

矿化垃圾填料对污水中氮磷去除能力的动力学研究

张后虎¹, 田静思^{1,2}, 张毅敏¹, 高月香¹, 蔡金榜¹

(1. 环境保护部南京环境科学研究所, 南京 210042;

2. 常州大学环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 矿化垃圾填料具备良好的粒径级配, 表面为不规则的多面体, Fe、Al 和 Ca 成分含量高, 具备成为优良磷库的条件。培养实验结果可采用 Langmuir 吸附等温线模拟, 计算所得矿化垃圾磷的饱和吸附量为 $2\,914\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。矿化垃圾吸附磷的饱和吸附量和吸附速率均为粘土的 3 倍多, 磷的解析率仅约为 30%。硝化培养实验前 24 h 内, 矿化垃圾中氨氮的浓度从 $129\text{ mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$ 下降到 $83.0\text{ mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$; 硝酸盐氮含量相应地从 $137\text{ mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$ 上升到 $170\text{ mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。而同期内粘土中氨氮的浓度下降和硝酸盐氮含量的上升幅度分别为矿化垃圾的 1/2 和 1/6。反硝化培养过程中, 矿化垃圾中硝酸盐氮零级动力学降解速率常数 K 值为粘土 7.5 倍。

关键词: 矿化垃圾; 磷的吸附; 磷的解析; 硝化; 反硝化; 动力学研究

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1674-4764(2010)06-0127-05

Kinetic Analysis on Phosphorus Adsorption, Phosphorus Desorption, Nitrification, and Denitrification by Using Mineralized Refuse

ZHANG Hou-hu, TIAN Jing-si^{1,2}, ZHANG Yi-min¹, Gao Yue-xiang¹, Cai Jing-bang¹

(1. Nanjing Institute of Environmental Sciences, China Ministry of Environmental Protection, 210042, Nanjing, P. R. China;

2. Department of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, P. R. China)

Abstract: Possessing good particle size distribution, the mineralized refuse has high contents of Fe, Al, and Ca, which might be the phosphorus pool. The adsorption and desorption of phosphorus, nitrification, and denitrification in the mineralized refuse and clay were investigated by using batch incubation respectively. The variation of phosphorous adsorption in the mineralized refuse and clay is fitted the Langmuir isotherm equation. The maximum phosphorus adsorption capacity of the mineralized refuse is 2914 mg kg^{-1} . Both the maximum adsorption capacity and adsorption rate of phosphorus in the mineralized refuse are 3 times higher than that of the clay. The desorption rate of phosphorus in the mineralized refuse is only about 30%. The $\text{NH}_4^+\text{-N}$ content in the mineralized refuse samples falls from 129 mg N kg^{-1} to 83.0 mg N kg^{-1} within the first 24 hours during the nitrification process. Accordingly, the $\text{NO}_3^-\text{-N}$ content in the mineralized is increased from 137 mg N kg^{-1} to 170 mg N kg^{-1} . While the decrease of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ content and the increase of $\text{NO}_3^-\text{-N}$ content in the clay is only 1/2 and 1/6 as large as that in the mineralized refuse respectively. During the denitrification process, the K -value of the fitted zero-order kinetics for $\text{NO}_3^-\text{-N}$ denitrification in the mineralized refuse is 7.5 times higher than that in the clay.

Key words: mineralized refuse; phosphorus adsorption; phosphorus desorption; nitrification, denitrification; kinetic study

收稿日期: 2010-05-08

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07101-007); 国家自然科学基金资助项目(41005090); 江苏省自然科学基金资助项目(BK2010100)。

作者简介: 张后虎(1977-), 男, 博士, 主要从事固体废物处置与资源化利用研究, (E-mail) zhanghouhu2008@163.com。

随着中国经济的高速发展,水环境质量持续下降^[1-2]。近年来点源污染控制工程得到了有效实施,面源污染成为污染的主要贡献者^[3]。农药化肥、畜禽粪便以及农村生活污水是水体富营养化的主要污染物来源,研究表明,50%以上的非点源污染来自于农村生活污水^[4-6]。鉴于农村经济基础和管理水平现状,应因地制宜的采用投资省、能耗低、管理简便的农村生活污水处理技术^[7-11]。水体中氮磷传统的去除途径主要依靠生物法,而粘土、沸石和粉煤灰等矿物材料通过物理吸附、化学沉淀等作用同样可高效去除水体中的氮磷^[1, 11-14]。

