

水合氧化镧吸附除磷的试验研究

丁文明¹, 黄霞¹, 张力平² (1. 清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084; 2. 北京林业大学林产化工系, 北京 100083)

摘要:以开发新型高效除磷吸附剂材料为目的,以金属水合氧化物 MeH (metal hydrate) 为试验对象,对所选材料进行了吸附除磷性能评价.通过对多种水合金属氧化物吸附除磷性能的比较研究,发现水合氧化镧 LaH (lanthanum hydrate) 具有优异的除磷吸附容量,其吸附容量大约为参照物粉末活性氧化铝的十几倍.该吸附剂的吸附容量随 pH 值变化显著,在 pH = 3 附近达最大值;吸附等温线较符合 Langmuir 方程;进行了抗无机阴离子干扰能力测试,给出了干扰离子的影响顺序;该吸附剂对正磷酸根的去除性能优越,但对聚磷酸根的去除效果不理想.试验结果表明,水合氧化镧在平衡吸附容量、pH 适应范围等方面与参照物活性氧化铝相比较,具有优异的性能.

关键词:除磷;吸附剂;水合氧化镧;吸附容量

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2003)05-04-0110

Removal of Phosphorus from Aqueous Solution by Lanthanum Hydrate

Ding Wenming¹, Huang Xia¹, Zhang Liping² (1. ESPC State Key Joint Laboratory, Dept. of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Dept. of Chemical Processing of Forest Products, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Aiming at the development of novel efficient adsorbents for phosphorus removal from wastewater, metal hydrates (MeH) were selected as adsorbent material. Several kinds of MeH were tested for phosphorus adsorption, and lanthanum hydrate (LaH) was found to possess a high adsorption capacity. Corresponding to solution pH change, LaH's adsorption capacity changed largely, and at about pH = 3 reached the peak. Its adsorption isotherm accorded prefer Langmuir's to Freundlich's equations. Influences of different anions on its adsorption capacity were tested. This adsorbent was effective to adsorb orthophosphate but limited to remove polyphosphoric anion. The experimental results demonstrated that the LaH adsorbent was superior to traditional activated alumina adsorbent in adsorption performance.

Keywords: phosphorus removal; adsorbent; lanthanum hydrate; adsorption capacity

常规的生化污水处理以及强化的生物除磷装置难以保证出水的磷达标排放,往往需要三级物化除磷.化学沉淀法作为常用的物化除磷方法,由于化学污泥难于处理等原因,存在诸多缺陷.吸附法被认为是能够较好地适用于宽浓度范围废水除磷的方法^[1].吸附除磷的关键在于吸附剂,高效吸附剂应具备:①吸附容量高,②选择性好,③吸附速度快,④抗离子干扰,⑤无有害物质溶出,⑥再生容易,性能稳定,⑦原料经济易得^[2].而吸附容量尤为重要.

前人的研究显示,天然物质的磷吸附容量都很低.活性氧化铝作为典型的人工合成除磷吸附剂而受到广泛研究^[1~4],但其吸附容量仍不够高.近年来合成高容量吸附剂的研究渐成热点^[5~7].资料显示,大多数过渡元素的水合金

属氧化物都能对磷酸根类阴离子有特性吸附作用^[8],因此本研究选择一系列金属水合氧化物为待选吸附材料进行除磷吸附容量测定.试验发现,镧水合氧化物(LaH)的吸附容量较现有其它合成吸附材料成数倍地提高,是一种可能的高效废水除磷吸附材料.

1 试验材料与方法

1.1 吸附剂材料的制备方法

用去离子水配制浓度为 0.1 mol/L 的金属盐溶液,在常温搅拌下用 5 mol/L 的 NaOH 溶液滴定至 pH > 10,使之发生沉淀反应.将沉淀物过滤,并用去离子水淋洗数次,然后置于 105℃

烘箱内干燥 12h 后,取出研磨、过筛(粒径小于 0.1 mm),得到金属水合氧化物吸附剂粉末材料待用.本试验采用的金属盐有: FeCl_3 、 AlCl_3 、 MnSO_4 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、 LaCl_3 共 7 种,得到的水合氧化物分别标记为 FeH 、 AlH 、 MnH 、 TiH 、 ZrH 、 CeH 、 LaH .

1.2 其他试剂与仪器

KH_2PO_4 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 NaOH 、 HCl 等试剂均为分析纯.

便携式 pH 计,UV-1200 V 型分光光度计,空气恒温振荡器.

