

文章编号: 1674 - 5566(2012)05 - 0800 - 09

镧改性沸石对水中磷酸盐和铵的去除性能

李 佳, 林建伟, 詹艳慧, 印春生

(上海海洋大学 海洋科学学院, 上海 201306)

摘 要: 采用镧氢氧化物对天然沸石进行改性, 通过实验研究了该镧改性沸石对水中磷酸盐和铵的去除性能, 并探讨了相关的去除机制, 结果表明, 镧改性沸石对水中的磷酸盐和铵具有很好的去除能力。准二级动力学模型适合描述镧改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附过程。镧改性沸石对水中磷酸盐的吸附平衡数据较好地满足了 Langmuir 等温吸附模型。镧改性沸石对水中铵的吸附平衡数据较好地满足了 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 等温吸附模型。镧改性沸石对水中磷酸盐和铵的去除过程属于自发的、吸热的及熵增加的过程。当 pH 由 3 逐渐增加到 10 时, 镧改性沸石对水中磷酸盐的去除能力逐渐下降; 当 pH 由 10 增加到 12 时, 对磷酸盐的去除能力明显下降。当 pH 位于 3~7 时, 镧改性沸石对水中铵的去除能力较高; 当 pH 由 7 逐渐增加到 12 时, 对铵的去除能力逐渐下降。镧改性沸石对水中磷酸盐的去除能力不受离子强度的影响, 亦不受共存的 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子的影响。镧改性沸石对水中铵的去除能力不受共存的 Mg^{2+} 的影响, 而受共存的 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 的影响较大。镧改性沸石对磷酸盐的吸附机制包括静电吸引作用、配位体交换和路易斯酸碱反应。镧改性沸石去除水中铵的主要机制为阳离子交换作用。

研究亮点: 天然沸石可以有效去除水中的氨氮, 但是对水中磷酸盐的去除能力较差。已有研究表明镧氢氧化物可以有效去除水中的磷酸盐。本文采用镧氢氧化物对天然沸石进行改性以提高其对水中磷酸盐的去除能力, 并研究了该镧氢氧化物改性沸石对水中磷酸盐和铵的去除性能。

关键词: 镧改性沸石; 磷酸盐; 铵; 去除

中图分类号: X 131. 2

文献标志码: A

氮、磷等营养盐是水体浮游植物生长繁殖所必需的元素。但是, 当水体中氮、磷浓度过高时, 也会引起水体的富营养化, 致使藻类及其他浮游生物大量繁殖, 水中溶解氧浓度降低, 水质恶化, 鱼类及其他生物大量死亡^[1-2]。人类所产生的废水中通常含有较高浓度的氮和磷, 如不加以处理直接排入水体中, 则会引起水体中氮和磷浓度的急剧增加。因此, 有效去除废水中的氮和磷, 对控制水体的富营养化具有重要的意义^[3-4]。废水中磷酸盐的去除方法主要包括化学沉淀法、生物法和吸附法等^[3,5]。废水中氨氮的去除方法主要包括生物法、空气吹脱法、化学沉淀法和吸附法

等^[4]。其中, 吸附法通常被认为是一种可以有效去除废水中磷酸盐和氨氮的方法。

天然沸石是一族具有骨架状结构的多孔性硅酸盐晶体, 通常具有较好的阳离子交换特性^[6-7]。近年来利用天然沸石的阳离子交换特性去除废水中的氨氮已经引起国内外研究人员的广泛关注^[6-15]。但是, 天然沸石对废水中磷酸盐的去除能力较差^[16]。因此, 采取适当的方法对天然沸石进行改性以提高其对废水中磷酸盐的去除能力是非常必要的。镧是一种稀土元素^[17], 已有研究表明, 采用镧对固体材料进行改性可以提高其对水中磷酸盐的去除能力, 并且采用镧氢氧

收稿日期: 2012-04-10 修回日期: 2012-05-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(50908142); 上海市科学技术委员会项目(10230502900); 上海市教育委员会重点学科建设项目(J50702); 上海海洋大学博士启动基金项目(B-5301-11-0202-0219); 长江水环境教育部重点实验室开放课题(YRWEF201107)

作者简介: 李 佳(1988—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制原理与技术。E-mail:m13788938720@163.com

通讯作者: 林建伟, E-mail:jwlin@shou.edu.cn

化物改性固体材料对水中磷酸盐的去除能力优于镧氧化物改性固体材料^[17-20]。因此,采用镧氢氧化物对天然沸石进行改性预期可以提高其对水中磷酸盐的吸附能力。但是,目前国内外关于镧氢氧化物改性沸石去除水中磷酸盐和铵的研究尚鲜见报道。为此,本文采用镧氢氧化物对天然沸石进行改性,通过实验考察了该镧改性沸石对水中磷酸盐和铵的去除性能,并探讨了相关的去除机制,以期为高效废水脱氮除磷技术的发展提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用天然沸石产自浙江省缙云县,它的粒径小于 0.075 mm。该天然沸石的阳离子交换容量为 1 300 ~ 1 800 mmol/kg, Si/Al 摩尔比为 4.25 ~ 5.25。X 射线衍射分析结果表明该天然沸石含 66% 斜发沸石、19% 丝光沸石和 15% 二氧化硅。实验过程中所用的化学试剂均为分析纯。实验用水均为去离子水。

