

多孔粒状陶瓷负载水合氧化锆吸磷材料的制备及其性能研究

雷国元, 刘志军, 李陈君, 周 曼

(武汉科技大学矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要:以工业粉状废物为主要原料制备出粒径为2~4 mm, 孔隙率为45.93%, 表观密度为1.37 g/cm³, 单颗抗压强度为47.73 N的粒状陶瓷滤料, 并在其上负载水合氧化锆以制备吸磷材料, 考察其吸磷性能和影响因素。通过SEM、XRD和FT-IR对材料进行分析, 以研究其吸磷机制。结果表明: 滤料负载水合氧化锆后, 质量增加了20.48%, 比表面积由7.15 m²/g增大到19.35 m²/g, 大孔结构为主的孔隙结构变为以介孔结构为主。吸磷主要通过其表面的羟基和磷酸根之间的离子交换实现。在30℃、pH为7时, 其对磷酸根有较好的吸附能力, 饱和吸附量为10.79 mg/g。其吸附等温线符合Langmuir吸附模型, 吸附动力学符合二级吸附动力学模型。吸附后的滤料可在NaOH中再生, 经多次“吸附-解吸”后, 其吸附容量一直稳定在0.5 mg/g左右。

关键词:陶瓷滤料; 水合氧化锆; 除磷; 再生; 废水处理

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2012)01-0061-05

Preparation and properties of porous granular ceramics loaded with hydrous zirconium oxide as the phosphorus removal material

LEI Guo-yuan, LIU Zhi-jun, LI Chen-jun, ZHOU Man

(Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgical Mineral Resources, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The granular porous ceramic filtration media with 2 - 4 mm of particle size, 45.93% of porosity, 1.37 g/cm³ of apparent density and 47.73 N of single granule compression strength was prepared by industrial powder waste solid, on which the hydrous zirconium oxide was loaded for phosphorus removal from water. The phosphorus adsorption property of the prepared media was investigated. SEM, XRD and FT-IR were used to study the mechanism of phosphorus adsorption. The results show that, after being loaded with hydrous zirconium oxide, the mass increases by 20.48% and the specific surface increases from 7.15 to 19.35 m²/g. The modification makes the pore structures changing from macropore to mesopore. The phosphorus adsorption process is achieved by the ion exchange between hydroxyl and phosphate groups on the surface of the prepared media. The higher saturation adsorption capacity (10.79 mg/g) is obtained at 30℃ with pH 7. The sorption isotherm and sorption kinetics follow the Langmuir equation and the second-order model, respectively. The filtration media adsorbed phosphorus can be regenerated by NaOH solution, and the adsorption capacity remains at around 0.5 mg/g by several recycles of sorption-desorption.

Key words: ceramic filtration media; hydrous zirconium oxide; phosphorus removal; regeneration; wastewater treatment

常用的污水除磷方法有化学法、生物法、吸附法和结晶法。化学法存在成本较高、污泥较大等问题; 生物法运行稳定性较差; 结晶法仅适用于高磷浓度废水处理; 吸附法除磷具有高效、快速、无次生污染、运营简便等优点, 应用前景广泛^[1]。已有吸磷材料有: 黏土类矿物质、工业废物、稀有金属等^[1-7], 但其在使用中存在固液分离困难、难以重复利用、成本较高等问题。为此, 笔者以工业粉状废物为主要原料, 制备出一种强度、密度、孔隙率符合要求的廉价粒状陶瓷滤料, 并在其上负载水合氧化锆, 开发出一种对磷吸附能力强、循环使用性好的吸磷材料。

1 材料与方法

1.1 粒状多孔陶瓷的制备及水合氧化锆的负载

将工业粉状废物、造孔剂等原料干燥筛分后, 筛下产品按一定的质量比充分混合; 圆盘造球机成球后, 筛选出所需粒径(2~4 mm)的生球并在马弗炉中将其焙烧成粒状多孔陶瓷。将陶粒用HCl溶液浸泡24 h后, 依次经自来水、蒸馏水漂洗直至清洗液pH不再降低, 干燥后将陶粒和ZrOCl₂溶液均匀混合, 并水浴至干, 再于110℃干燥4 h; 然后用NaOH溶液清洗陶粒, 之后依次用自来水、蒸馏水漂洗, 直至清洗液pH为中性, 最后于110℃烘干待用。

