



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第 8 卷 第 5 期

Vol.8 No.5

中国科学院
生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版

5
2014

目 次

水 污 染 防 治

新型碳源驯化的 SRB 去除酸性矿山废水中 SO_4^{2-} 最佳反应条件	肖丽萍	汪兵兵	魏 芳	裴 格(1705)
粉煤灰砖块对磷酸盐的吸附特性	刘 超	杨永哲	宛 娜(1711)	
木屑黄原酸盐对双离子体系中铜镍的吸附	夏 璐	胡伊旭	张博涵	李国磊(1718)
孔径对微孔曝气充氧性能的影响	庄 健	王洪臣	齐 鲁	刘国华
改进型生物质阴离子交换纤维制备及吸附性能	陈 卓	许 丹	张 敏	夏世斌(1727)
复合改性海泡石同步处理废水中的氮磷	代 娟	刘 洋	熊佰炼	张进忠(1732)
溴酸钾对二茂铁(Fe)非均相 Fenton 效能的影响	王 倩	田森林	宁 平(1739)	
Fenton-超声联合处理金刚烷胺制药废水	樊 杰	曾 萍	张盼月	宋永会
Vis/Co-TiO ₂ /KHSO ₅ 体系 Fenton-光催化协同降解苯酚	陈晴空	谢志刚	吉芳英	郭 倩
不同 Ca/P 比下碳酸根对磷酸钙沉淀反应回收磷的影响	赵亚丽	宋永会	钱 锋	程建光
“控源-截污-资源化”模式处理面源污染	汤爱萍	王金保	李 爽(1761)	
藻类吸附剂对六价铬的吸附特性	王 岩	代群威	陈国华	高 超
改性花生壳对 Cd(II) 和 Pb(II) 的吸附机理	雷 娟	易筱筠	杨 琛	卢桂宁
骨炭对 Pb(II) 的吸附特性	张金利	刘大伟	杨 庆(1784)	
吸附剂浓度对 Zn(II) 和 Cd(II) 在高岭土上吸附的影响	郭亚利	严锦根	侯万国(1791)	
US/Zn ⁰ 体系降解水中的对硝基苯甲酸	宋亚丽	张光明	常爱敏	王 丽
活性污泥法处理炼油残渣废水	阎 辉	张大涌	李志娟	宿新泰
微波活化过硫酸钾深度处理印染废水	赵 琪	赵哲颖	谭德俊	陈泉源(1807)
氧化石墨烯/Fe ₃ O ₄ 磁性纳米材料固定辣根过氧化物酶及其降解酚类物质	常 青	黄 佳	江国栋	唐和清
5 种植物材料的水解释碳性能及反硝化效率	钟胜强	杨 扬	陶 然	李 丽
氨基修饰介孔分子筛 SBA-15 对水中 Pb ²⁺ 吸附性能	魏建文	韦真周	廖 雷	赵淞盛
三乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂制备的高吸水树脂对重金属的吸附	李国玉	司马义	努尔拉	(1831)
铁盐絮凝 + MBR 处理钨冶炼含神含氮废水	钟常明	王汝胜	吴昆泽	余夏静(1840)
菖蒲和空心菜在处理微污染河水潜流人工湿地中的应用	黄 磊	张绍博	鲁言言	杜 刚
生物沸石球强化吸附氨氮废水的动力学研究	唐 海	沙俊鹏	赵 翔(1851)	
磁性膨润土的制备、表征及类 Fenton 催化降解橙黄 II	王光华	万 栋	李文兵	鲁云洲
含吡啶有机废水物化预处理工艺	徐之寅	刘志英	陆雪梅	徐炎华(1863)
混凝-膜组合工艺处理水产养殖废水	陈 强	黎中宝	陈明岭(1869)	
纳滤工艺去除水中微量内分泌干扰物	沈智育	沈耀良	郭海娟(1877)	
水中柴油污染物的微生物降解及其动力学	闫 雪	夏巧华	姜洪吉	丁金城
河流型水源地源水典型氯化消毒副产物及其前体物的强化去除工艺	黄 辉	孙瑞林	程志鹏	费相琴
填料表面亲水改性对 MBBR 处理船舶生活污水的影响	杨东方	齐 崑	苏荣欣	何志敏(1895)
活性焦对水中汞的吸附性能	李志超	兰华春	武利园	刘会娟
聚甲酰胺酰胺树脂对水中 Cu ²⁺ 的吸附	李青彬	冯云晓	程永华(1906)	
磁性膨胀石墨对甲基橙模拟废水的吸附脱色	丁小惠	王 榕	刘 燕	张延宗
石英砂滤料表面润湿改性	包彩霞	常 青	未碧贵(1915)	
EGSB 反应器处理焦化废水的颗粒污泥反应动力学研究	汪艳霞	董春娟	耿昭宇	翟 伟(1921)
微生物絮凝剂的制备及其对城市污水厂污泥的脱水	张 峰	尹 华	叶锦韶	彭 辉
牡蛎壳生物滤池处理含盐污水中的硝化特性	彭义亮	熊小京	郑天凌	黄凌风(1933)
控氧生物膜系统对微污染水体的脱氮性能	张 华	何闪英(1939)		
4A 沸石分子筛处理中低浓度氨氮废水	桂 花	谭 伟	李 彬	白 梅
			杨 敏	王红斌(1944)

短程硝化处理炼油催化剂废水	赵小晶 胡 奇 陈 扬 胡威夷 周 戈 袁 青 高大文(1951)
表面活性剂强化抽出处理含水层中 DNAPL 污染物的去除特征	伍 斌 杨 宾 李慧颖 杜晓明 杜 平 房吉敦 郭观林 李发生(1956)
宝钢焦化废水处理脱氮研究与实践	金学文 李恩超 吕树光 邱兆富 杨 帆(1965)
载钴活性焦对 As(V) 的吸附性能与去除效果	周 宁 彭先佳(1970)
固定化白腐真菌处理含酚废水	樊鹏跃 崔建国 贾 贺(1977)
铁基膨润土对水中磷酸根的吸附热力学及动力学研究	商丹红 包 敏(1982)
微生物制剂强化 SBR 处理系统	刘 珍 黄瑞敏 何杰财(1987)
颗粒物粒径和有机物分子量对超滤膜污染的影响	王红雨 齐 鲁 陈 杰 陈 清 李圭白(1993)
固定化菌藻微球的制备、表征及其对富营养化湖水的修复	郑 佩 陈芳艳 唐玉斌 盛建国 成小锋(1999)
进水碳负荷浓度对垂直潜流式人工湿地中植物根系微生物动态的影响	程 璞 张 慧 陈 健(2006)

