

天然沸石生物再生途径机理研究

郑南, 闻岳*, 李剑波, 周琪, 杨殿海 (同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 在模拟沸石床系统中, 对比探讨了曝气、异养菌和硝化细菌 3 个因素单独或共同作用对沸石再生效果的影响。结果表明, 在本试验条件下, 曝气作用、异养菌代谢和硝化作用分别可将沸石的再生效率提高 0.5%~1.0%、20.9%~31.1% 和 120%~180%, 3 个因素影响大小依次为硝化细菌 > 异养菌 > 曝气吹脱。当异养菌与硝化细菌共存时具有协同再生作用, 不仅可提高系统的再生效率(接近 100%), 而且还可提高沸石的再生率(约 10%)。离子交换、曝气和异养菌单独或共同作用下沸石的再生过程可用 $y = 1 - e^{-kx}$ 方程模拟; 存在硝化细菌作用时沸石的再生过程前、后段分别用线性方程 $y = kx$ 和 Monod 方程拟合($R^2 > 0.99$)。结合沸石再生前后表面形态变化的观测, 探讨了沸石的再生机理。

关键词: 人工湿地; 沸石再生; 曝气; 异养菌; 硝化细菌

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2009)05-0506-06

The mechanism of bio-regeneration process of natural zeolite. ZHENG Nan, WEN Yue*, LI Jian-bo, ZHOU Qi, YANG Dian-hai (State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuses, Tongji University, Shanghai 200092, China). *China Environmental Science*, 2009,29(5): 506~511

Abstract: Pilot-scale zeolite bed was constructed to discuss the influence upon the regeneration efficiency of zeolite by aeration, heterotrophic bacteria and nitrifying bacteria. The regeneration efficiency of zeolite was enhanced by 0.5%~1.0%, 20.9%~31.1% and 120%~180% with the present of aeration, heterotrophic bacteria and nitrifying bacteria, respectively. Nitrifying bacteria played a major role in the regeneration process of ammonia-saturated zeolite, followed by heterotrophic bacteria and aeration. When heterotrophic bacteria and nitrifying bacteria coexisted in a reactor, a synergistic effect had been observed, which could not only improve the regeneration efficiency up to 100%, but also increase the regeneration rate about 10%. The influence of ion-exchange, aeration and heterotrophic bacteria alone or in combination on the regeneration efficiency of zeolite fitted the first order kinetic reaction. And the curves of regeneration efficiency with nitrifying bacteria was described by $y = kx$ and the Monod equation ($R^2 > 0.99$). Through investigation on the change of SEM on zeolite surface before and after zeolite biological regeneration, the mechanism of bio-regeneration process of ammonia-saturated zeolite was revealed.

Key words: constructed wetland; clinoptilolite regeneration; aeration; heterotrophic bacteria; nitrifying bacteria

垂直流人工湿地以其高效、低耗、低运行成本等特点在国内外污水处理领域应用广泛^[1-3], 但在工程实践中还存在一些问题, 如寒冷季节出水氨氮和总氮经常不达标。研究发现^[4-6], 沸石对 NH_4^+ 具有特殊的离子交换和吸附性能, 还可作为生物载体, 故将其填充到人工湿地中, 可提高系统的脱氮能力。然而, 当沸石达到交换饱和时, 其除铵能力大为下降, 因此如何进行再生处理以恢复其高氨氮去除能力, 是该技术的关键。传统的化学再生法因操作复杂、费用较高, 故实用性不强^[7]。在生物再生法的探索中, 有研究者发现接种硝化细菌 15d 的沸石再生效果相当于无硝化菌种 28d

的效果^[8]。Lahav 等^[9]认为, 人工湿地中饱和沸石的再生量与溶解氧(DO)高低有关。可以看出, 沸石的生物再生过程涉及物理、化学、生物等诸多作用。本研究探讨了曝气、引入异养菌和硝化细菌等途径对沸石再生过程的影响, 建立了相应的沸石再生过程动力学方程, 并考察了再生前后沸石表面形态的变化, 以期对沸石生物再生工艺的优化提供理论依据。

