

水合氧化铁对废水中磷酸根的吸附-解吸性能研究

项学敏¹, 刘颖¹, 周集体¹, 王刃²

(1. 大连理工大学环境与生命学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116023; 2. 大连理工大学化工学院, 大连 116023)

摘要:以 FeCl_3 为原料制备水合氧化铁吸附剂, 研究其对废水中磷酸根的吸附-解吸性能. 结果表明, 随着溶液 pH 的降低, 水合氧化铁对磷酸根的吸附能力不断提高, 其吸附动力学曲线符合二级动力学模型, 吸附等温线符合 Langmuir 吸附模型. 被吸附的磷酸根在 50 g/L 的 NaOH 溶液中进行解吸, 解吸率 > 98%. 解吸率与单位水合氧化铁的吸附饱和程度没有相关性. 利用水合氧化铁对城市某污水处理厂污泥浓缩池上清液进行磷的吸附和解吸实验, 结果表明该工艺对磷的回收率 > 90%. 根据实验结果设计了城市污水中磷去除和回收工艺流程, 该流程包括: 吸附过程、解吸再生过程、富磷解吸液中磷回收等过程.

关键词:水合氧化铁; 磷回收; 吸附剂; 解吸; 再生

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)11-3059-05

Sorption-desorption of Phosphate in Wastewater by Hydrrous Iron Oxide

XIANG Xue-min¹, LIU Ying¹, ZHOU Ji-ti¹, WANG Ren²

(1. Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental & Biological Science & Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China; 2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: FeCl_3 was used to prepare hydrrous iron oxide (HIO) as an absorbent for phosphate (P) sorption and desorption study. The results showed that as pH decreased, the sorption capacity of HIO increased, and the sorption kinetics followed the second-order model, and the sorption isotherm could be fitted by the Langmuir equation. A 50 g/L NaOH solution was used for desorption of P from HIO, and the desorption rate could be reached over 98%. No relation was found between desorption rate and adsorption capacity. Based on above results, HIO was applied to adsorption of P from supernatant of sludge thickener, and after desorption, more than 90% of P was recovered. According to the results obtained, an effective system for P removal and recovery from municipal wastewater was suggested, which includes the following processes: adsorption, desorption, regeneration of HIO, and of recovery of P from P-rich desorption solution.

Key words: hydrrous iron oxide; phosphate recovery; adsorbent; desorption; regeneration

磷是生物体的重要组成部分, 同时又被广泛应用于工业、农业、医药、生物等行业. 但由于大量的磷随废水排放, 造成了水体富营养化. 将磷资源进行回收再利用, 是解决此矛盾的根本方法^[1]. 回收磷一方面可以降低废水中磷的排放浓度, 另一方面获得了宝贵的磷资源, 是实现环境效益和经济效益双赢的好方法. 由于磷资源是单项流动的, 随着磷资源不断消耗, 磷将成为稀缺资源^[2~4]. 因而开展磷回收将具有重要的战略意义.

应用化学沉淀法回收磷已有较多的研究报告^[5~8], 该法工艺简单, 运行可靠, 并且能达到较高的回收率要求. 但由于该法是一个沉淀-溶解平衡反应, 需要投加的金属离子浓度远远大于磷酸根离子浓度, 因此残留的金属离子不仅导致二次污染, 而且经济方面也造成了浪费. 同时, 原废水中的碱度造成部分金属氢氧化物沉淀, 也降低了产品的纯度^[9], 因此化学沉淀法一般仅限于对高浓度含磷溶液的磷回收.

本研究采用吸附法回收磷, 以 FeCl_3 为原料, 制备水合氧化铁, 并将此水合氧化铁作为吸附剂, 以 NaOH 为解吸剂, 研究其对废水中磷酸根的吸附-解吸性能. 水合氧化铁对磷酸根有较强的吸附能力, 并且制备方法简单、材料价格低廉、且无生态毒性. 吸附饱和的水合氧化铁可以在一定浓度的 NaOH 溶液中进行解吸再生, 从一定程度上弥补了以上方法的不足, 尤其是对于低浓度含磷溶液有较高的回收率, 无二次污染^[10]. 该方法回收产品为磷酸钠盐, 可作为软水剂、洗涤剂的添加剂、锅炉除垢剂等而广泛应用. 本研究的主要目的是开发废水中磷资源的回收途径, 主要研究内容: ①考察了水合氧化铁对废水中磷酸根的吸附-解吸性能; ②以上述实验结果为依据设计磷回收工艺流程.

