

斜发沸石对氨氮的去除效果及其再生试验研究

张 兵¹, 崔福义¹, 左金龙², 张学洪³

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2 哈尔滨商业大学 环境工程系, 黑龙江 哈尔滨 150076; 3. 桂林工学院 资源与环境工程系, 广西 桂林 541004)

摘 要: 为了有效去除污水中的氨氮,研究了斜发沸石对污水中氨氮的吸附去除效果,同时探讨了斜发沸石的化学和生物再生效果。间歇和连续试验结果表明:斜发沸石挂膜前、后对氨氮的吸附容量变化不大,斜发沸石对氨氮的吸附符合 Langmuir 吸附等温式。化学和生物再生试验结果显示:稳定运行 2 个月后,以 NaHCO_3 为再生溶液,在 Na^+ 浓度为 2 000 mg/L、气水比为 5 : 1、温度为 15 ~ 28.5 ℃ 时,对氨氮的去除率 > 80%,沸石的再生效果较好;提供足够的溶解氧和适宜的温度,可有效提高生物再生的效率。试验结果表明,斜发沸石可以作为一种有效的氨氮吸附材料,并可有效再生。

关键词: 斜发沸石; 氨氮吸附容量; 离子交换; 化学和生物再生

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000 - 4602(2008)23 - 0085 - 04

Study on Ammonia Removal by Clinoptilolite and Its Regeneration

ZHANG Bing¹, CUI Fu-yi¹, ZUO Jin-long², ZHANG Xue-hong³

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Department of Environmental Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China; 3. Department of Resources and Environmental Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: In order to remove ammonia nitrogen from wastewater effectively, clinoptilolite was used for adsorbing the ammonia nitrogen from wastewater, and the biological and chemical regeneration of clinoptilolite was investigated. The results of batch and continuous experiments show that no significant difference in the adsorption capacity is detected before and after the formation of biofilm on clinoptilolite. The adsorption of ammonia nitrogen on clinoptilolite fits to Langmuir isotherms. The results of biological and chemical regeneration experiment show that after 2-month stable operation, the removal rate of ammonia nitrogen is over 80% when NaHCO_3 is used as regeneration solution, Na^+ concentration is 2 000 mg/L, air-water ratio is 5 : 1 and temperature is 15 to 28.5 ℃. The sufficient dissolved oxygen and favorable temperature can improve the bioregeneration efficiency. It is concluded that clinoptilolite can be used as a suitable material for adsorbing ammonia nitrogen and be regenerated effectively.

Key words: clinoptilolite; ammonia nitrogen adsorption capacity; ion exchange; biological and chemical regeneration

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863)项目 (2003AA601060); 广西科技攻关项目 (桂科攻 0428008 - 4N)

氨氮是水环境中氮的主要形态之一,其污染源广且排放量大,是水体富营养化的一种主要污染物。目前含氨氮废水的常用处理方法有吹脱法、离子交换法和生物法,其中生物法周期长,出水浓度很难降至 5 mg/L 以下;吹脱法虽然可将氨氮浓度降至 1 mg/L 以下,但需水温 >15 且有碳酸盐沉淀;而离子交换法由于性能稳定、易于控制和维护管理方便而应用广泛。

斜发沸石具有较高的离子交换能力和高氨氮选择性,并能成为硝酸菌的载体,利于将氨氮氧化成硝酸盐。近 10 年来,国内外学者在沸石处理含氨氮废水及沸石再生、沸石的吸附容量、沸石离子交换平衡方程和动力学过程等方面的研究较多^[1-6]。沸石对氨氮吸附饱和后,通常采用化学方法进行再生(再生液通常选用 NaCl),其主要缺点是化学再生成本高(80%为再生液成本),并且需要处理浓缩的氨氮副产物^[7,8]。为了解决这个问题,结合目前的生物脱氮研究进展,笔者采用沸石作为离子交换材料和硝酸菌的载体,并结合化学再生与生物再生工艺,考察了沸石的吸附氨氮效果、离子交换能力及其化学、生物再生效果。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

选用桂林地质矿产研究院开发的新型斜发沸石,其主要化学成分见表 1。

表 1 斜发沸石的主要化学成分

Tab 1 Chemical analysis of clinoptilolite %

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
含量	70.03	15.78	0.37	0.26	0.38	9.55	1.77

沸石的孔直径为 0.3~0.8 mm,纯度为 92%,孔隙度为 35%,密度为 2.16 g/cm³,表观密度为 1.31 g/cm³。将上述沸石的粒径筛分为 18~30 目,经 NaCl 和碱性溶液活化处理后用于氨氮的去除试验。

