

氧化石墨烯-FeCl₃改性沸石联合生物预处理对氨氮的强化处理研究*

李冬梅¹ 吴翠如¹ 叶挺进² 黄俊¹ 刘贝² 任毅³ 蒋树贤¹

(1.广东工业大学土木与交通工程学院,广东 广州 510006;2.佛山水业集团有限公司,广东 佛山 528500;

3.中水珠江规划勘测设计有限公司,广东 广州 510610)

摘要 以氧化石墨烯(GO)和FeCl₃·6H₂O为改性剂,制备GO-FeCl₃改性沸石,与生物预处理技术结合,对含(2.98±0.38) mg/L氨氮的微污染水进行强化处理,探讨了GO-FeCl₃改性沸石表面的挂膜性能以及GO-FeCl₃改性沸石的表面特性,并对GO-FeCl₃改性沸石、FeCl₃改性石英砂(IOCS)和普通石英砂(RQS)3种滤料联合生物预处理的强化处理效果进行了比较分析。结果表明:(1)与RQS和IOCS比较,GO-FeCl₃改性沸石表面生物量最高(17.26 μg/cm²);(2)GO-FeCl₃改性沸石联合生物预处理,对氨氮的去除率最高(95.60%),出水中悬浮物粒径最小(由进水的458.70 nm下降至1.49 nm),生物安全性最高;(3)GO-FeCl₃改性沸石比表面积最大,表面结构更加复杂且多孔,表面含有羟基、羧基等官能团,且煅烧过程形成的Fe₃O₄和α-FeOOH与GO结合,具有一定的可见光催化作用,因而强化处理效果最好。

关键词 氧化石墨烯-FeCl₃改性沸石 生物预处理 氨氮 生物挂膜 表面形态 强化处理

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2019.07.001

Study on enhanced treatment effect of ammonia nitrogen by graphene oxide-FeCl₃ coated zeolite combined with biological pretreatment LI Dongmei¹, WU Cuiru¹, YE Tingjin², HUANG Jun¹, LIU Bei², REN Yi³, JIANG Shuxian¹. (1.School of Civil and Transportation Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou Guangdong 510006; 2.Foshan Water Affairs Group Co., Ltd., Foshan Guangdong 528500; 3.China Water Resources Pearl River Planning Surveying & Designing Co., Ltd., Guangzhou Guangdong 510610)

Abstract: Enhanced treatment of the micropollutant ammonia nitrogen with the concentration of (2.98±0.38) mg/L was conducted by graphene oxide (GO)-FeCl₃ coated zeolite (GO and FeCl₃·6H₂O as modifiers) combined with biological pretreatment. The biofilm formation performance on the surface of GO-FeCl₃ coated zeolite, and its morphological characteristics were investigated. The comparison of enhanced treatment effects were done by the combination of three filtration materials with the biological pretreatment. Three filtration materials were GO-FeCl₃ coated zeolite, FeCl₃ coated quartz sand (IOCS) and raw quartz sand (RQS). The experimental results were indicated that: (1) the biomass on the surface of GO-FeCl₃ coated zeolite was 17.26 μg/cm², which was higher than that on the surface of RQS and IOCS. (2) Combined with the biological pretreatment, GO-FeCl₃ coated zeolite had the highest removal rate of ammonia nitrogen (95.60%). The particle size of the effluent from the filtration column filled with GO-FeCl₃ coated zeolite decreased from 458.70 nm to 1.49 nm, which meant the filtered water was the highest biosafety. (3) Compared with IOCS and RQS, GO-FeCl₃ coated zeolite showed the biggest specific surface area and the most complex and porous surface structure. GO-FeCl₃ coated zeolite had the best enhanced treatment efficiency for the adsorption of ammonia nitrogen, because there were special functional groups on its surface, such as hydroxyl, carboxyl. Meanwhile, GO-FeCl₃ coated zeolite had performed some certain photocatalysis behaviors based on the combination of GO with Fe₃O₄ and α-FeOOH coated on its surface.

