

吸附法处理氨氮废水的研究现状及未来发展方向

熊 珊¹ 张 柱² 刘德华¹

(1. 中电建环保科技有限公司, 湖南 长沙 410014)

(2. 湘江涂料科技有限公司, 湖南 长沙 410200)

摘 要: 氨氮废水直接排放会造成水体富营养化, 对水环境和人体健康产生危害。因此, 水中氨氮的有效去除意义重大。本文介绍了吸附法处理氨氮废水的技术发展现状, 逐一介绍了沸石、生物炭、膨润土、粉煤灰、其他材料等各种吸附剂及其处理效果, 结合近年来相关研究进展对吸附剂的改性方法进行了一些阐述, 并展望了吸附法的发展方向。

关键词: 吸附; 氨氮废水; 处理技术

氨氮是水污染因素中重要的污染物, 根据《2019年中国生态环境统计年报》, 全国废水中氨氮排放量为46.3万t, 其中, 工业源废水中氨氮排放量为3.5万t, 农业源氨氮排放量为0.4万t, 生活源污水中氨氮排放量为42.1万t, 集中式污染治理设施废水(含渗滤液)中氨氮排放量为0.3万t。氨氮过量引起水体富营养化, 藻类和浮游生物大量繁殖, 产生赤潮、黑臭水体, 水体溶解氧含量下降, 水质恶化, 鱼类死亡, 严重的还可能导致水草丛生, 湖泊退化。

氨氮去除方法主要分为生物法、物化法和化学法三大类, 比如: A²O、SBR、氧化沟、同步硝化反硝化、厌氧氨氧化, 吹脱、离子交换、吸附、膜分离, 湿式催化氧化、电化学氧化、磷酸铵镁沉淀等。这些方法虽然各有其优势所在, 但都不可避免的存在一定的局限性。相比之下, 吸附法操作简单、成本低、重复使用、副产物少, 是一种简单有效的处理方法, 而选择环境友好、价格低廉的吸附材料尤为必要。目前, 寻找新的高效吸附材料, 或者对已知材料进行复配改性成为研究热点。

1 沸石

沸石是沸石族矿物的总称, 是一种含水的碱金属或碱土金属的铝硅酸矿物, 任何沸石都由硅氧四面体和铝氧四面体组成。沸石的四面体结构使其具有吸附、离子交换性质, 并且表现出良好的选择性, 此外它的性质比较稳定, 能有效排除酸、高温、辐射等外界因素的干扰。这些性质让沸石在环境保护中具有很大的应用价值, 受到企业、科研工作者的普遍欢迎。不同沸石在离子的交换作用上有很大的不同, 广泛应用于水处理领域的只有斜发沸石和丝光沸石。近年来, 以

沸石为基础的吸附剂是研究的热点。为了获得更有效的吸附效果, 通常对天然沸石进行改性。

王趁义等采用天然绿沸石处理40mg/L的氨氮模拟废水, 测得最大氨氮吸附量为4.36mg/g, 利用绿沸石对实地水样进行吸附-解析试验, 3次后仍然具有80.06%的氨氮去除率。马良等比较了购买的3种沸石对膜过滤后猪场废水中氨氮的去除效果, 氨氮浓度为123.7mg/L, 发现其中一种样品对氨氮的去除率最高, 沸石适宜投加量为每100mL废水中投加7.5~10g。郑函采用天然沸石处理模拟氨氮沸石, 发现适宜的沸石投加量为4g/200mL, 吸附时间3h, pH为5~8, 不同氨氮初始浓度(30~200mg/L)下, 去除率达到了56%~95.2%。张帅等研究了天然沸石对氨氮的动态吸附, 采用沸石吸附柱处理某炼厂汽提净化水, 脱氨氮之前需要进行预处理净化水质, 不需要降温, 沸石吸附设计容量为10mg/g。B.Fatima等以家禽屠宰场废弃物为基质, 在流化床厌氧反应器中加入沸石作为吸附剂, 以降低氨氮的影响, 提高产气量。

