

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.07.014

## 改性沸石固定微藻用于鱼塘养殖尾水脱氮

王雪健<sup>1</sup>, 王艳<sup>1</sup>, 吉世明<sup>2</sup>, 朱斌<sup>2</sup>, 闫志成<sup>1</sup>, 万金泉<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学 环境与能源学院, 广东 广州 510006; 2. 广东顺控自华科技有限公司, 广东 佛山 528300)

**摘要:** 为解决低C/N鱼塘养殖尾水难以高效脱氮的问题,制备了壳聚糖-Na型双改性多孔活化沸石(Na-Zeo@CS)作为小球藻固定材料,比较天然斜发沸石、壳聚糖和Na-Zeo@CS对小球藻的吸附沉降效率,并在此基础上对负载小球藻的Na-Zeo@CS降解含氮污染物的效果进行研究。结果表明,制备的Na-Zeo@CS在投加量为4.0 g/L、水体pH为5~7、藻初始密度为0.2~0.6 g/L的条件下具有较好的藻细胞吸附沉降效果。负载小球藻的Na-Zeo@CS在72 h后对水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除率分别为83.81%和45.02%,小球藻通过解附Na-Zeo@CS吸附的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 完成生物再生,经再生后的Na-Zeo@CS对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附容量最高可达再生前的86.45%。采用扫描电子显微镜(SEM)对产物进行表征,观察到Na-Zeo@CS表面附着了大量小球藻,分析认为Na-Zeo@CS通过静电吸引和网捕絮凝作用吸附小球藻,降低了藻细胞表面的电荷,使其脱稳沉降。

**关键词:** 鱼塘养殖尾水; 低C/N; 生物沸石; 壳聚糖; 小球藻; 脱氮

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)07-0095-07

## Modified Zeolite-immobilized Microalgae for Nitrogen Removal from Fishpond Wastewater

WANG Xue-jian<sup>1</sup>, WANG Yan<sup>1</sup>, JI Shi-ming<sup>2</sup>, ZHU Bin<sup>2</sup>, YAN Zhi-cheng<sup>1</sup>,  
WAN Jin-quan<sup>1</sup>

(1. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Guangdong Shunkong Zihua Technology Co. Ltd., Foshan 528300, China)

**Abstract:** To address the challenge of efficiently removing nitrogen from fishpond wastewater with a low carbon to nitrogen (C/N) ratio, chitosan-Na type double modified porous activated zeolite (Na-Zeo@CS) was prepared as an attached growth material for *Chlorella*. The adsorption and sedimentation efficiencies of natural clinoptilolite, chitosan, and Na-Zeo@CS on *Chlorella* were compared. Additionally, the performance of Na-Zeo@CS loaded with *Chlorella* in degrading nitrogen-containing pollutants was investigated. The prepared Na-Zeo@CS demonstrated excellent adsorption and sedimentation performance for algal cells when the dosage was 4.0 g/L, the pH range was 5 to 7, and the initial algal density was between 0.2 g/L and 0.6 g/L. After 72 hours, the removal efficiencies of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  and  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  by Na-Zeo@CS loaded with *Chlorella* were 83.81% and 45.02%, respectively. *Chlorella* facilitated biological regeneration through the desorption of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  from Na-Zeo@CS. The adsorption capacity of

基金项目: 广东省佛山市科技创新项目(2130218003140)

通信作者: 王艳 E-mail: yanwang@scut.edu.cn

the regenerated Na-Zeo@CS for  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  was restored to 86.45% of its original capacity prior to regeneration. The products were characterized using scanning electron microscopy (SEM). Observations revealed a significant number of *Chlorella* adhered to the surface of Na-Zeo@CS. Analysis indicated that the adsorption mechanism involved electrostatic attraction and net flocculation, which reduced the surface charge of the algal cells, leading to destabilization and subsequent settling.

**Key words:** fishpond wastewater; low carbon to nitrogen ratio (C/N); biozeolite; chitosan; *Chlorella*; nitrogen removal

随着我国科技的迅速发展和人民生活水平的不断提高,对畜禽产品的需求不断增加,这也促进了我国水产养殖业的高质量发展。高密度水产养殖尾水中含有大量的 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 和 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 等污染物,具有COD浓度相对较低、N和P浓度较高的特点,处理时存在碳源不足的问题<sup>[1]</sup>,难以满足传统活性污泥法对碳源的需求,影响了脱氮效果,同时水华季节性暴发频率高,难以保证水环境质量与生态环境安全<sup>[2]</sup>。对于低C/N水体,微藻工艺是现在推广的廉价、处理效果好的技术之一<sup>[2]</sup>,然而悬浮态微藻易随出水流出,造成藻类泄漏,目前大多数研究集中于活性污泥(即细菌)形成的生物黏土,对于微藻负载形成的生物黏土以及在低C/N水体中的应用研究相对较少,因此开发高效脱氮的微藻生物固定材料是亟待解决的问题。

