

改性沸石对猪场沼液氮磷吸附特性与机理分析

张文艺, 郑泽鑫, 韩有法, 占明飞

(常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:针对猪场沼液氮磷含量高、有机污染严重、难以处理的问题,采用经氯化钠溶液改性沸石为载体对沼液中氮磷吸附特性和去除机理进行分析研究,考察了沸石投加量、吸附时间、沼液初始浓度等影响因素。结果表明:当沸石投加量为每 100 mL 10 g、吸附时间 48 h 时,最大氨氮去除率可达 90.66%,氨氮饱和吸附量可达 $1.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,最大总磷去除率可达 85.97%,磷饱和吸附量可达 $0.16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。吸附后的沸石污泥含有大量氮磷元素,是一种优质缓释肥料。Freundlich、Langmuir 方程均能较好地解析改性沸石的等温吸附过程,其吸附动力学符合准二级动力学模型, R^2 均达 0.98 以上。沸石对猪场沼液中有机态氮磷去除主要基于物理性吸附和沸石中的活性基团与有机官能团所产生的配位络合,无机态氮磷则主要以离子交换及吸附沉淀方式得以去除。

关键词:改性沸石;猪场沼液;吸附等温线模型;准二级动力学模型

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)09-1837-06 doi:10.11654/jaes.2014.09.023

Mechanisms of Nitrogen and Phosphorus Adsorption from Biogas Slurry of Piggery by Modified Zeolite

ZHANG Wen-yi, ZHENG Ze-xin, HAN You-fa, ZHAN Ming-fei

(School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Biogas slurry is rich in nutrients, such as nitrogen, phosphorus and organic compounds. Removals of these nutrients will reduce biogas slurry risks to the environment. In this study, adsorption characteristics of nitrogen and phosphorus from biogas slurry were investigated using modified zeolite under different zeolite doses, adsorption times, and initial concentrations of biogas slurry. The removal mechanisms of nitrogen and phosphorus by the modified zeolite were also explored. At 10 g per 100 mL of zeolite and 48 h of adsorption time, the removal rates of NH_4^+ and TP were up to 90.66% and 85.97%, with maximal adsorption capacity of $1.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The zeolite after adsorption contained high nitrogen and phosphorus, and was a high quality slow-release fertilizer. Nitrogen and phosphorus adsorption could be better fitted by Freundlich and Langmuir isotherm models, with R^2 over 0.98. Their adsorption kinetics followed the pseudo second-order kinetic model. Organic nitrogen and phosphorus removals by the zeolite were mainly via physical adsorption and coordination reaction, while inorganic ones through ion exchange and precipitation.

Keywords: modified zeolite; biogas slurry of piggery; adsorption isotherm models; pseudo second-order kinetic model

猪场废水经厌氧发酵后产生的沼液成分复杂,富含大量的氮、磷等营养元素,若直接排放,势必对周边水体造成污染,须妥善处理后才能排放^[1-2]。采用传统的生物处理方法难已达到预期效果^[3-4],其主要原因是沼液中氨氮、总磷等污染物浓度较高^[5-7],加之沼液本身 C/N 比例失调^[8],致使微生物生长受到抑制,生物脱氮过程又需要消耗大量的碱和较高的曝气充氧能耗,

造成沼液生物处理成本过高,使得国内生猪养殖厂不堪重负,沼液偷排现象时有发生^[9]。

沸石是一种具有四面体结构、由 $(\text{SiO}_2)_m$ 衍生出来的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换所形成的含水架状结构的多孔硅铝酸盐矿物质^[10],具有良好的耐酸耐碱性、热稳定性、离子交换性和空旷的骨架结构,拥有巨大的空腔表面和空隙率。这种特殊的晶体结构使其具备较高的吸附性和较强的离子交换特性^[11]。沸石孔道和孔穴中存在的多种碱金属和碱土金属离子,在湿润状态下能跟 NH_4^+ 、 K^+ 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 等阳离子进行离子交换,尤其是改性后的沸石,其吸附及离子交换性能进一步增强^[12]。

收稿日期:2014-02-28

基金项目:江苏省自然科学基金(BE2012640, BY2012100);“十二五”国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07301-001)

