

改性沸石去除污染水体中磷的实验研究

陈良霞, 陶红, 宋晓锋, 孙燕

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 用沸石做载体, 将六水氯化铁负载其上, 进行除磷的实验研究。通过正交试验优化了改性工艺, 在沸石与 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 8: 2, 煅烧温度 300°C , 煅烧时间 4 h 时, 去除效果最好。探讨了沸石用量、吸附时间、溶液的 pH 值、溶液初始浓度对改性沸石除磷效果的影响。实验表明: 此吸附剂对于模拟含磷废水具有较好的去除性能, 当模拟含磷废水的浓度为 5 mg/L、时间 2 h, 用量为 10 g/L, pH 为 7 左右, 其去除率达到了 80% 以上。本实验研究对于富营养化水体的治理具有一定的参考价值。

关键词: 改性沸石; 正交试验; 除磷; 含磷废水

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1672-643X(2013)04-0151-04

Experiment on phosphate in wastewater body removed by modified zeolite

CHEN Liangxia, TAO Hong, SONG Xiaofeng, SUN Yan

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Using zeolite as carrier which is loaded on with ferric chloride, the paper carried out the experiment of removal phosphate. The orthogonal experiment was adopted to optimize the modification crafts. The best effect appears while zeolite and ferric trichloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) mass ratio is 8: 2, a calcination temperature is 300°C , a calcination time is 4 hours. The influence of zeolite quantity, contacting time, pH value of the solution, the initial concentration of the solution on removal effect was discussed. The absorbent has better removal ability to phosphate in water, the modified zeolite quality is 10g/L, the adsorption time is 2 hours, pH value of the solution is about 7, the concentration of wastewater with phosphate is 5mg/L, the elimination rate reaches above 80%. The study has a certain reference value for the treatment of eutrophication water body.

Key words: modified zeolite; orthogonal experiments; phosphorus removal; waste water with phosphate

近年来水污染越来越严重, 发展趋势不断上升^[1-3], 水体富营养化是水体污染的一个重要方式, 而磷是导致水体富营养化的主要营养元素^[4]之一。水体中磷的含量过高, 就会导致藻类大量繁殖, 极大地消耗水体中溶解氧。在分解的过程中, 许多藻类产生毒素, 通过生物链危害人类健康^[5]。

除磷的方法主要有化学沉淀法、生物法、离子交换法、结晶法、吸附法等^[6-7]。传统水处理工艺中, 二级出水总磷的质量浓度普遍超过 1.0 mg/L, 甚至高于 2.5 mg/L, 无法达到《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中Ⅲ类水体的水质标准 ($\text{TP} \leq 0.2$ mg/L)^[8]。因此, 对低浓度含磷废水处理的研究对水体富营养化的治理具有较强的现实意义。很多相关文献中报道了沸石对于水中的氨氮有着较好的去

除效果, 沸石对于铵离子具有很高的选择性和离子交换能力, 目前已在水处理中得到应用^[9-14]。而利用沸石去除磷的研究较少, 近年来利用无机盐对沸石进行改性去除水中的磷的研究已成为一种趋势^[15-17]。本文采用六水氯化铁和高温煅烧的方法对沸石进行改性处理, 用改性沸石去除模拟含磷废水, 研究影响改性沸石去除磷的主要因素, 为富营养化水体的治理提供一些基础的数据。

1 实验材料与方法

1.1 主要试剂、仪器及材料

含磷模拟废水: 准确称取于 110°C 干燥 2 h 的 KH_2PO_4 , 配制浓度为 5 mg/L 的含磷模拟废水。

沸石: 选用浙江金华欣生沸石, 过 150 目筛备

收稿日期: 2013-03-20; 修回日期: 2013-04-05

作者简介: 陈良霞(1987-), 女, 江苏南京人, 硕士研究生, 从事环境功能材料的研制及应用研究。

通讯作者: 陶红(1967-), 女, 贵州贵阳人, 博士, 教授, 从事环境功能材料的研制及其在水处理中的应用研究。

用。其主要化学成分见表1。

表1 沸石化学组成 %

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SrO
含量	65.4	10.9	1.40	2.00	0.95	0.09
成分	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	H ₂ O ⁺	
含量	0.09	0.01	3.74	0.05	11.33	

试剂:六水氯化铁、磷酸二氢钾、浓硫酸、过硫酸钾、抗坏血酸、钼酸铵、盐酸和氢氧化钠,均为分析纯。

主要仪器:BSA124S 电子分析天平、UV757CRT 紫外可见分光光度计、PB-10PH 计、DKY-II 恒温调速回转式摇床、OTF-1200X 真空管式高温烧灼炉、DZF-6020 真空干燥箱、TDL-60B 台式低速离心机。