矿化垃圾是生活垃圾在垃圾填埋场相对封闭的环境条件下,经过 10 a 以上的多阶段物理、化学和生物稳定化过程后,形成的性质和组分相对稳定的类土壤物质^[15]。矿化垃圾具有空隙率高和表面积大、营养物质含量高、微生物丰富等优点^[15-16]。前期研究主要集中于垃圾渗滤液的处理,着重探讨了工艺条件参数的变化对渗滤液中氮磷的去除效率,而未能涉及对水体中氮磷的去除动力学研究^[17]。

为此,设计批式培养实验,研究矿化垃圾填料对水体中磷的吸附与解析、氮的硝化与反硝化的动力学研究,旨在为矿化垃圾填料在中国农村生活污水和畜禽养殖废水的净化处理应用中提供技术参数。

1 材料与方法

1.1 矿化垃圾与粘土土样

供试矿化垃圾取自南京城市生活垃圾填埋场,填埋龄为 10 a。场内填埋的垃圾主要为 60%厨余,20%塑料,15%其他物质(竹木,纸张,织物和渣石等),每日填埋量为 3 000~4 000 t。矿化垃圾开挖后,去除玻璃、渣石等,过筛供使用。供试粘土样取自宜兴某农田(N: 31°29', E: 119°59'),其粒径分布为:粘粒 43.5%、壤粒 32.1%和砂粒 24.4%。矿化垃圾和粘土样的基本理化性质列于表 1,样品理化特性测试方法见文献^[18]。

表 1 矿化垃圾与粘土样品基本理化特性比较

理化性质	矿化垃圾	粘土
pH (CaCl ₂)	7.53 ± 0.15	6.75 ± 0.17
阳离子交换容量/(cmol · kg ⁻¹)	70.9 ± 1.91	51.6 ± 1.70
比表面积/(m ² · g ⁻¹)	4.62 ± 1.18	0.87 ± 0.52
有机质含量/%	11.20 ± 1.64	2.21 ± 0.48
Fe ₂ O ₃ 含量/%	1.58 ± 0.13	0.86 ± 0.70
Al ₂ O ₃ 含量/%	0.82 ± 0.06	0.25 ± 0.03
CaCO ₃ 含量/%	5.43 ± 0.21	2.04 ± 3.30

表 1 中,矿化垃圾的比表面积以及 Fe、Al 和 Ca 含量均远高于粘土样品,从而具备成为磷库的条件^[1, 11, 13]。

1.2 等温吸附磷试验

称取过 2.00 mm 筛的风干矿化垃圾/粘土样 5.00 g,按 1:20 的固液比各加入 100.0 mL 含磷(磷酸氢二钾,NaH₂PO₄)量为 0~10 g · L⁻¹的 0.02 mol · L⁻¹ KCl 溶液,放入 25℃ 恒温培养箱连续振荡 24 h,取样后以 4 000 r · min⁻¹ 转速离心 10 min,测定平衡液中磷酸盐浓度,由吸附前后溶液中磷酸盐浓度差,计算吸附磷量^[11, 19]。

1.3 磷的解析实验

用 95% 的酒精多次反复洗涤等温吸附离心后的矿化垃圾样品,至上清液中无磷(钼兰法检验)后,加入 100 mL 的 0.02 mol · L⁻¹ KCl 溶液,在 25℃ 恒温培养箱中连续振荡约 24 h,以 4000 r · min⁻¹ 的转速离心 10 min,测定平衡液的磷酸盐浓度,计算磷的解吸量^[20]。