作者简介:张文艺(1968—),男,安徽池州人,博士,教授,主要从事水污染控制与生态修复的研究工作。E-mail: zwy@cczu.edu.cn

本研究对天然斜发沸石进行改性^[13],并用于猪场沼液的吸附处理,使得沼液中的氮磷在沸石吸附、离子交换双重作用下得以去除。同时,吸附后的沸石污泥,因含有较高的氮、磷,可作为缓释有机肥料,从而实现了沼液中的氮、磷回收利用。研究中通过考察沸石投加量、吸附时间、初始氮磷浓度对吸附性能的影响,揭示了改性沸石对猪场沼液中氮、磷的等温吸附特性及吸附动力学过程,探讨了氮磷去除机理。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用的沸石为产自河南省巩义市的天然斜发沸石,其主要理化参数为:孔道和孔穴占总体积的40%~50%、孔隙率为25%~35%、磨损率<1.0%、粒径1~3 mm、莫氏硬度3.5~5.5、总孔容0.041 cm³·g⁻¹、比表面积20~30 m²·g⁻¹、平均吸附孔径7.22 nm。

江苏省常州市某农牧有限公司年生产基础母猪群3500头,年出栏种猪、肉猪75 000头,总计78 500头,建有两座完全混合式厌氧污泥床反应器(CSTR)2500 m³(有效容积),年产生8.5×10⁵ t沼液。本研究猪场沼液即取自该公司,其主要污染物指标如表1所示。

表1 沼液主要污染物指标

Table 1 Content of major pollutants in biogas slurry from piggery

COD _C /mg·L ⁻¹	NH ₃ -N/mg·L ⁻¹	TN/mg·L ⁻¹	TP/mg·L ⁻¹	pH
621.43~645.78	93.15~98.4	108.36~115.56	7.84~8.02	6.5~8

1.2 实验仪器

FA2104型电子分析天平,SYQ-DSX-280B型全自动灭菌锅,752N型分光光度计,DHG-9070(A)型鼓风干燥箱,THZ-C型恒温振荡仪。

1.3 水质分析方法

水质分析方法依据《水和废水监测分析方法》(第4版)^[14],其中NH₃-N采用蒸馏滴定法,TP采用钼锑抗分光光度法进行分析。

1.4 试验方法

1.4.1 斜发沸石的改性

采用氯化钠溶液对天然斜发沸石进行改性。改性方法是:将一定量的天然斜发沸石置于0.7 mol·L⁻¹氯化钠溶液中,在70~75℃恒温水浴2 h,弃去溶液,用蒸馏水洗至中性;在30℃、200 r·min⁻¹的条件下,于恒温振荡器中振荡3 h,弃去溶液,蒸馏水冲洗若干次,于105℃下干燥3 h,密封保存。

改性沸石理化参数:粒径1~3 mm、孔隙率30%、

磨损率4.7%、莫氏硬度4.5、总孔容0.042 cm³·g⁻¹、比表面积30~40 m²·g⁻¹、平均吸附孔径4.36 nm。

1.4.2 改性沸石氮磷吸附率计算

单位质量改性沸石氮磷吸附率计算公式为:

$$X = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

式中:X为单位质量改性沸石氮磷吸附量,mg·g⁻¹;C₀为猪场沼液初始氮磷浓度,mg·L⁻¹;C_e为吸附平衡后猪场沼液氮磷浓度,mg·L⁻¹;V为沼液加入量,L⁻¹;M为改性沸石投加量,g。

1.4.3 改性沸石吸附试验

称取若干份等质量的改性沸石,置于容量250 mL的锥形瓶内,同时加入100 mL不同浓度的猪场沼液,130 r·min⁻¹、(28±2)℃的条件下恒温振荡,间隔一定时间后取上清液进行水质分析。所有试验均进行若干次平行试验,以消除偶然误差。

2 结果与讨论

2.1 沸石单位投加量

沼液氮磷初始浓度分别为93.15~98.4、7.84~8.02 mg·L⁻¹,pH为6.5~8,吸附时间为72 h时,沸石单位投加量对沼液氮磷吸附的影响如图1、图2所示。