1.3 磷吸附静态试验方法

用去离子水配制特定浓度(以磷元素计)的含磷水溶液.在 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 磷溶液,用 NaOH 和 HCl 来调节溶液 pH 值,准确称取并加入一定量的吸附剂粉末.试样在恒温振荡器中振荡一定时间后(25 °C,150r/min),取上清液经 0.45 μm 滤膜过滤,用氯化亚锡还原光度法^[9]测定滤出液磷浓度(聚磷酸盐需事先酸解),按下式计算单位吸附剂的磷吸附量.

$$q = V \times (c_i - c_e) / m$$

式中, m 为吸附剂质量, 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.

首先在磷溶液初始浓度 10 mg/L,初始 pH = 7.4 条件下,对不同种类吸附剂进行吸附等温线测定.因为各吸附剂的单位吸附量相差悬殊,通过内插值法,估算在同一平衡磷浓度水平下各吸附剂的单位吸附量,进行吸附剂优选比较.

然后对优选的吸附剂采用间歇吸附试验进行吸附性能的评价,评价内容包括:吸附速率、pH 值影响、吸附等温线、干扰离子影响下的吸附选择性等.

2 试验结果与讨论

2.1 各种水合氧化物吸附容量的比较

对本试验所得的 7 种吸附剂,在初始 pH = 7.4 时进行了 24h 吸附试验,测得正磷酸盐溶液的等温吸附曲线.利用回归内插值法,估算各吸附剂在相同平衡磷浓度(5 mg/L)下的吸附容量,并与粉末活性氧化铝(powder activated alu-

mina, PAA) 进行相同条件下的吸附容量比较(见图 1).结果表明, LaH 对正磷酸根的吸附能力远远高于其他吸附剂,并达到粉末活性氧化铝的 13.4 倍,说明 LaH 是一种极具开发潜力的除磷吸附剂.

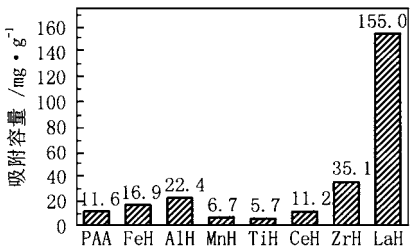


图 1 各水合金属氧化物吸附容量比较
Fig.1 Comparison of selected metal hydrates' adsorption capacity

2.2 LaH 吸附剂对正磷酸盐的吸附速率

为确定间歇试验达到吸附平衡所需时间,进行了 LaH 对正磷酸盐溶液的除磷吸附速率试验.试验条件为:初始磷浓度 10 mg/L,初始 pH = 5,溶液体积 100 mL, LaH 加入量为 5 mg,振荡器转速 150r/min,得吸附速率曲线如图 2.由图 2 可见,在开始阶段吸附速率非常快,吸附量迅速增加,随着时间延长逐渐接近平衡.溶液浓度随时间的变化非常好地拟合伪一级反应速率方程,即符合公式 $dc/dt = k(c - c_e)$.从图 2 容易看出,吸附 8h 的溶液浓度与平衡浓度的相对偏差约为 10%,吸附 24h 的溶液浓度与平衡浓度的相对偏差约为 1%.因此可以认为各间歇试验中选择 24h 的反应时间基本满足吸附平衡的要求.

2.3 pH 值对 LaH 吸附容量的影响

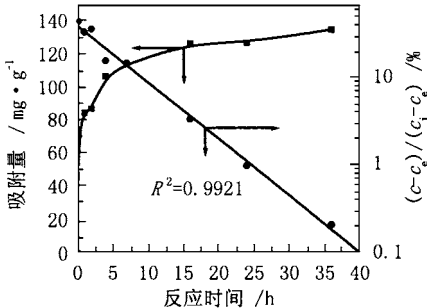


图 2 LaH 的吸附速度曲线
Fig.2 LaH adsorption kinetic curve

pH 值是影响金属氧化物对阴离子吸附效果的最重要因素之一^[8]. 试验溶液初始磷浓度 10 mg/L, 溶液体积 100 mL, 用 NaOH 和 HCl 调节溶液的初始 pH 值, LaH 加入量为 5 mg, 恒温 25 ℃, 振荡器转速 150 r/min, 吸附 24 h 达到吸附平衡, 测得 pH 影响曲线如图 3.

