

文章编号: 1000-5862(2012)02-0209-04

不同人工湿地填料对氨氮的吸附特性分析

徐鹏飞¹, 陈朴青², 简敏菲^{1*}, 史晓燕³, 朱咏梅²

(1. 江西师范大学生命科学学院, 江西省亚热带植物资源保护与利用重点实验室, 江西 南昌 330022; 2. 江西师范大学理化测试中心, 江西 南昌 330022; 3. 江西省环境保护科学研究院, 江西 南昌 330029)

摘要: 采用等温吸附、吸附动力学实验分别研究了泥灰页岩、黑色页岩、蜂窝煤渣和河砂等不同填料对城市生活污水中氨氮的吸附特征。结果表明: 4 种不同填料对氨氮的吸附量均随着氨氮起始浓度的增加而增大, 且各填料对氨氮的最大吸附量大小次序依次为蜂窝煤渣(1.02 mg/g)>泥灰页岩(0.86 mg/g)>黑色页岩(0.77 mg/g)>河砂(0.74 mg/g)。当进水中氨氮浓度低于 50 mg/L 时, 氨氮去除率随着进水氨氮浓度的增加而增大, 当进水中氨氮浓度大于 50 mg/L 时, 氨氮去除率随进水氨氮浓度的增加逐渐降低。4 种填料对氨氮的吸附是快速吸附、缓慢平衡的过程。研究表明, 蜂窝煤渣更适合作为人工湿地污水去除氨氮的填料。

关键词: 人工湿地; 填料; 氨氮; 吸附特性

中图分类号: X 131

文献标志码: A

0 引言

人工湿地是 20 世纪 80 年代兴起的一种污水生物处理技术。因其适用面广、建造成本及运转费用低并且维护简单、低耗能、效果好等特点, 被广泛用于对各种污水的处理, 在水污染控制方面发挥了重要的作用^[1-2]。人工湿地系统的组分主要由植物、填料和生存于在填料以及植物根系表面的微生物组成^[3]。填料是人工湿地的重要组成部分, 一方面它是植物和微生物生存的介质, 为微生物提供附着的表面以及为植物提供维持其生长的营养物质, 另一方面其本身还通过物理化学吸附、过滤以及沉降、络合等作用截留污水中的污染物质^[4-5]。因此, 选择适当的填料填充人工湿地是保证其具有良好去污能力的关键之一。近年来, 一些比表面积大、孔隙率高、化学稳定性好且具有吸附能力的多孔填料(如煤渣、火山渣、页岩、砾石等)也被填充到人工湿地系统中, 从而大大提高了对水体污染物的截留作用, 特别是对氮、磷的去除效果^[6-10]。本文以江西本地易于获取的泥灰页岩、黑色页岩、蜂窝煤渣以及河砂为研究对象, 研究其作为人工湿地基质对氨氮污染

物的吸附特性, 旨在为江西本地构建并推广应用城市污水处理的人工湿地工程、因地制宜地选择合适的基质材料提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

京制 00000249 型电子称量秤(万分之一)、UV-2100 型紫外分光光度计(UNICO 公司)、WGL-45B 型鼓风干燥箱、TGL-16G 型高速台式离心机、WXJ-III 型微波闭式消解仪、SCS-24 型温控培养摇床、美国 Varian(瓦里安)公司 725-ES 等离子体发射光谱仪。

1.2 填料及其元素分析测定

本实验供试的填料主要有采自江西赣州市的泥灰页岩和黑色页岩等常见的 2 种沉积岩、蜂窝煤渣、河砂等填料。以上填料均通过 60 目孔径筛子, 并在 105 °C 下干燥 2 h。采用美国 Varian(瓦里安)公司 725-ES 等离子体发射光谱仪对不同填料进行元素分析。

1.3 氨氮的等温吸附实验

称取 105 °C 下烘干 2 h 过 60 目的填料 5 g 于 100 mL 锥形瓶中, 分别加入不同浓度的氨氮标准溶液 40 mL。在 25 °C、170 r/min 下恒温振荡 24 h。在

收稿日期: 2011-09-06

基金项目: 江西省教育厅科研计划(GJJ10403), 江西省科技厅科技支撑课题(人工湿地处理小城镇污水技术研究及示范工程), 水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07211-001)和江西省科技厅节能减排技术示范工程(2010AE00700)资助项目。

