

# 壳聚糖改性沸石分子筛对氨氮的动态吸附研究

郜玉楠,李懋锋,包顺宇,刘佳琦

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁 沈阳 110168)

**摘要** 目的 研究壳聚糖改性沸石分子筛对氨氮过滤吸附的最佳工艺参数,并探究壳聚糖改性沸石分子筛对氨氮过滤吸附效能的影响因素。方法 使用有机玻璃柱模拟滤池,通过控制不同滤层高度及滤速以确定最佳工艺参数,针对不同温度、pH值、原水质量浓度等分析单因素的变化对过滤氨氮的影响。结果 最佳工艺参数:滤层高度为70 cm,滤速为4 m/h。温度在30℃时,对氨氮的过滤效果最优,可达到97.31%;pH值为6.5时,对氨氮的去除率最高为96.98%;原水质量浓度为7 mg/L时,对氨氮的去除效果最好可达到97.1%。结论 壳聚糖改性沸石分子筛复合吸附颗粒对氨氮具有良好的过滤效果,该新型吸附颗粒可作为滤料用于水厂的提标改造。

**关键词** 壳聚糖;沸石分子筛;过滤;氨氮

中图分类号 TU991.21;X523

文献标志码 A

## Study on Dynamic Adsorption of Ammonia Nitrogen by Chitosan Modified Zeolite Molecular Sieve

GAO Yunan, LI Maofeng, BAO Shunyu, LIU Jiaqi

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

**Abstract:** The optimum process parameters of chitosan modified zeolite molecular sieve for ammonia nitrogen filtration adsorption, and its factors affecting the adsorption efficiency were explored by the plexiglass column simulated filter. By controlling the height and filtration speed of different filter layers to determine the optimal process parameters, the effects of single factor changes on the filtration of ammonia nitrogen were analyzed for different temperatures, pH values, and raw water mass concentrations. The optimum process parameters were determined as follows: the filter height was determined to be 70 cm and the filtration rate was 4 m/h. When the temperature is 30℃, the filtration effect of ammonia nitrogen is optimal, which can reach 97.31%; when the pH value is 6.5, the removal rate of ammonia nitrogen is 96.98%; when the concentration of raw water is 7mg/L, the removal effect of ammonia nitrogen is the most. It can reach 97.1%. The chitosan-modified zeolite molecular sieve composite adsorption particles have a good filtering effect on ammonia nitrogen. The new adsorption particles can be used as a filter

收稿日期:2019-04-24

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFD1100500-03-03)

作者简介:郜玉楠(1981—),女,副教授,博士,主要从事饮用水安全与保障技术方面研究。

material for the upgrading of water plants.

**Key words:** chitosan; zeolite molecular sieve; filtration; ammonia nitrogen

氨氮在我国的地下水中是一种常见的污染物,其来源主要是使用含 N 元素化肥、污水不合理排放以及垃圾渗滤液的不当处理等<sup>[1-3]</sup>。过量使用含有 N 元素化肥,经降雨或灌溉时,水携带着含 N 物质渗入到地下水中,继而污染地下水源<sup>[4]</sup>。超采地下水影响了水的循环,从而使地下水源受到氨氮污染<sup>[5]</sup>。我国北方大部分地区以地下水作为饮用水源,氨氮经氧化后转化为硝酸盐氮和亚硝酸盐氮<sup>[6]</sup>。亚硝酸盐氮能与血红蛋白转化成高铁血红蛋白,易引发缺氧甚至窒息的危险<sup>[7-9]</sup>;当氨氮含量较高时,会导致肠胃产生障碍,容易出现腹泻等症状。壳聚糖是一种环境友好型的天然高分子材料,因其含有 -OH、-NH<sub>2</sub> 特殊的官能团结构,能够与各种磁性材料,纳米材料,吸附材料等形成多功能复合材料<sup>[10]</sup>。沸石分子筛因其自身的骨架结构和内部较多孔道,可以对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 等阳离子进行离子交换反应,在吸附等领域中应用较多。壳聚糖性质活泼,能够通过配位作用去除氨氮,但是单独使用时,容易流失、机械强度不高<sup>[11]</sup>。因此以沸石分子筛作为吸附载体,壳聚糖作为改性剂,利用沸石自身性质和提升壳聚糖机械强度增强对氨氮的去除效果。笔者采用该复合吸附材料,研究其在过滤条件下对氨氮过滤效能,确定最佳工艺参数,探究温度、pH 值、原水质量浓度等单因素的变化对氨氮的过滤效果的影响,并对沸石分子筛、壳聚糖改性沸石分子筛、过滤后壳聚糖改性沸石分子筛进行 SEM 表征分析,验证壳聚糖成功负载到沸石分子筛上。

