

铁铝复合吸附剂去除水中痕量磷效能及机理

李 星, 范 茜, 杨艳玲

(北京工业大学 建筑工程学院 北京市水质科学与水恢复工程重点实验室, 北京 100022)

摘 要: 考察了铁铝复合吸附剂去除水中痕量磷的效能, 并采用粒度分析、Zeta 电位测定及能谱分析等手段对其吸附除磷机理进行探讨. 结果表明, 该吸附剂具有高效吸附除磷效能, 明显优于同等条件下 Fe_2O_3 和活性氧化铝 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 初始 $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P}) = 0.3 \text{ mg/L}$ 时, 其吸附容量比 Fe_2O_3 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分别提高了近 1.5 倍和 2.5 倍. 该吸附剂具备超细粉体的特征, 比表面积达 $184.45 \text{ m}^2/\text{g}$, 是 Fe_2O_3 的 9.15 倍, Al 元素的嵌入、制备过程中, 研磨粉碎导致的晶格错位及微晶化是其对磷高效吸附的一个主要原因. 其 0 电荷点为 6.2, 水处理过程中, 在吸附剂表面同时存在非特性吸附和强特性吸附是其对磷高效吸附的另一个主要原因.

关键词: 铁铝复合吸附剂; 痕量磷; 吸附; 机理

中图分类号: TU 991.2

文献标识码: A

文章编号: 0254-0037(2008)03-0310-04

磷是给水系统中生物稳定性的限制因子, 饮用水中痕量磷的去除受到越来越多的关注. 吸附法是一种有效的除磷方法, 在对水中磷吸附剂的研究中发现, 铁铝在一定的比例下利用共沉淀法制备的复合吸附剂对磷有很好的去除效果, 且在一定的 pH 值范围内, 都能保持较高的磷去除率. 为深入考察该吸附剂的除磷机理, 本试验采用多种分析手段对该吸附剂结构进行表征.

1 试验材料与方法

1.1 材料制备

根据一定的化学计量比配制铁铝混合溶液, 控制一定的反应条件, 以 NaOH 作为沉淀剂进行结晶反应, 将产物反复洗涤后, 干燥、烧结、研磨、过 320 目筛后得到试验所需的粉状铁铝复合吸附剂.

1.2 吸附剂结构表征

采用瑞士万通公司的 HITACHI S-3000N 型电镜扫描仪进行电镜扫描, 分析吸附剂表面形态及元素组成; 采用 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪进行粒度分析测试; 比表面积采用美国康塔公司的 NOVA 4000 型高速自动比表面与孔隙度仪测定; Zeta 电位采用 Zetasizer 2000 型电位测定仪测定. 水中痕量磷的测定采用改进后的孔雀绿-磷钼杂多酸分光光度法^[1].

2 结果及讨论

2.1 吸附效能试验

采用静态吸附试验, 在 250 mL 具塞三角瓶中加入 100 mL 一定浓度的 KH_2PO_4 溶液及铁铝复合吸附剂 0.001 g, 震荡箱温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 转速为 150 r/min, 振荡时间为 23 h.

收稿日期: 2007-03-14.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50378004); 中国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); 北京市自然科学基金资助项目(8082009).

作者简介: 李 星(1963-), 男, 河南堰师人, 研究员.

为考察铁铝复合吸附剂对磷的去除效果,以 Fe_2O_3 和对磷去除效果较好的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参照做对比试验,结果如图 1 所示. 不同的磷初始浓度下,铁铝复合吸附剂每 g 的吸附容量 W 都远高于 Fe_2O_3 及 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,且随 $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$ 的增加,这种吸附优势越明显. 当 $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})=0.3\text{ mg/L}$ 时,铁铝复合吸附剂的吸附容量比 Fe_2O_3 提高了 149.23%,比 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 提高了 249.75%.

试验还考察了该吸附剂在不同 pH 值下对磷的去除率 η 的变化,如图 2 所示. 该吸附剂在酸性条件下去除效果优于碱性条件下的,当 pH 值从 5.5 升至 8.5, η 由 89.53% 下降至 78.94%,下降了 10.59 个百分点,但变化幅度不大.