大气污染防治

PPS 滤布对柴油机排放 PM 的过滤效率	闫 妍 孟忠伟 陈 鹏 李 路(2013)
燃煤工业锅炉 PM _{2.5} 排放规律	尹连庆 殷春肖 赵浩宁 徐 铮(2020)
优化的甘蔗皮渣吸附居室甲醛	陈 莉 窦 婵(2025)
改进钒基 SCR 脱硝催化剂的抗碱金属中毒性能	石晓燕 丁世鹏 贺 泓 刘汉强 路光杰(2031)
二次活化活性炭纤维吸附回收二氯甲烷	李香燕 赵 轩 刘晓光 赵海猛(2035)
泡沫镍负载改性 TiO ₂ 降解甲醛	马云飞 陈宗家(2040)
锡冶炼含砷烟尘低温陶瓷固化技术	罗中秋 周元康 张召述 周新涛 夏举佩(2045)

固体废物处置

长期保藏对厌氧氨氧化污泥脱氮性能的影响	袁 怡 黄 勇 李 祥 郑宇慧 潘 杨 李 勇 李大鹏(2051)
pH 值对烧结砖中重金属释放的影响	田梦莹 杨玉飞 黄启飞 张增强 何 洁 于泓锦(2057)
超声破解污泥上清液对 A ² O 工艺脱氮除磷和微生物群落结构的影响	刘亚利 袁一星 李 欣 詹技灵 杜茂安 吴晨光(2063)
废旧冰箱拆解聚氨酯泡沫塑料制备 PU/PP 复合材料	兰永辉 方益民 杨文清 吴吉权(2068)
剩余污泥催化剂的制备及其脱色性能	孟冠华 孙 曼 刘宝河 张 俊(2073)
添加牛粪对蚯蚓处理污泥的影响	姜宇蛟 朱静平(2079)
回转窑式纯氧熔融焚烧垃圾技术研究	何雪鸿 阎维平(2085)
垃圾堆体固有渗透与孔隙度协同演化特征实验研究	易 富 许 越 刘 磊 田 宇(2091)
废旧混凝土用作水泥稳定基层的实验研究	杨 俊 黎新春 陈峻松 谭 渊 胡圣列 钟 颂(2097)

土壤污染防治

复合纳米材料对土壤重金属离子吸持固化的模拟研究	韩莎莎 柳 婧 赵 焯 呼丽娟 徐东昱 胡存智 郎文聚 李天杰(2104)
-------------------------------	---------------------------------------

环境生物技术

新型微生物菌剂对垃圾渗滤液的除臭效果	徐 锐 唐 昊 文 娅 曹爱新 赵国柱 周传斌(2110)
一株耐铬不动杆菌对十二烷基硫酸钠的降解特性	关向杰 杨海君 黄水娥 贺强礼 狄 准(2117)

环境监测与评价

毒性微生物传感器的研制及应用	王晓辉 王会玲 白志辉(2124)
百菌清农药残留的 SPE-GC 检测	王天丽 刘天成 李 彬 谭 伟 杨 敏 王红斌(2129)
循环流化床锅炉燃煤技术热电厂生命周期评价	李 娇 张 芸 邵 帅 隋秀文 张晓旭(2133)

相关研究

砷离子印迹聚合物的制备及性能评价	宋 卓 冯 流 张添俞(2141)
生物降解实验中的接种物标准化研究	杨 婧 陈晓倩 殷浩文(2146)