收稿日期: 2007-12-11; 修订日期: 2008-01-23

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2003AA601050)

作者简介: 项学敏(1968~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为磷资源的回收与利用, 人工湿地污水处理机制研究及反应器开发, E-mail: hjjs@dlut.edu.cn

1 材料与方法

1.1 吸附材料制备

用去离子水配制 0.1 mol/L 的 FeCl_3 溶液,在常温下用 160 g/L 的 NaOH 溶液滴定至 pH 为 11 左右,使之发生沉淀反应,将混合液离心(8 000 r/min),弃去上清液,加入去离子水洗涤,再次离心,反复数次直到洗涤水的 pH 接近中性,将沉淀固体于 105℃ 烘干至恒重,得到固体水合氧化铁(吸附剂)^[11, 12].

1.2 实验仪器

ZHWY-2102C 全温度恒温培养振荡器,上海智能分析仪器制造有限公司;Avanti J-30I BECKMAN COUNTER 离心机,美国贝克曼公司;VIS 7200 可见分光光度计,上海天美科学仪器有限公司;JSM-5600LV 扫描电镜,日本电子公司;IRPrestige-21 红外光谱仪,日本岛津公司.

1.3 静态吸附实验方法

在 250 mL 锥形瓶中,加入一定浓度的 KH_2PO_4 溶液(自配)50 mL,用 NaOH 和盐酸将 pH 值调节至 2 左右,准确称取并加入 0.3 g 的吸附剂粉末.试样在 30℃ 下恒温振荡一定时间(150 r/min),取上清液经 10 000 r/min 离心 5 min,用钼锑抗分光光度法测定上清液中磷的浓度^[13].

1.4 静态解吸实验方法

在 250 mL 锥形瓶中,将一定量吸附了磷酸根的吸附剂投加到一定浓度的 NaOH 溶液中,30℃ 恒温振荡一定的时间,取上清液离心测定磷的浓度.

按式(1)、(2)计算单位吸附剂的磷吸附量,解吸量^[14]:

$$q_{\text{吸附}} = V \times (c_i - c_e) / m \quad (1)$$

$$q_{\text{解吸}} = V \times c_e / m \quad (2)$$

式中, c_i 、 c_e 分别为初始和终态水溶液中的磷浓度, V 为磷溶液体积.

回收率 = 解吸磷量 / 原溶液磷含量

2 结果与讨论

2.1 吸附剂 SEM 表征

通过扫描电镜($\times 5\,000$ 倍)观察材料表面(图 1)可以发现,吸附剂表面凹凸不平,较为粗糙,有较大的孔容,有利于吸附.

2.2 pH 对吸附容量的影响

pH 对吸附量的影响曲线如图 2 所示.很容易看出,吸附剂对磷的吸附量随着 pH 的减小而增大.这

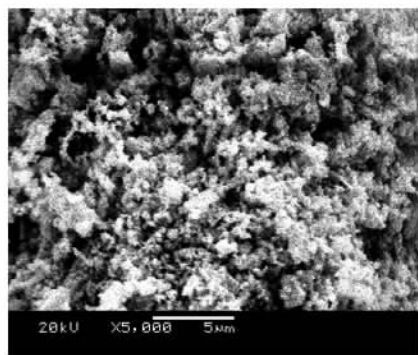


图 1 水合氧化铁扫描电镜照片

Fig.1 SEM image of HIO adsorbent

与吸附原理是密切相关的,当溶液 pH 较低时,吸附材料表面带正电荷,吸附磷酸根离子形成的配合物呈电中性,有利于阴离子向表面迁移并交换表面羟基^[15, 16].