1.4 硝化实验

所有的培养实验均在容积 250 mL 的具塞血清瓶内批式进行,矿化垃圾(或粘土)样品经风干、过 2.00 mm 筛后,精确称取 50 g 于瓶中。每种样品共设置 7 组进行培养,分别对应于投加(NH₄)₂SO₄ 溶液后的第 1 d 中第 2、6、12、24 h 以及在第 3、5 和 10 d,至规定时间取出样品同时测定土样受纳(NH₄)₂SO₄ 溶液后 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 含量,考察样品中微生物对氨氮氧化和硝酸盐氮生成的能力,投加的氮负荷为 100 mg · kg⁻¹(基于矿化垃圾干基重,以下同)。加入矿化垃圾(或粘土)和(NH₄)₂SO₄ 溶液后,调节蒸馏水的量保持含水率为 15%,换算成孔隙含水率约为 47%(低于 60%),此条件下,矿化垃圾(或粘土)内部处于有氧条件,氮转化主要以硝化过程为主^[21]。培养瓶先在恒温(25℃)摇床上振荡 1 h,使样品与液体混合均匀,再放入生化培养箱中 25℃ 下避光培养,每组样品均设置 2 个平行样^[21]。

1.5 反硝化实验

当土壤样品中含水率高于 60% 孔隙含水率时,土壤内部处于厌氧条件,氮转化过程主要以反硝化过程为主^[21]。与硝化实验流程相同,保持含水率为 25%,换算成孔隙含水率为 68%(高于 60%)。密闭具塞血清瓶,投加的硝酸盐氮负荷为 200 mg · kg⁻¹,考察矿化垃圾样品与粘土样品中微生物对硝酸盐氮的去除能力^[21]。

2 结果与讨论

2.1 SEM 电镜

矿化垃圾颗粒物微观形态丰富(图1),形状多以不规则多面球体为主,颗粒表面层凹凸不平的层状结构,比表面积大(表1)。且颗粒间空隙较大,利于自然通风复氧和好氧微域的存在。

2.2 磷吸附能力

矿化垃圾颗粒(过2.00 mm筛)对磷吸附能力如图2所示。不难发现,矿化垃圾对磷的吸附

能力远高于粘土,仅矿化垃圾填料吸附行为可采用 Freundlich 等温吸附式来模拟,计算所得饱和吸附量为 $2\ 914\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,比文献中报道的粉煤灰(Coal slag)高出1倍左右^[11]。

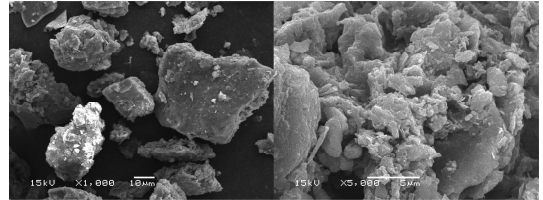


图1 矿化垃圾的SEM电镜扫描

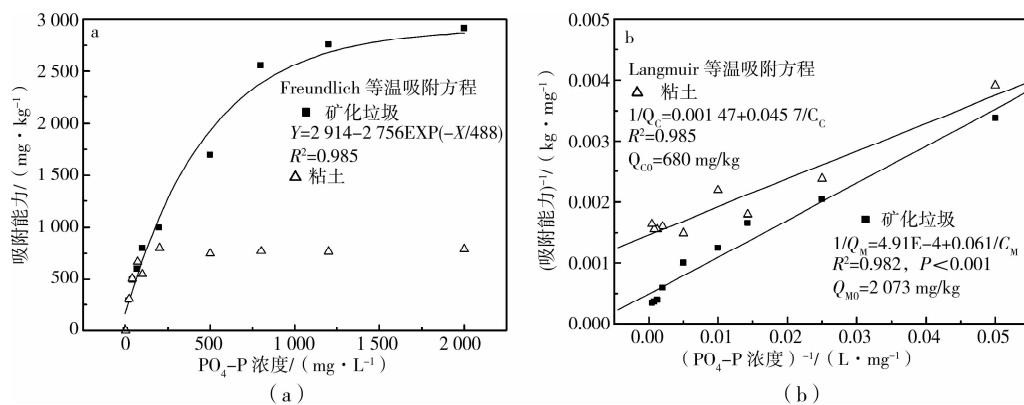


图2 矿化垃圾与稻田土壤吸附磷的比较

矿化垃圾颗粒与粘土颗粒吸附行为均可采用 Langmuir 等温吸附方程式来模拟(图2(b)),按照方程式计算所得矿化垃圾最大吸附量为 $2\ 073\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,为粘土吸附最大量的3倍多。

