

# 活性炭和沸石对氨氮的吸附特性 及生物再生

田琳<sup>1</sup> 孔强<sup>1</sup> 任宗明<sup>2</sup> 付荣恕<sup>1</sup> 苗明升<sup>1\*</sup>

(1. 山东师范大学生命科学学院, 济南 250014; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台 264000)

**摘要** 采用活性炭和沸石作为吸附材料, 分别考察了这两种吸附材料对水体中氨氮的吸附特性及其生物再生性能。实验结果表明, 活性炭和沸石对水体中氨氮的等温吸附符合 Freundlich 等温式, 其拟合度分别为 0.9783 和 0.9303; 静态吸附结果表明活性炭和沸石均具有较好的氨氮吸附性能, 24 h 内沸石对氨氮的吸附能力为 1.27 mg/g, 高于活性炭的 0.53 mg/g; 动态吸附中沸石达到吸附饱和的时间为 96 h, 较活性炭达到吸附饱和的时间长, 沸石显示出作为氨氮吸附剂的优越性; 活性炭和沸石经过 96 h 的生物再生后吸附性能获得一定程度的再生, 出水中氨氮浓度比未进行生物再生前分别降低 17.31 mg/L 和 8.32 mg/L, 且都在表面形成了稳定的生物膜。

**关键词** 活性炭 沸石 氨氮 吸附 生物再生

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)10-3424-05

## Adsorption characteristics of activated carbon and zeolite and their biological regeneration

Tian Lin<sup>1</sup> Kong Qiang<sup>1</sup> Ren Zongming<sup>2</sup> Fu Rongshu<sup>1</sup> Miao Mingsheng<sup>1</sup>

(1. College of Life Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, China;

2. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264000, China)

**Abstract** Activated carbon and zeolite were selected as the adsorption materials and their adsorption properties of ammonia nitrogen and biological regeneration were studied. The experimental results showed that the characteristics of absorbed ammonia nitrogen of the activated carbon and zeolite met the Freundlich isotherm, and the fitting were 0.9783 and 0.9303, respectively. The static adsorption experimental results showed that the activated carbon and zeolite all had good capabilities of adsorbing ammonia nitrogen, and the adsorption capacity of ammonia nitrogen of the zeolite was 1.27 mg/g, which was higher than that of the activated carbon that was 0.53 mg/g during the 24 h-experiment. The time of the zeolite adsorption saturation was 96 h during the dynamic experiment, which was longer than that of activated carbon, and the zeolite showed the superiority of ammonia nitrogen adsorbent. The adsorption performance of these absorbing materials was recovered after the 96 hours of biological regeneration. The average concentrations of ammonia nitrogen in effluent water decreased 17.31 mg/L and 8.32 mg/L in active carbon and zeolite respectively, and the biomembrane on the surface of active carbon and zeolite were formed.

**Key words** activated carbon; zeolite; ammonia nitrogen; adsorb; biological regeneration

氨氮是一种重要的水体污染物, 水体中氮素含量过高时会引起水体富营养化, 危害水生生物, 引起水体污染。去除水体中氨氮的方法很多, 人工湿地由于成本低、运行简单等优点, 已被广泛应用于水体富营养化污染治理。在人工湿地系统中, 基质起到了很重要的作用, 基质材料既可以拦截过滤污染物, 也可以直接吸附或转化污染物<sup>[1]</sup>, 有研究表明<sup>[2]</sup>, 人工湿地基质中微生物的代谢是去除氮的主要作用。常用的湿地基质有活性炭、土壤、沸石、竹炭等, 其中以绿色无污染、经济廉价的活性炭和沸石应用

最为广泛。活性炭因其具有发达孔隙结构, 且来源广、价格低、吸附容量大、吸附性能好, 在环境领域应用广泛且效果显著<sup>[3]</sup>; 沸石骨架结构由硅(铝)氧桥相互连接构成, 形成分子筛, 使其具有独特的吸附性

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07209-006, 2009ZX07210-009)

