

唐朝春,叶鑫,陈惠民,等. ZnO-ZnAl 水滑石(ZZA)吸附水中磷酸盐性能研究[J]. 江苏农业科学,2017,45(15):279-281.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.15.070

ZnO-ZnAl 水滑石(ZZA)吸附水中磷酸盐性能研究

唐朝春,叶鑫,陈惠民,段先月,吴庆庆

(华东交通大学土木建筑学院,江西南昌 330013)

摘要:采用糅合离心法、水热反应法和回流法工艺制备的 ZnO-ZnAl 水滑石(ZZA),重点考察 ZZA 在水中吸附磷酸盐的性能及其影响因素。结果表明,在强酸条件下,ZZA 溶出 Zn^{2+} 和 Al^{3+} ;在强碱条件下,溶液中的 OH^- 会与磷酸根离子产生竞争,2 种情况都会影响磷的吸附;磷酸根离子对 ZZA 吸附位点的亲和力大于氯离子,可以获得更多的吸附位点,即使加大氯离子浓度,对磷酸根离子的影响也较小;前 1 个 h 主要通过离子交换进行快速吸附,10 h 后进入慢反应,逐渐达到吸附平衡;ZZA 的最大吸附容量 q_e 随吸附温度的升高而升高 [$q_e(35^\circ\text{C}) > q_e(25^\circ\text{C}) > q_e(15^\circ\text{C})$]; ZZA 投加量的增加会带来更多的除磷吸附位点,直接影响磷吸附效果。综合发现,ZZA 吸附磷酸盐不仅仅是单分子层化学吸附,还伴随着离子交换和表面吸附/络合等。

关键词:水滑石;吸附;磷酸盐;性能;影响因素

中图分类号:X 703.1

文献标志码:A

文章编号:1002-1302(2017)15-0279-03

水环境污染已经成为制约我国经济发展的重要因素之一,水体富营养化是水环境污染中的代表。总磷含量是水体富营养化中一项最重要的因子^[1]。水中磷含量过高会导致水生生态系统崩溃,出现蓝藻暴发、水体恶臭、溶解氧减少、鱼虾大量死亡,人们食用这类鱼虾或水,也会间接造成人们内脏器官的衰竭^[2]。因此,抑制水体磷含量的上升可以有效治理富营养化水体,从而造福人类^[3]。水体中磷含量主要来自 2 个方面,一个是底泥自身释放的磷酸盐^[4],另一个是外界流入的磷酸盐。因此,水体除磷既要到底泥进行清淤,也要对污水处理厂的尾水进行降磷处理^[5]以及农田减磷施肥^[6]。本研究主要针对的是对污水处理厂尾水进行降磷处理这个方向。

目前低磷尾水的处理技术主要分为两大类:一是通过沉淀或吸附的方式,将废水当中的磷固化或使之沉淀进行清除;二是通过利用生物的新陈代谢功能把磷摄入到生物细胞中去。其中吸附法^[7-11]、生物法^[12]、化学沉淀法^[13-14]、膜技术法^[15]是具有代表性的 4 种方法。吸附法因具有大容量、少耗能、小污染、快去除、可循环等优点^[16],已成为国内外的研究热点之一。

通过 ZnO-ZnAl 水滑石(ZZA)对废水中磷进行专项吸附研究,探究吸附剂投加量、pH 值、共存离子、吸附时间以及吸附温度对吸附过程的影响;反映各个影响因素的变化对 ZZA 吸附磷效果的改变,并找到 ZZA 吸附磷的最佳反应条件,为提升 ZZA 对磷的吸附效率并应用于工程实际作铺垫。

