

吸氮除磷材料的研究和应用现状

黄添浩¹ 林 磊¹ 王趁义^{1,2*} 滕丽华¹ 汤唯唯¹

(1.浙江万里学院生物与环境学院,宁波 315100;2.宁波晟乾环境技术开发有限公司,宁波 315000)

摘 要 人类的超强度活动导致水体中氮磷超标,是造成水体富营养化、发黑发臭、生态功能失衡的主要原因。目前去除氮磷的方法主要有生物法(短程硝化反硝化和好氧反硝化)、化学法(投加药剂法)和物理法(吹脱法和材料吸附法)。其中物理吸附法相比于其他方法,具有价格低廉、材料来源广泛、无二次污染、适用于大面积城市污水的特点。综述了近年来国内外吸氮除磷材料的研究和应用现状,着重阐述了矿物型和非矿物型吸氮除磷材料的应用效果,并对其应用前景进行展望。

关键词 水体污染,吸氮除磷材料,研究现状,应用与展望

Research and application of nitrogen and phosphorus removal material

Huang Tianhao¹ Lin Lei¹ Wang Chenyi^{1,2} Teng Lihua¹ Tang Weiwei¹

(1.College of Biology and Environment, University of Zhejiang Wanli, Ningbo 315100;
2.Ningbo Shengqian Environmental Technology Development Co., Ltd., Ningbo 315000)

Abstract The excessive nitrogen and phosphorus in water caused by human activities are the main causes of water eutrophication, blackening and the imbalance of ecological functions. Current methods to remove nitrogen and phosphorus mainly include biological methods (short range nitrification denitrification and aerobic denitrification), physical method (blow off treatment and material adsorption), chemical method (dosing reagent). Compared with other methods, the physical adsorption method has the characteristics of low price, wide material source, no secondary pollution, suitable for large area of urban sewage. The recent research and application of nitrogen and phosphorus removal materials at home and abroad were reviewed. The application effects of mineral and non mineral type nitrogen and phosphorus removal materials were emphatically expounded, and prospects for its application were expected.

Key words water pollution, nitrogen and phosphorus removal material, research status, application and prospect

随着全球城市化的不断发展,水体污染问题已成为倍受世人关注的环境问题之一。而水体中较高浓度的总氮、总磷使水体富营养化、水质发黑变臭,其中氨氮会随着时间延长在水体中的浓度迅速增加。如何高效、低成本地去除水体环境中的总氮、总磷,一直是本领域科研工作者致力研究的方向。

吸氮除磷的方法主要有生物法、化学法和物理法,3种方法的机理及优缺点比较见表1。其中物理吸附法是废水处理技术中最有效的方式之一^[1]。目前,研究较多的吸氮除磷材料可分为粘土矿物类、金属氧化物类和生物废弃物类吸附材料。在这些吸氮除磷材料的应用过程中,不仅关注其对总氮、总磷的

去除效果,改性方法的优化、改性机理的探究和改性成本等方面也受到研究者的重点关注。

1 矿物吸附材料对磷的吸附去除效果

1.1 凹凸棒石

凹凸棒石,别名坡缕石、坡缕缟石、绿坡缕石,为层链状结构的镁铝硅酸盐粘土矿物。Yin等^[2]将富含钙的凹凸棒石热处理后用于吸附含磷污水,发现初始浓度为20mg/L的含磷废水中有95%(wt,质量分数,下同)的磷都能在1h内去除,最大吸附范围4.46~5.99mg/g,并探究了Ca²⁺、水力停留时间对除磷效果的影响。实验发现增加水力停留时间有利

基金项目:浙江省自然科学基金(LY16C150002);宁波市社发领域科技惠民项目(2017C50010);浙江省一流学科“生物工程”开放基金(KF2018004);浙江省一流学科“生物工程”学生创新项目(CX2018011和CX2018012);宁波市自然基金(2018A610286);浙江万里学院引进人才重点项目(1741000530)