收稿日期: 2011-08-10

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50578051)

作者简介: 雷国元(1964-), 博士, 教授, 主要研究方向为环境生物技术、水处理理论与工艺, leiguoyuanhit@126.com。

1.2 材料表征

按照 GB 1966—1980 规定的方法测定其孔隙率和表观密度;用电子压力试验机测定其抗压强度;用 AB104-N 型电子分析天平测定负载前后陶粒的质量变化;用 Autosorb-1-MP/LP 型比表面积测量仪测定其比表面积及孔径分布;用 XL30TMP 型扫描电子显微镜(荷兰 PHILIPS 公司生产)进行形貌特征及表面元素分析;用 HZG41B-PC 型 X 射线衍射仪进行物相分析;用 VERTEX70 型傅里叶红外光谱仪(德国 Bruker 公司生产)进行表面结构分析。

1.3 吸附实验

用蒸馏水配制 100 mL 一定浓度的 KH_2PO_4 溶液,加入到 250 mL 的锥形瓶中,用 NaOH 溶液和 HCl 溶液调节 pH,然后投入一定量的陶粒,放入恒温摇床上以 90 r/min 的速度振荡一段时间后,取样经滤纸过滤,用钼锑抗分光光度法(GB 11893—1989)测定其磷浓度。

1.4 解吸实验

在 50 mL 的比色管中,将 0.1 g 吸附了磷酸根的陶粒投加到 5 mL 浓度为 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液中,30℃ 下以 90 r/min 的速度振荡 16 h,上清液离心后测定其磷浓度,以此计算解吸磷量。解吸磷量与解吸前陶粒吸磷量之比来计算解吸率。

2 实验结果与讨论

2.1 材料表征分析

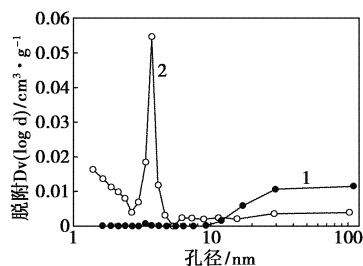
2.1.1 孔隙率、表观密度、抗压强度及质量测定

负载前,陶粒孔隙率、表观密度、单球抗压强度

分别为 45.93%、 1.37 g/cm^3 和 47.73 N,性能符合实际需要。负载前后陶粒质量分别为 25 g 和 30.12 g,负载效果较好。

2.1.2 比表面积及孔径测定

测定表明,陶粒负载水合氧化锆前后比表面积分别为 $7.15 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $19.35 \text{ m}^2/\text{g}$;负载前后陶粒孔径分布如图 1 所示。由图 1 可知,负载前滤料内部孔径多在 10 nm 以上,以大孔结构为主;负载后内部孔径多在 4 nm 左右,以介孔结构为主。所以,水合氧化锆同时负载在陶粒的外表面和内孔隙,使陶粒的内部孔径变小,比表面积增大。



1—负载前;2—负载后

图 1 滤料的孔径分布

2.1.3 表面元素及形态分析

负载水合氧化锆前后,陶粒表面元素分析结果如表 1 所示。由表 1 可知,负载后 Zr 元素质量分数达到了 2.5%,负载效果较好。SEM 分析表明,负载前滤料为多孔结构且表面粗糙,这有利于金属氧化物涂层的负载;负载后滤料表面新生许多微小颗粒状颗粒物,这些新生颗粒物可能是水合氧化锆。

(上接第 60 页)

印迹聚合物在水溶液中,通过 Scatchart 分析发现,印迹聚合物存在 2 种吸附位点,最大表观吸附量为 $7.5516 \mu\text{g}/\text{mg}$ 和 $11.9225 \mu\text{g}/\text{mg}$ 。平衡离解常数为 $9.2720 \times 10^{-3} \text{ mmol/L}$ 和 0.1892 mmol/L 。所制备的高选择性分子印迹聚合物可用于环境中有毒污染物质的去除,实现对微量物质吸附富集和分离检测。

参考文献

- [1] 成春喜,耿芹. HPLC 法测定从五倍子提取的单宁酸中焦性没食子酸的含量[J]. 化学与生物工程,2007,24(4):73-74.
- [2] 刘丽梅,项朋志. 焦性没食子酸在双水相中分配行为的研究[J]. 云南化工,2009,36(2):14-17,25.
- [3] 杜运平,张宗和. 焦性没食子酸的制备方法及应用[J]. 生物质化学工程,2011,45(1):47-52.
- [4] 王斌,王榕妹,王俊卿,等. 新型分子印迹材料研究进展[J]. 化学研究与应用,2010,22(2):129-135.