沸石具有较大的比表面积、较强的静电力与色散力,且沸石的晶格中含有 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 等,能与溶液中其他阳离子发生交换<sup>[3]</sup>。沸石具备的吸附与阳离子交换性能使其对 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 具有优异的吸收效果。壳聚糖是天然甲壳素经过脱乙酰过程得到的天然高分子有机物,具有良好的生物相容性和无毒性。当壳聚糖溶于酸性溶液时,其分子可以形成带正电荷的阳离子型多聚电解质,能够有效吸附负电荷<sup>[4]</sup>,然而当单独使用壳聚糖时稳定性差、易团聚等特性使其应用受到较大限制。笔者采用 $\text{NaHCO}_3$ 和壳聚糖对天然斜发沸石进行改性,探讨其吸附沉淀小球藻的效果,分析负载小球藻后改性沸石对 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 和 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 的去除效果,旨在为低C/N水产养殖尾水的同步脱氮沉降微藻提供新材料。

## 1 材料与方法

### 1.1 原材料

本试验所用的藻种为蛋白核小球藻(*Chlorella pyrenoidosa*);壳聚糖的脱乙酰度 $\geq 95.0\%$ ,黏度为

100~200 mPa·s,购于上海麦克林生化科技股份有限公司;冰醋酸含量为99.5%,购于上海麦克林生化科技股份有限公司;BG-11培养基购于青岛高科技工业园海博生物技术有限公司;沸石原料为天然斜发沸石; $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NaOH}$ 等试剂均为分析纯。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 Na-Zeo@CS的制备

使用去离子水冲洗沸石原料并干燥,按照沸石质量与 $\text{NaHCO}_3$ 溶液体积之比为25 g:1 L将沸石加入至0.8 mol/L的 $\text{NaHCO}_3$ 溶液中,搅拌12 h后放入马福炉中高温加热,在400 °C下加热240 min后得到Na型多孔活化沸石;取6 g Na型多孔活化沸石加入到200 mL壳聚糖浓度为7 g/L、冰醋酸含量为4%的混合溶液中,振荡搅拌24 h后用去离子水洗涤至滤液为中性,烘干后得到复合改性材料Na-Zeo@CS,使用60目过滤筛网筛选以后得到粒径均匀化的Na-Zeo@CS颗粒。

#### 1.2.2 吸光度标准曲线的绘制

取20 mL蛋白核小球藻培养液高速离心后烘干,计算小球藻密度。将小球藻培养液按一定的密度梯度进行稀释后,测定波长680 nm处的吸光度,同时扣除高速离心后小球藻培养液上清液的 $\text{OD}_{680}$ ,以避免小球藻培养液对吸光度的测定造成干扰。使用Origin软件对小球藻密度与 $\text{OD}_{680}$ 进行线性拟合。

#### 1.2.3 Na-Zeo@CS吸附沉降小球藻性能测试

通过对比Na-Zeo@CS投加量、吸附时间、水体pH和藻初始密度对小球藻沉降效果的影响,分析Na-Zeo@CS的沉降性能。

投加量及吸附时间影响试验:分别取250 mL小球藻液置于6个烧杯中,分别投加2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 g/L的Na-Zeo@CS,以120 r/min快速搅拌5 min后静置,在投加时间分别为0.5和6 h时于

液面下2 cm处取水样测定小球藻沉降率;单独沉降试验中天然沸石投加量与Na-Zeo@CS相同,壳聚糖投加量分别为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 g/L。

水体pH影响试验:分别取250 mL小球藻液置于5个烧杯中,调节水样pH分别为5、6、7、8、9,采用前述操作中Na-Zeo@CS的最佳投加量,沉降6 h,后续操作同上。

藻初始密度影响试验:分别取250 mL小球藻液置于8个烧杯中,稀释小球藻密度分别为0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5、2.0、3.0 g/L,采用上述操作中Na-Zeo@CS的最佳投加量与pH,沉降6 h,后续操作同上。

小球藻沉降率按式(1)计算。

$$R = \frac{OD_{680s} - OD_{680f}}{OD_{680s}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $R$ 为小球藻沉降率,%; $OD_{680s}$ 为初始时波长680 nm处的吸光度值; $OD_{680f}$ 为取样时波长680 nm处的吸光度值。