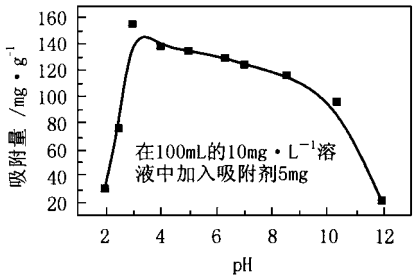


图3 吸附量受 pH 影响的关系曲线

Fig.3 LaH adsorption capacity affected by solution pH

由 LaH 的 pH 影响曲线可以看出, 吸附容量受 pH 值的影响非常显著, 在 pH ≈ 3 时达到吸附最大值, 在 pH 值 3 ~ 8 范围内保持较高的吸附量. 在 pH 值小于 3 和大于 8 时, 吸附量均大幅度下降, 而且最大值左侧的下降非常陡, 右侧则下降较缓. 这种变化规律显示, LaH 对磷酸盐的吸附受到吸附平衡与溶解平衡的共同作用: 在溶液 pH < 3 时, 溶解平衡占主导地位, LaH 吸附剂趋向于溶解, 因而不能对磷酸根产生固定化作用; 在溶液 pH > 3 时, 随 pH 值的升高, 一方面 LaH 的表面由带正电荷转变为带负电荷而致使静电吸附作用减弱, 另一方面, 由于

氢氧根浓度的升高, 与磷酸根产生竞争, 使得 LaH 表面上的磷酸盐沉积得到抑制, 导致吸附剂固磷能力降低.

2.4 LaH 吸附剂对正磷酸根的吸附等温线

描述水溶液中吸附过程等温线通常用 Langmuir 方程或 Freundlich 方程. 2 个方程的线性化形式分别为:

Langmuir 方程 $c_e/q_e = c_e/q_m + 1/(K_L q_m)$

Freundlich 方程 $\lg q_e = \lg K_F + (1/n) \lg c_e$

式中, q_m , K_L 为 Langmuir 系数, K_F , n 为 Freundlich 系数. q_m 代表 Langmuir 单分子层吸附的最大吸附量, 该参数越大预示着吸附剂的吸附容量越大, K_L 为对应 0.5 倍 q_m 时平衡浓度 $c_{1/2}$ 的倒数, 该参数越大, 说明趋近最大吸附量所对应的平衡浓度越低, 吸附剂的低浓度吸附性能越好; 对于 Freundlich 系数, 较大的 K_F 、 n 值同样是吸附剂具有较好吸附性能的表现. 习惯上称符合 Langmuir 方程的曲线为 L 型曲线, 称符合 Freundlich 方程的曲线为 F 型曲线.

在初始浓度 50 mg/L, 初始 pH = 7.0 条件下加入不同量的 LaH 吸附剂, 恒温 25 ℃, 振荡器转速 150 r/min 条件下吸附 24 h, 测得吸附等温线, 对试验结果进行数据处理, 并与 PAA 的吸附等温线进行比较, 发现与 PAA 不同的是, L 型曲线更适用于 LaH 的吸附描述 (PAA 在过高和过低的溶液浓度下均不适合 L 方程, 见图 4). 可以判断, LaH 吸附接近于单分子层描述的

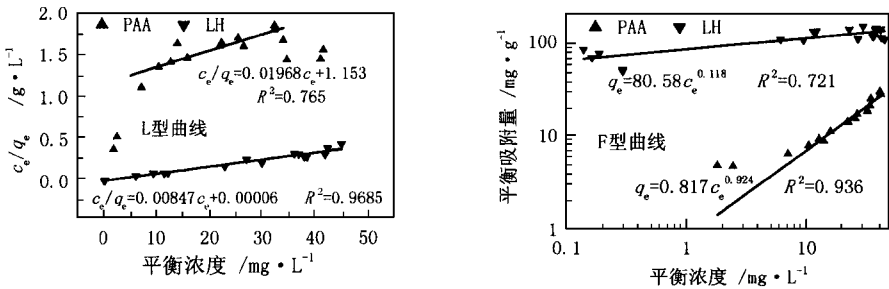


图4 LH与PAA的吸附等温线比较

Fig.4 Comparison of LH and PAA's adsorption isotherm

化学吸附(而 PAA 较适合 F 方程, 接近多分子层物理吸附). LaH 与 PAA 的等温线拟合参数比较见表 1, 由表 1 参数可见, 无论用哪一个方

程进行性能比较, LaH 都显示出较大的优越性, 特别在低浓度下其优势更加明显.

