

论述与研究

电化学沉淀/复合黏土吸附法回收黄水中的营养盐

吕弈成¹, 刘洪波¹, 方月英², 孙圣广¹

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 苏州工业园区清源华衍水务有限公司, 江苏 苏州 215021)

摘要: 为了回收黄水中的氮、磷营养盐,构建电化学鸟粪石沉淀反应装置,试验结果表明,当电流密度为 2.5 mA/cm^2 时,磷回收速率及总回收率都为最高,反应 4 h 时磷回收率达到 97.2%,沉淀产物中鸟粪石晶体的纯度为 95.7%;氨氮去除率随电流密度的升高而增加,但电化学沉淀法对氨氮的最大去除率仅为 21.6%。利用改性凹凸棒-膨润土复合黏土对电化学沉淀后黄水中的氨氮进行吸附,发现其对氨氮的吸附过程更符合拟二级动力学模型,对氨氮的平衡吸附量可达到 15.30 mg/g 。扫描电子能谱分散显微镜(SEM-EDS)分析表明,从实际黄水中回收的产物多为棱柱状晶体,晶体表面杂质较多,且含有一定量的钾型鸟粪石。

关键词: 黄水; 营养盐回收; 电化学沉淀法; 鸟粪石; 电流密度; 改性复合黏土

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)03-0001-07

Recovery of Nutrients from Yellow Water by Electrochemical Deposition/ Composite Clay Adsorption Method

LÜ Yi-cheng¹, LIU Hong-bo¹, FANG Yue-ying², SUN Sheng-guang¹

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Suzhou Industrial Park Qingyuan Hong Kong & China Water Co. Ltd., Suzhou 215021, China)

Abstract: An electrochemical struvite reaction device was constructed to recover nitrogen and phosphorus nutrients from the yellow water. When the current density was 2.5 mA/cm^2 , the recovery efficiency of phosphorus was the highest, and the recovery rate of phosphorus was 97.2% and the purity of struvite was 95.7% after 4 h reaction. The removal rate of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ increased with the increase of current density, while the maximum removal rate of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ by the electrochemical deposition was only 21.6%. The modified attapulgite-bentonite composite clay was used to adsorb $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in yellow water after the precipitation of struvite. The adsorption process of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ was more consistent with the pseudo-second-order kinetic model, and the equilibrium adsorption capacity of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ was up to 15.30 mg/g . SEM-EDS analysis showed that recovered products from real yellow water were mostly prismatic crystals, and the crystal surface had many impurities and contained certain potassium struvite.

Key words: yellow water; recovery of nutrients; electrochemical deposition method;

struvite; current density; modified composite clay

在我国城镇化进程中,厕所污水中的氮、磷含量过高,处理难度较大;而可耕种土壤中氮、磷、钾三大基础肥缺乏则是我国农业发展的瓶颈问题。我国迫切需要建立一条实现营养盐回收及近零污染排放的城乡厕所污水处理的可持续发展之路,并同步实现降低农业生产对于工业化肥的需求,有效缓解城镇污水处理负荷高及地表水体富营养化等问题^[1]。

黄水指含尿液及冲洗液的生活污水,贡献了生活污水中80%的氮、50%的磷和90%的钾,黄水体积只占城市污水总体积的不到1%,因此将其进行分置处理并回收其中的营养物质已成为当下的研究热点。近年来,鸟粪石(磷酸铵镁,MAP)沉淀法被广泛用于黄水中营养盐的回收^[2-4],该方法可实现对尿液中氮、磷的同步回收,而且回收产物是优良的缓释肥,易被作物吸收且不易出现烧苗。传统鸟粪石沉淀法回收黄水中营养盐的技术虽前景广阔,但利用 $MgCl_2$ 、 $MgSO_4$ 等作为镁源时,沉淀反应受黄水pH值的影响较大,回收产物纯度较低,且工艺成本较高^[5]。电化学鸟粪石沉淀法,即以镁电极作为牺牲阳极提供镁源,阴极还原产生大量 OH^- 来提供碱源,相较传统鸟粪石沉淀法,其操作简单,无需投加任何化学试剂即可生成高纯度的MAP^[6]、磷酸钾镁(MPP)^[7];镁阳极成本低廉、溶解快速,而且不产生电流腐蚀、电能损耗少,具有很大的应用潜力^[8]。

