

丁子杰, 底松, 陶正凯, 等. ZnAl-LDHs 覆膜改性湿地基质强化氮磷吸附性能[J]. 净水技术, 2023, 42(3):88-96.

DING Z J, DI S, TAO Z K, et al. Performance of enhanced nitrogen and phosphorus adsorption removal by modified wetland substrate coated with ZnAl-LDHs[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(3):88-96.

ZnAl-LDHs 覆膜改性湿地基质强化氮磷吸附性能

丁子杰, 底松, 陶正凯, 荆肇乾*

(南京林业大学土木工程学院, 江苏南京 210037)

摘要 传统湿地基质存在吸附作用单一的缺陷, 采用 LDHs 覆膜定向改性具有一定氨氮吸附优势的人工湿地基质, 通过冷场发射扫描电镜、X 射线衍射仪对改性基质进行物理表征, 研究无机磷(In-P)溶液初始浓度、吸附时间等因素对改性基质吸附 In-P 的影响, 结合吸附等温线和吸附动力学分析除磷特性及吸附机理。结果表明, ZnAl-LDHs 改性蛭石拟合得到的最大吸附量达 74.239 mg/g, 高于同类改性的沸石(4.133 mg/g)和砖渣(11.937 mg/g); 吸附强度和吸附容量($K_f = 5.022$)均大于改性沸石(0.633)和改性砖渣(0.971); ZnAl-LDHs 改性基质对 In-P 的吸附动力学与准二级动力学模型拟合度($R^2 > 0.980$)更高, 以化学吸附为控制步骤的吸附过程为主。利用蛭石进行 ZnAl-LDHs 覆膜改性可实现氨氮与 In-P 的同步高效吸附, 有望弥补传统人工湿地基质吸附功能单一的不足。

关键词 层状双金属氢氧化物(LDHs) 覆膜改性 吸附机理 氨氮 无机磷

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)03-0088-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.03.011

Performance of Enhanced Nitrogen and Phosphorus Adsorption Removal by Modified Wetland Substrate Coated with ZnAl-LDHs

DING Zijie, DI Song, TAO Zhengkai, JING Zhaoqian*

(School of Civil Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract The traditional wetland substrate has the defect of a single adsorption effect. LDHs was used to directionally modify the constructed wetland substrate with certain ammonia nitrogen adsorption advantage. The modified substrates were analyzed by scanning electron microscope and X-ray diffractometer. The substrate was physically characterized, and effects of initial concentration and adsorption time on the adsorption of In-P on the modified substrate were studied, and the phosphorus removal characteristics and adsorption mechanism were analyzed based on the adsorption isotherm and adsorption kinetics. The results showed that the maximum adsorption capacity obtained by fitting ZnAl-LDHs modified vermiculite was 74.239 mg/g, which was higher than similarly modified zeolite (4.133 mg/g) and brick slag (11.937 mg/g). Adsorption strength and adsorption capacity ($K_f = 5.022$) were greater than those of modified zeolite (0.633) and modified brick slag (0.971). Adsorption kinetics of ZnAl-LDHs modified substrates on In-P was more aligned with the quasi-second-order kinetic model ($R^2 > 0.980$). The chemical adsorption was the main control step. The modification of vermiculite with ZnAl-LDHs can realize the simultaneous and efficient adsorption of ammonia nitrogen and In-P, which is expected to make up for the lack of a single adsorption function of traditionally constructed wetland substrate.

Keywords layered double hydroxides (LDHs) coating modification adsorption mechanism ammonia nitrogen inorganic phosphorus (In-P)

[收稿日期] 2021-09-29

[基金项目] 国家科技支撑计划(2015BAL02B04); 住房和城乡建设部科学技术项目(2015-K7-012); 南京林业大学 2020 年大学生实践创新训练计划项目

[作者简介] 丁子杰(1999—), 男, 主要研究方向为水环境生态修复技术, E-mail: 1132433576@qq.com。

[通信作者] 荆肇乾(1975—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: zjjing@njfu.edu.cn。

随着污水厂排放限值的提高和水体生态治理的加速, 污水厂尾水的进一步深度处理得到了广泛的重视和认可。人工湿地技术具有运行成本低、生态效益好等优势, 是城市污水厂尾水深度处理的理想路径。人工湿地利用植物、基质和微生物三者的协同作用, 通过物理、化学和生物作用实现污染水体中

氨氮、无机磷(In-P)、重金属和其他污染物质的固定和去除^[1]。基质作为人工湿地重要组成部分,可以通过沉淀、过滤和吸附作用对水中污染物起到去除作用^[2]。大量研究^[3]表明,湿地中的基质吸附固定作用是人工湿地去除水体氨氮、In-P的主要途径。由于 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的电荷差异,目前大部分研究采用的基质较难满足同步对氨氮和In-P的高效吸附。

层状双金属氢氧化物(layered doubled hydroxides, LDHs)是一种可交换层间阴离子的水滑石类化合物。LDHs的化学通式为 $[\text{M}_x^{2+}\text{M}_y^{3+}(\text{OH})_2]^{x+y+}$ $(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$,其中 M^{2+} 指二价金属阳离子, M^{3+} 指三价金属阳离子, A^{n-} 指层间阴离子^[4]。相互平行且带正电荷的金属离子层板之间为可交换的阴离子和结构水分子,层状结构使得LDHs具有离子可交换性、主层板可自组装性、比表面积大和孔容积大等优势,因此,被广泛应用于复合材料制备、催化材料和水环境治理等领域。陈丽红等^[5]研究表明,Zn系双金属层改性沸石对总磷、溶解性总磷及磷酸盐的平均去除率均超过90%,最大理论吸附量可达原始沸石的3倍。 Mg^{2+} 参与合成的LDHs覆膜无烟煤基质显著增强了人工湿地对氨氮(提高约10%)和总氮(提高约32%)的去除效果^[6],覆膜一方面增强了基质物理化学吸附作用,另一方面可提升基质表面微生物活性。郭露等^[7]研究表明,ZnFe-LDHs、ZnCo-LDHs和ZnAl-LDHs对人工湿地总磷的平均去除率超过92%,主要的强化机制包括物理化学作用及Zn对微生物的生长促进作用^[8]。但目前,鲜少有研究同时利用LDHs改性基质强化氮、磷吸附效果。鉴于此,本文对5种常见的具有较好氨氮吸附性能的人工湿地基质进行LDHs定向覆膜改性,筛选并研究其对In-P的吸附效果、特性和机制,以实现人工湿地基质对氨氮和In-P的同步去除,并为湿地基质特异性改性提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与改性