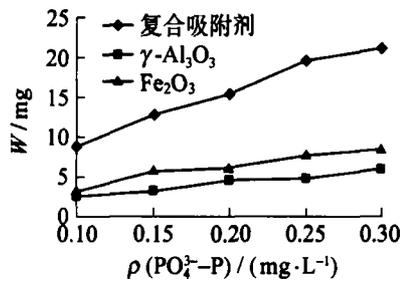


图 1 不同磷初始质量浓度下吸附剂除磷效果比较

Fig. 1 Comparison on phosphorus removal under different initial phosphorus concentration

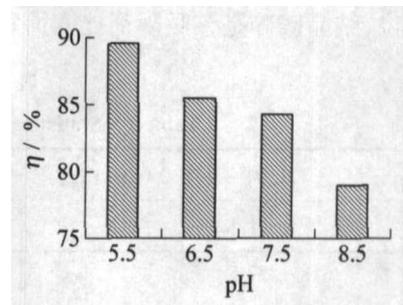


图 2 pH 值对除磷效果的影响

Fig. 2 Effect of pH value on phosphorus removal

2.2 铁铝复合吸附剂的化学组成

为考察该吸附剂微观表面形态和化学组成,采用扫描电镜对吸附剂的表面进行观察,图 3 为该电镜扫描图,图 4 为用 X 射线能谱仪分析得到的能谱分析图.

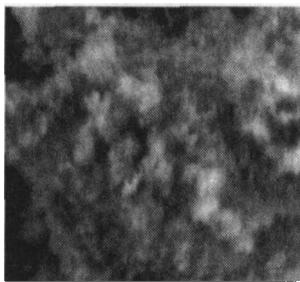


图 3 铁铝复合吸附剂的电镜扫描图

Fig. 3 SEM of iron-aluminum composited adsorbent

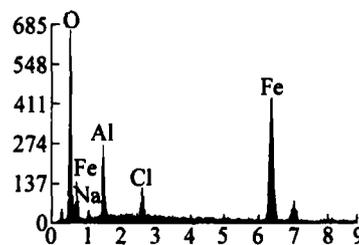


图 4 铁铝复合吸附剂的能谱分析图

Fig. 4 EDS of iron-aluminum composited adsorbent

从能谱分析结果可以看出,在吸附剂中,铁铝比例略高于在实际制备过程中加入的铁铝摩尔比,同时含有少量的 Na 元素和 Cl 元素. 这是由于该吸附剂的制备采用共沉淀法,尽管在铁盐和铝盐的混合溶液中解离的离子是以均一相存在于溶液中,但由于铁铝氢氧化物的溶度积相差很大^[2], $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶度积 $K_{\text{sp}}(\text{Fe})=4.0 \times 10^{-38}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的溶度积 $K_{\text{sp}}(\text{Al})=1.3 \times 10^{-33}$,当加入沉淀剂 NaOH 时, FeOOH 首先沉淀,随着 OH^- 的增加, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 才逐渐析出,同时,在该环境下 Al^{3+} 与 FeOOH 发生共沉淀析出,生成复合物沉淀,又由于 Al 为两性氧化物,在一定的碱性环境生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 可能转化为 NaAlO_2 重新溶解,因此得到的复合物中铁铝比例比理论值偏高;同时,在采用共沉淀法制备超细粉体时,待到反应完全后需要对沉淀物反复洗涤,以尽量减少其中的杂质离子,该能谱图中少量的 Na、Cl 元素是洗涤后的溶液中残余的少量 Na^+ 、 Cl^- .

2.3 铁铝复合吸附剂的粒度分析

由于吸附剂为粉状,粉状材料的粒度大小、分布的均匀性对粉体表面的物理、化学性质有重要的影响,表 1 为铁铝复合吸附剂的粒度分布结果统计表,其粒径分布主要在 $2 \sim 50 \mu\text{m}$,均小于 0.1 m ,属于超细粉体^[3].