- [5] 黄萍,郑燕玉,卢英华,等. 4-氨基安替比林分子印迹聚合物的合成及吸附性质[J]. 泉州师范学院学报:自然科学版,2008,26(4):59-62.
- [6] 李国良,姚伟,韩建光,等. 农药丙溴磷分子印迹聚合物微球的制备与结合性能研究[J]. 分析测试学报,2009,28(2):207-211.
- [7] 申中兰,杨俊,朱晓兰,等. 甲胺磷分子印迹聚合物的结合机理及其分子识别特性的光谱学研究[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(1):78-81.
- [8] 杨卫海,严守雷,黄镭,等. 4-甲基咪唑印迹聚合物的制备及其识别特性研究[J]. 中国酿造,2009,206(5):73-76.
- [9] 贺敏强,宋承成,陈永强,等. 芹菜素分子印迹聚合物的分子识别性能及机理[J]. 江苏大学学报:自然科学版,2010,31(5):596-600.
- [10] 张成丽,周艳梅,马同森,等. 利福平分子印迹聚合物微球的制备及性能研究[J]. 河南大学学报:自然科学版,2010,40(5):483-488.
- [11] 陈奋强,刘守信,房喻,等. 鹅去氧胆酸分子印迹聚合物微球的制备及选择性分子识别[J]. 高等学校化学学报,2007,28(11):2195-2199. ■

表1 滤料的表面元素

元素	O	Al	Si	Cl	K	Ti	Fe	Zr	全部
负载前质量分数/%	62.89	15.43	17.25	—	—	—	4.44	—	100
负载后质量分数/%	34.40	6.73	10.87	30.17	2.19	1.13	12	2.5	100
负载前原子分数/%	75.65	11.01	11.82	—	—	—	1.53	—	100
负载后原子分数/%	54.30	6.3	9.78	21.49	1.42	0.59	5.43	0.69	100