试验原水取自桂林某污水处理厂的二级出水,水质情况见表 2。

表 2 试验用水水质

Tab 2 Wastewater quality in experiment

项目	pH	COD / (mg·L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg·L ⁻¹)	SS / (mg·L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ -N / (mg·L ⁻¹)
数值	7.0~7.8	30~56	10~17	10~25	10~20

1.2 试验装置

试验装置由有机玻璃制成,其内径为 100 mm,

有效容积为 18 L。柱内装填了 10 kg 的斜发沸石,斜发沸石下部有高为 0.2 m 的卵石承托层,并设有曝气管,同时兼作反冲洗布气管。试验装置见图 1。

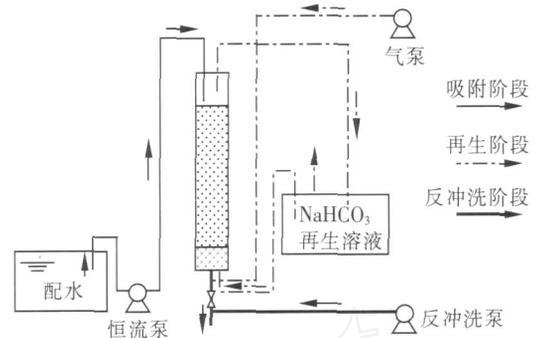


图 1 试验装置

Fig 1 Schematic diagram of experimental set-up

1.3 试验方法

通过间歇和连续试验测定沸石挂膜前、后对氨氮的吸附量,再通过生化再生试验考察影响斜发沸石生物再生的因素,测定其再生性能。DO 和氨氮等参数采用国家标准方法检测^[9]。

间歇吸附试验:在 500 mL 具塞锥形瓶中,各称取新鲜沸石和挂膜沸石 2 g,加入 10 g/L 的 Na⁺溶液反应 24 h 后取出,用蒸馏水洗涤,然后在 6 个锥形瓶中加入 200 mL 不同浓度的 NH₄Cl 溶液,置于 20 恒温水浴振荡器上振荡,30 min 后测定 NH₄⁺-N 的平衡浓度。

动态吸附试验:在有机玻璃柱内装入 600 mm 高的挂膜斜发沸石,以新鲜斜发沸石为对比,分别将浓度为 20 mg/L 和 10 mg/L 的 NH₄Cl 溶液以一定流量通过沸石柱,测定其出水氨氮浓度,以出水氨氮为 5 mg/L 作为出水穿透值,计算 NH₄Cl 溶液流经斜发沸石的床层数(即穿透床层数)。

再生试验(包括化学再生和生物再生阶段):沸石对氨氮吸附饱和后进行反冲洗,然后将 NaHCO₃ 再生溶液在柱内反复循环流动,同时进行曝气。利用斜发沸石上附着硝化菌将溶液中的 NH₄⁺ 转化成 NO₃⁻。连续记录出水氨氮浓度,待再生液内的氨氮浓度降到设定值后结束试验。

2 结果与讨论

2.1 斜发沸石对氨氮的吸附效果

2.1.1 静态吸附效果

将已挂膜的斜发沸石从沸石柱中取出,用去离子水洗净,以新鲜斜发沸石作为对比,测定斜发沸石

挂膜前、后的氨氮吸附容量,并用 Langmuir 等温式进行拟合,结果表明,斜发沸石挂膜前、后对 NH_4^+ 的吸附符合 Langmuir 吸附等温式。由 Langmuir 公式可得新鲜斜发沸石的最大吸附量为 20.39 mg/g,挂膜斜发沸石的最大吸附量为 16.75 mg/g,挂膜斜发沸石对 NH_4^+ 的吸附容量降低幅度不大。