在吸附剂的制备过程中, 烧结成块状的材料采用研磨的方法进行粉碎. 从晶体学的角度看^[4-5], 构成晶体的基本单位是晶胞, 即是由离子、原子在空间做有几何规则的周期排列构成的. 构成晶体的质点相互间通过吸引力和排斥力维持平衡. 在受到强外力的作用下, 材料会粉碎生成新表面、颗粒粒度减小、比表面积增大, 随着这些物理变化出现的还有晶格畸变、晶格错位、比表面自由能增大、表面不饱和键增加等现象^[6-9]. 经过测定, 该粉体的比表面积达到 $184.45 \text{ m}^2/\text{g}$, 是不添加 Al 元素经过同样方法制备的氧化铁比表面积 ($20.16 \text{ m}^2/\text{g}$) 的 9.15 倍, 可见, Al 离子的嵌入对增大该粉体比表面积贡献是巨大的, Al 离子的嵌入可能使原本就错乱变形的晶格变得更加混乱, 甚至出现微晶化的现象. 在各种效果的协同作用下产生的晶格错位、结晶破碎是该吸附剂比表面积增大的主要原因, 进而实现高效吸附.

表 1 粒径分布结果统计

Table 1 Statistical result of particle diameter distribution

粒度/ μm	0.01~0.1	0.1~2	2~10	10~20	20~50	50~100	100~1 000
体积分数/%	7.64	8.11	27.79	22.69	30.56	3.21	0

2.4 铁铝复合吸附剂的 Zeta 电位

酸碱性的强弱是水处理中使用的吸附材料的一个很重要的化学性质, 特别是对于水化固体而言, 表面酸碱特性决定了其一定 pH 值条件下的有效吸附容量^[10]. 前面的试验结果表明, 铁铝复合吸附剂的吸附效果在酸性条件下优于碱性条件下, 说明该吸附剂存在表面荷电现象. 为证实这一现象, 在超纯水中加入 30 mg/L 铁铝复合吸附剂, 调节水样的 pH 值对其 Zeta 电位进行测定, 见图 5. Zeta 电位与 X 轴的交点即该吸附剂的等电点为 6.2, 在 $\text{pH} < 6.2$ 时, 该吸附剂表面带正电荷, $\text{pH} > 6.2$ 时带负电荷. 超细粉体

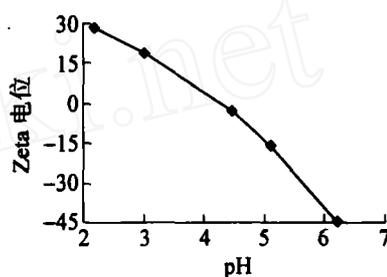


图 5 Zeta 电位与 pH 值的关系图

Fig. 5 Plot of zeta potential as a function of pH value

表面荷电的原因有多种, 经分析认为, 该吸附剂的表面荷电现象是由于氧化物表面羟基的选择性解离造成的, 氧化物在水中先与水分子结合, 在表面形成具有两性化合物性质的羟基基团. 因为羟基基团中金属阳离子性质不同, 向水中选择性地解离 H^+ 和 OH^- 的数量及条件各异, 在其表面可能存在 3 种表面组分.

在不同的 pH 值条件下, 3 种组分的比例不同, 吸附剂表面的荷电状态也会随之改变^[8], 对溶液中游离状态存在的离子也表现出不同的吸附效果. 由于吸附剂表面荷电的存在, 酸性环境下、在表面正电荷的作用下, 必然会静电吸引液相中的带有异号电荷的正磷酸根离子, 因此, 该吸附剂在 pH 值较低的情况下, 对 PO_4^{3-} -P 的吸附容量较高, 而随 pH 值的降低, 吸附容量也随之下降; 而在 pH 值较高的情况下, 该吸附剂仍保持了对 PO_4^{3-} -P 较高的去除率, 因为在与 PO_4^{3-} 的接触过程中, 不但存在非特性吸附而且存在很强的特性吸附作用. 可以推测, 在铁铝吸附剂的表面存在特性吸附位点, 当 PO_4^{3-} 与吸附剂的距离足够小时, 在吸附位点的强作用下, PO_4^{3-} 克服静电排斥作用及水化膜的阻碍直接吸附在颗粒表面.