鸟粪石沉淀法可以高效回收黄水中85%以上的磷,但对氮的回收率不足10%^[9]。已有研究表明,沸石等材料吸附黄水中的氨氮后可作为缓释氮肥^[10]。凹凸棒和膨润土作为天然镁铝硅酸盐类黏土在自然界大量存在,其兼具持水、保肥及缓冲性等性能^[11],并且可以改良土壤酸碱度以及为土壤提供微量元素,是优良的土壤改良剂。因此,这两种黏土与沸石相比更具有农业价值。已有研究证实,改性凹凸棒和膨润土对氨氮都有较好的吸附效果^[12-13],且吸附氨氮后都可以直接作为农业缓释肥^[14-15],因此利用其固定回收黄水中的氨氮极具应用前景。鉴于此,笔者采用电化学沉淀/复合改性凹凸棒-膨润土吸附法回收黄水中的氮和磷,考察了不同电流密度下电化学沉淀法同步回收氮和磷的效率,阐述了其结晶反应机理,并研究了复合改性凹凸棒-膨润土对电化学沉淀后黄水中剩余氨氮的吸附特性,以

期为从黄水中回收及固定营养盐提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 试验装置及材料

试验装置见图1,由电化学沉淀反应器、磁力搅拌器、pH计及直流稳压电源组成。其中,电化学沉淀反应器由有机玻璃制成,尺寸为 $10.5\text{ cm} \times 10.5\text{ cm} \times 10\text{ cm}$;阳极为镁板(纯度为99%),尺寸为 $7.0\text{ cm} \times 7.0\text{ cm} \times 0.2\text{ cm}$,阴极为70目通用型钢丝网,镁阳极安装于反应器中间位置,两电极通过铜导线与直流稳压电源相连;pH计探头置于反应器中间位置;利用磁力搅拌器进行恒速搅拌。

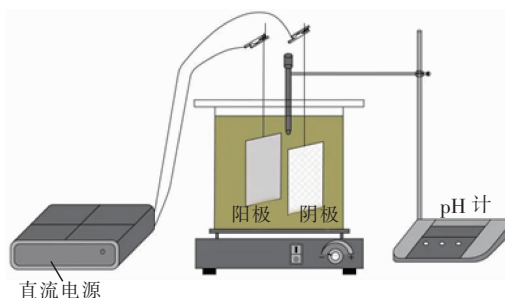


图1 试验装置

Fig. 1 Schematics of experimental setup

碱热改性凹凸棒-膨润土复合黏土:凹凸棒产自江苏盱眙(纯度为70%),膨润土为产自安徽明光的钠基膨润土(纯度为82%)。以凹凸棒与钠基膨润土为原料,研磨过200目筛后按质量比为1:3加入纯水中呈悬浮态混合均匀,烘干后的混合黏土与粒状氢氧化钠按质量比为1:0.8充分混合,于 450°C 马福炉中反应2h,再用去离子水冲洗至中性,烘干产物即为碱热改性凹凸棒-膨润土复合黏土。

1.2 试验水样

试验所用实际黄水取自上海理工大学环境楼男厕,取样约25L,储存于室温,并在储存期间对其pH值、总磷、氨氮等指标进行检测;因为实际黄水的性质不稳定,所以配制模拟黄水用于序批式试验,模拟黄水根据储存16d的实际黄水水质检测值进行配制,由于实际黄水中常含有一定量的冲刷水,故将模拟黄水稀释2倍后作为反应器进水。根据试验测定结果并结合相关文献^[16],确定本试验模拟黄水的组分如下:3.630 g/L NH_4Cl 、0.187 g/L KH_2PO_4 、1.155 g/L $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 、2.500 g/L $NaCl$ 、

0.980 g/L Na_2SO_4 、1.146 g/L KCl 、0.075 g/L CaCl_2 、0.050 g/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1 mL/L 微量元素。