收稿日期: 2008-10-17

基金项目: 上海市科委国际科技合作项目(2008DFA91000); 上海市科委中法国际合作项目(062307038)

* 责任作者, 讲师, wenyue@yahoo.cn

1 材料与方法

1.1 材料

选用产自浙江省缙云县的天然斜发沸石为试验基质,沸石粒径 6~8mm、硅铝比 3.98.采用 X 射线能谱仪测其元素组成为 C 16.85%,O 53.36%,Na 0.99%,Mg 0.18%,Al 4.97%,Si 19.28%,K 2.46%,Ca 1.21%,Fe 0.69%.

接种污泥取自上海市曲阳污水处理厂二沉池的回流污泥.试验用水采用人工配制营养液(mg/L): NaHCO₃ 420, K₂HPO₄·3H₂O 1000, CaCO₃ 10, MgSO₄·7H₂O 100, NaH₂PO₄ 100, FeCl₃ 2, Na₆MoO₂₄·4H₂O 2.

本试验所用试剂均为分析纯.

1.2 装置与运行

在实验室内构建 5 套柱状反应装置.试验装置主要由气泵、气体转子流量计、贮液罐、蠕动泵和柱状反应器 5 部分组成.反应柱由 PVC 圆柱管制成,内径 8cm,柱高 70cm,水深 60cm,柱内填充约 50cm 高的吸附铵饱和沸石.模拟垂直流人工湿地的运行状态,采用蠕动泵下行流连续投加营养液,控制 5 个反应器的 HRT 为 2d、pH 值为 7.5~8.0,并联连续运行.各反应器具体运行条件如下:1#反应器内投加了 5mg/L LB-143 季胺盐杀菌灭燥剂以消除生物作用,主要考察离子交换作用对饱和沸石再生效率的影响;2#反应器投加 5mg/L LB-143 季胺盐杀菌灭燥剂,并控制曝气量使反应器内 DO 为(3.35±0.26)mg/L(与 3#~5#反应器一致),主要考察离子交换和曝气共同作用对饱和沸石再生效率的影响;3#反应器接种微生物,投加葡萄糖(COD 150mg/L)、硝酸菌抑制剂(氯酸盐 2.13g/L)和亚硝酸菌抑制剂(丙烯基硫脲 5mg/L),曝气,主要考察离子交换、曝气和异养菌对饱和沸石再生效率的影响;4#反应器接种微生物,但无碳源投加,曝气,主要考察离子交换、曝气和硝化细菌对饱和沸石再生效率的影响;5#反应器接种微生物,同时投加葡萄糖(COD 150mg/L),曝气,主要考察离子交换、曝气、硝化细菌和异养菌对饱和沸石再生效率的影响.试验期间室内温度为(22±2)°C.

1.3 分析方法

NH₄⁺-N 采用纳氏试剂分光光度法测定;NO₂⁻-N 采用 N-(1-萘基)乙二胺显色法测定;NO₃⁻-N 采用紫外分光光度法测定;TN 采用碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法^[10](UNIC UV-2800 分光光度计)测定.沸石铵吸附量的测定参考土壤分析方法^[11];温度用汞温度计测定;pH 值采用 WTW pH 330i 型便携式 pH 计测定;DO 采用 WTW OXI 330i 型便携溶氧仪测定.

1.4 计算方法

$$\text{铵吸附饱和沸石的再生率} = \frac{N}{N_0} =$$

$$\frac{\sum_{i=1}^{80} C_{\text{TN},t_i} \cdot Q \cdot t_i}{C_0 \cdot m} \quad (1)$$

式中: C_{TN,t_i} 为第 i 天反应器中的总氮浓度,mg/L; C_0 为沸石铵饱和吸附量(以 N 计),mg/g; Q 为反应器流量,L/d; t_i 为反应器运行天数,d; m 为反应器内沸石的干重,g.