作者简介: 简敏菲(1969-), 女, 江西高安人, 教授, 博士, 主要从事鄱阳湖湿地生态过程研究。

3 000 r/min 下离心 10 min, 采用纳氏试剂比色法^[11]测定上清液中的氨氮。以溶液中氨氮平衡浓度对基质平衡吸附量绘制基质等温氨氮吸附曲线。

1.4 氨氮的吸附动力实验

称取在 105 °C 下烘干 2 h 过 60 目的填料 1 g 于 100 mL 锥形瓶中, 加入 40 mL 浓度为 50 mg/L 的氨氮溶液, 分别在 25 °C、200 r/min 下恒温振荡。在 5、10、30、60、90、120、240、360 min 时采用 3 000 r/min 离心 10 min, 采用纳氏试剂比色法测定溶液中残余的氨氮。每个取样时间重复测定样品 3 次, 最终通过

初始氨氮质量浓度减去残余氨氮质量浓度计算填料的吸附氨氮量。

2 结果与分析

2.1 填料的元素组成

4 种填料的主要矿质元素组成如表 1。在以上 2 种页岩中, 泥灰岩含 Ca 的质量分数最高, 超出 25%, 为过渡泥灰岩类; 黑色页岩中含 Si 的质量分数最高; 蜂窝煤渣与河砂也是含 Si 的质量分数最高。

表 1 4 种填料的主要矿质元素含量

%

| 化学元素 | Fe | Al | Si | Mg | Ca | K | Na |
|------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|
| 泥灰页岩 | 0.131 | 0.295 | 0.536 | 6.723 | 33.351 | 0.021 | 0.039 |
| 黑色页岩 | 7.531 | 7.016 | 21.640 | 3.951 | 5.995 | 0.878 | 1.340 |
| 蜂窝煤渣 | 3.527 | 13.960 | 21.770 | 0.464 | 2.114 | 2.108 | 0.627 |
| 河砂 | 1.313 | 4.340 | 29.560 | 0.175 | 0.144 | 2.701 | 0.235 |

2.2 初始氨氮浓度对填料氨氮吸附特性的影响

分别取浓度为 50、100、150、200、250、300 mg/L 的氨氮标准溶液作为初始浓度, 测定 4 种填料对不同初始浓度氨氮溶液的吸附量的变化规律。

由图 1 可知, 4 种填料对氨氮的吸附量随溶液中氨氮浓度的增加而增加。当氨氮浓度小于 200 mg/L 时, 随着浓度的增加吸附量上升明显; 当氨氮浓度大于 200 mg/L 时, 各填料随着浓度的增加吸附量增加不明显。单位质量填料去除氨氮的效果以蜂窝煤渣为最佳, 达到 1.02 mg/g; 泥灰页岩、黑色页岩与河砂的吸附效果较接近, 分别为 0.86、0.77、0.74 mg/g。吸附量随着初始浓度的增加而增大, 主要是随驱动力增加的结果^[12]。张曦等^[13]对沸石吸附氨氮的研究表明: 溶液中氨氮浓度越大, 溶液与沸石表面形成的浓度差越大, 会造成溶液中的氨氮向沸石内部迁移并进行交换反应的动力也愈大。因此, 随着溶液浓度的增大, 驱动力增加, 填料对氨氮吸附量也增大。

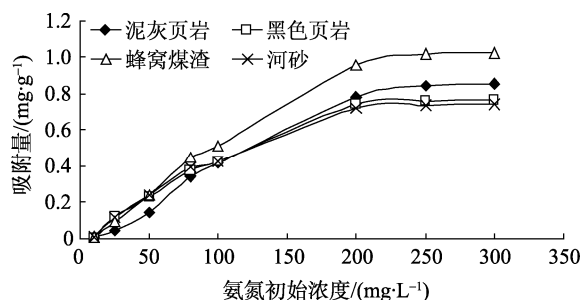


图 1 4 种填料对氨氮的吸附等温线

如图 2, 进水中氨氮不同浓度的条件下, 各填料均能有效降低溶液中氨氮的浓度。在浓度小于 50 mg/L 的情况下, 4 种材料的去除率均迅速增加, 其中蜂窝煤渣的最高去除率达 70.6%。其后在浓度为 50~200 mg/L 时, 去除率开始缓慢下降, 当浓度大于 200 mg/L 时去除率开始迅速下降。分析其原因, 当给定浓度和投入量一定后, 平衡时的吸附量也就一定。当浓度不大时, 平衡后的吸附量会远远小于填料的饱和吸附量, 即填料的吸附能力不是其限制因子, 所以在低浓度条件下, 随浓度升高, 去除率是上升的。相反, 当浓度逐渐增大时, 填料的吸附能力就成为限制性因子, 它的去除率也就随着浓度的升高而降低。因此, 综合考虑填料的吸附量及去除率, 氨氮的进水浓度不宜太大, 以低于 200 mg/L 为宜。