CONTENTS

- Optimum reaction conditions for removing sulfate in acid mine drainage by SRB domesticated with new organic carbon sources** Xiao Liping Wang Bingbing Wei Fang Pei Ge(1705)
- Adsorptive characteristics of fly ash blocks to phosphate** Liu Chao Yang Yongzhe Wan Na(1711)
- Adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} in dual ion system by sawdust xanthate** Xia Lu Hu Yixi Zhang Bohan Li Guolei(1718)
- Effects of pore diameter on oxygenation performance in fine pore aeration** Zhuang Jian Wang Hongchen Qi Lu Liu Guohua Li Xiaodong Long Haitao(1723)
- Preparation and adsorption properties of improved anion exchange fiber from biomass** Chen Zhuo Xu Dan Zhang Min Xia Shibin(1727)
- Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus in wastewater by composite modified sepiolite** Dai Juan Liu Yang Xiong Bailian Zhang Jinzhong(1732)
- Effect of potassium bromate on efficiency of heterogeneous Fenton catalyzed by ferrocene** Wang Qian Tian Senlin Ning Ping(1739)
- Treatment of wastewater from amantadine production by Fenton-ultrasound process** Fan Jie Zeng Ping Zhang Panyue Song Yonghui Li Dongyi(1744)
- Synergistic effect of Fenton-photocatalysis through degradation of phenol by Vis/ $\text{Co-TiO}_2/\text{KHSO}_5$ reaction system** Chen Qingkong Xie Zhigang Ji Fangying Guo Qian Liu Tingyi Xu Xuan(1749)
- Effect of carbonate on calcium phosphate precipitation at different Ca/P ratios for phosphorus recovery** Zhao Yali Song Yonghui Qian Feng Cheng Jianguang Liang Hui(1755)
- Integrated mode of source controlling-wastewater intercepting-recycling for rural non-point source pollution** Tang Aiping Wan Jinbao Li Shuang(1761)
- Cr (VI) adsorption characteristic of alga adsorbent** Wang Yan Dai Qunwei Chen Guohua Gao Chao Wang Xiannian(1769)
- Adsorption mechanism of modified peanut shell to Cd (II) and Pb (II)** Lei Juan Yi Xiaoyun Yang Chen Lu Guining Dang Zhi(1775)
- Adsorption behaviors of bone char to heavy metal Pb(II)** Zhang Jinli Liu Dawei Yang Qing(1784)
- Effect of sorbent concentration on Zn(II) and Cd(II) adsorption on kaolinite** Guo Yali Yan Jingen Hou Wanguo(1791)
- Degradation of p-nitrobenzoic acid by US/ Zn^0 system** Song Yali Zhang Guangming Chang Aimin Wang Li Zong Dongliang(1797)
- Treatment of refining alkaline residue wastewater by an activated sludge method** Yan Hui Zhang Dayong Li Zhijuan Su Xintai Niu Chunge(1802)
- Tertiary treatment of dyeing wastewater with microwave activated potassium persulfate** Zhao Qi Zhao Zheyang Tan Dejun Chen Quanyuan(1807)
- Immobilization of horseradish peroxidase onto graphene oxide/ Fe_3O_4 magnetic nanoparticles and its use for degradation of phenols** Chang Qing Huang Jia Jiang Guodong Tang Heqing De Lihei(1812)
- Carbon releasing characteristics and denitrification effects of five plant materials** Zhong Shengqiang Yang Yang Tao Ran Li Li Zhang Min Zhao Jiancheng(1817)
- Aqueous Pb(II) removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica SBA-15** Wei Jianwen Wei Zhenzhou Liao Lei Zhao Songsheng Wang Dunqiu(1825)
- Heavy metal adsorption of superabsorbent polymer absorbents using three glycol dimethyl acrylate as crosslinking agent** Li Guoyu Ismayil Nurulla(1831)
- Treatment of tungsten smelting wastewater containing arsenic and ammonia nitrogen by ferric salt flocculation + MBR** Zhong Changming Wang Rusheng Wu Kunze Yu Xiajing(1840)
- Application of *Acorus calamus* and *Ipomoea aquatica* planted in subsurface horizontal flow constructed wetlands purifying slightly polluted river water** Huang Lei Zhang Shaobo Lu Yanyan Du Gang Gao Xu(1845)
- Kinetic study of adsorption enhancement on ammonia nitrogen wastewater by biological zeolite ball** Tang Hai Sha Junpeng Zhao Xiang(1851)
- Synthesis, characterization and Fenton-like degradation for Orange II of magnetic bentonite** Wang Guanghua Wan Dong Li Wenbing Lu Yunzhou Chen Kun(1857)
- Pretreatment process of organic wastewater containing pyridines** Xu Zhiyin Liu Zhiying Lu Xuemei Xu Yanhua(1863)
- Aquacultural wastewater treatment by coagulation-membrane filtration combination process** Chen Qiang Li Zhongbao Chen Mingling(1869)
- Removal of trace endocrine disruptors from polluted water with nanofiltration process** Shen Zhiyu Shen Yaoliang Guo Haijuan(1877)
- Biodegradation and kinetics of diesel pollutants in water** Yan Xue Xia Qiaohua Jiang Hongji Ding Jincheng Lu Jie(1883)
- Enhanced processes for removal of typical chlorinated disinfection by-products and their precursors from river-type water source** Huang Hui Sun Ruilin Cheng Zhipeng Fei Xiangqin Wei Changmei Xu Jiming(1888)
- Effect of carriers' hydrophilicity on treatment of wastewater from ship by moving bed biofilm reactor** Yang Dongfang Qi Wei Su Rongxin He Zhimin(1895)
- Adsorptive behaviors of activated coke towards aquatic mercury** Li Zhichao Lan Huachun Wu Liyuan Liu Huijuan Qu Jihui(1899)
- Adsorption of copper(II) from aqueous by polyazomethineamides** Li Qingbin Feng Yunxiao Cheng Yonghua(1906)
- Decolorization of wastewater containing methyl orange by adsorption of magnetic exfoliated graphite** Ding Xiaohui Wang Rong Liu Yan Zhang Yanzong Deng Shihuai Yang Gang Shen Fei(1911)
- Surface modification of quartz sand filter for wetting property** Bao Caixia Chang Qing Wei Bigui(1915)
- Kinetics research of granules in EGSB reactor treating coking wastewater** Wang Yanxia Dong Chunjuan Geng Zhaoyu Zhai Wei(1921)