作者简介:黄添浩(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为环境材料。

联系人:王趁义(1964-),博士,教授,主要研究方向为水化学和环境修复学。

表 1 生物法、化学法和物理法的作用机理及优缺点比较

方法	优点	缺点	作用机理
生物法	菌种类多,好氧和厌氧均能处理,主要有序批式活性污泥法(SBR)法、生物膜法,菌类易于激活饲养,技术相对成熟。可通过人为创造环境来提高其氧化分解效率。	需要配合载体一起使用,无法单独投放到污水中,要定期清理微生物产生的污泥。温度、pH 和水温等因素对微生物生长有影响。	通过微生物吸收、利用、降解、转化的过程将污染物转化为无机物,根据使用微生物的种类,可分为好氧法、厌氧法和生物酶法等。
化学法	一般运用于河道应急处理,在微生物无法处理的强毒、强酸、强碱废水中和垃圾渗滤液中见效显著。	价格高不适合大面积处理,可能产生有毒的产物进入食物链,潜在的无机盐二次污染物加速了底泥沉积不方便清理。	与水体中的氮磷发生化学反应,形成不溶于水的沉淀或挥发物,从而达到快速去除氮磷的效果。
物理法	矿物材料价格低,吸附过程中无二次污染,原材料来源广,适用于城镇湖泊、景观水和城市生活污水。非矿物材料可以针对性吸附,吸附速率快。	主要依靠材料吸附,矿物材料吸附缓慢,处理周期相对较长,需要定期更换吸附材料,最好结合生物技术同时处理。非矿物材料价格较高,无法广泛应用。	投加材料与水体中的氮磷等污染物发生离子交换作用,通过对材料的改性,可以增强其处理污染的能力。

于 Ca^{2+} 的溶解, Ca^{2+} 的增加可以在一定程度上增加磷的吸附。鲍祥等^[3]利用不同浓度的 HCl 改性凹凸棒石,发现在 HCl 浓度为 3mL/L 时效果最佳,再用 8.9419g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 进行二次改性。当温度为 25℃,初始溶液浓度为 3mg/L,吸附时间 60min, pH=8,震荡频率为 200r/min 时吸附磷效果可达 96%,溶液残留浓度为 0.12mg/L。

1.2 蛭石

蛭石是一种结构与蒙脱土类似,但其电荷密度和阳离子交换能力更大的层状硅酸盐粘土矿物。Kim 等^[4]使用甘油改性蛭石来去除水中的磷,当蛭石与甘油的固液比为 4:1,加热温度为 380℃,测得其比表面积为 53.1m²/g。此时蛭石的磷最大吸附量可达 714.3mg/kg,在吸附磷的效果上相比于其他未改性的粘土具有更好的效果。郑易安等^[5]采用磁处理、热处理和盐交换等方法对蛭石进行改性,在此基础上研究了吸附时间、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度和 pH 对原蛭石、热处理蛭石和磁性蛭石吸附 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的影响。结果表明,960℃ 处理下蛭石对 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的吸附量可达 6.4mg/g;在 pH=4.0~8.0 范围内具有高的吸附量,较低的 pH 有利于 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的脱附,表明 $\text{PO}_4\text{-P}$ 在蛭石上的吸附主要通过静电作用。

1.3 蒙脱土

锁磷剂又名 Phoslock,是一种新型除磷材料,由改性粘土和稀土镧的化合物组成,改性粘土的主要成分是氧化硅和氧化铝的膨润土,其中含有少量氧化钙、氧化镁、氧化铁等,主要应用在湖泊和缓流河道中^[6]。其作用与化学沉淀原理相似^[7-8],即由镧化物与水中的磷酸根结合,生成溶度极低的磷酸镧沉淀,附着在膨润土上沉入河底,不会产生二次污

染,也便于底泥清理与回收。王趁义等^[9]利用 Al^{3+} 柱撑改性蒙脱土,在 500mL 10mg/L 的含磷废水中加入 1.5g 改性土,搅拌速度控制在 180r/min,搅拌 5h,当水样的 pH=6~8 时,此种改性蒙脱土具有 65% 的除磷效果。