收稿日期: 2012-02-29; 修订日期: 2012-04-12

作者简介: 田琳(1986~), 女, 硕士研究生, 主要从事水污染处理技术研究工作。E-mail: xiaotian.1211@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: mingshengmiao@163.com

能<sup>[4]</sup>,去除污染物的能力也非常明显。在污水处理过程中,当吸附剂达到吸附饱和时,其吸附作用就会降低,因此要对吸附剂进行再生来使其循环利用。在吸附剂再生技术中,生物再生技术因其成本低廉、操作简单,已成为吸附剂再生技术的研究热点<sup>[5]</sup>。在氨氮废水处理中,吸附剂的生物再生是指化学再生和硝化菌硝化作用相结合的过程<sup>[6,7]</sup>,吸附剂作为微生物生长的介质,吸附氨氮的同时可以依靠微生物的硝化作用实现吸附剂的生物再生<sup>[8]</sup>。

本研究选用颗粒性活性炭和天然沸石为吸附材料,通过等温、静态和动态吸附实验,研究活性炭和天然沸石对含氨氮污水的吸附特性,并在吸附材料达到吸附饱和后采用富集筛选的高效降解氨氮的微生物进行原位生物再生,为活性炭和沸石更好地应用于人工湿地脱氮提供理论基础,为利用吸附剂再生节约基质材料提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

吸附柱:圆柱形的有机玻璃滤柱,直径为 50 mm,高为 200 mm。

吸附剂:颗粒型活性炭(直径为 2~5 mm),颗粒型沸石(直径为 5~10 mm)。

生物再生菌种:从北运河沉积物中富集驯化得到的以氨氮为氮源的菌种<sup>[9]</sup>。

模拟氨氮污水:葡萄糖 1 g/L;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.5 g/L;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  0.1 g/L;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.02 g/L;  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.01 g/L;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.01 g/L; pH = 7.2。配好后的模拟污水中氨氮浓度大约为 110 mg/L。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 表面形态观察及成分分析

利用扫描电子显微镜(HITACHI S-3000N, Japan)对两种吸附剂的表面形态进行扫描观察,并利用能量分散谱仪(EDS)对沸石成分进行分析。

#### 1.2.2 等温吸附实验

取 150 mL 模拟氨氮污水于 150 mL 具塞三角锥形瓶中,分别向其中投加不同量的活性炭和沸石颗粒。恒温(28℃)振荡(200 r/min)24 h 后,静置 10 min,0.45 μm 滤膜过滤,用纳氏试剂分光光度法测定其氨氮( $\text{NH}_4^+$ -N)浓度<sup>[10]</sup>。

#### 1.2.3 静态吸附实验

取 150 mL 模拟氨氮污水于 150 mL 具塞三角锥形瓶中,分别向其中投加 10 g 活性炭和 10 g 沸石颗粒。将锥形瓶置于恒温振荡箱中,恒温(28℃)振荡(200 r/min),每隔一定时间取水样,静置后经 0.45

μm 滤膜过滤,测定其  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度。

#### 1.2.4 动态吸附实验

在动态吸附装置<sup>[9]</sup>中装入活性炭或沸石,模拟氨氮污水从下向上逆流通过吸附柱,通过蠕动泵调节进水流速为 3 mL/min,每隔一定时间在吸附柱末端取水样,静置后经 0.45 μm 滤膜过滤后测定其  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度。

#### 1.2.5 原位再生实验

待动态吸附装置达到吸附饱和后,按 0.05% 的体积比向进水中投加混合菌种进行吸附材料的微生物原位再生<sup>[9]</sup>,菌液浓度为  $1.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^8$  cfu/mL,原位再生时间为 96 h,定时测定吸附柱出水中  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度。在原位生物再生结束后,在距离吸附柱进水端 0 mm、200 mm 和 400 mm 处分别取大约 10 g 的活性炭和沸石,利用减重法测定生物膜的量<sup>[11]</sup>,利用 HITACHI S-3000N 扫描电镜观察吸附剂的表面形态。