2 结果与讨论

2.1 沸石的饱和吸附容量

试验结果表明,沸石对 NH₄⁺-N 的吸附主要在 2d 内完成,20d 后达到吸附平衡,2 个平行样的趋势基本相同,计算得沸石铵饱和吸附量(以 N 计)为 3.32mg/g.

2.2 不同途径下饱和沸石的再生情况

由图 1 可见,增设曝气装置的 2#反应器的沸石再生率比只有离子交换作用的 1#反应器稍高.饱和沸石通过离子交换作用解吸下来的 NH₄⁺,在曝气时可通过氨挥发去除一部分,但去除量不大,因为只有在 pH ≥ 10.5 的碱性条件下才会有显著的 NH₃ 挥发^[12].在沸石的再生过程中,为了保证微生物的活性,系统内的 pH 值基本维持在弱碱性状态,因此在本试验条件下,曝气对沸石再生过程影响有限.由 3#与 2#反应器再生效率对比可知,3#反应器中由于异养菌的存在,当再生时间为 30,60,80d 时,沸石的再生率分别提高了 31.1%、20.9%和 21.5%,说明异养菌的存在对沸石的再生具有一定的作用.异养菌在利用水相中的碳源进

行代谢过程中,可以同化从沸石中解析下来的氨氮,合成自身细胞.虽然经典的硝化理论认为硝化反应主要由种类非常有限的化能自养微生物(即硝化细菌)完成,但近年来研究^[13]表明,在某些环境中,真菌、放线菌等异养菌也可将有机氮氧化为硝酸盐,完成异养硝化反应.在本试验期内,3#反应器出水硝酸盐浓度为 0.5~2.0mg/L,佐证了上述分析,即 3#反应器中可能存在异养硝化作用,因此,在沸石再生系统中异养菌的代谢作用可提高沸石的再生效率.

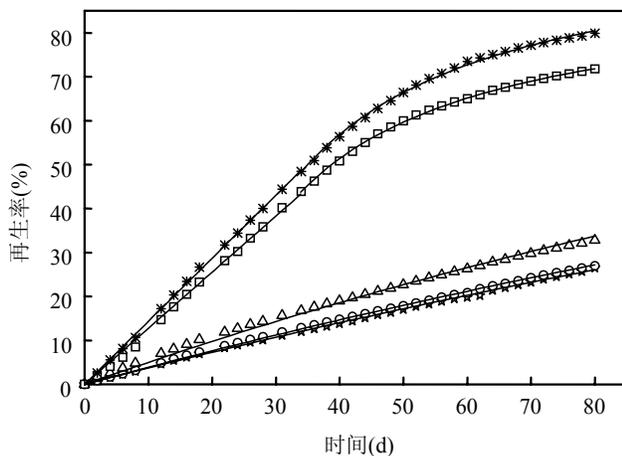


图1 离子交换、曝气、异养菌和硝化细菌单独或共同作用下沸石的再生率

Fig.1 Time variation of regeneration rate of zeolite with ion exchange, aeration, and heterotrophic bacteria and nitrifying bacteria alone or in combination

☆ 1#离子交换 ○ 2#离子交换+曝气 △ 3#离子交换+曝气+异养菌
□ 4#离子交换+曝气+硝化细菌 * 5#离子交换+曝气+异养菌+硝化细菌

投加了硝化细菌的4#和5#反应器的沸石再生效率明显高于其他3个反应器.这是因为一方面,反应器 $DO > 3\text{mg/L}$,满足硝化作用的需要^[14];另一方面,硝化细菌的存在不仅能够氧化从沸石中解析出来的氨氮,降低液相中的氨氮浓度、扩大固相和液相中氨氮的浓度差、从而加快氨氮的解析,而且还可以直接氧化沸石外层吸附的氨氮,使沸石外层孔道中的交换位空出,促进沸石内部氨氮向外扩散,从而加速氨氮的解析.而3#反应器中由于无硝化细菌,致使通过离子交换作用析出的氨氮无法被有效氧化,水相中的 NH_4^+ 浓度相

对较高,从而降低了氨氮的解析速度,因此,需要的再生时间较长.由此可知,硝化细菌的存在能够显著提高沸石的再生效率,且在沸石的再生过程中起主要作用.

