

复合铁铝吸附剂的制备及对水中痕量磷的去除

杨艳玲, 李星, 范茜

(北京工业大学 北京市水质科学与水恢复工程重点实验室, 北京 100124)

摘要: 利用共沉淀法制备复合铁铝吸附剂, 研究了磷浓度、 pH 值、温度及共存离子对除磷效果的影响。结果表明, 复合铁铝吸附剂除磷效果显著, 吸附容量随溶液磷浓度升高而升高, 同等条件下, 吸附容量是活性氧化铝的 3.5 倍; 对磷的吸附作用以化学吸附为主, 磷在吸附剂表面同时存在着非特性吸附和强的特性吸附; CO_3^{2-} 对除磷效果产生较强干扰, CO_3^{2-} 与 PO_4^{3-} 在吸附剂颗粒表面存在着竞争吸附。

关键词: 复合铁铝吸附剂; 吸附; 痕量磷; 给水处理

中图分类号: TU 991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0645(2009) 01-0073-04

Preparation of Iron-Aluminum Compositd Adsorbent and the Removal Trace Phosphorus

YANG Yan-ling, LI Xing, FAN Qian

(Beijing Key Laboratory of Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Iron-aluminum compositd adsorbent was prepared by co-precipitation method and the influence of phosphorus concentration, pH value, temperature and interfering ions to phosphorus removal were studied. The results showed that the adsorbent possess remarkable effects on phosphorus removal. With increased phosphorus concentration, adsorption capacity of the adsorbent kept a renarhed growth. In the same conditions, the adsorption capacity of the adsorbent was 3.5 times compared with that of activated alumina. Phosphorus adsorption remained mainly chemical adsorption. There were simultaneously non-special-adsorption and strong special-adsorption in the adsorbent surface. CO_3^{2-} had significant effect in the phosphorus removal of the adsorbent. There existed competitive adsorption between CO_3^{2-} and PO_4^{3-} on the particle surface.

Key words: iron-aluminum compositd adsorbent; adsorption; trace phosphorus; drinking water treatment

作为配水系统水质生物稳定的限制因子之一, 磷在给水处理中的去除受到越来越多的关注。吸附除磷作为一种从低浓度溶液中去除特定溶质的高效低耗方法, 由于其对水质的二次污染明显低于其他方法而逐渐受到重视^[1-4]。吸附法的关键是选择高效的吸附剂, 水处理常规使用的滤料对磷的去除效

果普遍较差, 而利用一些物化方法对常规材料进行改性处理, 虽然可获得较好的除磷效果, 但这类方法制备的材料存在氧化膜脱落及金属溶出问题, 在实际应用中也较少采用^[5-6]。本研究中以 $Fe(III)$ 、 $Al(III)$ 对一些阴离子有较强的亲和性为理论基础, 采用铁盐和铝盐在一定条件下共沉淀制备复合铁铝

收稿日期: 2008-05-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50378004); 北京市自然科学基金资助项目(8082009); 博士后科学基金资助项目(2005038040); 北京市属市管高校人才强教计划资助项目(05004014200701)

作者简介: 杨艳玲(1964—), 女, 博士, 研究员; E-mail: yangyanling@bjut.edu.cn.

吸附剂,并对其吸附除磷效果、影响因素等进行研究,为新型除磷吸附剂的制备提供了依据。

1 材料与方法

1.1 实验水样

将 KH_2PO_4 经 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥并冷却至室温,再溶于纯水,配制 $PO_4^{3-}-P$ 质量浓度不同的水样。

1.2 复合铁铝吸附剂的制备

复合铁铝吸附剂是以 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 和 $NaOH$ 为原料,在一定条件下共沉淀生成的。首先将 $FeCl_3$ 和 $AlCl_3$ 溶液以不同的摩尔比混匀,滴加 $NaOH$ 溶液反应生成沉淀,直至反应物 pH 值为 9,静置 3 h 后,用纯水反复洗涤至中性;洗涤后的产物于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干,自然冷却后粉碎;用 320 目标准筛筛分,得到铁铝摩尔比不同的复合铁铝吸附剂。

1.3 吸附实验

采用密封振荡平衡法进行静态吸附试验。实验温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$,转速为 150 r/min ,振荡一定时间后取样。采用孔雀绿-磷钼杂多酸分光光度法测定磷含量^[7]。

2 结果与讨论

2.1 铁铝摩尔比对复合铁铝吸附剂除磷效果的影响

将铁铝摩尔比分别为 $0:10, 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1, 10:0$ 的 11 种样品编号为 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 和 10。