从图1可以看出,在沸石量为每100 mL 1~30 g时,随着沸石用量的增加,氨氮的去除率从56.76%升至86.89%,但并非沸石用量越大、去除效果越显著,当沸石投加量达每100 mL 10 g时,氨氮去除率接近最大值。而随着沸石投加量的增大,沸石对氨氮的吸附量从5.29 mg·g⁻¹降至0.27 mg·g⁻¹,单位质量沸石对氨氮的吸附率呈下降趋势。这可能是因为沸石对NH₄⁺具有很强的选择交换能力,而沸石用量的不断增大促使其所含氧化物的溶出率不断升高,使得沼液

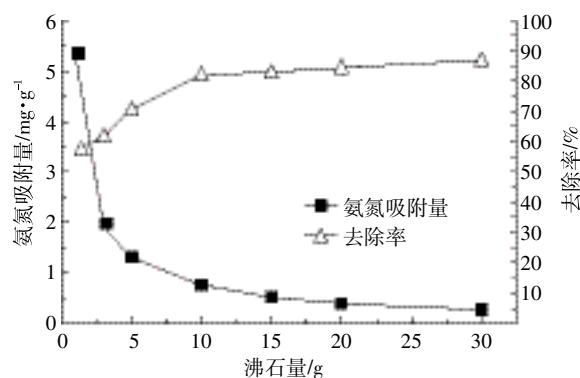


图1 改性沸石投加量对氨氮吸附性能的影响

Figure 1 Effect of modified zeolite rates on adsorption of ammonia nitrogen

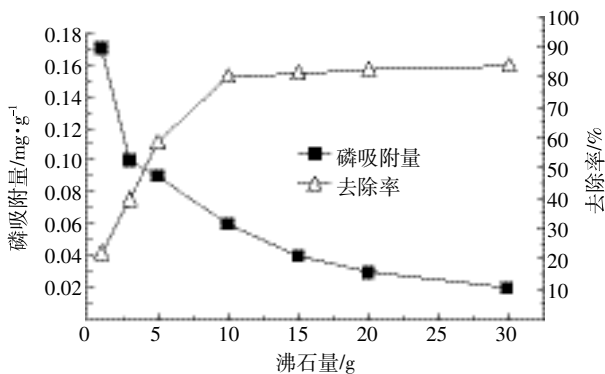


图2 改性沸石投加量对磷吸附性能的影响

Figure 2 Effect of modified zeolite rates on adsorption of phosphorus

pH 整体呈上升趋势,导致沼液中 NH_4^+ 多向 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的形式转化,可供交换的 NH_4^+ 逐渐减少,从而降低了单位质量改性沸石的吸附量。

由图2可以看出,当沸石量从每 100 mL 1 g 增至 10 g 时,沸石对磷的去除率急剧增加,去除率从 21.81% 增至 80.1%,沸石量为每 100 mL 10 g 时,磷去除率接近最大值;当沸石量从 10 g 增至 30 g 时,磷的去除率略有增加;随着沸石投加量的不断增大单位质量沸石对磷的吸附量由 $0.17 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 降至 $0.02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,吸附量逐渐下降。这是由于随着沸石用量的不断增大,可提供的吸附点得到相应的增加,沼液中的磷酸根离子同时受到多个吸附点的作用力,单个吸附点吸附能力受到限制,导致单位质量沸石吸附率的降低。

2.2 吸附时间

改性沸石投加量恒定为每 100 mL 10 g,选取三种不同氮磷浓度的沼液(由试验用蒸馏水稀释 5、3、1 倍而得),pH 为 6.5~8 时,吸附时间对沼液氨氮吸附的影响如图3、图4所示。