1.2 改性沸石的制备

准确称取 10 g 天然沸石并放入 100 mL 水中,形成悬浊液,再加入 5 g 硝酸镧,通过磁力搅拌使硝酸镧溶解并且使天然沸石处于悬浮状态,再用 2 mol/L 的 NaOH 溶液调节混合液的 pH 为 10.0。反应完成后进行固液分离,再采用去离子水清洗固体直至上清液 pH 为 7.0 左右,最后将固体置于 105 °C 烘箱内烘干,破碎后即得镧改性沸石。

1.3 实验方法

通过吸附实验考察了吸附剂投加量对镧改性沸石吸附水中磷酸盐和铵的影响。实验步骤为:首先采用 KH_2PO_4 和 NH_4Cl 分别配制初始浓度为 50 mg/L 的磷酸盐溶液和初始浓度为 10 mg/L 的铵溶液,并采用 0.1 mol/L 的 HCl 和 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节它们的 pH 至 7;随后分别取体积为 25 mL 的上述溶液置于一系列锥形瓶中,并加入吸附剂投加浓度分别为 0.4、0.8、1.2、1.6、2.0、2.4、3.2、4.0、4.8 和 6.0 g/L 的镧改性沸石,再将上述锥形瓶置于 298 K 恒温振荡器中以 150 r/min 的振荡速度进行振荡;反应 24 h 后取出锥形瓶中的混合液进行固液分离,再采用钼锑抗分光光度法测定上清液中的磷酸盐浓

度,以及采用水杨酸-次氯酸盐分光光度法测定上清液中的铵浓度。进一步通过吸附实验考察了溶液 pH、反应时间、初始吸附质浓度、反应温度、离子强度及共存离子等因素对镧改性沸石吸附水中磷酸盐和铵的影响,实验步骤类似于吸附剂投加量影响实验。对于磷酸盐吸附实验,吸附剂投加浓度均为 1 g/L。对于铵吸附实验,吸附剂投加浓度均为 4 g/L。实验所用溶液的体积均为 25 mL。除溶液 pH 影响实验外,吸附实验所用溶液的 pH 为 7。除反应时间影响实验外,吸附实验的反应时间为 24 h。除初始吸附质浓度和反应温度影响实验外,吸附实验的反应温度为 298 K。对于溶液 pH 影响实验,磷酸盐溶液的初始浓度为 100 mg/L,铵溶液的初始浓度为 40 mg/L,溶液 pH 为 3 ~ 12。对于反应时间影响实验,磷酸盐溶液的初始浓度为 60 mg/L,铵溶液的初始浓度为 30 mg/L。对于初始吸附质浓度和反应温度影响实验,磷酸盐溶液的初始浓度为 30 ~ 150 mg/L,铵溶液的初始浓度为 10 ~ 45 mg/L。对于离子强度影响实验,溶液的磷酸盐初始浓度为 100 mg/L,采用 NaCl 将溶液的离子强度分别调节至 0、0.05、0.1、0.2、0.4、0.6 和 0.8 mol/L。对于共存阴离子影响实验,溶液的磷酸盐初始浓度为 100 mg/L,溶液共存的 Cl^- 、 HCO_3^- 或 SO_4^{2-} 浓度分别为 0、1、2、6、8 和 10 mmol/L。对于共存阳离子影响实验,溶液的铵初始浓度为 40 mg/L,溶液共存的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 浓度分别为 0、0.5、1、2、4、6、8 或 10 mmol/L。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂投加量对去除效果的影响

吸附剂投加量对镧改性沸石去除水中磷酸盐和铵影响的实验结果分别见图 1 和图 2。由图 1 可以看出,当吸附剂投加量较低时,镧改性沸石对磷酸盐的去除率随着吸附剂投加量的增加显著上升。当吸附剂投加量由 0.4 g/L 增加到 1.2 g/L 时,镧改性沸石对磷酸盐的去除率由 48.6% 增加到了 99.8%。当进一步增加吸附剂投加量时,镧改性沸石对磷酸盐的去除率基本保持不变。由图 2 可以看出,随着吸附剂投加量的增加,镧改性沸石对铵的去除率逐渐升高。由图 1 和图 2 还可以看出,镧改性沸石对磷酸盐和铵的单位吸附量均随着吸附剂投加量的增加而逐渐