- Microbial flocculant preparation and its application in dewatering of sewage treatment plant sludge** Zhang Feng Yin Hua Ye Jinshao Peng Hui Yang Simin Liu Jing(1927)
- Nitrification of saline sewage using oyster shell packing biofilter** Peng Yiliang Xiong Xiaojing Zheng Tianling Huang Lingfeng(1933)
- Nitrogen-removal ability of oxygen controlled biofilm system for micro-polluted water** Zhang Hua He Shanying(1939)
- Removal ammonia-nitrogen from medium-low concentration wastewater by 4A zeolite molecular sieve** Gui Hua Tan Wei Li Bin Bai Mei Yang Min Wang Hongbin(1944)
- Treatment of catalyst wastewater with shortcut nitrification-denitrification in a sequencing batch reactor** Zhao Xiaojing Hu Qi Chen Yang Hu Weiyi Zhou Ge Yuan Qing Gao Dawen(1951)
- Removal characteristic of DNAPL contaminants in surfactant enhanced equifer remediation** Wu Bin Yang Bin Li Huiying Du Xiaoming Du Ping Fang Jidun Guo Guanlin Li Fasheng(1956)
- Research and practice for total nitrogen removal in Baosteel coking wastewater treatment** Jin Xuewen Li Enchao Lü Shuguang Qiu Zhaofu Yang Fan(1965)
- Sorption properties and removal effect of As(V) on activated coke-supported Co** Zhou Ning Peng Xianjia(1970)
- Treatment of phenol-containing wastewater using immobilized white rot fungi** Fan Pengyue Cui Jianguo Jia He(1977)
- Study on kinetics and thermodynamics for phosphate in aqueous solution adsorption onto iron-modified bentonite** Shang Danhong Bao Min(1982)
- Bio-augmentation of SBR with microbial agent** Liu Zhen Huang Ruimin He Jiecai(1987)
- Effects of particle sizes and organics molecular weights on ultrafiltration membrane fouling in drinking water treatment** Wang Hongyu Qi Lu Chen Jie Chen Qing Li Guibai(1993)
- Preparation, characterization of immobilized bacteria-algae microspheres and bioremediation of eutrophic lake water** Zheng Pei Chen Fangyan Tang Yubin Sheng Jianguo Cheng Xiaofeng(1999)
- Effects of influent carbon loading on rhizosphere microbial diversity in vertical subsurface-flow constructed wetland** Cheng Pu Zhang Hui Chen Jian(2006)
- Filtration efficiency of PPS fabric for trapping diesel engine emitted PM** Yan Yan Meng Zhongwei Chen Peng Li Lu(2013)
- Regular pattern of PM_{2.5} emission from coal-fired industrial boilers** Yin Lianqing Yin Chunxiao Zhao Haoning Xu Zheng(2020)
- Adsorption of formaldehyde in living room by optimized sugarcane skin** Chen Li Dou Chan(2025)
- Improvement of alkali resistance of vanadium-titanic-based catalysts for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃** Shi Xiaoyan Ding Shipeng He Hong Liu Hanqiang Lu Guangjie(2031)
- Secondary activation of activated carbon fiber and its adsorption capability to dichloromethane** Li Xiangyan Zhao Xuan Liu Xiaoguang Zhao Haimeng(2035)
- Photocatalysis of formaldehyde with porous nickel mesh loaded with modified TiO₂** Ma Yunfei Chen Zhongjia(2040)
- Solidification/stabilization of arsenic-bearing fly ash from a tin refining process with chemically bonded ceramics cement** Luo Zhongqiu Zhou Yuankang Zhang Zhaoshu Zhou Xintao Xia Jupei(2045)
- Influence of long-term preservation on nitrogen removal capabilities of ANAMMOX sludge** Yuan Yi Huang Yong Li Xiang Zhen Yuhui Pan Yang Li Yong Li Dapeng(2051)
- Effects of pH on release of heavy metal in sintered brick** Tian Mengying Yang Yufei Huang Qifei Zhang Zengqiang He Jie Yu Hongjin(2057)
- Effects of ultrasonic-disintegrated sludge supernatant on nutrient removal performances and microbial community structure in A²O process** Liu Yali Yuan Yixing Li Xin Zhan Jiling Du Maoan Wu Chenguang(2063)
- PU/PP composite material fabricating from polyurethane foam of scrap refrigerator** Lan Yonghui Fang Yimin Yang Wenqing Wu Jiquan(2068)
- Preparation and decoloring performance of catalyst from excess sludge** Meng Guanhua Sun Man Liu Baohe Zhang Jun(2073)
- Influence of cow dung addition on sewage sludge treatment by earthworms** Jiang Yujiao Zhu Jingping(2079)
- Pure oxygen melting incineration technology of municipal solid waste in rotary kiln** He Xuehong Yan Weiping(2085)
- Experimental study on synergetic characteristics of intrinsic permeability and porosity of landfill piles** Yi Fu Xu Yue Liu Lei Tian Yu(2091)
- Experimental study on waste concrete used as cement stabilized base** Yang Jun Li Xinchun Chen Junsong Tan Yuan Hu Shenglie Zhong Song(2097)
- Simulation study on sorption and fixation of composite nanomaterial to heavy metal ions in soil** Han Shasha Liu Jing Zhao Ye Hu Lijuan Xu Dongyu Hu Cunzhi Yun Wenju Li Tianjie(2104)
- Effect of odor removal from refuse leachate treating by a new microbial agent** Xu Rui Tang Hao Wen Ya Cao Aixin Zhao Guozhu Zhou Chuanbin(2110)
- Degradation characteristics of sodium dodecyl sulfate by a chromium resistant *Acinetobacter* strain** Guan Xiangjie Yang Haijun Huang Shuie He Qiangli Di Zhun(2117)
- Research and application of toxic microbial sensor** Wang Xiaohui Wang Huiling Bai Zhihui(2124)
- Determination of chlorothalonil pesticide residues by SPE-GC** Wang Tianli Liu Tiancheng Li Bin Tan Wei Yang Min Wang Hongbin(2129)
- Life cycle assessment of thermal power plant based on circulating fluidized bed combustion technology** Li Jiao Zhang Yun Shao Shuai Sui Xiuwen Zhang Xiaoxu(2133)
- Synthesis and performance evaluation of As(III)-ion-imprinted polymer** Song Zhuo Feng Liu Zhang Tianyu(2141)
- Study of inoculum standardization for biodegradation test** Yang Jing Chen Xiaoqian Yin Haowen(2146)

生物沸石球强化吸附氨氮废水的动力学研究

唐海 沙俊鹏 赵翔

(安徽工程大学生物与化学工程学院, 芜湖 241000)

摘要 用一种具有多孔结构特征的沸石球作为载体固定化硝化细菌强化吸附氨氮废水。结果表明,沸石球能快速固定化硝化细菌,吸附动力学表明 150 min 对氨氮吸附容量达到 2.816 mg/g,而且还有继续增加的趋势。假二级动力学方程和 Elovich 模型的精确拟合说明,生物沸石球对氨氮的吸附过程可能是非均相扩散起作用及以化学吸附反应为主的复杂转化过程。扩散拟合结果表明,氨氮在生物沸石球的吸附是以液膜扩散和颗粒内扩散为吸附速率的控制步骤,活性的硝化细菌对氨氮的硝化使氨氮在微孔的吸附得到了强化。

关键词 沸石球 固定化 氨氮去除 硝化细菌

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2014)05-1851-06

Kinetic study of adsorption enhancement on ammonia nitrogen wastewater by biological zeolite ball

Tang Hai Sha Junpeng Zhao Xiang

(School of Biochemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

Abstract The adsorption enhancement of ammonia nitrogen wastewater was conducted using an immobilized nitrifying bacteria zeolite small ball (ZSB) carrier with the characteristics of porous structure. The results showed that the ZSB can fastly immobilize nitrifying bacteria, the adsorption kinetics illustrates that the ammonia nitrogen adsorption capacity can reach 2.816 mg/g at 150 min and have a continuous increasing trend. Pseudo second-order equation and Elovich model can precisely fit the adsorption processes, which suggest that biological zeolite small ball (BZSB) could be a complex conversion process coupling with heterogeneous diffusion and chemical adsorption reaction. The fitting results indicate that the adsorption rate limiting step of ammonia nitrogen by BZSB are both liquid film diffusion and intra-particle diffusion, the adsorption of ammonia nitrogen in micropore are strengthened by the nitrification of ammonia by active nitrifying bacteria.