Keywords: graphene oxide-FeCl₃ coated zeolite; biological pretreatment; ammonia nitrogen; biofilm colonization; surface morphology; enhanced treatment

根据《2016 中国环境状况公报》,在全国 1 940 个地表水国控断面(点位)中,水质为《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)Ⅲ类以下的水质断面占 32.3%,主要污染指标为氨氮、COD 等,属于微污染

水^[1]。水中大量的氨氮会导致消毒副产物的生成量增加,使饮用水氯化后的致突变活性增强^[2]。传统的净水工艺(混凝—沉淀—过滤—消毒)难以有效去除溶解性氨氮^[3]。生物技术是有效去除水中小分子

第一作者:李冬梅,女,1972 年生,博士,教授,主要从事高效低能耗的水质控制理论与技术、光催化分离膜制备理论与技术研究。

* 国家自然科学基金资助项目(No. 51378129、No. 51108094);广东省自然科学基金资助项目(No. 2017A030313321、No. 2015A030313494);广东省普通高校特色创新类项目(No. 2015GXJN0355); <http://www.zjzjpc.com>

有机物与氨氮的可行途径^[4]。

目前,国内外利用生物技术处理含氨氮的微污染水已取得较好的效果^[5-6],但仍然存在生物挂膜时间长、生物膜易脱落、处理效果不稳定等问题^[7]。以氧化石墨烯(GO)和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为改性剂,制备 GO- FeCl_3 改性沸石,并与生物预处理技术联合,对佛山市东平河含氨氮的微污染水进行强化处理,考察了其表面形态特征与强化处理效果,并与 FeCl_3 改性石英砂(IOCS)和普通砂(RQS)与生物预处理联合的强化处理效果进行了对比分析,以期为水处理技术开发提供一种新的研究理论和思路。

1 材料与方法

1.1 材料

用于过滤的滤料包括:自制 GO- FeCl_3 改性沸石(制备方法参见文献[8]),比表面积 $11.785 \text{ m}^2/\text{g}$,粒径 $0.8 \sim 1.4 \text{ mm}$;自制 IOCS(制备方法参见文献[8]),比表面积 $2.985 \text{ m}^2/\text{g}$,粒径 $0.8 \sim 1.4 \text{ mm}$;RQS,比表面积 $0.256 \text{ m}^2/\text{g}$,粒径 $0.6 \sim 1.2 \text{ mm}$ 。生物预处理反应器中生物载体为聚氨酯泡沫悬浮填料,孔隙率超过 95%,规格为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。 NH_4Cl 为分析纯。

1.2 试验水质及分析方法

试验以佛山市东平河水作为原水,采用人工投加 NH_4Cl 的方式调节进水氨氮浓度。原水浊度为 $(19.94 \pm 11.65) \text{ NTU}$,pH 为 7.57 ± 0.13 ,DO 为 $(6.28 \pm 0.84) \text{ mg/L}$,水温为 $(19.45 \pm 1.82) ^\circ\text{C}$,氨氮为 $(2.98 \pm 0.38) \text{ mg/L}$,亚硝酸盐氮为 $(0.19 \pm 0.04) \text{ mg/L}$,悬浮物粒径为 458.70 nm 。水质指标的检测方法参考文献[9]。浊度采用 HACH 2100P 型浊度计测定,pH 采用 PHS-3B 型 pH 计测定,DO 和水温

采用 320D-01 型精密便携式 DO 测量仪测定,氨氮采用纳氏比色法测定,亚硝酸盐氮采用 N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸分光光度法测定,生物量采用总有机碳(TOC)法测定,粒径采用 ZEN3600 型粒度/Zeta 电位分析仪测定,表面官能团采用 Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪测定,微观形貌采用 S3400N 型扫描电子显微镜(SEM)观察。