2.3 硝化细菌与异养菌协同作用

将图1中的3#曲线加上4#曲线再扣除2#曲线所得的曲线即可代表在离子交换和曝气作用下硝化细菌与异养菌单独作用加和的沸石再生效率;图1中的5#曲线代表在离子交换和曝气作用下硝化细菌与异养菌协同作用的沸石再生效率;再做上述两曲线的差值即可得因协同作用增加的再生率.

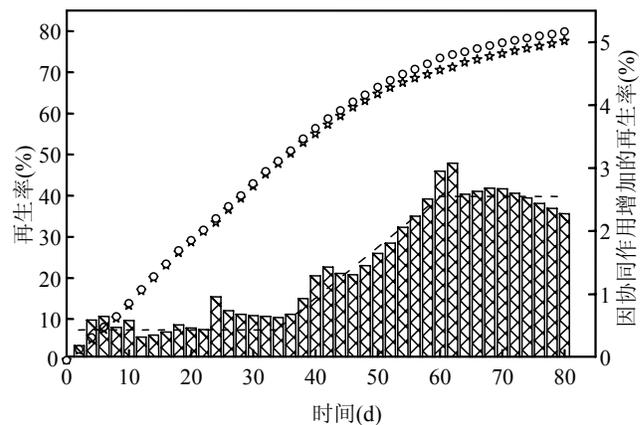


图2 硝化细菌和异养菌协同与叠加作用下沸石的再生率

Fig.2 Regeneration rate of zeolite with synergism and combination of heterotrophic bacteria and nitrifying bacteria

☆ 硝化细菌和异养菌叠加作用 ○ 硝化细菌和异养菌协同作用
⊠ 因协同作用增加的沸石再生率

由图2可见,在80d运行时间内,硝化细菌与异养菌共存时的沸石再生率始终高于硝化细菌与异养菌单独作用叠加的沸石再生率,这说明当硝化细菌与异养菌共存时,两者具有协同再生作用.生物反应的主体是微生物,微生物的种群结构与数量在很大程度上影响着系统的整体处理效果^[15].在反应启动时,硝化细菌和异养菌共存系统与单独作用系统中微生物的接种菌种和接种量是相同的,但随着运行时间的增加,硝化细菌与异养菌的菌种种类、数量以及两者之

间的比例都发生变化,不同代谢类型的菌种在沸石表面占据不同的空间生态位,渐次形成优势类群,引发微生物种群的波动和优势种群的更迭演替,使系统得以优化,即所谓的生物系统自组织作用^[16].在硝化细菌与异养菌单独作用系统中,只存在种内关系,不存在种间关系,而在硝化细菌与异养菌共存系统中,既包含种内关系又包含种间关系.因而,在系统自组织过程中,硝化细菌与异养菌单独作用系统中,只存在种内关系的优化,而在共存系统中,种内关系优化的同时,种间关系也同步得以优化,产生协同作用,因此在宏观上表现为硝化细菌和异养菌共存时的沸石再生率始终高于两菌种单独作用叠加的沸石再生率,而两者的差值正是因硝化细菌和异养菌协同作用增加的再生率.