1 材料与方法

1.1 试验试剂

主要试剂有六水合硝酸锌、九水合硝酸铝、六次甲基四胺、氢氧化钠、无水碳酸钠、试剂硫酸、硝酸、维生素 C、磷酸二

氢钾、酒石酸锑钾、钼酸铵、重铬酸钾、过硫酸钾,均为分析纯,均购置于西陇化工股份有限公司。

1.2 试验仪器

主要仪器有电子天平(Al204 型,瑞士 Mettler-Toledo 公司)、电热蒸馏水器(HS-Z68,北京市永光明医疗仪器有限公司)、水热反应釜(上海旭美生物科技有限公司)、电子万用炉(浙江省上虞市通州实验仪器厂)、数显水浴恒温振荡器(SHZ-82,金坛市晶玻实验仪器厂)、凯特离心机(TD5G,盐城凯特实验仪器有限公司)、JJ-1 精密增力电动搅拌器(江苏省金坛市鑫鑫实验仪器有限公司)、超声波清洗器(KQ5200B,昆山市超声仪器有限公司)、电热恒温水浴锅(H. H. S21.6,上海医疗器械三厂)、电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A,上海三发科学仪器有限公司)、循环水式多用真空泵(SHB-III-A,浙江杭州大卫科教仪器有限公司)、真空干燥箱(DZF-6020,江苏省常州恒德仪器制造有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 ZnO-ZnAl 水滑石(ZZA)的制备方法 使用离心法制备 ZnAl 水滑石纳米片前体^[17],再使用回流法将 ZnO 负载到该前体上^[18],制得 ZZA。

1.3.2 pH 值对水中磷吸附的影响 准确称取 8 份 0.01 g ZZA 分别置于 8 个 250 mL 具塞锥形瓶中,分别向这 8 个锥形瓶中加入 100 mL 质量浓度为 P 10 mg/L 的含磷模拟废水,pH 值分别调至 4.13、4.45、5.09、6.25、6.88、8.14、8.78、9.15,在 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下,恒温磁力搅拌 48 h,转速为 180 r/min,用 0.45 μm 针管滤头过滤悬浮液,采用钼锑抗分光光度法测定滤液中磷的含量。

1.3.3 共存离子对水中磷吸附的影响 取 3 个锥形瓶作以下处理:a 为 100 mL 质量浓度为 P 1 mg/L 的含磷酸盐的模拟废水;b 为 100 mL 质量浓度为 P 1 mg/L、Cl 10 mg/L 的含磷酸盐氯离子的模拟废水;c 为 100 mL 质量浓度为 P 1 mg/L、Cl 20 mg/L 的含磷酸盐氯离子的模拟废水。在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下,恒温磁力搅拌 48 h,转速为 180 r/min,用 0.45 μm 针管滤

收稿日期:2016-04-12

基金项目:江西省自然科学基金(编号:20132BAB203033)。

作者简介:唐朝春(1964—),男,江西南昌人,硕士,教授,主要从事水处理理论与技术研究。E-mail:tangcc1964@163.com。

头过滤悬浮液,采用钼锑抗分光光度法测定滤液中磷的含量。

1.3.4 吸附时间对水中磷吸附的影响 准确称取 0.005 g ZZA 于 300 mL 具塞锥形瓶中,加入 200 mL 质量浓度为 P 1.0 mg/L 的含磷酸盐的模拟废水,在 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下,pH 值为 6.5,恒温磁力搅拌,转速为 180 r/min。取样时间设定为 0.1、0.5、1.0、2.0、4.0、7.0、10.0、15.0、20.0 h,用 0.45 μm 针管滤头过滤悬浮液,采用钼锑抗分光光度法测定滤液中的磷含量。

1.3.5 吸附温度对水中磷吸附的影响 准确称取 6 份 0.01 g ZZA 分别置于 6 个 250 mL 具塞锥形瓶中,依次向这 6 个锥形瓶中加入 100 mL 质量浓度分别为 P 0.05、0.20、0.60、2.70、7.00、16.60 mg/L 的含磷模拟废水,在 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下,pH 值为 6.5,恒温磁力搅拌 48 h,转速为 180 r/min,用 0.45 μm 针管滤头过滤悬浮液,采用钼锑抗分光光度法测定滤液中磷的含量。再按同样的方法做 $(15 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 温度下的 2 组试验,并对比 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下的数据进行分析。

2 结果与分析

2.1 pH 值对 ZZA 吸附磷酸盐性能的影响

pH 值通过影响吸附剂表面特性和溶液中物质的存在状态,进而影响吸附剂对溶液中物质的去除效率。pH 值影响 ZZA 表面特性主要是通过溶出 ZZA 中的 Zn^{2+} 和 Al^{3+} ,从而降低吸附磷酸根离子的能力。pH 值影响溶液中物质的存在状态主要是指影响磷酸根离子的存在状态。