1.3 试验方法

1.3.1 电化学鸟粪石沉淀法回收氮、磷试验

为确定电化学鸟粪石沉淀法的最佳反应条件,采用双电极恒流电解法回收模拟黄水中的氮和磷,阴、阳电极的尺寸均为 7.0 cm × 7.0 cm,电极间距为 2.5 cm。每批次试验均使用 800 mL 黄水,并更换新的镁板及钢丝网,于室温环境和 300 r/min 搅拌速度下,采用不同电流密度(1.0、2.0、2.5、3.0、4.0 mA/cm²)反应 4 h。每隔一定时间取反应器上清液,用 0.45 μm 滤膜过滤,稀释 10 倍后测定其 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 TP 浓度,并记录 4 h 内黄水 pH 值的变化情况。每批次试验过滤得到的结晶沉淀产物在 40 °C 下干燥,收集后待测。

1.3.2 改性复合黏土吸附黄水中剩余氨氮的试验

采用黏土吸附法对鸟粪石沉淀后的模拟黄水进行二次处理。准确称取 6 份一定量的改性凹凸棒-膨润土复合黏土,按投加量为 20、50、100 g/L 分别加入到 3 份 100 mL 模拟黄水及 3 份 100 mL NH_4Cl 溶液中(根据电化学沉淀后黄水水质配制试验水样,使 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度为 759 mg/L)。每组吸附试验开始先用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节初始 pH 值在 7.0 ~ 7.2 之间,并控制搅拌速度为 180 r/min,在 0 ~ 3 h 内每隔一段时间取样测定 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度,考察改性黏土对模拟黄水和 NH_4Cl 溶液中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附性能。

1.4 分析项目与方法

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 TP 浓度分别采用纳氏试剂分光光度法和钼酸铵分光光度法测定。沉淀产物及黏土的晶体形态采用粉末 X 射线衍射仪(XRD)进行分析。利用扫描电子能谱分散显微镜(SEM-EDS)分析沉淀产物和黏土的微观形貌及表面元素组成。鸟粪石的纯度采用氮元素守恒法计算:用 0.1 mol/L 的盐酸溶解 40 mg 的沉淀产物,定容至 250 mL 后测定其 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度,并利用公式(1)计算鸟粪石的纯度。

$$w = \frac{n_{\text{N}} \cdot M_{\text{MAP}}}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: w 为鸟粪石纯度,%; n_{N} 为鸟粪石中氮的物质的量,mol; M_{MAP} 为鸟粪石的摩尔质量,g/mol; m 为沉淀产物的质量,g。

改性复合黏土吸附氨氮的能力用吸附量 q_t 表

征,计算公式如下:

$$q_t = V(C_0 - C_t)/m' \quad (2)$$

式中: q_t 为 t 时刻改性复合黏土对氨氮的吸附量,mg/g; V 为溶液的体积,L; m' 为改性复合黏土的质量,g; C_t 为 t 时刻溶液中的氨氮浓度,mg/L; C_0 表示溶液中氨氮的初始浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 黄水的自然水解特性

为确定回收黄水中营养物质的最佳储存时间,监测 30 d 内实际黄水的 pH 值以及氮、磷浓度变化,如图 2 所示。

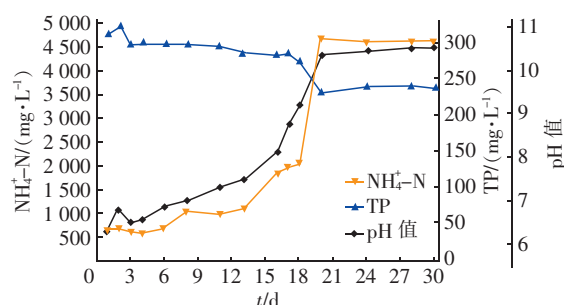


图2 黄水储存期间氨氮、总磷浓度及 pH 值的变化

Fig. 2 Change of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, TP and pH of yellow water during storage period

新鲜黄水呈弱酸性(pH 值在 6.3 左右),且氨氮浓度较低,仅为 667.5 mg/L。在前 14 d,黄水中尿素氮向氨氮转化的速率较慢,当黄水 pH 值呈碱性时自由脲酶催化能力得到促进^[17],加快了尿素的水解。在 16 ~ 20 d,氨氮浓度及 pH 值快速上升,氨氮最高浓度达到 4 652.7 mg/L,之后趋于稳定。黄水中的 TP 浓度随时间先升高后逐渐下降,在 17 ~ 20 d TP 浓度由 286.2 mg/L 降至 230.8 mg/L,这是由于黄水 pH 值升至 8.5 以上,黄水中的磷以正磷酸盐为主,其可与黄水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 反应生成 $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、MAP 等沉淀,第 20 天时磷损失达到了 7.4%。可见,黄水储存时间过长易导致 pH 值过高而不利于得到高纯鸟粪石,并且会发生磷损失;而储存时间过短则黄水 pH 值较低,不利于回收氮、磷。综合考虑,选取储存 16 d 的黄水进行电化学鸟粪石沉淀法回收营养盐试验。