黄雅莉等用最佳改性条件下得到的氯化钠改性沸石处理30mg/L模拟氨氮废水, 发现氨氮去除率可达90.7%, 吸附容量为8.97mg/g。张涛等研究表明EDTA改性可显著提高天然沸石氨氮吸附效果, 比同Na⁺浓度氯化钠改性沸石提高27.6%, 比未改性天然沸石提高60.8%。盘贤豪对比了多种改性方法, 发现改性效果最佳的是硝酸银, 其次是氯化钠。氨氮初始浓度50mg/L, 在最佳实验条件下, 硝酸银改性沸石对氨氮的去除率达95.22%, 吸附容量9.52mg/g。Dong Yingbo等发现微波和醋酸钠改性沸石后, 氨氮去除率达到92.90%。何钰莹等用氢氧化钠溶液浸渍沸石、搅

拌加热后,获得最佳的改性沸石。室温下,在初始氨氮浓度为 50mg/L 的溶液中投加 4g/L 的改性沸石,反应 2h 后,氨氮的去除率可达 90%。耗竭的沸石用氯化钠溶液进行解吸并再生,经 3 次解吸和再生后,沸石的解吸率为 86.3%,吸附容量约为原沸石的 70%。黄添浩等在 35℃ 下以 2mol/L 氢氧化钠改性绿沸石后,再 400℃ 培烧 2.5h;当氨氮废水质量浓度为 25mg/L 时,此改性绿沸石在最佳吸附条件下,最大氨氮吸附量为 9.21mg/g。它比未改性绿沸石的最大氨氮吸附量 4.36mg/g 提高了 111.2%。

2 生物炭 / 活性炭

生物炭是生物质固体废物经热裂解之后的产物,其主要的成分是碳分子。因其原材料种类繁多,廉价易得,比表面积大,吸附效果好,在水处理领域应用广泛。生物炭一般用于中低浓度氨氮废水的处理,或者与其他工艺组合对低浓度氨氮废水进行处理。生物炭通过各种活化手段后可变为活性炭。

张红梅等利用水稻秸秆及花生壳分别制备不同的生物质炭,当氨氮初始浓度为 50mg/L,最佳条件下,水稻秸秆生物质炭对氨氮的去除率达到 60.12%,花生壳生物质炭对氨氮的去除率达到 57.33%。陈佼等以玉米芯为原料制备生物炭,并采用“盐酸+超声波”改性,改性玉米芯生物炭的比表面积和酸性含氧官能团含量较改性前分别提高了 7.5、18.2 倍,在氨氮初始质量浓度为 40mg/L、盐度为 0.45%、pH 值为 5.0、投加量为 2.5g 时,对氨氮的吸附率可达 79.4%。柳富杰等以甘蔗叶为原料,经过限氧热解法和氯化镁改性,制备氯化镁改性甘蔗叶生物质炭,结果表明在最佳条件下改性炭氨氮吸附容量达到 2.75mg/g。阎起明等以白果壳为植物模板、羟基磷灰石 (HAP) 为改性材料,制备了白果壳遗传 HAP/C 复合材料,发现其作为一种大孔材料,在溶液 pH 为 5 时,吸附效果最佳。

丁国庆等选用果壳、煤质、木质、椰壳(粉末)和椰壳(颗粒)活性炭,分别进行酸化、碱化和盐化改性,发现碱化颗粒态椰壳对于氨氮的吸附效果最好。对于氨氮浓度为 20mg/L 的废水,最佳投加量为 5g,吸附率可达到 60%。Ren Zhijun 等用浸渍煅烧改性方法制备载铁活性炭,改性后活性炭的总孔体积、比表面积和零电荷点增加,能有效去除低浓度低温水中的氨氮,吸附量比未改性活性炭高 54.4%。

3 膨润土

膨润土是以蒙脱石为主要矿物成分的非金属矿

产,蒙脱石结构是由两个硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成的晶体结构,具有吸附性、离子交换性。