取 0.002 g 上述样品置于磷的质量浓度为 $200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 100 mL 实验水样中进行静态吸附实验,吸附时间为 6 h (图 1)。

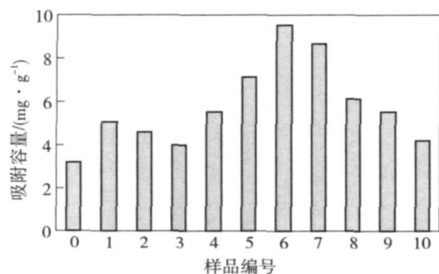


图 1 铁铝摩尔比对吸附除磷效果的影响

Fig. 1 Influence of Fe-Al molar fraction ratio on phosphorus removal by adsorption

结果表明,复合铁铝吸附剂除磷效果显著,绝大部分高于单纯氢氧化铝和氢氧化铁吸附剂。梁美娜等人认为,合成的复合铁铝吸附剂的孔体积、比表面

积、表面电性等表面特性均具有复合物自身的特点,属于复合型氢氧化物^[8]。李星等人的研究也表明,复合铁铝吸附剂的粒径分布主要在 $2\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 之间,比表面积达到 $184.45\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,是不添加铝元素经过同样方法制备的氧化铁比表面积 ($20.16\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 的 9.15 倍,制备过程中 $Al(\text{III})$ 结合到具有吸附活性的 $Fe(\text{III})$ 晶体上,打乱了氢氧化铁本身晶体规则排列的状态,孔径、孔容向着有利于离子附着的方向生长,吸附性能显著提高^[9]。铁铝摩尔比对吸附容量影响较大,其中 6 号样品吸附容量最高,达 $9.52\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,由此确定制备复合铁铝吸附剂的铁铝摩尔比为 $6:4$ 。

2.2 单因素影响实验

2.2.1 磷的质量浓度对吸附效果的影响

图 2 是磷的质量浓度对复合铁铝吸附剂吸附容量的影响,并以常规吸附剂中对磷吸附效果良好的活性氧化铝作对比。实验中,吸附时间为 23 h,吸附剂投量为 $0.01\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。可以看出,不同磷的质量浓度下,复合铁铝吸附剂的吸附容量都远高于活性氧化铝,随着磷的质量浓度的增加,活性氧化铝的吸附容量增加缓慢,而复合铁铝吸附剂的吸附容量却保持了良好的线性增长,在 300 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,复合铁铝吸附剂的吸附容量达到 $21.16\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,是活性氧化铝吸附容量 ($6.05\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 的 3.5 倍。

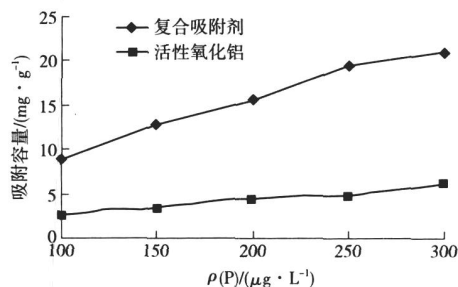


图 2 磷的质量浓度对吸附容量的影响

Fig. 2 Influence of phosphorus concentration on adsorption capacity

2.2.2 温度对 $Fe-Al-6$ 吸附除磷效果的影响

温度的影响因吸附机理不同而不同,一种是随温度升高离子交换能力增强的化学吸附;一种是随温度升高吸附能力降低的物理吸附,且共吸附都是各种作用力综合作用的结果^[10]。温度影响实验表明,吸附温度为 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 时,复合铁铝吸附剂对磷的去除率分别为 89.96% 、 96.18% 和 98.13% ,随温度的升高吸附作用不断增强,由此推

断复合铁铝吸附剂对磷的吸附作用以化学吸附为主,在 PO_4^{3-} 与吸附剂接触的过程中发生了类似离子交换的反应过程,温度的升高增强了这一反应的能力,对磷的去除能力增加;另一方面,高温下的吸附速率常数大于低温下的吸附速率常数,使得 PO_4^{3-} 扩散到吸附剂颗粒表面并进入颗粒内部的速度增加,同时高温使吸附剂颗粒外层膨胀,使得 PO_4^{3-} 进入颗粒内核更加容易,从而提高了吸附除磷效果。