1.4 高岭土

高岭土是一种以高岭石粘土矿物为主的 1:1 型层状硅酸盐粘土或粘土岩,晶体主要由硅氧四面体和铝氧(氢氧)八面体组成。翟由涛等^[10]采用酸和热两种方法对苏州高岭土进行了改性,酸热改性条件在 9% HCl 和 500℃ 煅烧下改性效果最为明显。将质量分数为 2% 的酸改性高岭土投加到 20mg/L 的模拟含磷废水中,对磷的去除率高达 81.8%,较天然高岭土提高了 44.6%;在处理 50mL 浓度为 20mg/L 的模拟含磷废水时,经热改性的高岭土对磷的去除率高达 99.5%,残留溶液中磷浓度仅为 0.10mg/L。

1.5 沸石

沸石内部结构具有大量孔道、孔穴和金属阳离子,表明其具有良好的吸附特性和离子交换性能。Cui 等^[11]利用 La 和 Ce 改性沸石,相对于未改性沸石两者对水中磷的吸附量均增大了 10 倍,其中 Ce 改性沸石效果略高于 La 改性沸石。林丽丹等^[12]以粉煤灰为原料,在传统水热法合成沸石过程中利用氯化锆中和产生的废碱液,得到沸石/水合氧化锆复合吸附剂,锆改性沸石对磷的最大吸附量为 22.62mg/g。锆沸石对磷的吸附效果受 pH 影响明显, Cl^- 和 NO_3^- 的共存未对磷形成明显的竞争作用。

2 矿物吸附材料对氨氮的吸附去除效果

2.1 凹凸棒石

Liu 等^[13]研究了微波功率、加热时间和溶液 pH 对凹凸棒石吸附氨氮去除效果的影响。结果表明,去除废水中氨氮的最佳条件是加热 4min、微波功率 89W、pH=9,此时的去除效率可达 80%以上;通过微波和碱性活化的绿坡缕石可有效地去除水中的氨氮,去除效率可达 84.15%。Zheng 等^[14]用壳聚糖改性绿坡缕石,pH=6~8 的情况下,对氨氮的最大吸附量达到 21.0mg/g,远高于其他天然吸附剂;在 24h 内可以用 0.102mol/L NaOH 溶液完全解析重复使用。

2.2 蛭石对氨氮的吸附

Wang 等^[15]用蛭石吸附氨氮研究发现,当 pH=6~7,温度为 60℃,静态吸附 3h 后,氨氮的最大吸附量可达 18mg/g;而加入 Mg²⁺、K⁺ 或 Na⁺ 后,发现增加这 3 种离子的浓度能促进其对氨氮的吸附,表明低浓度溶液中氨氮的吸收机制是阳离子交换。金诗迪^[16]也用蛭石吸附低浓度氨氮,在 3h 后达到吸附平衡;在 pH=6.0~8.4 范围内有较高的去除率,吸附效率大约有 80%;当氨氮初始浓度升高时,蛭石对氨氮的去除率缓慢下降;盐度越大,氨氮去除率越高。

2.3 蒙脱土

Sun 等^[17]用 Na/Al 离子改性 Ca 基膨润土后形成 Na/Al 基膨润土,在同样的条件下采用改性和未改性的蒙脱土进行静态氨氮吸附实验,发现 Na/Al 基膨润土的氨氮最大吸附量为 46.904mg/g,相比于原来的 Ca 基膨润土的氨氮最大吸附量 26.631mg/g 提高了 76%。王雅萍等^[18]发现在氨

氮溶液初始浓度为 300mg/L,pH=3.0~7.0 时,用碱改性蒙脱土吸附模拟氨氮废水,比未改性蒙脱土的吸附量有了很大提高;应用于畜禽废水处理中,碱改性蒙脱土对氨氮去除率达到 91.0%。

2.4 高岭土

Liu 等^[19]使用 NaOH 和 NaAlO₂ 混合溶液初步改性原始高岭土,再通过煅烧进一步提供与高岭土反应的纳基交换基团,最后挤压成型,将粉末材料制成 1~2mm 晶粒,该材料静态吸附氨氮的最大吸附量为 70mg/g,可以从水中去除 90%的氨氮。李晶等^[20]利用氧化钙改性高岭土处理垃圾渗滤液,研究发现,向氨氮含量为 3520mg/L、pH=7.53~7.80 的垃圾渗滤液中投加 160g/L 吸附剂,吸附 60min 后,氨氮的去除率达 82.66%,吸附量为 18.19mg/g。

