

Phosphate Removal from Dynamic Water by Activated Alumina

Xuandong Dang, Yufei Li*, Wenrong Ran, Hang Zhang, Siman Huang

Northeast Forestry University, Harbin Heilongjiang
Email: *liyufei3359@163.com

Received: Apr. 8th, 2017; accepted: Apr. 25th, 2017; published: Apr. 30th, 2017

Abstract

Activated alumina was studied for removing phosphate from the dynamic water, and the activated aluminum was recovered. The results showed that: with the increase of adsorption water, phosphorus removal rate decreased gradually; in the specific test conditions, the phosphorus removal rate can reach 99.6%. Besides, flow rate also has an important influence on the adsorption rate; the optimum condition of pH was 5 - 6. The activated alumina treated by NaOH (0.1 mol·L⁻¹) could be used for cyclic adsorption.

Keywords

Activated Alumina, Adsorption, Phosphate Removal

活性氧化铝去除动态水中磷的研究

党焯栋, 李雨霏*, 冉文容, 张航, 黄丝曼

东北林业大学, 黑龙江 哈尔滨
Email: *liyufei3359@163.com

收稿日期: 2017年4月8日; 录用日期: 2017年4月25日; 发布日期: 2017年4月30日

摘要

实验研究了动态条件下活性氧化铝对水体中磷的吸附, 并对活性氧化铝进行了再生。结果表明, 随着吸附水量的增加, 磷去除率逐渐下降, 在试验特定条件下, 磷去除率可达到99.6%。流量对吸附效果也具有重要影响, 最适吸附的pH为5~6。经过0.1 mol/L的NaOH溶液处理过的活性氧化铝可进行循环吸附。

*通讯作者。

关键词

活性氧化铝, 吸附, 除磷

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来湖泊富营养化日益严重, 水华现象在我国多次发生, 太湖, 滇池, 尼尔基水库等都爆发过水华, 给水体的功能带来严重的影响, 使得藻类爆发, 鱼虾死亡, 水质严重下降。废水中的磷排入水体是造成水体富营养化的主要原因。作为富营养化的主要限制因子, 磷控制对于富营养化水体修复具有重要意义[1]。相关研究表明[2] [3], 磷作为限制因子时, 水体中溶解性正磷酸盐的浓度低于 10 ug/L 时, 磷将会表现出对水体中细菌生长的限制作用。除磷常用的方法是化学方法和生物方法, 但他们各有缺陷。吸附法除磷由于流程简单, 无二次污染, 吸附剂可重复利用, 成为近年来研究的重点。目前对动态除磷的研究较主要集中在生物法除磷方面, 主要是对传统生物除磷的设备及流程改进, 如江田民、杨海光、陈筛林等研究了动态气升式环流反应器对生物除磷的效果[4]。活性氧化铝吸附主要应用于饮用水的除氟, 对于其吸附除磷研究较少且主要为静态吸附。

活性氧化铝是一种比表面大, 吸附性能好, 耐酸、碱性好, 热稳定性好的吸附剂。在活性氧化铝表面发生吸附-解吸, 不仅达到了除磷的效果, 还可进行磷的回收。通过对活性氧化铝的再生, 可使其循环利用, 降低了除磷的成本。目前对于磷的动态吸附试验鲜有研究, 本试验针对活性氧化铝对磷的动态吸附进行了研究。

2. 实验装置与方法

2.1. 实验材料与仪器

实验采用市售吸附氟的球状活性氧化铝, 粒径为 3 - 5 mm, 其为白色球状多孔性颗粒, 松装密度 ≤ 0.75 g/ml, 比表面积 ≥ 260 m²/g, 孔容积 ≥ 0.40 ml/g, 破碎强度 ≥ 80 N/颗, 灼烧减量 $\leq 8\%$, 表面光滑, 机械强度大, 吸湿性强, 吸水后不胀不裂保持原状, 无毒、无臭、不溶于水。吸附溶液用 KH₂PO₄(分析纯)配制而成, 活性氧化铝再生剂用 NaOH(分析纯)配制而成。