1.2 测试方法

在本实验中,水质总磷的测定采用 GB 11893-89 的钼酸铵分光光度法测定。经试验可得 TP 浓度的标准曲线为: $y = 1.4750x + 0.0021$, $R^2 = 0.9997$ (见图1)。

1.3 沸石改性方法

将天然沸石用去离子水浸泡 24 h, 于 105℃ 烘箱中干燥备用。采用正交试验对沸石进行改性。表 2 为正交试验因素水平表。

表2 因素水平表 °C, h

因素	沸石:FeCl ₃ ·6H ₂ O (质量比)	煅烧 温度	煅烧 时间
一水平	8:4	300	3
二水平	8:2	400	4
三水平	8:1	500	5

按照相应的质量比,用 150 mL 去离子水溶解,用 NaOH 溶液调节 pH 为 7~8,在温度为 25℃,转速为 160 r/min 下,振荡 16 h,静置,倒出上清液,抽滤,用去离子水洗净,放入 105℃ 烘箱中烘干备用,进行煅烧。

1.4 吸附实验

取含磷模拟废水 100 mL 于 250 mL 锥形瓶中,加入一定量的改性沸石,常温下用摇床以 160 r/min 的速度振荡一段时间,静置,取出上清液,在 6 000 r/min 下离心分离,取适量滤液测其吸光度,采用钼酸铵分光光度法测定总磷的浓度。

磷的去除率(%) = $(C_0 - C)/C_0 \times 100\%$, 其中 C_0 为溶液中磷的初始浓度,mg/L, C 为沸石吸附后水样含磷的浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 沸石的改性工艺

通过沸石与六水氯化铁的质量比(A)、煅烧温度(B)、煅烧时间(C),进行正交试验,结果如表3所示。由表3可知,在所考察的3个因素中,煅烧温度对改性沸石制备的影响最大,其次是沸石与六水氯化铁的质量比,而时间是最小的。考虑到节约节能方面,同时又与沸石脱氮的效果进行比较,确定沸石改性的最佳工艺条件为质量比 8:2,煅烧温度 300℃,煅烧时间 4 h,改性沸石对磷的去除率达 97%。改性沸石在对磷具有较高去除率时,对氮的去除率为 49%。所以,改性沸石可用于富营养化水体的治理。

表3 正交试验结果 °C, h, %

试验号	A (质量比)	B (煅烧温度)	C (煅烧时间)	P 去除率	N 去除率
1	8:4	300	3	99.20	42.17
2	8:4	400	4	81.26	44.11
3	8:4	500	5	59.86	41.32
4	8:2	300	4	97.16	48.82
5	8:2	400	5	58.23	43.14
6	8:2	500	3	32.41	40.96
7	8:1	300	5	83.65	43.74
8	8:1	400	3	59.05	41.45
9	8:1	500	4	43.41	41.20
I _j	240.32 (127.60)	280.01 (134.73)	190.66 (124.58)		
II _j	187.80 (132.92)	198.54 (128.70)	221.83 (134.13)		
III _j	186.11 (126.39)	135.68 (123.48)	201.74 (128.20)		
I _{j/3}	80.11 (42.53)	93.34 (44.91)	63.55 (41.53)		
II _{j/3}	62.60 (44.31)	66.18 (42.90)	73.94 (44.71)		
III _{j/3}	62.04 (42.13)	45.23 (41.16)	67.25 (42.73)		
R _j	18.07 (2.18)	48.11 (3.75)	10.39 (3.18)		

j = 1, 2, 3

主次 B > A > C
顺序(B > C > A)
优水 A1B1C2
平 (A2B1C2)

2.2 改性沸石与天然沸石除磷性能的比较

由图2可知,当天然沸石的投加量为 10 g/L 时,磷的去除率只有 0.06%,而经过改性后的磷的

去除率达到了97%以上。

2.3 吸附时间对改性沸石吸附除磷效果的影响

图3为吸附时间对除磷效果的影响,取沸石0.5 g,含磷模拟废水浓度为5 mg/L。由图2可知,从反应的一开始,改性沸石对磷的吸附就达到了50%以上,随着反应时间的进行,磷的去除率也逐渐变大,

