

Research on the Treatment of Phosphorus Containing Wastewater by Porous Ceramic Supported nZVI

Yue Cheng, Weibo Tang, Xiaoyan Sun

School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen Jiangxi
Email: cy_jci@163.com

Received: December 18, 2017; accepted: Jan. 18th, 2018; published: Jan. 25th, 2018

Abstract

The compound materials (nZVI@ PC) were prepared by using porousceramsite (PC) as a carrier and nano zero valent iron (nZVI) as modifier. The phosphorus removal efficiency of porous ceramic supported nZVI was studied, using waste water containing phosphorus as the target adsorbate. Through the static adsorption experiment, it was found that the pseudo-second-order kinetic equation can better describe the adsorption process of phosphorus in the solution using nZVI@ PC. The effects of the column height (filling rate), concentration of initial solution, pH of solution were investigated on the dynamic adsorption test of cylindrical experiment. The results showed that the removal rate was the best, it was 86.74% when reaction time was 90 min, the column height (filling rate) was 13 cm at a constant pH and initial concentration. The phosphorus removal rate was 94.21% when reaction time was 65 min, the initial concentration was 10 mg·L⁻¹ at a constant column height (filling rate) and pH. The phosphorus removal rate was 95.7% (the highest value) when the pH was 4 roughly, the column height (filling rate) and the initial concentration in the same conditions. X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM) and Energy dispersive spectrometer (EDS) were used to analyze for each stage of ceramsite, the consequence showed that the adsorption and dephosphorization of the two kinds of ceramsite (PC and nZVI@ PC) were mainly, phosphate in aqueous solutions and the active component of Si and Fe in the material underwent ligand exchange, also containing physical adsorption and chemical precipitation.

Keywords

Porous Ceramsite (PC), Nano Zero Valent Iron (nZVI), Dynamic Adsorption, Wastewater Containing Phosphorus, Removal Rate

多孔陶粒负载纳米零价铁处理含磷废水的研究

成岳, 唐伟博, 孙晓燕

景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇
Email: cy_jci@163.com

收稿日期: 2017年12月18日; 录用日期: 2018年1月18日; 发布日期: 2018年1月25日

摘要

利用多孔陶粒作为载体, 纳米零价铁为改性剂合成复合材料。以含磷废水为目标吸附物, 研究多孔陶粒负载纳米零价铁对磷的去除性能。通过静态吸附实验, 发现伪二级动力学方程能更好地描述多孔陶粒负载纳米铁对溶液中磷的吸附过程。柱实验的动态吸附试验, 考察了柱高(填充率)、初始溶液的浓度、溶液的pH对吸附性能的影响。实验结果表明: 当pH和初始浓度不变的条件下, 柱高13 cm (填充率为65%) 时, 反应90 min时去除率最优, 磷的去除率为86.74%。当柱高(填充率)和pH不变的条件下, 初始浓度为10 mg/L, 反应65 min时, 磷的去除率94.21%。当柱高(填充率)和初始浓度不变的条件下, pH为4左右时去除率最高为95.7%。对各阶段的陶粒进行了X射线分析(XRD), 扫描电镜分析(SEM)和能量色散分析(EDS), 结果表明, 两种陶粒吸附除磷过程均主要为水溶液中的磷酸盐与吸附材料中含Si、Fe的有效组分发生配位体交换, 同时也包含物理吸附和化学沉淀作用。

关键词

多孔陶粒, 纳米零价铁, 动态吸附, 含磷废水, 去除率

Copyright © 2018 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

当前水资源匮乏, 这么多年来, 水体富营养化问题越来越严重, 造成淡水资源的减少, 当今世界污水的大规模产生已成为不可避免的趋势, 所以水体富营养化成为国内外亟待解决的环境问题之一[1]。水体富营养化的关键因素是磷, 水体富营养化在影响水体生态环境的同时也影响着我们的生活和健康, 因此在污水在排入河流、湖泊、海洋以及地表土地前除磷的工艺是必须的, 欧盟委员会早在1991年时立法《欧盟城市污水指令》, 旨在去除生活污水和工业废水中的磷元素[2]。如今, 广泛运用的除磷方法主要有化学沉淀除磷[3]、生物除磷[4]、强化生物除磷 EB-PR [5]、人工湿地除磷[2]、结晶除磷[3]和吸附除磷等, 其中化学沉淀法除磷是通过与金属盐如铁、明矾、石灰等化学沉淀去除[6] [7]。但这些除磷技术处理的污染物种类较单一, 成本较大, 如今尽管使用了比较多的方法限制含磷污水的污染, 然而磷仍然是环境中一类棘手的污染物。

因此, 寻找适应这种形势发展的新材料具有十分重要的意义。而多孔陶粒正是适应了这种形势发展的新材料, 它能够提高效率、节约能源、变废为宝, 在环境保护方面发挥着越来越大的作用。对比其他除磷方法, 生物法除磷只适用于城市污水厂磷含量低的情况, 工艺与性稳定性差; 化学法除磷药剂费用高, 出水色度高, 会产生大量化学含水污泥; 结晶法除磷容易受到高有机物浓度影响而失效。多孔陶粒负载材料作用机理涵盖了物理、化学、生物三种方法, 具有高吸附容量、吸附速度快、无有害物质溶出、再生容易、性能稳定、原料易得并造价低等优点。多孔陶粒粒度均匀, 强度高, 表面多微孔, 内部

网纵横交错, 不易板结, 具有很强的吸附能力, 使用寿命长。陶粒中含有一定的 CaO 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等, CaO 对磷有沉淀作用, Al_2O_3 和 Fe_2O_3 有吸收磷的能力[8] [9]。江萍等[10]利用以粉煤灰作为主要原料制备生物滤池陶粒滤料处理城市生活污水。结果表明: 反应器运行期间, COD、氨氮的平均去除率分别为 85.47%、66.95%。在停留时间为 1.25 h、气水比为 4.0 的条件下, COD 去除率高达 95.02%; 当停留时间延长至 1.5 h, 气水比将为 2.0, 废水 pH 值调至 8~9 时, 氨氮的去除率可达最高值 79.02%。

纳米零价铁因为较小的粒径和较大的比表面积, 反应活性更高, 能更加高效地处理重金属、有机物等多种污染物, 多孔陶粒和纳米零价铁对于磷的去除有效果[11] [12]。但是对于纳米零价铁自身存在磁性, 容易产生严重团聚, 从而使其与污染物的接触面积减少, 并且纳米铁易因被氧化失去反应活性, 导致对污染物的去除率降低, 多孔陶粒自身的去除率不高, 而多孔材料负载型水处理剂是以多孔材料为载体而制备的一种高效环保的新型复合材料, 具有高比表面积、高效率、易回收等优点[13] [14]。

