

改性沸石处理含磷废水的实验研究

周明达 张 晖 邵 凯 刘国聪 杨政鹏
(中南大学化学化工学院,湖南 长沙 410083)

摘要 探讨了改性沸石粒径、废水酸度、废水含磷浓度、废水温度、接触时间等因素对除磷效果的影响。结果表明,当沸石粒径为 0.15~0.60 mm,废水 pH 为 4~12,含磷(以 P_2O_5 计)在 40 mg/L 以下,常温下接触时间为 100 min 时,对磷有较强的去除效果。
关键词 改性沸石 含磷废水 吸附量

天然沸石是具有四面体骨架结构的铝硅酸盐,其化学组成通式为:

$[M_2(I), M(II)]O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$
式中, $M(I)$ 和 $M(II)$ 分别为一价和二价金属离子,通常为钠、钾、钙、锶、钡等。沸石晶体内部有很多大小均一的空穴和通道,使沸石具有巨大的比表面积,达 $400 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}^{[1]}$ 。天然沸石以其资源丰富、成本低和优越的性能,有望成为污水处理中的一类吸附剂^[2,3]。

天然沸石有较好的去除氨氮的作用^[4],但不能除磷。本文采用浙江某地天然沸石为原料,经改性后处理含磷废水,取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 主要试剂、材料与仪器

含磷溶液:准确称取 110 °C 干燥 2 h 后的基准磷酸二氢钾 0.958 6 g,溶于少量水中,移入 1 L 容量瓶,定容并摇匀。此溶液 1 mL 含磷(以 P_2O_5 计,下同)为 0.5 mg。将上述溶液分别稀释配制成含 P_2O_5 100、80、60、50、40、30、20、10 mg/L 的溶液。

沸石:取自浙江某地沸石矿,粉碎成不同粒径备用。经 X 射线衍射分析,此沸石中斜发沸石占 61%,丝光沸石占 39%。

722 型分光光度计,精密 pH S-3C 酸度计,磁力搅拌器,烘箱,水浴锅。

1.2 沸石的改性制备

取沸石、硫酸铝($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)、硫酸镁($MgSO_4 \cdot 7H_2O$),按 4.0 : 1.4 : 1.0(质量比)混合均

匀,加水搅拌溶解,并用 NaOH 溶液调 pH = 7.0,静置 24 h 后于烘箱中在 140 °C 加热干燥,冷却后备用。

1.3 实验方法

取浓度为 40 mg/L 的含磷溶液 100 mL 置于 400 mL 烧杯中,加入改性沸石 0.5 g,在磁力搅拌器上以 400 r/min 搅拌 15 min 后,静置 85 min,过滤,取适量滤液,用钼钼酸铵分光光度法^[5]测定残余磷的含量。

2 影响改性沸石除磷效果的主要因素

2.1 沸石粒径

取不同粒径沸石分别按实验方法操作,吸附量随沸石粒度的变化如表 1 所示。

由表 1 可知,沸石粒度减小,吸附量有提高的趋势。沸石的粒径越小,与水样的接触面积越大,吸附量必然增大。因太小的颗粒容易团聚,从经济效益考虑,实验采用 60~100 目的沸石。另外,搅拌可使沸石表面的液膜变薄,有利于吸附质到达沸石表面。

2.2 pH

改变水样 pH,按实验方法操作,分别测定残余磷量,实验结果如图 1 所示。

由图 1 可知,在 pH = 4~12 时,该沸石对磷有较强的吸附能力。在此 pH 范围内,随溶液 pH 的升高,磷酸盐离子依次以 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 存在,pH = 12 时,吸附量最大,达 8 mg/g。

2.3 水样含磷浓度

取质量浓度为 10、20、30、40、50、60、80、100 mg/L 的含磷试液各 100 mL,加入 0.5 g 改性沸石,按实验方法分别测定残余磷量,实验结果见图 2。

表 1 沸石粒径与吸附量的关系

沸石粒度/目	20~40	40~60	60~80	80~100	100~120	120~140
吸附量/(mg · g ⁻¹)	6.22	6.41	6.53	6.64	6.80	6.91

第一作者:周明达,男,1956 年生,中南大学化学化工学院教授,从事分析化学和环境化学的教学和科研工作。

由图 2 可知,溶液磷质量浓度小于 60 mg/L 时,吸附量随浓度的增大而迅速增加;磷质量浓度 60 mg/L 以上时,吸附量增加缓慢。这是由于在磷浓度较低时,因沸石表面的活性位点大部分是空着的,因此提高浓度将提高吸附量;而当大部分活性位点被占据时,吸附量随磷浓度增大而增加的速度减慢;当全部活性位点被占据后,吸附量便达到极限状态,不再随溶液浓度的提高而增大。