邵红等采用十二烷基硫酸钠 (SDS) 和六水氯化铝 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 复合改性膨润土,处理 300mg/L 氨氮废水,处理率达 88.41%。许慧瑶等按比例将膨润土和淀粉混合均匀,造粒并烘烤成型,再利用 CaCl_2 对其改性,发现改性后膨润土颗粒对氨氮吸附效果相对较好。周娜娜等以四川仁寿膨润土粉末为原料,添加粘结剂,经圆盘造粒制备膨润土颗粒,当颗粒直径在 1.5–3mm 之间,投加量为 60g/L、吸附时间为 9h 和溶液 pH 为 8–9 时,吸附效果相对较好。

4 粉煤灰

粉煤灰是火力发电厂排出的工业废渣,排放量随着热电工业的发展而逐年增加。粉煤灰主要含二氧化硅、氧化铝等,表面有很多硅铝等活性位点,比表面积较大,在吸附去除污染物上具有较大的潜力,也可先将粉煤灰合成沸石分子筛,再处理废水。

程婷用聚糖改性粉煤灰,发现改性粉煤灰投加量为 2g、吸附时间为 90min、吸附温度为 40℃、吸附 pH 值为 7 时,对水中氨氮的去除率最大,达到 96.72%。韩佩利用粉煤灰制作合成沸石,在 72h 对氨氮的去除率为 58.22%,沸石对氨氮的单位吸附量达到 6.12mg/g。陈婧等通过引入臭氧,加速沸石晶化,从而缩短粉煤灰合成沸石时间,制备出高效且吸附氨氮容量大的人造沸石,比表面积是天然沸石的 40 倍。韩杨利用粉煤灰提铝中间产物合成白色固体粉末 4A 分子筛,在氨氮浓度为 50mg/L、pH 为 6–8 的渗滤液废水中投加 8g/L 的 4A 分子筛,去除率可达 63.24%。

5 其他材料

何彩庆等采用 D001 树脂对稀土氨氮废水进行吸附处理研究,发现当 La^{3+} 质量百分浓度为 0.2%、振荡时间为 0.3h、微波辐射时间 1min 时,氨氮去除率可达 90.10%。卓振等采用共沉淀法制备沸石负载纳米氧化铁复合材料,当氨氮初始浓度为 19.56mg/L 时,吸附率和单位吸附量分别为 91.31% 和 7.305mg/g。Huang Xiao 等以废弃芦苇秸秆和粘土为原料,添加少量发泡剂和交联剂,制备了一种新型的粘土/生物炭复合吸附颗粒,能有效地去除水溶液中的氨氮,当初始氨氮浓度为 20mg/L 时,复合颗粒的最佳去除率为 88.6%。C.P.Girotto 等将温石棉与磷酸在 150℃ 下热处理 6h,形成了无定形二氧化硅与结晶焦磷酸镁的复合材料,该材料被证明是去除 pH 值为 10 的水溶液中氨氮的合

适吸附剂,在 30℃时的去除率约为 85%。靖青秀等以硅藻土和工业钨渣为主要原料制备多孔陶粒,用于去除离子型稀土矿区土壤淋滤液中氨氮,发现当 pH 为 5.68 左右时,陶粒对淋滤液中氨氮的吸附去除量达到最大值。

6 展望

随着生态文明建设步伐的加快,排放标准日趋严格,寻求经济实用的氨氮废水处理方法刻不容缓。吸附法操作简单、装置费用低、出水浓度稳定,发展前景良好。

吸附法处理氨氮废水的研究目前多集中在吸附材料筛选及改性上,除了单一效果良好的吸附剂,复合吸附剂是吸附法研究的一个新方向。而实际废水情况复杂,采用单一技术可能达不到要求,结合实际情况,联合使用吸附和各种方法处理氨氮污染,从而到达合格排放标准,已成为发展趋势。

参考文献:

- [1] 曾宪营.沸石的改性及其模拟氨氮废水处理性能的研究[D].赣州:江西理工大学,2012.
- [2] 季金云.斜发沸石处理低浓度氨氮废水的吸附性能及再生实验研究[D].济南:山东大学,2014.
- [3] 王趁义,黄添浩,腾丽华,等.绿沸石对废水中氨氮的吸附效果研究[J].非金属矿,2019,42(1):21-24.
- [4] 马良,沈建平,张汉民,等.沸石对猪场废水中氨氮的去除效果[J].浙江农业科学,2019,60(6):1027,1045.
- [5] 郑函,沸石处理模拟生活污水中氨氮效果影响因素分析[J].应用能源技术,2019(4):15-17.
- [6] 张帅,李长刚,谢文玉,等.沸石动态吸附污水中氨氮的影响因素研究[J].广东石油化工学院学报,2019,29(3):25-28.
- [7] B. Fatima, R. Liaquat, U. Farooq, et al.Enhanced biogas production at mesophilic and thermophilic temperatures from a slaughterhouse waste with zeolite as ammonia adsorbent[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2021, 18, 265-274.
- [8] 黄雅莉,郭琳.改性沸石处理低浓度氨氮水的实验研究[J].山东化工,2018,47(4):153-156.
- [9] 张涛,赵永红,成先雄.EDTA 改性沸石吸附去除低浓度氨氮的实验研究[J].应用化工,2021,50(4):911-914.
- [10] 盘贤豪.天然及改性沸石吸附水中氨氮的实验研究[D].南昌:华东交通大学,2020.
- [11] DONG Ying-bo, LIN Hai.Ammonia nitrogen removal from aqueous solution using zeolite modified by microwave-sodium acetate[J].Cent. South Univ. 2016, (23):1345-1352.
- [12] 何钰莹,杨舸,张丹一,等.沸石的优化改性及其对水中氨氮去除性能[J].净水技术,2019,38(4):59-64.
- [13] 黄添浩,王趁义,徐耀,等.改性绿沸石的制备及其吸附氨氮的性能研究[J].非金属矿,2019,42(2):20-23.
- [14] 张红梅,罗雪艳,姚琪,等.不同物质碳对废水中氨氮的吸附性能[J].区域治理,2019(37):113-115.
- [15] 陈佼,张建强,陆一新,等.玉米芯生物炭对含盐污水中氨氮的吸附特性[J].安全与环境学报,2017,17(3):1088-1093.
- [16] 柳富杰,周永升,陈贤廷,等.改性甘蔗叶炭对水中氨氮的吸附研究[J].山东化工,2019,48(23):221-224,226.
- [17] 阎起明,朱宗强,黄献宁,等.白果壳遗态 HAP/C 复合材料对水中氨氮的吸附[J].农业资源与环境学报,2020,37(2):252-260.
- [18] 丁国庆,陆金华,曹昊,等.不同活性炭的改性及其吸附废水中氨氮的实验研究[J].江西科学,2020,38(2):241-244.
- [19] Z Ren,B Jia,G Zhang, et al. Study on adsorption of ammonia nitrogen by iron-loaded activated carbon from low temperature wastewater[J]. Chemosphere,2020,127895.
- [20] 邵红,张广兴,李云娇,等.SDS/Al³⁺ 复合改性膨润土制备及氨氮废水的吸附处理试验[J].净水技术,2017,36(11):55-61,66.
- [21] 许慧瑶,鲁方泽.CaCl₂ 改性膨润土颗粒处理氨氮的实验研究[J].广东化工,2019,46(23):29-30.
- [22] 周娜娜,胡坤宏.仁寿膨润土成型颗粒的制备及处理氨氮废水的研究[J].广东化工,2019,46(5):21-23.
- [23] 程婷.壳聚糖改性粉煤灰去除水中氨氮的特性研究[J].四川化工,2019,22(6):1-4.
- [24] 韩佩.螺旋藻协同沸石高效处理高氨氮废水的研究[D].南昌:南昌大学,2018.
- [25] 陈婧,汪晓军,陈静,等.臭氧加速人造沸石的合成及其对氨氮吸附特性影响[J].环境化学,2019,38(4): 903-910.