#### 1.2.4 Na-Zeo@CS脱氮性能测试

配制 $NH_4^+-N$ 浓度为25 mg/L或 $NO_3^--N$ 浓度为30 mg/L的水样,分别取500 mL置于4个烧杯中,分别加入天然沸石、Na-Zeo@CS、悬浮态小球藻和负载小球藻后的Na-Zeo@CS,在振荡培养箱中以25℃、120 r/min培养,于0、1、2、4、6、10、14、24、48、72 h检测水中 $NH_4^+-N$ 与 $NO_3^--N$ 浓度。保持 $NH_4^+-N$ 与 $NO_3^--N$ 初始浓度不变,调节pH分别为3、5、7、9、11,分别加入天然沸石、Na-Zeo@CS、悬浮态小球藻和负载小球藻后的Na-Zeo@CS,经过72 h后检测水中 $NH_4^+-N$ 与 $NO_3^--N$ 浓度。

#### 1.2.5 Na-Zeo@CS对鱼塘养殖尾水的处理效果

取最佳投加量的Na-Zeo@CS经负载小球藻后置于500 mL实际鱼塘养殖尾水中进行试验,在振荡培养箱中以25℃、120 r/min培养,分别于0、12、24、36、48、60、72 h取样,测定COD、 $NH_4^+-N$ 、 $NO_3^--N$ 和TN浓度。

## 2 结果与分析

### 2.1 小球藻密度与吸光度的标准曲线

采用紫外分光光度计测定波长680 nm下不同小球藻密度培养液的吸光度,得到小球藻密度与吸光度标准曲线, $y=4.49156x+0.00154$  ( $R^2=0.99888$ ,  $x$ 表示 $OD_{680}$ 值, $y$ 表示小球藻密度)。

### 2.2 Na-Zeo@CS吸附固定小球藻的性能

#### 2.2.1 投加量与吸附时间的影响

吸附材料的投加量越高,形成的絮体越多,更易快速絮凝沉淀。单独投加壳聚糖、天然沸石和Na-Zeo@CS复合材料时不同投加量和吸附时间对小球藻吸附效果的影响如图1所示。由图1(a)可知,当吸附时间为6 h时,随着壳聚糖投加量的增加,其对小球藻的沉降率呈现先升后降的趋势,投加量由0.1 g/L增至0.5 g/L时,由于水中 $H^+$ 与壳聚糖发生质子化作用,壳聚糖表面具有正电荷,与带负电荷的小球藻发生电中和引发絮凝<sup>[5]</sup>,经6 h沉降后小球藻沉降率从71.4%显著提升至92.5%;当投加量由0.5 g/L增加至0.6 g/L时,小球藻沉降率从92.5%下降至88.6%,这是由于壳聚糖吸附过量小球藻,使其架桥结构的形成受到阻碍,网捕架桥的作用减弱<sup>[6]</sup>,絮凝沉降效果变差。由图1(b)可知,天然沸石投加量对小球藻的沉降效果并无显著影响,故认为沸石无法直接吸附小球藻。Na-Zeo@CS的投加量增加导致吸附位点增多,在投加量由2.5 g/L增至4.0 g/L并经过6 h沉降后,小球藻沉降率从56.1%显著提升至75.4%,见图1(c);当投加量由4.0 g/L增加至5.0 g/L时,小球藻沉降率从75.4%提升至76.5%,提升效果不明显,考虑经济成本,确定Na-Zeo@CS的最佳投加量为4.0 g/L。

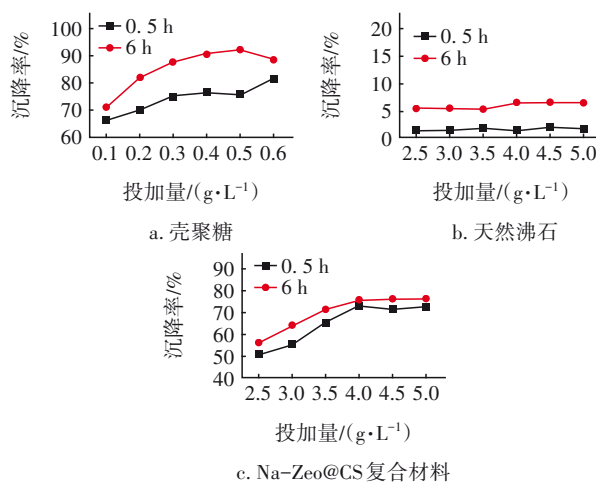


图1 投加量与吸附时间对小球藻沉降率的影响

Fig.1 Effect of dosage and adsorption time on sedimentation efficiency of *Chlorella*

