



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116474723 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 25

(21) 申请号 202310380551.4

(22) 申请日 2023.04.11

(71) 申请人 中国科学院地球化学研究所  
地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72) 发明人 王敬富 徐述 陈敬安

(74) 专利代理机构 北京盛询知识产权代理有限公司 11901  
专利代理师 莫兆忠

(51) Int. Cl.

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C02F 1/28 (2023.01)

C02F 101/10 (2006.01)

C02F 101/16 (2006.01)

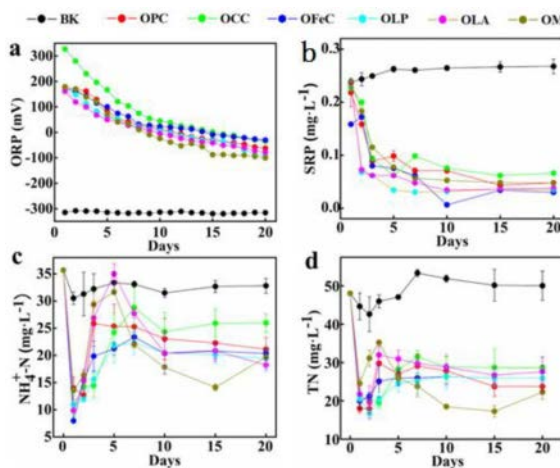
权利要求书1页 说明书8页 附图6页

(54) 发明名称

一种载氧吸附剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种载氧吸附剂及其制备方法和应用,涉及水污染治理技术领域。本发明利用真空-变压法将氧气加载到活性炭、凹凸棒土、锁磷剂、白云母多孔材料中,将得到的载氧吸附剂应用于黑臭水体处理中,利用其在水体中的曝气性能可以对黑臭水体中的磷酸盐、氨氮和总氮实现优异的去除效果,进而实现城市黑臭水体的快速、有效处理。



1. 一种载氧吸附剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:  
利用抽真空处理后完全排除空气的多孔材料富集纯氧,得到所述载氧吸附剂。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述多孔材料为活性炭、La改性锁磷剂、La改性凹凸棒土或白云母中的一种或几种。
3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述活性炭为煤粉活性炭、煤柱状活性炭或铁改性活性炭中的一种或几种。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述抽真空处理的压力为-0.09MPa、温度为25℃。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,富集纯氧过程中的压力为0.8MPa。
6. 如权利要求1-5任一项所述制备方法得到的载氧吸附剂。
7. 如权利要求6所述的载氧吸附剂在水处理中的应用。
8. 如权利要求6所述的载氧吸附剂在黑臭水体处理中的应用。

## 一种载氧吸附剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及水污染治理技术领域,特别是涉及一种载氧吸附剂及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 黑臭水体是水环境中有机污染超出其自净能力的极端表现。“黑臭”一词是对污染水体的感官描述。它是指黑臭水体因污染而对城市生态造成的毁灭性破坏,给我们的日常生活带来负面影响。在我国,黑臭水体分级的评价指标主要包括透明度、溶解氧(DO)、氧化还原电位、氨氮等。

[0003] 沉积物是黑臭水体的重要内源,因为污染物可以通过沉积、物理化学和生物吸附等作用在沉积物中积累。温度升高、水体扰动或氧化还原电位变化会导致污染物从沉积物中解吸并扩散到周围水体中。因此,沉积物不仅可以作为汇,浓缩水体沉积和吸附的污染物,还可以作为源,在低氧或扰动的环境条件下释放污染物进入水体,造成水体的二次污染。此外,底泥释放的污染是一个连续的过程。即使在去除外部水体污染源后,底泥释放的污染物也会降低水污染控制效果。为此,沉积物作为重要的污染源,在黑臭水体治理中必须给予足够的重视。

[0004] 由于城市河流中各种污染物不断累积,水体和底泥中大量还原性物质导致DO(即 $DO < 2\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )快速下降,最终可能导致黑臭。低DO含量会抑制水生生物的生长并进一步诱导这些生物的死亡,使水质持续恶化。如果不能提高水体的氧气水平,黑臭水体会给水生生态系统和人居环境带来许多复杂的问题。

[0005] 为了提高水体中的DO含量,降低水体中的氮、磷浓度,人们开发了多种策略,包括人工曝气、水循环、化学氧化、微生物强化、人工浮岛等。其中,人工曝气具有反应快、成本低、环境友好等优点,它直接为还原性污染物的氧化提供氧气。传统的曝气方式包括鼓风曝气、机械搅拌曝气、射流曝气和混合曝气。在原位处理技术中,由于传统曝气方式的氧转移效率和保氧能力,需要大量的曝气器持续供氧,导致能耗较高。而且,曝气通常会扰动水体,导致沉积物中污染物的释放,可能会加剧水体污染。一旦停止曝气,DO迅速下降到较低水平,导致水质恶化的反复发生。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种载氧吸附剂及其制备方法和应用,以解决上述现有技术存在的问题。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供了如下方案:

[0008] 本发明提供一种载氧吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 利用抽真空处理后完全排除空气的多孔材料富集纯氧,得到所述载氧吸附剂。

[0010] 优选的,利用所述多孔材料富集纯氧至饱和。

[0011] 作为本发明的进一步优选,所述多孔材料为活性炭、La改性锁磷剂、La改性凹凸棒

土或白云母中的一种或几种。

[0012] 作为本发明的进一步优选,所述活性炭为煤粉活性炭、煤柱状活性炭或铁改性活性炭中的一种或几种。

[0013] 作为本发明的进一步优选,所述抽真空处理的压力为-0.09MPa、温度为25℃。

[0014] 作为本发明的进一步优选,富集纯氧过程中的压力为0.8MPa。

[0015] 本发明还提供上述制备方法得到的载氧吸附剂。

[0016] 本发明进一步提供上述载氧吸附剂在水处理尤其是黑臭水体处理中的应用。

[0017] 本发明公开了以下技术效果:

[0018] 本发明利用真空-变压法将氧气加载到活性炭、凹凸棒土、锁磷剂、白云母多孔材料中,将得到的载氧吸附剂应用于黑臭水体处理中,利用其在水体中的曝气性能可以对黑臭水体中的磷酸盐、氨氮和总氮实现优异的去除效果。

## 附图说明

[0019] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0020] 图1为本发明载氧吸附剂制备过程所用设备实物图;其中,1-三通阀门,2-橡胶管,3-锁扣可拆卸阀门,4-钢罐;