由图 2 还可见,随着运行时间的增加,因协同作用增加的沸石再生率总体上呈现先基本持平后迅速增长而后又趋于基本持平的趋势.在再生前期(60d 左右),沸石释放出大量的 NH_4^+ 被附着生长在沸石上的硝化细菌转化,由于硝化速率较低,铵从沸石内部的释放速率要远远大于硝化细菌对 NH_4^+ 的转化速率^[17],系统中存在一定的氨氮累积,因此,不论共存与否,硝化细菌与异养菌均不存在对氨氮的竞争,处于生长旺盛阶段.其中,在前 34d 的运行时间内,虽然硝化细菌与异养菌不存在底物竞争,但共存系统处于自组织调整期,协同作用表现不明显,因而,因协同作用增加的沸石再生效率呈基本持平趋势;在 34~60d 的运行时间里,由于共存系统已完成了自组织调整过程,硝化细菌与异养菌协同作用显现,系统逐渐得以优化,因此在宏观上表现出因协同作用增加的沸石再生效率呈迅速增加的趋势.而后 60~80d 内,随着硝化过程的进行, NH_4^+ 不断地被转化成 NO_3^- 和 NO_2^- ,致使水相中 NH_4^+ 浓度不断下降^[18],硝化细菌与异养菌底物受限,此时两者的竞争关系占主导,因此,在运行后期协同作用无法提高沸石的再生率增量,故因协同作用增加的再生效率趋于平稳.

2.4 饱和沸石再生动力学

在本试验条件下,1#、2#和 3#反应器饱和沸

石的再生率随时间的变化规律可用 $y=1-e^{-kx}$ 方程进行模拟,其方程见式(2)~式(4);4#和 5#反应器前 34d 的再生过程可用线性方程 $y=kx$ 模拟,34~80d 的再生过程用 Monod 型方程拟合,拟合结果见式(5)和式(6).

$$1\# \text{ 反应器: } \frac{N}{N_0} = 1 - e^{-0.0038t} \quad (2)$$

$$2\# \text{ 反应器: } \frac{N}{N_0} = 1 - e^{-0.0040t} \quad (3)$$

$$3\# \text{ 反应器: } \frac{N}{N_0} = 1 - e^{-0.0051t} \quad (4)$$

4# 反应器:

$$\frac{N}{N_0} = \begin{cases} 0.0128t & (0 \leq t \leq 34) \\ \frac{0.4729(t-34)}{0.3180 + (t-34)} + 0.4386 & (34 \leq t \leq 80) \end{cases} \quad (5)$$

5# 反应器:

$$\frac{N}{N_0} = \begin{cases} 0.0143t & (0 \leq t \leq 34) \\ \frac{0.5485(t-34)}{0.3280 + (t-34)} + 0.4841 & (34 \leq t \leq 80) \end{cases} \quad (6)$$

式中: t 为饱和沸石的再生时间,d;式(2)~式(6)的 R^2 均大于 0.99.

由式(2)~式(4)可知,随着运行时间的增加,3 个反应器饱和沸石的再生率也逐渐增大.对比 1#~3#反应器的拟合方程常数 k 可知,仅有离子交换作用的 1#反应器的沸石再生率最低, k 也最小,增设曝气装置的 2#反应器和增设曝气的同时有异养菌存在的 3#反应器的 k 在 1#反应器的基础上分别增加了 5.3%和 34.2%,进一步说明了曝气作用对沸石再生效率的影响有限,异养菌的存在对沸石的再生效率具有一定的影响.在有硝化细菌存在的 4#和 5#反应器内,沸石中 NH_4^+ 的释放是一个逐步解析的过程,在前 34d,系统水相中氨氮的浓度较高,沸石的再生效率基本恒定,因而沸石再生率与运行时间呈正比关系;而随着硝化作用的进行,硝化细菌与异养菌的氨氮供给量逐步从充足状态过渡到受限状态,水相中的 NH_4^+ 浓度缓慢下降,硝化速率也随之降低,因此,沸石的再生率与时间不再呈正比例关系增加.此外,由式(5)

和式(6)可知,随着运行时间的延长,4#和5#反应器沸石的再生率分别趋近90%和100%,这表明硝化细菌与异养菌共存时,由于存在协同作用,可使系统的再生率提高10%左右.由此可见,硝化细菌对沸石的再生效率具有重要作用,在与异养菌共存时,由于存在协同再生关系,不仅可以提高整个系统的再生效率,而且可以提高沸石的再生率,使其再生率接近100%.