2.2 黄水中磷的回收

采用电化学鸟粪石沉淀法回收模拟黄水中的营养盐,不同电流密度下 pH 值和 TP 浓度的变化如图

3所示。可以看出,黄水 pH 值的上升速率与电流密度呈正相关,电流密度越大,阴极还原产生的 OH^- 就越多。当电流密度增至 2.5 mA/cm^2 时,TP 去除率达到最高,这是由于镁阳极的腐蚀速率加快而产生更多 Mg^{2+} ,且 pH 值上升速率加快,鸟粪石的条件溶度积增大而平衡条件溶度积减小,过饱和度增加,使鸟粪石结晶速率加快^[17];1 h 内黄水 pH 值由 8.5 上升至 8.8,磷去除率已达到 84.7%,之后 3 h 内 TP 浓度缓慢下降,TP 最终去除率为 97.2%。当电流密度超过 2.5 mA/cm^2 时,1 h 内磷回收速率反而下降,这可能是因为 pH 值的上升速率过快影响了晶体的成核速度,尤其当 pH 值升至 9.9 以上时有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生成,并且过高的电流密度会导致镁板上形成钝化层而阻碍 Mg^{2+} 的释放^[8]。当电流密度为 4.0 mA/cm^2 时,TP 最终去除率为 90.6%。

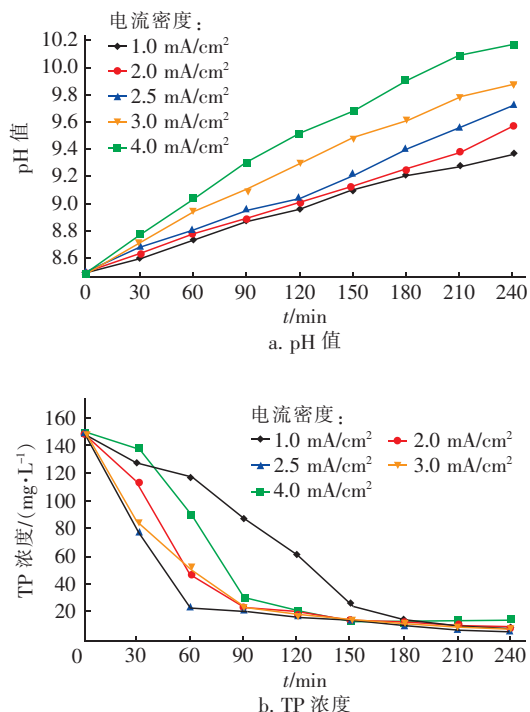


图3 不同电流密度下模拟黄水 pH 值和 TP 浓度的变化

Fig. 3 Change of pH and TP concentration in simulated yellow water with different current densities

与传统投药生成鸟粪石法有所不同,由于本体系中 pH 值及 Mg^{2+} 浓度随时间动态变化,因此电化学鸟粪石结晶速率是由阴极 pH 值的上升速率及镁阳极腐蚀速率综合决定的。随着电流密度的增大,反应 4 h 后得到的 MAP 晶体纯度先升后降,当电流密度为 1.0 、 2.0 、 2.5 、 3.0 mA/cm^2 时,MAP 晶体纯

度分别为 98.6%、100.6%、95.7%、90.2%,当电流密度为 4.0 mA/cm^2 时,MAP 晶体纯度最低,仅为 85.2%,其回收产物中存在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 等杂质。在电流密度为 2.5 mA/cm^2 条件下得到的沉淀产物的 XRD 图谱表明,其主成分为 MAP,未出现 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等杂质特征峰。

2.3 黄水中氮的回收

不同电流密度下,模拟黄水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度的变化见图 4。与 TP 去除速率有所不同, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度的下降速率随电流密度的增大而显著提高。因此可以推测, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 除了以鸟粪石沉淀的形式被去除外,由于黄水中有大量的 Cl^- ,还存在着电化学阳极氧化氮的过程^[18],电流密度的增大提高了氧化速率,并加速了溶液 pH 值的上升,促进了氮的挥发,尽管如此,电化学鸟粪石沉淀法对模拟黄水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的最大去除率也仅为 21.6%。