2.3 吸附速率的对比

吸附速率常数 K 值反映了矿化垃圾对水体中磷的吸附能级, K 值越大,反应的自发程度愈强,生成物愈稳定。为了进一步比较研究矿化垃圾与粘土颗粒对磷的吸收能力,对过0.15 mm筛的矿化垃圾与粘土在磷溶液浓度 $4\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 下进行吸附速率对比

试验(图3)。结果表明:矿化垃圾与粘土颗粒对磷的吸附均符合零级动力学方程,矿化垃圾颗粒的吸附速率常数约为粘土颗粒的3.3倍。

2.4 磷的解析

吸附态磷的解吸是吸附的逆过程,也是描述矿化垃圾吸附磷特性的重要指标,涉及到实际应用中筛选矿化垃圾填料作为磷库的安全性。图4给出列磷的吸附与解析结果,磷的解析率仅在30%左右波动,比文献中报道土壤的磷解析率低50%左右^[20],表明矿化垃圾填埋表现出良好的吸附性能。

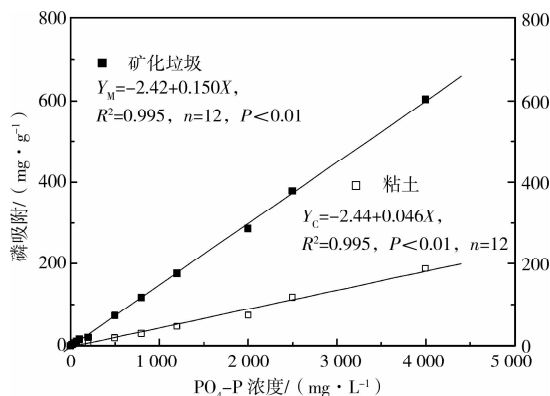


图3 矿化垃圾与粘土样对磷吸附速率的对比

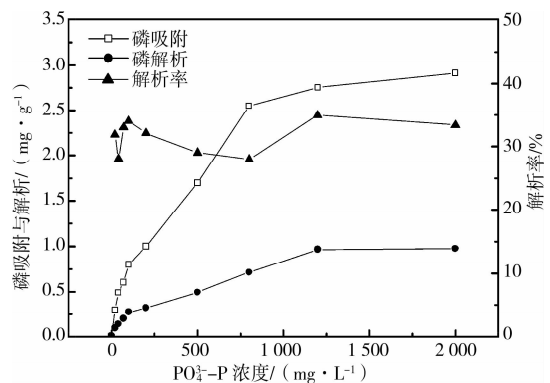


图4 矿化垃圾对磷解析行为分析

2.5 硝化能力

矿化垃圾与粘土土样硝化能力实验结果如图 5 所示,随着培养时间的增加,样品中氨氮浓度迅速下

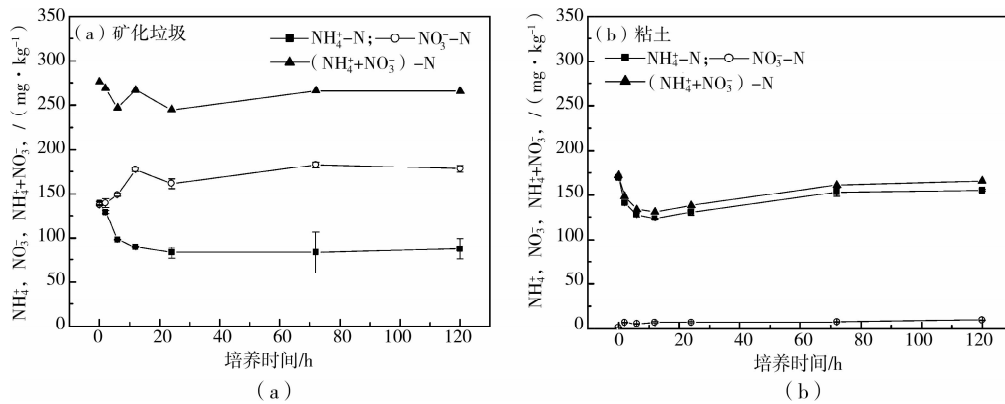


图 5 矿化垃圾颗粒中硝化能力实验

培养实验前 24 h 内,矿化垃圾样品中氨氮的浓度从 $129 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降到 $83.0 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$;与此同时,硝酸盐氮含量从 $137 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$ 上升到 $170 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 5(a))。而同期内,粘土样品中氨氮的浓度下降和硝酸盐氮含量的上升幅度分别为矿化垃圾样品的 1/2 和 1/6(图 5(b))。