[0021] 图2为本发明实验过程装置、采样及检测示意图;

[0022] 图3为本发明不同处理体系培养20天后,上覆水中ORP(a)、SRP(b)、 $\text{NH}_4^+$ -N(c)和TN(d)的变化;

[0023] 图4为本发明不同载氧吸附剂处理的岩心沉积物-水界面DO随时间(第1、3、5、10、20天)的变化(0-刻度线以上表示上覆水,以下表示沉积物);

[0024] 图5为本发明空白对照和载氧吸附剂处理的柱状样7天内沉积物-水界面DO剖面;

[0025] 图6为本发明空白对照和投加载氧吸附剂实验组DGT-P(a)和DGT-S(b)的一维图;

[0026] 图7为本发明第20天空白对照(a)、OPC(b)、OCC(c)、OFec(d)、OLP(e)、OLA(f)和OM(g)岩芯中DGT-S的二维分布;

[0027] 图8为本发明表层0-2cm沉积物中门水平(a)和属水平(b)的微生物物种丰度;

[0028] 图9为本发明60分钟内添加各种材料对溶液中SRP(a)、 $\text{NH}_4^+$ -N(b)、 $\text{NO}_3^-$ -N(c)的吸附情况;(d)-(f)分别为SRP、 $\text{NH}_4^+$ -N和 $\text{NO}_3^-$ -N准一级动力学模型拟合结果;(g)-(i)分别为SRP、 $\text{NH}_4^+$ -N、 $\text{NO}_3^-$ -N的Elovich动力学模型拟合结果,qt为吸附量。

## 具体实施方式

[0029] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0030] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值,以及任何其他陈述值或在所述范围内的

中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0031] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与本发明所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。

[0032] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本发明说明书和实施例仅是示例性的。

[0033] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0034] 本发明利用真空-变压的方式将氧气负载到活性炭、锁磷剂和白云母等材料中,将得到的载氧吸附剂添加到沉积物-水界面,测试其充氧和去除污染物的效率。采用平面光极(P0)和薄膜扩散梯度技术(DGT)表征沉积物-水界面DO、磷酸盐、氮和硫浓度的动态变化。

[0035] 实施例1

[0036] 1. 载氧吸附剂的制备:

[0037] (1) 实验材料:

[0038] 煤粉活性炭、煤柱状活性炭、铁(Fe)改性活性炭购自江苏宜青活性炭有限公司;

[0039] 镧(La)改性锁磷剂phoslock和La改性凹凸棒土由北京丰斯洛克生态工程技术有限公司提供;白云母(6 000目)由拓亿新材料(广州)有限公司提供。

[0040] (2) 制备载氧吸附剂:

[0041] 将上述材料(2~3g)置于真空(-0.09MPa)密封容器中,在室温(25℃)下脱气2h。从孔中取出空气后,在容器中充入纯氧气体,并在0.8MPa的压力下保持4h,以允许氧气扩散进入孔。从而制备得到载氧煤粉活性炭(OPC)、载氧煤柱状活性炭(OCC)、载氧铁改性活性炭(OFeC)、载氧La改性锁磷剂phoslock(OLP)、载氧La改性凹凸棒土(OLA)、载氧白云母(OM)。

[0042] 图1为载氧吸附剂制备过程所用设备实物图。

[0043] 2. 载氧吸附剂的表征:

[0044] 不同基底材料的粒径和比表面积不同(表1)。煤基粉末活性炭的最大比表面积为 $1589.1\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。煤基柱状活性炭粒径大于 $>2\text{mm}$ ,比表面积可达 $1000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。白云母粒径小且分布均匀,比表面积仅为 $7.3\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。有趣的是,由于白云母表面光滑的二维结构,小颗粒具有较低的比表面积。锁磷剂比凹凸棒土具有更小的粒径分布,两者的比表面积相当。OFeC的比表面积为 $251\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,这是由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 堵塞了部分空隙。

[0045] 表1 基质材料的粒径分布和BET比表面积

[0046]

	d (0.1 $\mu\text{m}$ )	d (0.5 $\mu\text{m}$ )	d (0.9 $\mu\text{m}$ )	BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
白云母	1.7	4.5	8.8	7.3
锁磷剂	2.0	11.5	35.8	12.4
膨润土	2.4	16.8	56.8	14.6
Fe改性活性炭	1.6	16.9	61.0	251

煤质粉末活性炭	4.3	20.4	51.5	1,589
煤质柱状活性炭	/	/	/	1,000

[0047] 3. 载氧吸附剂对黑臭水体的处理:

[0048] 采用Peterson采样器采集贵阳市某黑臭水体表层沉积物。使用尼斯金采水器采集水样(20L)以支持模拟实验。放入塑料桶中混合均匀后静置培养3天,模拟稳定的黑臭水体。将14根有机玻璃柱分成7组,其中含有等量的沉积物(高约5厘米)和水体(深度约12厘米)。为考察不同材料对柱芯脱氮除磷效果的影响,在各个有机玻璃柱的沉积物表面分别覆盖OPC、OCC、0FeC、OLP、OLA、OM六组柱子。每组实验重复2次( $n=2$ )。以不加任何材料的2个柱芯作为空白对照(BK)。培养实验在25℃进行。整个实验过程中,柱子用铝箔包裹以避光。

[0049] 培养期间,每天采用P0技术(VisiSens TD,PreSens精密传感有限公司,德国)测定沉积物-水界面DO浓度。将P0氧膜裁剪成2cm×4cm的条带,贴在有机玻璃柱(8cm×8cm×20cm)的内侧,观察沉积物-水界面DO浓度的变化。每天用多水质参数测量仪(YSI6600V2)测定沉积物-水界面的氧化还原电位(ORP)。分别于第1、2、3、5、7、10、15和20天采集上覆水50mL,测定溶解性活性磷(SRP)、氨氮( $\text{NH}_4^+$ -N)和总氮(TN)浓度。每次取样后,所有试验柱均轻轻补充原水,以弥补取样和蒸发过程中水分的损失。采用AMP-TH和ZrO-Chelex DGT测定沉积物-水界面DGT-S( $\text{S}^{2-}$ )和DGT-P(SRP)浓度。DGT装置在不干扰沉积物-水界面的情况下垂直穿透沉积物柱,并在后续试验前经历24小时的平衡期。

[0050] 图2为实验过程装置、采样及检测示意图。

[0051] 微生物群落分析:

[0052] 为了探究载氧吸附剂脱氮的潜在机制,在培养实验结束时对沉积物中的微生物群落进行了分析。采集表层2cm沉积物中的微生物群落。所有样品保存于无菌离心管中,-80.0℃保存直至DNA提取。使用Qubit ds DNA HS分析试剂盒(Thermo Fisher公司,Q32854,美国)提取微生物DNA。采用细菌16SrRNA基因V3-V4区上游引物Nobar-341F(CCTACGGNGGCWGCAG)和下游引物Nobar-805R(GACTACHVGGGTATCTAATCC)进行PCR扩增。将纯化的扩增子等摩尔混合,使用Illumina Miseq平台(Illumina公司,圣迭戈,美国),按照生工生物工程有限公司推荐的标准方法进行双端测序(2×300)。(中国上海)。

[0053] 吸附实验:

[0054] 为了评估载氧吸附剂的吸附能力,以 $0.8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ( $\text{PO}_4^{+}$ -P代表SRP)、 $30\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ( $\text{NH}_4^+$ -N)和 $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaNO}_3$ ( $\text{NO}_3^-$ -N)为底物进行吸附实验。将0.02g这些载氧吸附剂加入到50mL  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $\text{NaNO}_3$ 溶液中。在25℃条件下,分别于旋转1、2、3、5、7、10、15、20、30、45、60min测定各组水体中SRP、 $\text{NH}_4^+$ -N、 $\text{NO}_3^-$ -N的浓度,采用准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich模型、颗粒内扩散模型描述吸附机理。

[0055] 试验期间,BK处理上覆水ORP维持在较低水平( $<-300\text{mV}$ ,图3a)。加入OCC后24h后水体ORP升高至+327mV,同时OPC、0FeC、OLP、OLA和OM处理的上覆水ORP升高至+180mV左右。随着时间的推移( $>24\text{h}$ ),ORP持续下降。其中,OLP、OM和OLA处理的水体ORP在10d内降至0mV附近,而活性炭材料处理则需要15d才能达到相同的ORP( $\sim 0\text{mV}$ )。尽管上覆水DO在5天内迅速下降(图4),但这些载氧吸附剂显著提高了ORP。

[0056] 在整个实验过程中,BK实验的SRP增加了12.2%(图3b)。载氧吸附剂的加入使上覆水中SRP浓度降低了近90%,并在第10天达到平衡。第20天,OCC处理的岩芯水中SRP最高,为

( $0.07\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 而0FeC处理的岩芯水中SRP仅为 $0.03\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

[0057] 在BK中, 20d内上覆水中 $\text{NH}_4^+$ -N浓度维持在 $32\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右(图3c)。 $\text{NH}_4^+$ -N在第1天急剧下降, 随后在第5天回升至高值, 随后缓慢下降直至达到平衡。从第20天 $\text{NH}_4^+$ -N的绝对浓度来看, 去除效率最高的材料为OLA, 其次为OM。

[0058] 在BK中, 上覆水中TN在第7天达到最大值( $53.4\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (图3d)。添加载氧吸附剂后, TN浓度变化与 $\text{NH}_4^+$ -N相似, 与BK相比, 各实验组上覆水TN浓度均显著降低, OM处理的岩芯TN浓度最低为 $22.2\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (下降56%)。

[0059] 沉积物-水界面DO浓度变化:

[0060] BK中沉积物-水界面DO维持在较低水平( $<0.1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。投加载氧吸附剂后, DO浓度在第1天(图4-5)迅速升高。在OLP处理的岩芯中, 第5天仍能在10mm深度的沉积物中检测到 $2\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的DO浓度。OLA处理的岩芯DO浓度也达到 $2\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 但仅维持1d。OM的添加提高了第一天沉积物-水界面的DO水平, 达到近 $7\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 在沉积物中穿透10mm。投加OPC后第1天DO达到 $4\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 第3天DO降至 $1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。0FeC的充氧效率和保温时间与OPC相近。加药后, OCC处理的岩芯中DO达到接近OM的水平, 第7天在10mm深度的沉积物中仍检测到 $1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DO(图5)。

[0061] 不同材料的充氧时间和渗透性可能与材料的形状和质量有关。根据肉眼观察, 加入OPC后, 最初漂浮到水面并持续释放大气泡(直径 $>1\text{mm}$ ), 约20s后逐渐下沉至底部。在此过程中, 大量的氧气被释放到空气中, 造成材料中氧气的损失, 这可能与材料上负载的氧气量过多导致的浮力增加有关。

[0062] 沉积物-水界面DGT-P和DGT-S的变化:

[0063] 第20天时, 不同载氧吸附剂处理的沉积物剖面中DGT-P的分布差异显著(图6a)。OM的添加对沉积物-水界面附近DGT-P浓度梯度的影响最为显著, 显著降低了孔隙水向上覆水中磷酸盐的释放速率。OLA的添加并未显著抑制沉积物中DGT-P的释放。OLA处理柱芯沉积物-水界面DGT-P的分布规律与BK组相似。其他载氧吸附剂也抑制了沉积物-水界面DGT-P的释放, 其对间隙水中磷酸盐释放的控制效率介于OM和LOA之间。

[0064] BK和添加OPC、OCC、OLP和OLA的岩芯0mm(约 $0.05\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )深度DGT-S浓度接近(图6b)。与BK相比, 经载氧吸附剂处理的0-30mm沉积物中DGT-S降低, 其中0FeC处理的柱样降低最多。添加OM后, DGT-S在柱状沉积物和上覆水中的分布变得均匀(图7)。添加OM的柱芯DGT-S浓度约为 $0.17\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

[0065] 载氧吸附剂对表层沉积物中微生物群落的影响:

[0066] 图8a为第20天不同处理沉积物中微生物群落组成(门水平)。不同载氧吸附剂处理的岩心中优势菌属相似, 均为绿弯菌门、变形杆菌属和拟杆菌属。BK和0FeC处理的柱状沉积物中绿弯菌门和Proteobacteria的相对丰度相似, 而添加0FeC的柱状沉积物中Bacteroides略高于BK。添加OCC、OPC、OLP、OLA和OM的柱状沉积物中变形菌门的相对丰度小于BK, 而绿弯菌门和拟杆菌门的相对丰度远高于BK。

[0067] 在属水平上对相关微生物进行了进一步研究(图8b)。脱氮单孢菌属在各组中均占绝对优势, 但添加材料(OCC:77%, OPC:75%, 0FeC:74%, OLP:75%, OLA:76%, OM:73%)的柱状沉积物中相对丰度高于BK(68%)。长绳菌属和Thermomonas在BK中相对丰度最高, 分别为8%和12%, 其在添加载氧吸附剂的柱状沉积物中的丰度比例略有下降。添加载氧吸附剂的柱状沉积物中芽殖杆菌属的相对丰度略高于BK。