2.1.4 物相分析

负载前后陶粒的 XRD 分析结果如图 2 所示。由图 2 可知,负载后出现 ZrO₂ 衍射峰,说明有锆的氧化物负载于陶粒之中。

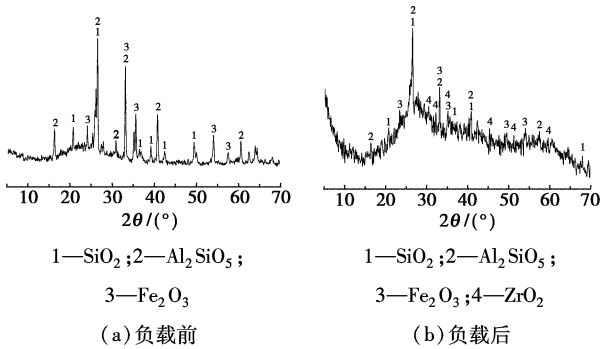


图2 陶粒的 XRD 图谱

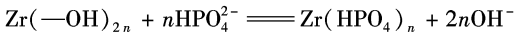
2.1.5 红外谱图分析

陶粒的漫反射红外光谱分析结果如图 3 所示。由图 3 可知,曲线 1 中 3 444、1 628 cm⁻¹ 分别对应于羟基的伸缩振动和水分子的弯曲振动峰,1 087 cm⁻¹ 为 Si—O 的伸缩振动峰^[8]。曲线 2 与曲线 1 相比,3 396、1 633 cm⁻¹ 处吸收峰变大,说明经负载后滤料中形成了大量羟基。曲线 3 与曲线 2 相比,3 396、1 633 cm⁻¹ 处吸收峰明显减弱,说明滤料中的羟基和水中磷酸根等阴离子发生离子交换后明显减少。2 925、1 526 cm⁻¹ 和 1 398 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰,其中 2 925 cm⁻¹ 处吸收峰为 CO₃²⁻-H₂O 之间的桥接作用而形成的氢键吸收峰,1 526、1 398 cm⁻¹ 处为 CO₃²⁻ 晶格振动的吸收峰,说明滤料对 CO₃²⁻ 也存在吸附。由于磷酸根的吸收峰在 1 120 ~ 940 cm⁻¹,与 Si—O 的伸缩振动峰重叠,其存在与否在图中难以显示,但吸附前后溶液磷浓度显著变化充分说明磷酸根在滤料上发生吸附。曲线 4 与曲线 3 相比,2 925、1 526、1 398 cm⁻¹ 处吸收峰基本消失,说明 CO₃²⁻ 被脱去。3 396、1 633 cm⁻¹ 处吸收峰变大,

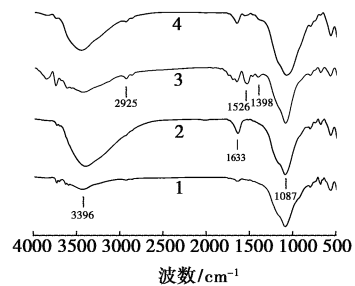
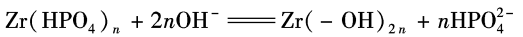
说明磷酸根与羟基的交换为可逆的,经解吸后滤料表面又重新形成了羟基,滤料的吸附能力得到了再生。所以,XRD 和 FT-IR 分析证实吸磷陶粒表面存在水合氧化锆。

其吸附-解吸反应式如下:

吸附过程:



解吸过程:



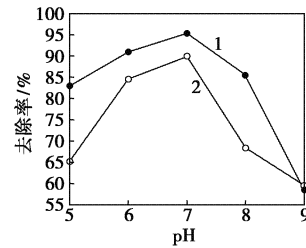
1—负载前;2—负载后;3—吸附后;4—解吸后

图3 陶粒的红外图谱

2.2 吸附实验

2.2.1 初始 pH 对磷去除率的影响

在温度为 30℃,水中总磷浓度分别为 15 mg/L 和 20 mg/L,滤料浓度为 2 g/L,吸附时间为 16 h,初始 pH 对磷去除率的影响如图 4 所示。由图 4 可知,pH 为 7 时,除磷能力最强;pH 过高或过低时,磷去除率都较低。



1—15 mg/L;2—20 mg/L

图4 初始 pH 对磷去除率的影响

2.2.2 滤料质量浓度对磷去除率的影响

在温度为 30℃,水中磷质量浓度为 20 mg/L,pH 分别为 6 和 7,吸附时间为 16 h,滤料用量对磷去除率的影响如图 5 所示。由图 5 可知,随着滤料质量浓度的增加,磷的去除率逐渐变大,当质量浓度达到 3 g/L 时,去除率达 97.91%,出水中磷的质量浓度在 0.5 mg/L 以下,达到《城镇污水处理厂污染

物排放标准》(GB 18918—2002)一级标准的A标准。此后,去除率随滤料用量变化的趋势趋于平缓。

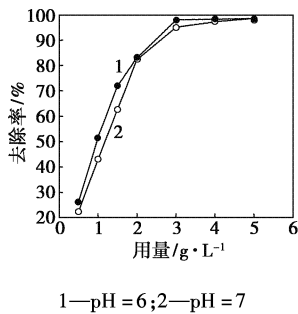


图5 陶粒质量浓度对磷去除率的影响

2.2.3 吸附时间对磷去除率的影响

在温度为30℃,水中磷质量浓度为20 mg/L, pH为7,滤料质量浓度分别为2、3 g/L时,吸附时间对磷去除率的影响如图6所示。从图6可看出,改性滤料对磷的去除率随吸附时间的延长逐渐变大。初始4 h内,滤料吸附除磷的速率较快;时间超过4 h后,磷的吸附趋于平衡,去除率增加幅度很小。