试验原材料包括沸石、麦饭石、砖渣、蛭石、活性炭,均为颗粒状固体,粒径为3~5 mm。本试验采用水热-共沉淀法制备ZnAl-LDHs覆膜改性基质。首先将5种基质用纯水洗净,100℃烘箱(上海精宏试验设备有限公司,DHG-9247A)烘干至恒备用。然后,取洗净的基质分别放入5个装有200 mL纯水

的烧杯中,加热至80℃。按照 $n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{Zn}^{2+}) = 2:1$ 的比例,采用 AlCl_3 和 ZnCl_2 配制含有0.2 mol/L的 Zn^{2+} 与0.1 mol/L的 Al^{3+} 的溶液,并加入到装有基质的烧杯中。接着,加入10%的NaOH调节pH值在11~12,采用电动搅拌器(陕西天平仪器设备有限公司,76-S)加热(80℃)并持续搅拌4 h。最后,采用低速离心机(安徽嘉文仪器有限公司,TD4)在1500 r/min转速下将基质混合物离心10 min,并用纯水将分离后的固体基质冲洗至pH为中性,置于烘箱中100℃烘干至恒重,即可得ZnAl-LDHs覆膜改性基质。

1.2 材料表征

采用组合型多功能水平X射线衍射仪(XRD,日本理学,Ultima IV)分析材料的晶体结构,Cu K α 射线,管电压为40 kV,管电流为40 mA,扫描值为5°~80°;采用冷场发射扫描电子显微镜(SEM,日本Hitachi,Regulus 8100)分析基质改性前后表面形貌。

1.3 吸附试验

基质筛选试验时,分别称取改性前后的沸石、蛭石、活性炭、麦饭石和砖渣10 g于500 mL锥形瓶中。加入200 mL一定质量浓度的污水(In-P:2 mg/L;氨氮:10 mg/L)后,置于恒温水浴振荡器(常州国华电器有限公司,SHA-B)中振荡吸附[(25±1)℃,100 r/min]。分别于0.5 h和24.0 h取上清液测定氨氮和In-P浓度,水样采用0.45 μm滤膜过滤备测,In-P采用钼锑抗分光光度法,氨氮采用纳氏试剂分光光度法。

等温吸附试验时,In-P溶液初始质量浓度分别为0、1、2、4、8、16、32、64 mg/L,吸附剂投加量为100 g/L。锥形瓶置于恒温水浴振荡器[(25±1)℃,120 r/min,24 h],水样经0.45 μm滤膜过滤,测定In-P含量,并绘制等温吸附曲线。

吸附动力学试验时,初始In-P溶液质量浓度为4 mg/L,吸附剂投加量为40 g/L。锥形瓶置于恒温水浴振荡器[(25±1)℃,120 r/min,24 h],水样采用0.45 μm滤膜过滤备测,分别测定1、5、10、30、50、70、130、430 min时In-P浓度并绘制动力学曲线。

2 结果与讨论

2.1 基质的筛选

选用活性炭、蛭石、麦饭石、沸石和砖渣为研究对象,通过 ZnCl_2 和 AlCl_3 合成一种LDHs对5种基

质进行覆膜改性,并采用模拟污水研究不同基质氮磷吸附效果及改性对去除率的影响。

齐冉等^[9]研究表明,水力停留时间为 24 h 时,湿地系统对于氨氮和 In-P 等常规污染物的去除率达到最高。此外,基质在短时间内的快速吸附对于应对湿地污染负荷波动同样具有重要作用,因此,基质筛选试验分别研究了不同吸附时间的氨氮和 In-P 去除率。图 1 为 5 种基质改性前后对氨氮去除效果。试验结果表明,改性前沸石(0.5 h: 45.61%; 24.0 h: 81.10%)和蛭石(0.5 h: 41.32%; 24.0 h: 68.52%)快速吸附及长期吸附的去除率均较高。但 5 种改性基质中沸石、蛭石在 0.5 h 的氨氮吸附效果出现了一定程度的降低,Zn²⁺和 Al³⁺与 NH₄⁺发生竞争吸附,导致前期氨氮的吸附效果短暂降低,其余改性基质受影响不显著,而 5 种改性基质在 24.0 h 的吸附去除率均得到提高^[10]。沸石表面带负电,是由硅氧四面体、铝氧四面体共用四面体顶点处的氧原子连接形成的大分子硅酸盐矿物。铝氧四面体的 Al³⁺需与碱金属的阳离子进行价位平衡,而这种碱金属阳离子的结合相对较弱,很容易与其他阳离子

形成交换,因此,沸石具有较好的离子交换性^[11]。蛭石是由 2 个硅氧四面体中间夹 1 个铝氧八面体组成,层间 Mg²⁺、Al³⁺与 Si⁴⁺的置换导致负电荷过剩,通过吸附阳离子可使电荷达到平衡,从而使其具有较高的阳离子交换容量和较强的吸附能力^[12]。采用 Zn²⁺和 Al³⁺改性后,部分离子已发生交换,导致短期内吸附速率下降。LDHs 覆膜形成了微孔结构,有效孔径随着大半径阳离子的交换而扩大,减小空间位阻,加快内扩散反应速率,进而使得阳离子与氨氮发生交换反应的能力增强^[13]。因此,通过 LDHs 对 5 种基质进行覆膜改性可以使得氨氮的 24.0 h 总吸附量得到提升。蛭石改性效果最显著(提高了 10.29%),对氨氮的 24.0 h 去除率达到了 78.81%。张挺等^[14]研究发现 1.0% Al³⁺改性蛭石对含 100 mg/L 磷的去除率可以达到 70.69%。蛭石对于氨氮的强吸附力是由于其独特的晶格结构,硅氧四面体和硅氢氧铝镁层中含有大量可交换的阳离子^[15]。从氨氮吸附效果的角度看,蛭石和沸石的氨氮去除率较高,在 0.5 h 和 24.0 h 条件下均表现出一定优势,可优先考虑作为备选基质。