## 2 结果与分析

### 2.1 表面形态观察及成分分析

图 1 和图 2 为 2 种湿地质质的电镜扫描照片,可以看出活性炭和沸石表面都不均匀,均为多孔结构,孔隙率很高,具有较大的比表面积。

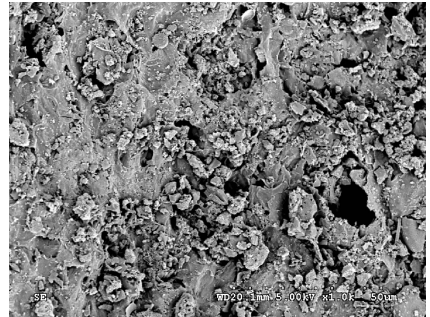


图 1 活性炭表面电镜照片(×1 000)

Fig. 1 Electron microscope of active carbon surface(×1 000)

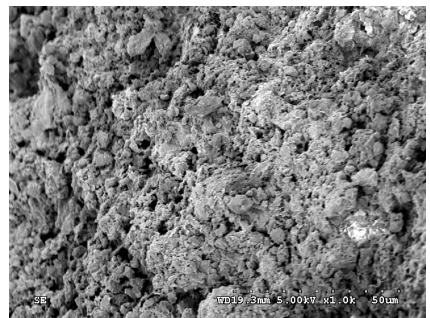


图 2 沸石表面电镜照片(×1 000)

Fig. 2 Electron microscope of zeolite surface(×1 000)

表1为沸石的成分分析,其中C K表示C的K层的电子跃迁,其他同理。结果表明,沸石样品的化学组成符合硅铝酸盐矿物的组成特征。

表1 沸石成分分析

Table 1 Analysis of zeolite compositions

元素组成	质量百分比(%)	原子百分比(%)
C K	10.15	17.45
O K	33.58	43.34
Fe L	5.02	1.86
Ni L	2.67	0.94
Na K	1.37	1.23
Mg K	1.87	1.59
Al K	8.43	6.46
Si K	36.91	27.14

## 2.2 等温吸附实验

图3所示为活性炭和沸石对 $\text{NH}_4^+$ -N的等温吸附曲线。

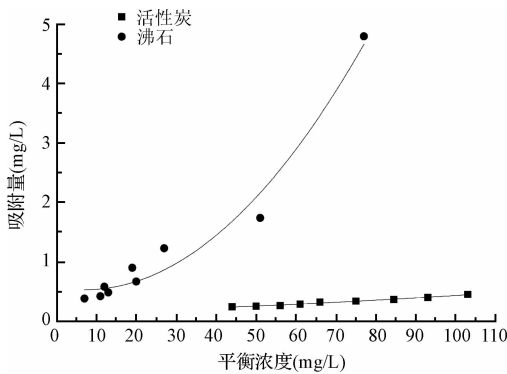


图3 活性炭和沸石对氨氮的等温吸附性能

Fig. 3 Thermal ammonia nitrogen sorption performance of active carbon and zeolite

在水处理中,主要用Langmuir和Freundlich吸附等温式来描述吸附作用<sup>[12]</sup>,将活性炭和沸石的等温吸附数据分别与等温吸附动力学曲线Langmuir公式和Freundlich公式进行拟合,结果见表2。

本研究中,活性炭和沸石的Freundlich吸附等温式拟合度明显高于Langmuir吸附等温式拟合度,分别为0.9783和0.9303,非常接近1。这主要是因为活性炭和沸石的表面不均匀且为多层吸附,再者,沸石对氨氮的吸附不仅仅是物理吸附,还有离子交换的共同作用。从图3看出沸石对 $\text{NH}_4^+$ -N的等温吸附曲线成非线性,说明吸附是吸附剂和吸附质之间各种作用力共同作用的结果,吸附作用是吸附质从水相到吸附剂的表面吸附<sup>[13]</sup>。

表2 活性炭和沸石的Langmuir及Freundlich吸附等温式的拟合公式

Table 2 Activated carbon and zeolite fitting Langmuir and Freundlich isothermal equation

吸附材料	Langmuir		Freundlich	
	拟合方程	$R^2$	拟合方程	$R^2$
活性炭	$q_e = c_e / (159.1 + 0.7183c_e)$	0.81	$q_e = 0.0144c_e^{0.7345}$	0.9783
沸石	$q_e = c_e / (24.617 - 0.0475c_e)$	0.05	$q_e = 0.0406c_e^{1.0248}$	0.9303