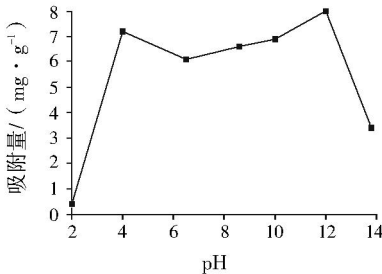


图 1 pH 与吸附量的关系

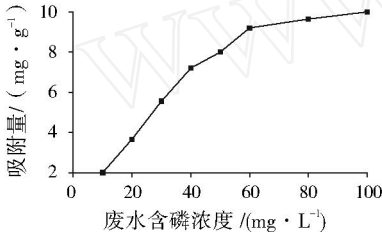


图 2 废水含磷浓度与吸附量的关系

2.4 水样温度

用水浴控制不同温度,按实验方法操作、测定,结果如表 2 所示。实验表明温度对吸磷量有明显影响。因吸附是放热过程,温度越高,吸附量越小。因此,本实验选择在常温下进行。

表 2 含磷废水温度与吸附量大的关系

温度/℃	20	30	40	50	60
吸附量/(mg·g ⁻¹)	6.62	6.53	6.24	5.02	4.95

2.5 接触时间

取含磷 80 mg/L 的溶液,加入 0.5 g 改性沸石,只改变接触时间,按实验方法操作,实验结果见图 3。

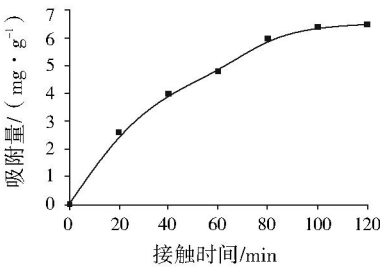


图 3 接触时间与吸附量的关系

由图 3 可知,改性沸石吸附量的效果与其和含磷废水的接触时间关系很大。开始时吸附量随时间的增加而增加,100 min 后,吸附效果增大已不明显,吸附趋于平衡。这说明在吸附时,应保证沸石和溶液有一定的接触时间,以充分利用沸石的吸附能力。

3 结 论

- (1) 用铝、镁化合物处理的改性沸石对含磷废水有较好的吸附效果,吸附容量可达 10 mg/g 以上。
- (2) 沸石粒径、废水 pH、废水含磷浓度、温度、接触时间等均影响沸石的吸附量。
- (3) 最佳除磷条件是:当沸石用量为 0.5 mg;沸石粒径 0.15~0.60 mm;废水 pH 4~12;溶液含磷(以 P₂O₅ 计)浓度 ≤40 mg/L;常温下接触时间为 100 min,除磷效果最佳。

参考文献

1 张兰泉,崔金贵,肖举强.沸石复合吸附剂除磷性能研究.兰州铁道学报,1999,18(2):116~120
2 张铨昌.天然沸石离子交换性能及其应用.北京:科学出版社,1996
3 柳 萍,王建龙.天然沸石在水污染控制中的应用.离子交换与吸附,1996,12(4):378~382
4 Booker N A, Cooney E L. Ammonia Removal from Sewage Using Natural Australian Zeolite. Water Sci. Technol., 1996, 34: 17~24
5 岩石矿物分析编写组.岩石矿物分析(第一分册).第 3 版.北京:地质出版社,1991

责任编辑:闵 怀 (修改稿收到日期:2004-12-31)

关于召开第一届污染控制与资源化国际学术会议的通知

第一届污染控制与资源化国际学术会议将于 2005 年 10 月 18~21 日在同济大学校园举行。详情见英文通知(可发 Email 索取)。现把有关事项通知如下:(1)务必在 2005 年 7 月 31 日以前提交论文全文。格式参照美国的《Environmental Science and Technology》杂志。9 月份发出论文录用和详细参会事项的第二轮通知。第三轮通知在报到时提供(会议详细安排等)。论文必须为英文,会务组提供论文翻译和现场口译业务。会议内容包括大气、水、固体废物、环境化学、生态、清洁生产、过程污染控制、环境管理等与污染控制与资源化有关的所有方面。(2)请采用 E-mail 进行通讯。会议 E-mail 地址为:zhaoyoucai@mail.tongji.edu.cn;电话:021-65982684;传真:021-65980041。联系人:袁园副教授,赵由才教授,周琪教授(同济大学);王晓蓉教授(南京大学,电话 025-83595222)。

第一届污染控制与资源化国际学术会议会务组
同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室