

页岩陶粒对水体中磷的吸附作用及动力学*

赵桂瑜 周 琪

(同济大学污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

摘要 研究了页岩陶粒对水溶液中磷的等温吸附特征, 考察了溶液磷初始浓度、吸附剂粒径和温度对吸附作用的影响, 利用一级和准二级动力学模型对页岩陶粒吸附除磷动力学过程进行了分析。结果表明, 页岩陶粒对磷的等温吸附特征符合 Langmuir 方程, 最大磷吸附量为 131.58 mg/kg。溶液磷初始浓度越大, 温度越高, 页岩陶粒对磷的吸附量越大。随着吸附剂粒径的减小, 一级动力学速率常数增大, 吸附平衡时间缩短。尽管一级和准二级动力学模型都能反映不同条件下页岩陶粒的吸附除磷动力学过程, 但相比较而言, 准二级动力学对该过程的描述更为准确, 由该模型估算出页岩陶粒对磷的平衡吸附量 q_e , 其误差基本小于 13.00%。

关键词 页岩陶粒 磷 吸附 动力学

Adsorption of phosphate on shale granules Zhao Guiyu, Zhou Qi. (State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract: Adsorption isotherm and kinetics experiments were carried out to determine the effects of temperature, particle size and initial concentration on aqueous phase adsorption of phosphate on shale granules as a wetland construction material. The adsorption isotherm data were well represented by the Langmuir isotherm model with the maximum adsorption capacity of 131.58 mg P/kg. The adsorptive capacity increased with increasing initial phosphate concentration (6, 12 and 18 mg P/L) and temperature (5, 25 and 35 °C). Smaller particle size (30, 60 and 100 mesh sizes) resulted in a shorter time to reach the equilibrium state as well as a higher first order rate constant. The highest capacities were observed using 60 mesh particles. The pseudo second order kinetics was useful since it fitted the adsorption rate data better than the first order kinetics and that the calculated q_e was a good estimate of the equilibrium isotherm capacity.

Keywords: Shale granules Phosphorus Adsorption Kinetics

人工湿地是一种高效低耗、具有广泛应用前景的污水生态处理系统, 基质是人工湿地的主要组成部分, 对净化污水中的污染物, 特别是磷有着重要作用。因此, 选择适宜的材料作基质是提高人工湿地除磷效率的关键^[1-4]。页岩陶粒是以页岩陶土为基料, 经高温煅烧而成, 其主要成分是 SiO₂ 和 Al₂O₃, 具有活性高、微孔多、比表面积大和吸附能力强等特点, 因而是人工湿地中常用的基质之一。笔者研究了页岩陶粒对水溶液中磷的等温吸附特征, 考察了溶液初始浓度、页岩陶粒粒径和温度对吸附除磷作用的影响, 利用一级和准二级动力学模型分析了页岩陶粒吸附除磷动力学过程, 旨在考察页岩陶粒的吸附除磷规律, 为页岩陶粒用于人工湿地污水处理工艺奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料来源与性质

页岩陶粒购自河南少林滤材厂。为了保证实验中所有样品性质均一、有代表性, 将样品 (8~ 10 mm) 洗净、干燥后, 研磨成 30、60、100 目备用, 其矿物成分经 X 射线荧光分析, 结果如表 1 所示。

1.2 吸附等温线实验

称取 60 目页岩陶粒 2 g 置于 250 mL 具塞锥形瓶中, 分别加入 50 mL 由 0.02 mol/L KCl 溶液配制的不同浓度的 KH₂PO₄ 溶液, 置于恒温摇床中, 以 120 r/min、(25±1) °C 振荡 48 h 后, 过滤, 测定滤液的磷浓度, 根据浓度变化, 计算页岩陶粒对磷的吸附量。

表 1 页岩陶粒中主要矿物成分的 X 射线荧光分析结果 (%)
 Table 1 The chemical compositions of the shale, determined by XRF

CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cl	K ₂ O	CuO	P ₂ O ₅	TiO ₂	Na ₂ O	MnO
1.19	7.26	1.58	63.00	22.10	0.09	3.01	0.06	0.35	0.81	0.28	0.15