1 试 验

1.1 试验原水

以东北地下水污染现状为依据,试验以氯化铵与蒸馏水配置成质量浓度为 5 mg/L

的氨氮原水,原水中仅氨氮超过我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006),水中无其他影响污染物。

1.2 试验材料与仪器

主要试验材料有沸石分子筛、壳聚糖(脱乙酰度大于 90%)、鹅卵石、乙酸、盐酸、氢氧化钠,以上化学试剂均为分析纯。

试验仪器主要有真空干燥箱(LVO—6210);扫描电子显微镜(S4800);数显控湿磁力损器(85-2);紫外可见分光光度计(752);蠕动泵(YZ1515X)。

试验采用高为 1 000 mm,内径为 250 mm,上端设溢流口,下端设出水口的有机玻璃柱模拟除氨氮滤池。试验装置如图 1 所示。

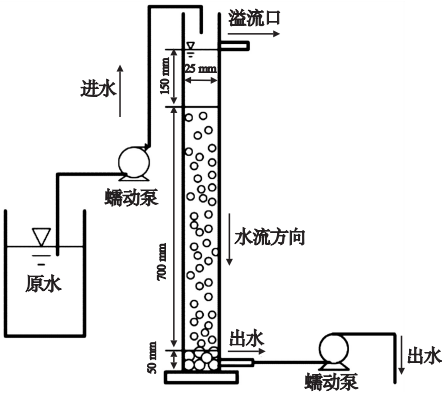


图 1 动态试验装置图

Fig. 1 Dynamic test device diagram

1.3 试验方法

1.3.1 壳聚糖改性沸石分子筛的制备

称取沸石分子筛用去离子水洗涤干净,放入 105 ℃ 的真空干燥器中干燥 2 h,取出备用;称取一定量的沸石分子筛放入 100 mL 乙酸浓度为 2%,壳聚糖质量浓度为 5 g/L 的壳聚糖乙酸凝胶中,置于磁力搅拌器上搅拌 10 h,取出放入 60 ℃ 的干燥器中干燥 12 h,即制得壳聚糖改性沸石分子筛<sup>[12]</sup>。

1.3.2 壳聚糖改性沸石分子筛过滤除氨氮试验

将制备好的壳聚糖改性沸石分子筛装填到如图 1 所示的有机玻璃柱内,有机玻璃柱底部装填 50 mm,粒径为 5.0 ~ 6.0 mm 的鹅卵石作为承托层,装填一定高度的壳聚糖改性沸石分子筛,滤层以上预留淹没水位 150 mm。水箱内含氨氮原水质量浓度为 5 mg/L,含氨氮原水经由蠕动泵以一定速度流入滤柱,通过出口设置的蠕动泵改变滤柱的滤速。

1.3.3 氨氮质量浓度的测定

采用纳氏试剂分光光度法测定氨氮质量浓度,氨氮的去除率为

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% .$$

(1)

式中: $R$  为氨氮的去除率,%; $C_0$  为氨氮初始质量浓度,mg/L; $C_t$  为氨氮  $t$  时刻质量浓度,mg/L。

2 结果与分析

2.1 工艺参数的优化

2.1.1 滤层高度

在室温、pH 值为 7、滤速为 4 m/h、氨氮原水质量浓度为 5 mg/L 的条件下,设置滤层高度分别为 10 cm、30 cm、50 cm 和 70 cm,壳聚糖改性沸石分子筛对氨氮的去除效果如图 2 所示。