实验仪器采用 722 分光光度计(中国上海仪器三厂), 手提式压力蒸汽灭菌器, pH 酸度计等。

2.2. 实验设备

实验设备自制。由高位储液槽, 玻璃转子流量计, 吸附柱, 低位储液槽, 导管等组成。吸附柱为玻璃制品, 高 100 mm, 内径 45 mm。流量计, 最大量程 25 L/h。在高位槽中加入配制的含磷水体, 打开阀门后水体经过流量计进入吸附柱, 吸附后的液体流入低位储液槽中。设备简图如图 1。

2.3. 实验方法

试验通过同一流量不同浓度、同一浓度不同流量以及不同 pH 值的条件下磷的去除率来探讨活性氧化铝去除动态水中磷的效果。磷浓度的测定依据 GB11893-89 (钼酸铵分光光度法)测定。吸附饱和的活性

氧化铝用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液再生。吸附试验中磷溶液用蒸馏水和磷酸二氢钾配制而成，用 NaOH 溶液 H_2SO_4 溶液调节磷溶液的 pH，除 pH 对磷吸附的影响试验外，其它试验磷溶液的 pH 值均为 7 左右。吸附柱中活性氧化铝填料高度均为 55 cm，质量为 640 g。前人研究活性氧化铝除磷多为静态除磷[5] [6]，本试验采取动态吸附，吸附水量大，同时可根据出水磷含量大小调整进水流量，从而保证出水磷含量达到排放标准，更适用于工业上吸附除磷，实际应用性更强，其试验数据可作为工业动态除磷的参考。

3. 结果与分析

3.1. 初始浓度对吸附效果的影响

改变进水中磷的初始浓度，在不同浓度下进行吸附实验，实验表明，在其他条件相同的情况下，进水中磷的浓度越高，动态吸附的磷的去除率越低。如图 2 所示。在流量为 4 L/h，填料为 55 cm (640 g) 在相同的吸附水量下，浓度为 10 mg/L 的水体中的磷去除率更低。当吸附水量为 6 L 时，浓度为 10 mg/L 的水体中磷的去除率为 99.06%，浓度为 6 mg/L 的水体磷的去除率为 99.5%。随着吸附水体的增多，两种