对比投加壳聚糖与Na-Zeo@CS复合材料后小球藻经0.5和6 h的沉降率发现,由于复合材料加入了沉降性能较好的沸石颗粒,故小球藻经其表面负



载的壳聚糖吸附后得以迅速沉降,Na-Zeo@CS对小球藻的吸附沉降速率加快,相较于0.5 h的沉降效果,经6 h吸附后沉降率仅提升2.3%~8.6%,而单独投加壳聚糖组的沉降率经增加5.5 h后可继续提升4.8%~16.8%。

### 2.2.2 pH的影响

当pH为5、6、7、8、9时,Na-Zeo@CS对小球藻的沉降率分别为81.6%、76.9%、75.2%、63.7%和33.4%,小球藻沉降率随pH的升高而下降。分析原因,溶液pH会影响壳聚糖表面电荷的形成,进而影响对小球藻的吸附沉降效果。当pH较低时,溶液中存在大量 $H^+$ ,Na-Zeo@CS表面壳聚糖中部分 $-NH_2$ 通过质子化作用形成带有正电荷的 $-NH_3^+$ ,由于材料表面的正电荷增多,使小球藻快速脱稳;当pH较高时,溶液中 $H^+$ 减少、 $OH^-$ 增加,使Na-Zeo@CS表面的壳聚糖基团质子化作用减弱,影响与小球藻的碰撞凝聚,同时 $OH^-$ 与小球藻对吸附位点的竞争进一步限制了小球藻的沉降效果。

### 2.2.3 藻初始密度的影响

溶液中藻初始密度越大,悬浮态的藻细胞越多,可使壳聚糖更轻易地网捕絮凝微藻。图2为小球藻初始密度对其吸附沉降效果的影响。

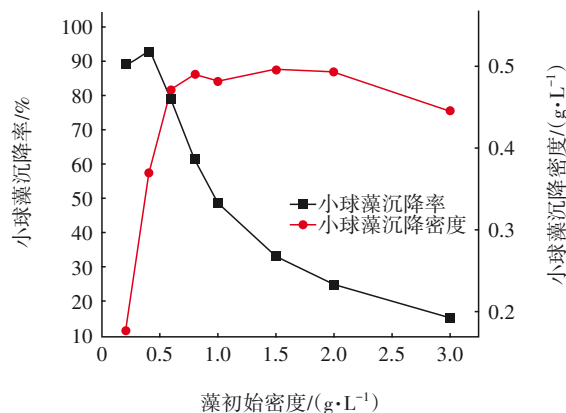


图2 小球藻初始密度对其沉降率和沉降密度的影响

Fig.2 Effect of initial density of *Chlorella* on its sedimentation efficiency and sedimentation density

由图2可知,小球藻的沉降率随藻初始密度的增加呈现先缓慢升高后降低的趋势,当藻初始密度从0.2 g/L增至0.4 g/L时,沉降率仅增加了3.6%;当藻初始密度继续增加至3.0 g/L时,小球藻的沉降率从92.3%降至14.9%,但是在Na-Zeo@CS投加量恒定时,小球藻沉降密度随初始密度的增加持续升高后趋于平缓,分析认为,Na-Zeo@CS对小球藻的