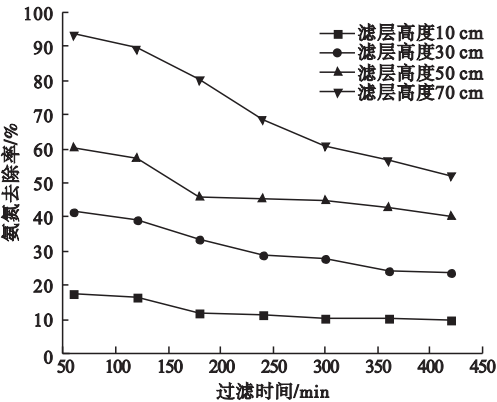


图2 滤层高度对去除效果的影响

Fig. 2 Effect of filter height on removal efficiency

由图 2 可知,在不同滤层高度条件下,壳聚糖改性沸石分子筛对氨氮的去除率随着过滤时间的延长逐渐下降,但在过滤的整个过程中滤层高度为 70 cm 的壳聚糖改性沸石分子筛对氨氮的去除率始终优于滤层高度为 10 cm、30 cm、50 cm 的去除率。滤层高度为 70 cm 时,对氨氮的去除效果最好,可达到 93.41%;滤层高度为 10 cm 时,对氨氮的去除率最低为 17.48%。由此可见,滤层高度对氨氮的去除效果起到至关重要的作用,滤层高度在 70 cm 时,滤料的数量相对较多,壳聚糖改性沸石分子筛对于氨氮吸附位点相对较多,对氨氮的去除率较高。因此确定滤层高度为 70 cm。随着时间的延长过滤效果逐渐下降,这是因为过滤时水过滤料层必然产生水头损失,随着过滤时间的增加,滤层所截留的杂质增多,使得滤层逐渐的阻塞,这样减小了孔隙率,增大了水头损失导致了去除率降低<sup>[13]</sup>。

2.1.2 滤速

在室温、pH 值为 7、滤层高度为 70 cm、氨氮原水质量浓度为 5 mg/L 的条件下,调节出口设置的蠕动泵转速控制滤速分别为 2 m/h、4 m/h 和 6 m/h,氨氮的去除效果如图 3 所示。

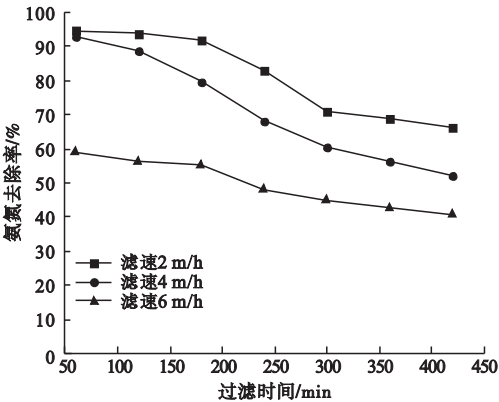


图3 滤速对去除效果的影响

Fig. 3 Effect of filtration rate on removal efficiency

由图 3 可知,不同滤速条件下的壳聚糖改性沸石分子筛对氨氮的去除率随着过滤时间的延长而不断下降,过滤开始 60 min 后,

滤速为 2 m/h 和 4 m/h 的壳聚糖改性沸石分子筛对氨氮的去除效果最好,并且去除率相近,分别为 95.42%、93.41%,但当滤速为 2 m/h 时始终略优于滤速为 4 m/h 的过滤出水,二者过滤效果明显优于 6 m/h 的过滤出水。进行到 420 min 时,去除率分别下降到 66.48%、59.46% 和 40.96%。由此可得滤速对氨氮的过滤效果有较大的影响,滤速减慢,水中的氨氮可以和壳聚糖改性沸石分子筛表面得到充分的接触,原本来不及扩散到壳聚糖改性沸石分子筛表面空隙中的氨氮就扩散到壳聚糖改性沸石分子筛表面乃至内部孔隙中,大大加强了壳聚糖改性沸石分子筛对氨氮的吸附作用。但结合实际情况,考虑到滤速为 2 m/h 时,过滤水量较少,效率并不高,而滤速为 4 m/h 时,壳聚糖改性沸石分子筛对氨氮的过滤效果与 2 m/h 近似相等,因此选择过滤滤速为 4 m/h。

2.2 不同影响因素对去除氨氮的影响

2.2.1 温度的影响

在 pH 值为 7,滤层高度为 70 cm,滤速为 4 m/h,氨氮原水质量浓度为 5 mg/L 的条件下,控制温度分别为 10℃、20℃和 30℃,探究温度对氨氮的去除效果影响如图 4 所示。