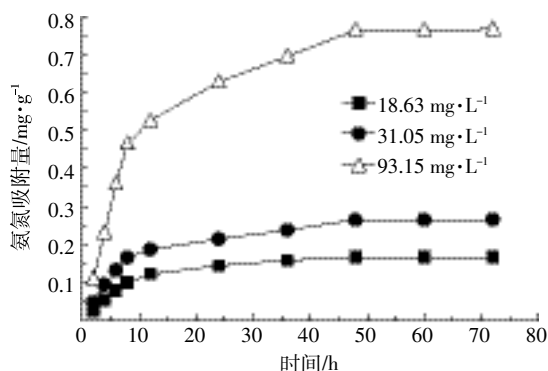


图3 吸附时间对氨氮吸附性能的影响

Figure 3 Effect of time on adsorption of ammonia nitrogen by zeolite

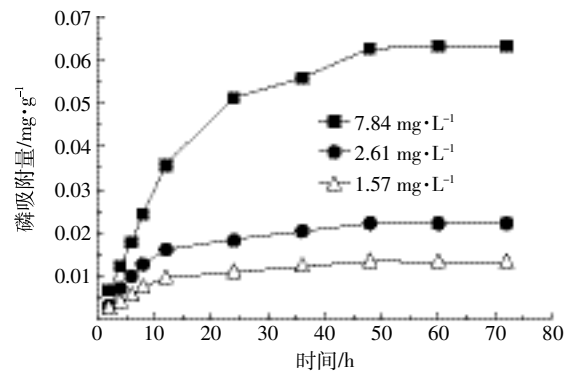


图4 吸附时间对磷吸附性能的影响

Figure 4 Effect of time on adsorption of phosphorus by zeolite

从图3可以看出,在相同的条件下,沸石对氨氮浓度为 $93.15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 废水氨氮的吸附量最大,对氨氮浓度为 $18.63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 废水的氨氮吸附量最小;2~10 h 时,沸石对氨氮浓度为 $93.15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 废水的氨氮吸附量上升最快;沸石对三种不同氨氮浓度的废水,2~12 h 时对氨氮吸附能力显著上升,这是因为反应初期沸石内吸附质与沼液中吸附质浓度差较大,浓度梯度明显,致使反应推动力较大,初始吸附能力较高;当吸附时间达到 48 h 时,对氨氮的吸附均基本达到平衡,这说明沸石在离子交换与吸附的过程中存在时间上的动态平衡,超过平衡点,沸石解吸作用较强,致使铵根离子不断从沸石上解离。

由图4可以看出,在相同的条件下,沸石对磷浓度为 $7.84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 废水的磷吸附量最大,对磷浓度为 $1.57 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 废水的磷吸附量最小。2~48 h 时,沸石对磷的吸附量随时间显著上升,48~72 h 时,沸石对磷的吸附量随时间变化缓慢,说明改性沸石具有快速吸附、快速平衡的特点^[15]。这是因为改性沸石是一种极性吸附材料,在吸附的初始阶段,静电吸附发挥主要作用,表面活性位起吸附作用,吸附速率较高,当表面活性位吸附达到饱和后,扩散发挥主要作用,致使吸附速率减缓^[16]。

2.3 初始浓度

改性沸石投加量恒定为每 100 mL 10 g,吸附时间为 48 h,pH 为 6.5~8 时,沼液初始浓度(不同初始浓度的沼液用蒸馏水稀释 10、5、4、3、2、1 倍而得)对氮磷吸附速率影响如图5、图6所示。

由图5可以看出,随着氨氮浓度的增加,沸石对氨氮的吸附量逐渐上升,氨氮的吸附量由 $0.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 升至 $0.76 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;氨氮的去除率却逐渐下降,由 90.66% 降至 81.96%。这是因为氨氮的初始浓度为克服固相和液相之间的传质阻力提供了重要的推动力,

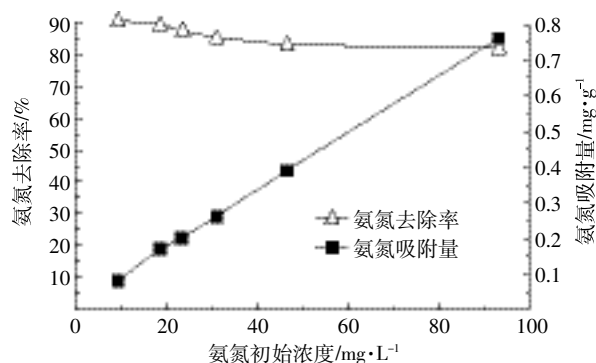


图5 氨氮初始浓度对氨氮吸附性能的影响

Figure 5 Effect of initial concentrations of ammonia on its adsorption by zeolite