2.5 沸石

崔凯^[21]对比了天然沸石经过酸、碱、盐、热、微波改性及微波技术和氯化钠联合改性后对氨氮吸附效果的影响。结果表明,联合改性沸石对氨氮的去除率比其他 5 种改性沸石效果好。其中,将 4g 天然沸石加到 50mL 90g/L 氯化钠溶液中,在 50%微波功率下改性 5min 后,所得改性沸石的吸附量最大。肖利萍等^[22]对沸石、蒙脱土和粉煤灰分别进行了酸、碱、盐、热改性,结果表明,5%钠改性沸石对氨氮吸附效果最好,各因素的影响大小顺序为:投加量>吸附时间>pH>转速;在氨氮浓度为 30mg/L,投加量为 20g/L、吸附时间为 120min,pH=8、转速为 150r/min 的条件下,对氨氮的去除效果可达 88.34%。

2.6 矿物改性方法、原理及难点对比

矿物常见的改性方法、原理及难点对比情况见表 2。

表 2 矿物改性方法、原理及难点对比

改性方法	原理	难点
热改性	高温煅烧使内部结构发生轻微坍塌,通过增大接触比表面积从而加大吸附效率和吸附量。	控制最佳改性温度和时间是难点,温度过高、时间太长会导致内部大量坍塌,温度太低、时间过短改性效果不明显。
酸/碱改性	酸碱使堵塞孔道中的部分物质被溶解,扩大了孔道,原来较为致密的片状层堆积结构变得疏松,有利于反应进行;同时酸改性中的 H ⁺ 可以置换大粒径的 Na ⁺ 、Mg ²⁺ 、Al ³⁺ 等阳离子,进一步扩大孔道。	选择合适的酸碱、控制酸碱用量是难点,过量的酸碱会腐蚀矿物本身的内在结构。
盐改性	主要是基于矿物的离子交换能力,使用钠盐、钾盐可以置换矿物中的 Mg ²⁺ 、Ca ²⁺ ,使离子交换能力加强,孔径加大,进一步增加吸附效果。	在处理效果好的同时都具有价格高昂的负面特点,如何找到最佳配比,控制制造成本是难点。
有机改性	通过不同有机物针对性地改性不同矿物材料,将矿物和有机物对氮磷的吸附作用结合起来,加大材料的吸附量。	需要针对性尝试,对有机材料进行筛选。

3 非矿物吸附材料对氮、磷的吸附去除效果

3.1 金属氧化物

Huang 等^[23]通过高温高压,使铁锰在石英表面形成致密氧化膜,该材料用于吸附地下水中的氨氮,在 116h 实验周期内,在动态吸附实验中吸附了水中 90% 的氨氮。张芙蓉等^[24]在沸石表面负载锰铝复合氧化物后,有效提高了沸石对氮磷的吸附,氮磷的最高吸附量分别可达 8.17mg/g 和 6.51mg/g,磷在吸附 1.5h 后达到平衡,氨氮在吸附 8h 后达到平衡;同时还发现在不同 pH 下磷的存在均可促进氨氮的吸附,但只有当 pH=3~8 时氨氮的存在才会促进磷的吸附,当 pH 大于 8 时氨氮的存在就会抑制磷的吸附。

3.2 生物质材料

Sun 等^[25]在 500℃ 下制备纳米 SiO₂/生物炭,当纳米 SiO₂ 掺杂量为秸秆粉质量的 6% 时,该吸附剂在 5min 内对氨氮的吸附能力高达 18.42mg/g,远高于秸秆生物炭,且能提高生物炭的使用寿命和抗压强度。赵娟等^[26]研究发现,经过 650~800℃ 煅烧处理后的牡蛎壳对磷的吸附性能明显提高,当煅烧温度为 750℃ 时,磷的去除率可以达到 99%。