第一作者: 赵桂瑜, 女, 1976 年生, 博士研究生, 研究方向为人工湿地污水除磷技术。
 * 上海市科委重大科技攻关项目 (No. 04DZ12029)。

1.3 吸附动力学实验

称取 60 目页岩陶粒 2 g 置于 250 mL 的具塞锥形瓶中, 加入 50 mL 由 0.02 mol/L KCl 溶液配制的磷质量浓度为 12 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液, 在恒温摇床中, 以 120 r/min 振荡, 一定时间间隔后取出, 离心, 测定上清液中磷浓度的变化。改变 KH_2PO_4 溶液质量浓度 (6、12、18 mg/L)、页岩陶粒粒径 (30、60、100 目) 和温度 (5、25、35 $^{\circ}\text{C}$) 进行对比实验。溶液磷浓度采用钼锑抗分光光度法测定。页岩陶粒对磷的吸附量 q_t (mg/kg) 按式 (1) 计算。

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e) V}{W} \tag{1}$$

式中: C_0 为 KH_2PO_4 溶液中磷的初始质量浓度, mg/L; C_e 为离心后上清液中磷的质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; W 为页岩陶粒用量, g。

2 结果与分析

2.1 吸附等温线

等温条件下, 固体吸附剂对溶液中溶质的吸附特征常用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程来描述, 相应的表达式分别为:

$$X = kc^n \tag{2}$$

$$\frac{C}{X} = \frac{C}{X_m} + \frac{1}{K \cdot X_m} \tag{3}$$

式中: X 为平衡吸附量, mg/kg; X_m 为 Langmuir 理论饱和吸附量, mg/kg; c 为吸附平衡时溶液质量浓度, mg/L; $K \cdot X_m$ 表示固液体系吸附溶质时的最大缓冲能力; k 、 n 和 K 均为常数, 其中 k 反映吸附剂的吸附能力, n 反映吸附作用进行的难易程度, 其值在 0.1~0.5 时, 吸附容易进行, 其值大于 2.0 时, 吸附很难进行。 K 是与固体表面吸附溶质时结合能有关的参数。根据页岩陶粒对磷的等温吸附实验结果, 绘制吸附等温线如图 1 所示。由图 1 可见, 在吸附作用的初始阶段, 随着磷平衡质量浓度的增加, 页岩陶粒对磷的吸附量显著增大, 当其达到 14 mg/L 时, 页岩陶粒对磷的吸附量约为 94 mg/kg, 之后, 由于页岩陶粒表面活性吸附位的减少, 吸附作用逐渐减弱, 进一步增加平衡浓度, 磷吸附量增长缓慢, 吸附作用趋于平衡。相应的吸附等温方程及其相关参数见表 2。

从相关系数来看, Langmuir 方程与 Freundlich

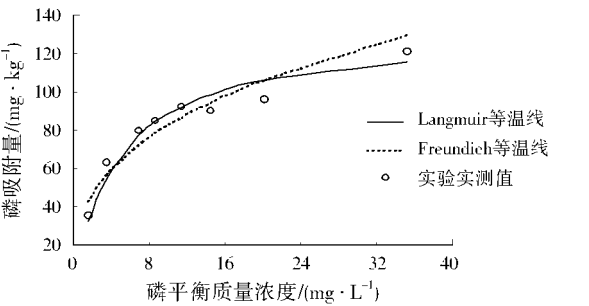


图 1 页岩陶粒对水体中磷的吸附等温线
Fig. 1 The adsorption isotherm of phosphorus from aqueous solution onto shale

方程都能较好地描述页岩陶粒对磷的吸附等温特征, 相比较而言, Langmuir 方程对该过程的描述更为准确。根据 Langmuir 方程, 计算出页岩陶粒对磷的最大吸附量为 131.58 mg/kg, 最大缓冲能力为 27.32 L/kg。

2.2 溶液初始浓度对吸附作用的影响

为了比较页岩陶粒对不同浓度含磷污水的吸附除磷效果, 分别配制了 6、12、18 mg/L 磷溶液, 模拟磷污染负荷为低、中、高情况下的城市污水进行试验, 结果见图 2。当溶液磷的初始质量浓度从 6 mg/L 提高到 12 mg/L 时, 页岩陶粒对磷的平衡吸附量略有增加, 从 57.3 mg/kg 提高到 59.4 mg/kg。随着初始浓度的进一步提高, 溶液中可供页岩陶粒吸附的磷越来越多, 溶液本体与页岩陶粒外表面液膜之间的浓度差也越来越大, 导致磷向页岩陶粒表面迁移的动力增大, 因此当溶液磷的初始质量浓度进一步提高到 18 mg/L 时, 其对磷的平衡吸附量显著增加, 从 59.4 mg/kg 增加到 90.7 mg/kg, 提高了 52.7%。不同磷的初始质量浓度条件下, 页岩陶粒对磷的吸附平衡时间不同, 18 mg/L 时, 吸附作用进行得最慢, 在作用 48 h 后, 尚未达到吸附平衡; 12 mg/L 时, 吸附作用进行得最快, 24 h 后基本达到吸附平衡。

