱氮性能的影响

不同沸石合成时间（4h、8h、12h、24h）时，按照液固比 5：1，NaOH 浓度 2mol·L⁻¹，温度 100℃合成沸石，对甲胺废水进行处理，从而确定去除氨氮时沸石的最佳合成时间。试验结果如表 3-7 所示。

表 3-7 沸石合成时间对氨氮去除效果的影响

Table.3-7 effect of different reaction times on ammonium removal

反应时间/h	残余氨氮浓度/ mg·L ⁻¹	氨氮去除率/%
4	52.36	45.35
8	49.08	48.77
12	37.02	61.36
24	42.36	55.79

图 3-5 和图 3-6 反应了在其他条件一定的情况下，合成时间对沸石去除甲胺废水中氨氮效果的影响。

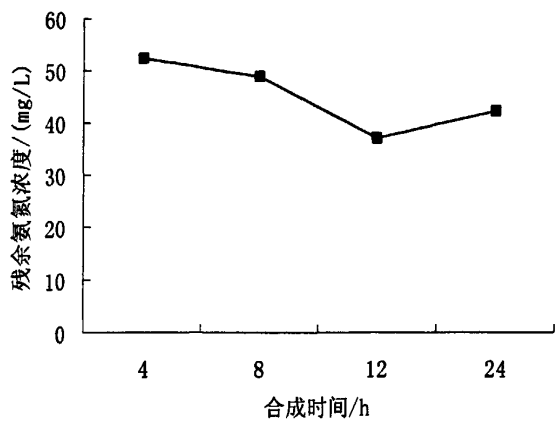


图 3-5 合成时间对参与氨氮浓度的影响

Fig.3-5 Effect of synthesis time on residual ammonium concentration

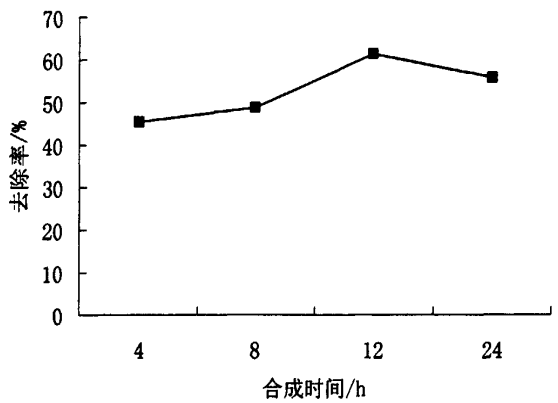


图 3-6 合成时间对氨氮去除率的影响

Fig. 3-6 Effect of synthesis time on ammonium removal rates

由图 3-5 和图 3-6 可以看出，在 12h 前，甲胺废水中氨氮去除率随着合成时间延长逐渐增大，在 12h 时达到最大值，为 61.36%，超过 12h 后，氨氮去除率开始下降。故确定沸石合成时间为 12h。这是因为只有当反应 12h 时才出现来自 NaP1 沸石和菱沸石，但此时主要生成的是菱沸石。随着时间的进一步推移，菱沸石减少，而 NaP1 沸石增多。菱沸石属于亚稳态矿物，合成时间延长，菱沸石重新溶解结晶形成更稳定的 NaP1 沸石。但 NaP1 沸石阳离子交换能力弱于菱沸石。使得合成时间延长，沸石对氨氮的去除率减弱。

3.2.4 液固比对合成沸石脱氮性能的影响

不同液固比（2:1、2.5:1、5:1、10:1）时按照合成时间 8h，NaOH 浓度 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，温度 100°C 合成沸石，对甲胺废水进行处理，从而确定合成沸石最佳液固比。试验

结果如表 3-8 所示。

表 3-8 不同液固比对氨氮的去除效果

Table.3-8 effect of different liquid-solid ratio on ammonium removal

液固比	残余氨氮浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	氨氮去除率/%
2	55.08	42.51
2.5	52.08	45.64
5	40.46	57.77
10	38.28	60.05

图 3-7 和图 3-8 反应了在其他合成条件相同的情况下，合成沸石的液固比对沸石去除氨氮能力的影响。

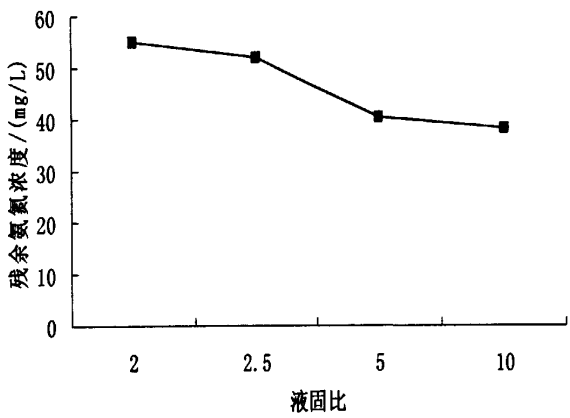


图 3-7 液固比对残余氨氮浓度的影响

Fig. 3-7 Effect of liquid-solid ratio on residual ammonium concentration

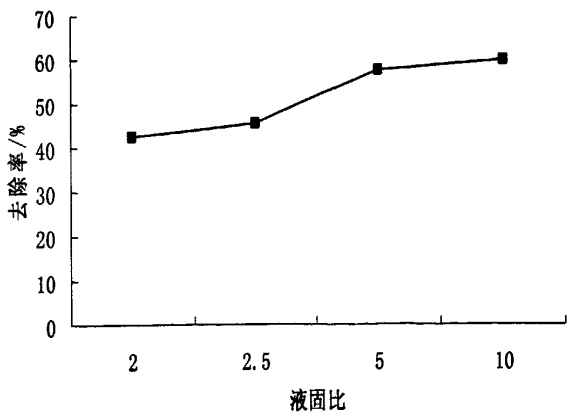


图 3-8 液固比对氨氮去除率的影响

Fig.3-8 Effect of liquid-solid ratio on ammonium removal rates

由图3-7和图3-8可看出，液固比越大，氨氮去除率越大。吴德意等^[37]在不同液固比下合成沸石的粉晶XRD分析表明，液固比也对生成沸石的种类有明显的影响：液固比低时生成单一的NaP1沸石，高时兼有NaP1沸石和菱沸石。赵统刚^[38]研究表明，液固比越大，沸石的阳离子交换容量（CEC）越高，特别是在液固比小于2.5时，CEC增加很快，而后CEC增加趋缓。本实验通过对固液比对氨氮去除率的直接影响，证实了合成沸石的氨氮吸附机理为阳离子交换作用^[38]。

3.3 优选沸石合成条件的正交实验

为确定最优实验条件达到最佳氨氮去除率，由以上单因素实验设计正交实验以确定粉煤灰沸石合成最佳条件。根据单因素试验，影响粉煤灰合成沸石的因素主要有液固比、合成温度、合成时间和碱液浓度。不考虑因素之间的交互作用，根据单因素试验的结果，可以进行三水平四因素正交试验，因素水平表见表 3-9。

表 3-9 正交试验水平因素表

Table 3-9 The factor lever of orthogonal test				
因素	A	B	C	D
	碱液浓度/mol·L ⁻¹	合成温度/℃	合成时间/h	液固比
水平	1, 2, 3	1, 2, 3	1, 2, 3	1, 2, 3
数值	1, 2, 4	60, 80, 100	8, 12, 24	2.5:1, 5:1, 10:1,

不考虑两因素之间的交互作用，选用正交表 L₉(3⁴)安排试验，见表 3-10。

表 3-10 正交实验安排表

Table.3-10 The arrangement of orthogonal test						
试验号	列 号				残余氨氮	去除率
	A	B	C	D	浓度/(mg·L ⁻¹)	/%
1	1	60	12	10	56.97	40.54
2	1	80	8	2.5	46.22	51.76
3	1	100	24	5	39.06	59.23
4	2	60	8	5	50.93	46.84
5	2	80	24	10	45.68	52.32
6	2	100	12	2.5	30.57	68.09
7	4	60	24	2.5	45.95	52.04

表 3-10 正交实验安排表（续）

Table.3-10 The arrangement of orthogonal test(continue)

试验号	列 号				残余氨氮	去除率
	A	B	C	D	浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	/%
8	4	80	12	5	42.97	55.15
9	4	100	8	10	59.26	38.15

采用指标单个分析综合处理法，指标单个分析结果如表 3-11。

表 3-11 指标单个分析计算表

Table 3-11 The calculation result of single index

	去除率/%			
	A	B	C	D
T_{i1}	151.53	139.42	136.75	171.89
T_{i2}	167.26	159.23	163.78	161.22
T_{i3}	145.33	165.47	163.59	131.01
$\overline{K_{i1}}$	50.51	46.47	45.58	57.30
$\overline{K_{i2}}$	55.75	53.08	54.59	53.74
$\overline{K_{i3}}$	48.44	55.16	54.53	43.67
R	7.31	8.69	9.01	13.63

由表 3-10 可以看出， $A_2B_2C_3D_4$ 条件下，氨氮去除率达到最高，为 68.09%。根据极差分析，影响氨氮去除率的因素主次顺序为：液固比>合成时间>合成温度>碱液浓度。并可确定最优合成沸石方案为：碱液浓度 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，合成温度 100°C ，合成时间 12h，液固比 2.5。

3.4 最优条件下合成沸石对甲胺废水的去除效果

在沸石最优合成条件下合成沸石，对甲胺废水进行处理，氨氮浓度从开始的在从 $95.81\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降到 $27.52\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，去除率达到 71.28%，最佳实验条件下沸水处理结果见表 3-12。

表3-12 最佳合成沸石处理废水实验

Table 3-12 The experiment result of treat wastewater by optimal synthetic zeolites

	初始浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	处理后浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率/%
氨氮	95.81	27.52	71.28
BOD ₅	402	319.19	20.6
COD _{Cr}	738	470.1	36.3

3.5 合成沸石脱氮最佳条件的确定

在得出最佳合成沸石方案后，为达到该沸石对氨氮废水的最佳去除效果，对影响氨氮去除效果的因素进行以下实验。以确定沸石对甲胺废水处理的最佳实验条件。

实验方法：向 250ml 锥形瓶中投放不同量的沸石，震荡一定时间，通过 1：4 盐酸和 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 调节 PH，用紫外分光光度计测定反应前后溶液中氨氮浓度。

3.5.1 沸石投加量对去除效果的影响

在室温条件下，不调节 PH，反应时间 10min，Ca 离子饱和，投加量分别为 1、2、5、10、15、 $20\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对甲胺废水进行处理，从而确定实际处理废水时沸石的最佳投放量。试验结果如表 3-13 所示。

表 3-13 沸石投加量对去除效果的影响

Table. 3-13 effect of different dosage on ammonium removal

投加量/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1	2	5	10	15	20
残余氨氮浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	78.89	76.53	60.66	57.48	55.22	53.12
氨氮去除率/%	17.66	20.12	36.69	40.01	42.36	44.56

图 3-9 和图 3-10 反应了在其他条件不变的情况下，不同的投加量对的氨氮去除率的影响。

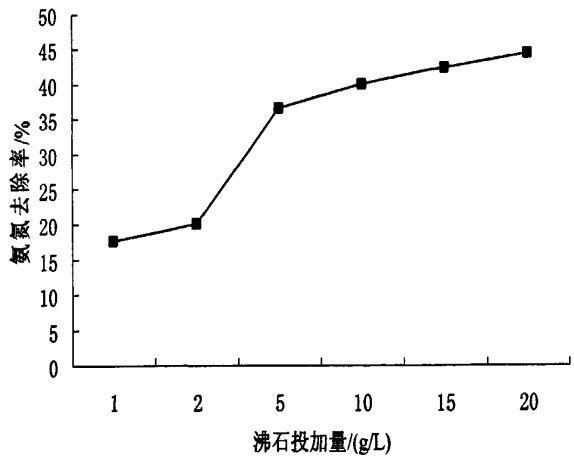


图 3-9 沸石投加量对氨氮去除率的影响

Fig.3-9 Effect of zeolite dosing quantity on ammonium removal rates

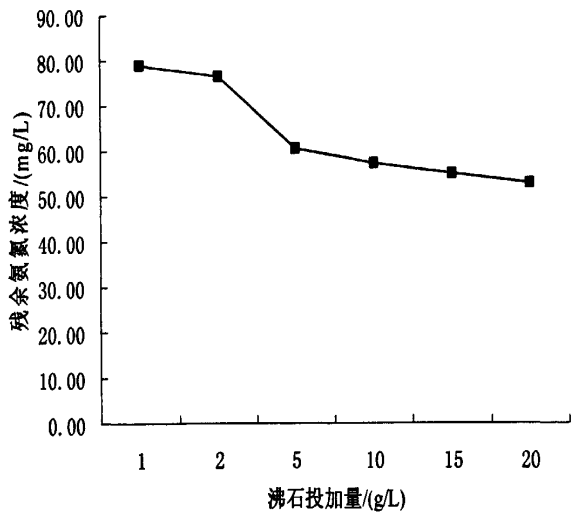


图 3-10 沸石投加量对残余氨氮浓度的影响

Fig.3-10 Effect of zeolite dosing quantity on residual ammonium concentration

由图 3-9 和图 3-10 可以得出，投加量低时，氨氮去除率会随投加量的增加而显著增大，但是当投加量达到 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，去除率达到 40.01% ，残余氨氮浓度 $57.48\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，若继续增加投加量，氨氮去除率增加趋势减缓。从经济实用的角度出发，选择投加量为 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3.5.2 PH 值对去除效果的影响