Key words zeolite small ball; immobilization; ammonia nitrogen removal; nitrifying bacteria

当前我国水环境问题突出,治理形势严峻,部分敏感地区的城市污水厂将强制实施国家一级 A 甚至更高的排放标准,因此对城市污水进行深度处理有着重要的现实意义。氨氮是常规城市污水二级生化处理(A²/O、氧化沟、CASS)尾水的主要污染物^[1],近年有关生物强化脱氮的工艺主要有:膜生物反应器、曝气生物滤池^[2]、多级生物膜反应器^[3]及包埋固定化硝化细菌^[4]等。

沸石对氨氮等极性分子具有很强的亲和力,王大卫等^[5]研究表明,合成沸石对氨氮的吸附速率极快,5 min 去除率约达到 75%,最大吸附容量为 11.36 ~ 16.13 mg/g,而田琳等^[6]发现 24 h 内沸石对氨氮的吸附能力为 1.27 mg/g。由于沸石的吸附容量较小,需要频繁再生,影响其大规模应用,为此,安红梅等^[7]对沸石进行改性,发现当 NaCl 浓度为 6% 左右时,去除率和未改性沸石相比提高了 10%

左右。王萌等^[8]用盐、高温、酸 3 种方法和不同组合顺序对天然沸石进行改性,结果表明,改性后的沸石对氨氮的去除率相比有了较大的提高。王大卫等^[5]用碱处理再生后吸附容量一次再生率达到 67% ~ 87%;田琳等^[6]发现,经过 96 h 生物再生后获得一定程度吸附性能,而且发现在其表面形成了稳定的生物膜。近年来,还有直接利用沸石吸附氨氮并固定化微生物进行脱氮的研究,李运林等^[9]用生物天然沸石填料和与 PVC 多面空心球悬浮填料有机结合形成的生物沸石填料深度处理二级出水,结果表明,出水水质稳定,氨氮浓度在 2 mg/L 以

基金项目:安徽省高校省级自然科学基金重点项目(KJ2012A038, KJ2013A047)

收稿日期:2013-03-14; 修订日期:2013-06-30

作者简介:唐海(1976~),男,硕士,副教授,主要从事水处理技术研究工作。E-mail:newth76@163.com

下。胡细全等^[10]采用上向流生物沸石滤池处理富营养化水体,出水氨氮始终保持在 0.5 mg/L 以下,去除率在 90% 以上。魏云霞等^[11]天然沸石为实验材料,进行沸石吸附氨氮实验以及吸附饱和后固定化微生物间歇式活性污泥法进行同步硝化反硝化(SND)研究,结果表明,天然沸石在再生的同时能够增强反应器的脱氮效率。以上研究表明,相比于化学改性,通过生物再生或者联合微生物技术能强化沸石对氨氮的吸附性能。

由于沸石有限的孔道尺寸,在微生物负载方面存在天然不足,本研究旨在以粉煤灰为原料合成的一种具有多孔特征的沸石球(zeolite small ball,ZSB)作为载体固定化硝化细菌,构建生物沸石球(biological zeolite small ball,BZSB)强化吸附氨氮废水,通过探讨 ZSB 对硝化细菌的吸附固定化效果,比较 ZSB 和 BZSB 对氨氮的吸附动力学,获得 BZSB 吸附和生物转化去除氨氮的机理,为氨氮废水的处理新工艺提供前期机理分析。

1 材料与方 法

1.1 分析与表征

氨氮:纳氏试剂比色法,参照《水和废水分析监测方法》^[12],吸光度 $OD_{600\text{ nm}}$ 由分光光度计(721 N,上海佑科仪器仪表)测定,ZSB 特性分别用比表面积及孔径分析仪(NOVA 2000e,美国),XRD(D8 系列,德国)和 SEM \EDS(S-4800,日立)进行测定和表征。

1.2 硝化细菌的固定化

硝化细菌富集培养基组成见参考文献^[13]。取 100 mL 富集培养基放入洁净的三角烧瓶内中,加入 24.0 g ZSB(在高压灭菌锅 121 °C,0.1 MPa 下灭菌 20 min),接种 20 mL 一定生物量的硝化细菌菌液(来自具有良好硝化功能活性污泥上清液和工业硝化细菌),瓶口用细纱布封口,电热恒温培养箱在 25 °C 恒温,160 r/min 摇床培养,分别取一定的时间间隔静置 10 min,测定培养系统吸光度 $OD_{600\text{ nm}}$ 。

1.3 吸附动力学实验

取约 1.5 g ZSB/BZSB 置于 250 mL 锥形瓶中,加入初始浓度为 32 mg/L 氨氮废水 200 mL,分别置于 25 °C 恒温,80 r/min 摇床振荡吸附。按照不同的吸附时间间隔取样,分别取一定的时间间隔静置 10 min,0.45 μm 滤膜过滤,测定出水氨氮,计算吸附量 q_t ,绘制吸附动力学曲线。单位吸附量 q_t 的计算公式为:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式中: q_t 为 ZSB/BZSB 的即时吸附量(mg/g); C_0 和 C_t 为废水中氨氮的初始和即时浓度(mg/L); V 为溶液总体积(L); m 为 ZSB/BZSB 质量(g)。

1.4 吸附动力学和扩散模型

表 1 为吸附动力学和扩散模型^[14]。

表 1 吸附动力学和扩散模型

Table 1 Adsorption kinetic and diffusion models

假一级动力学模型	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t$
假二级动力学模型	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
Elovich 方程	$q_t = (1/\beta) \ln(\alpha\beta) + (1/\beta) \ln t$
颗粒内扩散模型	$q_t = K_{\text{dif}} t^{0.5} + C$
液膜扩散模型	$-\ln(1 - F) = K_{\text{ad}} t$

式中: q_e 表示平衡吸附量(mg/g), q_t 为 t (min) 时吸附量(mg/g); k_1 为一级吸附速率常数(min^{-1}), k_2 为二级吸附速率常数($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$); α 为初始吸附速率常数($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$); β 为解吸速率常数(g/mg); k_{dif} 为颗粒内扩散速率常数($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$); C 表示边界层厚度; k_{ad} 为表观吸附速率常数(min^{-1}), $F = q_t/q_e$ 。