2.5 沸石再生前后表观形态观察

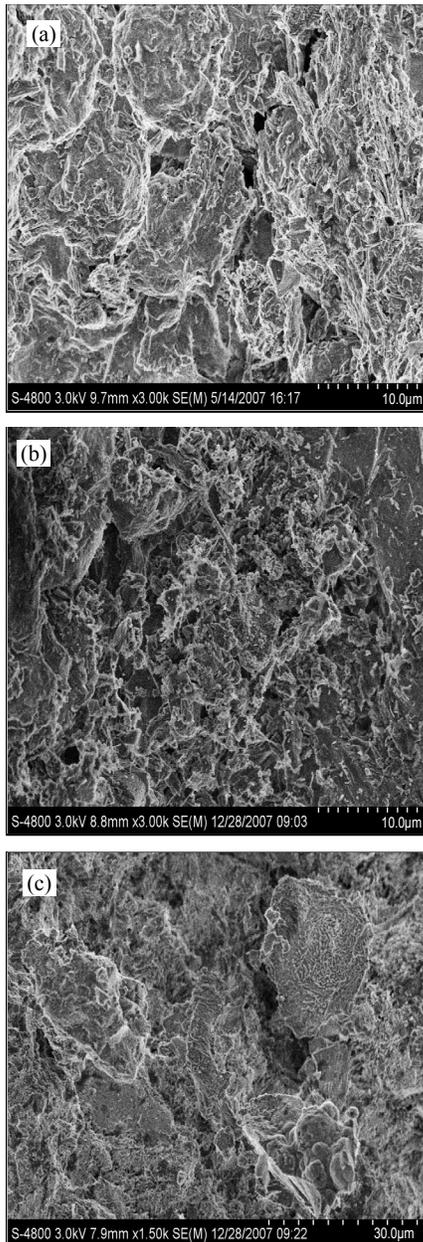


图3 沸石扫描电镜照片

Fig.3 SEM photographs of zeolite surface

(a) 新鲜沸石; (b) 饱和沸石; (c) 再生沸石

由图3可见,新鲜沸石内部晶体结构松散,具有丰富的孔道和空穴,适宜微生物的附着生长.相比之下,吸附铵饱和沸石的晶体结构表面附着有较多形状不规则的散碎晶片,晶体间的孔道数量也降低了.经生物再生后,沸石的晶格结构并未被破坏,只是通过离子交换使得晶体结构内部的电场、比表面积等发生某种变化^[19],且沸石表面有大量生物膜生长.生物膜对饱和沸石的吸附与解析具有重要作用,一方面阻止了沸石中的离子和外界溶液中的 NH_4^+ 进行交换,降低了离子交换速率,另一方面吸附和氧化水相中的 NH_4^+ ^[20].

3 结论

3.1 在本试验条件下,沸石对氨氮的吸附和离子交换作用主要在2d内完成,沸石的 NH_4^+ 饱和吸附量(以N计)为3.32mg/g.

3.2 在本试验条件下,曝气作用可将沸石的再生效率提高0.5%~1.0%;异养菌可提高20.9%~31.1%;硝化细菌可提高120%~180%.可见硝化细菌在沸石的再生过程中起主要作用,异养菌次之,曝气吹脱作用最小.

3.3 当异氧菌与硝化细菌共存时,两者具有协同再生作用;因协同作用增加的沸石的再生效率呈先基本持平后逐渐增大而后又基本持平的趋势,两者的协同作用不仅提高了整个系统的再生效率,而且还提高了沸石的再生率,使系统最终再生完全.

3.4 离子交换、曝气和异养菌单独或共同作用的沸石再生效率可用 $y=1-e^{-kx}$ 方程进行模拟.存在硝化细菌作用的沸石,其再生效率需分为前、后段,分别用线性方程 $y=kx$ 和Monod方程拟合($R^2>0.99$).