由图 1 可知,pH 值通过影响 ZZA 表面特性进而影响磷酸盐的吸附情况。在强酸条件下,ZZA 溶出 Zn^{2+} 和 Al^{3+} ,降低了 ZZA 吸附磷酸根离子的能力;在强碱条件下,溶液中的 OH^- 会与磷酸根离子产生竞争,从而降低 ZZA 对磷酸根离子的吸附量;在 pH 值为弱酸、弱碱或者中性 ($\text{pH} = 5 \sim 8$) 条件下,ZZA 吸附磷酸根离子的能力随 pH 值的升高变化较小,这是因为 ZZA 对一定范围内的 pH 值具有较强的缓冲能力^[19] 体现为当 pH 值较低时,ZZA 会释放一部分的 OH^- 使 pH 值升高,当 pH 值较高时,ZZA 会吸附一部分水中的 OH^- 使 pH 值降低;当 pH 值小于 5 或大于 8 时,ZZA 的这种缓冲能力所起的作用就微乎其微。虽然 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 都会从 ZZA 中溶出,但是溶液中 Zn^{2+} 的浓度会高于 Al^{3+} 的浓度,这是因为 ZZA 中的 Zn 含量要高于 Al 含量,并且 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的溶度积要远大于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的溶度积,与 H^+ 的结合能力自然是前者更强,综合以上 2 个因素,可以解释为什么溶液中 Zn^{2+} 的浓度会高于 Al^{3+} 的浓度。

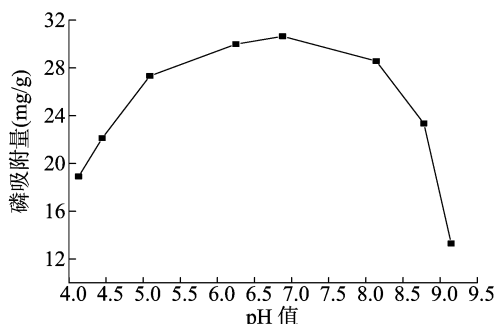
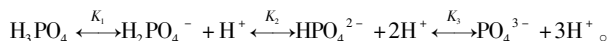


图1 pH 值对 ZZA 吸附磷酸盐的影响

pH 值通过影响 ZZA 表面特性进而影响磷酸盐的吸附情况。磷酸根离子在不同的 pH 值条件下会呈现不同的存在形式,主要有:



式中: $\text{p}K_1 = 2.10$; $\text{p}K_2 = 6.96$; $\text{p}K_3 = 12.89$ (反应中的氢离子浓度)。当 $3 < \text{pH} \leq 7$ 时,溶液中磷酸根离子主要以 H_2PO_4^- 的形式存在;当 $7 < \text{pH} \leq 11.5$ 时,主要以 HPO_4^{2-} 的形式存在;当 $\text{pH} > 11.5$ 时,主要以 PO_4^{3-} 的形式存在。初始磷溶液中磷的存在形态直接影响 ZZA 对磷酸盐的吸附效果,例如 H_2PO_4^- 与 ZZA 带正电层的斥力作用较 HPO_4^{2-} 的斥力作用更小,前者被吸附的效果更好。

综上所述,pH 值对 ZZA 吸附磷酸盐的影响是由上述两方面共同影响的。

2.2 共存离子对 ZZA 吸附磷酸盐性能的影响

实际废水中不可能只存在一种磷酸根阴离子,还存在 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子,这些阴离子都会影响磷酸盐的吸附,ZZA 吸附磷酸根离子主要是通过 ZZA 上的羟基与水中磷酸根离子进行离子交换。由图 2 可知,当模拟废水中只含有 P 1 mg/L 时,磷酸盐的吸附量可达 8.5 mg/g;当模拟废水中含 P 1 mg/L 和 Cl 10 mg/L 时,磷酸盐的吸附量则降至 6.2 mg/g;当模拟废水中含 P 1 mg/L 和 Cl 20 mg/L 时,磷酸盐的吸附量也由 6.2 mg/g 降至 5.8 mg/g。结果表明,含 Cl 10 mg/L 的氯离子浓度远大于含 P 1 mg/L 的磷酸根离子浓度,但也只是将磷吸附量由 8.5 mg/g 降到 6.2 mg/g,这主要是因为磷酸根离子对 ZZA 吸附位点的亲和力大于氯离子,即使加大氯离子浓度到 Cl 20 mg/L,仍然只是将磷吸附量由 6.2 mg/g 降到 5.8 mg/g。

2.3 吸附时间对 ZZA 吸附磷酸盐性能的影响

吸附时间是衡量磷吸附快慢的指标,磷的吸附量随吸附时间变化一般呈现为初期快速上升而后期趋于稳定的规律。吸附剂上吸附位点的数量是影响吸附快慢的因素之一,吸附时间延长则吸附位点会减少^[20]。