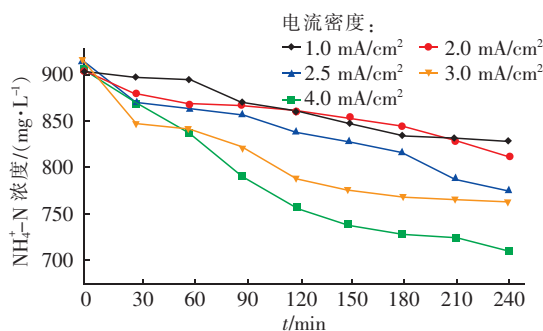
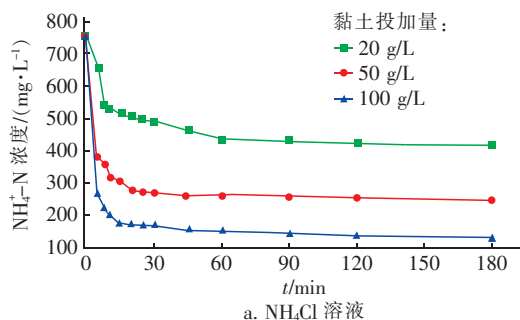


图4 不同电流密度下模拟黄水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度的变化

Fig. 4 Change of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ concentration in simulated yellow water with different current densities

由于电化学鸟粪石沉淀法对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除和回收效果有限,故采用碱热改性复合黏土对模拟黄水中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 进行进一步的吸附处理。改性复合黏土对 NH_4Cl 溶液及模拟黄水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附情况如图 5 所示。



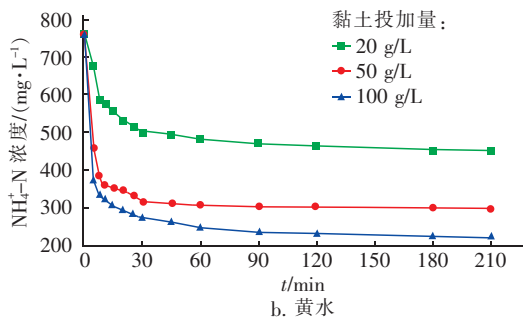


图 5 改性复合黏土对 NH_4Cl 溶液及模拟黄水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附效果

Fig. 5 Adsorption effect of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ on modified composite clay in NH_4Cl solution and simulated yellow water

由图 5 可以看出,改性复合黏土在初始 15 min 内经历快速表面吸附氨氮后,其表面活性位点大量减少致使吸附速率下降,直至达到平衡状态。随着改性复合黏土投加量从 20 g/L 增至 100 g/L,对 NH_4Cl 溶液及模拟黄水中氨氮的吸附量均有所下降,平衡吸附量分别从 17.2 和 15.3 mg/g 降至 6.2 和 5.4 mg/g。当改性复合黏土投加量为 100 g/L 时,对 NH_4Cl 溶液和模拟黄水中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 有较好

的回收效果,吸附回收率分别达到 82.3% 和 70.9%;对 NH_4Cl 溶液中氨氮的吸附去除率比模拟黄水中的要高,可能是由于模拟黄水中存在大量的 K^+ 、 Na^+ 以及少量的 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} ,这些离子与 NH_4^+ 存在吸附竞争。

在改性复合黏土投加量为 20 g/L 的条件下,采用拟一级和拟二级动力学模型对改性复合黏土吸附 NH_4Cl 溶液和模拟黄水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的过程进行模拟,结果见表 1。虽然改性复合黏土对 NH_4Cl 溶液中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量更高,但由 k_2 值可知,改性复合黏土在模拟黄水中能更快达到吸附平衡。相较模拟黄水,拟一级和拟二级动力学模型对改性复合黏土在 NH_4Cl 溶液中的吸附过程拟合效果更佳,相关系数 R^2 分别为 0.937 3 和 0.969 6;无论是 NH_4Cl 溶液还是模拟黄水,拟二级动力学模型的 R^2 值都大于拟一级动力学模型,且拟二级动力学模型计算得到的平衡吸附量 $q_{e,\text{cal}}$ 与试验测得的平衡吸附量 $q_{e,\text{exp}}$ 更接近。因此,改性复合黏土对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附更符合拟二级动力学模型,表明此吸附过程为化学吸附,层间阳离子与 NH_4^+ 发生了离子交换作用。