通过陶粒以及负载型陶粒来处理含磷废水, 提高磷的去除率, 对环境的危害减至最小程度、增加了大规模应用的可行性等方面。本论文的研究目标是: 通过对多孔材料负载型水处理剂技术研究, 找出一种操作简单, 节能高效, 绿色环保的方法, 制备出性质稳定、分散性能好, 反应活性强的复合材料, 并考察其最佳条件的吸附方面的性能, 拓展其应用领域。

2. 试验

2.1. 多孔陶粒预处理

研究用球形陶粒(PC)外表为红褐色, 购买于江西萍乡市下埠工业园区, 粒度为 8~14 目, 孔隙率大于 45% (V/V)。表面预处理是为了去除陶粒表面吸附的灰尘、气体及有机污染物, 恢复和改善陶粒的表面粘附性能, 使改性剂负载效果最好。先用自来水反复冲洗干净后, 向其中分别加入 1 mol/L 的盐酸(A.R 上海国药集团)溶液, 浸泡 24 h 后用自来水冲洗干净, 直至冲洗水的值近中性, 在的烘箱中 65℃下烘干, 密封储存待用。

2.2. 多孔陶粒负载纳米零价铁的制备

称取 2.78 g 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A.R 上海国药集团)于 100 ml 的烧杯中, 加入去离子水, 搅拌溶解后定容在 100 ml 的容量瓶中, 即配置成 0.1 mol/l 的硫酸亚铁溶液。按 25 mmol/g 的比例($n(\text{Fe}^{2+})/\text{W}$ 陶粒)将 100 g 烘干陶粒浸泡其中。滴入 100 mL 1 mol/L KBH_4 (A.R 上海国药集团)溶液, 在氮气保护下搅拌 1 h, 然后离心去除上清液, 并用乙醇洗涤, 将负载 nZVI 的陶粒放在真空干燥箱(XMTA-808, 广州市康恒仪器有限公司) 65℃下干燥 24 h, 然后冷却保存备用。多次以同样的比例合成, 制备足够的复合材料(nZVI@PC)。

2.3. 分析与表征

使用钼锑抗分光光度法测定溶液中的磷酸盐, 采用紫外(可见)分光光度计(UV 5100B 上海元析仪器有限公司), 用 10 mm 比色皿于 700 nm 波长处测定吸光度, 利用标准曲线得到出水中磷的含量, 标准曲线为: $y = 0.04311x + 0.01368$, $R^2 = 0.99046$ 。废水中磷酸盐的去除率计算

$$\text{去除率}(\eta) = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 为溶液中磷的初始浓度, mg/L; C_e 为吸附达到平衡时吸附物质的平衡浓度, mg/L; η 为磷的去除率, %。

经过预处理的陶粒、负载纳米零价铁的未处理含磷废水的复合材料、处理含磷废水的复合材料, 采

用 X 衍射分析仪(XRD)D8-Advance 型德国布鲁克 AXS 有限公司, 扫描电子显微镜(SU8010 日本日立(Hitachi)进行 SEM 和 EDS 分析。

2.4. 样品表征

在最佳提取条件下提取的树叶提取液制备的纳米零价铁样品, 物相分析采用德国布鲁克 AXS 有限公司(Bruker AXS GmbH)生产的 D8 ADVANCE 粉末 X 射线衍射仪进行 XRD 分析, 管电压为 40 kV, 以 $\text{CuK}\alpha$ 为辐射源, 管电流为 40 mA, 扫描步长 $0.2^\circ/\text{s}$, 扫描范围 $5^\circ\sim 40^\circ$ 。微观结构采用日本电子公司生产的 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)透射电子显微镜分析, 加速电压为 200 kV, 红外分析采用 Nicolet5700 型(美国热电集团)傅里叶红外光谱仪(FT-IR)测定。

2.5. 静态吸附试验

首先对 nZVI@ PC 样品在相同的条件下做含磷废水处理测试, 找出吸附性能最佳的 nZVI@ PC 做动态吸附实验。在 250 mL 锥形瓶中加入不同条件的 0.1 g 吸附剂, 再将 100 mL 的 10 mg/L 的磷酸盐溶液加入其中, 在正常的温度和 pH 下, 将锥形瓶封口后常温反应一定时间。当反应达到规定时间时从锥形瓶中用注射器取一定量上清液并用 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜对其进行过滤, 再依照 2.6 磷酸盐的测定方法对磷酸盐的浓度进行测定。水溶液中磷酸盐平衡吸附量的计算公式为:

$$q_e = (C_0 - C_e)V/W \quad (2)$$

式中: C_0 ——溶液初始磷浓度, mg/L;

q_e ——平衡时的吸附容量, mg/g;

C_e ——吸附平衡时的磷浓度, mg/L;

W ——吸附剂质量, g;

V ——磷溶液的体积, L。

2.6. 动态吸附试验

用 nZVI@ PC 处理含磷废水, 通过去除率来说明其处理效果。拿最佳条件下合成的样品进行不同条件(柱高、含磷废水的初始浓度、溶液的 pH)的试验, 找出去除含磷废水效果最佳处理条件, 以及各因素对多孔陶瓷负载纳米铁处理含磷废水的影响。实验采用控制变量法, 研究了三个因素的影响。

1) 进水浓度为 30 mg/L, 溶液的 pH = 3.26, 设置了三个柱高(填充率)分别为 10 cm、13 cm、17 cm;

2) 填充柱高(填充率)为 13 cm、溶液的 pH = 3.26, 进水浓度分别为 10 mg/L、30 mg/L、50 mg/L;

3) 填充柱高(填充率)为 13 cm, 进水浓度为 30 mg/L, pH 为 2.21、3.26 (溶液 PH)、4.31、6.07、8.16。

进水(设置为不同浓度和不同 pH 的溶液组)由止水夹控制流量连续流入反应柱, 分别从不同的取样口(不同柱高)取水, 出水经抽滤后利用 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜对其进行过滤, 按照 2.3 中磷酸盐的测定方法测定试验出水中的磷浓度, 动态试验条件下改性陶粒对水溶液中磷的去除率按照公式(1)计算。根据去除率的高低判定吸附效果并分析原因。