2.3 页岩陶粒粒径对吸附作用的影响

图 3 反映了不同粒径条件下, 页岩陶粒对磷的吸附动力学特征。随着粒径的减小, 页岩陶粒对磷的平衡吸附量先增大后减小, 60 目时平衡吸附量最大, 为 59.4 mg/kg, 分别比 30 目和 100 目时增加了 112.9% 和 80.0%。粒径大小对吸附除磷作用的影响体现在两个方面: 一方面, 粒径的减小, 有利于提高页岩陶粒本身的比表面积和磷的扩散速率; 另一

表 2 页岩陶粒对磷的吸附等温方程及其相关参数
Table 2 The Freundlich and Langmuir adsorption isotherms of phosphorus on shale

吸附方程	Freundlich 吸附方程			Langmuir 吸附方程			
	k	n	r ²	K/(L · mg ⁻¹)	X _m /(mg · kg ⁻¹)	K · X _m /(L · kg ⁻¹)	r ²
页岩陶粒	36.263	0.358	0.911	0.21	131.58	27.32	0.983

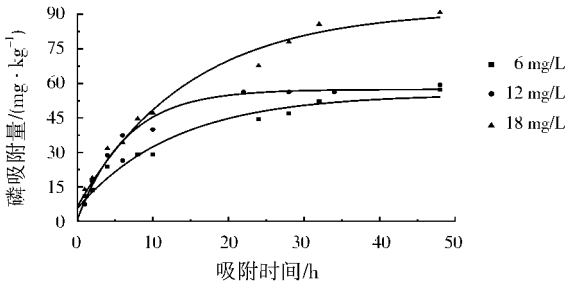


图 2 不同磷初始质量浓度下页岩陶粒对磷的吸附动力学特征
 Fig.2 Adsorption kinetics of phosphorus on shale at different initial concentrations

方面,页岩陶粒是一种多孔性固体,减小粒径,容易破坏其本身的孔状结构。当粒径由 30 目减小到 60 目时,前者的作用大于后者,表现为磷平衡吸附量的增加;当粒径进一步减小到 100 目,后者的作用超过了前者,表现为磷平衡吸附量的降低。此外,粒径大小对吸附平衡时间也有影响,粒径越小,吸附作用进行得越快,达到吸附平衡所需的时间越短。30、60、100 目条件下,页岩陶粒对磷的吸附平衡时间分别为 32、28、12 h。

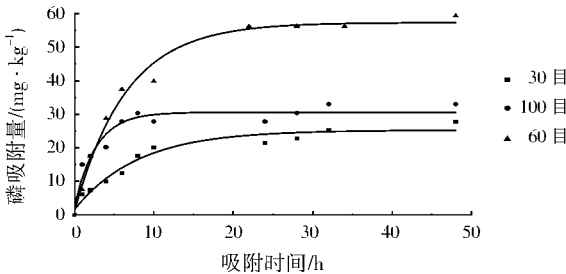


图 3 不同粒径条件下页岩陶粒对磷的吸附动力学特征
 Fig.3 Adsorption kinetics of phosphorus on shale at different particle sizes

2.4 温度对吸附作用的影响

不同温度下页岩陶粒对磷的吸附动力学特征见图 4。随着温度的升高,页岩陶粒对磷的平衡吸附量逐渐增大,35 ℃时,其对磷的平衡吸附量为 74.0 mg/kg,比 5、25 ℃时分别提高了 25.2% 和 24.6%。温度是影响吸附作用的主要因素之一,当温度升高

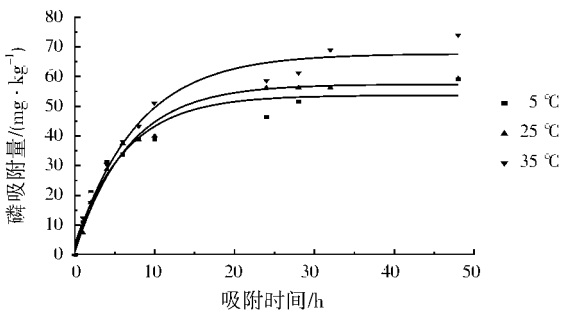


图 4 不同温度下页岩陶粒对磷的吸附动力学特征
 Fig.4 Adsorption kinetics of phosphorus on shale at different temperature