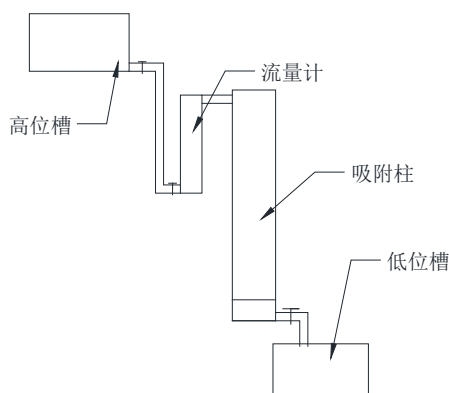


Figure 1. Equipment diagram
图 1. 设备简图

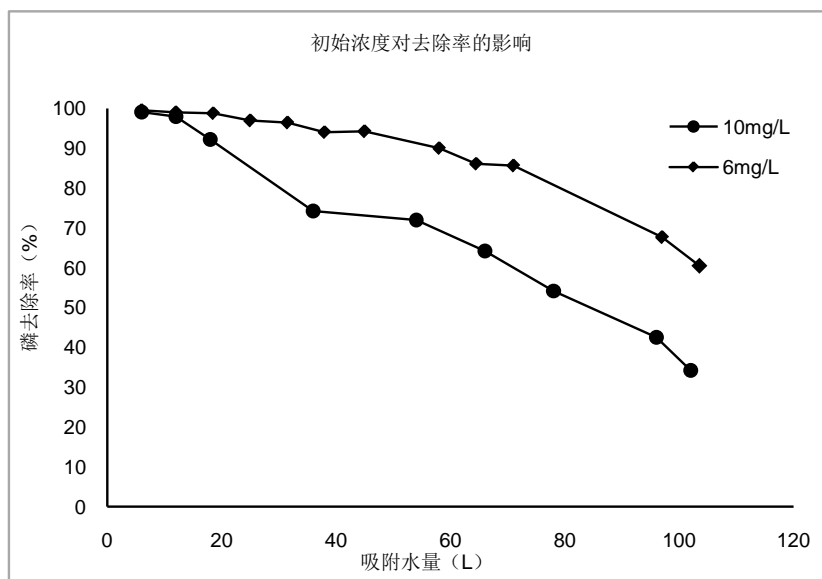


Figure 2. The influence of initial concentration on the removal of phosphorus
图 2. 初始浓度对磷去除率的影响

浓度的水体的磷去除率均下降,当吸附水体为 100 L 时,浓度为 10 mg/L 的水体磷的去除率为 34%左右,浓度为 6 mg/L 的水体磷的去除率为 60%左右。

3.2. 不同进水流量对动态吸附的影响

在动态吸附实验中,不同的进水流量实际表示了磷溶液在吸附柱中停留时间的长短。实验填料依旧为 640 g,磷水体浓度为 10 mg/L。分别对不同流量的磷水体进行吸附。吸附结果如图 3。当流量为 5 L/h 时,磷去除率达到 97.4%,随着流量的增大,磷去除率逐渐减小,当流量为 20 L/h 时去除率为 75.7%。在此条件下,流量小于 15 L/h 则去除率能达到 90%以上。

3.3. pH 对吸附效果的影响

试验以进水磷浓度为 10 mg/L,流量为 4 L/h,在不同 pH 条件下进行吸附,试验结果如图 4。实验表

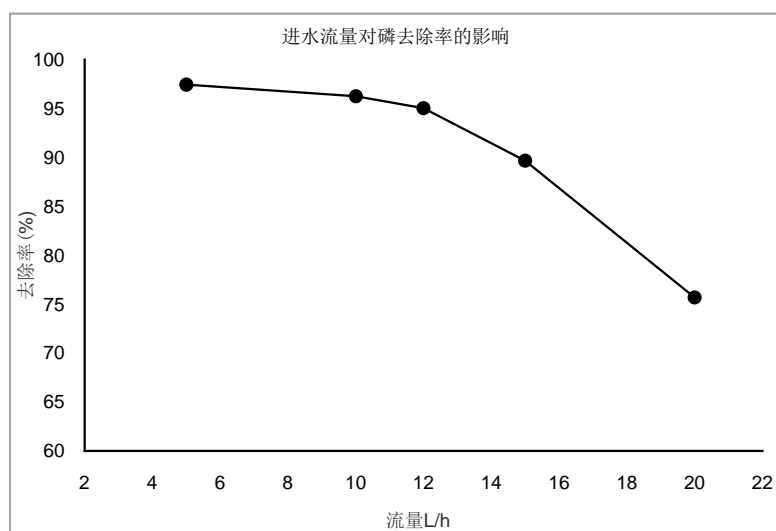


Figure 3. The influence of water flow on phosphorus removal

图 3. 进水流量对活性氧化铝除磷的影响

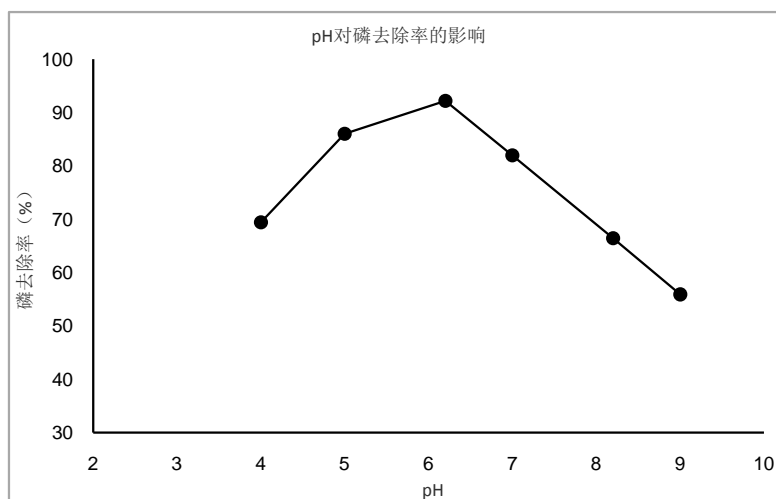
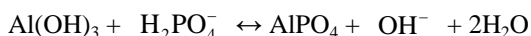
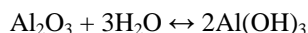