实验装置分为三部分, 分别为进水管、主体反应柱以及出水管。实验柱采用有机玻璃材质制成, 长 20 cm, 内径 4 cm 壁厚 3 mm; 沿柱布设 2 个取样口(自下而上编号依次为 2、3), 分别距进水口(编号为 1) 6 cm、16 cm, 每次溶液的加入量相同(液面标记为 4)。实验柱底部充填 2 cm 左右的石英砂, 起过滤、缓冲和保护作用, 进水管及出水管利用硅胶软管和取样枪头连接而成, 采用自下而上的供水方式, 用止水夹控制流量。实验装置简图 1 所示, 实验流程见图 2。

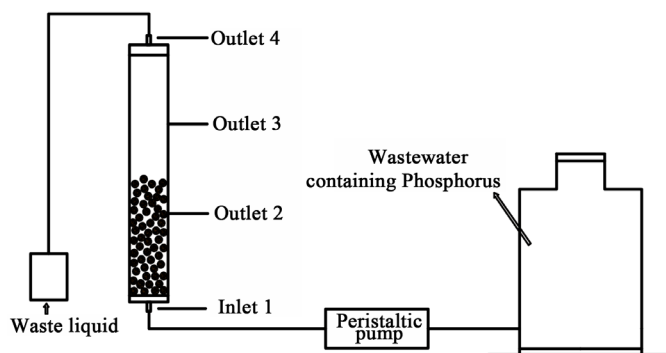


Figure 1. Schematic diagram of dynamic adsorption column experimental setup

图 1. 动态吸附柱实验装置简图

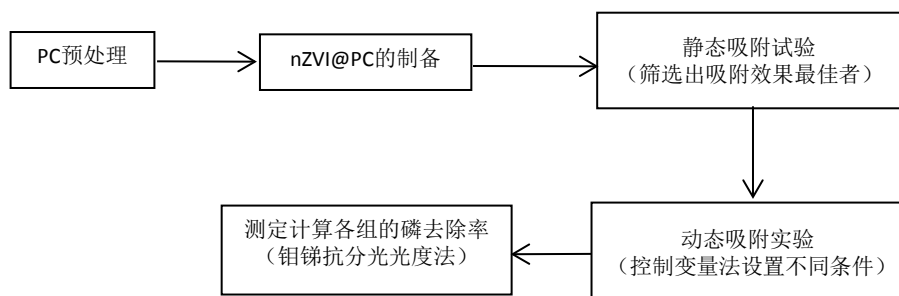


Figure 2. Test flow chart

图 2. 试验流程图

3. 结果分析与讨论

3.1. 静态吸附动力学研究

为了探讨 nZVI@PC 吸附除磷过程的动力学, 本研究参照 2.5 中静态吸附试验的方法, 设定磷溶液的初始浓度为 10 mg/L, 吸附剂量为 1 g/L, 常温条件下反应 1 h, 在此过程中每隔 10 min 取一次样并测定水溶液中磷的浓度, 吸附容量随反应时间变化的曲线见图 3, 由图可知, 在反应的前 100 min 内, 吸附迅速进行, 随着反应接近平衡, 磷酸根离子的吸附容量逐渐达到稳定。

用伪一级动力学模型和伪二级动力学模型对试验数据进行拟合, 伪一级动力学方程为如式(3)所示:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

式中: t ——反应时间, min;

k_1 ——伪一级动力学吸附速率常数, 1/min;

q_t —— t 时刻的吸附容量, mg/g;

q_e ——平衡时的吸附容量, mg/g。

该动力学模型分别以反应时间 t 和 $\ln(q_e - q_t)$ 为横、纵坐标, 得出趋势图(图 4), 由直线的斜率和截距分别得到吸附速率常数 k_1 与理论平衡吸附容量 q_e 。

伪二级动力学方程如式(4)所示:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中: t ——反应时间, min;

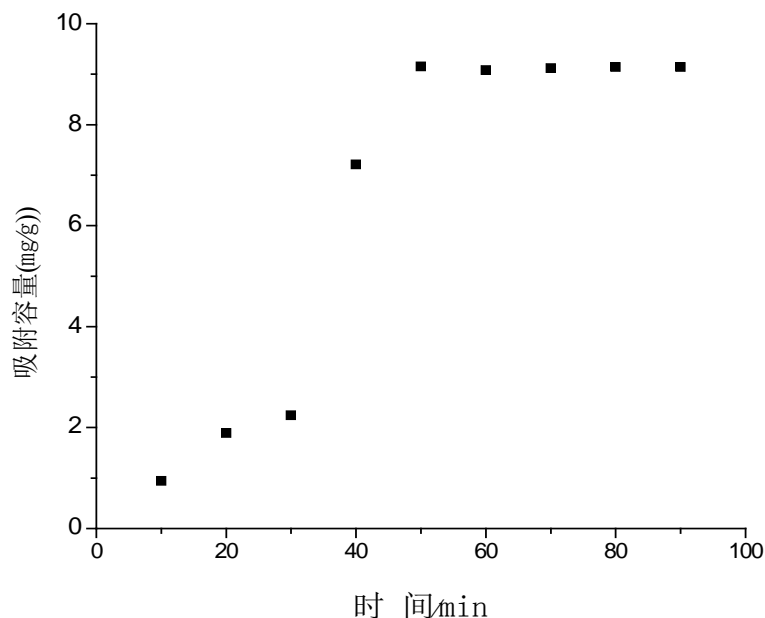


Figure 3. Kinetic curves of phosphorus removal by nZVI@ PC adsorption
图 3. nZVI@ PC 吸附除磷动力学曲线

k_2 ——伪二级动力学吸附速率常数, (g/mg·min);

q_t —— t 时刻的吸附容量, mg/g;

q_e ——平衡时的吸附容量, mg/g。

伪二级动力学模型分别以 $1/t$ 和 $1/q_t$ 为横、纵坐标, 得出趋势图(图 5), 由直线的斜率和截距分别得到理论平衡吸附容量 q_e 与吸附速率常数 k_2 。静态试验动力学结果拟合伪一级动力学和伪二级动力学模型的参数见表 1。

从表 1 中所列的动力学参数可以看出, 将球形陶粒静态吸附磷酸盐的实验数据分别拟合伪一、二级动力学模型, 得到模型的线性相关系数 R^2 分别为 0.8536 和 0.9912。伪二级动力学的 R^2 大于伪一级动力学的 R^2 , 同时, 将实验数据拟合伪二级动力学模型所计算出的理论平衡吸附量(12.349 mg/g)更接近实际平衡吸附量(10 mg/g), 因此可以认为球形陶粒吸附除磷过程较符合伪二级动力学模型。之前利用粉煤灰[15]、煅烧贝壳[16]吸附除磷的动力学研究也有相似结论, 其中粉煤灰作为独立吸附剂对磷的静态吸附去除率可达 85%左右, 该报道称伪二级动力学模型可以恰当得描述吸附除磷的动力学。