[0068] 模拟沉积物-水体系中载氧吸附剂对氮磷的吸附效能：

[0069] 所有载氧吸附剂对SRP、 $\text{NH}_4^+$ -N和 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附几乎在几分钟内完成。尽管OM对SRP的吸附呈现波动的趋势(图9a)，但与0min相比，OM在60min时并未吸附SRP。OCC、OPC和OLA对SRP的吸附在1min内达到吸附平衡，去除率约为29%。OLP和OFeC对SRP表现出较高的吸附性能。在60min时，OFeC和OLP的吸附效率均高于96%。

[0070] 所有材料对 $\text{NH}_4^+$ -N表现出相似的吸附行为(图9b)。在前7min内，OLA对 $\text{NH}_4^+$ -N的最高去除率为35.7%。OLA在60min内对 $\text{NH}_4^+$ -N的去除率仅为14.3%。 $\text{NH}_4^+$ -N吸附效率最低的是OLP(5.8%)。OLP对硝态氮的吸附效率为18.2。OPC和OM对硝态氮的吸附效率较高，分别为33.5%和32.8%(图9c)。

[0071] 为揭示OFeC和OLP对水中SRP的吸附机理，确定材料的吸附速率，进一步采用准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich动力学模型和颗粒内扩散模型对实验数据进行拟合。拟合结果见图7和表2。显然，准一级动力学模型(OFeC:  $R^2=0.973$ ; OLP:  $R^2=0.971$ )和Elovich动力学模型(OFeC:  $R^2=0.917$ ; OLP:  $R^2=0.754$ )更适合描述OFeC和OLP对水中SRP的吸附动力学。表2中伪一级动力学方程模型拟合的OFeC的 $k_1$ 比OLP的 $k_1$ 大，说明OFeC在吸附的初始阶段速度更快，这也可以从图9d中的曲线看出。为确定OFeC和OLP吸附水中磷酸盐的限速步骤是颗粒内扩散还是膜扩散，进一步采用颗粒内扩散模型对实验数据进行拟合。根据 $qt$ 与 $t^{0.5}$ 的关系，所有数据均未通过原点，说明颗粒内扩散不是吸附反应过程的限速步骤。拟一级动力学模型用于描述物理吸附动力学过程，Elovich动力学模型用于描述化学吸附动力学过程。拟合结果表明，OFeC和OLP吸附SRP的主要机理为物理吸附。在描述OFeC和OLP的吸附过程时，准一级动力学模型的拟合优于准二级动力学模型(图9和表2)，说明物理吸附是SRP吸附的限速步。

[0072] 表2 OFeC和OLP吸附SRP的动力学参数及相关系数

	模型	参数	OFeC	OLP
		$q_e$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	1,835	1,987
	准一阶动力学方程	$k_1$ (1/min)	1.37	0.278
		$R^2$	0.973	0.971
[0073]		$q_e$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	360	342
	准二阶动力学方程	$k_2$ (1/min)	0.002	0.004
		$R^2$	0.940	0.892
		a ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	1,483	863
	Elovich	b (1/min)	126	335
		$R^2$	0.917	0.754
		$K_{i1}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	1,378	-7.14
	颗粒内扩散模型	C (1/min)	127	637
		$R^2$	0.829	0.920
[0074]		$K_{i2}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	1,840	1,916
		C (1/min)	12.8	8.52
		$R^2$	0.931	0.358



[0075] 吸附剂的物理性质决定了其氧负载量和养分吸附能力。目前采用 $H_2O_2$ 、CaO、机械曝气等方法提高水环境中DO水平,会造成底泥扰动导致污染物二次释放,负载含氧多孔材料的方法显得更具优势。研究发现多孔材料的表面微结构、比表面积和粒径分布与载氧能力有关。表面微观结构越粗糙,比表面积越大,氧气释放越慢(图4、5及表1)。白云母是一种光滑的平面结构,具有较小的比表面积,在释放氧气的过程中很快被消耗。虽然OLP和OLA的比表面积与OM接近,但不平整的表面更有利于氧气(图2和4)的缓慢释放。因此,OCC和OPC的比表面积高于OLA、OLP和OM,有助于提高载氧能力。虽然OPC的比表面积大于OCC,但其粒径远小于OCC。OCC在沉降过程中负载的氧与水分子的接触面积大于OPC,导致OCC的释氧速率高于OPC。OCC表面的氧气释放出来后,内部的氧气缓慢溶解于水中,这可能是OCC在充氧时间上超过其他材料的原因。

[0076] 除了负载氧气,这些载氧吸附剂对硝酸盐、氨和磷酸盐也具有较高的吸附能力。有文献研究使用吸附和钝化材料,如活性炭、粘土和镧改性膨润土,以减少沉积物内部营养盐的释放。为了实现内部营养物质的充分还原,氧纳米气泡修饰的多孔材料也被应用于微观尺度。根据初始营养盐浓度和DO水平的不同,不同的吸附钝化材料可以控制内部营养盐的释放。吸附实验结果表明,0FeC和OLP对磷酸盐的吸附量较高(图9)。虽然OM对磷酸盐的吸附一开始也是被吸附的,但在随后的振荡过程中磷酸盐再次被释放。镧对磷酸盐具有较高的亲和力,因此被广泛用于改性黏土或多孔材料以增强磷酸盐去除。在好氧条件下,部分沉积物可以形成稳定的蓝晶石并强烈固定磷酸盐。同样,在吸附验证实验中,0FeC和OLP对磷酸盐的吸附能力较强,因为它们含有较高含量的氧化态Fe(图9a)。

[0077] 在富营养化湖泊中,表层沉积物剖面中ORP通常随深度迅速降低,导致 $NH_4^+$ -N和磷酸盐同时释放。本申请载氧吸附剂不仅快速提高了水柱中的ORP,而且材料本身也渗透到沉积物中,提高了表层沉积物中的DO和ORP水平,从而提高了材料本身和沉积物对氮磷污染物的吸附能力,同时抑制了沉积物中氮磷向上覆水中的扩散。