吸附量已经达到饱和,藻密度过高时对小球藻的沉降效果并不显著。

## 2.3 Na-Zeo@CS负载小球藻的脱氮效果

### 2.3.1 反应时间对 $NH_4^+-N$ 和 $NO_3^--N$ 去除的影响

天然沸石、Na-Zeo@CS、悬浮态小球藻和负载小球藻后的Na-Zeo@CS对 $NH_4^+-N$ 和 $NO_3^--N$ 的去除效果如图3所示。

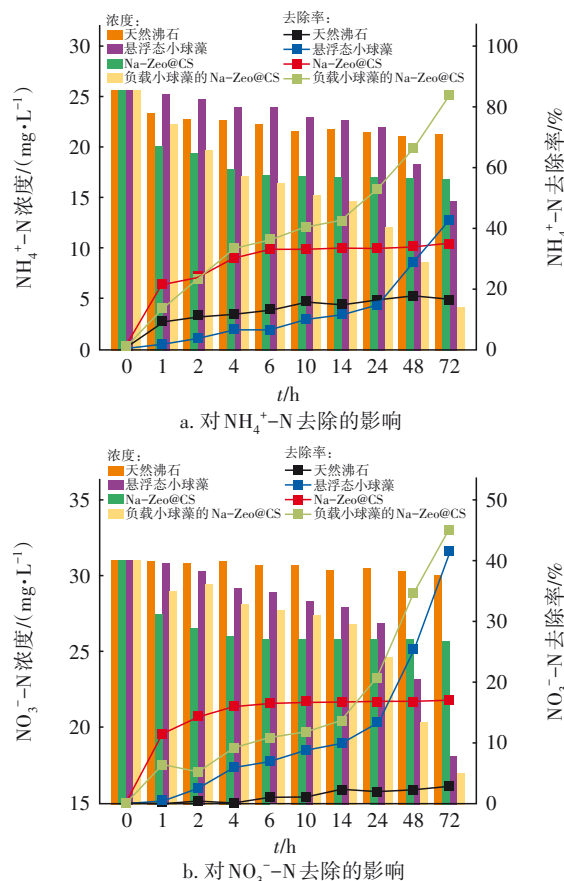


图3 反应时间对 $NH_4^+-N$ 和 $NO_3^--N$ 去除的影响

Fig.3 Effect of reaction time on  $NH_4^+-N$  and  $NO_3^--N$  removal

由图3可以看出,负载小球藻的Na-Zeo@CS对 $NH_4^+-N$ 和 $NO_3^--N$ 的去除效果都比较好。经过 $NaHCO_3$ 和壳聚糖负载改性后,天然沸石内部引入大量 $Na^+$ ,通过提高内部 $Na^+$ 含量来提高沸石分子筛与 $NH_4^+-N$ 的传质效率和离子交换性能。负载的壳聚糖改变了沸石表面的电荷属性,壳聚糖中活泼的 $-NH_2$ 和 $-OH$ 基团经过质子化作用使沸石表面呈现正电荷,Na-Zeo@CS通过氢键与静电吸引作用共同去除 $NO_3^--N$ 。相较于天然沸石,Na-Zeo@CS对 $NH_4^+-N$ 和 $NO_3^--N$ 的吸附速率显著提升,4 h后去除率分别达到30.49%和15.93%,然而Na-Zeo@CS从

4~72 h对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除率变化不大,这是由于天然沸石的离子交换容量和吸附位点达到饱和,限制了对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除。

负载小球藻的Na-Zeo@CS对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率最高可达83.81%,相较于不负载小球藻34.73%的去除率之和6.1个百分点,但是对 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除率最高为45.02%,相较于悬浮态小球藻对 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除率仅提升3.61%。分析认为,壳聚糖的静电中和以及网捕架桥作用使小球藻被吸附至沸石表面,其对沸石分子筛吸附的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 直接进行吸收利用,促使沸石形成新的吸附位点,Na-Zeo@CS对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的富集作用也加快了小球藻对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除。由于小球藻占据了壳聚糖表面大多数的阴离子吸附位点,使复合沸石对 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的吸附性能下降。

### 2.3.2 pH对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除的影响

pH对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除的影响如图4所示。可知,随着pH升高,负载小球藻的Na-Zeo@CS对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除率先升高后下降,当pH为7时去除率均最高,分别为90.27%和40.13%。水体的pH能够显著影响Na-Zeo@CS去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的性能,同时对小球藻的生理活性与代谢生长造成影响。在pH由7降至3的过程中,天然沸石、Na-Zeo@CS、悬浮态小球藻和负载小球藻的Na-Zeo@CS对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率分别降低10.02%、17.77%、27.88%、55.19%,对 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除率分别增加0.26%、4.31%、-28.37%、-27.70%,这是由于pH较低时,水中的 $\text{H}^+$ 与 $\text{NH}_4^+$ 竞争吸附位点<sup>[7]</sup>,导致了对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率下降;Na-Zeo@CS中部分 $\text{-NH}_2$ 发生质子化,使其表面正电荷增多,强化了对 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的吸附;此外过低的pH环境还会抑制小球藻的生理活性。而当pH较高时, $\text{NH}_4^+$ 与水中 $\text{OH}^-$ 形成 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,电荷减少不利于沸石的吸附去除<sup>[8]</sup>,同时由于游离氨为不带电荷的脂溶性分子,可通过膜扩散作用进入藻细胞内部,进而直接抑制藻细胞的生长繁殖;随着pH升高, $\text{OH}^-$ 与 $\text{NO}_3^-$ 竞争吸附位点,同时壳聚糖表面 $\text{-NH}_2$ 难以发生质子化,吸附位点减少,对 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的吸附能力下降。在pH由7升高至11的过程中,天然沸石、Na-Zeo@CS、悬浮态小球藻和负载小球藻的Na-Zeo@CS对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率分别降低7.22%、6.87%、21.66%和41.94%,对 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除率分别降低1.61%、10.42%、21.01%