Figure 4. The influence of water pH on phosphorus removal

图 4. pH 对活性氧化铝除磷的影响

明, 当 pH 小于 4 时吸附效果较差, pH 为 4 时的磷去除率为 69%。pH 在 5 - 6 期间时吸附效果最佳, 磷去除率达到 92%, 当 pH 大于 9 时, 磷去除效果较差, pH 为 9 时磷去除率仅为 56%。这说明在 pH 在 5 - 6 期间时对磷的吸附效率最高, 是设备运行的最佳 pH 范围。这与王挺、王三反[7]研究结果吻合。

通常认为活性氧化铝的除磷机理为: 活性氧化铝表面的分子先与水分子结合, 生成氢氧化铝, 然后再与磷酸根离子发生交换, 生成磷酸盐。吸附过程存在以下平衡:



由该吸附反应式可知, 随着吸附的进行, 溶液 pH 值会逐渐升高, 因此, 低 pH 值对磷吸附有利, 但 pH 值过低会造成活性氧化铝的酸溶解, 不利于吸附进行[8]。另一方面, 在酸性条件下, 活性氧化铝表面带正电荷, 表面的 Zeta 电位随 pH 的升高而降低。孟文娜等[9]研究表明, 在 pH 为 6.5 时活性氧化铝表面的 Zeta 电位已经很低, 零点电荷的 pH 约为 8.5, 大于 8.5 时活性氧化铝将带负电。综上所述, 活性氧化铝的吸附是离子交换和静电吸附的综合作用。表面络合吸附理论认为[10], 活性氧化铝固体表面的铝离子首先与配位体水分子络合, 络合配位体水分子在氧化物表面发生质子迁移过程, 形成羟基, 羟基的氧化物表面随着水溶液 pH 值的不同而不同, 吸附 H^+ 或 OH^- , 产生表面带电现象, 因此发生静电吸附, 活性氧化铝的吸附同时存在离子交换和静电吸附的双重作用, 这使得除磷效率大幅度提高。活性氧化铝对阴离子的吸附亲和力顺序为: $\text{OH}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, 因此使用活性氧化铝去除低浓度水体中的磷是一个很好的选择。

3.4. 氧化铝的再生和利用

活性氧化铝除磷有很多优点, 但是为了材料的循环利用, 必需进行活性氧化铝的再生。选用再生剂的依据是: 0.1 mol/L 的 NaOH 是磷分级提取中用于提取测定土壤或底泥中铁铝结合态磷的试剂; 0.1 mol/L 的 NaOH 则是为了考察较低的 NaOH 对活性氧化铝的再生效果[11]。吸附饱和的活性氧化铝用蒸馏水清洗, 然后浸泡在 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中, 并在超声波清洗机中清洗 30 min, 浸泡 2 h 后用蒸馏水多次冲洗、烘干。经过再生的活性氧化铝再次进行磷吸附试验, 试验结果如图 5。试验表明, 经过再生的

