

文章编号:1005-0523(2009)04-0039-05

四种填料对总磷的静态吸附试验研究

李 丽,王全金,李忠卫

(华东交通大学 土木建筑学院,江西 南昌 330013)

摘要:填料是人工湿地除磷的重要组成,不同填料由于其性质不同其对磷的吸附效果也不同。砾石、石英砂、陶粒、炉渣是江西地区较常见的基质,试验分析了四种填料对磷的静态吸附等温线方程、静态吸附动力学模型及对不同浓度的磷的静态吸附效果比较,结果发现:四种填料对 TP 的静态吸附均能较好的用 Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式描述,四种填料中炉渣对 TP 静态吸附性能最好,其次为陶粒、石英砂、砾石。用一级动力学方程能较好的模拟四种填料的静态吸附过程,相关系数均达到 0.9 以上,砾石、石英砂、陶粒、炉渣对 TP 的降解常数分别为 0.001 2,0.001 5,0.001 9,0.001 5;随溶液中 TP 浓度增加四种填料的吸附量增加,同等条件下,四种填料对污水中 TP 的静态吸附量关系为陶粒>炉渣>石英砂>砾石。
关键词:填料;总磷;静态吸附
中图分类号:X703.1 **文献标识码:**A

人工湿地主要通过填料吸附、化学沉淀、微生物利用、植物和藻类的吸收等作用去除污水中的磷。填料吸附是人工湿地中磷去除的主要途径且较易控制^[1,2]。国内外许多学者研究填料去除污水中磷的效果和机理认为,因地制宜的选择开发出对磷吸附能力强、水流阻力小、经济效益好的基质材料作为人工湿地的填料,是强化人工湿地除磷效果的关键措施^[3]。沸石具有很大的比表面积,仅次于活性炭,因此沸石具有很强的吸附性能,研究表明天然沸石对氨氮和磷酸盐都有较好的处理效果^[4]。炉渣中存在各种价态的铁、钙、镁等金属离子,这就使溶解性磷酸根与铁等金属离子生成沉淀成为可能,另外炉渣的细小多孔性构造又为吸附此类沉淀物创造了条件,据此可判断,炉渣在某些条件下可成为良好的除磷吸附剂。有研究表明,沸石对氨氮具有良好的吸附效果^[1],而对磷的去除效果不佳,出水 TP 浓度较高^[5]。

1 填料的性质及去污机理

试验主要是对常规填料炉渣、砾石、陶粒、石英砂进行研究,砾石、石英砂、陶粒为南昌一般建筑使用材料,炉渣来自江西华东交通大学锅炉房,砾石的主要化学成分为 SiO₂, Al₂O₃;普通石英砂的主要化学成分为 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃;陶粒的主要化学成分为 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO;炉渣的主要化学成分为 SiO₂, Al₂O₃, CaO 等。四种填料经过破碎,用 0.5~1 cm 的国际标准筛进行筛分,选取中间粒径填料进行试验。

主要从填料对低浓度的磷酸二氢钾水溶液的吸附角度研究了四种填料对磷的吸附状况,并根据填料对磷的吸附容量大小选择最佳人工湿地除磷填料。填料对磷的吸附与填料的理化性质、磷酸盐溶液的浓度、pH 值、环境温度及吸附时间等有关。一般吸附剂颗粒越细,比表面积越大,越有利于吸附^[6]。试验从工程实用角度出发研究在中性 pH 条件,填料对低浓度的磷酸二氢钾水溶液中磷的吸附状况,重点分析溶液浓度、吸附时间等对吸附容量的影响。

2 试验设计

2.1 试验水质

该试验所用污水为自来水加磷酸二氢钾、碳酸氢钠自配污水,污水总磷浓度范围为 1~100 mg·L⁻¹,试

收稿日期:2009-05-12
基金资助:江西省科技厅自然科学基金项目(2007GZ00843);华东交通大学校立科研基金资助(07TM04);江西省道路与铁道工程重点实验室资助
作者简介:李 丽(1979-),女,河北衡水人,助教,硕士,研究方向为水污染治理与控制。

验方法采用过硫酸钾消解-钼锑抗分光光度法测定。

2.2 试验方法

分别称取一系列风干后填料样品置于 250 mL 三角瓶中, 每种填料样品中分别加入浓度为 1, 2.5, 5, 10, 20, 100 和 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 P 计) 的磷酸二氢钾溶液 100 mL, 然后将三角瓶置于摇床 (转速为 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 上振荡吸附, 静置去上清液进行分析, 试验在 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ 下进行。