在室温条件下，用盐酸溶液和氢氧化钠溶液调节 PH，投加量为 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，反应时间为 20min ，在不同 PH 下对甲胺废水进行处理，从而得出最佳反应 PH 区间。

试验结果如表 3-14 所示。

表 3-14 PH 值对氨氮去除效果的影响

Table. 3-14 effect of different PH value on ammonium removal

PH	4.11	5.02	6.38	6.95	8.01	9.03	9.99	11.21	12.03
氨氮去除率/%	25.32	32.78	45.03	52.97	59.63	60.22	45.04	30.09	20.96
残余氨氮浓度/ mg·L ⁻¹	71.55	64.40	52.67	45.06	38.68	38.11	52.66	66.98	75.73

图 3-11 和图 3-12 为其他条件相同的情况下，PH 的变化对沸石去除甲胺废水中氨氮效果的影响。

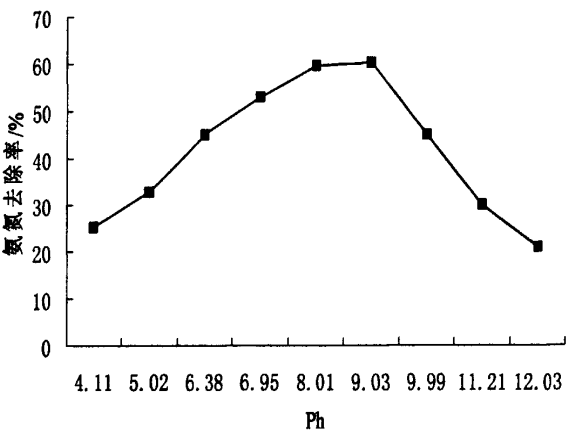


图 3-11 PH 对氨氮去除率的影响

Fig.3-11 Effect of PH value on ammonium removal rates

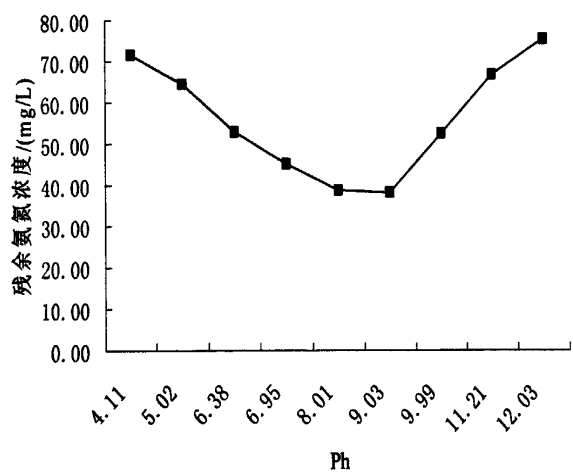


图 3-12 PH 对残余氨氮浓度的影响

Fig.3-12 Effect of PH value on residual ammonium concentration

由图 3-11 和图 3-12 可以得出，PH 在 7~9 范围内，沸石对氨氮的去除率较高，PH 为 9 时去除率最高，达到 60.22%，而当 PH 在大于 9 小于 7 范围内时，去除率均低与 PH 在中性偏碱范围内的去除率。说明在利用沸石处理甲胺废水时，PH 以中性偏碱为最佳。

3.5.3 反应时间对去除效果的影响

在室温条件下，沸石投加量为 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，不调节 PH，反应时间分别为 10、20、30、40min。从而确定沸石处理甲胺废水中氨氮时的最佳反应时间。试验结果如表 3-15 所示。

表 3-15 反应时间对氨氮去除效果的影响

Table. 3-15 effect of different reaction time on ammonium removal

反应时间/min	10	20	30	40
氨氮去除率/%	35.05	50.99	50.63	49.02
残余氨氮浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	62.23	46.96	47.30	48.84

图 3-13 和图 3-14 为在其他条件相同的情况下，不同反应时间对甲胺废水中氨氮去除率影响的效果。

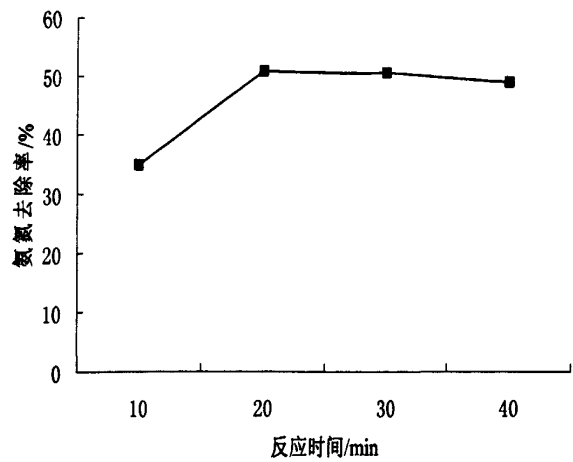


图 3-13 反应时间对氨氮去除率的影响

Fig.3-13 Effect of reaction time on ammonium removal rates

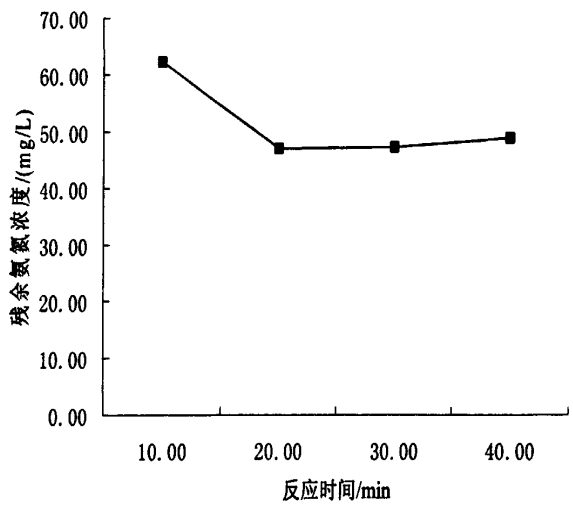


图 3-14 反应时间对残余氨氮浓度的影响

Fig.3-14 Effect of reaction time on residual ammonium concentration

由图 3-13 和图 3-14 可以得出，随着反应时间增加，氨氮去除率逐渐增加，当反应时间达到 20min 时，甲胺废水中氨氮浓度降到最低，为 $46.96\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，此时氨氮去除率为 50.99%，当反应时间大于 20min 时，去除率趋于平稳。故选择沸石与甲胺废水接触时间为 20min 为最佳反应时间。

3.5.4 交换阳离子种类对去除效果的影响

室温条件下，投加量为 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，不控制反应 PH，反应时间 20min，不同阳离子饱和沸石对甲胺废水进行处理，从而确定最佳阳离子饱和种类。试验结果如表

3-16 所示。

表 3-16 阳离子类型对氨氮去除效果的影响

Table. 3-16 effect of different cation on ammonium removal

阳离子种类	氨氮去除率/%	残余氨氮浓度/mg·L ⁻¹
Al-Z	53.39	44.66
Fe-Z	5.63	90.42
Ca-Z	54.59	43.51
Mg-Z	51.09	46.86
Na-Z	40.36	57.14

图 3-15 和图 3-16 为其他反应条件相同的情况下，不同阳离子饱和沸石处理甲胺废水对氨氮去除效果的影响。

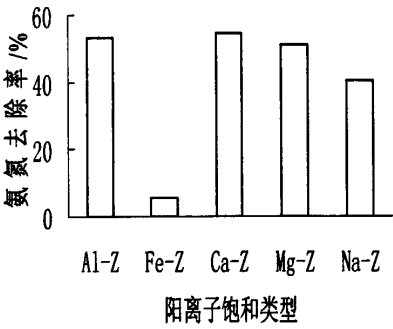


图 3-15 不同阳离子饱和沸石对氨氮去除率的影响

Fig.3-15 Effect of synthesized zeolite saturated with different cations on ammonium removal rates

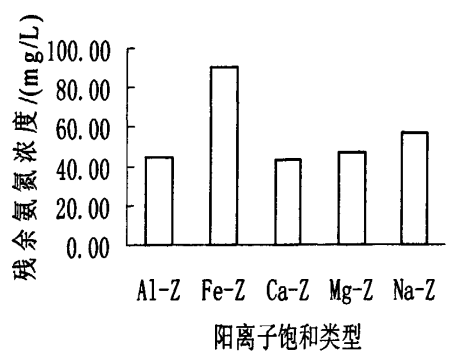


图 3-16 不同阳离子饱和沸石对残余氨氮浓度的影响

Fig.3-16 Effect of synthesized zeolite saturated with different cations
on residual ammonium concentration

由图 3-15 和图 3-16 可以看出，Al、Mg、Ca 三种离子饱和的沸石氨氮去除率较高，去除率在 50%~55%之间，Na 离子饱和沸石次之，Fe 离子饱和沸石对氨氮几乎没有去除率。由前文分析可知沸石对氨氮的去除主要是阳离子交换作用，各种阳离子交换能力的差异导致氨氮去除率的高低。故选择氨氮去除率最高的 Ca 离子饱和沸石作为最佳沸石饱和种类。

3.6 沸石与粉煤灰对氨氮去除能力的比较

为比较粉煤灰和合成沸石对甲胺废水中氨氮的去除能力，在室温条件下，不调节反应酸碱度，投加量均为 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，反应时间 20min，合成沸石条件为碱液浓度 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，液固比为 2.5，温度 100°C ，合成时间为 12h。

两者的去除效果见图 3-17。原状粉煤灰处理后甲胺废水中氨氮浓度从开始的 $95.81\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，降低为 $92.94\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，去除率仅为 3%。而合成沸石处理后甲胺废水中氨氮浓度由 $95.81\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $27.52\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，去除率高达 71.28%。即合成沸石对氨氮的去除能力是原状灰的 20 多倍，原状粉煤灰对氨氮几乎没有去处能力，这说明利用粉煤灰合成沸石是可行的，其在氨氮去除方面的能力还是十分突出的。利用粉煤灰合成沸石处理氨氮废水是对固废资源的一个重新利用过程，而且属于“以废治废”，既达到了节约资源的目的，又实现了减少污染，美化环境的目标，具有十分广阔的应用前景。

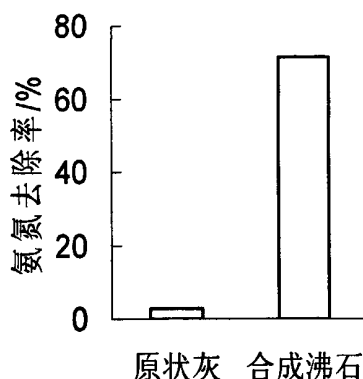


图 3-17 原状灰与合成沸石对氨氮去除能力比较

Fig.3-17 comparison of fly ash and synthesized zeolite
on ammonium removal capability

3.7 小结

- 1) 对氨氮去除率影响主次顺序为：液固比>合成时间>合成温度>碱液浓度。并可确定去除氨氮时最优合成沸石方案为：碱液浓度 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，合成温度 100°C ，合成时间 12h，液固比 2.5。
- 2) 在最优条件下合成沸石，随着投放量的增加，对氨氮去除率逐渐增加，从经济角度出发，选择最佳投放量为 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
- 3) 最优合成沸石在酸性或者强碱性条件下对氨氮的去除率较低，在中性偏碱条件下去除率较高，故选择最佳反应条件为中性偏碱环境。
- 4) 最优合成沸石对氨氮去除率在 20min 之前上升明显，超过 20min 后出现下降趋势，故选择最佳反应接触时间为 20min。
- 5) 阳离子饱和种类对废水去除氨氮时有明显影响，不同阳离子对氨氮去除率差异较大，对氨氮去除率从大到小顺序为：Ca-Z>Al-Z>Mg-Z>Na-Z>Fe-Z。其中，Ca-Z 和 Al-Z 对氨氮去除率相差不大，对氨氮而言最佳阳离子饱和种类为 Ca-Z。
- 6) 最优条件下合成沸石对氨氮有着极好的去除能力，合成沸石去除氨氮能力是原状粉煤灰的 20 多倍。