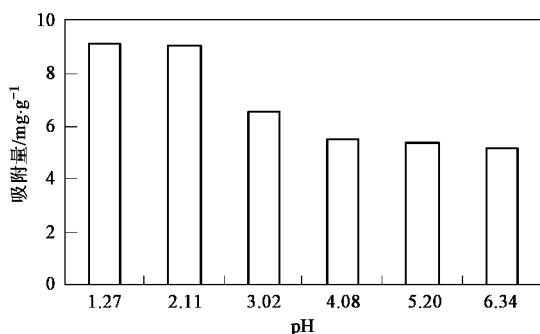


图 2 pH 对磷酸根吸附量的影响

Fig.2 Effect of pH on the amount of phosphate adsorption by HIO

2.3 吸附平衡时间及吸附动力学

吸附时间与单位吸附量之间的关系如图 3 所示.可以看出吸附初始阶段,吸附速率非常大,随着时间的增大吸附速率逐渐减小,直到 3 h 以后,吸附基本达到平衡.确定吸附时间为 3~5 h.用 Lagergren 一级动力学模型 $\lg(q_1 - q_t) = \lg(q_1) - \frac{K_1}{2.303}t$ 拟合得 $K_1 = 0.789 \text{ h}^{-1}$, $R^2 = 0.9211$.用 McKay 二级动力学模型 $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$ 拟合^[17],吸附速率常数 $K_2 = 17.13 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$, $R_2 = 0.9998$.从 2 种吸附动力学模型的回归值 R^2 可以看出,吸附基本符合一级反应模型,但适应性较差,用二级反应模型描述可以得到更好的相关性^[18].

2.4 吸附等温线

图 4 显示在温度 20℃、30℃,pH 1.27 时,吸附剂

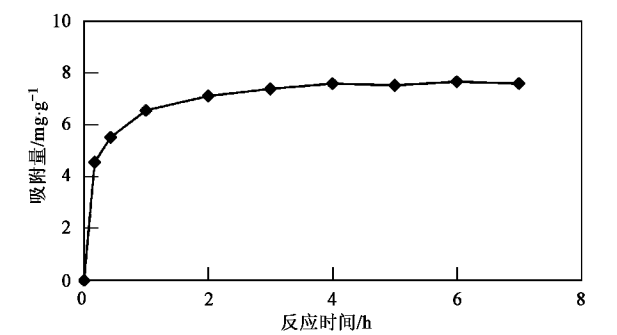


图3 水合氧化铁对磷的吸附速率曲线

Fig.3 Velocity curves of phosphate adsorption by HIO

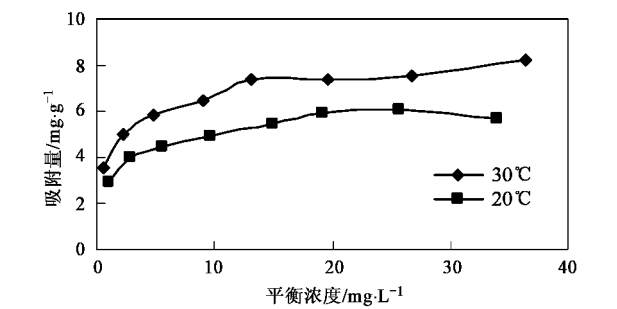


图4 水合氧化铁的吸附等温线

Fig.4 Isotherm of phosphate adsorption by HIO

的吸附容量与平衡时溶液中的磷酸根的浓度关系.

用 Langmuir 吸附模型拟合得到的方程如表 1 所示.

表 1 吸附等温方程

Table 1 Adsorption isotherm equation

吸附温度/℃	等温方程	相关系数
30	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{4.376c_e} + \frac{1}{8.396}$	0.995 7
20	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{6.218c_e} + \frac{1}{3.359}$	0.994 6

由此可见吸附剂对磷酸根的吸附符合 Langmuir 吸附模型,为单分子层吸附.

2.5 解吸平衡时间的确定

将吸附达到平衡的饱和吸附剂用 50 g/L 的 NaOH 进行解吸,解吸时间与解吸率之间的关系如图 5 所示.可以看出与吸附比较起来,解吸更容易达到平衡,1 h 解吸就基本达到平衡.

2.6 不同浓度的 NaOH 对解吸率的影响

将吸附达到平衡的饱和吸附剂分别投加到不同浓度的 NaOH 溶液中进行恒温解吸.解吸量、解吸率与 NaOH 浓度关系如表 2 所示. 50 g/L 和 100 g/L 浓

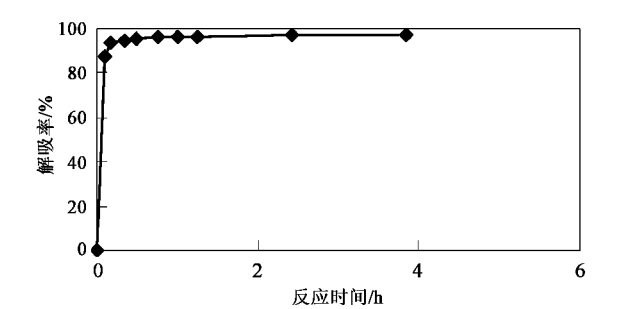


图5 解吸率随解吸时间变化曲线

Fig.5 Variations of desorption rate with time

度条件下解吸率明显高于 1 g/L 与 10 g/L,但 50 g/L 和 100 g/L 浓度下彼此差别不大,为了节省材料选用浓度 50 g/L 进行试验.