下降。

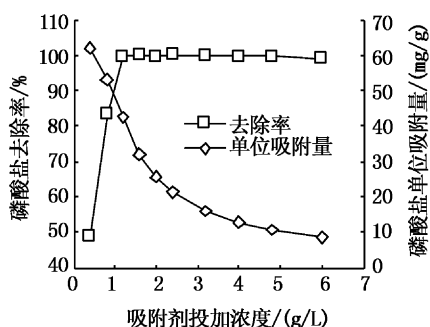


图1 投加量对镧改性沸石吸附磷酸盐的影响
Fig.1 Effect of dosage on phosphate removal by La-modified zeolite

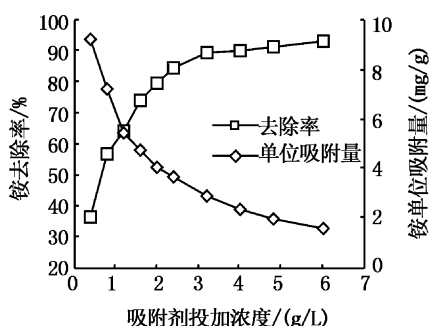


图2 投加量对镧改性沸石吸附铵的影响
Fig.2 Effect of dosage on ammonium removal by La-modified zeolite

2.2 溶液 pH 对去除效果的影响

图3和图4分别为溶液 pH 对镧改性沸石去除水中磷酸盐和铵影响的实验结果。

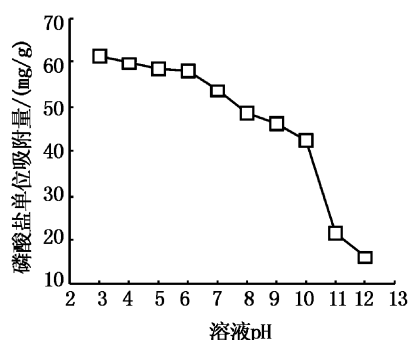


图3 溶液 pH 对镧改性沸石吸附磷酸盐的影响
Fig.3 Effect of pH on phosphate removal by La-modified zeolite

由图3可以看出,当溶液 pH 由3逐渐增加到10时,镧改性沸石对磷酸盐的单位吸附量逐渐下降;当溶液 pH 继续增加时,镧改性沸石对磷

酸盐的单位吸附量急剧下降。天然沸石的硅铝四面体骨架结构本身带负电,所以它不可能通过静电吸引作用去除水中带负电的磷酸盐^[16]。有研究表明,采用 pH 漂移法测定的镧氢氧化物的等电点为 8.0;当溶液 pH 低于等电点时,镧氢氧化物表面带正电,它去除水中磷酸盐的机制包括 3 种,即吸附剂表面带正电基团 La-OH_2^+ 和水中带负电磷酸盐之间的静电吸引、吸附剂表面的羟基基团和水中磷酸盐之间的配位体交换以及吸附剂表面镧活性位点与磷酸盐中氧原子之间的路易斯酸碱反应;当溶液 pH 大于等电点时,镧氢氧化物表面带负电,它去除水中磷酸盐的机制为配位体交换和路易斯酸碱反应^[20]。

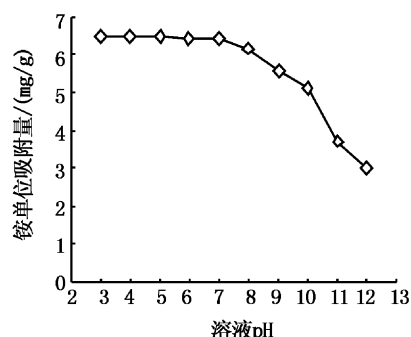


图4 溶液 pH 对镧改性沸石吸附铵的影响
Fig.4 Effect of pH on ammonium removal by La-modified zeolite

有研究表明,镧吸附位上的 $-\text{OH}_2^+$ 基团比 $-\text{OH}$ 基团更有利于与水中的磷酸盐发生配位体交换^[20]。当溶液 pH 由3逐渐增加到8时,镧改性沸石表面带正电的 La-OH_2^+ 基团逐渐减少,导致通过配位体交换去除的磷酸盐量减少,以及导致通过静电吸引作用去除的磷酸盐量减少,从而导致镧改性沸石对水中磷酸盐的单位吸附量减少。当溶液 pH 由8逐渐增加到10时,镧改性沸石表面的 La-OH 基团数量逐渐减少而 La-O^- 基团数量逐渐增加,导致通过配位体交换作用去除的磷酸盐量减少,以及导致带负电的镧改性沸石表面与带负电的磷酸盐之间的静电排斥作用增强,从而导致镧改性沸石对水中磷酸盐的单位吸附量减少。当溶液 pH 由10增加到12时,导致通过配位体交换作用去除的磷酸盐量明显减少,以及导致带负电的镧改性沸石表面与带负电的磷酸盐之间的静电排斥作用明显增强,从而导致镧改性沸石对水中磷酸盐的单位吸附量明显降