[0078] 氧负荷有利于黑臭水体中氮磷的生物去除。在自然水体中,氮磷的迁移转化除受物理和化学吸附作用控制外,主要受微生物过程控制。例如,硝化和反硝化可以将水体中的氮转化为多种形态。研究发现,上覆水中 $NH_4^+$ -N浓度呈现先升高后降低的趋势,且不同材料对上覆水中 $NH_4^+$ -N的去除率差异显著(图3c)。第15天OM处理上覆水中 $NH_4^+$ -N浓度显著低于其他处理,这可能与白云母释氧后ORP降低至负值有关。OCC处理的 $NH_4^+$ -N浓度在第20天高于其他处理组,这可能与OCC不断释放氧气,ORP后期降为负值,反硝化作用有关。此处不能排除上覆水中硝酸盐异化还原导致 $NH_4^+$ -N浓度升高的影响。该过程是以硫化物为电子供体通过化学自养途径进行的。沉积物中富含还原性硫(图6b和7),这可能是 $NH_4^+$ -N浓度没有继续下降的原因之一。

[0079] 硝化负责将 $NH_4^+$ -N转化为 $NO_3^-$ -N,而不是将N从水生系统中去除。在水生生态系统中,反硝化作用是减少氮素损失的重要途径,而硝化作用往往伴随着反硝化作用。值得注意的是,实验(图3c、d)上覆水中硝态氮和氨氮浓度显著降低,表明发生了反硝化作用或生物同化作用。微生物分析证实,脱氮菌在表层沉积物中普遍存在,有利于反硝化除磷,降低厌氧环境中的SRP和 $NO_3^-$ -N(图7b)。因此,可以得出岩芯中硝态氮和 $NH_4^+$ -N的减少与反硝化细菌的增殖和随后的反硝化过程有关。

[0080] 载氧吸附材料影响了氮的微生物循环。 $NH_4^+$ -N浓度一般在物料添加后第5天达到最

大值。这可能是因为材料的加入提高了水体的DO,促进了氨化过程,导致 $\text{NH}_4^+$ -N浓度升高。当氧气被消耗后,水体恢复到厌氧状态,反硝化作用导致 $\text{NH}_4^+$ -N和TN的去除。20天后,岩芯中检测不到DO,但芽殖杆菌属等好氧微生物仍保持较高的丰度。20天后,芽殖杆菌属的丰度略高于BK,说明氧含量影响了前期充氧过程和后期厌氧过程中的微生物循环过程。这种现象在间歇微氧曝气中也有报道。

[0081] 本发明通过将氧气负载到活性炭、钝化剂和白云母中,合成得到载氧吸附剂。这些载氧吸附剂可以显著提高沉积物-水界面的DO水平,并大幅度提高上覆水中的ORP(维持在0mV以上15d)。同时,载氧吸附剂通过物理吸附和微生物参与降低了水体中SRP、 $\text{NH}_4^+$ -N和TN的浓度。其中,0FeC和OLP对磷酸盐表现出较高的吸附效率。载氧吸附剂的添加改变了沉积物微生物群落,促进了硝化和反硝化细菌的丰度。提高材料的载气能力和载氧吸附剂的老化是未来需要改进的关键策略。这些新开发的材料可以同时实现氧化作用和污染物去除,在城市河道黑臭问题的治理中显示出乐观的应用前景。

[0082] 以上所述的实施例仅是对本发明的优选方式进行描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案做出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。