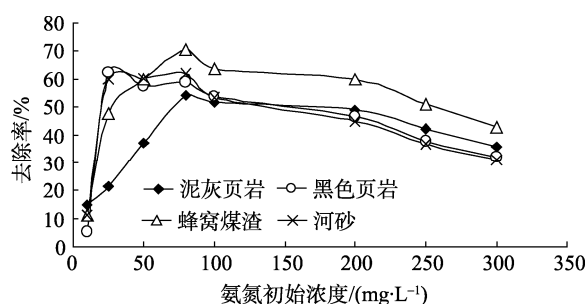


图 2 初始浓度对氨氮去除效果的影响

2.3 填料的吸附动力学实验

4 种人工湿地对氨氮的吸附动力学研究具有相

似的特征,4种填料均具有快速吸附、缓慢平衡的特点.分析其过程可以把吸附动力学过程分为吸附初期、吸附中期、吸附后期3个阶段,如图3所示.

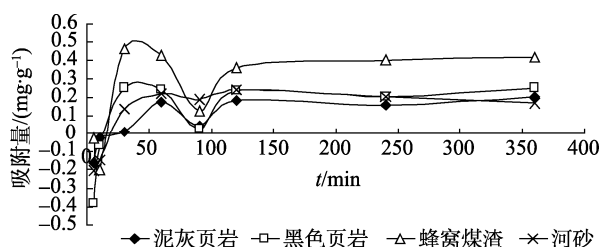


图3 4种填料的氨氮吸附动力曲线

吸附初期(0~0.5 h),曲线呈陡峭上升,吸附速率快,并且在这一期间,4种填料均有负吸附的现象.可能是由于这4种填料的孔道上结合有不稳定的氨氮,在吸附开始阶段,首先释放本身结合的不稳定氨氮.随着时间推移,不稳定的氨氮释放完毕,填料结构中的孔隙上的吸附交换位置为空的,溶液种的 NH_4^+ 离子会非常迅速地占据孔道中的吸附位置,因此这一阶段填料的吸附量增加非常快.这与金相灿等^[14]研究4种填料对氨氮吸附的结果一致.

吸附中期(0.5~2.0 h),填料对氨氮的吸附量表现为先下降后再上升.可能是氨氮充满孔道后, NH_4^+ 离子与填料阳离子进行大量交换,达到某一临界点后,随着时间的推移,已交换进填料的 NH_4^+ 离子从填料上解脱出来,逐渐达到吸附与解脱的平衡过程.杨胜科等^[15]在对沸石的吸附时间与水中铵离子浓度关系的研究时发现, NH_4^+ 与沸石中的阳离子进行交换的过程中有一个平衡点存在.超过平衡点后,会使 NH_4^+ 从沸石上解脱下来.

吸附后期(2.0~6.0 h),4种填料对氨氮的吸附在这一时期的变化不大,逐渐趋于平衡.在这一时期由于填料吸附交换空间已经被充满,并且 NH_4^+ 离子与填料阳离子的交换也逐渐达平衡值,因此以4.0 h作为吸附平衡时间.

3 结论

(1) 4种填料的最高氨氮吸附量的大小次序依次为蜂窝煤渣、泥灰页岩、黑色页岩、河砂,且蜂窝煤渣的最大吸附量达1.02 mg/g.

(2) 4种填料对于氨氮的吸附去除率表现出极大的相似性.在氨氮初始质量浓度一定的范围内,随着氨氮初始质量浓度的增加而增加,4种填料的去除率都会迅速上升,在浓度达到200 mg/L时,去除率大大降低,且蜂窝煤渣的最大去除率达70.6%.