表 2 NaOH 浓度对解吸率的影响

Table 2 Effect of NaOH concentrations on desorption rate

NaOH 浓度/g·L ⁻¹	解吸量/mg	解吸率/%
1	0.714 7	88.07
10	0.780 0	96.13
50	0.795 8	98.07
100	0.804 8	99.18

2.7 材料吸附量对解吸率的影响

将实验 2.4 中吸附了不同量磷的材料进行解吸.解吸量与吸附量以及解吸率的关系如图 6 所示,从中可以看出解吸量随着吸附量的增大而增大,解吸率与单位水合氧化铁的吸附饱和程度没有明显相关性,都在 97% 上下.说明磷回收量的大小取决于吸附量的大小.

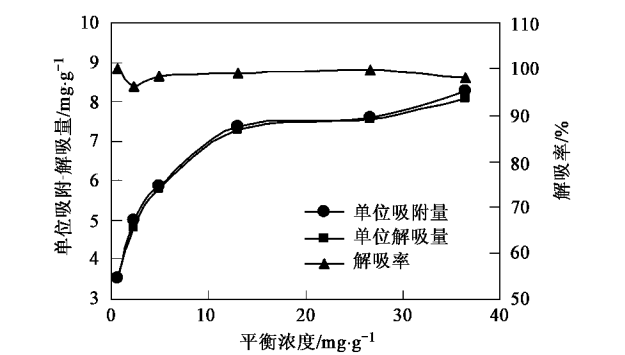


图6 吸附量对解吸率的影响

Fig.6 Effect of adsorption amount on desorption rate

2.8 连续吸附解吸对材料的影响

表 3 显示了同一吸附材料反复多次使用对该材料吸附、解吸性能的影响.可以看出,吸附材料的活化比逐渐降低^[19],吸附能力随着吸附次数的增大有

所降低,这可能由于多次的吸附-解吸使原本无定型的材料表面趋于整齐的晶型,结晶水减少,羟基逐渐脱落使得吸附容量降低^[20].而多次的吸附-解吸对解吸率并没有很大影响,从而也说明回收的关键步骤是吸附过程.

表 3 吸附材料重复使用对吸附量及解吸率的影响				
Table 3 Effect of HIO reuses on adsorption amount and desorption rate				
吸附-解吸 次数	吸附量 /mg·g ⁻¹	活化比 /%	解吸量 /mg·g ⁻¹	解吸率 /%
1	3.77	—	3.70	98.00
2	3.74	99.20	3.36	99.39
3	3.01	79.68	2.96	98.50
4	2.66	70.52	2.60	97.74

2.9 NaOH 回收液对吸附材料的多次再生

使用 50 g/L NaOH 溶液对相同质量的饱和吸附材料进行多次解吸再生,使磷酸根在 NaOH 溶液中富集,解吸率与解吸次数的关系如图 7 所示.实验进行了 8 次重复解吸,结果显示,在前 4 次解吸过程中,随着次数的增加,解吸率虽然有所下降,但也在 95% 以上;再增加解吸次数,解吸率不再继续下降,稳定在 95% 以上,最终溶液中磷浓度达到 1.29 g/L.说明解吸液可以多次循环使用,从而加大对磷的富集.