低。

由图 4 可以看出,当 pH 由 3 增加到 7 时,镧改性沸石对铵的单位吸附量基本保持不变。随着 pH 的继续增加,镧改性沸石对铵的单位吸附量逐渐下降。有研究表明,天然沸石去除水中铵的主要机制是与沸石中可交换阳离子之间的离子交换^[10]。因此,阳离子交换作用是镧改性沸石去除水中铵的主要机制。溶液中氨氮存在以下的反应^[21]:



当溶液 pH 由 7 增加到 12 时,溶液中 OH^- 离子浓度增加,促使方程(1)向右侧进行,导致溶液中以分子形态存在的氨氮量增加,进而导致通过阳离子交换作用^[21]吸附到沸石表面的氨氮量减少,最终导致镧改性沸石对氨氮的单位吸附量下降。

2.3 吸附动力学

图 5 和图 6 分别为镧改性沸石吸附水中磷酸盐和铵的动力学曲线。由图 5 和图 6 可以看出,镧改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附动力学过程的趋势是一致的,均符合“初期快速吸附,后期缓慢平衡”的特点。

准一级动力学吸附模型和准二级动力学吸附模型经常被用于描述吸附剂对吸附质的吸附动力学过程^[22-23]。准一级吸附动力学方程的数学表达式为^[23]:

$$\ln(q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2)$$

式中: q_e 为理论平衡单位吸附量 (mg/g); q_t 为 t 时刻的单位吸附量 (mg/g); t 为吸附时间 (min); k_1 为准一级吸附动力学速率常数 (min^{-1})。准二级吸附动力学方程的数学表达式为^[23]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (3)$$

式中: k_2 为准二级吸附动力学速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

对图 5 和图 6 的实验结果进行线性化数据处理,分别以 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 和 t/q_t 对 t 作图,并通过线性拟合直线的斜率和截距求出 k_1 、 k_2 以及理论平衡吸附容量 $q_{e, \text{cal}}$, 结果见表 1。

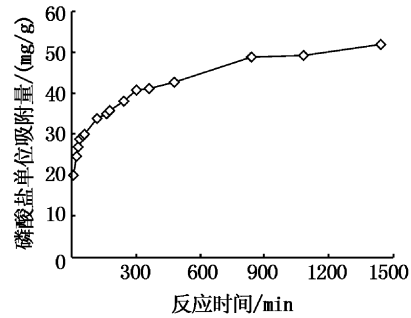


图 5 镧改性沸石对磷酸盐的吸附动力曲线
Fig. 5 Adsorption kinetics of phosphate on La-modified zeolite

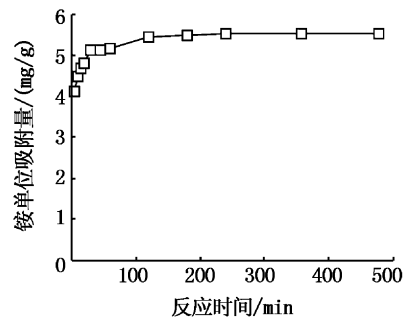


图 6 镧改性沸石对铵的吸附动力曲线
Fig. 6 Adsorption kinetics of ammonium on La-modified zeolite

表 1 动力学模型常数和拟合相关系数

Tab. 1 Parameters and correlation coefficients of kinetic models used in this study

吸附质	$q_{e, \text{exp}}$ /(mg/g)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		k_1 /(min^{-1})	$q_{e, \text{cal}}$ /(mg/g)	R^2	k_2 /[$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]	$q_{e, \text{cal}}$ /(mg/g)	R^2
磷酸盐	52.1	0.002 18	25.6	0.969	0.000 327	52.4	0.995
铵	5.52	0.022 4	1.18	0.981	0.064 5	5.56	> 0.999

由表 1 可以看出,虽然准一级动力学模型拟合的相关系数较高,但是计算出的平衡单位吸附量 q_e 与实验值相差较大。因此,准一级动力学模型不适合描述镧改性沸石吸附水中磷酸盐和铵

的动力学过程。由表 1 还可以看出,准二级动力学模型拟合的相关系数非常高,并且计算出的平衡单位吸附量 q_e 与实验值较为接近。因此,镧改性沸石吸附水中磷酸盐和铵的动力学过程可以

采用准二级动力学模型加以描述。

2.4 吸附等温线

镧改性沸石对水中磷酸盐和铵的等温吸附线分别见图 7 和图 8。由图 7 和图 8 可以看出, 镧改性沸石对水中磷酸盐和铵的单位吸附量均随着平衡浓度的增加而增加。此外, 镧改性沸石对水中磷酸盐和铵的单位吸附量随着反应温度的增加而增加。这说明温度越高越有利于镧改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附。