1.3 试验装置

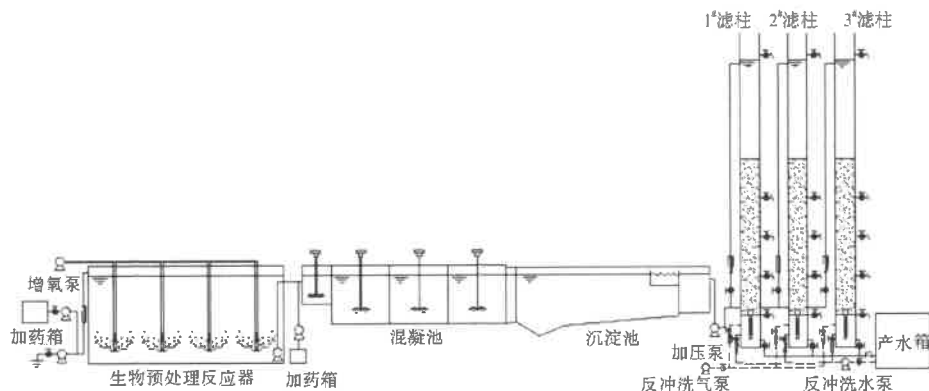
试验装置采用小型移动式水处理工艺装置(见图 1),主体由有机玻璃制成,主要分为生物预处理反应器、混凝池、沉淀池、滤柱、产水箱 5 部分。其中生物预处理反应器为 $120 \text{ cm}(\text{长}) \times 45 \text{ cm}(\text{宽}) \times 50 \text{ cm}(\text{高})$ (有效水深为 27 cm),分为 5 格,进水流量为 150 L/h ,停留时间为 1 h ,池底设有微孔曝气器($\Phi 80 \text{ mm}$,设计通气量 250 L/h)。滤柱内径为 10 cm ,滤层高度为 100 cm ,水流方向向下,流速为 6 m/h , 24 h 运行。微生物依靠原水中含有的营养物质,在悬浮填料以及滤料表面附着自然生长形成生物膜。试验中,RQS、IOCS 以及 GO- FeCl_3 改性沸石分别与生物预处理联合的强化处理工艺称为联合工艺 1、联合工艺 2 和联合工艺 3。

2 结果与讨论

2.1 氨氮去除率

运用生物技术对微污染水进行处理时,氨氮去除率保持稳定可以作为生物膜成熟的标志之一^[10]。3 种联合工艺对氨氮的去除效果见图 2。

由图 2 可知,联合工艺的挂膜稳定期均为 7 d 。稳定运行阶段,联合工艺 3 对氨氮的去除率高达 95.60%;联合工艺 1 和联合工艺 2 的氨氮去除率分别为 90.29% 和 94.99%,但联合工艺 1 的氨氮去除



注:1# 滤柱的滤料为 RQS,2# 滤柱的滤料为 IOCS,3# 滤柱的滤料为 GO- FeCl_3 改性沸石。

图 1 小型移动式水处理工艺装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of small mobile water treatment plant

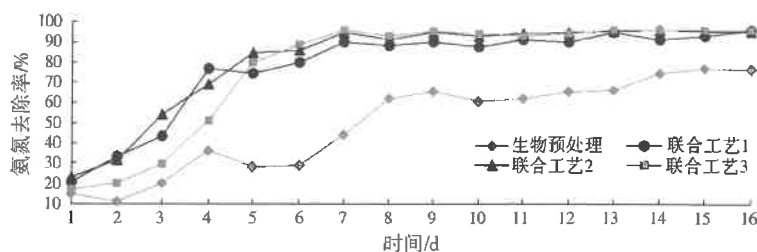


图2 3种联合工艺对氨氮的去除效果

Fig.2 Removal efficiency of ammonia nitrogen by three combined processes

率较不稳定。

尽管原水属于贫营养水质,滤料表面的生物量相对较少,但联合工艺3去除效果最稳定,且去除率最高。主要原因是可能是,GO-FeCl₃改性沸石表面粗糙,比表面积大,孔隙率发达^[11],且表面引入了GO的羟基、羧基、环氧酮基等亲水官能团,能有效截留来自生物预处理出水中的微生物(如硝化细菌等),并为其提供适宜生存与生长的环境。

联合工艺1对氨氮的去除率不稳定,这是由于RQS表面较光滑,生物容易剥落而引起表面生物量不稳定。而IOCS或GO-FeCl₃改性沸石两种滤料表面丰富的孔隙能为微生物的生长提供良好的附着环境。同时,牢固附着在滤料表面的纳米改性层能富集贫营养环境下的污染物与水流中的DO到滤料表面,便于微生物生长繁殖。因此,在吸附截留与生物氧化功能双重作用下,联合工艺2与联合工艺3对氨氮去除率高,效果稳定。

另外,试验检测结果还发现,联合工艺3的出水中,亚硝酸盐氮接近0 mg/L,无积累现象。这说明硝化反应完全,亚硝酸盐氮全部转化为硝酸盐氮。且该出水中硝酸盐氮的平均质量浓度为4.07 mg/L,满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求。