2.2.3 pH 值的影响

pH 值不仅改变吸附剂表面的荷电特性,而且影响溶质的离解状况和溶解性,从而对吸附容量产生影响。pH 值影响实验表明(图 3),复合铁铝吸附剂除磷效果受 pH 值影响较大,在酸性条件下吸附效果较好,随 pH 值升高,吸附效能明显下降。Zeta 电位分析结果表明^[8],复合铁铝吸附剂等电点为 6.2,在 pH 值低于 6.2 时表面带正电荷,有利于吸附带负电荷的 PO_4^{3-} 。由于表面电荷作用导致的吸附作用为非特定吸附,说明磷在复合铁铝吸附剂表面存在着非特性吸附,另外碱性条件下复合铁铝吸附剂对磷仍具有较高的去除率(pH = 8.5 时达到 78.94%),说明复合铁铝吸附剂对磷⁻还存在着很强的特性吸附作用。

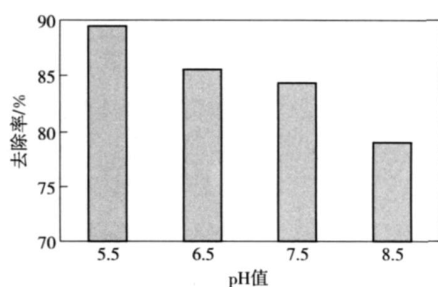


图 3 pH 值对除磷效果的影响

Fig. 3 Influence of pH value on phosphorus removal

2.2.4 共存离子对吸附除磷效果的影响

在实际水处理中,各种异质离子的存在均可能影响到吸附剂除磷效果,在磷的质量浓度为 $200 \mu g \cdot L^{-1}$ 水样中,分别添加 $NaNO_3$, $NaCl$, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , 使 NO_3^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} 质量浓度为 $2000 \mu g \cdot L^{-1}$ (图 4),可以看出,共存离子对复合铁铝吸附剂的影响差异较大,其中 CO_3^{2-} 影响最大。 CO_3^{2-} 的加入使复合铁铝吸附剂对磷的去除率从 96.18% 降低到 62.60%。

共存离子的干扰原因是多方面的,异质离子的

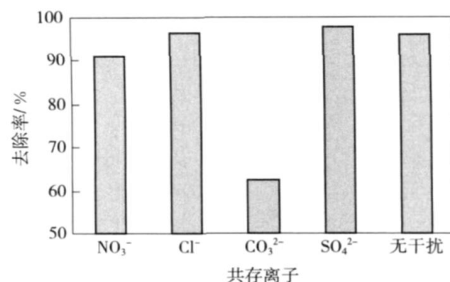


图 4 共存离子对除磷效果的影响

Fig. 4 Influence of interfering ions on phosphorus removal

加入改变了水溶液中的离子强度和吸附剂的作用环境,吸附剂的作用效果受到相应的影响,非敏感离子,如 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 不会对吸附效果产生明显影响;而 CO_3^{2-} 的加入使复合铁铝吸附剂对 P 的吸附效果明显下降,说明该过程中二者存在竞争吸附。其原因是 CO_3^{2-} 与 PO_4^{3-} 具有相同的吸附点位, CO_3^{2-} 在吸附剂表面占据了大量的活性位点,导致对磷的去除效果下降。

3 结 论

制备复合铁铝吸附剂的最佳铁铝摩尔比为 6 : 4;复合铁铝吸附剂除磷效果随磷的质量浓度升高而增强,同等条件下吸附容量达活性氧化铝的 3.5 倍;温度升高吸附作用增强,对磷的吸附以化学吸附为主,随 pH 值升高吸附效果下降,磷在复合铁铝吸附剂表面同时存在着非特性吸附和强的特性吸附;共存离子 CO_3^{2-} 对吸附剂除磷效果有明显影响,说明 CO_3^{2-} 与 PO_4^{3-} 可能具有相同的吸附点位,存在竞争吸附。

参考文献:

- [1] Ozacar M. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto alunite[J]. Chemosphere, 2003, 51(4): 321-327.
 - [2] Seida Y, Nakano Y. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron[J]. Wat Res, 2002(3), 36:1306-1312.
 - [3] 邓聪,邓春玲,杨育喜,等.污水除磷技术[J]. 云南环境科学, 2003(1): 52-55.
- Deng Cong, Deng Chunling, Yang Yuxi, et al. The technology on removal of phosphorus from the waste water[J]. Yunnan Environmental Science, 2003(1): 52-55. (in Chinese)

(下转第 84 页)