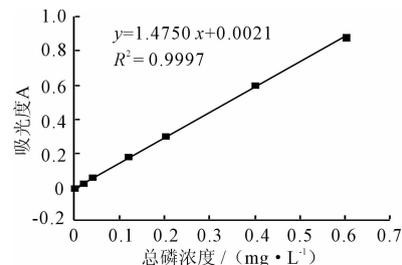


图1 总磷标准曲线

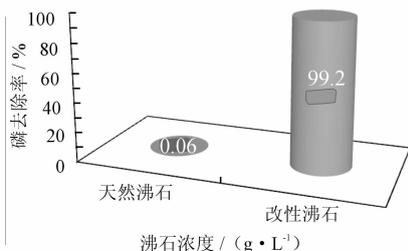


图2 天然沸石与改性沸石除磷性能比较

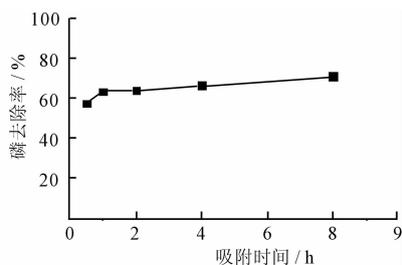


图3 吸附时间对除磷效果的影响

2.4 pH对改性沸石吸附除磷效果的影响

图4为pH对除磷效果的影响,取沸石1.0 g,含磷模拟废水浓度为5 mg/L,吸附时间为2h。由图4可知,在pH值较低时,去除率较高,而随着pH增加,吸附效果明显下降。根据静电吸附理论异性电荷相互吸引的原理,pH较低时,沸石表面带正电荷,磷则是以磷酸根形式存在于水溶液中,此时沸石很容易吸附携带异性电荷的磷酸根离子。也可看出,沸石具有一个较广的pH吸附范围。所以实验选择的pH值在7左右。

2.5 溶液初始浓度对改性沸石吸附除磷效果的影响

图5为初始浓度对除磷效果的影响。取沸石1.0 g,含磷模拟废水100 mL,pH为7左右,吸附时间为2 h。由图5可知,随着溶液的初始浓度增加,

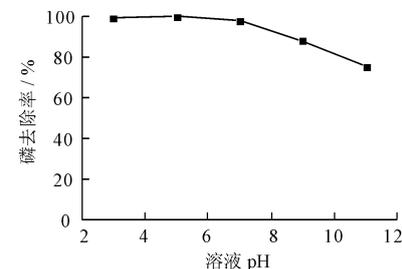


图4 pH对除磷效果的影响

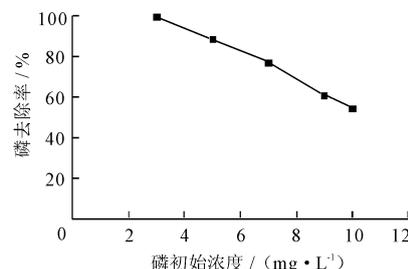


图5 初始浓度对除磷效果的影响

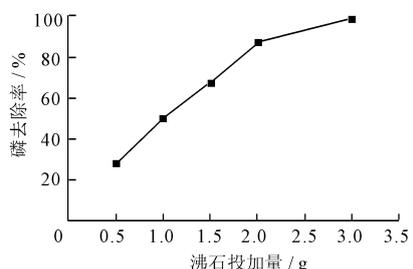


图6 沸石投加量对除磷效果的影响

3 改性沸石除磷机理的探讨

(1)沸石晶体内部有许多孔道结构,比表面积较大,使沸石本身具有较好的吸附性能;另一方面,沸石晶格中的阳离子如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等能与外界阳离子发生交换。经过改性的沸石首先能容纳被交

但增加的趋势相对减缓。主要是由于沸石表面含有大量羟基,形成较多吸附位点,随着时间的增加,沸石表面吸附位点被吸附上来的磷所覆盖,因此吸附变化放慢。所以将后续的实验吸附时间定为2 h,观察每个因素对磷的去除效果的影响。

磷的去除率呈现下降趋势。这是由于在磷浓度较低时,因沸石表面的活性点位大部分是空着的,能够吸附更多的磷,使得磷的去除率达到了90%以上;而当大部分活性位点被占据时,去除率随着磷浓度增大而减小。所以选择实验过程中的含磷模拟废水的浓度为5 mg/L。

2.6 沸石投加量对改性沸石吸附除磷效果的影响

图6为沸石投加量对除磷效果的影响。取5 mg/L的含磷模拟废水200 mL,吸附时间为2 h。由图5可知,磷的去除率随着投加量的增加而显著增加。因为水样中的磷的含量是一定的,增加沸石的量也就意味着吸附磷的吸附点位增加,去除率不断上升。而从经济上讲过多的投加量不合理,所以本实验最佳的固液比为2 g : 200 mL。