2.6 反硝化能力

投加 $200 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的硝酸盐后,矿化垃圾样

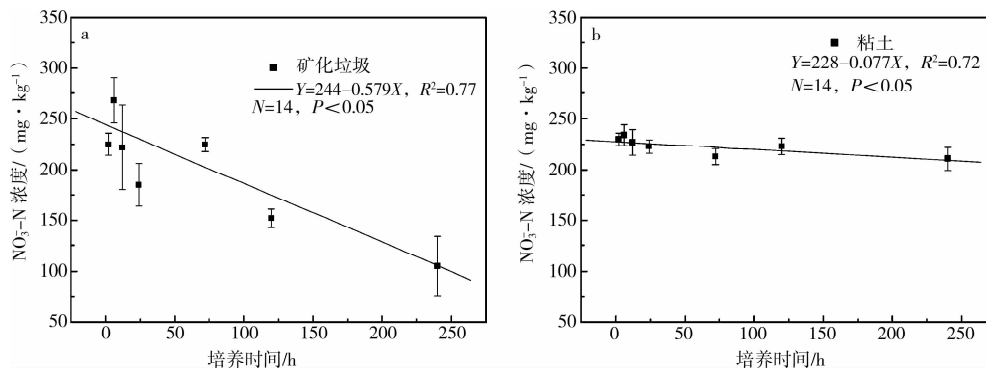


图 6 矿化垃圾与粘土样反硝化能力的对比

3 结论

1) 矿化垃圾吸附磷的速率和饱和吸附能力均为粘土的 3 倍多,矿化垃圾饱和和吸附能力比文献报道粉煤灰高出 1 倍,磷解析率仅约为 30%,表明矿化垃圾填料具备良好的磷库性能;矿化垃圾磷吸附行为可采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程来描述。

2) 矿化垃圾对投加的氨氮和硝态氮的转化能力强,批式试验研究结果显示,硝化试验中对氨氮转化能力和反硝化试验中硝酸盐氮的去除能力分别为粘

降,而硝酸盐氮的浓度迅速上升,但矿化垃圾样品中上升和下降的幅度均高于粘土样品。

品和粘土样品中硝酸盐氮均出现下降趋势,其中,矿化垃圾填料对硝酸盐氮的反硝化能力明显高于粘土样品(图 6)。采用零级动力学方程可较好的模拟样品中硝酸盐氮的降解行为,矿化垃圾样品降解速率常数 K 值为粘土样品 7.5 倍。矿化垃圾硝化反硝化能力强的结果与前期研究中矿化垃圾自身存在大量的氨氧化菌和硝化菌的现象相吻合^[17, 22]。

土的 2 倍和 7.5 倍。

3) 基于矿化垃圾具有磷吸附容量大、磷解吸率低和氮转化能力强的特点,综合考虑矿化垃圾的表面积大和微生物丰富的优点,因此可筛选矿化垃圾作为滤池和人工湿地等填料去除污水中的氮磷。

参考文献:

- [1] LI X M, GUO L, YANG Q, et al. Removal of carbon and nutrients from low strength domestic wastewater by expanded granular sludge bed-zeolite bed filtration (EGSB-ZBF) integrated treatment concept [J]. Process Biochemistry, 2007, 42: 1173-1179.

