

沸石和陶粒挂膜前后脱除氨氮的特性研究

徐金兰^{1,2}, 董玉华¹, 黄廷林^{1,2}, 康俊琛¹, 蔡道健¹

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055;

2. 西部建筑科技国家重点实验室(筹), 陕西 西安 710055)

摘要:研究了沸石和陶粒挂膜前后脱除氨氮的特性,结果表明,沸石挂膜前后对氨氮的去除率均高于陶粒,沸石可以将水中77%~100%的氨氮脱除,而陶粒仅能去除56%~63%的氨氮,沸石是脱除氨氮的优选填料.解析实验结果表明,沸石挂膜前后脱除氨氮主要机理不同,离子交换是沸石挂膜前脱除氨氮的主要机理,化学吸附去除氨氮所占的比例高达80%;沸石挂膜后,降解氨氮的百分数高达到80%,附着的生物膜可以利用沸石中吸附的氨氮,使沸石的离子交换能力得到再生,沸石的再生率随着投加量的增加而增大,最高可达46%,延长了沸石的使用寿命.

关键词:沸石;陶粒;氨氮;生物再生

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:1006-7930(2012)01-0132-05

氨氮是水环境最重要的控制指标之一,利用填料脱除氨氮是消除湖泊、河道及湿地氮污染的重要途径^[1-2]. 将比表面积大、吸附能力强的多孔填料(如沸石、陶粒、粉煤灰等)应用于污染水域中,通过离子交换作用去除氨氮,去除效率高^[3]. 关键瓶颈问题是需要定期更换填料,因此,提高填料去除氨氮能力和措施是当前研究的热点. 目前应用较多的是加酸、碱、盐等化学药剂对填料进行改性,改性后的多孔填料吸附氨氮的能力有所提高,从而延长填料的更换周期^[4]. 沸石、陶粒等填料不仅是氨氮的吸附剂,也是硝化细菌、反硝化细菌的生长介质,填料表面形成的生物膜,可以将吸附的氨氮转化为氮气脱除,延长填料的寿命^[5]. 本文以沸石和陶粒为实验填料,考察两种填料不同投加量条件下、挂膜前后脱除氨氮的特性,以期消除水环境的氮污染提供理论依据.

1 材料和方法

1.1 材料

1.1.1 填料

实验采用的沸石和陶粒购自河南巩义,沸石的比重为1.92 g/cm³,陶粒的比重为2.57 g/cm³,两种填料的粒径均为1~2 mm,主要化学成分见表1.

表1 沸石和陶粒的化学组分

Tab. 1 Chemical composition of the zeolite and ceramicite used in the experiment

Composition	C	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	NaO	H ₂ O
Zeolite (w/%)	68~67	13~14	1~1.8	1.7~2.2	0.9~1.9	1.5~4.0	0.5~1.5	1.8
Ceramicite (w/%)	58~74	23	1	/	/	/	/	1.2

1.1.2 生物填料制备

(1) 细菌活化

收稿日期:2011-05-24 修改稿日期:2011-09-12

基金项目:国家国际科技合作资金资助项目(2010DFA94550,2010KW-24(1));国家“水体污染控制与治理”重大科技专项资金资助(2009ZX07317-007-1-2);国家自然科学基金资助项目(50778147)

作者简介:徐金兰(1973-),女,浙江兰溪人,博士,副教授,主要从事水污染控制理论与教学研究.

将斜面培养的菌株接种到培养基中进行活化,摇床培养 48 h 后,在无菌条件下,高速离心,弃去上清液,加入无菌缓冲溶液,配制成菌悬液待用. 细菌培养基成分如下:

硝化细菌的培养基:乙酸钠 0.1 g/L, NH_4Cl 0.02 g/L, K_2HPO_4 0.02 g/L, MgCl_2 0.01 g/L, CaCl_2 0.01 g/L.

反硝化细菌的培养基:乙酸钠 0.1 g/L, NaNO_3 0.02 g/L, K_2HPO_4 0.02 g/L, MgCl_2 0.01 g/L, CaCl_2 0.01 g/L.

(2) 生物填料的挂膜实验

在 4.8 L 塑料试桶中进行曝气挂膜实验,先把沸石、陶粒洗净,自然晾干. 在每个试桶中加入沸石、陶粒各 3 000 g,接种硝化细菌菌悬液和反硝化细菌菌悬液各 650 mL,进行曝气挂膜,24 h 之后,将试桶中上清液缓慢倒出,再加入灭菌的原水 1 300 mL 进行间歇曝气挂膜,3 d 后完成挂膜过程,用蒸馏水淋洗挂膜沸石、陶粒待用.