换和吸附的物质孔径改变了,其实是改变了沸石的极性和电负性^[18]。

(2) $Fe(III)$ 在六个空间方位上通过与 $-OH-$ 、 $-O-$ 和晶体的连接,从而形成晶体^[19]。铁离子在水中容易水解,可以形成一个很大的电离子链。磷酸根离子很容易被铁离子水解形成的复合物吸附,

所以它可以代替 $-OH-$ 与铁离子形成 $FePO_4$ 聚合物。该聚合物是不溶的,它的表面有很强的吸附阴离子的能力,因此它的吸附容量可以吸附更多的磷^[20]。

(3)通过煅烧可以去除沸石孔穴和孔道中的水、分子和一些杂质,使孔道更畅通,使颗粒表面更加粗糙,增加其比表面积,从而提高沸石的吸附性和阳离子交换性能^[15]。

4 结 语

(1)以天然沸石为原料,通过正交试验确定了最佳沸石改性工艺:沸石与六水氯化铁的质量比 8:2,煅烧温度 300℃,煅烧时间 4 h。改性沸石对磷的去除率达 97%,对氮的去除率为 49%。因此,改性沸石可用于富营养化水体的治理。

(2)最佳实验条件为接触时间为 2 h,废水含磷浓度为 5 mg/L,pH 为 7 左右,沸石用量与含磷废水固液比为 10 g/L 时,改性沸石对于磷的去除效果较为显著,达到了 80% 以上。

参考文献:

[1] 崔玉川,傅涛. 我国城市给水发展现状与特点[J]. 中国给水排水, 1999, 15(2):52-54.

[2] 吴舜泽,夏青,刘鸿亮. 中国流域水污染分析[J]. 环境科学与技术, 2000(2):1-6.

[3] 许保玖. 论水质科学与工程兼论 21 世纪的水处理技术[J]. 工业水处理, 2000, 20(1):1-4.

[4] 王宝贞. 水污染控制工程[M]. 北京:高等教育出版社, 1990.

[5] 徐亚同. 废水中氮磷的处理[M]. 上海:上海华东师范大学出版社, 1996:6-8.

[6] 夏宏生,向欣. 废水除磷技术及进展分析[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(1):125-128.

[7] 邓聪,邓春玲,杨育喜,等. 污水除磷技术[J]. 云南环境科学, 2003, 22(1):52-55.

[8] 段金明,刘启明,张金丽,等. 再生水处理工艺中混凝深度除磷研究[J]. 集美大学学报(自然科学版), 2010, 15

(1):31-35.

[9] 陈彬,吴志超. 天然沸石对氨氮吸附性能的研究[J]. 环境工程, 2009, 27(增刊):171-173.

[10] Wang Shaobin, Peng Yuelian. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(1):11-24.

[11] 董秉直,夏丽华,高乃云. 天然沸石去除腐殖酸和氨氮的研究[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(2):94-96.

[12] Karapina Nuray. Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2-3):1186-1191.

[13] 姜霞,周小宁,丁明玉,等. 天然沸石及改性沸石去除低浓度氨氮的研究[J]. 环境科学研究, 2008, 21(5):37-42.

[14] Widiastuti N, Wu H W, Ang H M, et al. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite[J]. Desalination, 2011, 277(1-3):15-23.

[15] 杨艳玲,李星,范茜. 复合铁铝吸附剂的制备及对水中痕量磷的去除[J]. 北京理工大学学报, 2009, 29(1):73-75+84.

[16] 段金明,林建清,方宏达,等. 改性沸石同步深度脱氮除磷的实验研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(5):829-833.

[17] 张楠,张大志,韩非,等. 改性沸石除磷影响因素的正交试验分析[J]. 天津城市建设学院学报, 2007, 13(2):131-134.

[18] 王巍. 改性沸石除磷吸附剂的制备及其性能研究[D]. 长春:吉林大学, 2010.

[19] Wang Junling, Feng Cuimin, Li Guibai. Performance and mechanism of poly-ferric sulfate for phosphorus removal in drinking water treatment[C]//. Bioinformatics and Biomedical Engineering. 3rd International Conference on. IEEE, Beijing, 2009:1-4.

[20] Fytianos K, Voudrias E, Raikos N. Modelling of phosphorus removal from aqueous sand waste water samples using ferric iron[J]. Environmental Pollution, 1998, 101(3):123-130.