因此随着氨氮初始浓度的升高,沸石的吸附能力也相应的提高。但当改性沸石对氨氮的吸附达到一定量时,溶液中的氨氮和已吸附在沸石表面的氨氮产生斥力,使得沸石对氨氮的吸附能力逐渐降低^[17],因此随着氨氮初始浓度的升高,氨氮的去除率逐渐降低。

从图6可以看出,随着磷初始浓度的升高,磷的去除率逐渐降低,磷的去除率由85.97%降至79.85%;改性沸石对磷的吸附量逐渐升高,由0.007 mg·g⁻¹升至0.063 mg·g⁻¹。这是因为沼液中总磷浓度越高,可供改性沸石吸附的磷基质也就越多;同时溶液与改性沸石表面液膜之间的浓度差越大,浓度梯度

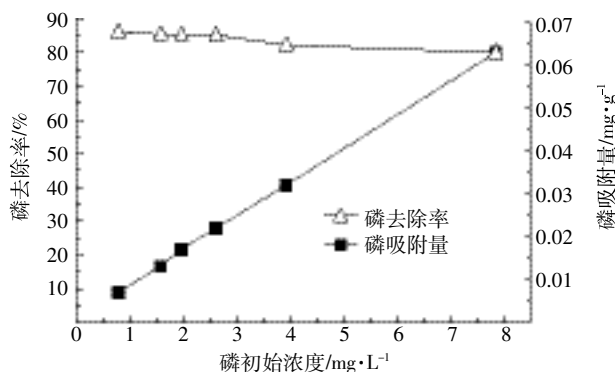


图6 磷初始浓度对磷吸附性能的影响

Figure 6 Effect of initial concentrations of phosphorus on its adsorption by zeolite

愈加明显,导致磷向改性沸石表面迁移的推动力也相应增大,因此随着磷浓度的升高,沸石对磷的吸附量也相应的升高。

2.4 最优条件出水水质

在改性沸石投加量为每100 mL 10 g,吸附时间48 h的最佳吸附条件下,猪场沼液经改性沸石吸附处理出水污染物指标见表2。

表2 沼液吸附出水污染物指标

Table 2 Concentrations of pollutants in effluent of biogas slurry after adsorption

COD _C /mg·L ⁻¹	TN/mg·L ⁻¹	NH ₃ -N/mg·L ⁻¹	TP/mg·L ⁻¹	pH
225.52~230.12	32.03~34.00	15.87~16.50	1.48~1.70	6.5~8.0

猪场沼液经改性沸石吸附出水污染物浓度显著降低,C/N比例提升,可生化性能有所改善,可进入后续生化处理单元经深度处理后达标排放。

2.5 改性沸石对猪场沼液中氮磷等温吸附模型解析

等温吸附线是用来描述在一定的温度条件下,吸附达到平衡时,吸附剂的吸附量与溶液中吸附质平衡浓度的关系^[18],常用的等温吸附模型有Freundlich方程和Langmuir方程两种。由表3改性沸石吸附氮磷的等温吸附模型可以看出, Freundlich方程比Langmuir方程能更准确地描述改性沸石对氨氮的吸附特征,与唐登勇等^[19]的研究结论相一致。根据Freundlich理论,1/n为反应吸附难易程度的常数,当0.1<1/n<0.5时表明基质容易吸附,当1/n>2时吸附难以进行。本研究中1/n为0.72(接近0.5),因此改性沸石对氨氮的吸附接近优化吸附。Freundlich方程和Langmuir方程均能较好地描述改性沸石对磷的吸附特征,但从相关性系数来看, Freundlich方程能更准确描述改性沸石对磷的吸附特征,与袁东海等^[20]的研究结果相一致。在Freundlich方程中,1/n反应改性沸石对磷的吸附强度,其值小于0.5时,表明吸附进行容易,当其值大于2时,表明吸附很难进行。本研究中1/n为0.82(接近0.5),因此沸石对磷的吸附接近优化吸附。