3.2. 柱高(填充率)对磷去除率的影响

将配置好的 30 mg/L 的磷酸盐溶液装在储液瓶内, 不改变溶液的 pH, 分别采用 5 cm、10 cm、15 cm 的吸附柱高进行动态吸附试验, 利用硅胶软管和高度差来输送溶液, 每隔 10、35、50、65、90 分钟分别从出水口 2、3 取样, 用 0.45 μm 滤膜过滤, 取适量过滤后的水样(通常 1 mL)于 10 mL 具塞比色管中。然后按照 3.5、3.6 的方法得到不同时间不同取样口的磷酸盐去除率, 不同柱高(填充率)对磷酸盐的去除影响见图 6 所示。

在室温下、pH、磷酸盐的初始浓度相同的条件下, 在 35~65 min 内, 多孔陶粒负载的纳米铁对磷酸盐的去除效率呈明显上升趋势, 反应 65 min 时, 柱高(填充率)为 10 cm, 13 cm, 17 cm 时, 出水口 2 的去除率分别为 75.14%, 80.34%, 82.46%, 出水口 3 的去除率分别为 78.02%, 83.74%, 83.68%; 反应 90 min 时, 柱高(填充率)为 10 cm, 13 cm, 17 cm 时, 出水口 2 的去除率分别为 82.14%, 86.34%, 84.46%, 出水口

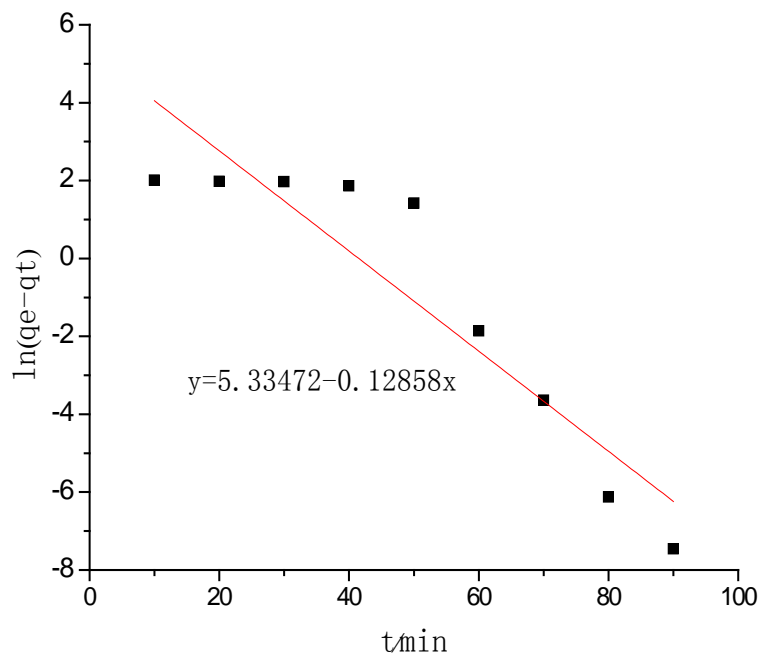


Figure 4. Test results fit pseudo-first-order kinetics

图 4. 试验结果拟合伪一级动力学

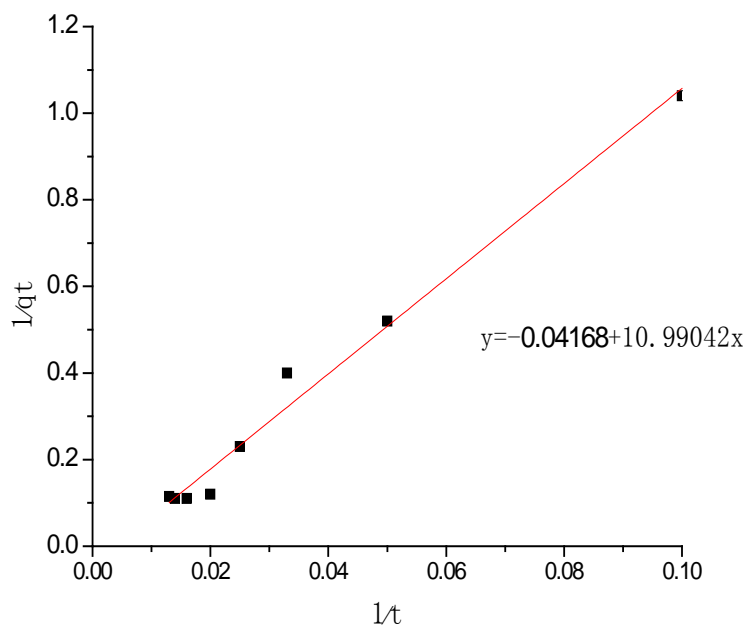


Figure 5. Test results fit pseudo-second-order kinetics

图 5. 试验结果拟合伪二级动力学

Table 1. Kinetic parameters of adsorption of phosphorus from spherical ceramic particles

表 1. 球形陶粒吸附除磷动力学参数

实验数据	伪一级动力学			伪二级动力学		
	k_1 (1/min)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	R^2
参数	6.03×10^{-2}	120.01	0.8536	4.52×10^{-4}	12.349	0.9912

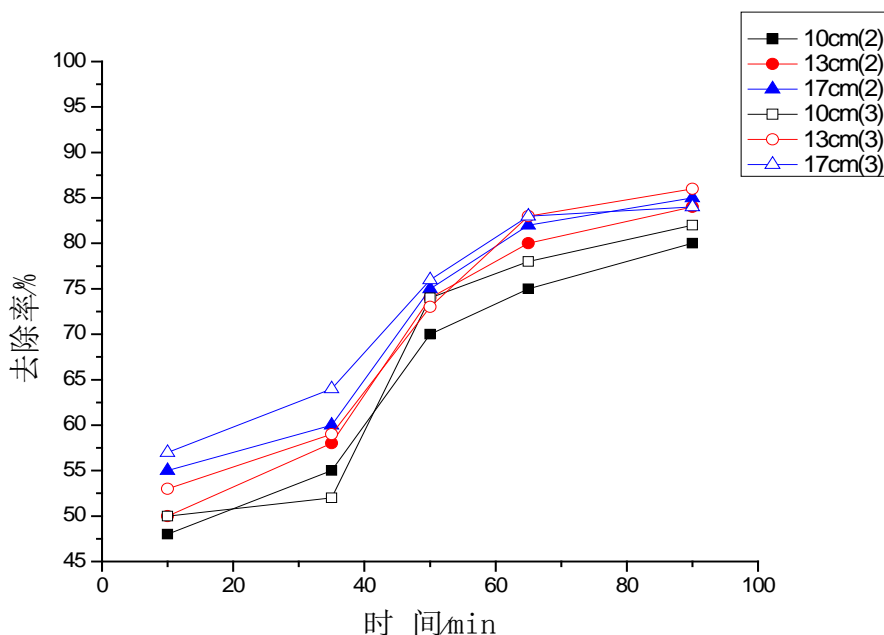


Figure 6. Effect of column height (filling rate) on phosphate removal rate
图 6. 柱高(填充率)对磷酸盐去除率的影响