和16.20%。

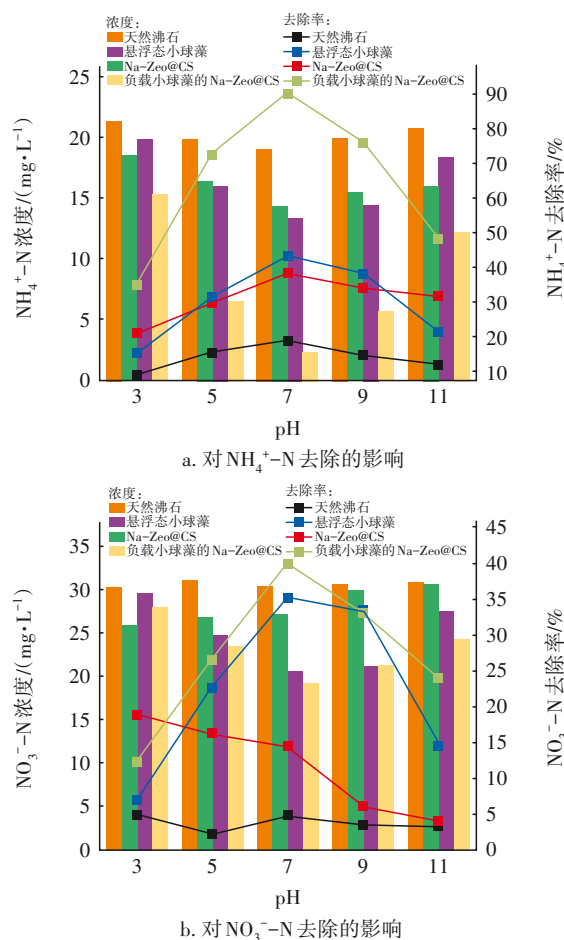


图4 pH对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的影响

Fig.4 Effect of pH on  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  and  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  removal

### 2.3.3 Na-Zeo@CS对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的生物再生

吸附剂在进行生物再生时,吸附质可以从其上解吸,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作用使吸附性能得以恢复<sup>[9]</sup>。负载小球藻的Na-Zeo@CS经干燥后与不负载小球藻的Na-Zeo@CS对不同浓度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附效果如图5所示。可以看出,与不负载小球藻的Na-Zeo@CS相比,经小球藻再生后的Na-Zeo@CS对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附容量有所降低,当 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为15 mg/L时,再生后的Na-Zeo@CS吸附容量仅为1.424 mg/g,减少了0.642 mg/g。随着 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度升高,再生后的Na-Zeo@CS吸附容量亦升高,当 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为45 mg/L时,其吸附容量相比不负载小球藻的Na-Zeo@CS仅减少0.324 mg/g,最高可达到再生前吸附容量的86.45%,与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为15 mg/L时相比增加0.643 mg/g,这是由于浓

度差较大时,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  从液相转移至固相的驱动力增强, 沸石的吸附容量增大<sup>[10]</sup>。

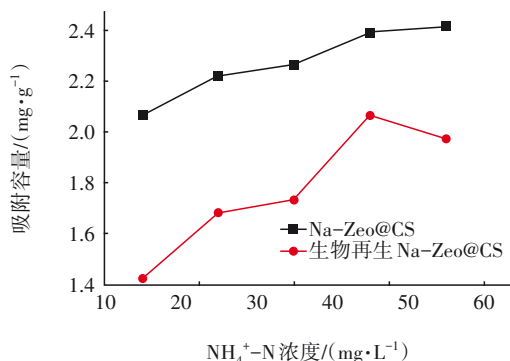


图5 Na-Zeo@CS 及其生物再生对  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的吸附效果

Fig.5 Adsorption effect of  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  by Na-Zeo@CS and its bioregeneration

#### 2.4 Na-Zeo@CS 对低 C/N 养殖尾水的处理效果

鱼塘养殖尾水 COD 为 31.545 mg/L、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$  为 6.562 mg/L、 $\text{NO}_3^--\text{N}$  为 11.294 mg/L、TN 为 22.846 mg/L, 负载小球藻的 Na-Zeo@CS 对 COD、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、 $\text{NO}_3^--\text{N}$  和 TN 的去除效果如图 6 所示。