2 结果与讨论

2.1 沸石球的表征及硝化细菌的吸附固定化

沸石球的制备见参考文献[15]。ZSB 样品见图 1(a),经测定直径为 3 ~ 4 mm,吸水率为 18% ~ 24%,表观密度为 610 ~ 630 kg/m^3 ,孔径为 2 ~ 5 nm (BJH 模型),比表面积约为 31.5 m^2/m^3 (BET 模型)。XRD 结果表明为 NaX 型沸石和 NaA 型沸石的混合相。SEM 图片见图 1(b)和(c),由图看出,ZSB 孔道结构丰富,对大分子有机物和微生物细胞会有较强吸附固定化作用,非常适合作微生物生长的载体,有利于缩短污染物的扩散路径。

硝化细菌在 ZSB 上的固定化同时做三大组,分别是,I:培养基 + ZSB;II:培养基 + 菌液;III:ZSB + 培养基 + 菌液,生物量与吸光度关系的计算公式为:

$$\text{吸光度差值} = [(OD_1 + OD_2) - OD_3] \quad (2)$$

式中: $OD_{1,3}$ 表示每组的吸光度 $OD_{600\text{ nm}}$,吸光度的差值对应的就是 ZSB 固定的硝化细菌的对应吸光度。硝化细菌数量生长变化情况结果如图 2 所示。

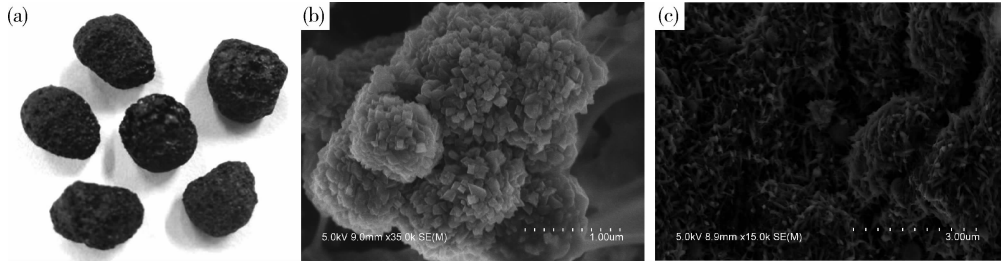


图 1 沸石球表征

Fig. 1 Characteration of ZSB

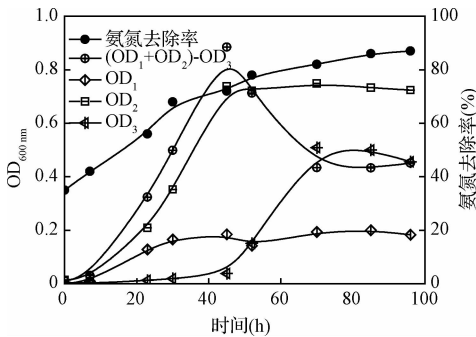


图 2 硝化细菌吸附固定生物量曲线

Fig. 2 Biomass curves of nitrifying bacteria adsorption immobilization

氮有一定的硝化作用,实际上也促进了沸石相中氨氮的解吸,强化了吸附容量^[16],也增加了对氨氮的持续去除能力。

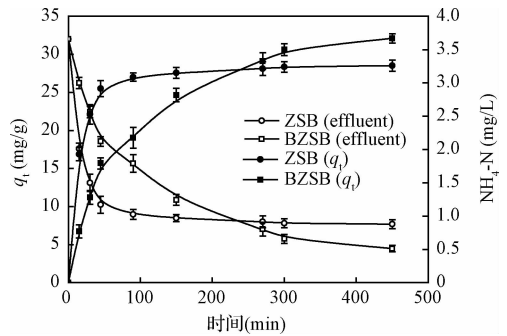


图 3 ZSB/BZSB 氨氮吸附动力学

Fig. 3 Ammonia nitrogen adsorption kinetics by ZSB/BZSB

结果表明, BZSB 上硝化细菌随着系统运行而数量逐渐增多,在第 40 小时后, BZSB 上固定化硝化细菌数量开始降低而逐渐趋于稳定,说明硝化反应逐渐减慢,菌体生长环境中氨氮逐渐耗尽,于是生长周期缩短。而且对氨氮的去除效率从 35% 到 87%,这表明在氨氮废水环境中, ZSB 其特殊的孔隙结构可使得硝化细菌迅速建立并具有稳定的附着能力,从而表现出良好的氨氮去除效果。

2.2 吸附动力学

ZSB 和 BZSB 对氨氮的吸附动力学如图 3 所示。由图 3 可知, ZSB 对氨氮的吸附从 0 到 90 min 内吸附速度非常快,吸附量迅速达到 3.072 mg/g,之后吸附速度变慢,逐渐饱和趋于平稳。而 BZSB 从 0 到 150 min 吸附速度较快,达到 2.816 mg/g,之后速度变慢,但仍有较强的持续吸附转化能力,在 450 min 达到 3.669 mg/g,整体上对氨氮的去除效果要优于 ZSB。这个现象可以推测为 BZSB 由吸附过程和硝化过程耦合而成,废水中的氨氮不仅被沸石的微孔中的活性点位所吸附,而且固定化的硝化细菌可以对废水中的游离和化学吸附的氨

将不同反应时间下 ZSB 和 BZSB 对氨氮废水吸附数据分别用假一级、假二级动力学和 Elovich 方程进行线性回归,结果如表 2 所示。可以看出,对 ZSB,假二级反应动力学模型吸附速率方程回归的线性相关系数($R^2 > 0.999$)显著大于假一级反应动力学模型和 Elovich 方程,能较好地拟合对氨氮的吸附过程,钱吉彬等^[17]研究也得出了类似的结论。而对于 BZSB,假二级和 Elovich 方程均能较好地拟合对氨氮的吸附过程,从相关性 R^2 来看拟合程度从大到小依次是假二级, Elovich 和假一级反应动力学模型。由于假二级动力学模型是基于假定吸附速率受化学吸附机理的控制, Elovich 很好的拟合说明此过程可能主要是非均相扩散起作用^[18,19],即在吸附的初始阶段, BZSB 对氨氮主要吸附在表面,随着时间的延长,其吸附慢慢转化为向颗粒内部的迁移和扩散^[20]。由此可以推测, BZSB 对氨氮的整个吸附可能是非均相扩散起作用的化学转化,该机理较为复杂,有待进一步研究证实。