3 的去除率分别为 82.02%, 86.74%, 84.68%。由数据和图的分析可知, 该反应在 90 min 时, 反应趋于稳定。反应柱高(填充率)为 17 cm 时, 去除率效果最好, 但结合用料等因素, 反应柱高(填充率)为 13 cm 时, 从出水口 3 取样, 去除效果相近, 综上所述反应柱高(填充率)为 13 cm 时最佳, 去除率为 86.74%。

3.3. 初始浓度对磷去除率的影响

用配置好的储备液分别稀释得到 10 mg/L、30 mg/L、50 mg/L 的磷酸盐溶液, 柱反应用 13 cm 的柱高(填充率), 不改变溶液的 pH, 进行动态吸附试验, 利用硅胶软管和高度差来输送溶液, 每隔 10、35、50、65、90 分钟分别从出水口 2、3 取样, 用 0.45 μm 滤膜过滤, 取适量过滤后的水样(通常 1 mL)于 10 mL 具塞比色管中。然后按照 2.4、2.5 的方法得到不同时间不同取样口的磷酸盐去除率, 不同磷酸盐的浓度对磷酸盐的去除影响见图 7 所示。

由图 7 可看出在同一个反应时间内, 吸附初期, 磷的去除率曲线较为陡直; 吸附后期, 磷的去除率曲线较为平坦, 反应在 65 min 时各浓度下不同出水口的去除率也有较明显的区别, 10 mg/l 磷酸盐溶液, 出水口 2、3 的去除率分别为 92.13%、94.21%; 30 mg/l 磷酸盐溶液, 出水口 2、3 的去除率分别为 92.34%、83.31%; 50 mg/l 磷酸盐溶液, 出水口 2、3 的去除率分别为 84.21%、85.06%。在磷酸盐的初始浓度为 10 mg/L 时出水口 3 的含磷废水的去除效果最佳。原因可能是磷酸盐初始浓度过低时, 磷酸根被多孔陶粒吸附, 由于带负电的磷酸根与陶粒之间有较强的亲和力, 从而泥陶粒表面发生化学变化, 将磷酸根固定在陶粒表面; 这是因为当吸附质浓度越大时, 溶液中过量的吸附质还未来得及与吸附剂发生完全反应便随出水流出。

3.4. 溶液的 pH 对去除率的影响

配置好磷酸盐的浓度为 10 mg/L, 柱反应用 13 cm 的柱高(填充率), 分别调节 pH 为 2.21, 3.26, 4.31, 6.07, 8.16, 利用硅胶软管和高度差来输送溶液, 每隔 10、35、50、65、90 分钟分别从出水口 3 取样, 用 0.45 μm 滤膜过滤, 取适量过滤后的水样(通常 1 mL)于 10 mL 具塞比色管中。然后按照 3.5、3.6 的方

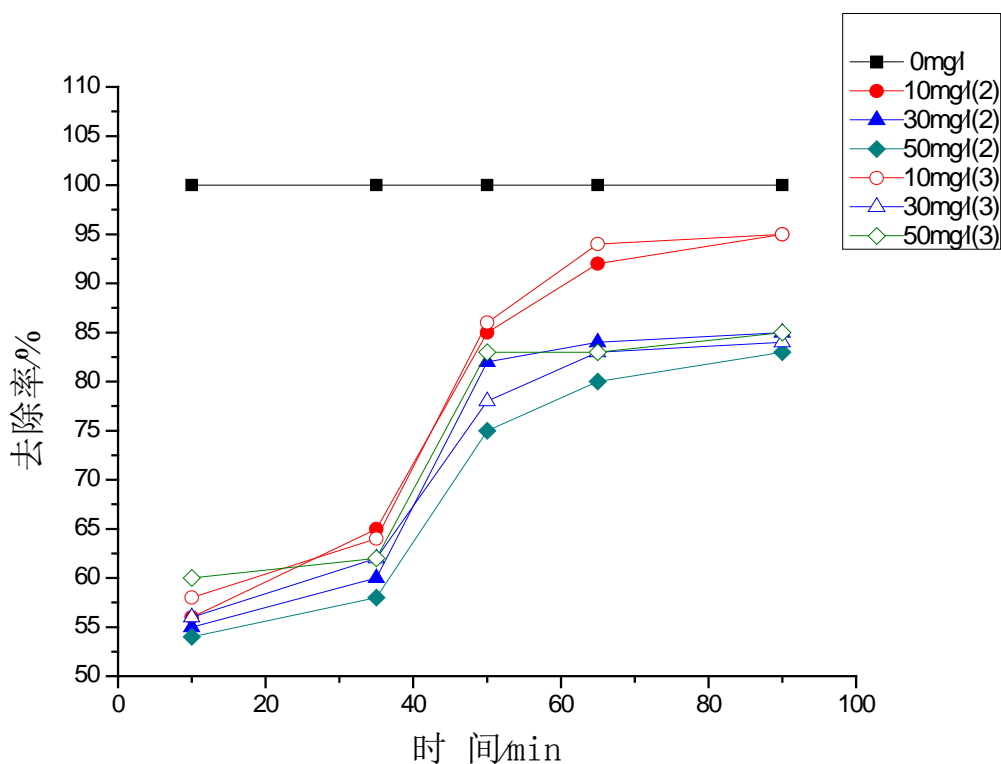


Figure 7. Effect of phosphate concentration on phosphate removal rate
图 7. 磷酸盐浓度对磷酸盐去除率的影响