3 结论

铁铝复合吸附剂具有良好的吸附除磷效果, 在同等条件下, 其吸附容量远高出 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 Fe_2O_3 , 是一种高效除磷吸附剂; 颗粒分析结果表明, 该吸附剂属于超细粉体; 铁铝复合吸附剂的比表面积是 Fe_2O_3 的 9.15 倍, 在 Al 元素的嵌入、制备过程中, 研磨粉碎导致的晶格错位及微晶化是其对磷高效吸附的一个主要原因; 铁铝复合吸附剂在水中 0 电荷点为 6.2, 在吸附剂表面同时存在非特性吸附和强特性吸附是其对磷高效吸附的另一个主要原因.

参考文献:

- [1] 李星, 聂学峰, 杨艳玲, 等. 孔雀绿-磷钼杂多酸分光光度法检测水中痕量磷[J]. 哈尔滨商业大学学报, 2005, 21(5): 558-562.
LI Xing, NIE Xue-feng, YANG Yan-ling, et al. Determination of trace amounts of phosphorus in drinking water by PMA-Malachite green spectrophotometry[J]. Journal of Harbin University of Commerce (Natural Science Edition), 2005, 21(5): 558-562. (in Chinese)
- [2] 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的去除[J]. 环境科学学报, 2006, 26(3): 438-446.
LIANG Mei-na, LIU Hai-ling, ZHU Yi-nian, et al. Removal of arsenate from water by using synthetical iron-aluminum hydroxide complexes[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(3): 438-446. (in Chinese)
- [3] 李凤生. 超细粉体技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 1-2.
- [4] 钱逸泰. 结晶化学导论[M]. 第4版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2005: 1-18.
- [5] 卢寿慈. 粉体加工技术[M]. 第3版. 北京: 中国轻工业出版社, 2002: 335-345.
- [6] BOLDYREV V V. Interrelation between fine grinding and mechanical activation[J]. International Journal of Mineral Processing, 1996, 44/45: 181-185.
- [7] JUHASZ A Z. Mechanochemical activation of silicate minerals by dry fine grinding[J]. Aufbereitungs-Technik, 1974(10): 558-562.
- [8] 毋伟, 陈建峰, 卢寿慈. 超细粉体表面修饰[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 31-35.
- [9] 黄云峰, 王文潜, 钱鑫. 机械化学及其在矿物加工中的应用[J]. 金属矿山, 1999(5): 17-20.
HUANG Yun-feng, WANG Wen-qian, QIAN Xin. Mechanochemistry and its application in mineral processing[J]. Metal Mine, 1999(5): 17-20. (in Chinese)
- [10] 张昱, 杨敏, 黄霞. 铈铁复合氧化物阴离子吸附剂的表面酸碱特性研究[J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(5): 423-429.
ZHANG Yu, YANG Min, HUANG Xia. Acid-base properties of cerium-iron oxide adsorbent[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2003, 19(5): 423-429. (in Chinese)

Efficiency and Mechanism of Trace Phosphorus Removal in Water by Iron-aluminum Compositated Adsorbent

LI Xing, FAN Qian, YANG Yan-ling

(Beijing Key Laboratory of Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: Removal of trace phosphorus in water is investigated by iron-aluminum compositated adsorbent. Adsorption mechanism of phosphorus removal is approached by analysis methods such as particle size analysis, zeta potential and scanning electron microscopy. Results show that the adsorbent is provided with more effective phosphorus removal efficiency, which is clearly better than those of Fe_2O_3 and active aluminum oxide ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) under the same condition. When initial $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$ is 0.3 mg/L, the adsorption capacity is as high as about 1.5 times of Fe_2O_3 and 2.5 times of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The adsorbent is proved with property of hyperfine powder. The specific surface area reaches 184.45 m^2/g , which is 9.15 times as large as that of Fe_2O_3 . One of the main reason of effective adsorption to phosphorus is that aluminum embedment and lattice disruption and micro-crystallization caused by grinding during preparation process. The zero potential is 6.2. Another main reasons of effective adsorption to phosphorus is no-specific and strong specific adsorption existed on adsorbent surface in water treatment process.

Key words: iron-aluminum compositated adsorbent; trace phosphorus; adsorption; mechanism

(责任编辑 苗艳玲)