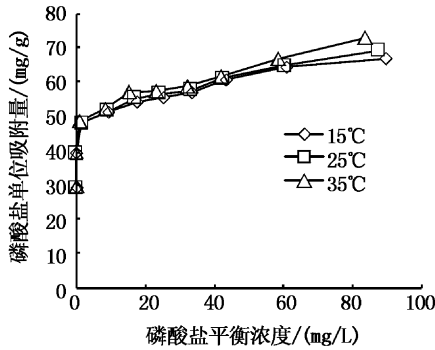


图 7 镧改性沸石对磷酸盐的等温吸附线
Fig. 7 Adsorption isotherms of phosphate on La-modified zeolite

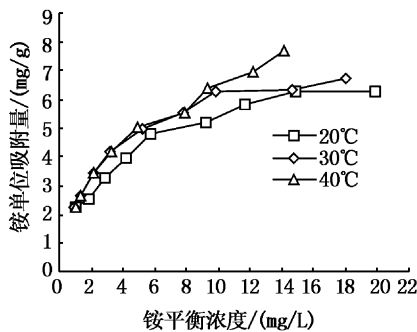


图 8 镧改性沸石对铵的等温吸附线
Fig. 8 Adsorption isotherms of ammonium on La-modified zeolite

Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich

(D-R)等温吸附模型经常被用于描述吸附剂对吸附质的吸附特征^[24]。Langmuir 等温吸附模型的数学表达式为^[24]：

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (4)$$

式中： q_e 为吸附剂对吸附质的平衡单位吸附量 (mg/g)； q_m 为吸附剂对吸附质的最大单位吸附量 (mg/g)； C_e 为吸附质的平衡浓度 (mg/L)； K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数 (L/mg)。

Freundlich 等温吸附模型的数学表达式为^[24]：

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

式中： K_F 和 $1/n$ 均为 Freundlich 吸附平衡常数。

D-R 等温吸附模型的数学表达式为^[24]：

$$\ln q_e = \ln q_m - K_D \varepsilon^2 \quad (6)$$

式中： q_e 为吸附剂对吸附质的平衡单位吸附量 (mol/g)； q_m 为吸附剂对吸附质的最大单位吸附量 (mol/g)； K_D 为与吸附能有关的常数 (mol²/kJ²)； ε 为 Polanyi 吸附势, 用方程表示为 $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$ ； C_e 为吸附质的平衡浓度 (mol/L)； T 为绝对温度 (K)； R 为理想气体常数 [8.314 J/(mol · K)]。平均吸附自由能 E (kJ/mol), 指溶液中的吸附质从无穷远处转移到固体表面时自由能的变化, 用方程表示为^[24]：

$$E = (2K_D)^{-0.5} \quad (7)$$

E 的大小可以用来描述吸附机制的类型: 当 $1 < E < 8$ kJ/mol 时, 主要为物理吸附; 当 $8 < E < 16$ kJ/mol 时, 主要为离子交换; 当 $20 < E < 40$ kJ/mol 时, 主要为化学吸附^[24]。

采用 Langmuir、Freundlich 和 D-R 模型对图 7 和图 8 的数据进行线性拟合, 拟合结果见表 2。

表 2 镧改性沸石对磷酸盐和铵的等温吸附模型参数值

Tab. 2 Isotherm parameters for phosphate and ammonium adsorption onto La-modified zeolite

吸附质	温度/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型			D-R 模型			
		$q_m/(mg/g)$	$K_L/(L/mg)$	R^2	K_F	$1/n$	R^2	$q_m/(mmol/g)$	$E/(kJ/mol)$	$K_D/(mol^2/kJ^2)$	R^2
磷酸盐	288	66.2	0.423	0.995	42.6	0.0932	0.938	0.819	25.6	0.000 761	0.939
	298	68.0	0.392	0.992	44.2	0.0869	0.937	0.807	28.0	0.000 638	0.931
	308	70.9	0.362	0.989	45.6	0.0860	0.906	0.821	29.4	0.000 577	0.892
铵	293	7.37	0.312	0.993	2.23	0.379	0.975	1.08	11.4	0.00 386	0.979
	303	7.59	0.395	0.998	2.50	0.374	0.966	1.17	11.9	0.00 355	0.980
	313	9.17	0.266	0.979	2.34	0.448	0.990	1.62	11.3	0.00 392	0.993

从表 2 可以看出,Langmuir 等温吸附模型可以较好地用于描述镧改性沸石对磷酸盐等温吸附行为,这说明镧改性沸石对水中磷酸盐的吸附属于单分子层吸附。Langmuir、Freundlich 和 D-R 等温吸附模型均可以较好地用于描述镧改性沸石对水中铵的等温吸附行为。根据 D-R 模型计算得到的镧改性沸石吸附水中磷酸盐的平均吸附自由能值为 25.6 ~ 29.4 kJ/mol,介于 20 ~ 40 kJ/mol 之间,说明溶液 pH 为 7 条件下镧改性沸石对水中磷酸盐的吸附属于化学吸附。考虑到 D-R 模型对镧改性沸石吸附磷酸盐平衡数据的拟合相关系数较低,因此上述结论不是非常可靠。根据 D-R 模型计算得到的镧改性沸石吸附水中铵的平均吸附自由能值为 11.3 ~ 11.9 kJ/mol,介于 8 ~ 16 kJ/mol 之间,说明溶液 pH 值为 7 条件下镧改性沸石对水中铵的吸附属于离子交换。