由图 3 可知,ZZA 对水中磷酸盐的吸附分为 2 个快反应和 1 个慢反应。第 1 个快速吸附发生在吸附的前 1 h,主要通过离子交换进行吸附;1 ~ 10 h 开始第 2 个快速吸附,主要通过离子交换和表面吸附/络合进行吸附;10 h 后进入慢反应,并渐渐达到吸附平衡。

2.4 吸附温度对 ZZA 吸附磷酸盐性能的影响

吸附温度在某种程度上影响 ZZA 对磷酸盐的吸附效果。由图 4 可知,在一定的温度范围 ($15 \sim 35^\circ\text{C}$) 内,随着吸附温度的升高,ZZA 对磷的最大吸附容量也随之升高 [$q_e(35^\circ\text{C}) > q_e(25^\circ\text{C}) > q_e(15^\circ\text{C})$],最大磷吸附容量分别为 33.65、32.40、30.54 mg/g,这是因为温度升高加快了吸附除磷速率,从而增加了磷吸附量。

2.5 ZZA 投加量对 ZZA 吸附磷酸盐性能的影响

ZZA 投加量直接决定了磷酸盐的去除率和吸附容量。当 ZZA 投加量增大时,会带来更多的除磷吸附位点,使吸附达到平衡的时间缩短,磷酸盐的去除效果更好;然而吸附容量却会在到达一个峰值之后下降,这是因为水中阴离子(磷酸根离子)已经被吸附殆尽。

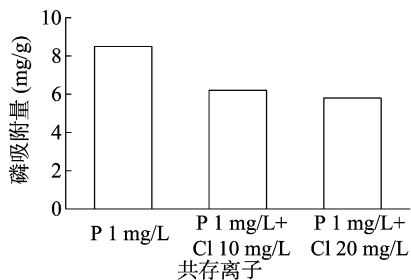


图2 共存离子对吸附磷酸盐的影响

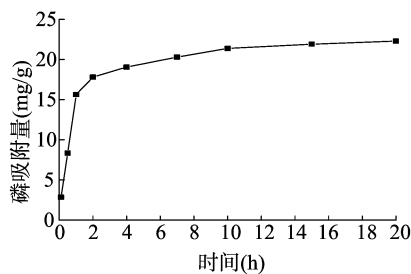


图3 吸附时间对 ZZA 吸附磷酸盐的影响

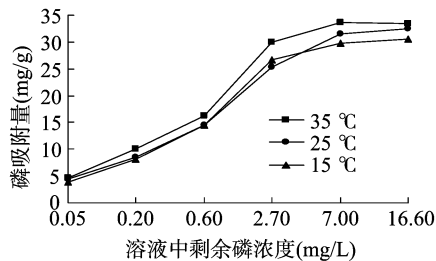


图4 不同温度下的 ZZA 吸附磷酸盐的情况

3 结论

3.1 pH 值

pH 值通过影响吸附剂表面特性和溶液中物质的存在状态,进而影响吸附剂对溶液中物质的去除效率。在强酸条件下,ZZA 溶出 Zn^{2+} 和 Al^{3+} ,使 ZZA 吸附磷酸根离子的能力大幅度的降低;在强碱条件下,溶液中的 OH^- 会与磷酸根离子产生竞争,而降低了 ZZA 对磷酸根离子的吸附量。

3.2 共存离子

共存离子通过竞争 ZZA 的吸附位点,从而与磷酸根离子进行竞争吸附。含 Cl 10 mg/L 的氯离子浓度远大于含 P 1 mg/L 的磷酸根离子浓度,但也只是将磷吸附量由 8.5 mg/g 降到 6.2 mg/g,这主要是由于磷酸根离子对 ZZA 吸附位点的亲和力大于氯离子,即使加大氯离子浓度到含 Cl 20 mg/L,仍然只是将磷吸附量由 6.2 mg/g 降到 5.8 mg/g。

3.3 吸附时间

吸附时间往往决定着吸附的效果,ZZA 对水中磷酸盐的吸附分为 2 个快反应和 1 个慢反应。第 1 个快速吸附发生在吸附的前 1 h,主要通过离子交换进行吸附;1 ~ 10 h 开始第 2 个快速吸附,主要通过离子交换和表面吸附/络合进行吸附;10 h 后进入慢反应,并渐渐达到吸附平衡。