2.2 悬浮填料与滤料表面的生物量

氨氮主要通过生物膜的生物降解作用而被去除,而降解速率与载体表面的生物量有着直接的相关关系^[12-13]。稳定运行阶段(运行10~16 d),聚氨酯泡沫悬浮填料、RQS、IOCS与GO-FeCl₃改性沸石表面的生物量(以TOC计)测定结果如表1所示。

表1 悬浮填料与滤料表面的生物量比较
Table 1 Comparison of biomass on the surface of filler and suspended filler $\mu\text{g}/\text{cm}^3$

项目	聚氨酯泡沫	RQS	IOCS	GO-FeCl ₃ 改性沸石
生物量	78.60	15.87	16.30	17.26

从表1可知,在装置稳定运行之后,聚氨酯泡沫

悬浮填料表面生物量最高(78.60 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$)。主要原因是,与滤前水(进入滤柱过滤前的水)相比,原水中微生物较丰富,水中营养物质能满足微生物的生长与繁殖。同时,悬浮填料亲水性好、孔隙率高、微生物较易附着,生物膜成熟相对较快。原水经过生物预处理后,营养物质不断被生物分解利用,浓度逐渐降低。水中营养物质浓度成为限制滤料表面生物量增长的主要原因。自然挂膜稳定后,GO-FeCl₃改性沸石表面附着生物量能增长至17.26 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$,比RQS和IOCS表面的生物量高。可能原因是,GO-FeCl₃改性沸石表面孔隙发达,比表面积大,吸附能力强,在贫营养环境下,相比RQS与IOCS,能更有效截留生物预处理出水中的硝化细菌等微生物并为其提供适宜的生存环境,与2.1节的结论相符。

2.3 悬浮物粒径的分布规律

联合工艺能有效去除水中氨氮,但考虑到附着的微生物成熟后脱落,存在出水生物安全性的问题^[14]。因此,联合工艺处理后水中悬浮物粒径是否达标是检验联合工艺的一个重要指标。

从图3可知,从生物预处理到过滤工艺,水中悬浮物粒径逐渐变小。经联合工艺1和联合工艺2处理后,悬浮物粒径由进水时的458.70 nm分别下降至105.70、4.85 nm。GO-FeCl₃改性沸石对小粒径悬浮物有显著的截留效果,联合工艺3出水的悬浮物粒径下降至1.49 nm。悬浮物粒径下降意味着水中的有机物、细菌、病毒等微生物含量降低。这不仅可以提升消毒环节对残留微生物的杀菌效果,还有利于降低卤化有机物的生成量^[15-17]。这是因为GO-FeCl₃改性沸石表面带有GO改性剂引入的羟基、羧基、环氧酮基等亲水官能团,而FeCl₃·6H₂O作为改性剂在煅烧过程易于在沸石表面形成Fe₃O₄和 α -FeOOH,这些铁氧化物与GO的复合物具有微弱的可见光催化作用,再联合滤料表面的生物降解作用,对有机污染物和氨氮有着优异的吸附特性与一定的光催化降解效果^[18]。与此同时,附着在滤料

表面的生物膜增加了滤料表面的活性和黏度,进一步缩小了滤料间间隙,使其吸附截留作用得到充分发挥;此外,具有更大比表面积和粗糙度的GO-FeCl₃改性沸石滤料显著强化了滤柱的吸附截留性能。在物理吸附、化学吸附以及生化作用下,联合工艺3的出水浊度低于0.5 NTU,悬浮物粒径最小。

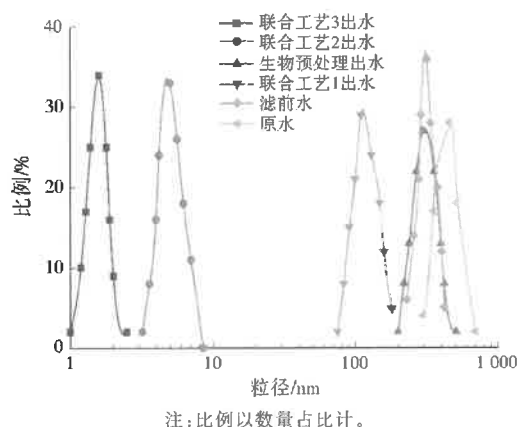


图3 各工艺出水中悬浮物粒径的分布规律
Fig.3 Suspended particle size distribution regularity of the effluent from different processes