表2 吸附动力学模型和 Elovich 方程基本参数及相关系数

Table 2 Constant parameters and correlation coefficients calculated for adsorption kinetics models and Elovich equation

	假一级动力学模型		假二级动力学模型		Elovich 方程	
	R^2	拟合式	R^2	拟合式	R^2	拟合式
ZSB	0.4164	$y = -0.0004x + 0.429$	0.9999	$y = 0.4837x + 4.0728$	0.8193	$y = 0.2161x + 0.8186$
BZSB	0.8474	$y = -0.0007x + 0.5785$	0.9975	$y = 0.3844x + 26.161$	0.9907	$y = 0.5471x - 1.016$

2.3 吸附机理

分别采用液膜扩散和颗粒内扩散模型对动力学数据进行拟合。拟合曲线如图4和图5所示,扩散方程基本参数及相关系数见表3。

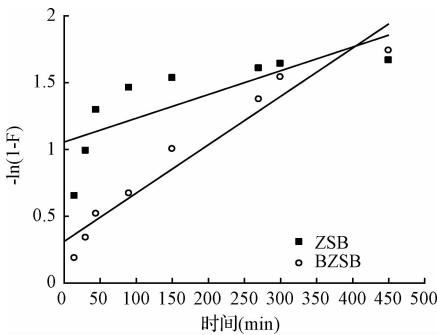


图4 液膜扩散拟合曲线

Fig. 4 Correlated curves of liquid film diffusion model

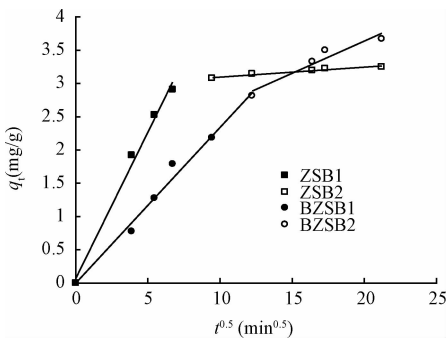


图5 颗粒内扩散方程拟合曲线

Fig. 5 Correlated curves of intra-particle diffusion model

ZSB 液膜模型拟合系数 R^2 为 0.5235,可以推测主要控制步骤不是液膜扩散,采用颗粒内扩散模型对 ZSB 的数据进行分段拟合,从 q_t 与 $t^{0.5}$ 直线拟合 R^2 分别为 0.9916 和 0.939 看,表明了内扩散吸附过程的两个步骤。第一阶段表示氨氮扩散到大孔和中孔,第二阶段为氨氮在微孔内扩散,较符合颗粒内扩散模型。从扩散系数 K_{dif} 的难易程度上看,氨氮在大孔和中孔中扩散的阻力较小,在微孔中扩散的阻力较大^[21]。BZSB 液膜扩散拟合曲线 R^2 为 0.8694,小于 0.99,说明液膜不是唯一的扩散步骤。

用颗粒内扩散模型来拟合氨氮在 BZSB 吸附也分两个阶段,拟合 R^2 分别为 0.9857 和 0.8741, C 值分别为 1.8411 和 1.1486,显然不通过坐标原点,也说明了内扩散不是唯一的控制步骤。由此推测该吸附过程可能为颗粒内扩散和液膜扩散共同作用的过程,该吸附扩散过程机理较为复杂。

这种现象可以解释为在 BZSB 中,当氨氮克服液膜扩散的阻力到已吸附固定硝化细菌的大孔和中孔时,由于氨氮既可能继续扩散到微孔的活性点位被吸附,又可能被硝化细菌生物吸附继而同化为细胞体或者转化为硝氮,所以孔道扩散的阻力减弱。同时 ZSB 的 K_{dif1} 要显著大于 BZSB 的 K_{dif1} ,而 BZSB 的 K_{dif2} 要显著大于 ZSB 的 K_{dif2} ,说明 BZSB 吸附氨氮可能主要是中孔的速度控制步骤,也意味着氨氮在 BZSB 的吸附在微孔得到了强化,Lei^[22] 也得出了类似的结论。

表3 内部扩散和液膜扩散方程基本参数及相关系数

Table 3 Constant parameters and correlation coefficients calculated for intraparticle and Liquid film diffusion model

	内扩散模型				液膜扩散模型			
	R^2	K_{dif1} (mg/(g·min ^{-0.5}))	C_1	R^2	K_{dif2} (mg/(g·min ^{-0.5}))	C_2	R^2	K_{ad} (min ⁻¹)
ZSB	0.9916	0.2748	0.0435	0.939	0.0094	1.8411	0.5235	0.0006
BZSB	0.9857	0.1462	0.0008	0.8741	0.0546	1.1486	0.8694	0.0013

3 结 论

(1)采用具有多孔特征的沸石球作为硝化细菌的载体处理氨氮废水,沸石球能快速对硝化细菌进行吸附固定化,氨氮去除效率逐步升高。

(2)吸附动力学曲线表明 BZSB 对氨氮 150 min 和 450 min 对氨氮吸附容量分别达到 2.816 mg/g 和 3.669 mg/g,而且能持续地去除。拟合结果表明,假二级动力学模型和 Elovich 方程可以精确地拟合推测:BZSB 对氨氮的吸附可能是非均相扩散起作用的化学转化过程。

(3)氨氮在 BZSB 上吸附液膜扩散拟合曲线表明是液膜扩散和颗粒内扩散为吸附速率的共同控制步骤,同时 BZSB 吸附氨氮在孔扩散阶段可能主要是中孔的速度控制步骤,从扩散系数看,氨氮在 BZSB 的吸附在微孔得到了强化。