时,不仅使溶液中磷克服页岩陶粒表面液膜阻力的能力增强,而且有利于页岩陶粒表面吸附的磷沿页岩陶粒微孔向其内部迁移,使可供使用的表面吸附位增多。因此,随着温度的升高,页岩陶粒对磷的吸附量增大。从图 4 还可以看出,温度对吸附平衡时间的影响不大,在 3 种温度下,作用 32 h 后,基本都达到吸附平衡。

2.5 吸附动力学分析

固体吸附剂对溶液中溶质的吸附动力学过程可用一级和准二级动力学模型进行描述^[5,6]。当考虑一级动力学模型时,其微分形式为:

$$\frac{dc}{dt} = -k_1c \tag{4}$$

其常用表达式为:

$$q_t = A(1 - e^{-k_1t}) \tag{5}$$

对于准二级动力学模型,其微分表达式为:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{6}$$

积分后其线性表达式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \tag{7}$$

式中: q_t 为页岩陶粒对磷的吸附量, mg/kg; t 为吸附作用时间, h; k_1 为一级动力学速率常数, h^{-1} ; A 为与初始浓度有关的常数; k_2 为准二级动力学速率常数, $kg/(mg \cdot h)$; q_e 为页岩陶粒对磷的平衡吸附量, mg/kg。

采用一级和准二级动力学模型对页岩陶粒吸附除磷动力学过程进行分析,结果见表 3。从表 3 可以看出,尽管一级和准二级动力学模型都能较好地反映不同条件下页岩陶粒对水溶液中磷的等温吸附动力学过程,但从相关系数来看,准二级动力学对该过程的描述更为准确,在所有实验条件下,其相关系数均大于 0.980,表明页岩陶粒对水溶液中磷的吸附动力学过程符合准二级动力学,这与文献[5]的研究结果一致。在一级动力学模型中,速率常数 k_1 反映吸附作用进行的快慢程度。从表 3 还可以看出,溶液初始浓度、吸附剂粒径和温度对吸附速率都有一定程度的影响,但相比较而言,吸附剂粒径的影响最大,当页岩陶粒粒径从 60 目减小到 100 目时,速率常数 k_1 从 $0.159\ h^{-1}$ 提高到 $0.419\ h^{-1}$,提高了 1.64 倍。由此可见,减小页岩陶粒的粒径可以大大加快吸附作用的进程。但是,随着粒径的减小,页岩陶粒的孔状结构逐渐被破坏,不利于提高其对磷的吸附量。不同温度条件下,速率常数 k_1 的变化不大,表明温度对页岩陶粒吸附除磷速率的影响较小。溶液磷的初始质量浓度为 18 mg/L 时,速率常数 k_1

表 3 不同条件下页岩陶粒吸附除磷一级、准二级动力学方程及相关参数
Table 3 Comparison of first-order and pseudo second-order kinetics of P adsorption on shale in different conditions

实验条件	$q_{e, \text{exp}}^{(1)}$ $/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	一级动力学模型				准二级动力学模型			
		A	k_1/h^{-1}	r^2	k_2 $/(\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	q_e $/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	r^2	$q_e/q_{e, \text{exp}}$ $/\%$	
磷初始质量浓度 $/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	6	57.25	52.35	0.108	0.951	1.93×10^{-3}	64.10	0.984	11.97
	12	59.38	57.24	0.159	0.988	2.51×10^{-3}	67.11	0.987	13.02
	18	90.73	87.72	0.085	0.974	8.20×10^{-4}	109.89	0.987	21.11
粒径/目	30	27.86	24.96	0.141	0.957	4.88×10^{-3}	30.30	0.982	8.76
	60	59.38	57.24	0.159	0.988	2.51×10^{-3}	67.11	0.995	13.02
	100	32.99	30.36	0.419	0.932	1.35×10^{-2}	33.78	0.994	2.39
温度/ $^{\circ}\text{C}$	5	59.12	53.04	0.180	0.952	2.97×10^{-3}	63.69	0.990	7.73
	25	59.38	57.24	0.159	0.988	2.51×10^{-3}	67.11	0.995	13.02
	35	73.99	67.10	0.139	0.977	1.74×10^{-3}	81.97	0.991	10.78