表 1 改性复合黏土对氨氮的吸附动力学参数

Tab. 1 Adsorption kinetic parameters of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ on modified composite clay

项 目	$q_{e,\text{exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	拟一级动力学			拟二级动力学		
		$q_{e,\text{cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_{e,\text{cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
NH_4Cl 溶液	17.15	16.07	0.101 8	0.937 3	17.68	0.008 1	0.969 6
黄水	15.30	14.42	0.121 5	0.786 9	15.59	0.012 3	0.852 4

图 6 为复合黏土在碱热改性前后及吸附氨氮后的 SEM 照片。

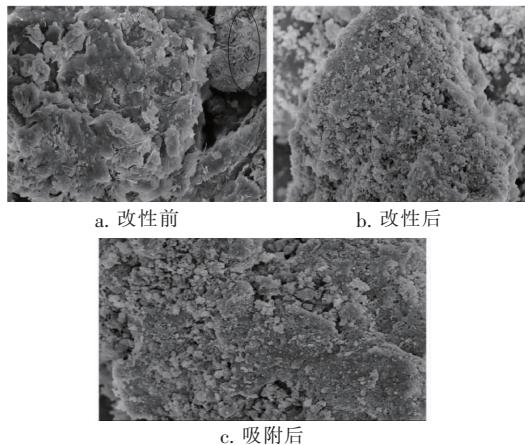


图 6 复合黏土改性前后及吸附氨氮后的 SEM 照片

Fig. 6 SEM pictures of composite clay before and after modification and after adsorption of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$

改性前复合黏土表面光滑,可以观察到堆叠的片层状钠基膨润土,掺杂在片层状结构上的针状物为凹凸棒土,并且可以看到一些粒状的石英杂质;碱热改性后的复合黏土表面粗糙,并有许多不规则的细小颗粒黏附于表面,表明碱处理后 Na^+ 进入层间,增大了黏土的离子交换性,也可看到部分未被占据的位点。对比改性前后的 SEM 照片可知,碱热改性可使针状的凹凸棒土晶束被打断并分散,使复合体表面粗糙度增大,有效比表面积增大。由图 6(c)可知,吸附氨氮后的复合黏土表面附着了许多细小的球状物质,多数孔隙被堵塞,使得更多的氨氮无法进入孔道。由于吸附后的改性复合黏土上负载有较多的氨氮,氮素被空间片层结构包裹而不易被释放,因此其可作为缓释氮肥用于土壤改良。

2.4 回收产物的 SEM 表征

在电流密度为 $2.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的条件下,对储存

16 d 的实际黄水进行电化学回收试验,对其回收产物进行 SEM-EDS 表征,并与模拟黄水的产物进行对比,结果见图 7。从模拟黄水中回收得到的鸟粪石晶体多为片状及棱柱状,并出现三角形规则的晶体,其表面光滑且杂质较少;而从实际黄水中回收得到的产物多为常见的棱柱状晶体,且附着在晶体表面的细小颗粒较多,晶体尺寸较小,因此可以推断从实际黄水中回收得到的结晶产物纯度低于模拟黄水。由 EDS 图谱可以发现,两者的元素特征峰相似(都含 O、Mg、P、Ca、K、N),并且两种产物中均出现了 K^+ 特征峰,说明回收产物中有一定的钾型鸟粪石(MPP)。另外,实际黄水中生成的鸟粪石没有重金属等污染物检出,因此没有二次污染的风险。

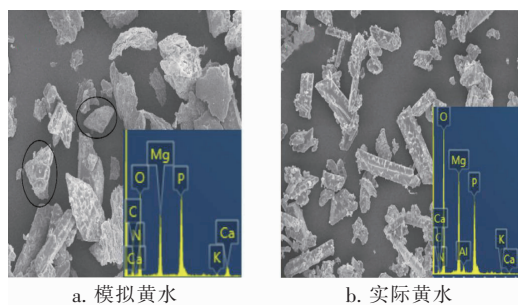


图7 模拟黄水和实际黄水中回收产物的 SEM-EDS 照片
Fig.7 SEM-EDS pictures of recovery products in simulated and real yellow water