2.5 吸附热力学参数

吉布斯自由能变、焓变和熵变等吸附热力学参数的计算公式为^[25]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (10)$$

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (11)$$

式中: ΔG° 为吉布斯自由能变(kJ/mol); ΔH° 为焓变(kJ/mol); ΔS° 为熵变[J/(mol·K)]; K 为平衡吸附系数(mL/g); R 为理想气体常数[8.314 J/(mol·K)]; T 为绝对温度(K)。计算得到的镧改性沸石吸附水中磷酸盐和铵的热力学参数见表 3 和表 4。

表 3 镧改性沸石吸附磷酸盐的热力学参数
Tab.3 Thermodynamic parameters for phosphate adsorption onto La-modified zeolite

C_0 /(mg/L)	ΔH° /(kJ/mol)	ΔS° /[J/(mol·K)]	ΔG° /(kJ/mol)		
			288 K	298 K	308 K
150	5.87	75.2	-15.8	-16.5	-17.3

表 4 镧改性沸石吸附铵的热力学参数

Tab.4 Thermodynamic parameters for ammonium adsorption onto La-modified zeolite

C_0 /(mg/L)	ΔH° /(kJ/mol)	ΔS° /[J/(mol·K)]	ΔG° /(kJ/mol)		
			293 K	303 K	313 K
45	20.5	118	-14.0	-14.9	-16.4

由表 3 和表 4 可以看出,不同温度下吉布斯自由能变 ΔG° 均为负值,说明镧改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附过程属于自发过程。焓变 ΔH° 为正值,说明镧改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附为吸热反应。熵 ΔS° 变为正值,说明反应吸热后增加了固-液界面上物质的混乱度。

2.6 离子强度对去除效果的影响

图 9 为离子强度对镧改性沸石去除水中磷酸盐影响的实验结果。由图 9 可以看出,当离子强度由 0 增加到 0.1 mol/L 时,镧改性沸石对水中磷酸盐的单位吸附量基本保持不变;当离子强度进一步由 0.1 增加到 0.8 mol/L 时,镧改性沸石对水中磷酸盐的单位吸附量由 57.6 下降到 53.2 mg/g。这说明离子强度对镧改性沸石去除水中磷酸盐有影响,但是影响程度较低。有研究表明,如果磷酸盐主要通过静电力作用以外层配合物的形式被吸附到金属氧化物吸附剂表面,则离子强度会抑制吸附过程;如果磷酸盐主要以内层配合物的形式被吸附到金属氧化物表面,则离子强度对吸附过程无影响或促进吸附过程^[26]。因此,图 9 的实验结果说明了溶液 pH 为 7 条件下溶液中大部分的磷酸盐主要以内层配合物的形式被吸附到镧改性沸石表面,仅少量的磷酸盐以外层配合物的形式被吸附到镧改性沸石表面。这证实了溶液 pH 为 7 条件下镧改性沸石去除磷酸盐的机制主要以配位体交换和路易斯酸碱反应为主,以静电吸引作用为辅。

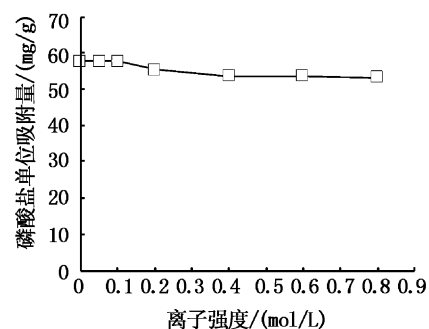


图 9 离子强度对镧改性沸石吸附磷酸盐的影响
Fig.9 Effect of ionic strength on phosphate adsorption onto La-modified zeolite

2.7 共存离子对去除效果的影响

实际废水中通常含 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^{-} 、 HCO_3^{-} 和 SO_4^{2-} 等离子,它们可能会影响镧改性沸石对磷酸盐和铵的去除。图 10 为溶液共

存阴离子对镧改性沸石吸附磷酸盐影响的实验结果。图 11 为溶液共存阳离子对镧改性沸石吸附铵影响的实验结果。

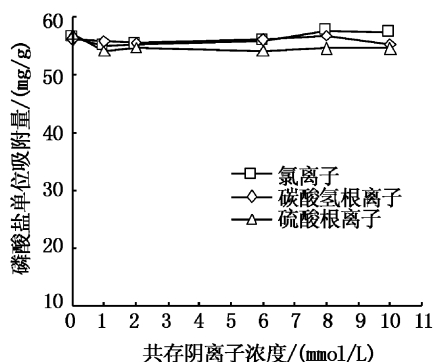


图 10 共存阴离子对镧改性沸石吸附磷酸盐的影响

Fig. 10 Effect of coexisting anions on phosphate adsorption onto La-modified zeolite