4 沸石对磷的去除试验

谢二矿开采于 1957 年，20 世纪 60 年代后期即出现塌陷，其中南大塘塌陷水域最大深度为 21m。塌陷塘中已养鱼，有渔船往返，附近为农田。目前谢二矿仍在开采，开采中的矿井水有部分排入南大塘，另有麻纺厂的水排入。据方文惠，桂和荣等，谢二矿塌陷塘富营养化现象严重，故选择谢二矿塌陷塘水为实验目标废水。

4.1 实验材料与amp;方法

4.1.1 实验材料

实验用粉煤灰为淮南市潘集第三煤矿煤矸石电厂流化床粉煤灰，沸石为粉煤灰合成沸石，实验废水为淮南谢二矿塌陷塘水（后文简称“塌陷塘水”），成分分析见表 4-1，实验所用药剂见表 4-2。

表4-1塌陷塘水质分析结果

Table 4-1 The analytical result of subsidence area wastewater

分析指标	PH	NH ₃ -N	DO	BOD ₅	Ca ²⁺	总磷
浓度/mg·L ⁻¹	8.77	0.035	0.9	40.8	39.01	3.67

表 4-2 实验所用的药剂

Table.4-2 Experimental reagents

试剂名称	级别	试剂名称	级别
过硫酸钾	分析纯 AR	磷酸氢二铵	分析纯 AR
酒石酸锑钾	分析纯 AR	95%乙醇	分析纯 AR
碘化钾	分析纯 AR	乙酸钠	分析纯 AR
氢氧化钠	分析纯 AR	氯化钙	分析纯 AR
酒石酸钾钠	分析纯 AR	氯化钠	分析纯 AR
氯化氨	分析纯 AR	氯化铁	分析纯 AR
钼酸氨	分析纯 AR	氯化镁	分析纯 AR
硝酸银	分析纯 AR	氯化铝	分析纯 AR
碘化汞	分析纯 AR	氯化铵	分析纯 AR
盐酸	分析纯 AR	硝酸银	分析纯 AR

表 4-2 实验所用的药剂(续)

Table.4-2 Experimental reagents(continue)

试剂名称	级别	试剂名称	级别
硝酸钾	分析纯 AR	磷酸二氢钾	分析纯 AR
醋酸铵	分析纯 AR	抗坏血酸	分析纯 AR

4.1.2 实验方法

取一定量样品于 50mL 离心管中,加入稀释一定比例塌陷塘水 40mL,密封,在振荡器上振荡一定时间后,离心分离,用紫外分光光度计测定吸附前后溶液中总磷浓度,考察反应时间、沸石投加量、PH 值和交换性阳离子种类对总磷去除效果的影响。

本部分的水质分析方法和主要仪器设备见表 4-3 和表 4-4。

表 4-3 水质分析方法

Table 4-3 The analysis method of water quality

序 号	项 目	分析方法	检出限	方法来源
01	PH	便携式 pH 计法 (B)	0.1 pH 单位	
02	COD _{Cr}	重铬酸钾法	5 mg·L ⁻¹	GB 11914-1989
03	溶解氧	便携式溶解氧测定仪	0.01 mg·L ⁻¹	
04	总磷	钼酸铵分光光度法	0.01 mg·L ⁻¹	GB 11893-89
05	氨氮	纳氏比色分光光度法	0.025 mg·L ⁻¹	GB 7479-87
06	BOD ₅	稀释接种法	2 mg·L ⁻¹	GB 7488-1987
07	总氮	紫外分光光度法	0.05 mg·L ⁻¹	GB 11894-89

表 4-4 实验所用仪器

Table.4-4 The catalog of main instrument and equipment used

实验仪器名称	规格型号	制造企业
六联搅拌器	JJ-4A 型	常州国华电器公司
磁力搅拌器	GSP277202 型	江苏泰县姜坛无线电厂
精密定时电动搅拌器	JJ-1 型	江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司
多功能搅拌器	HJ-5 型	江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司

表 4-4 实验所用仪器（续）

Table.4-4 The catalog of main instrument and equipment used(continue)

实验仪器名称	规格型号	制造企业
便携式 pH 计	pHB-4 型	上海精密科学仪器有限公司
电热鼓风干燥箱	DGX-9243B-1 型	上海福玛实验设备有限公司
箱式电阻炉	KSY-12-16S	上海实验电炉厂
固体样品粉碎机	——	江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司
石英亚沸高纯水蒸馏器	SYZ-B 型	江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司
电热蒸馏水器	TT-98-Ⅱ型	天津泰斯特仪器有限公司
恒温磁力搅拌器	JBZ-14H 型	上海志威电器有限公司
生化培养箱	TF-1A 型	江苏姜堰市分析仪器厂
不锈钢电热板	DB-3 型	江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司
数显恒温水浴锅	HH-8 型	江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司
可见分光光度计	723E 型	上海菁华科技仪器有限公司

4.2 优选沸石合成条件的单因素实验

4.2.1 碱液浓度对合成沸石除磷性能的影响

不同 NaOH 浓度下（0.5mol·L⁻¹，1mol·L⁻¹，2mol·L⁻¹，3mol·L⁻¹，4mol·L⁻¹）按照液固比 5：1，合成温度 100℃，合成时间 8h 合成沸石，对塌陷塘水进行处理，从而确定合成沸石最佳碱浓度。试验结果如表 4-5 所示。

表 4-5 碱液浓度对合成沸石性能的影响

Table.4-5 effect of different alkali concentration on zeolite

碱浓度/ mol·L ⁻¹	残余总磷浓度/ mg·L ⁻¹	去除率/%
0.5	1.83	50.23
1	1.62	55.87
2	1.92	47.57
3	2.00	45.45
4	1.48	59.78

图 3-1 和图 3-2 反应了在其他条件一定的情况下, 碱液浓度对沸石处理塌陷塘水中总磷去除效果的影响。

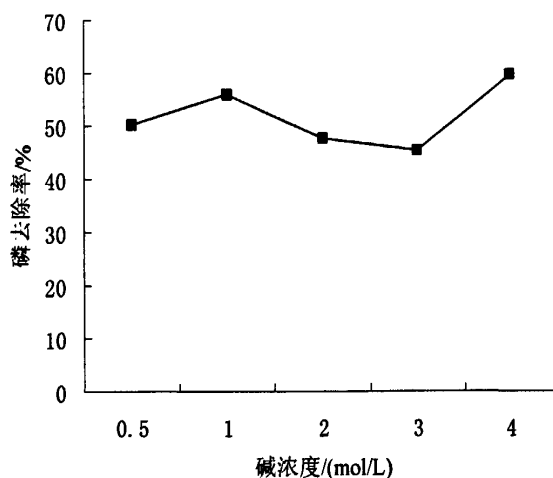


图 4-1 碱液浓度对磷去除率的影响

Fig.4-1 Effect of different alkali concentration on phosphate removal rates

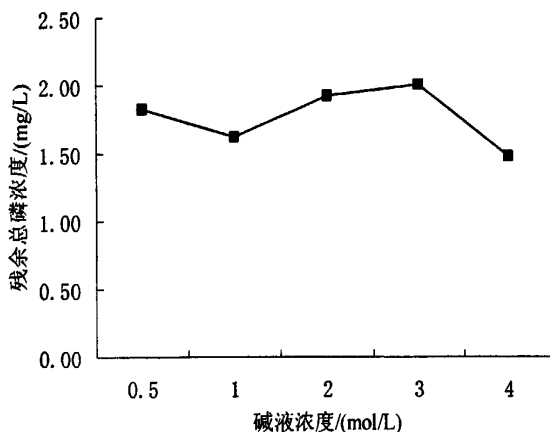


图 4-2 碱液浓度对残余总磷浓度的影响

Fig.4-2 Effect of different alkali concentration on residual phosphate concentration

由图 4-1 和图 4-2 可以看出, 碱液浓度对合成沸石除磷能力影响比较复杂, 曲线变化趋势多有波折, 在碱浓度低于 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 粉煤灰的溶解和游离氧化铁铝产物的形成对除磷能力的增加时有利的, 虽然在此过程中有 NaP1 沸石生成, 但沸石晶核数量不多, 沸石结晶引起的除磷能力下降不足以影响合成沸石总体除磷能力的上升趋势。当碱浓度超过 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 又低于 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NaP1 沸石和菱沸石的结晶速度加快, 游离氧化铁铝也由非晶态向晶态转变, 从而使沸石在此区间内除

磷能力下降。 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上后, 除磷能力又有所回升, 这可能与碱浓度增加导致的粉煤灰溶解速度增强有关。综上可以得出, 对于总磷的去除粉煤灰合成沸石最佳碱液浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

4.2.2 合成温度对合成沸石除磷性能的影响

不同温度下(60°C 、 80°C 、 100°C 、 110°C)按照合成时间 8h , NaOH 浓度 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 液固比 $5:1$ 合成沸石, 对塌陷塘水进行处理, 从而确定沸石合成的最佳温度。试验结果如表 4-6 所示。

表 4-6 合成温度对沸石除磷能力的影响

Table. 4-6 effect of temperature on removal phosphate by zeolite

温度/ $^{\circ}\text{C}$	残余总磷浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率/%
60	2.19	40.23
80	1.91	47.9
100	1.48	59.72
110	1.81	50.65

图 4-3 和图 4-4 反应了在其他条件一定的情况下, 合成温度对沸石去除总磷效果的影响。

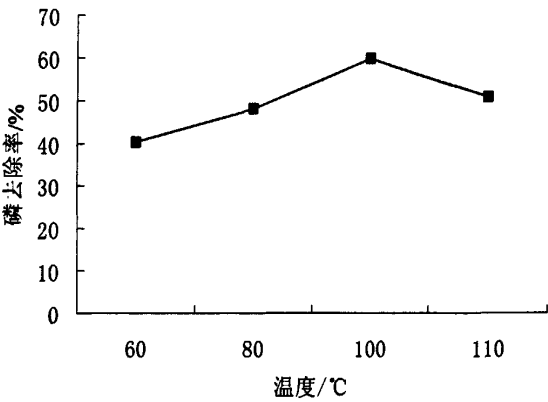


图 4-3 合成温度对磷去除率的影响

Fig.4-3 Effect of different temperature on phosphate removal rates

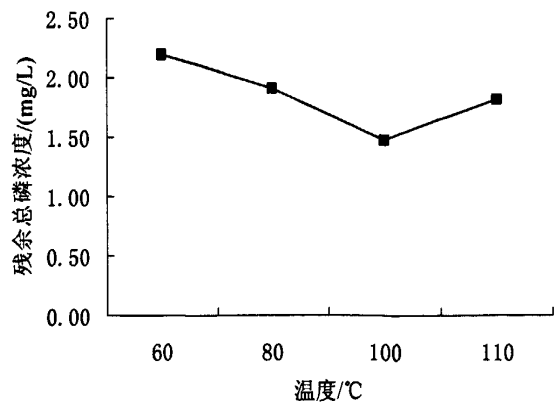


图 4-4 合成温度对残余总磷浓度的影响

Fig.4-4 Effect of different temperature on residual phosphate concentration

由图 4-3 和图 4-4 可以看出，100℃之前，去除率随着温度升高而增大，在 100℃时去除率达到最大值 69.72%，超过这一温度后，去除率开始下降。故选择合成温度 100℃为沸石去除总磷时的最佳合成温度。

分析原因可能是，在 100℃之前，粉煤灰溶解产生磷吸附的非晶质氧化铁铝等玻璃态物质逐渐增多，在此过程中，粉煤灰的溶解，中间产物及沸石晶质的逐渐形成是同时进行的。超过 100℃之后，菱沸石和 NaP1 沸石的成分增多，非晶质氧化铁铝等玻璃态物质逐渐减少，去除率开始下降。

4.2.3 合成时间对合成沸石除磷性能的影响

不同沸石合成时间（4h、8h、12h、24h）时，按照液固比 5：1，NaOH 浓度 2mol·L⁻¹，温度 100℃合成沸石，对含磷废水进行处理，从而确定去除总磷时沸石的最佳合成时间。试验结果如表 4-7 所示。