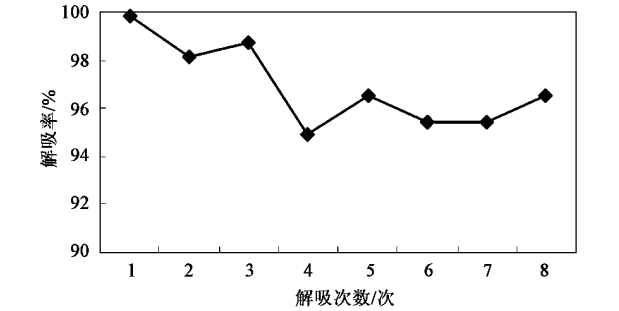


图 7 NaOH 解吸液的重复使用对解吸率的影响
Fig.7 Effect of NaOH reuses on desorption rate

2.10 吸附剂的 IR 表征

图 8 为吸附材料吸附、解吸后的红外(IR)谱图,可以看出,1 300 ~ 1 500 cm⁻¹的吸收峰为水合氧化物表面所含水的羟基的变角振动峰,在波数为 3 300 ~ 3 400 cm⁻¹左右有明显的特征吸收峰,归属于氧化物中所含水的羟基伸缩振动峰^[21].水合氧化铁表面上的羟基与水中的 H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻、PO₄³⁻ 发生离子交换^[20],从而将磷酸根离子吸附到材料表面.

图 8 中,与吸附前(A)相比,该材料吸附磷酸根后

(B)在1 100 cm⁻¹有明显吸收峰,判断为 P—O 振动特征峰^[21],将此材料解吸(C)后,该 P—O 振动特征峰消失,其 IR 谱图显示与吸附前一致.说明磷酸根与羟基的交换为可逆的,此吸附为可逆的物理吸附.

吸附-解吸反应方程式如下:
pH 较低时(酸性条件下):
$$\text{Fe—OH} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{Fe—H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{Fe—OH} + 2\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe—HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$$
pH 较高时(强碱性条件下):
$$\text{Fe—H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe—OH} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$$
$$\text{Fe—HPO}_4^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe—OH} + \text{HPO}_4^{2-}$$

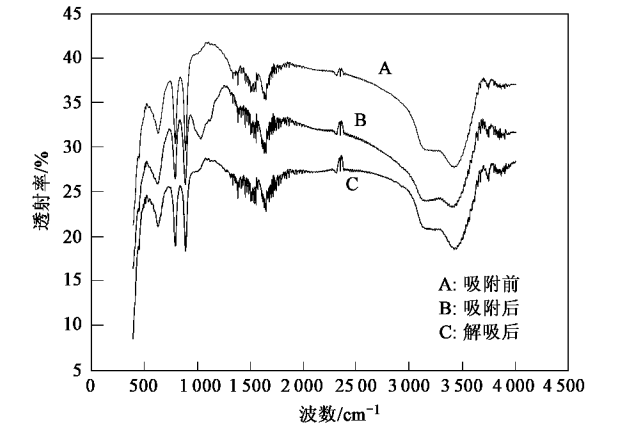


图 8 吸附材料红外谱图
Fig.8 IR spectra of HIO adsorbent

2.11 磷回收工艺流程

以上结论显示,水合氧化铁对废水中磷有较强的吸附能力,吸附材料可以通过 NaOH 溶液进行解吸再生.同时解吸后的含磷 NaOH 溶液可重复使用.推荐废水中磷回收工艺流程如图 9 所示^[22].

2.12 实际废水静态吸附

使用水合氧化铁对大连某城市污水处理厂污泥浓缩池上清液进行磷的回收.

污泥浓缩池上清液属于污水处理厂的富磷工艺阶段,其中磷酸根含量为 15.6 mg/L,调节该上清液 pH 值为 2,向 50 mL 上清液中投加 0.2 g 吸附剂,恒温振荡吸附后残留磷酸根量为 0.98 mg/L.用 50 mL, 50 g/L NaOH 对含磷材料进行解吸,得到 14.33 mg/L 的含磷 NaOH 溶液,回收率为 91.86%.

水合氧化铁对污水处理厂污泥上清液中磷有较高的回收率,但低于实验配水的回收率.主要原因在于实际废水成分复杂,其他离子与磷酸根的竞争导致了吸附量下降^[23].

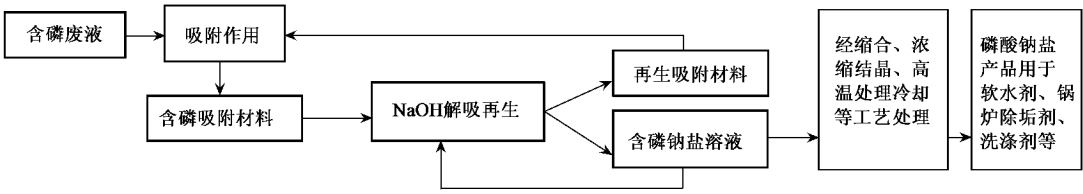


图 9 磷回收系统

Fig.9 Phosphorous recovery system

3 结论

(1)当 $\text{pH} < 3$ 时水合氧化铁对磷酸根有较好的吸附性能,该吸附剂的吸附动力学较符合二级动力学,吸附平衡浓度与吸附量符合 Langmuir 吸附模型.