## 2.3 静态吸附实验

图4所示为活性炭和沸石对 $\text{NH}_4^+$ -N的吸附动力学曲线。活性炭对 $\text{NH}_4^+$ -N的吸附量随时间变化不显著,且始终低于沸石的 $\text{NH}_4^+$ -N吸附量;而沸石对 $\text{NH}_4^+$ -N的吸附量随吸附时间变化显著,随着时间的延长逐渐增大。活性炭和沸石对 $\text{NH}_4^+$ -N的吸附动力学过程拟合公式分别为:

$$Q = 0.5347t^{0.2608} \quad (R^2 = 0.9487) \quad (1)$$

$$Q = 0.4052t^{0.0683} \quad (R^2 = 0.2944) \quad (2)$$

式中: $Q$ 为吸附量(mg/g), $t$ 为时间(h)。

可以看出,沸石对 $\text{NH}_4^+$ -N的吸附能力较强,更适合作为 $\text{NH}_4^+$ -N的吸附剂。主要原因是活性炭吸附 $\text{NH}_4^+$ -N仅仅是物理吸附,而沸石对 $\text{NH}_4^+$ -N具有很强的选择吸收性,是物理吸附和离子交换的共同作用<sup>[14]</sup>。

## 2.4 动态吸附实验

本研究的动态吸附实验结果如图5所示。动态吸附过程中,沸石对 $\text{NH}_4^+$ -N的浓度始终低于活性炭出水中 $\text{NH}_4^+$ -N浓度,且沸石柱达到吸附饱和比较缓慢,大约需要96 h。所以,沸石比活性炭更能够持续高效地去除氨氮。

结合上述等温吸附、静态吸附和动态吸附实验,沸石对水中 $\text{NH}_4^+$ -N吸附效果都较活性炭好,更适

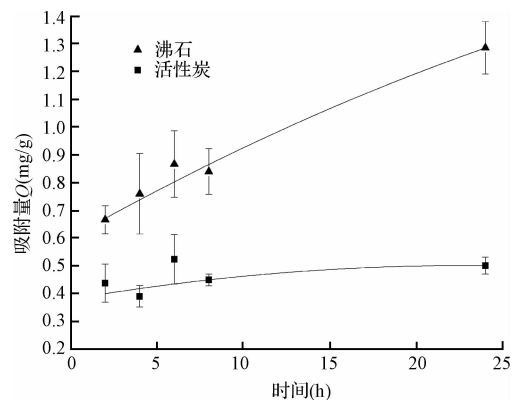


图4 活性炭和沸石静态吸附曲线

Fig. 4 Static adsorption curves of active carbon and zeolite

合作为人工湿地吸附  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的基质。

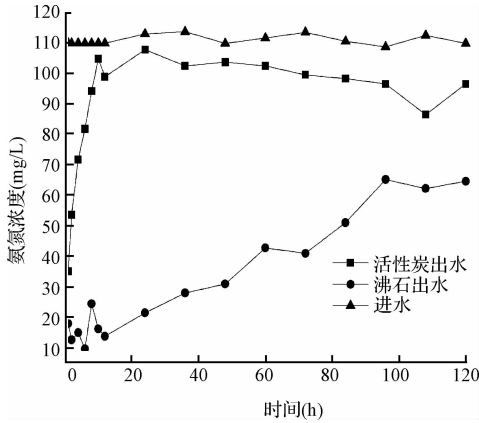


图 5 活性炭和沸石动态吸附曲线  
Fig. 5 Dynamic adsorption curves of active carbon and zeolite

### 2.5 原位再生实验

对达到吸附饱和后的活性炭和沸石进行微生物原位再生,结果出水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  浓度比再生前分别降低 17.31 和 8.32  $\text{mg/L}$ <sup>[9]</sup>。吸附剂在进行生物再生时,吸附质可以从其上解吸,进入液相并不断地被微生物代谢,因此已经达到吸附饱和的吸附剂可以通过微生物的代谢过程使吸附性能得以恢复<sup>[15,16]</sup>。