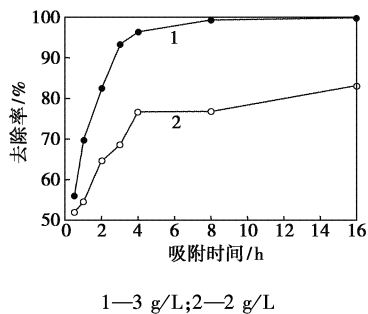


图6 吸附时间对磷去除率的影响

2.2.4 温度对磷去除率的影响

在温度分别为15、30℃和40℃,水中磷质量浓度为20 mg/L, pH为7,滤料质量浓度为2 g/L的条件下,磷去除率随时间的变化如图7所示。由图7可知,温度30℃左右比较适宜。

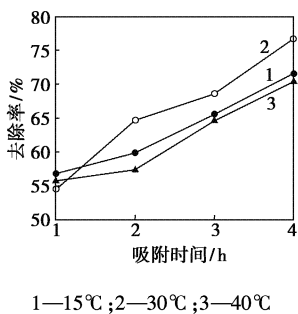


图7 温度对磷去除率的影响

2.2.5 阴离子对磷去除率的影响

在温度为30℃,废水磷质量浓度为20 mg/L,

pH为7,滤料质量浓度为2 g/L,振荡时间为16 h的条件下,不同阴离子对磷吸附效果的影响如图8所示。由图8可知,在80 mg/L内,Cl⁻和NO₃⁻对磷去除率的影响很小,而SO₄²⁻和CO₃²⁻的存在对磷去除率有较大影响。原因是,SO₄²⁻、CO₃²⁻和磷酸根会发生竞争吸附,从而降低磷酸根吸附量。

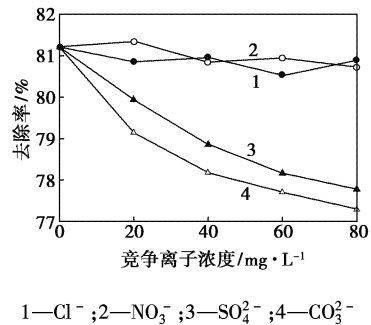


图8 阴离子对磷去除率的影响

2.3 “吸附-解吸”循环实验

分别称取5份质量为0.1 g的陶粒,按照1.3和1.4的方法做5组平行的“吸附-解吸”实验,取其实验结果的平均值考察“吸附-解吸”效果。吸附实验条件:温度为30℃,振荡时间为16 h,一次吸附实验中废水磷质量浓度为20 mg/L,2到8次废水磷质量浓度为4 mg/L。吸附容量、解吸率与“吸附-解吸”循环次数之间的关系如表2所示。由表2可以看出,1次“吸附-解吸”后,陶粒的除磷能力严重衰减,但之后陶粒的可再生性较好,吸附容量一直保持在0.5 mg/g左右,解吸率均超过70%。

表2 吸附/解吸次数和吸附容量q_e及解吸率的关系

吸附/解吸次数	1	2	3	4
吸附容量 q _e /mg·g ⁻¹	8.49	0.52	0.53	0.51
解吸率/%	31.46	126.52	99.99	72.24
吸附/解吸次数	5	6	7	8
吸附容量 q _e /mg·g ⁻¹	0.59	0.54	0.52	0.47
解吸率/%	84.12	79.13	72.18	72.53

3 吸附等温线

Freundlich 等温方程和 Langmuir 等温方程中, q_e - C_e 之间的关系分别为: lgq_e = lgk_f + (1/n) lgC_e 和 C_e/q_e = C_e/q₀ + 1/(bq₀), 式中: q_e 为吸附容量 (mg/g); C_e 为平衡浓度 (mg/L); q₀ 为饱和吸附容量 (mg/g); k_f、n、b 为吸附系数。由 2.2.2 实验结果可得的吸附等温线如图9所示。对图中的数据分别进行 (C_e/q_e) - C_e 及 lnq_e - lnC_e 线性回归,可求出模型常数,结果如表3所示。由此可知,吸附等温线