1.2 实验方法

1.2.1 吸附实验

本组实验分为两组,一组为未挂膜沸石、陶粒吸附实验,另一组为挂膜沸石、陶粒吸附实验. 将沸石、陶粒挂膜前后各 1 g、2 g、3 g、4 g、5 g,分别加入 20 个三角瓶中,然后在每个三角瓶中加入 100 mL 氨氮浓度为 80 mg/L 的溶液和 100 mL 营养液^[6],静置 10 d,每天分析水中的 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 及 TN 浓度,测定方法参考《水和废水监测分析方法》^[7]. 实验在实验室常温条件下进行,温度为 16.5~17.5 °C.

1.2.2 解析实验

10 d 后吸附实验结束,对两组吸附后的沸石和陶粒进行解析实验. 解析前,先离心弃去上清液,再加入 10 mL 无水乙醇悬浮洗涤,离心之后弃去上清液,然后进行物理解析和化学解析.

物理解析:加入 0.02 mol/L 的 CaCl_2 溶液,在 25 °C 下振荡 24 h 后离心,测定上清液中的氨氮含量,这部分氨氮为填料的物理吸附量.

化学解析:根据沸石对 K^+ 比 NH_4^+ 的选择吸附能力强,添加 K^+ 置换沸石中的 NH_4^+ ,解析出来的氨氮即为填料的化学吸附量. 完成物理解析后,分别加入 2 mol/L 的 KCl 溶液 40 mL,在 25 °C 下振荡 24 h 后离心,测定上清液中的氨氮含量.

生物降解量:脱除氨氮的总量减去物理吸附量和化学吸附量即为生物降解量.

2 实验结果分析

2.1 吸附实验

2.1.1 沸石挂膜前后脱除氨氮的特性

图 1 所示为沸石挂膜前后水中氨氮浓度的变化曲线. 从图中可以看出,挂膜前后沸石对氨氮的去

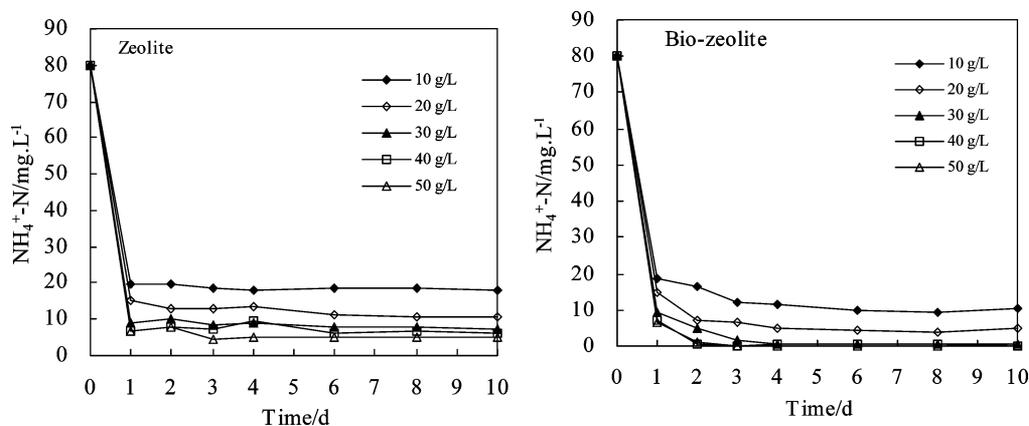


图 1 沸石去除氨氮的特性

Fig. 1 The characteristic of ammonium removal for zeolite

除率均较高,1 d后至少80%的氨氮被去除,氨氮去除率随着沸石投加量的增加而增大.沸石投加量为30 g/L、40 g/L、50 g/L时,10 d后上清液中氨氮浓度基本上相同,对于未挂膜沸石而言,氨氮的浓度为5.5 mg/L,而投加挂膜沸石3 d后上清液中未检测到氨氮.上述结果表明沸石可以快速脱除水中的氨氮,挂膜后,氨氮的去除率可达到100%.