(3) 在吸附反应初始阶段(0~0.5 h),4种填料对氨氮的吸附速率均较大,吸附质量比上升很快;随着吸附反应的不断进行,在4.0 h后吸附质量比变化量不大,吸附基本达到平衡.

(4) 从4种填料的最高吸附容量、吸附速率,以及最大去除率来看,蜂窝煤渣作为填料去除氨氮的效果最好,更适宜做为江西本土的人工湿地填料,而且蜂窝煤渣可变废为宝,经济实用.

4 参考文献

- [1] 龚琴红,田光明,吴坚阳,等.垂直流湿地处理低浓度生活污水的水力负荷[J].中国环境科学,2004,24(3):275-279.
- [2] 赵联芳,朱伟,赵建.人工湿地处理低浓度氨氮污染河水时的脱氮机理[J].环境科学学报,2006,26(11):1822-1827.
- [3] 汤显强,黄岁樑.人工湿地去污机理及国内外应用现状[J].水处理技术,2007,33(2):9-13.
- [4] 万佳静,王湛,李军,等.基质在人工湿地中的作用[J].环境保护科学,2009,35(3):16-19.
- [5] 冯志刚,蒋林时,张洪林,等.水中氨氮含量对活性污泥性能的影响[J].江西师范大学学报:自然科学版,2006,30(4):392-395.
- [6] 李旭东,周琪,张荣社,等.3种人工湿地脱氮除磷效果比较研究[J].地学前缘,2005,12(4):73-76.
- [7] Hlavaya J, Vigha G Y, Olaszib V, et al. Investigation on natural zeolite for ammonia removal[J]. Water Research, 1982, 16: 417-420.
- [8] 袁俊生.沸石法工业污水氨氮治理技术研究[J].环境污染治理技术与设备,2002,12(3):60-63.
- [9] Colella C. Ion exchange equilibrium in zeolite mineral[J]. Miner Deposita, 1996, 31: 554-562.
- [10] 李杰,钟成华,邓春光,等.几种土壤与工业废渣的磷吸附特性研究[J].西南大学学报:自然科学版,2008,30(7):42-46.
- [11] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002:243-250,279-281.
- [12] Dogan K, Yunu S K, Mustafa T, et al. Removal of ammonium ion

- from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite [J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 136: 604-609.
- [13] 张曦, 吴为中, 温东辉, 等. 氨氮在天然沸石上的吸附及解吸 [J]. 环境化学, 2003, 22(2): 166-171.
- [14] 金相灿, 贺凯. 4 种填料对氨氮的吸附效果 [J]. 湖泊科学, 2008, 20(6): 755-760.
- [15] 杨胜科, 王文科. 沸石去除地下水中氨氮的影响因素分析及作用机理探讨 [J]. 西安工程学院学报, 2009, 22(3): 69-72.

The Analysis for Ammonia Adsorption Characteristics of Different Fillings in the Constructed Wetland

XU Peng-fei¹, CHEN Pu-qing², JIAN Min-fei^{1*}, SHI Xiao-yan³, ZHU Yong-mei²

(1. College of Life Science, Jiangxi Normal University, Jiangxi Provincial Key Lab of Protection and Utilization of Subtropical Plant Resources, Nanchang Jiangxi 330022, China; 2. Centre of Physical and Chemical Inspection, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China; 3. Jiangxi Academy of Environment Science, Nanchang Jiangxi 330029, China)

Abstract: The ammonia nitrogen adsorption characteristics of four different kinds of fillings included slimy shale, black shale, beehive cinder and river sand which were used in constructed wetland were studied by isothermal adsorption experiments and adsorption kinetics experiments. The results indicated that the ammonia nitrogen adsorption capacity of four fillings increased as the concentration of ammonia nitrogen solution increased and followed that beehive cinder (1.02 mg/g) > slimy shale (0.86 mg/g) > black shale (0.77 mg/g) > river sand (0.74 mg/g). If the $\text{NH}_4^+\text{-N}$ density is increasing from 50 mg/L, the removal rate of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ would also rise but then gradually reduced. The results indicated that the ammonia nitrogen was adsorbed by four fillings is a fast adsorption but a slow equilibrium processed. The study indicated that the beehive cinder would be the best constructed wetland fillings in the four kinds of fillings.

Key words: artificial constructed wetland; fillings; ammonia; adsorption characteristics

(责任编辑: 刘显亮)