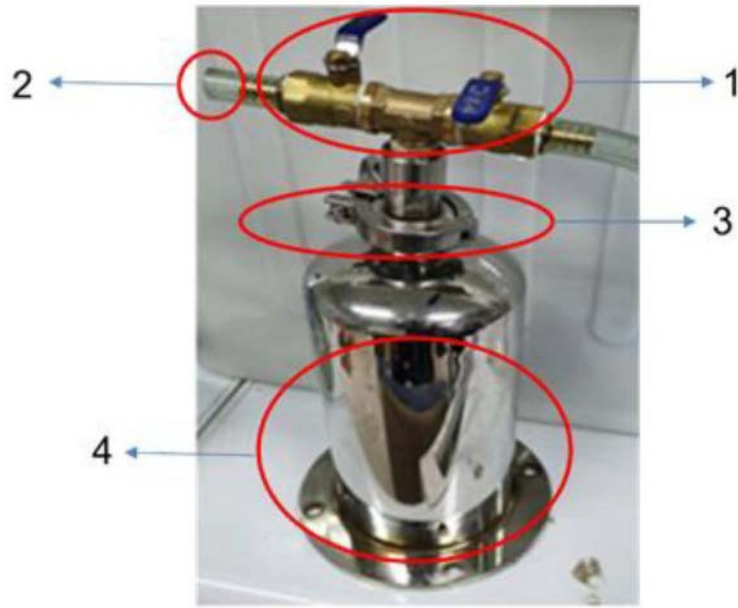


图1

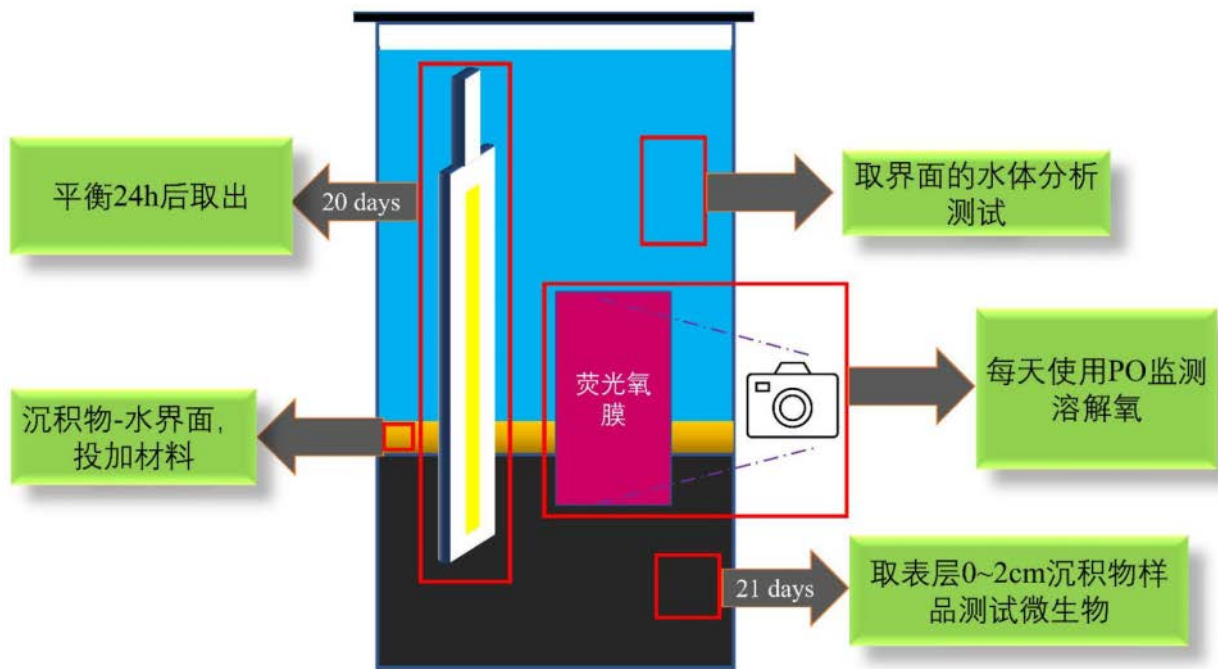


图2

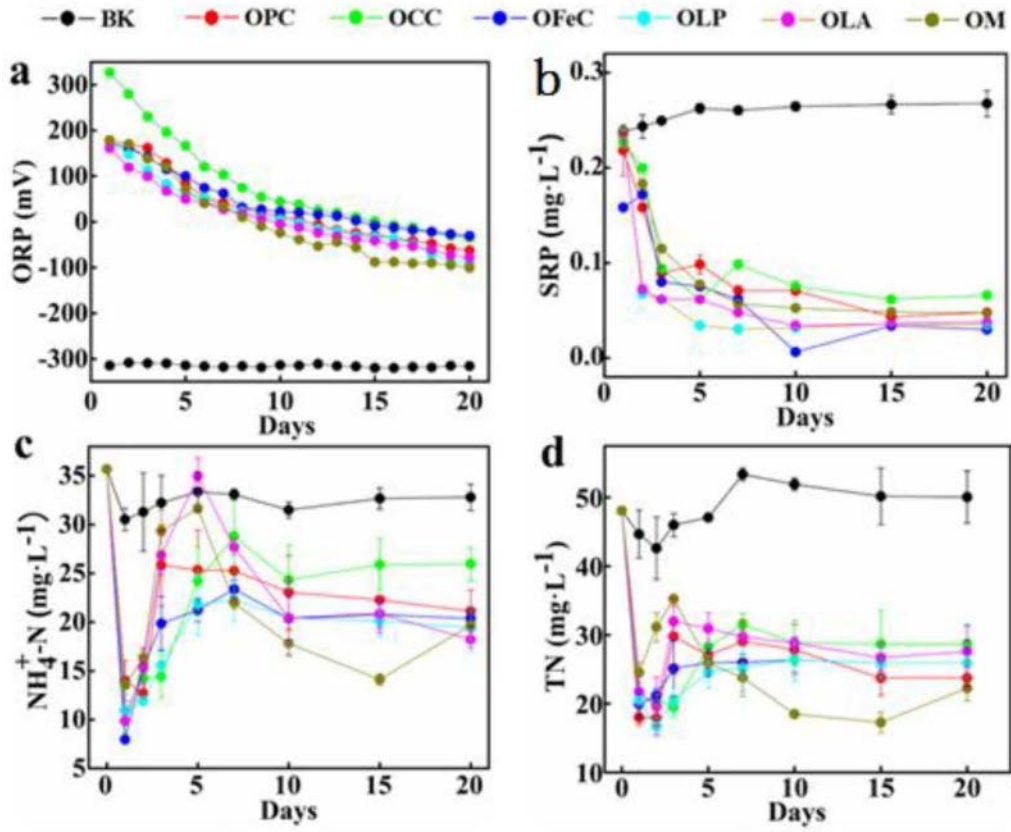


图3