2.5 LaH 吸附剂抗无机阴离子干扰能力

表 1 PAA 与 LaH 吸附数据拟合参数比较

吸附剂	q_m	K_L	K_F	n
PAA	50.81	0.017	0.817	1.08
LaH	118.1	141.2	80.58	8.48

水体中常见的无机阴离子主要为 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 等.为试验各阴离子的干扰影响,配制含不同浓度阴离子的 50 mg/L 的磷溶液,并将 pH 值同时调到 6.3;取 100 mL 该溶液,加入 30 mg LaH 吸附剂进行吸附,测试在相同条件下 LaH 对各试样的磷吸附量.以无干扰离子情况下的吸附量作为 100%,得到相对吸附量与干扰离子浓度的关系如图 5.由图可见, Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的影响仅使吸附容量降低 10%以内,可以认为影响轻微;碳酸根离子对吸附磷有一定的影响,但 15%以内的吸附容量损失相对于 LaH 的较高吸附容量,还是可以接受的.总体来看干扰阴离子的影响顺序为: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$.

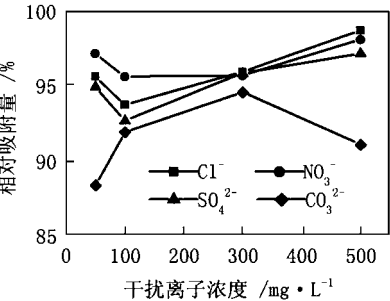


图 5 阴离子对 LaH 吸附容量的影响

的催化作用,实际上吸附的多数还是水解后的正磷酸根,因此结论为 LaH 不适合作为聚磷酸盐的吸附剂.但结合适当工艺应该有能力克服该缺点(例如将吸附除磷剂设在活性污泥装置之后,则总磷大部分将转化为正磷酸盐).

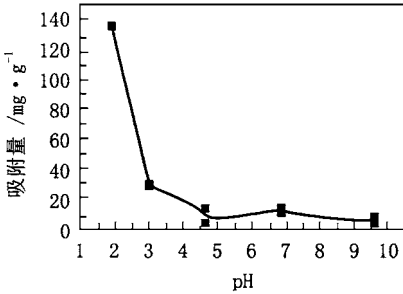


图 6 pH 对聚磷酸根吸附容量的影响曲线

Fig.6 Effect of pH on Triphosphate adsorption capacity

3 结论

LaH 对正磷酸盐的吸附在平衡吸附容量、pH 适应范围等方面与参照物活性氧化铝相比较具有非常明显的优势,在中性条件下,其吸附容量大约为参照物粉末活性氧化铝的十几倍.该吸附剂的吸附容量随 pH 值变化显著,在 pH = 3 附近达最大值,吸附等温线较符合 Langmuir 方程,水体中常见的无机阴离子对磷酸盐的吸附影响不大,吸附剂抗干扰能力较强.试验结果及分析显示,LaH 作为新型高性能除磷吸附剂的候选材料值得进一步研究.

参考文献:

- 1 Hano T et al. Removal of phosphorus from wastewater by activated alumina adsorbent. Wat. Sci. Tech., 1997, 35(7): 39 ~ 46.
- 2 Urano K et al. Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. Ind. Eng. Chem. Res., 1991, 30:1893 ~ 1899.
- 3 Huang C P. Removal of phosphate by powdered aluminum oxide adsorption. Journal WPCF, 1977, 49:1811 ~ 1817.
- 4 Brattebo H. Phosphorus removal by granular activated alumina. Wat. Res., 1986, 20(8):977 ~ 986.
- 5 Bastin O. Phosphorus removal by a sythetic iron oxide-gypsum compound. Ecological Engineering, 1999, 12:339 ~ 351.
- 6 Shin H S. Phosphorus removal by hydrotalcite-like compounds (HTLcs). Wat. Sci. Tech., 1996, 34(1-2):161 ~ 168.
- 7 Seida Y et al. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. Wat. Res., 2002, 36:1306 ~ 1312.
- 8 Anderson M A 等著, 刘莲生等译. 水溶液吸附化学. 北京:科学出版社, 1989. 1 ~ 80.
- 9 美国公共卫生协会编, 宋仁元等译. 水和废水标准检验法 (第 15 版). 北京:中国建筑工业出版社, 1985. 377 ~ 387.

2.6 LaH 吸附剂对聚磷酸盐的吸附效果

采用 2.3 所述步骤对聚磷酸盐溶液进行吸附试验,得到吸附容量对 pH 值的关系曲线(图 6).由图 6 可见,在酸性条件下($\text{pH} \approx 2$),LaH 对聚磷酸盐的吸附量与正磷酸盐基本相近.但随着 pH 值升高,吸附量迅速下降,在正常的 pH 值范围内($\text{pH} 6 \sim 9$),LaH 对聚磷酸盐的吸附量已经很低,很难再看出其作为高效吸附剂的优势.对此现象可以假设 LaH 对聚磷并无良好吸附性能,但在酸性条件下,一方面聚磷能够自动发生水解,另一方面也可能有 LaH 对聚磷水解