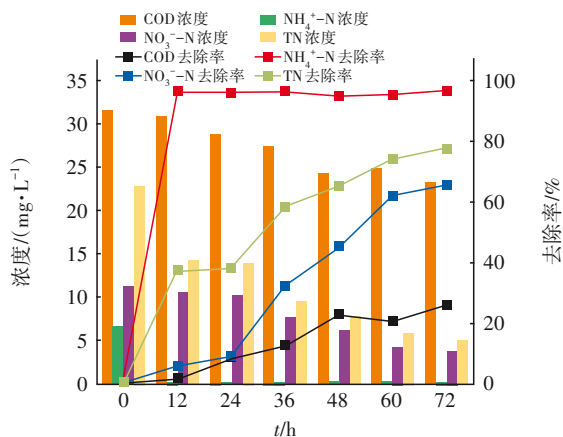


图6 Na-Zeo@CS 对低 C/N 鱼塘养殖尾水的处理效果

Fig.6 Treatment effect of fishpond wastewater with low C/N ratio by Na-Zeo@CS

由图 6 可知, 负载小球藻的 Na-Zeo@CS 经过 72 h 后对 COD、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 、TN 的去除率分别为 26.43%、96.88%、65.80% 和 77.84%。COD 去除速率相对较慢, 这是由于小球藻优先利用水中  $\text{HCO}_3^-$  作为碳源进行光合自养。 $\text{NH}_4^+-\text{N}$  在 12 h 的去除率已达到 96.45%, 此时溶液中  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度过低, 转移至沸石的驱动力较小, 不易富集  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ , 因此 12~72 h 时去除率波动较小。 $\text{NO}_3^--\text{N}$  在前 24 h 的去除率较低, 仅为 8.91%, 随着水体中  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的减少, 小球藻对  $\text{NO}_3^--\text{N}$  的吸收作用逐渐增强, 36 h 时

$\text{NO}_3^--\text{N}$  的去除率达到 32.10%。对 TN 的去除率较高, 12 h 时即可达到 37.72%。

#### 2.5 Na-Zeo@CS 的特性表征

采用扫描电镜对天然沸石、Na-Zeo@CS 复合材料和 Na-Zeo@CS 吸附固定小球藻后形成的藻絮体进行扫描电子显微镜 (SEM) 表征, 借助沸石与藻絮体的形貌分析壳聚糖改性沸石 Na-Zeo@CS 吸附固定小球藻的机理, SEM 结果如图 7 所示。

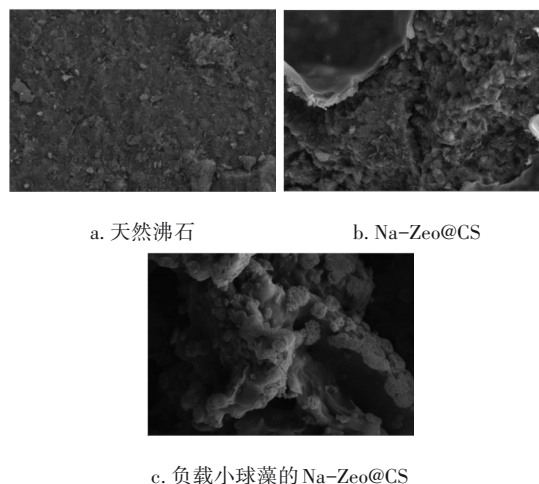


图7 SEM 表征结果

Fig.7 SEM characterization results

由图 7(a)、(b) 可以看出, Na-Zeo@CS 出现了大量孔隙, 表面粗糙蓬松, 这是由于  $\text{NaHCO}_3$  在高温加热过程中分解, 使沸石孔径增大。Na-Zeo@CS 孔隙增加后可提供更多的吸附位点<sup>[11]</sup>, 提升了复合材料对  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  和小球藻的吸附量与吸附速率。从图 7(c) 可以看出, 负载小球藻的 Na-Zeo@CS 表面有大量藻细胞, 说明在 Na-Zeo@CS 吸附沉降小球藻的过程中, 其可利用高分子化合物壳聚糖的网捕架桥作用, 以沸石为凝聚核心在表面吸附藻细胞。

#### 3 结论

① Na-Zeo@CS 的最佳投加量为 4.0 g/L, 经过 6 h 吸附后小球藻沉降率达到 75.4%。水体 pH 与藻初始密度对 Na-Zeo@CS 沉降小球藻的效果具有显著影响, Na-Zeo@CS 在 pH 为 5~7、藻初始密度为 0.2~0.6 g/L 时具有较好的吸附沉降效果。