比较符合 Langmuir 方程。

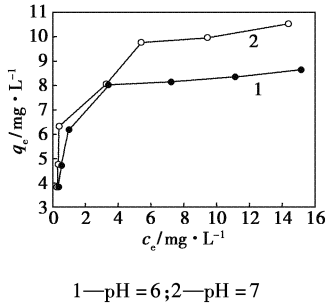


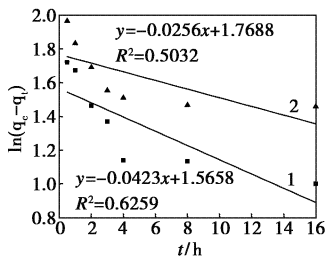
图9 不同 pH 条件下的磷吸附等温线

表3 吸附等温线回归参数

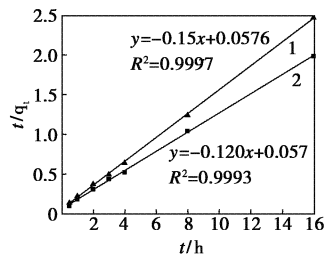
pH	Freundlich 方程			Langmuir 方程		
	k_f	n	R^2	q_0	b	R^2
6	0.000564	0.223	0.8971	8.818	0.221	0.9996
7	6.167	4.482	0.8616	10.785	1.719	0.9967

4 吸附动力学

一、二级反应速率方程表达式分别为: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t/2.303$ 和 $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$, 式中: q_e 为平衡吸附量 (mg/g); q_t 为 t 时刻吸附容量 (mg/g); k_1 为一级模型吸附速率常数 (h^{-1}); k_2 为二级模型吸附速率常数 ($g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$)。对图 6 中的数据进行一、二级反应速率方程拟合,如图 10 所示。由此可以看出,吸附符合二级反应动力学模型,在 2 种工况条件下,相关系数 R^2 均大于 0.999。



(a) 一级反应动力学模型



(b) 二级反应动力学模型

1—2 g/L; 2—3 g/L

图10 吸附动力学模型的拟合结果

5 结论

(1) 用工业粉尘废物制备了孔隙率为 45.93%, 表观密度为 $1.37 g/cm^3$ 的多孔陶粒, 并在其上负载水合氧化锆, 制备出吸附容量大、再生性好的吸磷材料。

(2) 温度为 $30^\circ C$ 、pH 为 7 时, 吸磷陶粒的吸磷能力最大; 反应 4 h 后, 吸附基本达到平衡, 其饱和吸附量达到 $10.79 mg/g$ 。 Cl^- 和 NO_3^- 对吸磷性能影响很小; CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 对吸磷性能影响较大, 吸磷能力随离子浓度增加而降低。滤料吸磷后, 可用 NaOH 溶液再生, 一次“吸附-再生”循环后, 吸附容量从 $8.49 mg/g$ 降低到 $0.52 mg/g$, 之后吸附容量、解吸率一直保持在 $0.5 mg/g$ 左右和 70% 以上。

(3) 吸磷陶粒对磷的吸附等温线符合 Langmuir 吸附类型; 其吸附动力学符合二级吸附动力学模型。

致谢: 此研究得到清华大学核能与新能源技术研究院王建龙教授的支持与指导, 特此致谢!

参考文献

- [1] De-Bashan Luz E, Bashan Yoav. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer(1997—2003) [J]. Water Research, 2004, 38:4222 - 4246.
- [2] Wei X C, Viadero Jr Roger C, Bhojappa Shilpa. Phosphorus removal by acid mine drainage sludge from secondary effluents of municipal wastewater treatment plants [J]. Water Research, 2008, 42: 3275 - 3284.
- [3] Genz Arne, Kormmüller Anja, Jekel Martin. Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide [J]. Water Research, 2004, 38:3523 - 3530.
- [4] 姚淑华, 刘丹, 石中亮. 粉煤灰负载水合氧化铁处理含磷(V)废水 [J]. 过程工程学报, 2008, 8(5): 882 - 886.
- [5] 项学敏, 刘颖, 周集体, 等. 水合氧化铁对废水中磷酸根的吸附-解吸性能研究 [J]. 环境科学, 2008, 29(11): 3059 - 3063.
- [6] Tian Senlin, Jiang Peixi, Ning Ping, et al. Enhanced adsorption removal of phosphate from water by mixed lanthanum/aluminum pillared montmorillonite [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 151: 141 - 148.
- [7] Liu H L, Sun X F, Yin C Q, et al. Removal of phosphate by mesoporous ZrO_2 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151: 616 - 622.
- [8] 邓芹英, 刘岚, 邓慧敏. 波谱分析教程 [M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2007: 54 - 73. ■