2.5 讨论

镁阳极能够在较小电流密度下代替传统镁盐从黄水中回收得到高纯 MAP,因此,本工艺未来可作为黄水 MAP 回收法中的一种主要方式。另外,凹凸棒-膨润土复合黏土固定黄水中的大量氮素后可直接用于耕作土壤中,以解决肥料流失过快等多种农业问题,这为凹凸棒等廉价非金属矿提供了一种生态的应用途径。但在实际应用中,需要对镁电极的成本及电能消耗进行综合考量,且将沉淀产物与黄水进行固液分离仍具有一定的难度。此外,将本工艺的回收产物应用于耕地中存在一定风险性,后期需进行安全性评估。基于本工艺,未来可建立一套集源分离真空排导装置-黄水储存器-电化学 MAP 反应器-新型黏土填料滤池于一体的新型厕所黄水回收工艺,将鸟粪石反应器与黏土填料滤池相连,对剩余氨氮二次回收的同时,利用黏土填料滤池对沉淀产物与黄水进行固液分离。经过电化学沉淀/复合黏土吸附处理后的黄水,进一步在储存装置

中进行腐熟化处理后^[19],可作为液态农业肥。

3 结论

构建了电化学沉淀/复合黏土吸附组合工艺,可高效回收黄水中的氮、磷。当电流密度为 2.5 mA/cm^2 时,磷回收速率及总回收率都为最高,反应 4 h 时磷回收率达到 97.2%,沉淀产物中鸟粪石晶体纯度为 95.7%; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率随电流密度的升高而增加,但电化学沉淀法对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除和回收效果有限, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 最大去除率仅为 21.6%。利用碱热改性凹凸棒-膨润土复合黏土对 NH_4Cl 溶液及模拟黄水中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 平衡吸附量分别为 17.15 和 15.30 mg/g,吸附过程符合拟二级动力学模型。

参考文献:

- [1] 仇付国,徐艳秋,卢超,等. 源分离尿液营养物质回收与处理技术研究进展[J]. 环境工程,2016,34(11): 18-22.
Qiu Fuguo, Xu Yanqiu, Lu Chao, et al. Research progress on nutrients recovery and treatment techniques of source-separated urine [J]. Environmental Engineering, 2016, 34(11): 18-22 (in Chinese).
- [2] 刘小宁,胡正义,王金枝,等. 水力停留时间和搅拌速率对搅拌反应器回收尿液中磷的研究[J]. 环境科学学报,2014,34(1): 67-72.
Liu Xiaoning, Hu Zhengyi, Wang Jinzhi, et al. Effect of hydraulic retention time and stirring speed on phosphorus recovery from urine in a stirred reactor [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(1): 67-72 (in Chinese).
- [3] 赵庆良,刘志刚,李巍,等. MAP 结晶法回收和去除尿液中的磷[J]. 环境科学,2007,28(10): 73-79.
Zhao Qingliang, Liu Zhigang, Li Wei, et al. Phosphorus removal and recovery from human urine with MAP crystallization [J]. Environmental Science, 2007, 28(10): 73-79 (in Chinese).
- [4] Antonini S, Paris S, Eichert T, et al. Nitrogen and phosphorus recovery from human urine by struvite precipitation and air stripping in Vietnam[J]. Clean—Soil Air Water, 2011, 39(12): 1099-1104.
- [5] 陈龙,张渝,王洁琼. 鸟粪石法回收磷的最新研究进展[J]. 地下水,2013,35(4): 205-207.
Chen Long, Zhang Yu, Wang Jieqiong. Study on phosphorus recovery in the form of struvite [J]. Ground Water, 2013, 35(4): 205-207 (in Chinese).