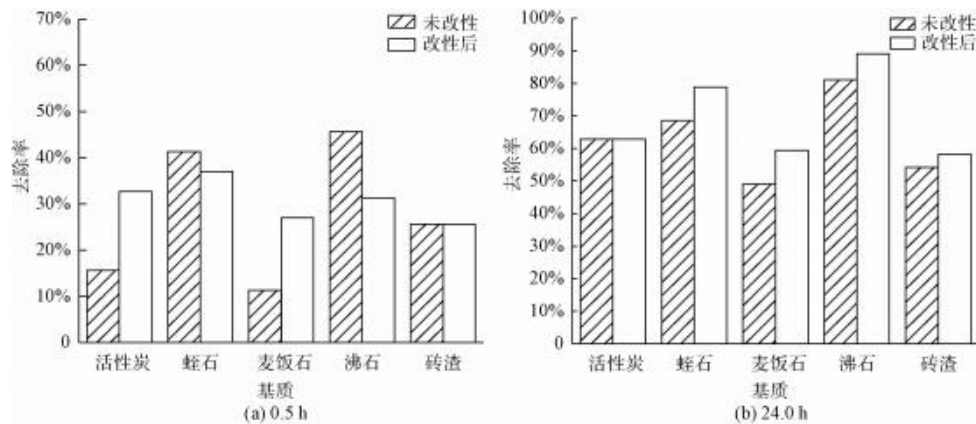


图 1 基质改性前后不同吸附时间对氨氮的去除率

Fig. 1 Removal Rate of Ammonia Nitrogen at Different Adsorption Time of Substrates before and after Modification

图 2 为 5 种基质改性前后 0.5 h 及 24.0 h 的 In-P 去除率。试验结果表明,改性对蛭石的效果最为明显,24.0 h 的去除率提高了 34.26%, ZnAl-LDHs 改性蛭石在 0.5 h 和 24.0 h 的 In-P 去除率高达 90.00% 以上。万芒^[16]研究使用 Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、Al³⁺、Fe³⁺分别组合改性蛭石, Al³⁺改性蛭石的磷去除率(38.78%)要明显优于其他改性方法。高镜清等^[17]研究发现,未改性蛭石对磷的去除率为 43.58%。采用 MgCl₂ 和 AlCl₃ 改性后,最优试验条

件下磷的最高去除率可达 97%,与本研究的改性蛭石 In-P 去除率相近^[17]。活性炭的改性效果最不明显(仅提升 5.00%),24.0 h 时去除率仅为 55.22%。改性对麦饭石、沸石、砖渣的提升效果相似,吸附时间在 24.0 h 的 In-P 去除率分别为 77.98%、75.04%、79.94%。相较于麦饭石、沸石,砖渣属于建筑废弃物。目前我国城市垃圾总量的 30%~40% 为建筑废弃物^[18],其中砖渣所占的百分比最大^[19]。随着生态文明理念的提出以及对循环经济的深入发

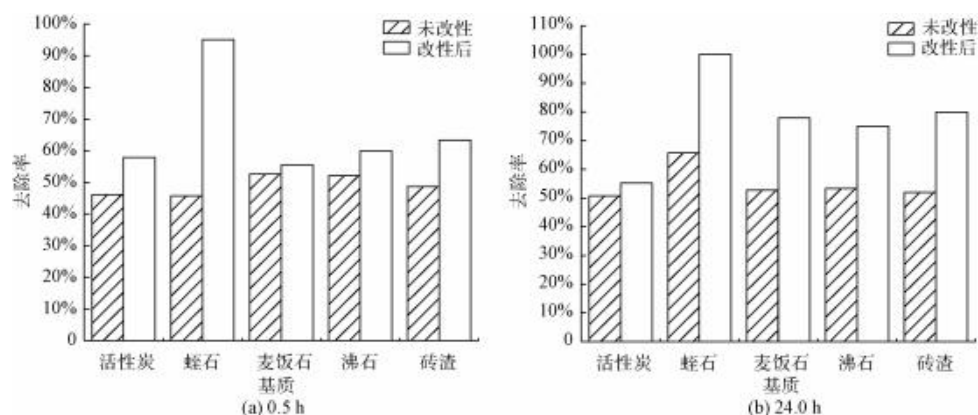


图2 基质改性前后不同吸附时间对 In-P 的去除率

Fig. 2 Removal Rate of In-P at Different Adsorption Time of Substrates before and after Modification

展,砖渣的综合利用符合循环经济理念,值得重视和发展。综上,本研究优选了沸石、蛭石和砖渣作为进一步研究的对象,通过物理表征、吸附试验分析改性基质吸附特性及强化机制。

2.2 ZnAl-LDHs 改性材料表征

图3为沸石、砖渣和蛭石3种基质用 ZnAl-LDHs 改性前后的 SEM 图谱。图3(a)中天然沸石表面含有大量片状矿物,符合典型的片状晶体矿物形态特征,其中大颗粒主要是由片状矿物堆叠形成。经过 ZnAl-LDHs 覆膜后的沸石[图3(d)]表面变得凹凸不平,颗粒物数量明显增多。由图3(b)可知,砖渣以片状固体组成,表面有层状结构和裂缝。经 LDHs 覆膜改性后,图3(e)则可以明