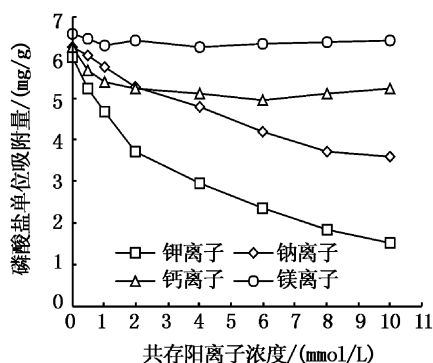


图 11 共存阳离子对镧改性沸石吸附铵的影响

Fig. 11 Effect of coexisting cations on ammonium adsorption onto Lan-modified zeolite

由图 10 可以看出, Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 对镧改性沸石去除水中磷酸盐几乎不产生影响, 这说明镧改性沸石对水中磷酸盐具有高度的选择性。由图 11 可以看出, 溶液共存的 Mg^{2+} 对镧改性沸石去除铵几乎没有影响, 而溶液共存的 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 等阳离子会抑制镧改性沸石对铵的去除。当溶液共存的 Ca^{2+} 浓度由 0 增加到 2 mmol/L 时, 镧改性沸石对铵的单位吸附量由 6.23 降低到 5.26 mg/g; 当继续再增加 Ca^{2+} 浓度时, 镧改性沸石对铵的单位吸附量基本保持不变。当溶液共存的 Na^+ 浓度由 0 增加到 10 mmol/L 时, 镧改性沸石对铵的单位吸附量由 6.23 降低到 3.61 mg/g。当溶液共存的 K^+ 浓度由 0 增加到 10 mmol/L 时, 镧改性沸石对铵的单位吸附量由 6.01 降低到 1.53 mg/g。此外, 当共存 Ca^{2+} 、 Na^+

和 K^+ 等阳离子的浓度较低时, 3 者的影响大小顺序为 $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$, 当浓度较高时 3 者的影响大小顺序为 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ 。通常情况下城市污水中 K^+ 和 Na^+ 的含量不会太高, 因此应用镧改性沸石去除城市污水中的铵是可行的。

3 结论

(1) 镧改性沸石可以有效地去除水中的磷酸盐和铵。准二级动力学模型适合描述镧改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附过程。镧改性沸石对水中磷酸盐的吸附平衡数据较好地满足 Langmuir 等温吸附模型。镧改性沸石对水中铵的吸附平衡数据较好地满足 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 等温吸附模型。

(2) 当 pH 由 3 逐渐增加到 10 时, 镧改性沸石对水中磷酸盐的去除能力逐渐下降; 当 pH 由 10 增加到 12 时, 对磷酸盐的去除能力明显下降。当 pH 位于 3~7 时, 镧改性沸石对水中铵的去除能力较高; 当 pH 由 7 逐渐增加到 12 时, 对铵的去除能力逐渐下降。镧改性沸石对水中磷酸盐的去除能力不受共存的 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子的影响。镧改性沸石对水中铵的去除能力不受共存的 Mg^{2+} 的影响, 而受共存的 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 等的影响较大。

(3) 镧改性沸石对磷酸盐的吸附机制包括静电吸引作用、配位体交换和路易斯酸碱反应。镧改性沸石去除水中铵的主要机制为阳离子交换作用。

参考文献:

- [1] NYENJE P M, FOPPEN J W, UHLENBROOK S, et al. Eutrophication and nutrient release in urban areas of sub-Saharan Africa-A review [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(3): 447-455.
- [2] LENHART H J, MILLS D K, HANNEKE B B, et al. Predicting the consequences of nutrient reduction on the eutrophication status of the North Sea[J]. Journal of Marine Systems, 2010, 81(1/2): 148-170.
- [3] ZHAO Y, ZHANG L Y, NI F, et al. Evaluation of a novel composite inorganic coagulant prepared by red mud for phosphate removal [J]. Desalination, 2011, 273(2/3): 414-420.
- [4] LIU H W, DONG Y H, WANG H Y, et al. Ammonium adsorption from aqueous solutions by strawberry leaf powder: Equilibrium, kinetics and effects of coexisting ions [J]. Desalination, 2010, 263(1/3): 70-75.