2.4 RQS、IOCS 和GO-FeCl₃改性沸石表面特征

GO-FeCl₃改性沸石经过GO改性剂改性后,性能得到显著提升,利用FTIR分析其改性后表面官能团的变化,结果见图4。

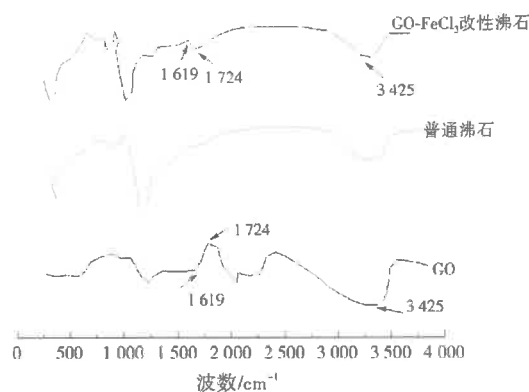


图4 GO-FeCl₃改性沸石、普通沸石和GO的FTIR图谱
Fig.4 FTIR spectrum of GO-FeCl₃ coated zeolite, ordinary zeolite and GO

由图4可知,GO-FeCl₃改性沸石相比普通沸石,在1619 cm⁻¹出现C=C伸缩振动峰,在1724 cm⁻¹处出现边缘羟基或羰基伸缩振动峰。同时发现,在3425 cm⁻¹处由于羟基的伸缩振动耦合作用出现了宽而强的吸收带,属于水分子伸缩振动带。以上变化主要是由于改性剂GO为GO-FeCl₃改性沸石表面带入了大量的羟基、羰基等官能团。

与RQS相比,IOCS与GO-FeCl₃改性沸石对氨氮的去除效果有明显的优势,主要由于其表面形态结构显著不同(见图5),而导致比表面积与吸附特性存在明显差异。

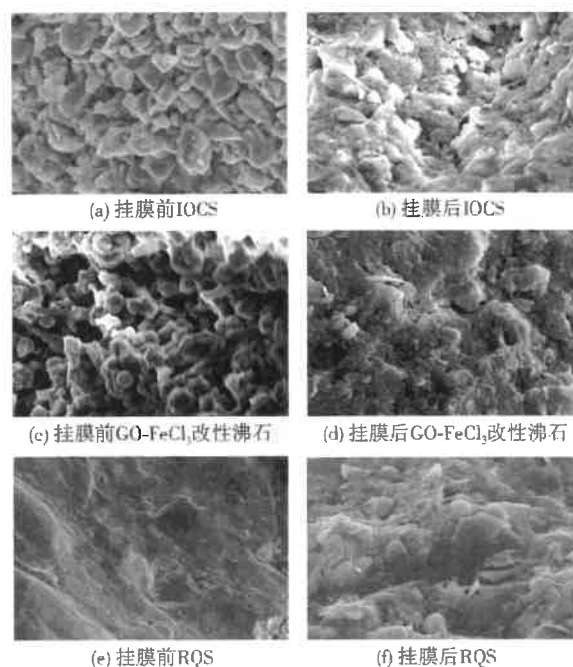


图5 IOCS、GO-FeCl₃改性沸石与RQS的SEM照片(×5 000)
Fig.5 SEM photos of IOCS,GO-FeCl₃ coated zeolite and RQS (×5 000)

IOCS表面孔隙十分密集,呈块状及针状,具有较大的比表面积(2.985 m²/g),因而具有很高的吸附容量^[8]。IOCS表面主要为Fe₃O₄与α-FeOOH,α-FeOOH稳定性强,吸附性能好,提高了滤料表面等电点,有利于微生物附着。GO-FeCl₃改性沸石表面孔隙最小,孔隙率最高,结构更复杂,其比表面积约为IOCS的4倍(11.785 m²/g),吸附能力比IOCS更强。Fe₃O₄、α-FeOOH和GO结合,具有一定可见光催化作用。GO-FeCl₃改性沸石表面含有羟基、羧基等官能团,这些官能团是去除污染物的活性吸附位点,对污染物的吸附起着关键作用,其存在使GO-FeCl₃改性沸石吸附性能进一步增强。挂膜后的GO-FeCl₃改性沸石表面附着一层薄薄的生物膜,其结构致密,有很多孔隙延伸至颗粒内部,显著增大了其比表面积。因此,GO-FeCl₃改性沸石对氨氮的强化处理效果最好。与上述两种改性滤料相比,RQS的表面平整光滑,比表面积小(0.256 m²/g)、吸附容量较小,微生物附着量较低,去除氨氮主要依靠机械截留作用,生化作用相对较弱。