显观察到有白色絮状物质,以薄膜的形式附着在砖渣表面,且使得改性基质比面积增大,褶皱变多,说明取得了较好的覆膜效果。图3(c)同样可清晰看到蛭石的层状结构,轮廓线清晰,表面的物质相互覆盖、层叠。ZnAl-LDHs 改性蛭石[图3(f)]表面出现白色颗粒状物质,有部分薄膜状物质覆盖在蛭石表面,改性效果良好。改性后基质的表面往往会附着颗粒或薄膜胶状物质,粗糙的表面有利于提高 In-P 的物理沉淀及吸附。ZnAl-LDHs 表面二价和三价金属离子使得基质带有正电荷,而水体中的 In-P 大多数是以 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 PO_4^{3-} 的形式存在,可通过强化静电吸附作用提高对 In-P 的去除效果^[20]。

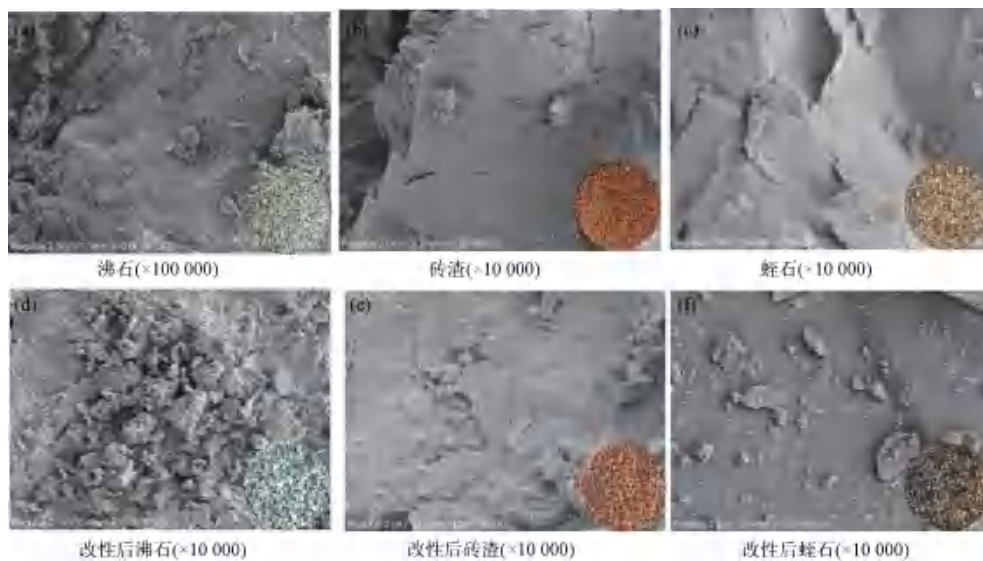


图3 改性前后基质 SEM 图谱

Fig. 3 SEM Images of Substates before and after Modification

ZnAl-LDHs 改性前后 3 种基质 XRD 谱图如图 4 所示,并对 ZnAl-LDHs 改性前后的 3 种基质与 ZnAl-LDHs 纯物质进行晶体比对分析。纯 LDHs 的 XRD 图谱中的尖锐衍射峰表明合成的样品结晶效果好^[21]。改性后基质的 XRD 衍射峰由纯 LDHs 与原始材料 XRD 衍射峰叠加形成,改性基质出现了部分水滑石结构特征峰, 2θ 为 27.33° 、 31.71° 、 36.25° 、 38.10° 、 45.45° 、 47.54° 、 56.47° 、 62.85° 、 66.37° 、 67.94° 、 75.30° 处对应的 (111)、(200)、(101)、(310)、(220)、(102)、(222)、(103)、(200)、(112)、(420) 晶面的衍射峰从晶体结构角度说明试验采用的改性材料成功负载了水滑石晶体。

2.3 等温吸附曲线

图 5 和图 6 分别为用 Langmuir 等温吸附公式和 Freundlich 等温吸附公式对数据进行等温吸附模型拟合后的等温吸附曲线图。结果表明,3 种基质

的吸附规律类似,吸附量都随着污水中 In-P 的初始浓度增加而增加。传质驱动力与 In-P 初始浓度密切相关,较高的初始浓度可以提高离子与吸附剂表面吸附点位的接触几率,从而使得更多的 PO_4^{3-} 被吸附^[22]。ZnAl-LDHs 改性蛭石对 In-P 表现出较强的吸附能力,主要是因为 ZnAl-LDHs 覆膜后使基质表面带有正电荷金属。刘枫^[23]探究了 Zn/Fe-LDH 改性陶粒对磷的吸附机理,根据 X 射线光电子能谱(XPS)全谱扫描结果,证实了磷主要以含氧阴离子形式通过层间离子交换去除,同时部分 PO_4^{3-} 被固定在 Fe 元素的配体壳上,引起了 Fe 的配体交换作用。反应初期的快速吸附得益于静电吸附,而配体交换是吸附磷酸盐的一种潜在机制。本研究中的 ZnAl-LDHs 改性蛭石可以通过静电吸附、离子交换和配体交换,实现对 In-P 的高效吸附^[20]。