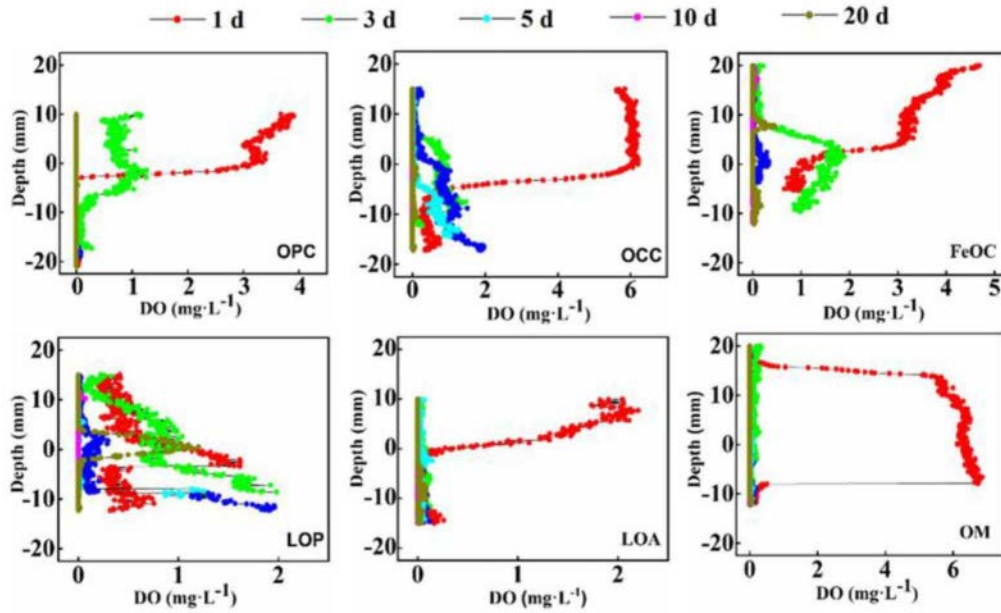


图4

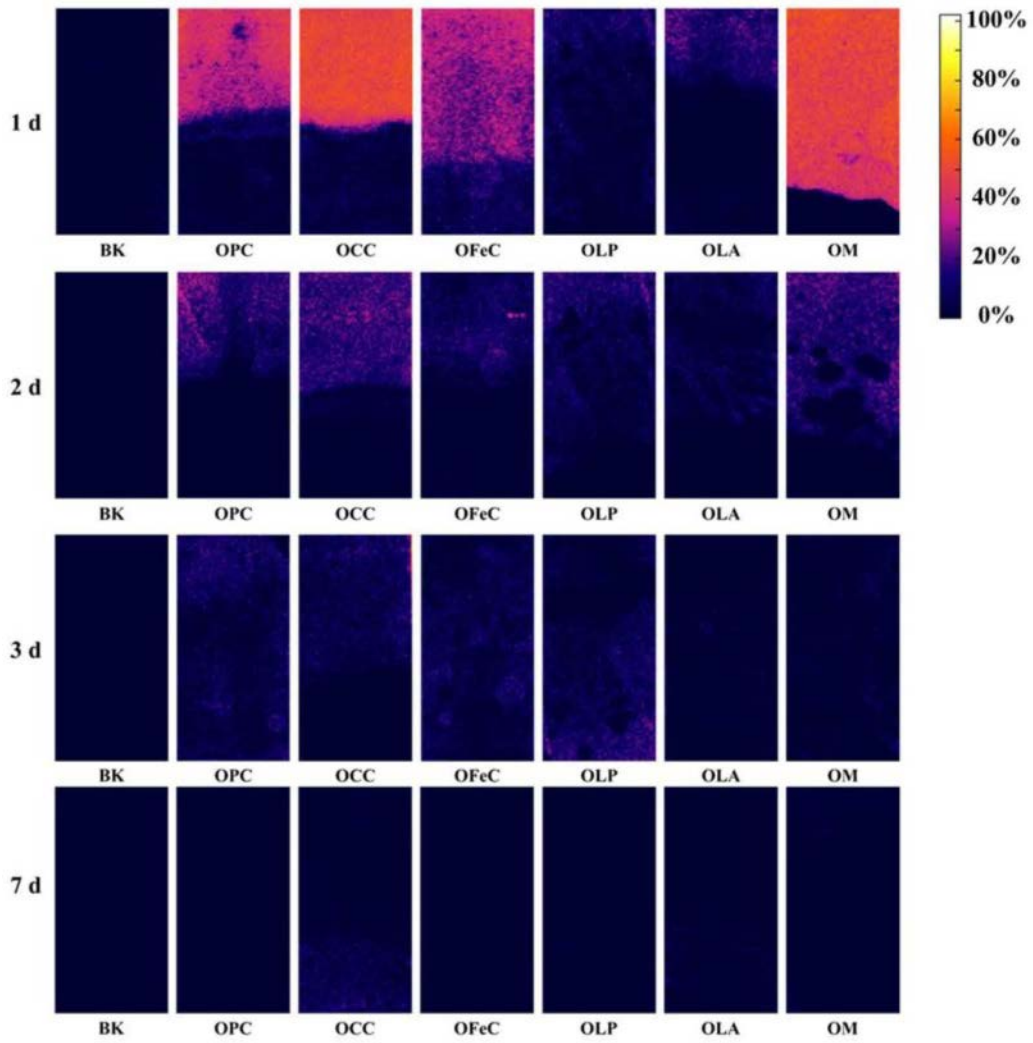


图5

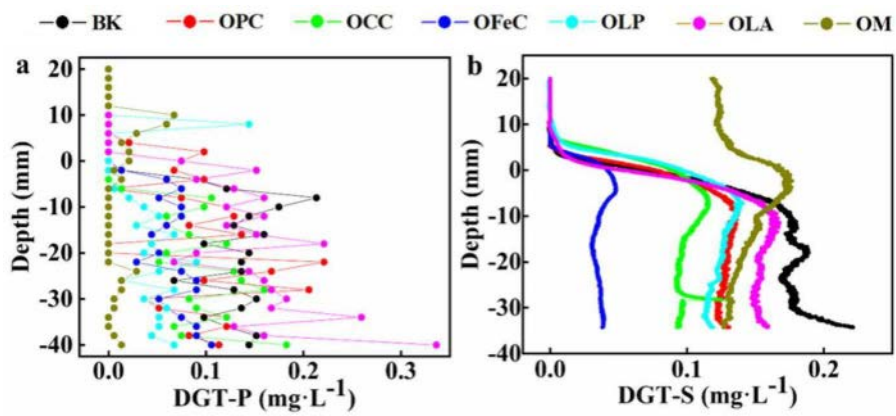


图6