参考文献:

- [1] Vumazal J. The use of sub-surface constructed wetlands for wastewater treatment in the Czech Republic: 10 years experience [J]. *Ecological Engineering*, 2002, 18: 633-646.
- [2] Billore S K, Singh N, Ram H K, et al. Treatment of a molasses based distillery effluent in a constructed wetland in central India [J]. *Water Science and Technology*, 2001, 44(11/12): 441-448.
- [3] De Maeseneer J L. Constructed wetlands for sludge dewatering

- [J]. *Water Science and Technology*, 1997,35(5):279-285.
- [4] 张铨昌,杨华蕊,韩 成.天然沸石离子交换性能及其应用 [M]. 北京:科学出版社, 1986:1-78.
- [5] Lahav O, Green M. Ammonium removal from primary and secondary effluents using a bioregenerated ion-exchange process [J]. *Water Science and Technology*, 2000,42(1/2):179-185.
- [6] Bookey N A, Cooney E L, Priestley A J. Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite [J]. *Water Science and Technology*, 1997,34(9):17-24.
- [7] Koon J H. Optimization of ammonia removal by ion exchange using clinoptilite [M]. California: Environment Protection Agency, University of California, Berkeley. 1971.
- [8] Tsitsishvili G V, Andronikash Dimova G. Natural zeolites [M]. Chichester, England: Ellis Horwood Limited, 1992:86-91.
- [9] Lahav O, Green M. Ammonium removal from primary and secondary effluents using a bioregenerated Ion-exchange process [J]. *Water Science and Technology*, 2000,42(1):179-185.
- [10] 国家环境保护局水和废水监测编委会.水和废水监测分析方法 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 1998.
- [11] 刘光崧.土壤理化分析与剖面描述 [M]. 北京:中国标准出版社, 1996.
- [12] Shannas N K. Interactions of temperature, pH and biomass on the nitrification process [J]. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 1986,58(1):52-59.
- [13] Killham K. Heterotrophic nitrification [C]//Prosser J I. Nitrification. Oxyford: IRL Press, 1986:117-126.
- [14] U.S.EPA. Nitrogen control manual [R]. EPA Report NO. EPA-625/R-93/010, Cincinnati, OH: EPA, 1993.
- [15] 陆健健,何文珊,童春福,等.湿地生态学 [M]. 北京:高等教育出版社, 2006.
- [16] 翁稣颖,戚蓓静.环境微生物学 [M]. 北京:科学出版社, 1991.
- [17] Mcgilloway R L, Weaver R W, Ming D W, et al. Nitrification in a zeoponic substrate [J]. *Plant and Soil*, 2003,256:371-378.
- [18] 付融冰,杨海真,顾国维.人工湿地中沸石对铵吸附能力的生物再生研究 [J]. *生态环境*, 2006,15(1):6-10.
- [19] 傅 东.天然沸石及其在环保领域中的应用前景 [J]. *中国非金属矿业导刊*, 2002(4):30-32.
- [20] Lahavo G M. Bioregenerated ion-exchange process: The effect of the biofilm on ion-exchange capacity and kinetics [J]. *Water SA*, 2000,26(1):51-58.

作者简介: 郑 南(1983-),女,湖北武汉人,同济大学硕士研究生,主要从事水污染控制与资源化及受污染水体的生态修复领域的研究.

《中国环境科学》荣获第六届中国科协期刊优秀学术论文奖

《中国环境科学》2007年第5期发表的程书波等人的文章“上海市地表灰尘中PAHs的来源辨析”荣获2008年中国科协颁发的“第六届中国科协期刊优秀学术论文二等奖”;2007年第1期发表的邵立明等人的文章“生物反应器填埋场初期的重金属释放行为”及2007年第2期发表的罗专溪等人的文章“三峡水库支流回水河段氮磷负荷与干流的逆向影响”荣获“第六届中国科协期刊优秀学术论文三等奖”。

《中国环境科学》编辑部