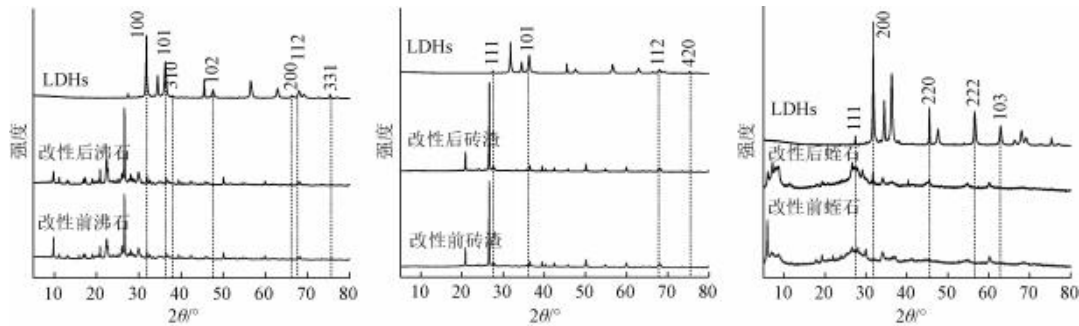
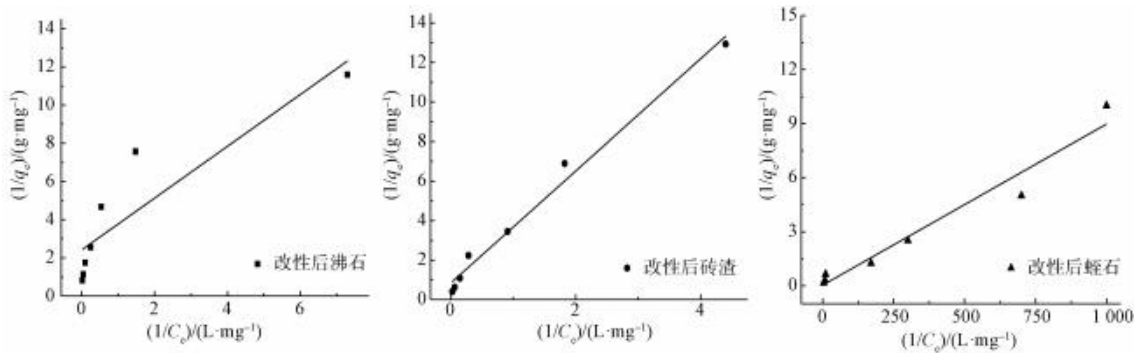


图 4 原始基质、改性后基质与 LDHs 的 XRD 能谱图

Fig. 4 XRD Spectra of Original Substrates, Modified Substrate and LDHs



注: C_e 表示吸附平衡质量浓度, mg/L ; q_e 表示平衡吸附容量, mg/g 。

图 5 基质改性后对 In-P 的 Langmuir 等温吸附方程拟合曲线

Fig. 5 Fitting Curve of Langmuir Isotherm Adsorption Equation for In-P after Modification

表 1 给出了 Freundlich 和 Langmuir 2 种等温吸附模型对吸附剂等温吸附 In-P 过程的拟合参数。3 种改性基质 Freundlich 等温吸附方程的拟合相关性 ($R^2 = 0.970 \sim 0.995$) 比 Langmuir 等温吸附方程的拟

合相关性 ($R^2 = 0.776 \sim 0.984$) 更好。说明 3 种基质的吸附过程更符合 Freundlich 吸附模型,遵循表面不均匀多分子层吸附^[24]。在 3 种基质等温吸附试验拟合的 Langmuir 吸附方程中, q_m 能够粗略表示基

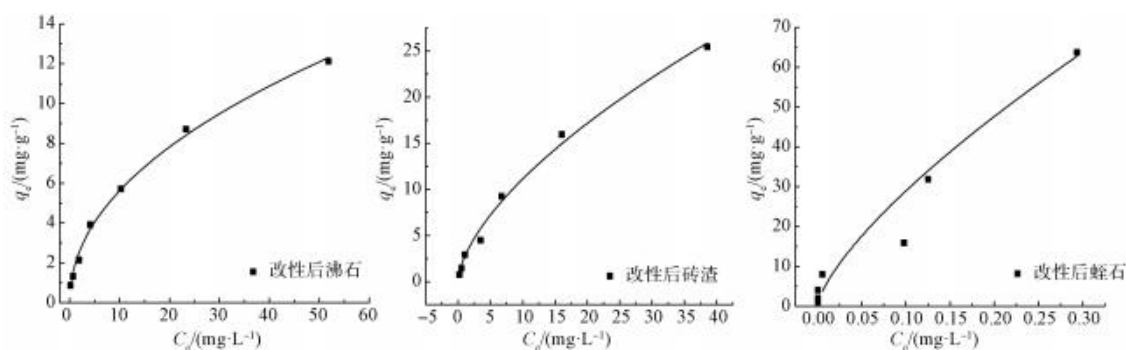


图6 基质改性后对 In-P 的 Freundlich 等温吸附方程拟合曲线

Fig. 6 Fitting Curve of Freundlich Isotherm Adsorption Equation for In-P after Modification

质对 In-P 的最大理论吸附量。ZnAl-LDHs 改性沸石、砖渣和蛭石的 q_m 分别为 4.133、11.937、74.239 mg/g。由此可见,ZnAl-LDHs 改性蛭石的最大理论吸附量可约达到沸石的 18 倍、砖渣的 6 倍。Freundlich 方程中的 n 在某种程度上反映了基质对于 In-P 的吸附能力和难易程度。一般来说,当 $0.1 < 1/n < 0.5$ 时,说明吸附容易发生;当 $1/n > 0.5$ 时,吸附则不易进行^[25]。ZnAl-LDHs 改性沸石的 $1/n$ 为 0.475,这表明溶液中的吸附过程容易发生。ZnAl-LDHs 改性砖渣与蛭石的 $1/n$ 分别为 0.625 和

0.720,其吸附过程与改性沸石相比不易进行。 K_f 值表示吸附强度, $\ln K_f$ 值越大,说明基质对 In-P 的吸附容量越大。张翔凌等^[6]的研究表明,LDHs 覆膜改性沸石基质的强化作用主要体现在通过较好的阳离子覆膜提高基质的吸附容量,对吸附强度的影响则相对较小。由表 1 可知,Freundlich 等温吸附模型中 ZnAl-LDHs 改性蛭石 K_f 高达 5.022,ZnAl-LDHs 改性沸石和砖渣的 K_f 分别为 0.633 和 0.971。这表明 ZnAl-LDHs 覆膜后蛭石的吸附强度和吸附容量最大。

表 1 3 种基质对 In-P 的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附参数

Tab. 1 Langmuir and Freundlich Isotherm Adsorption Parameters of In-P by Three Substrates

改性基质	Langmuir			Freundlich		
	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	b	R^2	K_f	$1/n$	R^2
沸石	4.133	1.786	0.776	0.633	0.475	0.995
砖渣	11.937	0.295	0.984	0.971	0.625	0.992
蛭石	74.239	58.932	0.788	5.022	0.720	0.970