表 4-7 合成时间对沸石除磷能力的影响

Table. 4-7 effect of synthesis time on removal phosphate by zeolite

时间/h	残余总磷浓度/ mg·L ⁻¹	去除率/%
4	2.21	39.65
8	2.19	40.41
12	1.42	61.36
24	1.62	55.79

图 4-5 和图 4-6 反应了在其他条件一定的情况下，合成时间对沸石去除塌陷塘

水中总磷效果的影响。

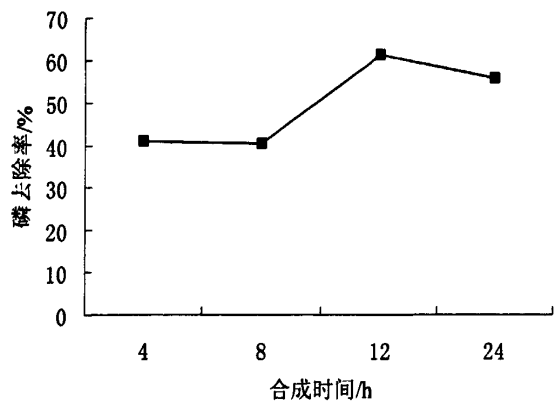


图 4-5 合成时间对磷去除率的影响

Fig. 4-5 Effect of synthesis time on phosphate removal rates

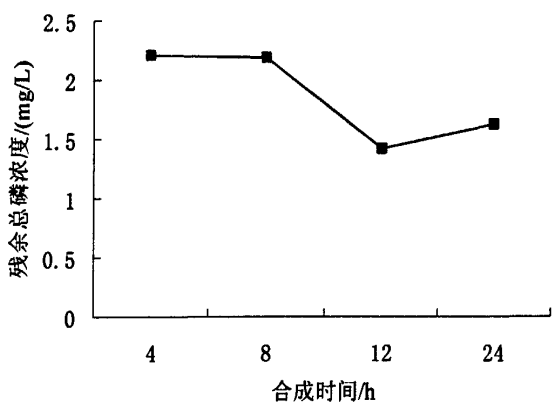


图 4-6 合成时间对残余总磷浓度的影响

Fig.4-6 Effect of synthesis time on residual phosphate concentration

由图 4-5 和图 4-6 可以看出，去除率随着时间延长逐渐增大，在 12h 时达到最大值 61.36%，超过 12h 后去除率趋于下降。因此，确定 12h 为最佳除磷沸石合成时间。

分析原因可能是：当合成时间低于 12h 时，由于只有少量的 NaP1 沸石和菱沸石生成，且游离氧化铝铁含量也逐步增加，磷去除率随合成时间延长而增加，当合成时间超过 12h 后，由于亚稳态菱沸石的解体重构，以及 NaP1 沸石晶核数量的增多，沸石的构晶速度大大增加，而游离氧化铁铝生成量减少，且晶化程度趋高，从而导致去除率的降低。

4.2.4 液固比对合成沸石除磷性能的影响

不同液固比（2：1、2.5：1、5：1、10：1）时按照合成时间 8h，NaOH 浓度 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，温度 100°C 合成沸石，对含磷废水进行处理，从而确定合成沸石最佳液固比。试验结果如表 4-8 所示。

表 4-8 液固比对沸石除磷能力的影响

Table. 4-8 effect of liquid-solid ratio on removal phosphate by zeolite

液固比	残余总磷浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率/%
2	2.80	23.61
2.5	2.73	25.64
5	1.36	62.9
10	1.81	50.65

图 4-7 和图 4-8 反应了在其他合成条件相同的情况下，合成沸石的液固比对沸石去除总磷能力的影响。

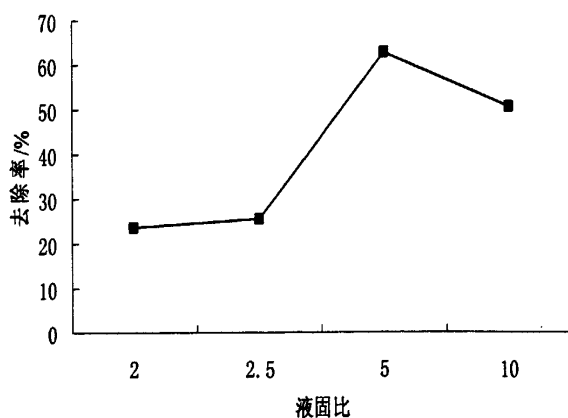


图 4-7 液固比对总磷去除率的影响

Fig. 4-7 Effect of liquid-solid ratio on phosphate removal rates

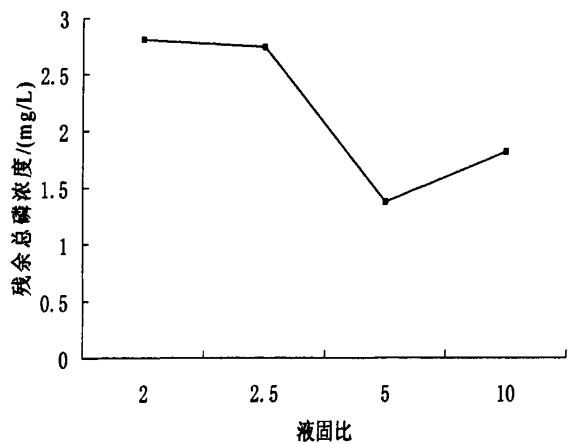


图 4-8 液固比对残余总磷浓度的影响

Fig. 4-8 Effect of liquid-solid ratio on residual phosphate concentration

由图 4-7 和图 4-8 可以看出，液固比为 5 时，合成沸石对磷的去除效果最好。因此选择液固比 5 为合成沸石最佳液固比。

液固比小于 5 时，磷去除率升高趋势显著，当超过 5 时，去除率开始下降，液固比的影响可能与碱浓度影响有相似之处，对于粉煤灰的溶解，游离氧化产物的形成，以及沸石结晶种类和速度都有关联，不同之处可能在于影响的剧烈程度。

4.3 优选沸石合成条件的正交实验

为确定最优实验条件达到最佳氮氮去除率，由以上单因素实验设计正交实验以确定粉煤灰沸石合成最佳条件。根据单因素试验，影响粉煤灰合成沸石的因素主要有液固比、合成温度、合成时间和碱液浓度。不考虑因素之间的交互作用，根据单因素试验的结果，可以确定进行三水平四因素正交试验，因素水平表见表 4-9。

表 4-9 正交试验因素水平表

Table 4-9 The factor lever of orthogonal test

因素	A	B	C	D
	碱液浓度/mol·L ⁻¹	合成温度/℃	合成时间/h	液固比
水平	1, 2, 3	1, 2, 3	1, 2, 3	1, 2, 3
数值	1, 2, 4	80, 100, 110	8, 12, 24	2.5:1, 5:1, 10:1

不考虑两因素之间的交互作用，选用正交表 L₉(3⁴)安排试验，见表 4-10。

表 4-10 正交实验安排表

Table 4-10 The arrangement of orthogonal test

试验号	列 号				磷去除率/%
	A	B	C	D	
1	1	80	12	10	91.54
2	1	100	8	2.5	91.05
3	1	110	24	5	89.94
4	2	80	8	5	76.84
5	2	100	24	10	83.32
6	2	110	12	2.5	88.09
7	4	80	24	2.5	83.04
8	4	100	12	5	77.15
9	4	110	8	10	69.15

采用指标单个分析综合处理法，指标单个分析结果见表 4-11。

表 4-11 指标单个分析计算

Table 4-11 The calculation result of single index

	去除率			
	A	B	C	D
T ₁₁	272.53	251.42	237.04	262.18
T ₁₂	248.25	251.52	256.78	243.93
T ₁₃	229.34	247.18	256.30	244.01
$\overline{K}_{11}$	90.84	83.81	79.01	87.39
$\overline{K}_{12}$	82.75	83.84	85.59	81.31
$\overline{K}_{13}$	76.45	82.39	85.43	81.34
R	14.40	1.45	6.58	6.08

由表 4-10 可以看出，A₁B₁C₂D₃ 条件下，磷去除率达到最高，为 91.54%。根据极差分析，影响磷去除率的因素主次顺序为：碱液浓度>合成时间>液固比>合成温度。并可确定最优合成沸石方案为：碱液浓度 1mol·L⁻¹，合成温度 100℃，合成时间 12h，液固比 2.5。

4.4 最优合成条件下合成沸石对塌陷区废水的去除效果

在沸石最优合成条件下合成沸石，对塌陷塘水进行处理，总磷浓度从开始的在从 $3.67\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降到 $0.26\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，去除率达到 92.85%，处理结果见表 4-12。

表4-12 最佳试验条件下的废水处理效果

Table 4-12 The treatment effect on wastewater in optimal condition

	初始浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	处理后浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率/%
氨氮	3.67	0.26	92.85
Ca^{2+}	39.01	70.36	-
BOD_5	40.8	30.2	25.98

4.5 最优合成沸石对磷的去除实验

在得出最佳合成沸石方案后，为达到该沸石对含磷废水的最佳去除效果，对影响磷去除效果的因素进行以下实验。以确定沸石对含磷废水处理的最佳实验条件。

实验方法：向 250ml 锥形瓶中投放不同量的沸石，震荡一定时间，通过 1：4 盐酸和 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 调节 PH,用紫外分光光度计测定反应前后溶液中总磷浓度。

4.5.1 反应时间对去除效果的影响

在室温条件下，沸石投加量为 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，不调节 PH，反应时间分别为 0.5、1、2、3、4、5、6、7、24、48h。从而确定沸石处理塌陷塘水中总磷时的最佳反应时间。试验结果如表 4-13 所示。

表 4-13 反应时间对总磷去除效果的影响

Table 4-13 effect of reaction time on phosphate removal

反应时间/h	0.5	1	2	3	4	5	6	7	24	48
残余总磷浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2.74	2.70	2.56	2.35	2.24	2.01	1.88	1.80	0.72	0.34
去除率/%	25.32	26.32	30.12	35.99	38.98	45.12	48.78	50.9	80.33	90.87

图 4-9 和图 4-10 为在其他条件相同的情况下，不同反应时间对塌陷塘水中总磷去除率影响的效果。

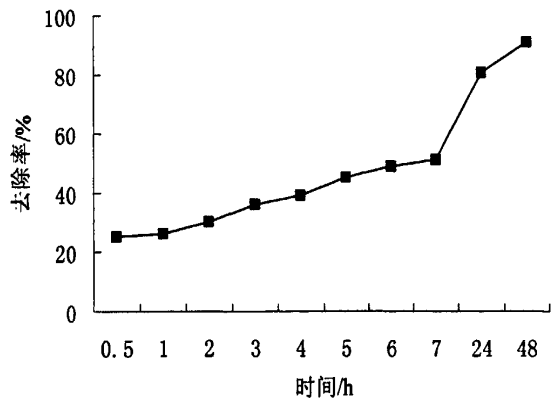


图 4-9 反应时间对磷去除率的影响

Fig.4-9 Effect of raction time on phosphate removal rates

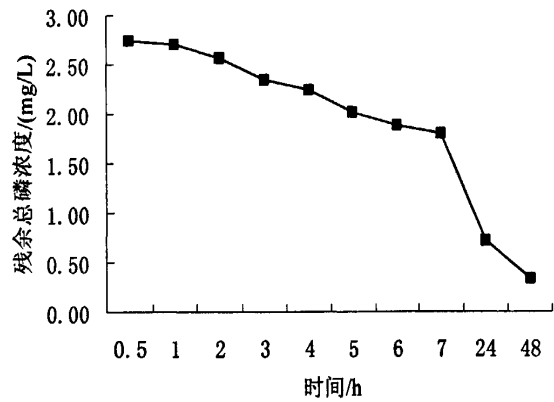


图 4-10 反应时间对残余磷浓度的影响

Fig.4-10 Effect of raction time on residual phosphate concentration

由图 4-9 和图 4-10 可以看出，合成沸石对总磷的去除效果随着反应时间的延长增加缓慢，当反应时间达到 24 小时后，去除率达到 80.33%，选择 24h 作为最佳反应时间。

4.5.2 沸石投加量对去除效果的影响

在室温条件下，不调节 PH，反应时间 1 小时，Ca 离子饱和，投加量分别为 2、5、7、10、13、15、17、20g·L⁻¹ 时对含磷废水进行处理，从而确定实际处理废水时沸石的最佳投放量。试验结果如表 4-14 所示。