2.1.2 陶粒挂膜前后脱除氨氮的特性

图2所示为陶粒挂膜前后去除氨氮的特性.由图可以看出,陶粒去除氨氮的能力远不如沸石,而且与投加量无关,1 d后未挂膜陶粒仅去除55%的氨氮,随后9 d内,氨氮浓度基本不变,挂膜后,氨氮去除率增加到68%.

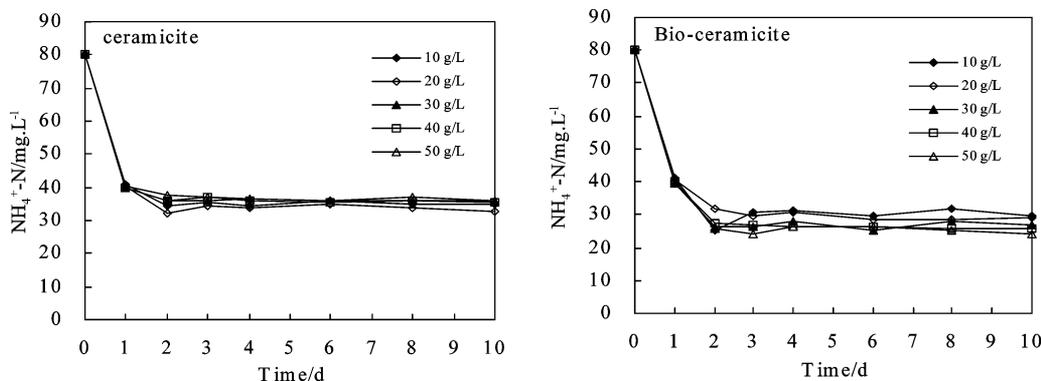


图2 陶粒去除氨氮的特性

Fig. 2 The characteristic of ammonium removal for ceramicite

2.1.3 沸石和陶粒脱除氨氮的能力分析

上述两种填料脱除氨氮均具有“初期快速吸附、后期缓慢平衡”的特点,大部分的氨氮是在第1 d内去除的,未挂膜填料在随后的9 d氨氮浓度基本保持不变.出现这种现象是因为开始时填料结构中孔道上的交换位置是空的,填料会迅速吸附氨氮,后来由于吸附交换位置被占据,填料吸附氨氮逐渐达到饱和,水中氨氮浓度不再变化,达到平衡.但填料挂膜后除氨氮的能力增强,当沸石投加量为30 g/L、40 g/L、50 g/L时,氨氮被100%去除.表2给出了两种填料挂膜前后氨氮的去除率及去除容量.可以看出,沸石去除氨氮的能力与投加量有关,投加量越大,氨氮去除率越高,单位重量沸石去除氨氮的容量下降,挂膜后,沸石去除容量增大了7%~12%;陶粒去除氨氮的能力低于沸石,挂膜前陶粒仅去除55%~59%的氨氮,挂膜后,陶粒氨氮去除容量增大了8%~26%,氨氮的去除率提高到70%左右.综合比较可知,沸石去除氨氮的能力优于陶粒,沸石挂膜后,氨氮去除容量增大,表明沸石是脱除氨氮的优选填料.

表2 沸石和陶粒挂膜前后去除氨氮的能力分析

Tab. 2 The $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ removal by zeolite and ceramicite

Dose/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ removal efficiency (η) and adsorption capacity (Q)							
	Zeolite		Bio-zeolite		Ceramicite		Bio-ceramicite	
	$\eta/\%$	$Q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$\eta/\%$	$Q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$\eta/\%$	$Q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$\eta/\%$	$Q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
10	77	6.18	87	6.96	56	4.51	63	5.04
20	87	3.47	94	3.75	59	2.35	63	2.54
30	91	2.42	99	2.64	55	1.47	67	1.78
40	93	1.85	100	2.00	56	1.11	68	1.36
50	93	1.50	100	1.60	55	0.88	70	1.11

2.2 解析实验

2.2.1 沸石挂膜前后去除氨氮机理分析

吸附实验结束后,通过物理和化学解析实验,可以得出沸石中物理吸附、化学吸附及生物降解去除氨氮的百分数,结果见图3.从图中可以看出,沸石挂膜前氨氮主要通过化学吸附作用去除(最高为