- [5] JELLALI S, WAHAB M A, HASSINE R B, et al. Adsorption characteristics of phosphorus from aqueous solutions onto phosphate mine wastes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 169(1/3): 157-165.
- [6] 宋永会, 钱锋, 弓爱君, 等. 钙型天然斜发沸石去除猪场废水中营养物的实验研究[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(8): 1701-1706.
- [7] 温东辉, 唐孝炎. 天然斜发沸石对溶液中 NH_4^+ 的物化作用机理[J]. *中国环境科学*, 2003, 23(5): 509-514.
- [8] 张新颖, 吴志超, 王志伟, 等. 天然斜发沸石粉对溶液中 NH_4^+ 的吸附机理研究[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(5): 609-614.
- [9] 钱吉彬, 杨朗, 张华, 等. 镇江斜发沸石对氨氮的吸附动力学及热力学研究[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(2): 327-330.
- [10] HUANG H M, XIAO X M, YAN B, et al. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1/3): 247-252.
- [11] 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.
- [12] LEYVA-RAMOS R, AGUILAR-ARMENTA G, GONZALEZ-GUTIERREZ L V, et al. Ammonia exchange on clinoptilolite from mineral deposits located in Mexico [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2004, 79(6): 651-657.
- [13] MALEKIAN R, ABEDI-KOUPAI J, ESLAMIAN S S, et al. Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite [J]. *Applied Clay Science*, 2011, 51(3): 323-329.
- [14] WANG Y F, LIN F, PANG W Q. Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142(1/2): 160-164.
- [15] KARAPINAR N. Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2/3): 1186-1191.
- [16] HRENOVIC J, ROZIC M, SEKOVANIC L, et al. Interaction of surfactant-modified zeolites and phosphate accumulating bacteria[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156(1/3): 576-582.
- [17] ZHANG J D, SHEN Z M, SHAN W P, et al. Adsorption behavior of phosphate on Lanthanum(III) doped mesoporous silicates material [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(4): 507-511.
- [18] 袁宪正, 潘纲, 田秉晖, 等. 氯化镧改性黏土固化湖泊底泥中磷的研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(2): 403-406.
- [19] LIU J Y, WAN L H, ZHANG L, et al. Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 364(2): 490-496.
- [20] ZHANG L, ZHOU Q, LIU J Y, et al. Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 185/186: 160-167.
- [21] 钱锋, 宋永会, 孙杨, 等. 钙型天然斜发沸石同步脱氮除磷特性[J]. *环境科学研究*, 2009, 22(9): 1039-1043.
- [22] 倪哲明, 王巧巧, 姚萍, 等. Mg/Al 水滑石的焙烧产物吸附酸性红 88 的动力学和热力学机理研究[J]. *化学学报*, 2011, 69(5): 529-535.
- [23] 唐文清, 曾荣英, 冯泳兰, 等. 碳羟基磷灰石除废水中铬(VI)吸附动力学和热力学研究[J]. *离子交换与吸附*, 2009, 25(1): 9-16.
- [24] CHEN H, ZHAO J, WU J Y, et al. Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(1): 246-254.
- [25] SHENG G D, SHAO D D, REN X M, et al. Kinetics and thermodynamics of adsorption of ionizable aromatic compounds from aqueous solutions by as-prepared and oxidized multiwalled carbon nanotubes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1/3): 505-516.
- [26] ZHANG G S, LIU H J, LIU R P, et al. Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 335(2): 168-174.

Removal of phosphate and ammonium from aqueous solution by lanthanum-modified zeolite

LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, YIN Chun-sheng

(College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: In this study, lanthanum-modified zeolite (LaMZ) was used as an adsorbent to remove phosphate and ammonium from aqueous solution. The effects of various parameters such as adsorbent dosage, solution pH, reaction time, initial adsorbate concentration, temperature, ion strength and coexisting ions on the removal of phosphate and ammonium by LaMZ were investigated using batch experiments. Results showed that LaMZ was effective for the removal of phosphate and ammonium from aqueous solution. The kinetic studies showed that the adsorption of phosphate and ammonium onto LaMZ could be described by a pseudo-second-order kinetic model. The equilibrium adsorption data of phosphate on LaMZ fitted well with the Langmuir isotherm model, and the equilibrium adsorption data of ammonium on LaMZ fitted well with the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherm models. The thermodynamic studies revealed that the adsorption of phosphate and ammonium on LaMZ was spontaneous and endothermic process. The phosphate adsorption capacity for LaMZ decreased gradually with increasing pH from 3 to 10, but decreased greatly with increasing solution pH from 10 to 12. The ammonium adsorption capacity for LaMZ was relatively high at pH 3 – 8, but decreased with increasing solution pH from 8 to 12. The presence of coexisting anions such as Cl^- , HCO_3^- and SO_4^{2-} had negligible influence on phosphate removal by LaMZ. Coexisting Mg^{2+} had negligible influence on ammonium removal by LaMZ, but coexisting cations such as K^+ , Na^+ and Ca^{2+} had negative influence on ammonium removal by LaMZ. The main mechanisms for phosphate removal by LaMZ include electrostatic interaction, ligands exchange and Lewis acid-base interaction depending on solution pH. The main mechanism for ammonium removal by LaMZ is cation exchange.

Key words: lanthanum-modified zeolite; phosphate; ammonium; removal