3.4 吸附温度

吸附温度在某种程度上影响了 ZZA 对磷酸盐的吸附效果。在一定的温度范围(15 ~ 35 °C)内,随着吸附温度的升高,ZZA 的最大吸附容量 q_e 也随之升高($q_{e(35\text{ °C})} > q_{e(25\text{ °C})} > q_{e(15\text{ °C})}$),这是因为温度的升高增大了吸附速率,从而增加了吸附量。

3.5 ZZA 投加量

ZZA 投加量直接决定了磷酸盐的去除率和吸附容量。当 ZZA 投加量增大时,会带来更多的除磷吸附位点,使吸附达到平衡的时间缩短,磷酸盐的去除效果更好;然而吸附容量却会在到达 1 个峰值之后下降,这是因为水中阴离子(磷酸根离子)已经被吸附殆尽。

试验结果表明,ZZA 吸附磷酸盐不仅仅是单分子层化学吸附,还伴随着离子交换和表面吸附/络合等。

参考文献:

- [1] 刘连成. 中国湖泊富营养化的现状分析[J]. 灾害学,1997,12(3):61-65.
- [2] 方爱红,黄银芝,钱瑾. 浅谈太湖蓝藻暴发的原因、危害及其预防治理[J]. 净水技术,2008,27(3):70-72.
- [3] 王海军,王洪铸. 富营养化治理应放宽控氮、集中控磷[J]. 自然科学进展,2009,19(6):599-604.

- [4] 徐轶群,熊慧欣,赵秀兰. 底泥磷的吸附与释放研究进展[J]. 重庆环境科学,2003,25(11):147-149.
- [5] 管策,郁达伟,郑祥,等. 我国人工湿地在城市污水处理厂尾水脱氮除磷中的研究与应用进展[J]. 农业环境科学学报,2012,31(12):2309-2320.
- [6] 张焕朝,张红爱,曹志洪. 太湖地区水稻土磷素径流流失及其 Olsen 磷的“突变点”[J]. 南京林业大学学报(自然科学版),2004,28(5):6-10.
- [7] Wang Z F, Shi M, Li J H, et al. Influence of moderate pre-oxidation treatment on the physical, chemical and phosphate adsorption properties of iron-containing activated carbon[J]. Journal of Environmental Sciences,2014,26(3):519-528.
- [8] Mann R A, Bavor H J. Phosphorus removal in constructed wetlands using gravel and industrial waste substrata[J]. Water Science and Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research and Control,1993,27(1):107-113.
- [9] Acelas N Y, Mejia S M, Mondragón F, et al. Density functional theory characterization of phosphate and sulfate adsorption on Fe-(hydr)oxide: reactivity, pH effect, estimation of Gibbs free energies, and topological analysis of hydrogen bonds[J]. Computational and Theoretical Chemistry,2013,1005(2):16-24.
- [10] 翟由涛,杭小帅,于方群. 改性高岭土对废水中磷的吸附性能及机理研究[J]. 土壤,2012,44(1):55-61.
- [11] Chen W T, Lin C W, Shih P K, et al. Adsorption of phosphate into waste oyster shell: thermodynamic parameters and reaction kinetics[J]. Desalination and Water Treatment,2012,47(1/2/3):86-95.
- [12] 蒋丽. 粉煤灰烧结陶粒制备及其强化废水中磷酸盐去除的试验研究[D]. 长沙:湖南大学,2012.
- [13] 念东,王伟佳,刘立超,等. 城市污水处理厂化学除磷效果及运行成本研究[J]. 给水排水,2008,34(5):7-10.
- [14] 陈芳媛,杨海真. UNITANK 工艺 BC(生物/化学)法除磷试验研究[J]. 江苏环境科技,2003,16(2):6-8.
- [15] Jönsson A S, Trägårdh G. Fundamental principles of ultrafiltration[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 1990,27(2):67-81.
- [16] 唐朝春,陈惠民,刘名,等. 利用吸附法除磷研究进展[J]. 工业水处理,2015,35(7):1-4.
- [17] 杨斌. 锌铝水滑石纳米复合材料的制备及其在锌镍电池中的应用研究[D]. 长沙:中南大学,2014.
- [18] 郑允民. ZnAl 类水滑石复合材料及其煅烧产物的制备和性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2013.
- [19] 郑丽波,叶瑛,季珊珊,等. Mg/Al 型双金属氧化物对六价铬的吸附作用[J]. 地球化学,2004,33(2):208-214.
- [20] 唐朝春,陈惠民,刘名,等. ZnAl 和 MgAl 水滑石吸附废水中磷的研究进展[J]. 化工进展,2015,34(1):245-251.