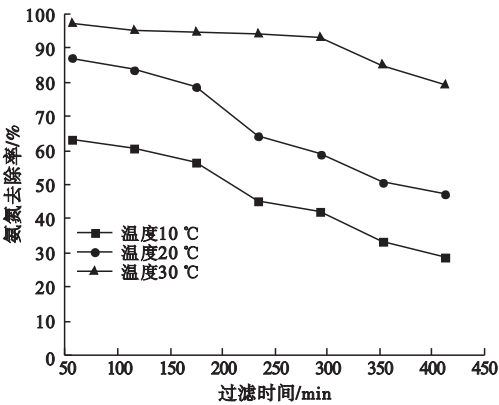


图4 温度对氨氮去除率的影响

Fig.4 Effect of temperature on ammonia nitrogen removal rate

由图 4 可知,不同温度条件下壳聚糖改性沸石分子筛对氨氮的去除率随着过滤时间

的延长逐渐下降,但在过滤的整个过程中温度为 30℃时,壳聚糖改性沸石分子筛对氨氮的去除率始终优于温度为 10℃和 20℃的过滤出水,随着温度的升高,壳聚糖改性沸石分子筛对氨氮的去除效果逐渐增加,这是因为吸附过程为吸热反应,随着温度的升高,增加了去除氨氮的效果,由此可知温度的升高有利于壳聚糖改性沸石分子筛对氨氮的吸附。

2.2.2 pH 值的影响

在室温、滤层高度为 70 cm、滤速为 4 m/h、氨氮原水质量浓度为 5 mg/L 的条件下,原水 pH 值分别调至 6.5、7.5 和 8.5,壳聚糖改性沸石分子筛对氨氮的去除效果如图 5 所示。

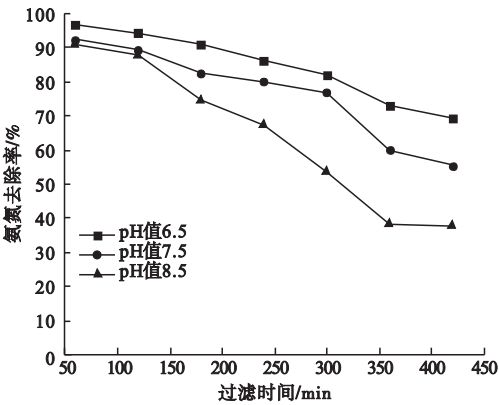


图5 pH 值对氨氮去除率的影响

Fig.5 Effect of pH on ammonia nitrogen removal rate

由图 5 可知,在 pH 值为 6.5 时,壳聚糖改性沸石分子筛对氨氮的去除效果最好,最高达到 96.98%,pH 值为 7.5 时去除效果次之,最高去除率达到 92.41%;pH 值为 8.5 时,去除率最低,为 90.89%。由此可见,随着 pH 值由 6.5 升高到 8.5,氨氮去除率逐渐下降,这是因为在碱性条件下,由于 OH<sup>-</sup> 摩尔浓度的增大,与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 反应生成 NH<sub>3</sub>,不利于 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与壳聚糖改性沸石分子筛内部平衡阳离子发生置换反应<sup>[14]</sup>,故在 pH 值为 6.5 时去除效果较好。

2.2.3 原水质量浓度的影响

在室温、pH 值为 7、滤层高度为 70 cm、滤



速为 4 m/h 的条件下,控制原水质量浓度分别为 3 mg/L、5 mg/L 和 7 mg/L,壳聚糖改性沸石分子筛对氨氮的去除效果如图 6 所示。

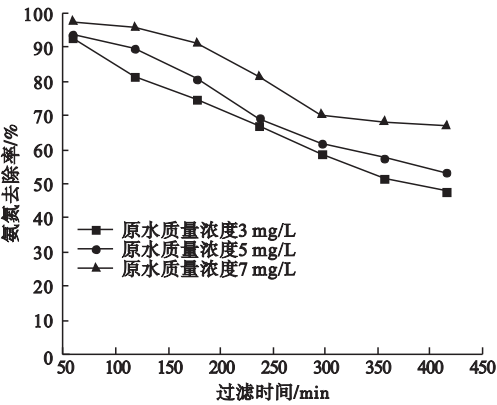


图 6 原水质量浓度对氨氮去除率的影响

Fig. 6 Effect of raw water quality concentration on ammonia nitrogen removal rate