- fuzzy preference relations and uncertain number complementary judgment matrix[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2005, 25(10): 856-860. (in Chinese)
- [6] 侯福均, 吴祈宗. I型不确定数互补判断矩阵的一致性和排序研究[J]. 系统工程理论与实践, 2005, 25(10): 60-66.
Hou Fujun, Wu Qizong. Consistency and ranking method for I type uncertain number complementary judgment matrix[J]. System Engineering Theory and Practice, 2005, 25(10): 60-66. (in Chinese)
- [7] 侯福均, 吴祈宗. 基于目标规划的区间数互补判断矩阵方案排序[C]. 第3届不确定系统年会学术交流会议论文集, 香港: Global-Link Publisher, 2005, 142-146.
Hou Fujun, Wu Qizong. Goal programming-based method for alternatives ranking of interval number complementary judgment matrix[C] //Proceedings of the 3rd China Annual Conference on Uncertainty, Hong Kong: Global-Link Publisher, 2005: 142-146. (in Chinese)
- [8] Hou Fujun, Wu Qizong. Ranking method for complementary judgment matrix with fuzzy numbers based on hausdorff metric distance[J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2005, 14(4): 458-461.
- [9] 侯福均, 吴祈宗. 混合互补判断矩阵一致性研究[J]. 数学的实践与认识, 2005, 35(4): 46-55.
Hou Fujun, Wu Qizong. Study on consistency of hybrid complementary judgment matrix[J]. Mathematics In Practice and Theory, 2005, 35(4): 46-55. (in Chinese)
- [10] 侯福均, 吴祈宗. 模糊数互补判断矩阵的加性一致性[J]. 北京理工大学学报, 2004, 24(4): 367-372.
Hou Fujun, Wu Qizong. Additive consistency of complementary judgment matrices with fuzzy numbers[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2004, 24(4): 367-372. (in Chinese)
- [11] 侯福均, 吴祈宗. 三角模糊数互补判断矩阵一致性研究[C] //第2届不确定系统年会论文集, 香港: Global-Link Publisher, 2004: 258-264.
Hou Fujun, Wu Qizong. Study on the consistency of triangular fuzzy number complementary judgment matrix[C] //Proceedings of the 2nd China Annual Conference on Uncertainty, Hong Kong: Global-Link Publisher, 2004: 258-264. (in Chinese)

(责任编辑: 康晓伟)

(上接第 75 页)

- [4] 宁平, 李彬, 杨月红, 等. 微污染水稀土吸附剂动态除磷研究[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(12): 121-124.
Ning Ping, Li Bin, Yang Yuehong, et al. Rare earth sorbent for dynamic phosphate removal in slightly polluted water[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2005, 23(12): 121-124. (in Chinese)
- [5] 丁文明, 黄霞. 铁-铈复合除磷剂的合成及高效吸附机理[J]. 中国给水排水, 2004, 20(9): 5-8.
Ding Wenming, Huang Xia. Synthesis of Fe-Ce hydroxides adsorbent for phosphate removal and mechanism of high-efficient adsorption[J]. Chinese Water & Wastewater, 2004, 20(9): 5-8. (in Chinese)
- [6] Agyei N M, Strydom C A, Potgieter J H. The removal of phosphate ions from aqueous solution by fly ash, slag, ordinary portland cement and related blends[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 12(32): 1889-1897.
- [7] 杨艳玲, 李星, 孙丽欣, 等. 饮用水中痕量磷的检测[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39(2): 322-325.
Yang Yanling, Li Xing, Sun Lixin, et al. The measurement of trace amount phosphorus in potable water[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2007, 39(2): 322-325. (in Chinese)
- [8] 梁美娜, 刘海玲, 朱义年, 等. 复合铁铝氢氧化物的制备及其对水中砷(V)的去除[J]. 环境科学学报, 2006, 26(3): 438-446.
Liang Meina, Liu Hailing, Zhu Yinian, et al. Removal of arsenate from water by using the synthetical iron-aluminum hydroxide complexes[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(3): 438-446. (in Chinese)
- [9] 李星, 范茜, 杨艳玲. 铁铝复合吸附剂去除水中痕量磷效能及机理[J]. 北京工业大学学报, 2008, 34(3): 310-313.
Li Xing, Fan Qian, Yang Yanling. Efficiency and mechanism of trace phosphorus removal in water by iron-aluminum composited adsorbent[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2008, 34(3): 310-313. (in Chinese)
- [10] 王萍, 牛晓君, 赵保卫. 海绵铁吸附除磷机理研究[J]. 中国给水排水, 2003, 19(3): 11-13.
Wang Ping, Niu Xiaojun, Zhao Baowei. Study on adsorption mechanism for phosphorus removal with spongy iron[J]. China Water & Wastewater, 2003, 19(3): 11-13. (in Chinese)

(责任编辑: 赵业玲)