2.1.2 动态吸附效果

根据动态试验方法,考察了不同水力负荷条件下挂膜前、后斜发沸石对氨氮的吸附效果,结果如图 2 所示。

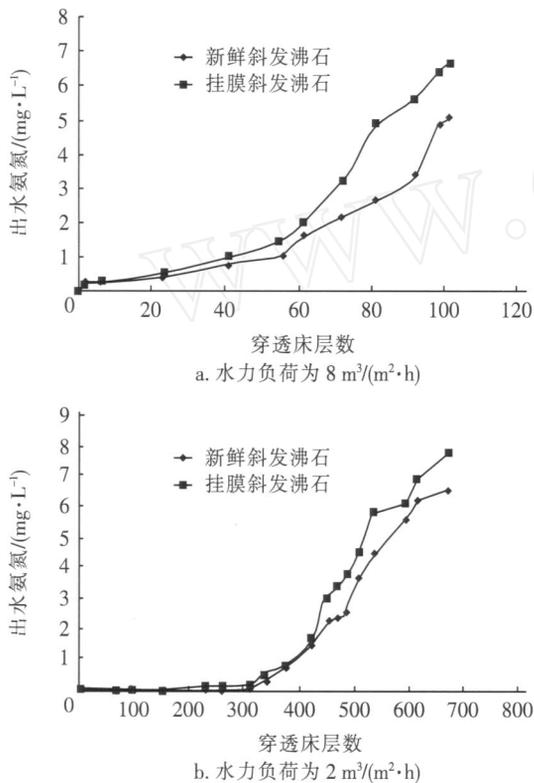


图 2 不同水力负荷条件下斜发沸石挂膜前、后对 NH_4^+ - N 的吸附效果

Fig 2 Effect of NH_4^+ - N adsorption before and after biofilm formation on clinoptilolite under different hydraulic loading

从图 2 可以看出,当水力负荷为 $8 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,新鲜斜发沸石的穿透床层数为 100,而附着生物膜的斜发沸石的穿透床层数只有 80。当水力负荷调整为 $2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,进水氨氮浓度略有提高,此时新鲜斜发沸石的穿透床层数为 560,挂膜斜发沸石的穿透床层数也达到 530。这说明随着水力停留时间的延长,挂膜后的斜发沸石与新鲜斜发沸石对 NH_4^+ - N 的吸附容量逐渐接近,表明斜发沸石表面上附着的生物膜只对交换吸附速率产生了一定影

响,而生物膜的存在基本上没有降低斜发沸石对 NH_4^+ - N 的吸附总容量。

根据静态、动态试验结果可得出:

挂膜的斜发沸石与对照的新鲜斜发沸石对 NH_4^+ - N 的吸附容量接近,说明斜发沸石表面虽然“生长”了生物膜,改变了斜发沸石的表面形态,但生物膜基本没有阻碍固液之间的离子交换,也没有影响 NH_4^+ - N 的吸附扩散过程。

随着进水水力负荷的增大,挂膜斜发沸石的穿透床层数明显低于原新鲜斜发沸石,说明斜发沸石表面的生物膜对离子交换吸附过程产生了一定影响。这与 Lahav 等人的观点相一致。

2.2 斜发沸石的生化再生效果

2.2.1 斜发沸石的解吸效果

在水力负荷为 $2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的条件下,将 Na^+ 浓度分别为 2 000、4 000、10 000 mg/L 的 NaHCO_3 解吸溶液通过斜发沸石吸附柱,考察斜发沸石的解吸效果,结果见图 3。

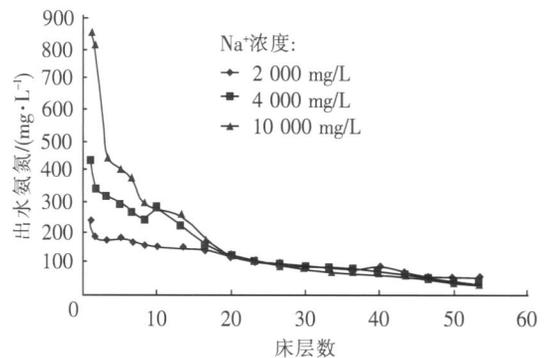


图 3 斜发沸石的氨氮解吸曲线

Fig 3 Desorption curve of ammonia nitrogen by clinoptilolite

由图 3 可知,氨氮的解吸量与解吸液浓度有关,解吸液浓度越高则氨氮的解吸量越大。在初始的 10 个床层内,使用 Na^+ 浓度为 10 g/L 的解吸液,其氨氮的解吸值由 855 mg/L 急剧降至 270 mg/L,总解吸量高达 21%;而 Na^+ 浓度为 4 000、2 000 mg/L 的解吸液,其氨氮总解吸量仅为 15% 和 9%。以上表明,浓度较高的解吸液在沸石周围形成的浓度梯度大,解吸液在解吸完沸石表面吸附的 NH_4^+ - N 后,可以依靠浓度梯度的推动继续解吸沸石孔隙中的 NH_4^+ - N,从而使 NH_4^+ - N 的解吸量不断增大。