注: q_m 表示最大理论吸附量,mg/g; b 为 Langmuir 公式常数; K_f 为 Freundlich 常数; n 为 Freundlich 公式常数。

2.4 改性基质的吸附动力学方程

为了进一步研究 ZnAl-LDHs 改性基质对 In-P 的吸附特性,用准一级、准二级吸附动力学模型研究其对 In-P 吸附过程的扩散方式和吸附速率。图 7(a)和图 7(b)分别为准一级动力学拟合曲线和准二级动力学拟合曲线。沸石、砖渣和蛭石均在 130 min 左右达到吸附平衡。改性沸石、砖渣和蛭石对 In-P 的实际 q_e 分别为 0.574、1.064、3.550 mg/g。

使用准一级动力学和准二级动力学模型对 3 种基质吸附 In-P 的数据进行拟合(动力学参数如表 2 所示)。改性后 3 种基质的准二级动力学模型拟合效果均优于准一级动力学模型,吸附类型偏向于化

学吸附。3 种改性基质对准一级动力学模型拟合的 R^2 波动性较大且平均值不高,准二级动力学模型拟合的 R^2 均在 0.980 以上,因此,准二级动力学能更好地描述改性基质的吸附过程。改性后基质准一级动力学方程拟合的平衡吸附量与试验结果数据出入较大,准二级动力学方程拟合的平衡吸附量与试验数据较为吻合。综上,改性后基质的吸附过程更符合准二级动力学模型,进一步说明改性后基质的吸附是以化学吸附为控制步骤的吸附过程。一方面,LDHs 的多微孔结构提高了基质表面的粗糙度和比表面积,强化了改性基质对污染物的物理拦截作用。另一方面,则由于改性强化使得基质表面负载了更

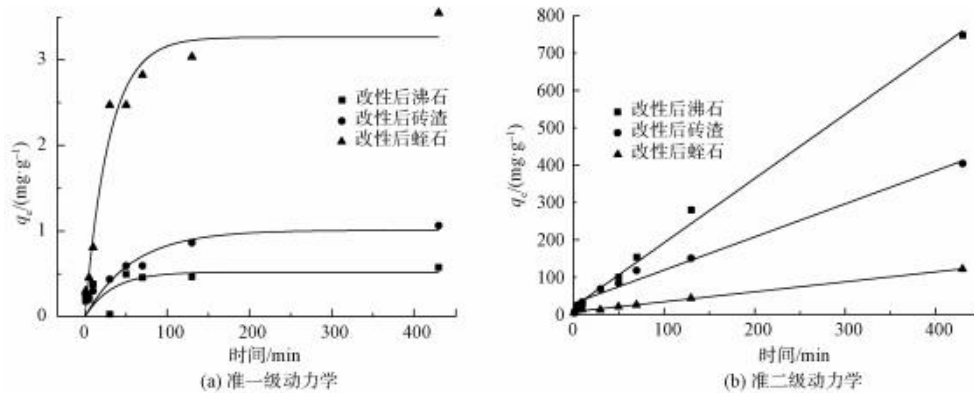


图7 改性后基质对 In-P 的吸附动力学曲线

Fig. 7 Adsorption Dynamic Curve of In-P by Modified Substrates

表2 准一级、二级吸附动力学方程参数

Tab. 2 Quasi-First-Order and Quasi-Second-Order Adsorption Dynamics Equation Parameters

改性基质	准一级动力学参数			准二级动力学参数		
	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_1 / [\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	R^2	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_2 / [\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	R^2
沸石	0.266	0.002 57	0.129	0.581	0.148	0.994
砖渣	0.753	0.003 22	0.927	1.128	0.026	0.981
蛭石	2.102	0.003 92	0.567	3.754	0.010	0.996

注: K_1 为准一级动力学吸附常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; K_2 为准二级动力学吸附常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

多的金属氧化物, 水体中的 PO_4^{3-} 可以通过配位体交换进而被改性基质固定。过去的研究^[26-27]表明, 化学作用强化除磷是 LDHs 改性的主要作用机制, 这与本研究的结论相一致。值得注意的是, 理论上负载更多的 Ca^{2+} 和 Fe^{2+} 可以提高磷酸盐的化学沉淀, 但是 Zn 系改性基质的覆膜效果往往更好^[28]。因此, 针对水滑石晶体的研究仍需注意覆膜效果和作用效果的平衡, 本研究采用 ZnAl-LDHs 改性覆膜效果良好, 重点提升了以化学吸附作用为主的吸附过程。

2.5 ZnAl-LDHs 改性基质的成本分析

进一步分析 ZnAl-LDHs 改性基质用于人工湿

地的经济成本, 为实际应用提供理论依据。沸石的价格为 $487 \text{ 元}/\text{m}^3$, 蛭石的价格为 $250 \text{ 元}/\text{m}^3$, 砖渣属于建筑废弃物且价格低廉^[3]。改性中使用到的 AlCl_3 、 ZnCl_2 和 NaOH 据中国化工网均价分别为 $9\ 000$ 、 $11\ 000$ 、 $3\ 500 \text{ 元}/\text{t}$ 。如表3所示, 改性过程按照制备条件为改性固液体积比为 $5:1$ 进行计算。结果表明, 蛭石经改性后可使其对 In-P 的去除效率相比改性前有显著提高。改性后砖渣的总成本远低于未改性的沸石、麦饭石等常用人工湿地基质, 且符合循环经济理念。沸石只需增加基质成本的 20.5% , 即可使其对 In-P 的去除效率提高 21.8% , 实现同步高效脱氮除磷具有一定优势。

表3 改性基质成本分析

Tab. 3 Cost Analysis of Modified Substrate

基质	基质成本/ $(\text{元} \cdot \text{m}^{-3})$	改性成本/ $(\text{元} \cdot \text{m}^{-3})$	总成本/ $(\text{元} \cdot \text{m}^{-3})$	增加投资	In-P 去除效率提升
沸石	487	100	587	20.5%	21.8%
蛭石	250	100	350	40.0%	34.3%
砖渣	15	100	115	666.7%	27.9%