4 沸石对磷的去除试验

表 4-14 投加量对总磷去除效果的影响

Table 4-14 effect of dosage on phosphate removal

投加量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	2	5	7	10	13	15	17	20
去除率/%	13.88	55.01	68.45	90.94	92.12	93.67	94.55	95.65
残余总磷浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	3.16	1.65	1.16	0.33	0.29	0.23	0.20	0.16

图 4-11 和图 4-12 反应了在其他条件不变的情况下，不同的投加量对的总磷去除率的影响。

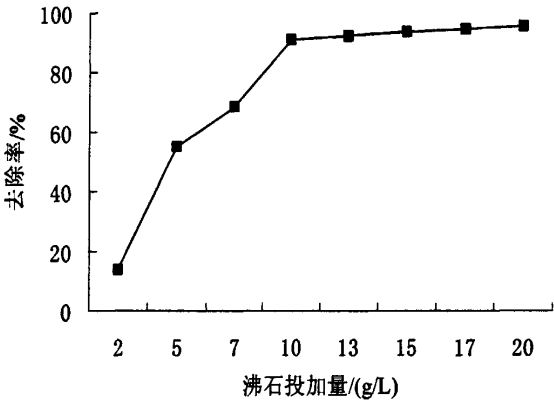


图 4-11 沸石投加量对磷去除率的影响

Fig.4-11 Effect of zeolite dosing quantity on phosphate removal rates

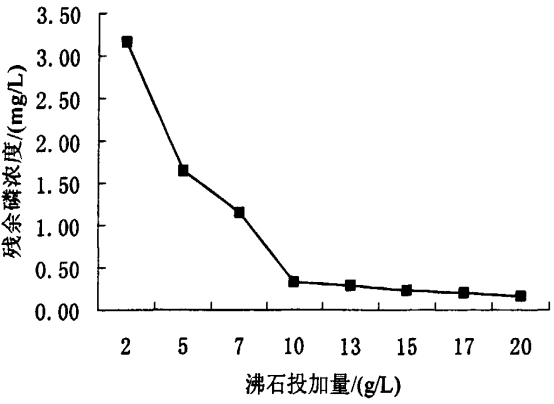


图 4-12 沸石投加量对残余磷浓度的影响

Fig.4-12 Effect of zeolite dosing quantity on residual phosphate concentration

由图 4-11 和图 4-12 可以看出，在沸石投加量小于 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，磷去除率随投加量的增加上升趋势明显，当投加量达到 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，塌陷塘水中总磷浓度由 3.67

mg·L⁻¹ 下降到 0.33 mg·L⁻¹，当超过这一数值，去除率虽然有所增加，但上升趋势趋于缓和。为便于后续处理，选择 10g · L⁻¹ 为沸石去除总磷的最佳投放量。

4.5.3 PH 值对去除效果的影响

在室温条件下，用 1：4 盐酸溶液和 2mol·L⁻¹ 氢氧化钠溶液调节反应 PH，投加量为 10g·L⁻¹，反应时间为 1 小时，在不同 PH 下对甲胺废水进行处理，从而得出最佳反应 PH 区间。试验结果如表 4-15 所示。

表 4-15 PH 值对总磷去除效果的影响

Table 4-15 effect of PH value on phosphate removal											
PH 值	3	3.5	4	5	6	7	8	9	10	11	12
残余总磷浓度/ mg·L ⁻¹	0.36	0.34	0.29	0.18	0.23	0.26	0.56	0.42	0.33	0.32	0.31
去除率/%	90.23	90.65	91.98	94.98	93.65	92.9	84.67	88.56	90.9	91.34	91.45

图 4-13 和图 4-14 为其他条件相同的情况下，PH 的变化对沸石去除塌陷塘水中总磷效果的影响。

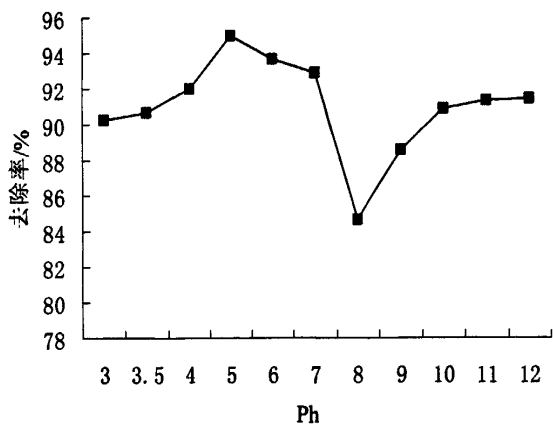


图 4-13 PH 对磷去除率的影响

Fig.4-13 Effect of PH value on phosphate removal rates

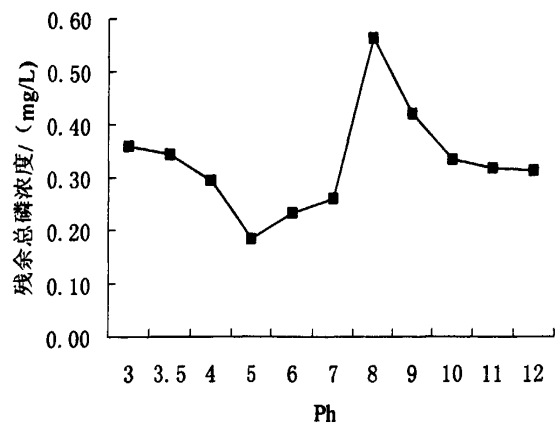


图 4-14 PH 对残余总磷浓度的影响

Fig.4-14 Effect of PH value on residual phosphate concentration

由图 4-13 和图 4-14 可以看出，PH 对沸石去除总磷的影响非常显著，在 PH 为中性时，磷去除率较低，最低为 84.67%，在偏酸或者偏碱性条件下，对磷的去除率较高，最高接近 95%。因此在选择沸石处理塌陷塘水 PH 时应考虑在非中性条件下进行反应。

4.5.4 阳离子饱和类型对去除效果的影响

室温条件下，投加量为 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，不控制反应 PH，反应时间 1 小时，不同阳离子饱和沸石对塌陷区废水进行处理，从而确定最佳阳离子饱和种类。试验结果如表 4-16 所示。

表 4-16 阳离子类型对总磷去除效果的影响

Table 4-16 effect of different cations on phosphate removal

阳离子类型	残余总磷浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率/%
Al-Z	0.52	85.88
Fe-Z	1.08	70.57
Ca-Z	1.25	65.9
Mg-Z	2.32	36.88
Na-Z	2.93	20.12

图 4-15 和图 4-16 为其他反应条件相同的情况下，不同阳离子饱和沸石处理塌陷区废水对总磷去除效果的影响。

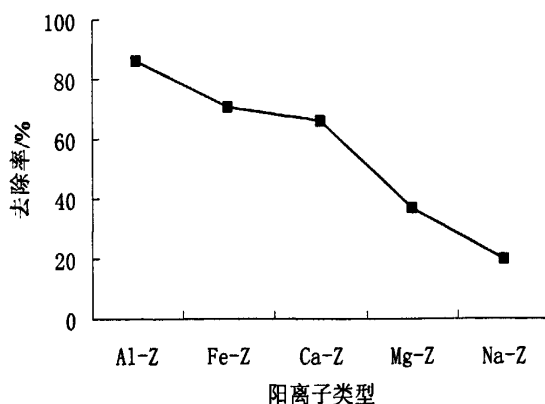


图 4-15 不同阳离子类型对磷去除率的影响

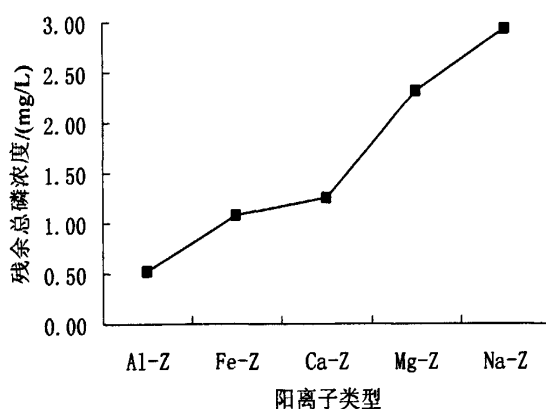
Fig.4-15 Effect of synthesized zeolite saturated with different cations
on phosphate removal rates

图 4-16 不同阳离子类型对残余总磷浓度的影响

Fig.4-16 Effect of synthesized zeolite saturated with different cations
on residual phosphate concentration

由上图可以看出，阳离子种类对磷去除率影响很大，其顺序是：Al-Z>Fe-Z>Ca-Z>Mg-Z>Na-Z。特别是其中 Al 和 Fe 饱和沸石对磷的去除率较高，说明沸石对磷的去除主要以化学吸附沉淀为主，但是 Na 饱和沸石对磷的去除也有一定效果，说明在去除磷时同时存在其他的吸附作用。此外，能够与磷形成沉淀的阳离子并不一定能够顺利与磷结合，因为他们同样可以和 OH^- 结合形成沉淀，因此，在于交换性阳离子形成沉淀方面 OH^- 和磷产生竞争关系，阳离子与两者形成沉淀的难溶性程度可最终影响不同阳离子饱和的合成沸石的去磷效果。

4.6 沸石与粉煤灰除磷效果比较

为比较粉煤灰和合成沸石对塌陷区废水中总磷的去除能力，在室温条件下，不调节反应酸碱度，投加量均为 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，反应时间 20min，合成沸石条件为碱液浓度 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，液固比为 2.5，温度 100°C ，合成时间为 12h。试验结果如表 4-17 所示。

表 4-17 合成沸石与原状灰除磷能力比较

Table 4-17 comparison of fly ash and synthesized zeolite on phosphate removal capability

	去除率/%	残余总磷浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
原状灰	19.3	2.96
合成沸石	92.85	0.26

两者的去除效果见图 4-17。原状粉煤灰处理后塌陷区废水中总磷浓度从开始的 $3.67\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，降低为 $2.96\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，去除率仅为 19.3%。而合成沸石处理后塌陷区废水中总磷浓度由 $3.67\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $0.26\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，去除率高达 92.85%。即合成沸石对总磷的去除能力约为原状灰的 4 倍。

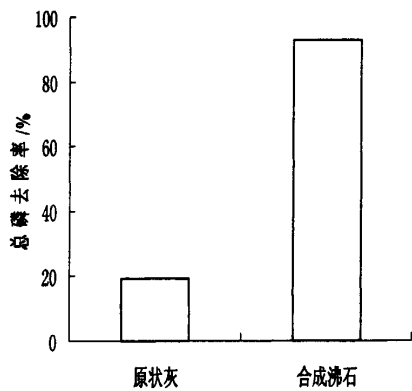


图 4-17 原状灰与合成沸石对总磷去除能力的比较

Fig.4-17 comparison of fly ash and synthesized zeolite on phosphate removal capability

4.7 小结

1) 合成沸石过程中对总磷去除率产生影响因素的主次顺序为：碱液浓度>合成时

间>液固比>合成温度。并可确定最优合成沸石方案为：碱液浓度 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，合成温度 100°C ，合成时间 12h，液固比 2.5。

- 2) 合成沸石对磷酸盐有较大的去除能力。合成沸石对污水中磷吸附量随时间增加而增大，磷去除率随合成沸石投加量的增加而增大，超过 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 后，磷去除率的增加均趋于平缓。选择最佳投放量为 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
- 3) 合成沸石在 PH 为 7~9 时对磷的去除率最低（74%左右），在 7 以下和 9 以上时去除率升高，最高达到 94%。故最佳反应条件为强酸碱环境。
- 4) 最优合成沸石对总磷去除率在 24h 之前上升趋势缓慢，在 24h 达到 80.33%，故选择最佳反应接触时间为 24h。
- 5) 饱和阳离子种类对磷去除率影响很大，其顺序是：Al-Z>Fe-Z>Ca-Z>Mg-Z>Na-Z。特别是其中 Al 和 Fe 饱和沸石对磷的去除率较高，对总磷而言最佳阳离子饱和种类为 Al-Z。
- 6) 最优条件下合成沸石对总磷有着极好的去除能力，合成沸石去除总磷能力是原状粉煤灰的 4 倍。

5 粉煤灰沸石滤柱脱氮除磷

前面两章已经说明了粉煤灰沸石分别对氨氮和总磷具有很好的去除能力，为探讨沸石同时去除氮磷的可能性，另为便于将来在工程上的应用，本章采用粉煤灰沸石颗粒滤柱对氮磷废水进行处理，分析氮磷进出水浓度，讨论滤柱去除氮磷的可行性。