表3 改性沸石对猪场沼液中氮磷等温吸附模型

Table 3 Adsorption isotherm models for ammonia nitrogen and phosphorus in biogas slurry of piggery by modified zeolite

指标	Langmuir				Freundlich			
	方程式	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K/L\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	方程式	1/n	$k/L\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
氨氮	$y=0.70x+11.97$	1.43	0.058	0.78	$y=0.72x-2.36$	0.72	10.59	0.99
总磷	$y=6.28x+15.78$	0.16	0.398	0.95	$y=0.82x-3.11$	0.82	22.42	0.99

2.6 改性沸石对猪场沼液中氮磷吸附动力学分析

用于描述吸附过程动力学的常见模型为准二级动力学方程^[21-22],表达式为:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中: k_2 为准二级动力学方程速率常数,可用于反映吸附的快慢程度, $\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$; q 为时间 t 对应的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_e 为基质的平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; t 为吸附时间, h 。

采用准二级反应动力学模型,对沸石吸附氮磷进行拟合,结果如表4所示。在三种不同氨氮初始浓度条件下,改性沸石对氨氮吸附的拟合方程的决定系数 R^2 均为0.99,表明改性沸石对氨氮的吸附能很好地遵循准二级动力学,与Dogan等^[23]的研究结果一致。计算出的 q_e 分别为0.893、0.299、0.193 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与实测值 q_{ex} 的偏差分别为16.58%、12.83%、15.57%。吸附速率常数 k_2 随着氨氮初始浓度的升高而降低,所以改性沸石对氨氮的吸附作用以离子交换和化学吸附为主^[17]。在三种不同磷初始浓度条件下,改性沸石对磷吸附的拟合方程的 R^2 分别为0.98、0.99、0.99,与Bruno Kostura等^[24]的研究结果一致,表明改性沸石对磷的吸附能很好地遵循准二级动力学。

表4 改性沸石吸附氮磷的准二级动力学方程参数

Table 4 Pseudo second-order kinetic equation parameters for ammonia nitrogen and phosphorus adsorption by modified zeolite

指标	初始浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	方程式	$q_{\text{ex}}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	准二级动力学参数		
				$k_2/\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
氨氮	93.15	$y=1.12x+11.40$	0.766	0.11	0.893	0.99
	31.05	$y=3.34x+27.91$	0.265	0.40	0.299	0.99
	18.63	$y=5.18x+47.64$	0.167	0.56	0.193	0.99
总磷	7.84	$y=11.75x+240.93$	0.063	0.57	0.085	0.98
	2.61	$y=38.80x+382.78$	0.022	3.86	0.026	0.99
	1.57	$y=65.24x+615.19$	0.013	7.22	0.015	0.99

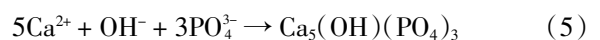
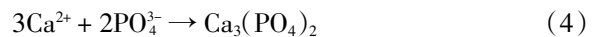
2.7 改性沸石去除沼液氮磷机理分析

猪场废水经厌氧发酵后,其所含有的蛋白质等大分子态有机物多被分解成氨基酸、腐植酸、磷脂类、粗纤维等小分子态有机物质,使得沼液中氮磷存在形式分为有机态、无机态两大类,有机态氮磷主要包括含 $-\text{NH}_2$ 极性官能团有机物及 $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_8\text{P}-\text{R}_1-\text{R}_2$ (R_1 -和 R_2 -为烷基)磷脂酸,无机态氮磷大多为 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 离子形式。沸石表面富含大量金属阳离子,其空穴及骨架内也带有电荷,使其成为良好的

极性吸附剂,对分子量较小、极性较强、溶解度大的有机物吸附性较好,同样对于易极化的非极性分子具备一定的吸附能力。斜发沸石中Si/Al之比值较低^[25],含Al量高,根据Loewenstein规则,沸石骨架内Al含量越高,作为平衡骨架内负电荷的可交换阳离子在骨架中暴露的数量就越多,进而产生了高电场梯度及极大的表面不均匀性,导致沸石对极性和易极化的有机物吸附性能较高,使得沼液中有有机态氮磷能够以物理吸附形式得到去除。沼液内所含有的无机态氮磷离子,其 NH_4^+ 以离子交换的形式进行去除(离子交换方程如式3所示),含氧磷酸根作为阴离子则无法通过阳离子交换形式被沸石吸附。邢贻^[26]研究指出,天然沸石主要以离子交换出的 Ca^{2+} 与含氧磷酸根结合生成沉淀的形式降低沼液含磷量(沉淀反应方程如式4、5所示),同时亦与天然沸石表面的硅醇羟基生成络合物为辅助去除方式。