法得到不同时间不同取样口的磷酸盐去除率，不同磷酸盐 pH 对磷酸盐的去除影响见图 8 所示。

由图 8 可知：磷酸盐的 pH 对多孔陶粒负载纳米铁处理含磷废水的去除率影响还是挺大的，因为不同的酸碱条件下，Fe 的存在形式不一样，那么对磷酸盐的去除效果就有影响。pH < 4 时，复合材料对磷酸盐的去除效率并不高只有 50%~60% 左右，pH 在 4~6 范围内去除率达到 80%~90%，当 pH 在 6~8 范围内去除率又降低。可能是因为在 pH 很低时， H_3PO_4 是主要的磷酸盐物相，不易被陶粒吸附，还有就是陶粒偏碱性，吸附剂在强酸性溶液中的部分溶解，对酸消耗，来不及去除溶液中的磷。pH 为 4~6 的酸性范围内，吸附剂表面带正电的电荷和带负电的磷酸根离子很容易发生强烈的静电引力，酸性磷酸盐($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-})是主要磷酸盐物相[17]，此时磷酸盐根离子在净水污泥陶粒表面的共吸附作用最强， Fe^{2+} 与 PO_4^{3-} 发生化学沉淀。当 pH 在碱性时主要是 PO_4^{3-} 和 OH^- 发生竞争吸附，显著地影响吸附剂的表面电荷及吸附质在水中的离子化状况，因而也影响磷的吸附，还有难以形成磷酸亚铁沉淀和铁的氢氧化物，减少共沉淀的作用，去除率降低。

3.5. 样品分析

为了进一步探讨改性前后样品的性能变化和多孔陶粒负载纳米铁对磷的去除机制，对改性前后、吸附前后的样品做了一系列的分析比较。本研究所用球形陶粒外表为红褐色，来自江西萍乡市下埠工业园区，如图 9 所示。

3.5.1. X 射线衍射(XRD)分析

图 10 是各陶粒的 XRD 图谱，图中显示衍射峰强度较强并且没有宽大衍射峰出现，说明原陶粒有良好的结晶度，成分以晶体形式存在，晶相为莫来石和石英，赤铁矿和磁铁矿较少，莫来石具有很强的

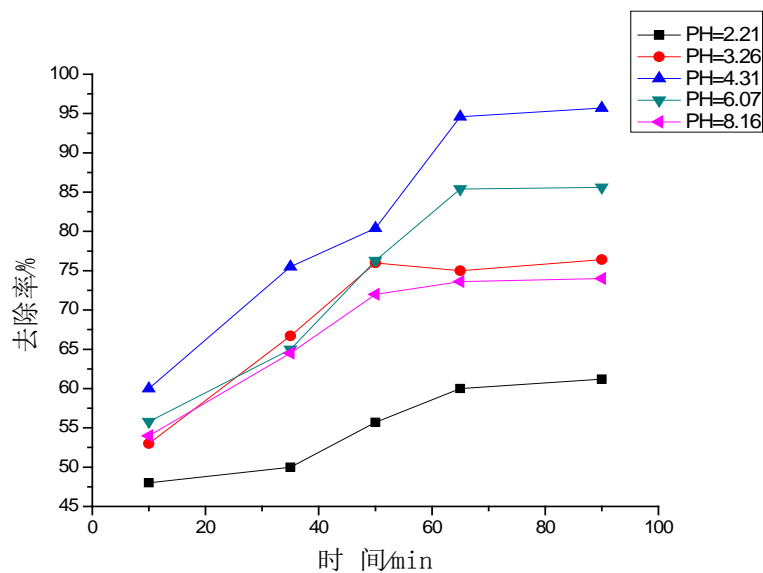


Figure 8. Effect of phosphate pH on phosphorus removal rate

图 8. 磷酸盐 pH 对磷去除率的影响

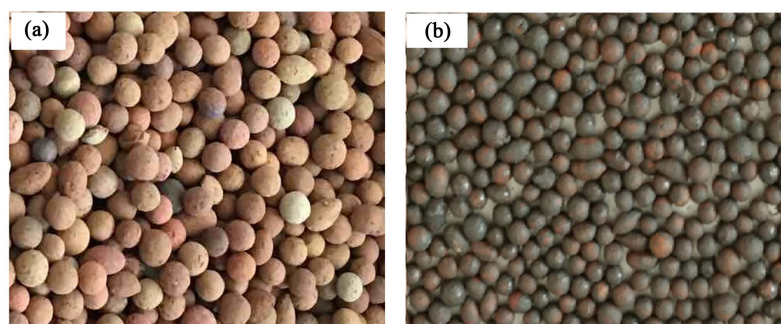


Figure 9. (a) Spherical ceramic particles used in the test; (b) Changed

图 9. (a) 试验所用球形陶粒; (b) 改性后陶粒

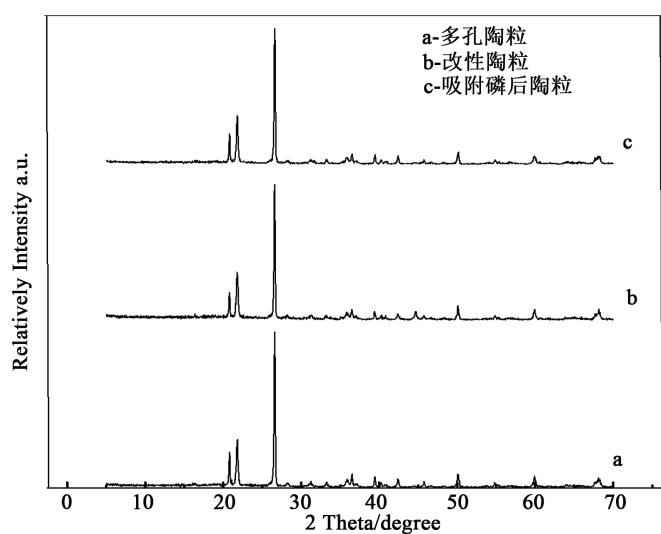


Figure 10. XRD patterns of (a) PC; (b) nZVI @ PC; (c) after reaction

图 10. (a) 多孔陶粒; (b) 负载 nZVI 的多孔陶粒; (c) 反应后的 XRD 图

网络支撑作用,保证了陶粒具有一定的强度。由图中 b 可知,改性陶粒表层基本由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 晶体组成,在 $2\theta = 22.054^\circ$ 时出现峰值,以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为主晶体组分变化不大,晶体略有增大,所占比例增高,由于铁氧化物的加入,陶粒表面带正电,有效提高了陶粒的吸附能力,显著加快了对磷酸根的去除效率。由图中 c 可知,发现在衍射角 $2\theta = 23.15^\circ$ 出现一个明显的特征峰,这是蓝铁矿晶体($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)对应的 020 晶面衍射峰,这与研究者发现厌氧条件下 PO_4^{3-} 与 Fe^{2+} 沉淀生成磷酸亚铁晶体的结论是一致的[18],以此可以证明,磷酸根的去除机理之一,是与 Fe^{2+} 通过化学沉淀而去除,元素并没有发生价态的变化。同时,在 $2\theta = 49.01^\circ$ 处还发现一个弱峰,这是 FeHP_2O_7 对应的晶面衍射峰,可能是 nZVI 与 PO_4^{3-} 发生络合反应的原因。