5.1 粉煤灰沸石的制备

综合前面章节实验结果分析，利用粉煤灰沸石去除氨氮和磷的最佳合成条件是：

对于氨氮：碱液浓度 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，合成温度 100°C ，合成时间 12h，液固比 2.5；

对于总磷：碱液浓度 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，合成温度 100°C ，合成时间 12h，液固比 2.5

两者唯一区别在于碱液浓度分别为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，考察合成因素对氮磷去除率影响的主次顺序，对氨氮：液固比>合成时间>合成温度>碱液浓度；对总磷：碱液浓度>合成时间>液固比>合成温度。碱液浓度对总磷去除起最主要作用，而对氨氮则是最次要作用。因此在选择用于填充滤柱沸石的制备方法为碱液浓度 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，合成温度 100°C ，合成时间 12h，液固比 2.5。在此条件下原状灰以及合

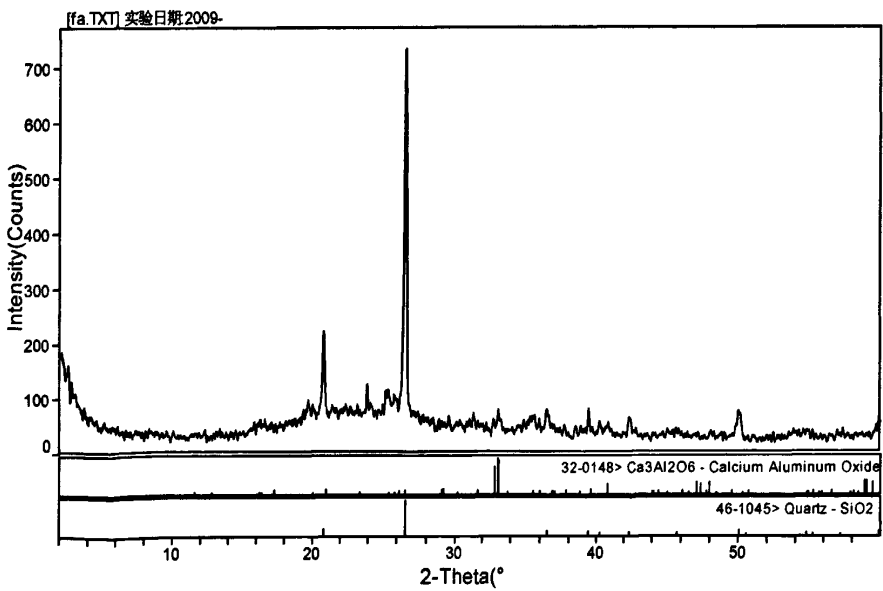


图 5-1 粉煤灰 XRD 图

Fig. XRD of original fly ash

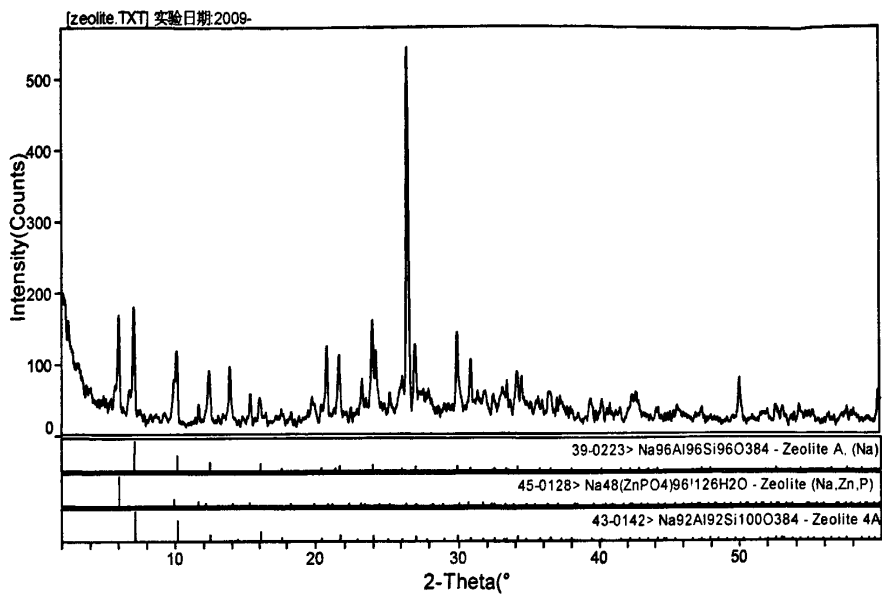


图 5-2 合成沸石 XRD

Fig. 5-2 XRD of Synthetic Zeolites

由图 5-1 和图 5-2 可知，粉煤灰中主要矿物成分为石英。而经过处理后粉煤灰中石英峰明显减弱，而各类沸石峰强度明显增强，说明采用该过程处理粉煤灰确有沸石生成，但是存在转化效率不高的问题，因此，在后续研究中需要解决的问题是如何在低成本条件下保持较高的沸石转化率。

按照以上方法制取沸石，采取湿式造粒制取滤柱填充沸石。

为比较造粒对沸石性能的影响，特将造粒沸石与粉煤灰粉末状沸石对氮磷去除的效果分别进行比较。

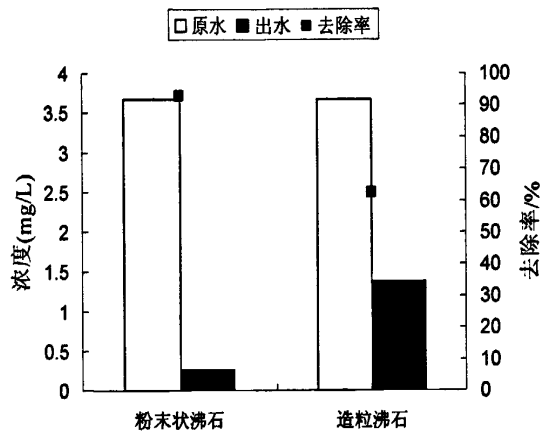


图 5-3 造粒对沸石去除磷的影响

Fig.5-3 Effect of granulation on zeolite removal phosphate

由图 5-3 可以看出，对于相同水样（塌陷塘水，水质指标见表 4-1），废水中总磷浓度为 $3.67\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，粉末状沸石对总磷的去除率达到 92.83%，出水浓度仅为 $0.26\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，而造粒后沸石对总磷的去除率仅为 62.34%，出水浓度达到 $1.38\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，去除率下降了将近 33%。

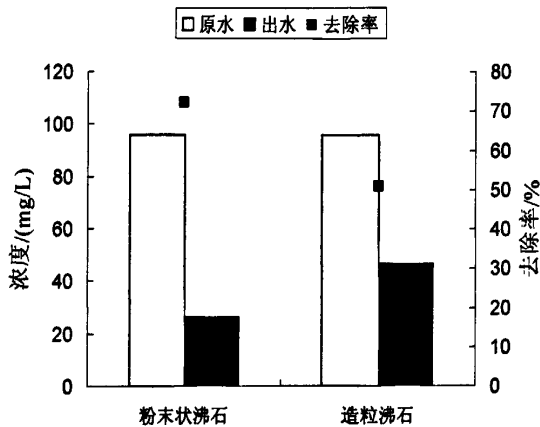


图 5-4 造粒对沸石去除氨氮的影响

Fig.5-4 Effect of granulation on zeolite removal ammonium

由图 5-4 可以看出，对于相同水样（甲胺废水，水质指标见表 3-1），废水中氨氮浓度为 $95.81\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，粉末状沸石对氨氮的去除率达到 72.3%，出水浓度仅为 $26.54\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，而造粒后沸石对氨氮的去除率仅为 50.85%，出水浓度达到 $47.09\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，去除率下降了将近 30%。

综上分析可以得出，造粒对沸石去除氮磷效果有明显的影响，分析原因可能是造粒后沸石粘结成球，降低了沸石的比表面积，沸石与废水不能充分接触，阳离子交换不彻底使得氨氮去除率下降，铁铝氧化物不能充分与磷酸盐形成沉淀，使得造粒沸石对总磷去除效率降低。

但是，作为滤柱填料，颗粒沸石比粉末状沸石具有优势，它凝结成团，经水浸泡不易松散，而粉末状沸石在滤柱运行是易随水冲走，所以后续试验中选择颗粒沸石填充滤柱，虽然去除率有一定的降低，但是采用粉末状沸石的话滤柱无法正常运行。这是将来进行下一步研究需要解决的问题。

5.2 滤柱参数与实验方法

图 5-5 是滤柱参数及其运行示意图。污水由上部水箱从滤柱顶部进入，在流

经粉煤灰合成沸石滤层的过程中污水中的氮磷被粉煤灰合成沸石构成的填料所吸附净化，处理后废水自滤柱底部流出。

滤柱尺寸：内壁直径 10cm，高 43.2cm，沸石填充高度 21.2cm，承托层高 9.6cm，填料质量 1.35kg。

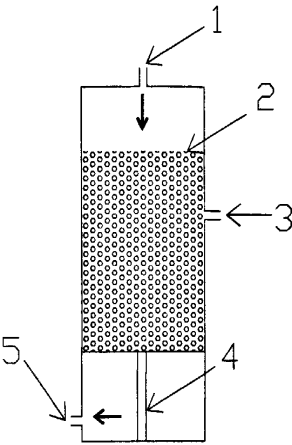


图 5-5 沸石滤柱示意图

1-进水口；2-沸石填料层；3-取样口；4-承托柱层；5-出水口

Fig.5-5 Sketch map of zeolite pillar:

1-water inlet,2-filtration layer,3-sampling point,4-suppor layer,5- water outlet

5.3 滤柱运行效果考察

5.3.1 引言

滤柱进水为甲胺废水与塌陷塘水按照 1：1 比例混合而成，颗粒滤柱动态装置自 2009 年 8 月 15 号起开始运行，其间改变了磷酸盐和氨氮初始浓度、水力停留时间以及进水 PH 值等条件，到 2009 年 8 月 26 日累计运行 11 天。考察了颗粒滤柱对氨氮、总磷及 COD 的去除情况。运行期间，颗粒滤柱未反洗，出水流畅，颗粒大部分完好，无堵塞现象。

5.3.2 对氨氮的去除效果

为考察粉煤灰合成沸石滤柱对氨氮的去除效果，对滤柱运行十天内进出水氨氮浓度进行记录。试验结果如表 5-1 所示。图 5-6 显示的数据是在滤柱运行十天内氨氮进出水浓度以及去除率的变化情况。

表 5-1 滤柱试验结果

Table 5-1 results of pillar experiment

运行时间/ 天	进水氨氮浓 度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	出水氨氮浓 度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率 /%
1/2	95.81	5.54	0.94
1	97.81	6.02	0.94
2	96.01	6.05	0.94
3	95.45	10.33	0.89
4	95.21	15.89	0.83
5	95.32	23.87	0.75
6	96.01	40.46	0.58
7	95.91	48.54	0.49
8	97.81	60.54	0.38
9	95.51	84.76	0.11
10	95.21	95.21	0.00

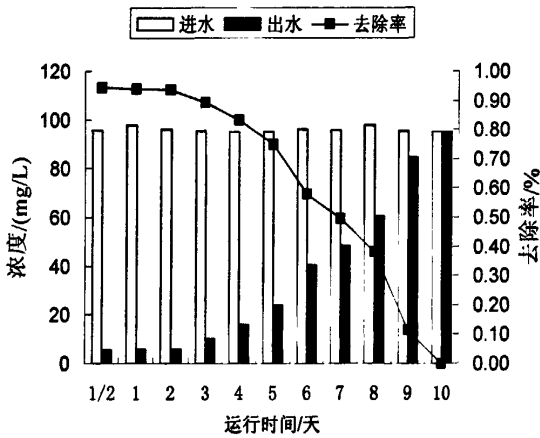


图 5-6 氨氮进出水浓度及其去除率随运行时间的变化

Fig.5-6 The ammonium concentration in influent and effluent
and the change of the removal rate with time

该装置在运行十天过程中，平均流速为 $0.232\text{ml}\cdot\text{s}^{-1}$ ，进水氨氮浓度在 $97.81\sim95.21\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间变化，出水浓度从最初的 $5.54\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐渐升高，在第七天超过《污水综合排放标准》。粉末状沸石 20min 达到最大去除率 50.9%，粉末状粉煤灰与造粒后粉煤灰吸附速度差异较大，可能是造粒后比表面积降低造成的。第