由图 6 可知,不同原水质量浓度条件下壳聚糖改性沸石分子筛对氨氮的去除率随着过滤时间的延长逐渐下降,但在过滤的整个过程中原水质量浓度为 7 mg/L 的壳聚糖改性沸石分子筛对氨氮的去除率始终优于原水质量浓度为 3 mg/L 和 5 mg/L 的过滤出水;这是因为随着原水质量浓度的增大,较高浓度能够作为驱动力,克服溶液和吸附剂表面的阻力,因而使氨氮的去除率增大。

2.3 SEM 分析

分别对沸石分子筛、壳聚糖改性沸石分子筛、过滤吸附氨氮的壳聚糖改性沸石分子筛进行 SEM 表征,然后分析其表面形貌,SEM 图像如图 7 所示。

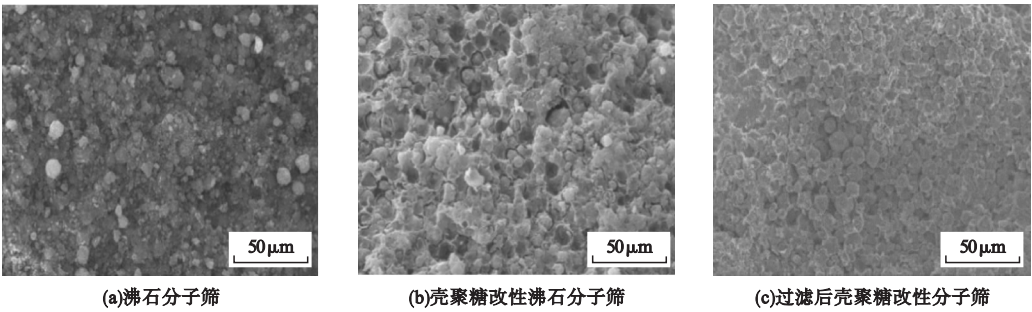


图 7 SEM 图像

Fig. 7 SEM image

从图 7 可知,沸石分子筛的 SEM 图像(见图 7(a))表面可观察到形状规则、均匀分散的立方晶体,有一定数量孔洞,孔径较大。图 7(b)中可观察到材料表面粗糙,有较明显的轮廓和脉络,整体呈网状结构,这是由于壳聚糖负载到沸石分子筛表面和孔隙上,凹凸结构增多,微孔的数量增加,由此可知壳聚糖成功的负载到沸石分子筛上,增强对氨氮的吸附作用<sup>[15-16]</sup>。图 7(c)中可以看出,吸附氨氮后其表面原有的脉络和凹凸结构均消失,原有的网状结构表面出现较多杂质,孔径也被占满,说明壳聚糖改性沸石分子筛成功吸附了水中的氨氮。

3 结 论

- (1)确定壳聚糖改性沸石分子筛过滤的最佳工艺参数为滤层高度为 70 cm,滤速为 4 m/h。
- (2)通过对壳聚糖改性沸石分子筛过滤影响因素的研究,得出温度为 30 ℃时,对氨氮的去除效果最好可达到 97.31%;pH 值为 6.5 时,对氨氮的去除率最高为 96.98%;原水质量浓度为 7 mg/L 时,对氨氮的去除效果最好可达到 97.1%。
- (3)壳聚糖改性沸石分子筛表面出现表面粗糙,且凹凸不平,过滤后壳聚糖改性沸石分子筛表面出现较多杂质。该新型吸附颗粒