3.5.2. 扫描电镜(SEM)分析

对改性前后陶粒以及除磷吸附反应后的陶粒进行 SEM 分析扫描结果如图 11 所示。从图上可以观察到,陶粒呈圆球形,表面略粗糙多微孔,微孔覆盖面积大且分布不均匀,有利于磷在其表面的吸附;陶粒内部呈蜂窝状,孔隙极其发达,形态不规则,孔径大小不一,以大孔、中孔为主、微孔较少,以三维交错的网状孔道贯穿其中,孔隙的内表面凹凸不平,具有很高的比表面积,因此具有很好的吸附性能。

比较原陶粒(图 11(a))和改性后陶粒图 11(b)的扫描电镜图 4~8 可以清楚的看到,改性后的陶粒表面更加粗糙,孔隙明显减少,说明铁很好的负载在其表面。纳米铁本身的粒径较小,又因为自身存在的磁性引力与较

高的表面能使其较容易产生团聚现象,导致与污染物有效接触面积减小,降解效率下降;所以以陶粒作为载体可以提高污染物与纳米铁的接触概率,不仅提高了纳米零价铁的颗粒分散度和稳定性,而且与多孔材料的吸附性能协同作用,处理含磷废水的效果会明显提高。

反应后扫描电镜图(图 11(c)),比较反应前的陶粒 SEM 图,可以大概看出反应前,材料表面非常粗糙且有很多孔隙结构,而反应后孔隙结构显著减少,表面变得光滑,这说明吸附试验所用的吸附剂中的某些物质与磷酸盐生成新物质占据了吸附剂表面的吸附位点,这样的复合材料可以解决单个吸附剂的一些弊端,使得对磷酸盐有很好的吸附性能。

3.5.3. 能量色谱(EDS)分析

表 2 分别是原陶粒、改性陶粒以及吸附后陶粒的能量色谱图,主要是用来对材料微区成分元素种类与含量进行分析。从表 2 中可以看出 Si、Al、O 的含量较高,含有少量的 Fe 等其它元素。陶粒主要由 Si、Al、O、Na、K 等元素组成,均以稳定氧化物的形式存在。

Table 2. The content of oxide of ceramsite, modified ceramsite and adsorption reaction ceramsite

表 2. 陶粒、改性后陶粒和吸附反应后陶粒各氧化物的含量

氧化物	陶粒(%)	负载 Fe 后(%)	吸附反应后(%)
Fe_2O_3 (Fe)	5.424 (3.79)	8.671 (6.065)	22.583 (15.795)
TiO_2	0.850	0.594	1.637
CaO	1.527	1.539	2.836
SiO_2	75.412	73.423	54.326
Al_2O_3	15.218	15.153	15.564
Na_2O	1.569	0.620	1.771
P_2O_5	/	/	1.284

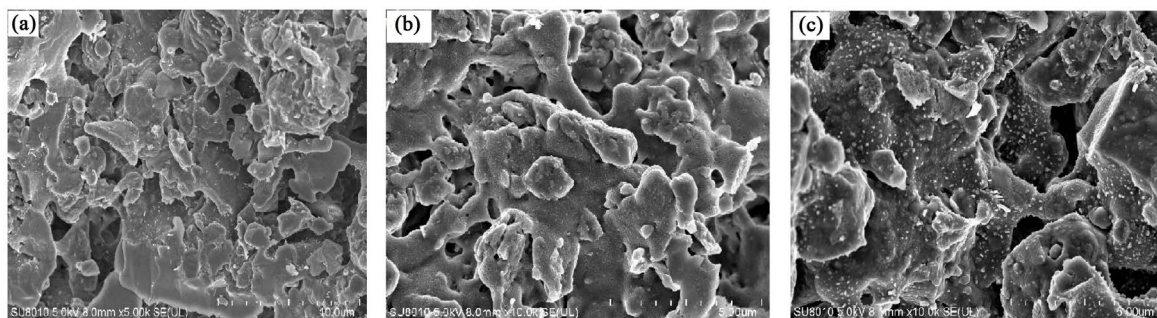
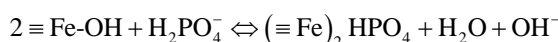
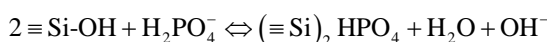


Figure 11. (a) SEM photographs of the surface of (b) PC Nzvi@PC and (c) after reaction
图 11. (a) 多孔陶粒; (b) 负载 nZVI 的多孔陶粒和(c) 反应后的 SEM 照片

多孔陶粒用纳米零价铁改性后, 会发现出现纳米零价铁的峰谱, 而且铁元素的含量由 3.79% 增加至 6.065%, 说明铁很好的负载在了载体陶粒的表面, 而且 Fe_2O_3 的含量变化很小, 说明大部分纳米零价铁没有被氧化。改性陶粒处理含磷废水后, 出现 P_2O_5 , 说明改性陶粒主要是纳米铁对磷酸盐有吸附作用, 而且 Si、Al、氧化物的含量稍有减少, 负载 Fe 的球形陶粒吸附除磷并非是一种反应作用的结果, 它是一个复杂的过程, 其实是陶粒吸附和纳米铁的双重作用, 其中配位体交换反应是主要作用之一[19], 据高雅[20]研究分析, 该吸附过程还包括表面化学沉淀, 如 PO_4^{3-} 与 Ca^{2+} 反应生成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀, Al^{3+} 能与 PO_4^{3-} 反应生成 AlPO_4 沉淀。



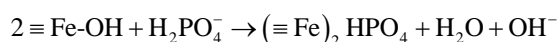
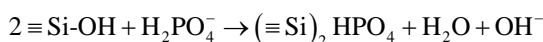
3.6. 多孔陶粒负载纳米零价铁的除磷机制

负载 Fe 的球形陶粒吸附除磷并非是一种反应作用的结果, 它是一个复杂的过程, 其实是陶粒吸附和纳米铁的双重作用。多孔陶粒的除磷机制模型见图 12。

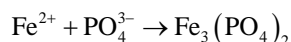
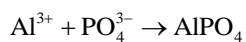
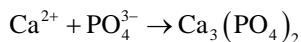
1) 吸附作用