② 在低 C/N 水体中, 吸附小球藻的 Na-Zeo@CS 对  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  和  $\text{NO}_3^--\text{N}$  具有显著的去除效果。经过 72 h 后, 吸附小球藻的 Na-Zeo@CS 对  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的去除率为 83.81%, 对  $\text{NO}_3^--\text{N}$  的去除率为 45.02%, 证明 Na-Zeo@CS 与小球藻可以快速有效地协同去除水

中含氮污染物,达到净化水体的目的。

③ 小球藻附着在Na-Zeo@CS表面后,可以使 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 从其表面解吸完成生物再生,经生物再生后的Na-Zeo@CS最高可达到再生前吸附容量的86.45%。

#### 参考文献:

- [1] CHOUDHURY A, LEPINE C, WITARSA F, *et al.* Anaerobic digestion challenges and resource recovery opportunities from land-based aquaculture waste and seafood processing byproducts: a review [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 354:127144.
- [2] ZHANG Y K, XIONG Z S, YANG L M, *et al.* Successful isolation of a tolerant co-flocculating microalgae towards highly efficient nitrogen removal in harsh rare earth element tailings (REEs) wastewater [J]. *Water Research*, 2019, 166:115076.
- [3] MARKOU G, VANDAMME D, MUYLAERT K. Using natural zeolite for ammonia sorption from wastewater and as nitrogen releaser for the cultivation of *Arthrospira platensis* [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 155: 373-378.
- [4] ELTAWEL A S, OMER A M, EL-AQAPA H G, *et al.* Chitosan based adsorbents for the removal of phosphate and nitrate: a critical review [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 274:118671.
- [5] 马久远,曹勋,王国祥,等.壳聚糖改性硅藻土对太湖含藻水体处理效果的研究[J].*环境污染与防治*, 2014, 36(7): 22-26,30.
- MA Jiuyuan, CAO Xun, WANG Guoxiang, *et al.* Efficiency of chitosan-modified diatomite for remediation of algae-containing water in Taihu Lake [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2014, 36(7): 22-26,30 (in Chinese).
- [6] ACOSTA-FERREIRA S, CASTILLO O S, MADERA-SANTANA J T, *et al.* Production and physicochemical characterization of chitosan for the harvesting of wild microalgae consortia[J]. *Biotechnology Reports*, 2020, 28: e00554.
- [7] 李卉,韩占涛,李雄光,等.活化沸石吸附水中氨氮影响因素及动力学研究[J].*科学技术与工程*, 2017, 17(31): 170-176.
- LI Hui, HAN Zhantao, LI Xiongguang, *et al.* Influence and kinetic of ammonia nitrogen adsorption on activated zeolite[J]. *Science Technology and Engineering*, 2017, 17(31): 170-176(in Chinese).
- [8] 孙彤,郝瑞霞,武旭源,等.天然沸石合成A型分子筛的吸附与再生特性[J].*中国环境科学*, 2020, 40(7): 2926-2933.
- SUN Tong, HAO Ruixia, WU Xuyuan, *et al.* Adsorption and regeneration characteristics of type-A molecular sieve synthesized from natural zeolite [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(7): 2926-2933(in Chinese).
- [9] 沈志强,牟锐,李元志,等.人工湿地生物沸石快速吸附-再生性能与再生机理研究[J].*环境科学学报*, 2016, 36(4): 1242-1247.
- SHEN Zhiqiang, MOU Rui, LI Yuanzhi, *et al.* Study on the rapid adsorption-regeneration performance of bio-zeolite and its regeneration mechanism in a constructed wetland [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(4): 1242-1247 (in Chinese).
- [10] GUAYA D, VALDERRAMA C, FARRAN A, *et al.* Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 271:204-213.
- [11] 张红兵,李俊磊.壳聚糖改性凹凸棒土絮凝小球藻的研究[J].*应用化工*, 2021, 50(4): 997-999.
- ZHANG Hongbing, LI Junlei. Study on chitosan-modified attapulgite flocculating *Chlorella* [J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(4): 997-999 (in Chinese).

**作者简介:**王雪健(2000- ),男,山东济南人,硕士,主要研究方向为菌藻共生处理低C/N养殖尾水。

**E-mail:**wxj05\_23@163.com

**收稿日期:**2024-01-30

**修回日期:**2024-02-15

(编辑:任莹莹)