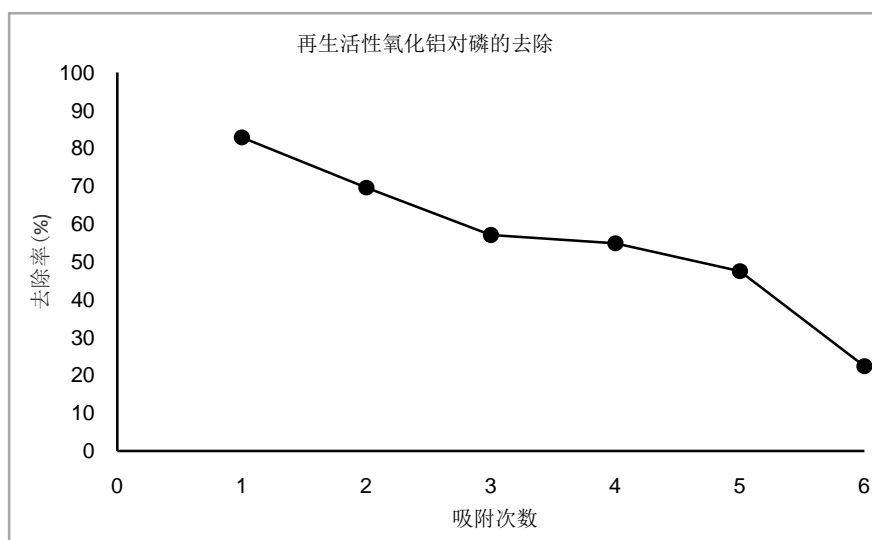


Figure 5. The influence of regeneration of activated alumina on phosphorus removal
图 5. 再生活性氧化铝对磷的去除

活性氧化铝依然具有较高的吸附性能，再生后的活性氧化铝对磷最大去除率可达到 82.8%，随着活性氧化铝的多次吸附与再生，其对磷的去除效果逐渐下降，当活性氧化铝再生 6 次后，对磷的去除率只有 22%。同时也表明 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液再生的活性氧化铝可循环使用。

4. 结论

市售吸附氟的球状活性氧化铝对磷的吸附具有很好的效果。在动态填料吸附试验中，活性氧化铝依旧能去除水体中的磷。这为工业活性氧化铝去除水体中的磷提供了基本参数。

在一定的填料量下，影响动态除磷的主要因素有，进水浓度，水体 pH，进水流量。在填料为 640 g，进水流量为 4 L/h 的条件下，磷的去除率可达 99% 以上。

活性氧化铝吸附除磷的最佳 pH 范围为 5 - 6。吸附饱和后的活性氧化铝经 NaOH 溶液再生后可循环使用。

参考文献 (References)

- [1] Xu, K., Deng, T., Liu, J., *et al.* (2010) Study on the Phosphate Removal from Aqueous Solution Using Modified Fly Ash. *Fuel*, **89**, 3668-3674. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.034>
- [2] 桑军强, 余国忠, 等. 磷与水中细菌再生长的关系[J]. 环境科学, 2003, 24(4): 81-84.
- [3] Sathasivan, A., Ohgaki, S., Yanamoto, K., *et al.* (1997) Role of Inorganic Phosphorus in Controlling Regrowth Water Distribution System. *Water Science & Technology*, **35**, 37-44.
- [4] 江田民, 杨海光, 等. 动态气升式环流反应器对生物除磷的强化作用[J]. 环境科学研究, 2003, 16(2): 35-38.
- [5] 王俊岭, 冯萃敏, 等. 活性氧化铝过滤去除微量磷试验[J]. 北京工业大学学报, 2008, 34(6): 621-625.
- [6] 宁平, 邓春玲, 等. 活性氧化铝吸附水中的磷酸盐[J]. 有色金属, 2002, 54(1): 37-39.
- [7] 王挺, 王三反, 等. 活性氧化铝除磷吸附作用的研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(3): 35-38.
- [8] 彭会清, 安显威. 吸附法在废水除磷中的应用[J]. 辽宁化工, 2006, 35(9): 532-533.
- [9] 孟文娜, 谢杰, 等. 活性氧化铝对水中磷的去除与回收研究[J]. 环境科学, 2013, 34(1): 231-236.
- [10] 王峰, 张昱, 等. 活性氧化铝对饮用水中氟离子的吸附行为[J]. 中国农业大学学报, 2003, 8(4): 63-65.
- [11] 孟文娜, 谢杰, 等. 活性氧化铝对水中磷的去除与回收研究[J]. 环境科学, 2013, 34(1): 231-236.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aep@hanspub.org