参 考 文 献

- [1] Myroslav S., Mariya L., Artur P. T., et al. Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. *Journal of Colloid & Interface Science*, **2005**, 284(2): 408-415
- [2] 王荣昌,童浩,邳玉声. MBR 和 BAF 用于城市污水深度处理的工艺特性比较. *水处理技术*, **2012**, 36(4): 82-85
Wang Rongchang, Tong Hao, Zhi Yusheng. Performance comparison of MBR and BAF used for advanced treatment of municipal wastewater. *Technology of Water Treatment*, **2012**, 36(4):82-85(in Chinese)
- [3] 周健,李志刚,龙腾锐,等. 一体化多级生物膜反应器处理高氮小城镇污水脱氮试验研究. *环境科学学报*, **2007**,27(11):1804-1808
Zhou Jian, Li Zhigang, Long Tengrui, et al. Denitrification on integrated multistage biofilm reactor for high-nitrogen municipal wastewater treatment. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2007**, 27(11):1804-1808(in Chinese)
- [4] 齐素芳,余煜棉,赖子尼,等. 复合载体固定化硝化细菌去除水体中氨氮的研究. *广东工业大学学报*, **2007**, 24(2):15-19
Qi Sufang, Yu Yumian, Lai Zini. Removing ammonia nitrogen from wastewater by immobilization nitrobacteria with chitosan and alginate. *Journal of Guangdong University of Technology*, **2007**,24(2):15-19(in Chinese)
- [5] 王大卫,刘翔. 粉煤灰合成沸石去除城市暴雨径流中氨氮. *环境工程学报*, **2012**, 6(1):195-199
Wang Dawei, Liu Xiang. Ammonia nitrogen removal from urban rainwater runoff by zeolites synthesized from fly ash. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2012**, 6(1):195-199(in Chinese)
- [6] 田琳,孔强,任宗明,等. 活性炭和沸石对氨氮的吸附特性及生物再生. *环境工程学报*, **2012**, 6(10): 3424-3428
Tian Lin, Kong Qiang, Ren Zongming, et al. Adsorption characteristics of activated carbon and zeolite and their biological regeneration. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2012**,6(10):3424-3428(in Chinese)
- [7] 安红梅,吴立波,岳尚超,等. 斜发沸石对城市污水处理厂二级出水中氨氮的处理效果研究. *环境工程学报*, **2010**,4(5):1111-1114
An Hongmei, Wu Libo, Yue Shangchao. Experimental study on removal of ammonia nitrogen in secondary effluent by clinoptilolite. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2010**, 4(5):1111-1114(in Chinese)
- [8] 王萌,房春生,颜昌宙,等. 沸石的改性及其对氨氮吸附特征. *环境科学研究*, **2012**, 25(9): 1024-1029
Wang Meng, Fang Chunsheng, Yan Changzhou, et al. Modification of natural zeolites and their ammonia adsorption characteristics. *Research of Environmental Sciences*, **2012**, 25(9): 1024-1029(in Chinese)
- [9] 李运林,周荣敏. 生物沸石填料深度处理城市污水厂二级出水的试验研究. *安全与环境工程*, **2009**, 16(5): 69-72
Li Yunlin, Zhou Rongmin. Application of biological zeolite filling to the deep treatment of secondary effluent of municipal wastewater. *Safety and Environmental Engineering*, **2009**, 16(5):69-72(in Chinese)
- [10] 胡细全,李兆华. 生物沸石滤池处理富营养化水体的挂膜实验. *环境工程学报*, **2010**, 4(3):552-556
Hu Xiquan, Li Zhaohua. Study on film formation of biological zeolite filter in treatment of eutrophicated water body. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2010**, 4(3):552-556(in Chinese)
- [11] 魏云霞,马明广,李康兰,等. 沸石吸附及其固定化微生物间歇式活性污泥法同时硝化反硝化脱氮的研究. *环境污染与防治*, **2012**,34(11):55-58
Wei Yunxia, Ma Mingguang, Li Kanlan, et al. Enhancement of denitrification in SBR base on natural zeolite adsorption and microbial immobilization. *Environmental Pollution & Control*, **2012**, 34(11):55-58(in Chinese)
- [12] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版). 北京:中国环境科学出版社, **2002**

- [13] 马放, 苏俊峰, 杨基先. 异养硝化细菌的筛选方法. 中国专利, 881056073. 1998-07-26
- [14] Qiu Hui, Lu Lu, Pan Bingcai, et al. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*, **2009**, 10(6):716-724
- [15] 唐海. 一种双孔沸石微球及制备方法: 中国, 申请号: 200310032852. 7. 2013-01-28
- [16] 徐金兰, 董玉华, 黄廷林, 等. 沸石和陶粒挂膜前后脱除氨氮的特性研究. *西安建筑科技大学学报(自然科学版)*, **2012**, 44(1):135-139
Xu Jinlan, Dong Yuhua, Huang Tinglin, et al. Study on the characteristics of ammonia nitrogen removal by zeolite and ceramicite. *Journal of Xi'an University of Architecture & Technology (Natural Science Edition)*, **2012**, 44(1):135-139 (in Chinese)
- [17] 钱吉彬, 杨朗, 张华, 等. 镇江斜发沸石对氨氮的吸附动力学及热力学研究. *环境工程学报*, **2011**, 5(2):327-330
Qian Jibin, Yang Lang, Zhang Hua, et al. Research on adsorption kinetics and thermodynamics of natural Zhenjiang clinoptilolite for ammonia nitrogen. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2011**, 5(2):327-330 (in Chinese)
- [18] Wan W. S., Kamari N. A., Koay Y. J., et al. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper II on chitosan and chitosan/PVA beads. *Journal of Biological Macromolecules*, **2004**, 34(3):1552-161
- [19] Rivera-Tinoco R., Bouallou C. Comparison of absorption rates and absorption capacity of ammonia solvents with MEA and MDEA aqueous blends for CO₂ capture. *Journal of Cleaner Production*, **2010**, 18(9):875-880
- [20] 卞永荣, 蒋新, 王代长, 等. 五氯酚在酸性土壤表面的吸附-解吸特征研究. *土壤*, **2004**, 36(2) 181-186
Bian Yongrong, Jiang Xin, Wang Daizhang, et al. Adsorption-desorption of PCP in acidic soils. *Soils*, **2004**, 36(2): 181-186 (in Chinese)
- [21] Sun D., Zhang X., Wu Y., et al. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 181(1): 335-342
- [22] Lei Yang. Investigation of nitrification by co-immobilized nitrifying bacteria and zeolite in a batch wise fluidized bed. *Water Science and Technology*, **1997**, 35(8): 169-175