七天以后，氨氮出水浓度迅速上升，去除率降低到几乎为零。这可能跟一下两点有关：

（1）在第七天时，由于废水排放已经超标，为考察 PH 对氨氮去除率的影响，调整了滤柱进水 PH 值，使得进水 PH 呈强酸性，而由前面实验已经证明在酸性条件下沸石对氨氮的去除不能取得一个良好的效果。

（2）滤柱运行时间过长，对氨氮的吸附能力已经接近或者达到饱和状态，使得滤柱对氨氮无法继续吸附，必然使得去除率下降。此时需要再生滤柱或者更换沸石。

5.3.3 对磷的去除效果

为考察粉煤灰合成沸石滤柱对总磷的去除效果，对滤柱运行期间进出水总磷浓度进行记录。试验结果见表 5-2。

表 5-2 滤柱试验结果
Table 5-2 results of pillar experiment

运行时间/天	进水总磷浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	出水总磷浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率/%
1/2	3.67	2.85	0.22
1	3.87	1.81	0.53
2	3.37	1.74	0.48
3	3.75	1.93	0.49
4	3.21	1.14	0.64
5	4.21	1.93	0.54
6	3.33	2.15	0.35
7	3.71	1.99	0.46
8	3.55	1.79	0.50
9	3.77	2.01	0.47
10	3.67	1.98	0.46

图 5-7 显示的数据是在滤柱运行十天内总磷进出水浓度以及去除率的变化情况。

滤柱在运行的十天内，总磷进水浓度在 $3.21\sim4.21\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间变化，而出水浓度在 $1.14\sim2.85$ 之间波动，去除率介于 $22\%\sim64\%$ 之间，没有呈现出明显的变化趋势。调节进水浓度对处理效果没有明显影响。从第七天开始调节进水 PH 值至强酸

性，对磷的去除率也没有显著影响。

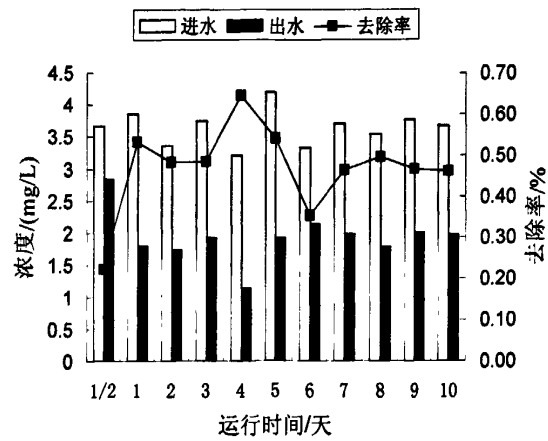


图 5-7 总磷进出水浓度及其去除率随运行时间的变化

Fig.5-7 The phosphate concentration in influent and effluent and the change of the removal rate with time

5.3.4 PH 变化对滤柱运行效果的影响

因为从上一章已经得出 PH 值对氮磷的去除率有着很重要的影响，而从第七天开始调节滤柱进水 PH 值为强酸性，出水总磷浓度依然没有明显的降低趋势，为分析原因，故对进出水 PH 值进行比较，探讨 PH 值对滤柱去除总磷效果的影响。试验结果如表 5-3 所示。

表 5-3 滤柱运行期间进出水 PH 变化情况

Table 5-3 The value of PH in influent and effluent changing with time

天数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
进水 PH	9.78	8.01	7.32	7.37	7.89	8.03	5.02	3.42	3.3	3.2
出水 PH	9.21	10.31	9.56	9.13	8.96	9.22	8.78	8.65	7.68	7.38

滤柱运行期间监测进出水 PH 值如图 5-8 所示。

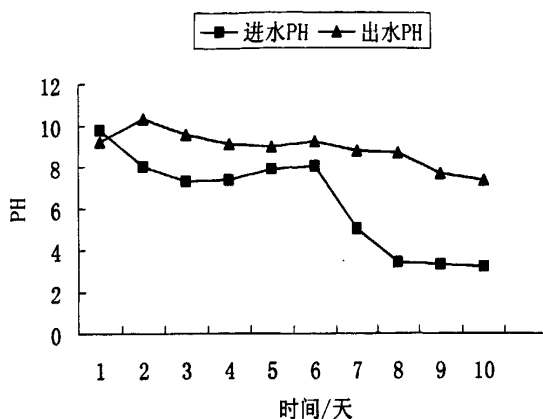


图 5-8 进出水 PH 随运行时间的变化

Fig.5-8 The value of PH in influent and effluent changing with time

由图 5-8 可以看出,虽然从第七天开始调节滤柱进水 PH 值为强酸性,但是出水 PH 值依然为中性偏碱,说明在进水为酸性时,滤柱内 PH 值依然在中性偏碱性,而此条件下对磷的去除是十分不利的,这是滤柱对总磷去除效果不佳的原因之一。对于去除氨氮而言则是十分有利的,因此,滤柱对氨氮的去除能够保持一个明显趋势。

5.4 粉煤灰合成沸石脱氮除磷与生物法的比较

合成沸石去除水体中氨氮和磷与生物法相比具有以下优势:

- 1) 原材料粉煤灰来源广泛,价格低廉,且是一种固体废弃物,利用粉煤灰合成沸石处理废水是一种以废治废的新途径。
- 2) 粉煤灰沸石滤柱对进水水质无任何要求,且对氨氮和磷均有一定的去除率。
- 3) 粉煤灰沸石滤柱与传统的生物方法相比占地面积小,基建投资低。
- 4) 合成沸石滤柱去除氨氮和磷易于操作,运行管理简单。

合成沸石滤柱去除氨氮和磷的劣势在于:滤柱处理效率与传统生物法相比效率相对较低,出水氨氮和磷浓度较高。

5.5 小结

- 1) 经湿式造粒,合成沸石对氮磷去除率下降明显。造粒后沸石对氨氮的去除率下降至 50.85%,与粉末状沸石相比下降了约 30%,对总磷的去除率下降至 62.34%,与粉末状沸石相比下降了约 33%。
- 2) 滤柱对氨氮去除效果良好,对氨氮的去除率随时间延长逐渐下降,在第七

天出水氨氮浓度超过《污水综合排放标准》规定范围，对氨氮而言可选择七天为滤柱运行周期。PH 值对滤柱去除氨氮影响十分显著，在强酸性条件下，滤柱对氨氮几乎没有去除效果。

- 3) 滤柱对总磷的去除率介于 22%~64%之间，没有呈现出明显的变化趋势。PH 对磷去除率的影响难以控制。
- 4) 滤柱具有良好的缓冲 PH 作用，出水 PH 值保持在 7~10 之间。

6 结论与展望

6.1 结论

1. 合成沸石过程中对氨氮去除率产生影响因素的主次顺序为：液固比>合成时间>合成温度>碱液浓度。去除氨氮时最优合成沸石方案为：碱液浓度 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，合成温度 100°C ，合成时间 12h，液固比 2.5。合成沸石过程中对总磷去除率产生影响因素的主次顺序为：碱液浓度>合成时间>液固比>合成温度。并可确定最优合成沸石方案为：碱液浓度 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，合成温度 100°C ，合成时间 12h，液固比 2.5。
2. 在最优条件下合成沸石，随着投放量的增加，对氮磷去除率逐渐增加，从经济角度出发，选择最佳投放量为 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
3. 最优合成沸石在酸性或者强碱性条件下对氨氮的去除率较低，在中性偏碱条件下去除率较高，故选择最佳反应条件为中性偏碱环境。合成沸石在 PH 为 7~9 时对磷的去除率最低（74%左右），在 7 以下和 9 以上时去除率升高，最高达到 94%。故最佳反应条件为强酸碱环境。
4. 最优合成沸石对氨氮去除率在 20min 之前上升明显，超过 20min 后出现下降趋势，故选择最佳反应接触时间为 20min。
5. 阳离子饱和种类对废水去除氨氮时有明显影响，不同阳离子对氨氮去除率差异较大，对氨氮去除率从大到小顺序为：Ca-Z>Al-Z>Mg-Z>Na-Z>Fe-Z。其中，Ca-Z 和 Al-Z 对氨氮去除率相差不大，对氨氮而言最佳阳离子饱和种类为 Ca-Z。对总磷而言，饱和阳离子去除能力大小顺序是：Al-Z>Fe-Z>Ca-Z>Mg-Z>Na-Z。特别是其中 Al 和 Fe 饱和沸石对磷的去除率较高，最佳阳离子饱和种类为 Al-Z。
6. 最优条件下合成沸石对氨氮和总磷有着极好的去除能力，合成沸石去除氨氮能力是原状粉煤灰的 20 多倍，去除总磷能力是原状粉煤灰的 4 倍。
7. 沸石经造粒后对氨氮的去除率下降至 50.85%，与粉末状沸石相比下降了约 30%，对总磷的去除率下降至 62.34%，与粉末状沸石相比下降了约 33%。
8. 滤柱对氨氮去除效果良好，对氨氮的去除率随时间延长逐渐下降，在第七天出水氨氮浓度超过《污水综合排放标准》规定范围，对氨氮而言可选择七天为滤柱运行周期。PH 值对滤柱去除氨氮影响十分显著，在强酸性条件下，滤柱对氨氮几乎没有去除效果。
9. 滤柱对总磷的去除率介于 22%~64%之间，没有呈现出明显的变化趋势。PH 对

磷去除率的影响难以控制。

10. 滤柱具有良好的缓冲 PH 作用，出水 PH 值保持在 7~10 之间。

6.2 展望

1. 沸石与生化法结合去除氨氮和磷，其中要注意的问题是，微生物的大量繁殖是否会导致沸石内部空隙的堵塞，沸石较大比表面积的优势无法发挥，不利于离子交换作用的进行。
2. 坑口电厂粉煤灰与生石灰于特氟龙容器中反应制备沸石，直接用于废水的处理，利于进一步降低成本。
3. 合成条件对磷去除机理的影响尚不明确，需要进一步的验证和探讨。
4. 解决氨氮和磷吸附饱和时间不同步问题。
5. 实验仅用单一的吸附材料进行吸附实验，将实验制备的沸石化粉煤灰吸附材料与其他吸附材料联合应用处理废水应进一步探讨。
6. 实际工作中可以尝试利用化工厂的废酸、碱液进行沸石化粉煤灰的制备，并将反应后剩余的酸碱液混合，在达中性后排放。这样不但可以达到以废治污的目的，也将解决化工厂的废水排放问题，降低生产成本。
7. 粉煤灰成分的改变对合成沸石性能改变的影响，以及由此导致的氮磷去除率的改变情况，对此进行探讨。
8. 改变合成条件是否有利于沸石的合成，高温，高碱条件制备沸石是否具备更强的脱氮除磷能力，需要进一步深入研究。

致 谢

春华秋实，三年的硕士研究生学习生涯转瞬即逝，可在我求学成长过程中给予教诲、关心、爱护、帮助的老师 and 朋友们却令我终生难忘！

本文是在导师桂和荣教授的悉心指导下完成的，从论文的选题、课题研究技术路线的确定、试验方案的设计的进行、论文结构的编排到最终的定稿审阅都凝聚着桂和荣教授辛勤的汗水，倾注了桂和荣教授大量的心血。在此论文完成之际，谨向导师致以最诚挚的敬意和最衷心的感谢。

三年的学习生活中，桂和荣教授渊博的学识、严谨的学风、敏锐的科学洞察力及为师的仁厚给我以潜移默化的影响，将使我受益终生。在课题的完成和论文撰写过程中，桂和荣教授始终不断地启发我的思路，给予我切实可行的指导和建议，使论文得以顺利完成，在此向桂和荣教授致以最诚挚的谢意！

课题得到了安徽高校省级自然科学研究重点项目(KJ2007A070)、安徽省高校重点自然科学基金(KJ2010A314)和安徽省自然科学基金项目(070414168)的资助。对于安徽理工大学地球与环境学院和宿州学院为本课题的研究提供的实验设备和便利表示衷心的感谢。

课题的研究过程中得到了地球与环境学院宋晓梅教授、许光泉教授、胡友彪教授的热情帮助与指导，谨向他们表示由衷的感谢！

感谢我所在的课题组王和平高级工程师，师兄章刚、苑志华，以及师弟彭卫华、向贤在我的课题研究和论文完成过程中提供的帮助！感谢三年来何文丽、何灿、陈健、王伟宁、曾飞建、胡伟、郭清彬、张存良、孟俊、刘会平、赵云翔等同窗好友对我在生活的无私关爱和研究上的热情帮助！