可作为滤料用于水厂的提标改造。

## 参考文献

- [1] LI W, WU D, SHI X, et al. Removal of organic matter and ammonia nitrogen in azodicarbonamide wastewater by a combination of power ultrasound radiation and hydrogen peroxide, Chin[J]. Chinese journal of chemical engineering, 2012, 20(4): 754 - 759.
- [2] EMRAH O, NAZIRE B. Evaluation of ammonia - nitrogen removal efficiency from aqueous solutions by ultrasonic irradiation in short sonication periods [J]. Ultrasonics-sonochemistry, 2015, 26: 422 - 427.
- [3] 邵玉楠, 包顺宇, 王静, 等. 壳聚糖改性沸石分子筛再生方法选择及优化[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2020, 36(2): 378 - 384. (GAO Yunan, BAO Shunyu, WANG Jing, et al. Selection and optimization of regeneration method for chitosan-modified zeolite molecular sieve [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2020, 36(2): 378 - 384.)
- [4] 王西娜, 王朝辉, 李华, 等. 旱地土壤中残留肥料氮的动向及作物有效性[J]. 土壤学报, 2016, 53(5): 1202 - 1212. (WANG Xina, WANG Zhaohui, LI Hua, et al. Dynamics and availability to crops of residual fertilizer nitrogen in upland soil [J]. Acta pedologica sinica, 2016, 53(5): 1202 - 1212.)
- [5] 张沛沛. 面雨水水质处理与地下水化学动态变化研究[D]. 济南: 济南大学, 2011. (ZHANG Peipei. Roof rainwater quality treatment and hydrochemical variation of fracture karst groundwater [D]. Ji'nan: University of Ji'nan, 2011.)
- [6] 李萍. 水中氨氮、亚硝酸盐氮及硝酸盐氮相互关系探讨[J]. 上海环境科学, 2006(6): 245 - 246. (LI Ping. A discussion on relationship of nitrogen in forms of ammonium, nitrite and nitrate in water [J]. Shanghai environmental science, 2006(6): 245 - 246.)
- [7] 刘刚. 生活饮用水中的氨氮污染问题探讨[J]. 中国高新技术企业, 2011(27): 146 - 148. (LIU Gang. Discussion on ammonia nitrogen pollution in drinking water [J]. Chinese high technology enterprises, 2011(27): 146 - 148.)
- [8] JIAN C, HAI P, MENG J, et al. Simultaneous optimizing removal of manganese and ammonia nitrogen from electrolytic metal manganese residue leachate using chemical equilibrium model [J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2019, 172(1): 273 - 280.
- [9] JIA N, IKURO K, FUOSHI K, et al. Evaluation of autotrophic growth of ammonia-oxidizers associated with granular activated carbon used for drinking water purification by DNA-stable isotope probing [J]. Water research, 2013, 47(19): 7053 - 7065.
- [10] 党明岩, 郭洪敏, 谭艳坤, 等. 壳聚糖及其衍生物吸附电镀废水中重金属离子的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(7): 9 - 13. (DANG Mingyan, GUO Hongmin, TAN Yankun, et al. Recent progress of the study on adsorption for heavy metal ions in electroplating wastewater by chitosan and its derivatives [J]. Plating & finishing, 2012, 34(7): 9 - 13.)
- [11] 张聪璐. 离子液体中壳聚糖改性及改性材料的吸附性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014. (ZHANG Conglu. Studies on chitosan modification in ionic liquid and the adsorption performances of modified materials [D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.)
- [12] 邵玉楠, 王静, 茹雅芳, 等. 响应面法优化壳聚糖/沸石分子筛吸附工艺[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2018, 34(6): 1136 - 1144. (GAO Yunan, WANG Jing, RU Yafang, et al. Optimization of chitosan/zeolite molecular sieve adsorption process by response surface methodology [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2018, 34(6): 1136 - 1144.)
- [13] 潘畅. 氯化铁改性石英砂的制备及过滤试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014. (PAN Chang. The study on preparation and filtration properties of iron chloride coated sand [D]. Chongqing: Chongqing University, 2014.)
- [14] 张家利. 天然及改性沸石去除水中氨氮的试验研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2014. (ZHANG Jiali. Study of removing ammonia nitrogen with natural and modified zeolite from water [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2014.)
- [15] 邵玉楠, 周历涛, 王信之, 等. 改性4A沸石分子筛去除低温水中氨氮机理研究[J]. 中国给水排水, 2018, 34(7): 1 - 5. (GAO Yunan, ZHOU Litao, WANG Xinshi, et al. Study on mechanism of ammonia nitrogen removal from water at low temperature by modified 4A zeolite molecular sieve [J]. China water & wastewater, 2018, 34(7): 1 - 5.)
- [16] 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. (责任编辑: 徐玉梅 英文审校: 唐玉兰)