80%)，物理吸附和生物降解所占的比例较小。可能的原因是沸石结构骨架是由一套平行 a 轴的八元环和一套平行 c 轴的八元环和十元环孔道组成的二维结构，其有效孔径约为 0.4~0.5 nm，水合离子半径较小的 NH₄⁺ (0.331 nm) 可以进入沸石的八元环和十元环孔道^[8] 中和带负电的硅(铝)氧四面体形成稳定的 1-1 型配位方式^[9]，离子交换是沸石挂膜前去除氨氮的主要机理。沸石挂膜后，生物降解百分数明显增加，当沸石投加量为 50 g/L，生物降解百分数达到 80%，表明沸石上吸附的硝化菌、反硝化菌的生长足够时，吸附的氨氮被释放及时硝化、反硝化脱除，从而实现沸石的再生，沸石可以继续吸附氨氮，延长沸石的使用周期。可以看出投加量越大，沸石的比表面积越大，细菌数量高，生物再生能力越强。

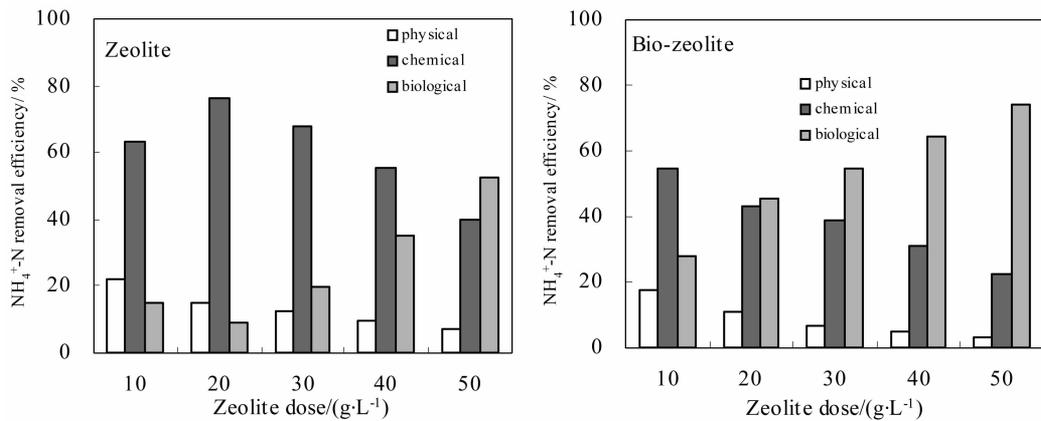


图 3 沸石去除氨氮机理研究

Fig. 3 The mechanism of ammonium removal for zeolite

2.2.2 沸石挂膜前后残留氨氮总量分析

正如前所述，沸石特殊的化学结构，可以快速吸附水中的氨氮，也就是说水中的氨氮实际上被转移到沸石的骨架中，采用 KCl 溶液可以将沸石中吸附的氨氮解析出来，结果见表 3。从表 3 中可以看出，未挂膜沸石中解析出的氨氮的量明显高于挂膜沸石，进一步说明沸石挂膜前脱除氨氮的主要机理是化学吸附，沸石很快会吸附饱和失效，更换频率高。沸石挂膜后，一部分吸附的氨氮被生物降解利用，沸石得到再生，延长了沸石的使用寿命。本实验的沸石再生率随着投加量的增加而增大，最高可达 46%，与化学再生率基本相当^[10]。

表 3 沸石残留氨氮及再生率分析

Tab. 3 The Ammonium desorbed and regeneration efficiency

Dose/g · L ⁻¹	Ammonium desorbed/g		Regeneration efficiency/%
	zeolite	Bio-zeolite	
10	3.98	3.37	15
20	4.27	2.54	40
30	3.77	2.13	43
40	3.03	1.66	45
50	2.22	1.21	46

3 结 论

(1) 沸石挂膜前后对氨氮的去除率均高于陶粒，沸石能去除 77%~100% 的氨氮，而陶粒仅能去除 56%~63% 的氨氮，因此，沸石是脱除氨氮的优选填料，沸石挂膜后，氨氮去除容量增大了 7%~12%。

(2) 沸石挂膜前，氨氮脱除主要以化学吸附为主，化学吸附去除氨氮所占的比例高达 80%，沸石挂膜后，生物降解氨氮的百分数高达到 80%，吸附的氨氮被生物利用，从而使沸石的离子交换能力得到再生，延长了沸石的使用寿命，沸石的再生率随着投加量的增加而增大，最高可达 46%。

参考文献 References

[1] HUANG T L, XU J L, CAI D J. Efficiency of active barriers attaching biofilm as sediment capping to eliminate the internal nitrogen lake and canal [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(5): 738-743.
 [2] JACOBS P H, FUORSTNER U. Concept of subaqueous capping of contaminated sediments with active barrier systems (ABS) using natural and modified zeolites [J]. Water Research, 1999, 33: 2083-2087.
 [3] 李德生, 黄晓东, 王占生. 生物沸石反应器在微污染水源地处理中的应用[J]. 环境科学, 2000, 21(9): 71-73.