式中: Z^- 为沸石骨架中的阴离子, X^+ 为沸石中可交换的阳离子。



沸石经氯化钠改性后,内部结构得到改变,成为钠型沸石,根据体积效应理论,沸石孔道、孔穴中原有的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等一些半径较大的阳离子被溶液中的 Na^+ 所置换^[25],导致改性沸石的有效孔径增大,从而减小了空间位阻力,加快了沸石内扩散速度,离子交换容量进一步增大,氨氮饱和和吸附量可达1.43 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与天然沸石0.84 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的氨氮吸附量相比^[13],改性前后氨氮吸附率提高近70%,沸石对氨氮的吸附能力得到显著增强。此外,沸石经改性后,其所含有的Fe、Al等物质较易溶出与含氧磷酸根结合形成络合物沉淀,更易与有机物发生配合反应。然而在沸石改性过程中,沸石内的 Ca^{2+} 被 Na^+ 所置换替代,可供应与含氧磷酸根结合沉淀的 Ca^{2+} 大量减少,与天然沸石相比,改性沸石主要以形成含氧磷酸根的内外络合物为主要去除机制,辅以最少的 Ca^{2+} 沉淀。由于存有此补偿去除机制,导致在NaCl改性沸石是否有益于总磷的去除效果上难以判定。

3 结论

当改性沸石投加量为每100 mL 10 g、吸附时间48 h时,最大氨氮去除率可达90.66%,氨氮饱和吸附量可达1.43 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,最大总磷去除率可达85.97%,磷

饱和吸附量可达 $0.16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。改性沸石对猪场沼液中氮磷的等温吸附过程可用 Freundlich、Langmuir 吸附模型解析;沸石对猪场沼液中有机态氮磷去除主要基于物理性吸附和沸石中的活性基团与有机官能团所产生的配位络合,无机态氮磷则主要以离子交换及吸附沉淀形式得以去除;吸附后的沸石污泥含有大量氮磷元素,是一种优质缓释肥料。本研究对于猪场沼液预处理及资源化应用有一定的理论和实用价值。

参考文献:

- [1] Obaja D, Mace S, Costa J, et al. Nitrification, denitrification and biological phosphorus removal in piggery wastewater using a sequencing batch reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2003, 87(1): 103–111.
- [2] Marcato C E, Pinelli E, Pouech P, et al. Particle size and metal distributions in anaerobically digested pig slurry[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(7): 2340–2348.
- [3] Roy C S, Talbot G, Topp E, et al. Bacterial community dynamics in an anaerobic plug-flow type bioreactor treating swine manure[J]. *Water Research*, 2009, 43(1): 21–32.
- [4] Gericke D, Bornemann L, Kage H, et al. Modelling ammonia losses after field application of biogas slurry in energy crop rotations[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2012, 223(1): 29–47.
- [5] Ferreira L, Duarte E, Figueiredo D. Utilization of wasted sardine oil as co-substrate with pig slurry for biogas production: A pilot experience of decentralized industrial organic waste management in a Portuguese pig farm[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 116: 285–289.
- [6] Young-Shin Leea, Gee-Bong Hanb. Pig slurry treatment by a hybrid multi-stage unit system consisting of an ATAD and an EGSB followed by a SBR reactor[J]. *Biosystems Engineering*, 2012, 111(3): 243–250.
- [7] 靳红梅, 常志州, 叶小梅, 等. 江苏省大型沼气工程沼液理化特性分析[J]. 农业工程学报, 2011, 27(1): 291–296.
JIN Hong-mei, CHANG Zhi-zhou, YE Xiao-mei, et al. Physical and chemical characteristics of anaerobically digested slurry from large-scale biogas project in Jiangsu Province[J]. *Transactions of the CSAE*, 2011, 27(1): 291–296.
- [8] Zhang L, Lee Y, Jahng D. Ammonia stripping for enhanced biomethanization of piggery wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 199: 36–42.
- [9] Surindra Suthar. Potential of domestic biogas digester slurry in vermiculture technology[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14): 5419–5425.
- [10] Wang S B, Peng Y L. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(1): 11–24.
- [11] Jha V K, Hayashi S. Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH_4^+ retention capacity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1/3): 29–35.
- [12] Jorgensen T C, Weatherley L R. Ammonia removal from waste water by ion exchange in the presence of organic contaminants[J]. *Water Research*, 2003, 37(8): 1723–1728.
- [13] 刘 通, 闫 刚, 姚立荣, 等. 沸石的改性及其对水源水中氨氮去除的研究[J]. 水文地质工程地质, 2011, 38(2): 97–100.
LIU Tong, YAN Gang, YAO Li-rong, et al. Experimental study on the modification of natural stellerite and its removal of ammonia nitrogen from water[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2011, 38(2): 97–100.
- [14] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
Environmental Protection Agency. Water and wastewater monitoring analysis method[M]. Fourth Edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [15] Sarioglu M. Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2005, 41(1): 1–11.
- [16] Wang Y F, Lin F, Pang W Q. Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(2/3): 371–375.
- [17] Mezenner N Y, Bensmaili A. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 147(2–3): 87–96.
- [18] Azhar A Halima, Hamidi A Azizb, Megat Azmi Megat Joharib, et al. Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment [J]. *Desalination*, 2010, 262(1–3): 31–35.
- [19] 唐登勇, 郑 正, 林志荣, 等. 天然沸石吸附低浓度氨氮废水的研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(12): 206–209.
TANG Deng-yong, ZHENG Zheng, LIN Zhi-rong, et al. Adsorption of ammonium-nitrogen from low concentration wastewater by natural zeolite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 33(12): 206–209.
- [20] 袁东海, 景丽洁, 高士祥, 等. 几种人工湿地基质净化磷素污染性能的分析[J]. 环境科学, 2005, 26(1): 51–55.
YUAN Dong-hai, JING Li-jie, GAO Shi-xiang, et al. Analysis on the removal efficiency of phosphorus in some substrates used in constructed wetland systems[J]. *Environmental Science*, 2005, 26(1): 51–55.
- [21] 方 瑾, 孙培德, 张 轶, 等. NanoChem 分子筛对高氨氮废水去除效果的研究[J]. 环境科学, 2010, 31(1): 111–115.
FANG Jin, SUN Pei-de, ZHANG Yi, et al. Removal of high concentration NH_4^+-N by NanoChem zeolite ion exchange technology[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(1): 111–115.
- [22] 张 曦, 吴为中, 温东辉, 等. 氨氮在天然沸石上的吸附及解析[J]. 环境化学, 2003, 22(2): 166–171.
ZHANG Xi, WU Wei-zhong, WEN Dong-hui, et al. Adsorption and desorption of ammonia-nitrogen onto natural zeolite[J]. *Environment Chemistry*, 2003, 22(2): 166–171.
- [23] Dogan K, Yunus K, Mustafa T, et al. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite[J]. *Hazard Mater*, 2006, 136(3): 604–609.
- [24] Kostura B, Kulveitova H, Lesko J. Blast furnace slag as sorbents of phosphate from water solutions[J]. *Water Research*, 2005, 39(9): 1795–1802.
- [25] Leyva-Ramos R, Monsivais-Rocha J E, Aragon-Piña A, et al. Removal of ammonium from aqueous solution by ion exchange on natural and modified chabazite[J]. *Journal of Environmental Management*, 2010, 91(12): 2662–2668.
- [26] 邢 颢. 沼液营养物的沸石吸附回收与利用[D]. 重庆: 西南大学, 2013: 30–40.
XING Ze. Adsorption and its utilization of nutrient from biogas slurry by zeolite[D]. Chongqing: Southwest University, 2013: 30–40.