活性炭和沸石的多孔道结构非常适合微生物的附着,并形成生物膜,微生物可以利用有机碳源转化  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ,并合成自身细胞结构,因此在生物再生时,吸附剂孔径中的氨氮不断向外部迁移,在微生物的作用下转化为硝氮 ( $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ),而新鲜吸附剂上由于没有细菌生长,因而只发生吸附作用<sup>[17]</sup>。吸附剂进行生物再生后,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  转变为  $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ,在人工湿地系统中,  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  可以被植物吸收而消耗掉,从而进一步去除总氮。

吸附柱各处生物膜量结果如表 3 所示。由表 3 可知,在活性炭柱和沸石柱中生物膜量从进水端处沿水流方向逐渐减少。上述现象主要是由于微生物进行反应耗氧而使水中溶解氧沿水流方向降低,而

溶解氧是微生物降解有机物和进行硝化反应的重要条件<sup>[18]</sup>,从而也使生物膜和生物絮体减少。

生物再生实验后,对活性炭和沸石表面进行电镜扫描观察,结果见图 6 和图 7。与图 1 和图 2 相比,再生后的活性炭和沸石表面有很大变化,孔隙及其周围均附着有大量微生物,如丝状菌、球状菌和杆状菌等。在活性炭和沸石表面固着生长的生物膜和絮体,可以不断氧化  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ,使吸附剂不断地重新达到吸附平衡,使得其具有良好的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除效果。在实际水体的修复过程中,生物膜上还可能出现大量原生动物和后生动物,从而可以进一步强化生物膜对污染物的净化能力,使去除率更高。



图 6 活性炭表面电镜照片 (×1 000)  
Fig. 6 Electron microscope of active carbon surface with microorganism (×1 000)



图 7 沸石表面电镜照片 (×1 000)  
Fig. 7 Electron microscope of zeolite surface with microorganism (×1 000)

### 3 结 论

(1) 活性炭和沸石表面均具备多孔结构,是良好的生物载体材料。

(2) 活性炭和沸石的等温吸附结果与 Freundlich 等温式有较高的拟合度,即吸附量与溶液浓度的对数关系为线性;在静态吸附实验中,沸石对  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  具有较大的吸附量,体现了更强的吸附性;在动态吸附实验中,沸石较活性炭达到吸附饱和的

表 3 活性炭柱和沸石柱各处生物膜量

Table 3 Quantity of biofilm of activated carbon column and zeolite column

距进水端位置 (mm)	生物膜量	
	活性炭 (g/g)	沸石 (mg/g)
0	0.2177	0.0354
200	0.0513	0.0146
400	0.0278	0.0112

时间长,且出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度低,对氨氮去除效率高。综上所述,沸石较活性炭更适合作为  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的吸附剂,在人工湿地基质选择中,沸石表现出较好的优越性。

(3)活性炭和沸石经过微生物再生后,出水中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度比未进行微生物再生前均降低,电镜扫描可观察到表面形成了稳定的生物膜,因此活性炭和沸石在作为人工湿地基质时,都可以附着生长微生物,来达到更好的氨氮去除效果。吸附饱和的人工湿地基质可以进行生物再生,重复利用,从而节约材料、降低成本。