- [2] ZHANG J, CAO X S, MENG X Z. Sustainable urban sewerage system and its application in China [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2007, 51(2): 284-293.
- [3] 国家环保总局. 中国环境状况[M]. 北京: 中国环境出版社, 2000.
- [4] WANG J, HUANG Y, ZHAO X. Performance and characteristics of an anaerobic baffled reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2004, 93(2): 205-208.
- [5] 柴世伟, 裴晓梅, 张亚雷, 等. 农业面源污染及其控制技术研究 [J]. *水土保持学报*, 2006, 20(6), 192-195. CHAI SHI-WEI, PEI XIAO-MEI, ZHANG YA-LEI, et al. Research on agricultural diffuse pollution and controlling technology [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2006, 20(6), 192-195.
- [6] BEHLING E, DIAZ A, COLINA G, et al. Domestic wastewater treatment using a UASB reactor [J]. *Bioresource Technology*, 1997, 61(3): 239-245.
- [7] AIYUK S, AMOAKO J, RASKIN L, et al. Removal of carbon and nutrients from domestic wastewater using a low investment, integrated treatment concept [J]. *Water Research*, 2004, 38(13): 3031-3042.
- [8] LIEW ABDULLAH AG, IDRIS A, AHMADUN FR, et al. A kinetic study of a membrane anaerobic reactor (MAR) for treatment of sewage sludge [J]. *Desalination*, 2005, 183(1/2/3): 439-445.
- [9] SAKTAYWIN W, TSUNO H, NAGARE H, et al. Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery [J]. *Water Research*, 2005, 39(5): 902-910.
- [10] SATO N, OKUBO T, ONODERA T, et al. Economic evaluation of sewage treatment processes in India [J]. *Journal of Environmental Management*, 2007, 84(4): 447-460.
- [11] CHAN S Y, TSANG Y F, CHU H, et al. Performance study of vegetated sequencing batch coal slag bed treating domestic wastewater in suburban area [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 3774-3781.
- [12] CUI L H, ZHU X Z, LUO S M, et al. Purification efficiency of vertical-flow wetland system constructed by coal slag and turf Adsorbing medium on municipal wastewater [J]. *China Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(4): 597-600.
- [13] JUNG J Y, CHUNG Y C, SHIN H S, et al. Enhanced ammonia nitrogen removal using consistent biological regeneration and ammonium exchange of zeolite in modified SBR process [J]. *Water Research*, 2004, 38, 347-354.
- [14] OBAJA D, MACE S, MATA-ALVAREZ J. Biological nutrient removal by a sequencing batch reactor (SBR) using an internal organic carbon source in digested piggery wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96: 7-14.
- [15] ZHAO Y, CHEN Z, SHI Q, et al. Monitoring and long-term prediction for the refuse compositions and settlement in large-scale landfill [J]. *Waste Management and Research*, 2001, 19(2), 160-168.
- [16] ZHAO Y, LI H, WU J, et al. Treatment of leachate by aged refuse-based biofilter [J]. *Journal of Environmental Management*, 2002, 128(7): 662-668.
- [17] ZHAO Y C, LOU Z Y, GUO Y L, et al. Treatment of sewage using an aged-refuse-based bioreactor [J]. *Journal of Environmental Management*, 2007, 82: 32-38.
- [18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 62-141.
- [19] BRIX H, ARIAS CA, BUBBA M. Media selection for sustainable phosphorous removal in subsurface flow constructed wetlands [J]. *Water Science and Technology*, 2001(44): 47-54.
- [20] 王旭东, 杨雪芹. 聚丙烯酰胺对磷素在土壤中吸附-解析与迁移的影响[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(2): 300-305. WANG XU-DONG, YANG XUE-QIN. Effect of polyacrylamide on phosphorus adsorption, desorption and translocation [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(2): 300-305.
- [21] ZHANG H H, HE P J, SHAO L M. Ammonia volatilization, N₂O and CO₂ emissions from landfill leachate-irrigated soils [J]. *Waste Management*, 2010(30): 119-124.
- [22] BARLAZ M A, SCHARFER D M, HAM R K. Bacterial population development and chemical characteristics of refuse decomposition in a simulated sanitary landfill [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1989, 55: 55-65.