3 结论与展望

(1) ZnAl-LDHs 改性的沸石、蛭石、砖渣、活性炭和麦饭石对氨氮和 In-P 的去除效果均有提高。其

中蛭石对氨氮和 In-P 吸附效率的提高最为显著, 24.0 h 时氨氮的去除率提高了 10.29% , In-P 的去除率提高了 34.26% 。

(2)改性后沸石、蛭石、砖渣3种基质对In-P的等温吸附曲线与Freundlich等温吸附方程的拟合度更高。LDHs覆膜改性基质对In-P的去除机制主要为化学吸附,遵循表面不均匀多分子层吸附。改性后的沸石、砖渣和蛭石的 K_f 分别为0.633、0.971和5.022, $1/n$ 分别为0.475、0.625和0.720。改性后蛭石的吸附强度、吸附容量均最大。

(3)ZnAl-LDHs改性沸石、蛭石、砖渣3种基质对In-P的吸附动力学与准二级动力学模型拟合优度更高,改性基质的吸附是以化学吸附为控制步骤的吸附过程。改性蛭石对In-P的平衡吸附量最大,实际高达3.550 mg/g。ZnAl-LDHs改性是提高人工湿地基质氨氮和In-P吸附效果的有效路径,从同步吸附效能和In-P理论最大吸附量的角度看,ZnAl-LDHs改性蛭石是高效吸附氨氮和In-P的备选基质。

(4)在实际工程应用中,废水中对无机磷的吸附存在竞争作用的以沉积盐阴离子为主,相对含量较少,因此,其他常见污染物对基质吸附作用影响较小。但由于实际废水的复杂性和生物膜的存在,污染物吸附效果存在不同程度提高或降低,有待进一步研究。

参考文献

- [1] 王宇娜, 国晓春, 卢少勇, 等. 人工湿地对低污染水中氮去除的研究进展: 效果、机制和影响因素[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(5): 722-734.
WANG Y N, GUO X C, LU S Y, et al. Review of nitrogen removal in low-polluted water by constructed wetlands: Performance, mechanism, and influencing factors[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2021, 38(5): 722-734.
- [2] 张静瑶, 于晓菲, 殷泽瑶, 等. 钢渣在人工湿地净化污水中的应用[J]. 湿地科学, 2021, 19(1): 132-136.
ZHANG J Y, YU X F, YIN Z Y, et al. Application of steel slag in constructed wetlands to purify sewage[J]. Wetland Science, 2021, 19(1): 132-136.
- [3] 王纳川, 付新喜, 陈永华, 等. 人工湿地除磷基质及其净化机理研究进展[J]. 环境生态学, 2021, 3(2): 53-61.
WANG N C, FU X X, CHEN Y H, et al. Research progress on phosphorus removal fillers and purification mechanism of constructed wetlands[J]. Environmental Ecology, 2021, 3(2): 53-61.
- [4] 陈巧珍, 张翔凌, 阮聪颖, 等. ZnCo-LDHs改性人工湿地沸石基质对城市污水的净化效果[J]. 安全与环境学报, 2016, 16(4): 338-342.
CHEN Q Z, ZHANG X L, RUAN C Y, et al. Purification effect of modified zeolite substrates coated with Zn Co-LDHs in the simulated vertical-flow constructed wetlands [J]. Journal of Safety and Environment, 2016, 16(4): 338-342.
- [5] 陈丽红, 张翔凌, 何春艳, 等. Zn-LDHs覆膜改性麦饭石对Cd(II)吸附性能及其作用机理研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(12): 4004-4014.
CHEN L H, ZHANG X L, HE C Y, et al. Adsorption behavior and mechanisms for Cd(II) by modified maifanite coated with Zn-LDHs[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(12): 4004-4014.
- [6] 张翔凌, 陈俊杰, 郭露, 等. 垂直流人工湿地LDHs覆膜改性沸石基质强化除磷效果及其机制[J]. 环境科学, 2014, 35(12): 4553-4559.
ZHANG X L, CHEN J J, GUO L, et al. Analysis on the removal efficiency and mechanisms of phosphorus by modified zeolites substrates coated with ldhs reacted by different metal compounds in laboratory-scale vertical-flow constructed wetlands [J]. Environmental Science, 2014, 35(12): 4553-4559.
- [7] 郭露, 张翔凌, 陈巧珍, 等. 人工湿地常用生物陶粒基质LDHs覆膜改性及其除磷效果研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(9): 2840-2849.
GUO L, ZHANG X L, CHEN Q Z, et al. Removal of phosphorus by the modified biological ceramicsite coated with different layered double hydroxides in constructed wetlands[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(9): 2840-2849.
- [8] 张翔凌, 郭露, 陈俊杰, 等. 不同类型LDHs对垂直流人工湿地无烟煤基质的覆膜改性及其脱氮效果研究[J]. 环境科学, 2014, 35(8): 3012-3017.
ZHANG X L, GUO L, CHEN J J, et al. Coating modification of anthracite substrates in vertical-flow constructed wetlands by LDHs synthesized from different metal compounds and the nitrogen removal efficiencies[J]. Environmental Science, 2014, 35(8): 3012-3017.
- [9] 齐冉, 张灵, 杨帆, 等. 水力停留时间对潜流湿地净化效果影响及脱氮途径解析[J]. 环境科学, 2021, 42(9): 4296-4303.
QI R, ZHANG L, YANG F, et al. Effect of hydraulic residence time on removal efficiency of pollutants in subsurface flow constructed wetlands and analysis of denitrification mechanism [J]. Environmental Science, 2021, 42(9): 4296-4303.
- [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. DOI: 10.1016/j.cej.2015.03.003.
- [11] 左思敏, 荆肇乾, 陶梦妮, 等. 天然沸石和改性沸石在废水处理中的应用研究[J]. 应用化工, 2019, 48(5): 1136-1139, 1145.
ZUO S M, JING Z Q, TAO M N, et al. Application of natural