感谢我的家人和亲朋好友对我的一贯扶持、宽容和理解。他们的支持和鼓励是我顺利完成学业的巨大动力，在此衷心地祝愿他们身体健康，万事如意！

向在百忙之中对本论文审阅的专家致以诚挚的敬意！并渴望得到各位专家、教授的宝贵意见和建议！

吴斌

2010年3月4日于安徽理工大

参考文献

- [1] 金相灿.湖泊富营养化控制和管理技术[M].北京: 化学工业出版社.2001:6~9
- [2] 陈水勇,吴振明,俞伟波等.水体富营养化的形成、危害和防治[J]. 环境科学与技术, 1999, (2):11~15
- [3] 陈建刚. 粉煤灰合成沸石固磷机制及固磷能力强化技术研究[D].上海: 上海交通大学,2007: 32~37
- [4] 赵统刚.粉煤灰沸石的合成及其在污水同步脱氮除磷中的应用[D].上海:上海交通大学,2006:56~59
- [5] Bergaut V, Singer A. High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash[J]. Applied Clay Science.1996, 10(5):369~378
- [6] 张金山,刘菊.粉煤灰加工处理及其在建材行业中的综合利用[J].矿产综合利用.2004,5:44~47
- [7] 包德君,魏伯荣,陈青等.粉煤灰填充天然橡胶的研究[J].粉煤灰综合利用.2004,6:23~24
- [8] 李剑虹.粉煤灰在混凝土中的应用[J].煤矿安全.2005,36(7):32~34
- [9] 易文.粉煤灰在路面中的应用研究[J].森林工程.2005,21(1):49~53
- [10] 肖占彬,戴凤龙.浅谈粉煤灰在施工生产中的应用[J].黑龙江交通科技.2005,7:28
- [11] 刘兴德,牛福生,倪文.粉煤灰的资源化利用现状与研究进展[J].建材技术与应用.2005,1:12~15
- [12] 石泽华.流化床粉煤灰合成沸石及处理含氟废水的研究[D].太原:太原理工大学,2007:7~8
- [13] 徐如人,庞文琴,屠昆岗.沸石分子筛的结构与合成[D].吉林大学出版社,1987,1~2
- [14] 高滋.沸石催化与分离技术[M].北京:中国石化出版社.1999:11~13
- [15] Murayama N, Yamamoto H, Shibata J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction[J]. Int J Miner Process, 2002,64:1~7.
- [16] Mondragon R F. New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic materials[J].Fuel, 1990, 69(2):263~266.
- [17] Querol X, Alastuey A, Lopez-Soler A, et al. A fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeolite synthesis[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(9):2527~2533.
- [18] Steenbruggen G, Hollman G G. The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products[J]. J Geo Explora, 1998, 62:305~309.
- [19] Chareonpanich M, Namto T, Kongkachuichay P, et al. Synthesis of ZSM-5 zeolite from lignite fly ash and rice husk ash[J]. Fuel Pro Technol, 2004, 85:1623~1634.

- [20] Hollman G G, Steenbruggen G, Janssen J M. A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash[J]. *Fuel*, 1999, 78: 1225~1230.
- [21] Diamond S. On the glass present in low calcium and in high calcium fly ashes[J]. *Cem Con Res*, 1983, 13: 459~464.
- [22] 王华, 张强, 宋存义. 莫来石在粉煤灰碱性溶液中的反应行为[J]. *粉煤灰综合利用*, 2001, (5): 24~27.
- [23] Shigemoto N, Hayshi H, Miyuaura K. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium prior to hydrothermal reaction[J]. *J Mater Sci*, 1993, 28: 4781~4786.
- [24] Shigemoto N, Sugiyama S, Hayshi H. Characterization of Na-X, Na-A and their amorphous precursors by IR, MAS NMR and XPS[J]. *J Mater Sci*, 1995, 30: 5777~5783.
- [25] Bergaut V, Singer A. High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash[J]. *Appl Clay*, 1996, 10: 369~378.
- [26] Chang H L, Shih W H. Synthesis of zeolites A and X from fly ashes and their ion-exchange behavior with cobalt ions [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39: 4185~4191.
- [27] 焦庆祝, 庞文琴, 霍启升. 用英安岩和粉煤灰合成 ZSM-5 分子筛研究[J]. *硅酸盐通报*, 1996, (4): 29~31.
- [28] Molina A, Poole C. A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash[J]. *Miner Eng*, 2004, 17: 167~173.
- [29] Park M, Choi C L, Lim W, et al. Molten-Salt method for the synthesis of zeolitic materials I, zeolite formation in alkaline Molten-Salt system[J]. *Micro Meso Mater*, 2000, 37: 81~89.
- [30] Park M, Choi C L, Lee D H, et al. Salt-Thermal zeolitization of fly ash[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 2812~2816.
- [31] 王德举. 利用粉煤灰合成沸石的研究进展[J]. *粉煤灰综合利用*, 2002, (6): 32~33.
- [32] 孙霞. 粉煤灰合成 NaA 和 NaX 型分子筛及其对重金属废水的吸附研究[D]. 南京: 南京理工大学: 2007.
- [33] 张自杰. 废水处理理论与设计[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2003: 136~149
- [34] 杨剑虹, 车福才, 王定勇, 等. 粉煤灰的理化性质与农业化学行为的研究[J]. *植物营养与肥料学报*, 1997, 3(4): 341~348
- [35] 李天杰. 土壤环境学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996: 244~247
- [36] 王武名. 粉煤灰处理造纸废水及微生态复混肥的制备[D]. 沈阳: 东北大学, 2003
- [37] 吴德意, 孔海南, 赵统刚等. 合成条件对粉煤灰合成沸石过程中沸石生产和品质的影响[J]. *无机材料学报*, 2005, 20(5): 1153~1158

- [38] 赵统刚,吴德意,陈建刚等.粉煤灰合成沸石同步脱氮除磷特性的研究[J].环境科学,2006,27(4):696~700
- [39] 宗官功.污水除磷脱氮技术[M].张荪楠,吴之丽.北京:中国环境科学出版社,1987
- [40] 中国科学院地质研究所.沸石矿物与应用研究论文集[M].北京:科学出版社,1979
- [41] 张敏,叶峰,张林生.沸石去除微污染源中氨氮的研究[J].污染防治技术,2002,1(4):7~9
- [42] 常卫民,王荟,王瑛.沸石对水中氨氮的吸附性能初探[J].能源环境保护.2008,2(22):39~40
- [43] 高俊敏.沸石在水处理中的应用[J].重庆建筑大学学报,2000,23(1):45~46
- [44] 李晔,陈新才,王建兵等.PAC 和 PAM 对造纸黑液混凝效果的研究[J].武汉理工大学学报,2002,24(9):45~47
- [45] 沸石去除水源中低浓度氨氮的实验研究[J],李 晔 王建兵 肖文浚,武 汉 理 工 大 学 学 报, 2003,25(2):4~6
- [46] 赵统刚,吴德意,孔海南.粉煤灰合成沸石除磷机理研究[J].水处理技术, 2007, 32(7):23~26
- [47] 张自杰.排水工程(第四版) [M] .北京:中国建筑工业出版社,2000:50~60
- [48] 李彤.三环组合式脱氮除磷工艺的试验研究[D].上海:同济大学,2005:63~65
- [49] 宋拥好,低碳源、低能耗型改良 A²/O 工艺脱氮除磷研究[D],上海:同济大学,2007
- [50] Erdal U. G,Erdal Z. K,and Randal. the Competition between PAOs and GAOs in EBPR systems at different temperatures and the effects on system performance[J]. Water science technology,2003, 47:1~8
- [51] Smolder D. J. F. et al. Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process[J]. Biological Technology,1994, 43:461~470
- [52] Liu Wen-tso,T.mino, and T, matsuo. Biological phosphorus removal process: effect of PH on anaerobic substrate metabolism[J]. water science and technology. 34:25~32
- [53] Schuler A. J. and Jenkins D. effect of pH on EBPR metabolism[J]. Water science and technology,2002,64:171~178
- [54] Sedlak, R. I. the soap and detergent association[M], new york: lewis publisher,2002:96~100
- [55] Griffiths P. C, stratton H.M,and seviour R.J. environmental factors contribute to the “G bacteria” population in full-scale EBPR plants[J]. 2002,water science and Technology, 46:185~182
- [56] Gerber, A. et al(1987). Interaction between phosphate, nitrogen and organics substrate in biological nitrogen removal process[J]. Water science and technology,1987, 71:454~458
- [57] 沈耀良,废水生物脱氮除磷工艺设计和运行中需考虑的几个问题[J].环境科学与技术,1996, 2:36~40

- [58]stephens, H. L. and stensel. Effect of operating condition on biological phosphorus removal[J]. Water environmental research journal, 71:454~458
- [59]张超.多点交替进水五箱一体化脱氮除磷工艺的特性及机理研究[D].南京:东南大学,2006:54~57
- [60]李菊.城市污水沸石强化脱氮除磷工艺研究及工程实施可行性分析[D].上海:同济大学,2004:98~101
- [61]田淑媛,杨密,顾平等.生物除磷工艺技术发展[J].城市环境与城市生态,2000,13(4):45~47
- [62]王闯,杨海真,顾国维.改进型序批式反应器(MSBR)的试验研究[J].中国给水排水,2003,19(5):41~43
- [63]汪超,冯晓西,顾印玉等.沸石在废水脱氨氮中的应用:(II)沸石生化结合脱氨氮[J].化学世界,2002,pp:63~65
- [64]尹国勋,等.煤矿环境地质灾害与防治[M].北京:煤炭工业出版社,1997:9~11
- [65]何立新.开滦荆各庄矿采煤塌陷灾害处理的几种途径[J].矿山测量,1997,(4):30~32
- [66]方文慧,桂和荣,王和平.基于灰色局势的矿区塌陷塘营养状况评价[J].矿业安全与环保,2007,34(4):40~42
- [67]何春桂,刘辉,桂和荣.淮南市典型采煤塌陷区水域环境现状评价[J].煤炭学报,2005,30(6):754~756

作者简介及读研期间主要科研成果

吴斌, 男, 1983 年 10 月 25 日出生, 汉族, 安徽安庆人。2002 年 3 月至 2006 年 1 月在安徽理工大学资源与环境工程系环境工程专业学习, 2006 年 2 月至 2006 年 4 月, 就职于安徽天润化工股份有限公司, 从事 PAM 的生产和管理的工作, 2006 年 6 月至 2006 年 8 月, 就职于洛阳千山矿业股份有限公司, 从事矿产储量报告的编写工作。2007 年 9 月开始在安徽理工大学攻读环境工程专业硕士学位, 主要研究方向为水处理与水资源化, 联系方式: wubinlw@163.com。

在研究生期间公开发表学术论文 5 篇:

1. 章刚, 桂和荣, 吴斌等. 正交试验优选改性粉煤灰处理矿井废水的研究[J]. 安徽理工大学学报 (自然科学版), 2008, 28(4):12-15.
2. 吴斌, 桂和荣, 章刚. 火法改性粉煤灰及处理矿井水的研究[J]. 工业水处理, 2009, 10 (29): 39-41.
3. 苑志华, 桂和荣, 何文丽, 等. 高铁酸钾去除重金属的模拟试验研究[J]. 水处理技术, 2009 年第 5 期
4. 苑志华, 桂和荣, 何文丽, 等. 高铁酸钾氧化性的影响因素及优化[J]. 水处理技术, 2009 年第 8 期
5. Wu bin, herong gui, He wenli et al. Study on Effect of Removal Phosphorus from Subsidence Area Water by Synthetic Zeolites [A]. 3rd International Conference on Asian- European Environmental Technology and Knowledge Transfer.

参与科研课题及科研活动

1. 安徽省自然科学基金重点项目“矿井废水可饮用化研究”(No.070414168)
2. 安徽省高等学校省级自然科学基金项目“处理污水后的粉煤灰污泥资源化技术及应用研究”(No.KJ2007A070)
3. 安徽省高校省级自然科学重点科研项目“纳米 TiO_2 光催化技术在油污染矿井水处理中的应用”(2005KJ002ZD)
4. 安徽省高校重点自然科学基金“秸秆-粉煤灰纤维陶粒在水处理中的应用”(KJ2010A314)
5. 2008 年 11 月, 在山东临沂师范学院参加了学术交流会。