由于陶粒和纳米铁的特殊孔隙结构和磁性, 以及它们表面的静电力作用, 所以对磷有很好的吸附作用。

2) 配位体交换反应



3) 化学沉淀



4. 结论

1) 以多孔陶粒作为载体, 用纳米零价铁作为改性剂, 提高了反应活性, 得出的复合材料对磷酸盐有很好的吸附性。陶粒本身具有吸附性, 但效率低, 以陶粒为载体刚好解决了纳米零价铁比表面积小、易团聚的劣势。

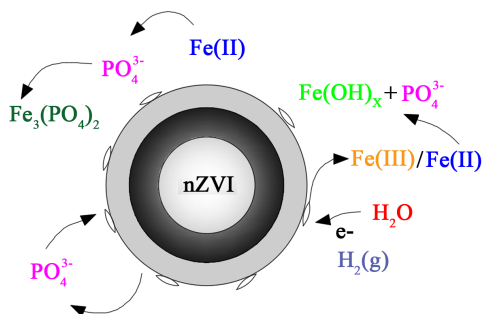


Figure 12. Phosphorus removal mechanism model of PC
图 12. 多孔陶粒的除磷机制模型

2) 纳米零价铁去磷酸盐的影响因素确定为: 吸附剂的柱高(填充率), 磷酸盐的初始浓度, 溶液的 PH。当磷酸盐的初始浓度和溶液的 pH 不变的条件下, 反应柱高(填充率)为 13 cm 时, 反应 90 min 时降解率最佳, 86.74%。反应柱高(填充率)和溶液的 pH 不变的条件下, 磷酸盐的初始浓度为 10 mg/l 时, 反应 65 min 时趋于稳定, 降解率为 94.21%。当反应柱高(填充率)和磷酸盐的初始浓度不变的条件下, pH 为 4 时去除率最高, 去除率为 95.7%。

3) 负载铁的球形陶粒比表面积较大, 孔隙结构较多; 两种陶粒吸附除磷过程的主要反应机理为水溶液中的磷酸盐与陶粒材料中的 Si、Fe 发生配位体交换, 在此基础上也包括一定量的化学沉淀。

4) 利用纳米零价铁改性多孔陶粒, 有利于工厂废料的利用, 可以提高对磷酸盐以及其它污染物的去除效果, 进行陶粒的再生处理, 再次利用, 对环境不会造成二次污染, 可以推广应用。

基金项目

国家自然科学基金项目(56218018)。

参考文献 (References)

- [1] 王莹, 王道玮, 李辉, 赵世民, 李兆欣, 潘学军. 内陆湖泊富营养化内源污染治理工程对比研究[J]. 地球与环境, 2013, 41(1): 20-28.
- [2] Morse, G.K., Brett, S.W., Guy, J.A., et al. (1998) Review: Phosphorus Removal and Recovery Technologies. *Science of the Total Environment*, **212**, 69-81.
- [3] Lu, S.G., Bai, S.Q., Zhu, L., et al. (2009) Removal Mechanism of Phosphate from Aqueous Solution by Fly Ash. *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 95-101.
- [4] Karageorgiou, K., Paschalis, M. and Anastassakis, G.N. (2007) Removal of Phosphate Species from Solution by Adsorption onto Calcite Used as Natural Adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, **139**, 447-452. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.038>
- [5] Ozacar, M. (2003) Enhancing Phosphate Removal from Wastewater by Using Polyelectrolytes and Clay Injection. *Journal of Hazardous Materials*, **100**, 131-146. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00070-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00070-0)
- [6] Donnert, D. and Salecker, M. (1999) Elimination of Phosphorus from Waste Water by Crystallization. *Environmental Technology*, **20**, 735-742. <https://doi.org/10.1080/09593332008616868>
- [7] Penetra, R.G., Reali, M.A.P., Foresti, E., et al. (1999) Post-Treatment of Effluents from Anaerobic Reactor Treating Domestic Sewage by Dissolved-Air Flotation. *Water Science and Technology*, **40**, 137-143.
- [8] Xiang, H.Q., Li, D., Gong, Y.K., et al. (2006) Application of Fly Ash Ceramsite in Wastewater Treatment. *Journal of Liaoning Technical University*, **11**, S2. (in Chinese)
- [9] 陈钰. 粉煤灰质吸附材料的制备研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2004(4): 30-32.
- [10] 王萍, 李国昌. 粉煤灰陶粒滤料的制备及在生物滤池中的应用研究[J]. 金属矿山, 2008, 389(11): 114-117.
- [11] Zhu, T. (1997) Phosphorus Sorption and Chemical Characteristics of Light Weight Aggregates (LWA)-Potential Filter Media in Treatment Wetlands. *Water Science and Technology*, **35**, 103-108.

- [12] Wang, C.B. and Zhang, W.X. (1997) Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TEC and PCBs. *Environmental Science & Technology*, **31**, 2154-2156. <https://doi.org/10.1021/es970039c>
- [13] Ahmadi, S.J., Akbari, N., Shiri-Yekta, Z., et al. (2015) Removal of Strontium Ions from Nuclear Waste Using Synthesized MnO₂-ZrO₂ Nano-Composite by Hydrothermal Method in Supercritical Condition. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **32**, 478-485. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0249-2>
- [14] Visa, M., Andronic, L. and Duta, A. (2015) Fly Ash-TiO₂ Nanocomposite Material for Multi-Pollutants Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Management*, **150**, 336-343. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.10.026>
- [15] Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996) *Aquatic Chem.* Wiley, New York.
- [16] Frossard, E., Bauer, J. and Lothe, F. (1997) Evidence of Vivianite in FeSO₄-Flocculated Sludges. *Water Research*, **31**, 2449-2454. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00101-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00101-2)
- [17] Asaoka, S. and Yamamoto, T. (2010) Characteristics of Phosphate Adsorption onto Granulated Coal Ash in Seawater. *Marine Pollution Bulletin*, **60**, 1188-1192. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.03.032>
- [18] Ennil Köse, T. and Kırıncı, B. (2011) Adsorption of Phosphate from Aqueous Solutions Using Calcined Waste Eggshell. *Chemical Engineering Journal*, **178**, 34-39. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.129>
- [19] Xue, Y.J., Hou, H.B. and Zhu, S.J. (2009) Characteristics and Mechanisms of Phosphate Adsorption onto Basic Oxygen Furnace Slag. *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 973-980. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.131>
- [20] 高雅. 三种多孔性复合粘土材料对水中磷的吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2332-8010, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

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

期刊邮箱: wpt@hanspub.org