2.2.2 再生效果

再生试验连续运行两个月,以 3 d 为一个吸

附—再生周期。根据运行条件的变化情况将试验分为三个阶段:第一阶段运行时温度为 10~15℃,气水比为 3:1;第二阶段运行时温度为 15~28.5℃,气水比为 3:1;第三阶段运行时温度为 15~28.5℃,气水比为 5:1。试验期间,吸附阶段的进水氨氮为 20 mg/L,水力负荷为 4 m³/(m²·h);以 Na⁺浓度为 2 000 mg/L 的 NaHCO₃ 溶液作为解吸液,在循环解吸液水力负荷为 2 m³/(m²·h)、再生时间为 24 h 的条件下,考察了斜发沸石的再生效果(以沸石再生前的饱和吸附量和再生后剩余的氨氮吸附量计),结果见图 4。

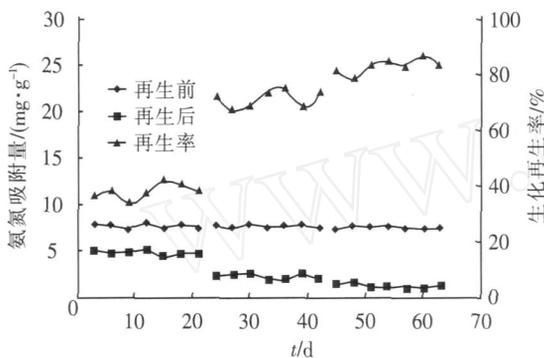


图 4 斜发沸石的生化再生效果

Fig 4 Biochemical regeneration efficiency of clinoptilolite

由图 4 可以看出,试验期间斜发沸石吸附再生柱对氨氮的去除效果变化非常明显,在第一阶段,对氨氮的平均去除率较低,再生率仅为 37.7% 左右,主要是因为该阶段水温和曝气量均较低;在第二阶段,由于水温的提高,对氨氮的平均去除率大幅升高,再生率达到了 71.2% 左右,说明温度对氨氮的去除影响很大;第三阶段随着曝气量的增大,对氨氮的平均去除率已高达 83%,达到了较好的再生效果。根据试验结果可知,温度和曝气量均对吸附于再生柱上的氨氮去除效果有较大的影响,其中温度的影响尤为显著。

3 结论

斜发沸石挂膜前、后对 NH₄⁺ 的吸附量变化不大,附着的生物膜只是改变了沸石的表面特征,对离子交换和扩散过程的影响较小。

斜发沸石易成为微生物附着生长的载体,在微生物的作用下,吸附大量 NH₄⁺-N 的斜发沸石可以得到生物再生。以 NaHCO₃ 为再生溶液,在 Na⁺浓度为 2 000 mg/L、温度为 15~28.5℃、气水比为 5:1 的条件下,吸附再生柱对 NH₄⁺-N 的去

除稳定,再生率 >80%。

再生试验结果表明,增大溶解氧浓度,同时维持硝化菌适宜的生存温度,能够提高斜发沸石吸附柱的生物作用,从而实现沸石的有效再生。

参考文献:

- [1] Wang Y F, Lin F, Pang W Q. Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite[J]. J Hazard Mater, 2007, 142(1-2): 160-164.
- [2] Hankins N P, Pliankarom S, Hilal N. Removal of NH₄⁺ ion from NH₄Cl solution using clinoptilolite: a dynamic study using a continuous packed-bed column in up-flow mode[J]. Sep Sci Technol, 2004, 39(6): 1347-1364.
- [3] Weatherley L R, Miladinovic N D. Comparison of the ion exchange uptake of ammonium ion onto New Zealand clinoptilolite and mordenite[J]. Water Res, 2004, 38(20): 4305-4312.
- [4] Beler-Baykal B, Bayram S, Akkaymak E, et al. Removal of ammonium from human urine through ion exchange with clinoptilolite and its recovery for further reuse[J]. Water Sci Technol, 2004, 50(6): 149-156.
- [5] Miladinovic N, Weatherley L R. Intensification of ammonia removal in a combined ion-exchange and nitrification column[J]. Chem Eng J, 2008, 135(1-2): 15-24.
- [6] Englert A H, Rubio J. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite[J]. Int J Miner Process, 2005, 75(1-2): 21-29.
- [7] Jorgensen T C, Weatherley L R. Continuous removal of ammonium ion by ion exchange in the presence of organic compounds in packed columns[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2006, 81(7): 1151-1158.
- [8] Hedstrom A, Amofah L R. Adsorption and desorption of ammonium by clinoptilolite adsorbent in municipal wastewater treatment systems[J]. J Environ Eng Sci, 2008, 7(1): 53-61.
- [9] 国家环保局. 水和废水监测分析方法(第 3 版)[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1997.

电话: (0451) 55103176

E-mail: Charlie Zhang8@yahoo.com.cn

收稿日期: 2008-05-16