## 参考文献

- [1] 刘娜娜,伍钧,郑丹,等. 人工湿地基质的筛选及其对猪场废水厌氧消化液中氨氮吸附性能研究. 环境工程学报, **2011**,5(4):783-788  
Liu N., Wu J., Zheng D., et al. Study on constructed wetlands packings selection and its adsorption properties for ammonia nitrogen in digested piggery wastewater. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2011**, 5(4):783-788 (in Chinese)
- [2] Gabriela Vacca H. W., Marcell Nikolausz., et al. Effect of plants and filter materials on bacteria removal in pilot-scale constructed wetlands. Water Research, **2005**,39(7):1361-1371
- [3] 张建,陈素红,张成禄,等. 水枝锦活性炭对孔雀石绿的吸附性能研究. 环境污染与防治, **2009**,31(3):1-5,20  
Zhang J., Chen S. H., Zhang C. L., et al. The preparation and adsorptive removal of malachite green from aqueous solution onto activated carbon prepared from lythrum salicaria pedicel. Environmental Pollution and Control, **2009**, 31(3):1-5,20 (in Chinese)
- [4] 成官文,吴志超,章非娟,等. 沸石在水污染控制中的研究与应用进展. 环境科学与技术, **2006**,29(3):111-114  
Cheng G. W., Wu Z. C., Zhang F. J., et al. Progress in application of zeolite to wastewater treatment. Environmental Science & Technology, **2006**, 29(3):111-114 (in Chinese)
- [5] 张婷,李望良,唐煌,等. 生物再生-吸附剂再生新方法. 化工学报, **2009**,60(9):2145-2152  
Zhang T., Li W. L., Tang H., et al. Bioregeneration: A novel regeneration method for adsorbents. Journal of Chemical Industry and Engineering, **2009**, 60(9):2145-2152 (in Chinese)
- [6] Michal Green, A. M., Ori Lahav. Biological-ion exchange process for ammonium removal from secondary effluent. Wat. Sci. Technol., **1996**,34(1-2):449-458
- [7] Ori Lahav M. G. Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration. Water Research, **1998**, 32(7):2019-2028
- [8] Tsuno Hiroshi N. F., Somiya Isao. Removal of ammonium nitrogen in bio-zeolite reactor. Doboku Gakkai Ronbunshu, **1994**,503(29):159-166
- [9] 孔强. 富营养化水体生态修复中高效微生物的研究. 济南:山东师范大学硕士学位论文, **2010**  
Kong Q.. Study on efficient microorganisms in eutrophic water ecological restoration. Jinan: Master's Degree Thesis of Shandong Normal University, **2010** (in Chinese)
- [10] 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**
- [11] 肖文胜,徐文国,杨桔才. 曝气生物滤池中生物膜的活性研究. 北京理工大学学报, **2003**, 23(5):654-657,664  
Xiao W. S., Xu W. G., Yang J. C. Activity of biomembranes and bioflocules in biological aerated filters. Journal of Beijing Institute of Technology, **2003**, 23(5):654-657,664 (in Chinese)
- [12] M Rožič, Š. Cerjan-Stefanovič., S. Kurajica., et al. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. Water Research, **2000**,34(14):3675-3681
- [13] 王龙,高旭,郭劲松,等. Mg/Al 水滑石对水中痕量邻苯二甲酸酯的吸附动力学和热力学. 环境工程学报, **2011**,5(11):2537-2541  
Wang L., Gao X., Guo J. S., et al. Adsorption kinetics and thermodynamics of trace phthalate esters on Mg/Al hydrotalcite. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2011**, 5(11):2537-2541 (in Chinese)
- [14] Keane M. A. The removal of copper and nickel from aqueous solution using Y zeolite ion exchangers. Colloids and Surface, **1998**,138(1):11-20
- [15] Chung Y. C., Son D. H., Anh D. H. Nitrogen and organics removal from industrial wastewater using natural zeolite media. Water Science and Technology, **2000**,42(5-6):127-134
- [16] Ozgur A. F. C. Bioregeneration of activated carbon: A review. International Biodeterioration and Biodegradation, **2007**,59(4):257-272
- [17] 张曦,吴为中,温东辉,等. 氨氮在天然沸石上的吸附及解吸. 环境化学, **2003**,22(2):166-171  
Zhang X., Wu W. Z., Wen D. H., et al. Adsorption and desorption of ammonia-nitrogen onto natural zeolite. Environmental Chemistry, **2003**, 22(2):166-171 (in Chinese)
- [18] 陶婷婷,张玉先,汪胜. 沸石滤料生物滤池用于生活污水脱氮处理研究. 给水排水, **2005**,31(10):36-39  
Tao T. T., Zhang Y. X., Wang S. Application of zeolite biological filter for domestic wastewater treatment. Water & Wastewater Engineering, **2005**, 31(10):36-39 (in Chinese)