3 结 论

(1) GO-FeCl₃改性沸石表面稳定挂膜期为7 d,表面生物量达到17.26 μg/cm³,比RQS和IOCS的表面生物量高。

(2) GO-FeCl₃改性沸石联合生物预处理对氨氮的去除效果最好,去除率高达95.60%;强化处理后出水中悬浮物粒径最小(由进水的458.70 nm下降至1.49 nm),出水生物安全性最高;而RQS及IOCS联合生物预处理出水悬浮物粒径分别下降至105.70、4.85 nm,对氨氮的去除率分别为90.29%和94.99%,出水生物安全性不及GO-FeCl₃改性沸石联合生物预处理。

(3) 相比RQS和IOCS,GO-FeCl₃改性沸石比表面积最大,表面结构更加复杂且多孔,粗糙程度增加。GO-FeCl₃改性沸石表面含有的羟基、羧基等官能团,使其对氨氮等的吸附性能增强;同时,FeCl₃·6H₂O作为改性剂在煅烧过程在沸石表面形成Fe₃O₄与α-FeOOH。这些铁氧化物与GO结合,具有一定的可见光催化活性,对污染物强化处理效果进一步增强。

参考文献:

- [1] 环境保护部.2016 中国环境状况公报[EB/OL].[2017-09-25].
<http://www.mee.gov.cn/hjzl/zghjzkqb/lnzghjzkqb/201706/P020170605833655914077.pdf>.
- [2] RICHARDSON S D,POSTIGO C.Drinking water disinfection by-products[M].Heidelberg:Springer,2011.
- [3] COATS E R,MOCKOS A,LOGE F J.Post-anoxic denitrification driven by PHA and glycogen within enhanced biological phosphorus removal[J].Bioresource Technology,2011,102(2):1019-1027.
- [4] 付斌,陆少鸣,张菊萍,等.悬浮陶粒-活性炭双层填料曝气生物滤池处理高氨氮原水的实验研究[J].水处理技术,2015,41(1):116-119.
- [5] 杨敬梅.曝气生物滤池对微污染水处理的试验研究[D].重庆:重庆交通大学,2012.
- [6] HASAN H A,ABDULLAH S R,KAMARUDIN S K,et al.Effective curves of completing simultaneous ammonium and manganese removal in polluted water using a biological aerated filter[J].Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2015,30:153-159.
- [7] 李子亚.生物预处理耦合新型改性砂对NH₃-N的去除效果研究[D].广州:广东工业大学,2015.
- [8] 黄辉.氧化铁改性石英砂制备工艺条件的最优化研究[D].广州:广东工业大学,2011.
- [9] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2009.
- [10] 李亚峰,张娟,张佩泽,等.曝气生物滤池的自然挂膜启动分析[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2008,24(6):1035-1038.
- [11] 罗斌.氧化石墨烯-三氯化铁复合改性沸石的制备及其吸附性能研究[D].广州:广东工业大学,2017.
- [12] 姜丽丽,周律,李思敏,等.复合生物膜系统的营养物去除效应及生物膜特征[J].中国给水排水,2012,28(15):24-27.
- [13] 崔勇,王月,王晓丽,等.自然水体生物膜有机质含量测定方法的建立与评价[J].科学技术与工程,2005,5(16):1167-1169.
- [14] 乔铁军,张锡辉,张金松.三种深度处理工艺出水的微生物安全性比较[J].中国给水排水,2010,26(7):30-33.
- [15] 祝玲.给水处理中臭氧-活性炭工艺微生物安全性研究[D].北京:清华大学,2010.
- [16] HALL T,CROLL B.Particle counters as tools for managing *Cryptosporidium* risk in water treatment[J].Water Science & Technology,1997,36(4):143-149.
- [17] MADGE B A,JENSEN J N.Ultraviolet disinfection of fecal coliform in municipal wastewater: effects of particle size[J].Water Environment Research,2006,78(3):294-304.
- [18] 孟海婷.石墨烯及其衍生物在水处理中的研究进展[J].科技创新与应用,2017(15):78.

编辑:徐婷婷 (收稿日期:2018-11-14)