注: ⁽¹⁾ $q_{e, \text{exp}}$ 指吸附作用 48 h 后页岩陶粒对磷的吸附量。

最小, 吸附作用进行最慢。随着溶液浓度的提高, 尽管页岩陶粒对磷的吸附量逐渐增大, 但从吸附除磷效率来讲, 溶液磷浓度越高, 吸附除磷速率和效率都较低, 因此页岩陶粒比较适用于处理中、低浓度的含磷污水。由方程 (5) 可知, 当时间 $t \rightarrow +\infty$ 时, $q \rightarrow A$, 因此 A 近似反映页岩陶粒对磷的吸附能力, 与实验值 $q_{e, \text{exp}}$ 相比较, 不同条件下, 两者的变化趋势一致, 其大小也十分接近, 相对误差在 10% 之内。

由准二级动力学模型可以计算出不同条件下页岩陶粒对磷的平衡吸附量 q_e , 与实验值 $q_{e, \text{exp}}$ 相比, q_e 总体偏大, 但其变化趋势与 $q_{e, \text{exp}}$ 一致。从相对误差看, 溶液磷质量浓度为 18 mg/L 时, $q_e/q_{e, \text{exp}}$ 为 21.11%, 其原因是: 该条件下页岩陶粒对磷的吸附作用比较缓慢, 在作用 48 h 后, 尚未达到吸附平衡。其余情况下, $q_e/q_{e, \text{exp}}$ 基本在 13.00% 之内。因此, 可以用准二级动力学模型来估算等温条件下页岩陶粒对水溶液中磷的平衡吸附量。

3 结 论

(1) 页岩陶粒对磷的吸附等温特征符合 Langmuir 方程, 由 Langmuir 方程计算出页岩陶粒对磷的最大吸附量为 131.58 mg/kg, 最大缓冲容量为 27.32 L/kg。

(2) 溶液磷初始浓度越大, 温度越高, 页岩陶粒对磷的吸附量越大。随着粒径的减小, 页岩陶粒对磷的平衡吸附量先增大后减小, 60 目时对磷的平衡吸附量最大。

(3) 粒径越小, 一级动力学速率常数越大, 吸附作用进行越快, 吸附平衡时间越短。温度对一级动力学速率常数的影响不大, 故不同温度下, 达到吸附平衡所需的时间基本相同。

(4) 与一级动力学模型相比, 准二级动力学模型能够准确反映不同条件下页岩陶粒对磷的吸附动

力学过程, 相关系数均大于 0.980。由该模型计算出页岩陶粒对磷的平衡吸附量 q_e , 与实验结果 $q_{e, \text{exp}}$ 相比, 其误差基本小于 13.00%。

参考文献

[1] 袁东海, 景丽洁, 高士祥, 等. 几种人工湿地基质净化磷素污染性能的分析[J]. 环境科学, 2005, 26(1): 51-55.
[2] ARIAS C A, DEL BU BBA M, BRIX H. Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds[J]. Wat. Res., 2001, 35(5): 1159-1168.
[3] DRIZO A, FROST C A, GRACE J, et al. Physicochemical screening of phosphate removing substrates for use in constructed wetland systems[J]. Wat. Res., 1999, 33(17): 3595-3602.
[4] SAKADEVEN K, BAVOR H J. Phosphate adsorption characteristics of soils, slugs and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems[J]. Wat. Res., 1998, 32(2): 393-399.
[5] OZACAR M. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of phosphorus on calcined alunite[J]. Adsorption, 2003, 9: 125-132.
[6] KOSTURA B, KULVEITOVA H, JURAJ L. Blast furnace slag as sorbents of phosphate from water solutions[J]. Wat. Res., 2005, 39: 1795-1802.

责任编辑: 赵 多 (修改稿收到日期: 2006-05-11)

美国环保局利用 EPI 软件预测
新化学物特性

据美国相关法律, 美国环保局(EPA)必须在接到厂商对生产新化学物的书面申请后 90 天内, 完成对厂商提供数据的审核, 判断将生产的新化学物是否对人类和环境有暴露影响以便采取政策措施。由于新化学物的物理或化学特性信息极少或几乎没有, EPA 使用“评估程序界面”(EPI)的一组方程预测, 通过化学物的结构推知其物理化学特性, 若化学物室温下蒸发, 可据其蒸汽压预测工人和消费者在生产和使用中的暴露影响; 若化学物溶于水, 可据其富氧或厌氧条件下的降解速率、亨利常数、有机碳吸附系数预测污水处理厂能否从污水中去除这种化学物及该化学物在环境中能存在多长时间。EPA 还组织专家对该软件进行评议, 专家对该软件评价很好, 并建议纳入更多信息, 将软件扩大应用到聚合物、有机金属和纳米材料中去。