- [6] Kruk D J, Elektorowicz M, Oleszkiewicz J A. Struvite precipitation and phosphorus removal using magnesium sacrificial anode[J]. *Chemosphere*, 2014, 101: 28–33.
- [7] Huang H, Peng Z, Zhao Z, *et al.* Simultaneous removal of ammonia nitrogen and recovery of phosphate from swine wastewater by struvite electrochemical precipitation and recycling technology [J]. *J Clean Prod*, 2016, 127: 302–310.
- [8] Hug A, Udert K M. Struvite precipitation from urine with electrochemical magnesium dosage [J]. *Water Res*, 2013, 47(1): 289–299.
- [9] 温国期, 胡正义, 刘小宁, 等. 改性沸石吸附柱去除和回收脱磷尿液废水中氨氮试验研究[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(12): 2488–2494.
- Wen Guoqi, Hu Zhengyi, Liu Xiaoning, *et al.* Removal and recovery of ammonium nitrogen from phosphorus-removed human urine by modified zeolite column[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(12): 2488–2494 (in Chinese).
- [10] Mackown C T, Tucker T C. Ammonium nitrogen movement in a coarse-textured soil amended with zeolite [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1985, 49(1): 235–238.
- [11] 林云青, 章钢娅, 许敏, 等. 添加凹凸棒土和钠基蒙脱石对铜锌镉污染红壤的改良效应研究[J]. *土壤*, 2009, 41(6): 892–896.
- Lin Yunqing, Zhang Gangya, Xu Min, *et al.* Studies on modified effects of attapulgite and Na-montmorillonite on Cu-Zn-Cd contaminated red soil[J]. *Soil*, 2009, 41(6): 892–896 (in Chinese).
- [12] 王雅萍, 刘云, 董元华, 等. 凹凸棒石粘土对氨氮废水吸附性能的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(4): 1525–1529.
- Wang Yaping, Liu Yun, Dong Yuanhua, *et al.* Adsorption of palygorskite on ammonia nitrogen in waste water [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(4): 1525–1529 (in Chinese).
- [13] 王高峰, 屈小梭, 孙志明, 等. Na-Al 改性膨润土氨氮吸附材料的制备研究[J]. *非金属矿*, 2015, 38(2): 68–70.
- Wang Gaofeng, Qu Xiaosuo, Sun Zhiming, *et al.* Research on preparation of ammonia nitrogen adsorbent of Na-Al modifying bentonite [J]. *Non-Metallic Mines*, 2015, 38(2): 68–70 (in Chinese).
- [14] 李瑾丽, 冯启明. 膨润土等几种多孔矿物/尿素缓释肥缓释效果比较研究[J]. *非金属矿*, 2008, 31(3): 40–41, 50.
- Li Jinli, Feng Qiming. Comparative research on slow-release effect of slow-release fertilizers of porous mineral/urea [J]. *Non-Metallic Mines*, 2008, 31(3): 40–41, 50 (in Chinese).
- [15] 王玉君, 任珺, 赵乾程, 等. 适用于不同作物的凹凸棒复合肥氮元素缓释效果的研究[J]. *磷肥与复肥*, 2016, 31(11): 6–8.
- Wang Yujun, Ren Jun, Zhao Qiancheng, *et al.* Research on nitrogen slow release effect of attapulgite compound fertilizer application for different crops [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2016, 31(11): 6–8 (in Chinese).
- [16] Tilley E, Atwater J, Mavinic D. Recovery of struvite from stored human urine [J]. *Environ Technol*, 2008, 29(7): 797–806.
- [17] Udert K M, Larsen T A, Biebow M, *et al.* Urea hydrolysis and precipitation dynamics in a urine-collecting system [J]. *Water Res*, 2003, 37(11): 2571–2582.
- [18] 朱艳, 汪家权, 陈少华, 等. 氯离子对氨氮电化学氧化的影响[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(7): 2619–2623.
- Zhu Yan, Wang Jiaquan, Chen Shaohua, *et al.* Effect of chloride ion on ammonia electrochemical oxidation [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(7): 2619–2623 (in Chinese).
- [19] 徐康宁, 李继云, 张驰, 等. 尿液废水腐熟肥化技术研究[J]. *中国给水排水*, 2013, 29(15): 14–18.
- Xu Kangning, Li Jiyun, Zhang Chi, *et al.* Putrifaction of source-separated urine for producing liquid fertilizer [J]. *China Water & Wastewater*, 2013, 29(15): 14–18 (in Chinese).



作者简介: 吕弈成(1995–), 男, 甘肃兰州人, 硕士研究生, 研究方向为污水处理及其资源化。

E-mail: 709258677@qq.com

收稿日期: 2019-09-09