- LI De-sheng, HUANG Xiao-dong, WANG Zhan-sheng. Application of bio-zeolite reactor on micro-polluted source water quality treatment [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2000, 21(9):71-73.
- [4] 姜霞,周小宁,丁明玉,等.天然沸石及改性沸石去除低浓度氨氮的研究[J].环境科学研究,2008,21(5):37-42.
JIANG Xia, ZHOU Xiao-ning, DING Ming-yu, et al. Study on low concentration ammonia nitrogen removal by natural and modified clinoptilolites [J]. Research of Environmental Sciences, 2008, 21(5): 37-42.
- [5] 张硕,张玉先,汪胜,等.生物沸石溶气滤罐处理低温微污染源水的中试[J].中国给水排水,2006,22(23):47-50,55.
ZHANG Shuo, ZHANG Yu-xian, WANG Sheng, et al. 生物沸石溶气滤罐处理低温微污染源水的中试[J]. China Water & Wastewater, 2006, 22(23): 47-50, 55.
- [6] 黄廷林,苏俊峰,李倩.好氧反硝化菌株的筛选培养及其反硝化性能研究[J].西安建筑科技大学学报:自然科学版,2009,41(5):704-707.
HUANG Ting-lin, SU Jun-feng, LI Qian. Isolation, identification and denitrifying characteristics of aerobic denitrifying bacteria [J]. J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech.: Natural Science Edition, 2009, 41(5): 704-707.
- [7] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M](第4版).北京:中国环境科学出版社,2002.
State Environmental Protection Administration. Analytical method of water and waste water [M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [8] 袁俊生,杨磊.改型斜发沸石在 $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{NH}_4^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ 水溶液体系中的离子交换平衡[J].过程工程学报,2010,10(2):287-291.
YUAN Jun-sheng, YANG Lei. Ion exchange equilibria between the modified clinoptilolite and aqueous solutions of $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ and $\text{NH}_4^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ systems [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2010, 10(2): 287-291.
- [9] 李超,朱帮辉.沸石吸附处理含磷废水的研究进展[J].广东化工,2010,37(3):28-30.
LI Chao, ZHU Bang-hui. A review on removing phosphorus from wastewater by zeolite [J]. Guangdong Chemical Industry, 2010, 37(3): 28-30.
- [10] 刘静,彭剑峰,宋永会,等.铵饱和天然钙型沸石的化学再生效果[J].环境科学研究,2009,22(11):1341-1344.
LIU Jing, PENG Jian-feng, SONG Yong-hui, et al. Chemical Regeneration Performance of Natural Ca-form Zeolite Saturated with Ammonium [J]. Research of Environmental Sciences, 2009, 22(11): 1341-1344.

Study on the characteristics of ammonia nitrogen removal by zeolite and ceramicite

XU Jin-lan^{1,2}, DONG Yu-hua¹, HUANG Ting-lin^{1,2}, KANG Jun-chen¹, CAI Dao-jian¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China;

2. State Key Laboratory of Architecture Science and Technology in West China, Xi'an 710055, China)

Abstract: The characteristics of ammonia nitrogen removal by zeolite and ceramicite was investigated. The results show that the removal efficiencies of ammonia nitrogen by zeolite is 77%~100% higher than those by ceramicite (the corresponding values by ceramicite are 56%~63%). These results indicate that zeolite is optimum filling. In addition, the results show that there are different mechanisms of ammonium removal between zeolite and bio-zeolite. Chemical ion exchange is the main way of removing ammonium by zeolite as the removal percentage of chemical ion exchange is 80%. However, after zeolite was inoculated, the biological removal percentage increased to 80%. So, the biological removal nitrogen is the main way of removing ammonium by bio-zeolite. Inoculation of zeolite benefits regeneration of zeolite and the maximal regeneration efficiency of zeolite can reach of 46%.

Key words: zeolite; ceramicite; ammonia nitrogen; biological regeneration