3.3 合成树脂

Chen 等^[27]探究了 pH、初始浓度、温度和接触时间等因素对 D113 大孔弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂吸附低浓度氨氮的影响,发现在 pH=6,投加量为 5g/L,室温接触 30min 的最佳条件下,能使初始浓度为 116mg/L 的氨氮废水降低到 13mg/L,并在 20~30min 内达到吸附平衡。熊昌狮等^[28]用钠型 D113 大孔弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂对模拟氨氮废水进行吸附处理研究,进行静态吸附实验。结果表明:30℃ 下,pH=5~7、树脂投加量为 5g/L、接触时间为 10min 时,氨氮去除率最大可达 84.8%。

4 结论与展望

目前,国内外对吸氮除磷材料的研究主要集中在获取各类优质吸附材料以及各类吸附剂的吸附效果优劣上,尚未开展深层次的研究。对天然矿物材料的热、酸碱、盐、有机改性,着重点都是在于使改性后的材料能更好地与氮磷结合,起到脱氮除磷的效果;对非矿物材料的研究主要集中在金属氧化物的催化活化、生物质材料的选取利用以及如何降低高分子材料的成本以便进行实际应用。

吸氮除磷材料的选择通常要满足以下条件:吸附容量高,原料易得且造价低,吸附速率高,氮磷在其上具有优势竞争力,吸附剂易再生,吸附过程稳定且无有害物质溶出。此外,将生物法、物理法、化学法与现代分子技术结合起来,研究各种材料的氮磷吸附机理,优化其改性条件和改性方法,发掘各种材料性能,制备出更加廉价高效的处理剂,一直是吸氮除磷材料研究的热点和难点。

参考文献

- [1] 王万宾,胡飞,孔令瑜,等.人工湿地脱氮除磷基质的吸附能力及其影响因子[J].湿地科学,2016,14(1):122-128.
- [2] Yin H, Yan X, Gu X. Evaluation of thermally-modified calcium-rich attapulgite as a low-cost substrate for rapid phosphorus removal in constructed wetlands[J]. Water Research, 2017, 115: 329-338.
- [3] 鲍祥,张艳,贺学周,等.改性凹凸棒土负载铝盐吸附剂去除水中总磷研究[J].安徽农学通报,2016,22(19):28-31.
- [4] Kim S, Lee T. A study for the removal of phosphorous using coated exfoliated vermiculite[J]. Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 2014, 15(12): 5-13.
- [5] 郑易安,王爱勤.不同方式处理蛭石对磷吸附性能研究[J].应用化工,2010,39(2):204-208.
- [6] 陈小燕,刘键熙,苏玉萍,等.两种锁磷剂锁磷效果对比研究[J].福建师范大学学报:自然科学版,2016,32(4):56-60.
- [7] 韩博涛,李晓玲,李彦鹏,等.污泥发酵液中氨氮和磷的去除方法研究[J].中国给水排水,2017,33(5):112-115.
- [8] 范军辉,郝瑞霞,李萌,等.基于反硝化脱氮的硫铁复合填料除磷机制[J].环境科学,2016,37(11):4275-4281.
- [9] 王趁义,袁晖,韩志萍,等.原位柱撑改性膨润土在微污染饮用水除磷中的应用研究[J].环境工程学报,2009,3(8):92-94.
- [10] 翟由涛,杭小帅,干方群.改性高岭土对废水中磷的吸附性能及机理研究[J].土壤,2012,44(1):55-61.
- [11] Cui Y, Li J, Du Z. Comparative study of performance and mechanism of lanthanum and cerium modified zeolite on phosphorus removal in wastewater[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2016, 34(4): 460-468.
- [12] 林丽丹,王哲,顾伟,等.沸石/水合氧化钴吸附水中的磷[J].环境工程学报,2017,11(2):702-708.
- [13] Liu S J, Li J, Yang Y K. Influence of environmental factors on the phosphorus adsorption of lanthanum-modified bentonite in eutrophic water and sediment[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(3): 2487-2494.
- [14] Zheng Y, Zhang J, Wang A. Fast removal of ammonium nitrogen from aqueous solution using chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgite composite[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 155(1-2): 215-222.

(下转第 46 页)