(2)吸附材料可以在 NaOH 溶液中再生,回收得到的含磷酸根的 NaOH 溶液可反复用于材料的再生.解吸量随着吸附量的增大而增大,解吸率与单位水合氧化铁的吸附饱和程度没有相关性,回收量的大小主要取决于吸附量的大小.

(3)连续的吸附-解吸会使原本无定型的材料表面趋于整齐的晶型,结晶水减少,羟基逐渐脱落,使得吸附容量降低材料的吸附量有所下降.

(4)实验结果显示了水合氧化铁在磷去除和回用中的潜力,对磷回收利用系统研究和建立具有重要的意义.以后的研究方向应当主要侧重于制备高吸附量,再生性能好,无环境毒性的材料.

参考文献:

[1] Suzkui K, Tanaka Y, Kuroda K, *et al.* Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device [J]. *Bioresource Technology*, 2007, **98**(8): 1573-1578.

[2] Shu L, Schneider P, Jegatheesan V, *et al.* An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant [J]. *Bioresource Technology*, 2006, **97**(17): 2211-2216.

[3] Song Y H, Weidler P G, Berg U, *et al.* Calcite-seeded crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery [J]. *Chemosphere*, 2006, **62**(2): 236-243.

[4] Berg U, Donnert D, Ehbrecht A, *et al.* “Active filtration” for the elimination and recovery of phosphorus from waste water [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, **265**(1-3): 141-148.

[5] 郝晓地,甘一萍. 排水研究新热点——从污水处理过程中回收磷[J]. 给水排水, 2003, **29**(1): 20-23.

[6] 王绍贵,张兵,汪慧贞. 以鸟粪石的形式在污水处理厂回收磷的研究[J]. 环境工程, 2005, **23**(3): 78-80.

[7] 陈利德,王愚. 浅议污水厂的磷回收[J]. 环境工程, 2004, **22**

(4): 26-28.

[8] 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): 2223-2229.

[9] 丁文明,黄霞. 废水吸附法除磷的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, **3**(10): 23-24.

[10] Lee S H, Lee B C, Lee K W, *et al.* Phosphorus recovery by mesoporous structure material from wastewater [J]. *Water Science and Technology*, 2007, **55**(1-2): 169-176.

[11] 张昱,杨敏,高迎新,等. 利用新型稀土铈铁复合吸附剂去除水体腐殖质的研究[J]. 环境科学, 2004, **25**(1): 83-86.

[12] 张涛,陈忠林,马军,等. 水合氧化铁催化臭氧氧化去除水中痕量硝基苯[J]. 环境科学, 2004, **25**(4): 43-47.

[13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 244-246.

[14] 丁文明,黄霞,张力平. 水合氧化钼吸附除磷的试验研究[J]. 环境科学, 2003, **24**(5): 110-113.

[15] Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, *et al.* Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide amorphous zirconium hydroxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **297**(2): 426-433.

[16] 董庆洁,周学永,邵仕香,等. 铅、铁水合氧化物对磷酸根的吸附[J]. 离子交换与吸附, 2006, **22**(4): 363-368.

[17] Ho Y S, McKay G. Batch lead(II) removal from aqueous solution by peat: Equilibrium and kinetics [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 1999, **77**(B3): 165-173.

[18] Chubar N I, Kanibolotskyy V A, Strelko V V, *et al.* Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, **255**(1-3): 55-63.

[19] 董庆洁,高素华,邵仕香,等. 微波辐射制备复合吸附剂对磷酸根的吸附性[J]. 无机盐工业, 2006, **38**(8): 23-25.

[20] Anderson M A 著,刘莲生译. 水溶液吸附化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989. 3-15.

[21] 张华. 现代有机波谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 250-329.

[22] Kuzawa K, Jung Y J, Kiso Y, *et al.* Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent [J]. *Chemosphere*, 2006, **62**(1): 45-52.

[23] Tanada S, Kabayama M, Kawasaki N, *et al.* Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **257**(1): 135-140.