- zeolite and modified zeolite in wastewater treatment[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(5): 1136-1139, 1145.
- [12] 朱小燕, 但建明, 姜丽娜, 等. 锌离子在蛭石表面的吸附/脱附行为研究[J]. 材料保护, 2018, 51(9): 117-121, 158.
ZHU X Y, DAN J M, JIANG L N, et al. Adsorption/desorption behavior of zinc ions on modified vermiculite [J]. Materials Protection, 2018, 51(9): 117-121, 158.
- [13] 何佳宁, 刘春敬, 李思安, 等. 烧结多孔砖基质 Fe 系改性脱氮除磷效果研究[J]. 河北农业大学学报, 2018, 41(6): 104-109.
HE J N, LIU C J, LI S A, et al. Study on nitrogen and phosphorus removal performance of sintered porous brick matrix modified by Fe system [J]. Journal of Hebei Agricultural University, 2018, 41(6): 104-109.
- [14] 张挺, 周幼珍, 徐艳勤, 等. Al³⁺ 改性蛭石吸附除磷性能研究[J]. 江西化工, 2018(2): 174-179.
ZHANG T, ZHOU Y Z, XU Y Q, et al. The study on the absorb performance of the vermiculite by Al³⁺ modify to phosphorus[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2018(2): 174-179.
- [15] 田维亮, 葛振红. 蛭石功能材料研究进展[J]. 精细化工, 2019, 36(4): 541-548.
TIAN W L, GE Z H. Research progress on functional materials of vermiculite[J]. Fine Chemicals, 2019, 36(4): 541-548.
- [16] 万芒. 改性蛭石对富营养化水体深度除磷的试验研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2012(3): 44-47.
WAN M. Research of advanced dephosphorization from eutrophic water by modified vermiculite[J]. China Non-Metallic Minerals Industry, 2012(3): 44-47.
- [17] 高镜清, 王志斌, 鲍可茜, 等. 5 种改性硅酸盐填料对磷的吸附性研究[J]. 郑州大学学报(理学版), 2011, 43(2): 100-103.
GAO J Q, WANG Z B, BAO K Q, et al. Adsorption capability for phosphates with five modified silicate fillings[J]. Journal of Zhengzhou University(Natural Science Edition), 2011, 43(2): 100-103.
- [18] 刘华, 郭蓝晗. 施工现场建筑垃圾废渣减量化管理及效果的实证分析[J]. 安全与环境学报, 2021, 21(4): 1733-1742.
LIU H, GUO L H. Empirical analysis of the on-site reduction management and its influence on the construction waste [J]. Journal of Safety and Environment, 2021, 21(4): 1733-1742.
- [19] 赵曙光, 李桂花, 王坤. 城市建筑渣渣在高等级公路软基处理中的应用[J]. 建筑技术开发, 2019, 46(8): 163-164.
ZHAO S G, LI G H, WANG K. Application of urban building brick dregs in soft foundation treatment of high grade highway [J]. Building Technology Development, 2019, 46(8): 163-164.
- [20] 田维亮. 蛭石复合功能材料设计合成与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
TIAN W L. Study on design, synthesis and properties of vermiculite composite functional materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [21] 郎集会, 沙桂宇, 史越, 等. 反应温度调控 Zn-Al 类水滑石的光催化性能研究[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2019, 40(3): 6-11.
LANG J H, SHA G Y, SHI Y, et al. Research on the photocatalytic properties of Zn-Al LDHs by adjusting the reaction temperature [J]. Journal of Jilin Normal University (Natural Science Edition), 2019, 40(3): 6-11.
- [22] 赵东源, 张生, 赵胜男, 等. 基于除磷效果的人工湿地基质组合筛选及影响因素的动力学分析[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(10): 1085-1089, 1094.
ZHAO D Y, ZHANG S, ZHAO S N, et al. Screening of construct wetland matrix combinations base on phosphorus removal efficiency and kinetics analysis of different effect factors [J]. Environmental Pollution & Control, 2018, 40(10): 1085-1089, 1094.
- [23] 刘枫. Zn/Fe-LDH 改性陶粒对农业径流磷的去除性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
LIU F. Performance of Zn/Fe-LDH modified ceramicsite in removing phosphorus in agricultural runoff [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [24] 党瑞. 天然及改性沸石去除水中磷的试验研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2015.
DANG R. Experimental study on removing phosphorus by natural and modified zeolite[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2015.
- [25] 拦继元, 卫旭琴, 杨林. 砂粒对河水中氨氮的吸附及参数拟合[J]. 浙江农业科学, 2019, 60(6): 1051-1054.
LAN J Y, WEI X Q, YANG L. Adsorption of ammonia nitrogen in river water by sand particles and parameters fitting of typical adsorption models[J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2019, 60(6): 1051-1054.
- [26] 向超, 张弓, 于洁, 等. Fe-Ni、Fe-Zr 水合氧化物的掺杂特征及其对 PO₄³⁻ 和 AsO₄³⁻ 的吸附机制[J]. 环境工程学报, 2021, 15(1): 8-19.
XIANG C, ZHANG G, YU J, et al. Doping characteristics of Fe-Ni and Fe-Zr hydroxides and their adsorption mechanisms towards aqueous PO and AsO anions [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(1): 8-19.
- [27] 石永霞, 高建平. 层状双金属氢氧化物吸附性能的研究进展[J]. 现代盐化工, 2020, 47(5): 19-20.
SHI Y X, GAO J P. Research progress in adsorption properties of layered double metal hydroxides[J]. Modern Salt and Chemical Industry, 2020, 47(5): 19-20.
- [28] 曹世玮, 陈卫, 荆肇乾. 高钙粉煤灰陶粒对人工湿地强化除磷机制[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(12): 4939-4943.
CAO S W, CHEN W, JING Z Q. Phosphorus removal mechanism in constructed wetlands with high calcium fly ash as substrate[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2012, 43(12): 4939-4943.