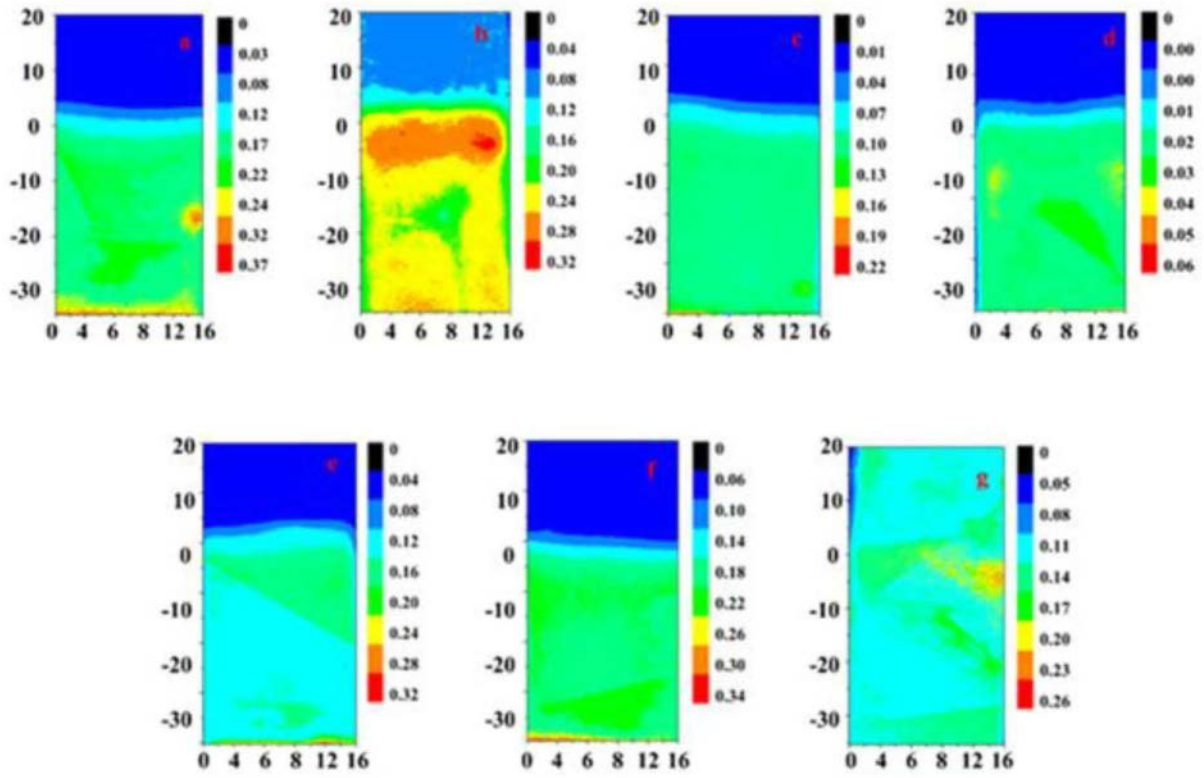


图7

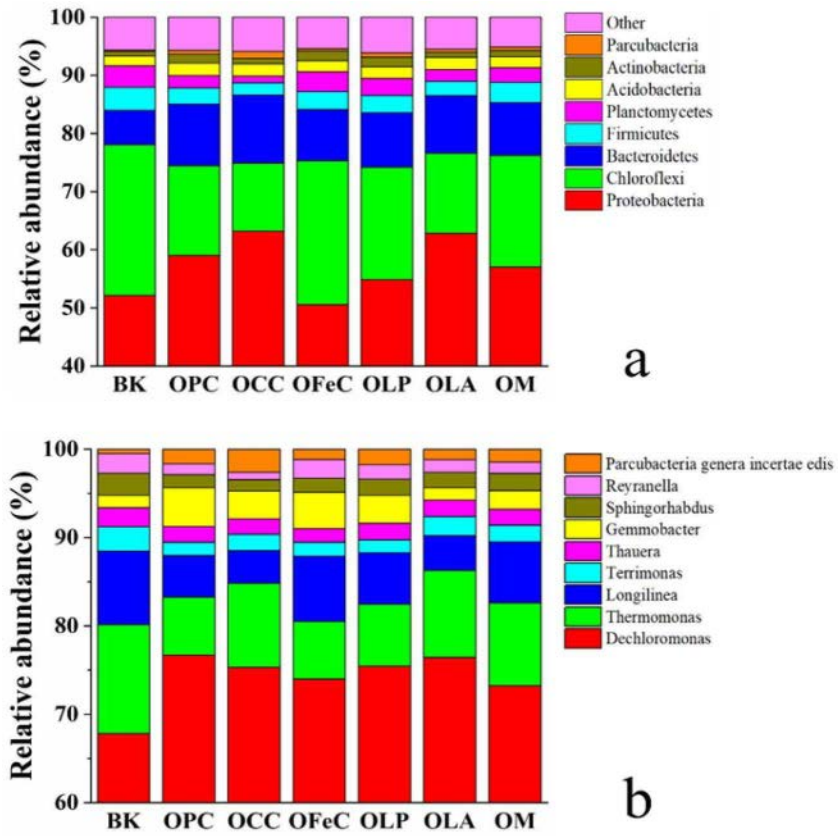


图8

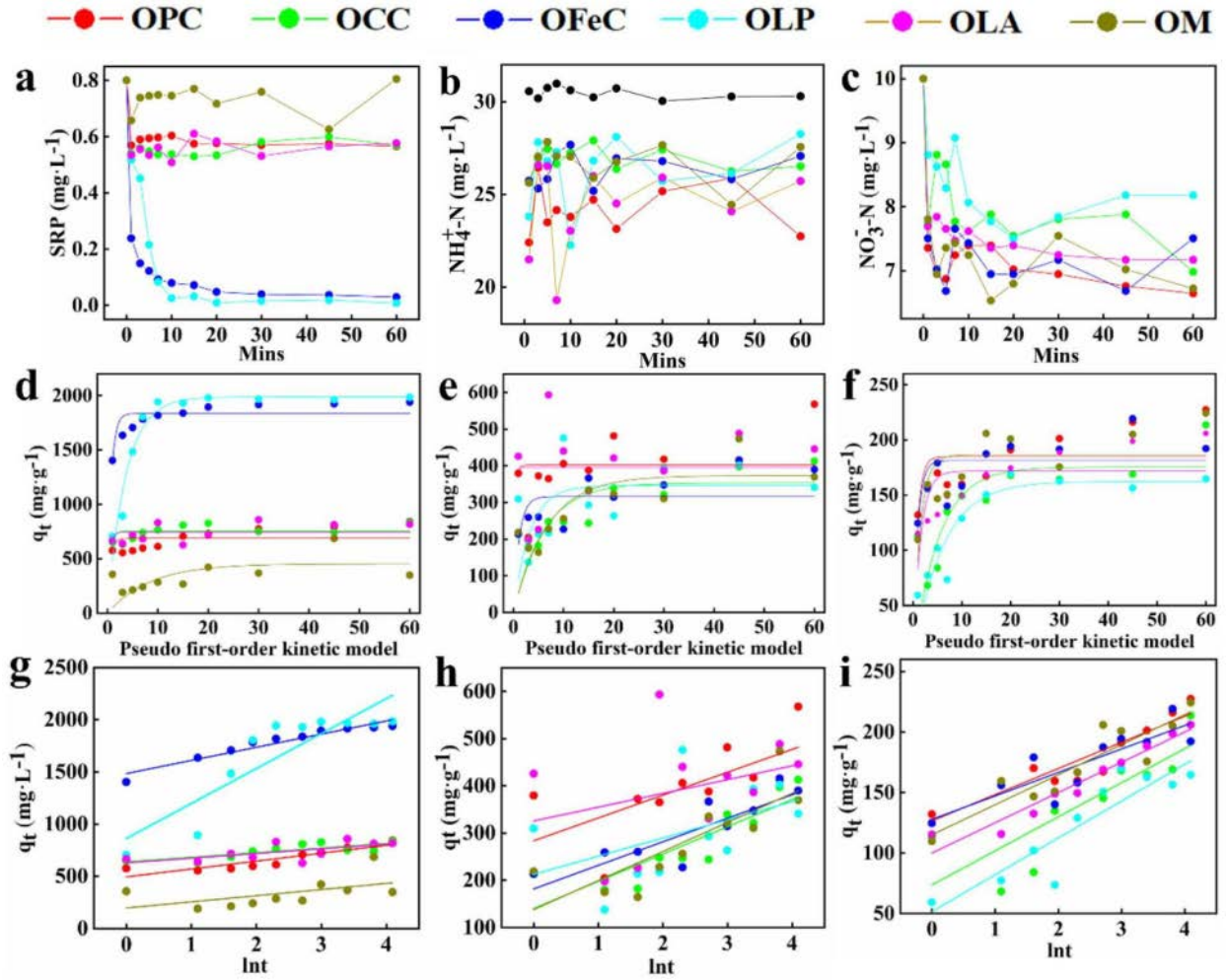


图9