3 试验结果与讨论

3.1 填料吸附等温线的数学处理

通过吸附等温公式确定填料的吸附量及吸附类型, 为选择填料提供可比较参数, 对于人工湿地的设计有一定的参考价值。

目前对于单一组分的填料, 水处理常用的吸附等温式有两种基本形式: Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式。

(1) Freundlich 吸附等温式

$q = KC_n^{\frac{1}{n}}$, 其中 K, n 为经验常数, 该式取对数可得:

$$\lg q = \lg K + \frac{1}{n} \lg C \tag{1}$$

(2) Langmuir 吸附等温式

$$q_e = \frac{K_L Q_0 C_e}{1 + K_L C_e} \tag{2}$$

式中: Q_0 为每克填料所吸附 TP 的极限值, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 为与温度、吸附过程焓变有关的常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; q_e 为单位质量填料吸附 TP 的量即吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 为吸附达到平衡时溶液中 TP 的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

为了便于求定常数 K_L 和 Q_0 , 描述吸附平衡, (2) 式可改写为如下直线形式:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{C_e}{Q_0} \tag{3}$$

根据不同进水浓度, 不同填料对 TP 的平衡浓度及吸附容量的数据 (见表 1), 制作吸附量对数-平衡浓度对数图和吸附量倒数-平衡浓度倒数图, 进行 Langmuir 和 Freundlich 公式拟合, 拟合方程及参数见表 2、表 3。结果表明, 四种填料对 TP 的静态吸附均可用 Langmuir 和 Freundlich 公式描述, 砾石、陶粒、炉渣用 Langmuir 和 Freundlich 静态吸附等温方程拟合均较好, 相关系数在 0.90 以上, 而石英砂用 Freundlich 吸附等温方程拟合较好。

从 Langmuir 公式可计算出, 砾石、石英砂、陶粒、炉渣最大静态吸附量分别为 0.200, 0.515, 0.639 和 $0.759\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Freundlich 吸附等温式中 K, n 为经验常数, $\frac{1}{n}$ 越小, 吸附性能越好, 从表 3 看出, 四种填料的 $\frac{1}{n} < 1$, 炉渣的 $\frac{1}{n}$ 最小, 最易于吸附 TP。

表 1 填料吸附平衡浓度

污染物浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	吸附平衡浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			
	砾石填料	石英砂填料	陶粒填料	炉渣填料
1	0.837	0.655	0.021	0.345
2.5	2.211	1.874	0.395	1.520
5	4.567	4.195	2.459	3.318
10	9.294	7.770	5.874	6.742
20	18.180	15.148	11.844	12.869
50	46.373	39.353	31.072	32.607
100	94.089	84.972	72.096	73.919
200	193.191	182.480	171.768	171.768

表 2 填料 Langmuir 吸附等温方程及其参数

填料	Langmuir 吸附等温方程	相关系数 R^2	最大吸附量/ $\text{mgP}\cdot\text{g}^{-1}$ 填料	K
砾石	$C_{\text{eq}}/X = 417.09 + 4.992 C_{\text{eq}}$	0.903 8	0.200	0.012
石英砂	$C_{\text{eq}}/X = 146.36 + 1.940 5 C_{\text{eq}}$	0.860 4	0.515	0.013
陶粒	$C_{\text{eq}}/X = 31.989 + 1.563 9 C_{\text{eq}}$	0.948 7	0.639	0.049
炉渣	$C_{\text{eq}}/X = 67.059 + 1.3177 C_{\text{eq}}$	0.911	0.759	0.020

表 3 填料 Freundlich 吸附等温方程及其参数

填料	Freundlich 吸附等温方程	相关系数 R^2	n	K
砾石	$\lg q = -5.884 2 + 0.872 7 \lg C$	0.975 5	1.146	0.000 0
石英砂	$\lg q = -2.072 3 + 0.340 1 \lg C$	0.962 9	2.940	0.008 5
陶粒	$\lg q = -1.193 8 + 0.179 8 \lg C$	0.907 9	5.562	0.064 0
炉渣	$\lg q = -1.699 8 + 0.307 2 \lg C$	0.957 6	3.255	0.020 0

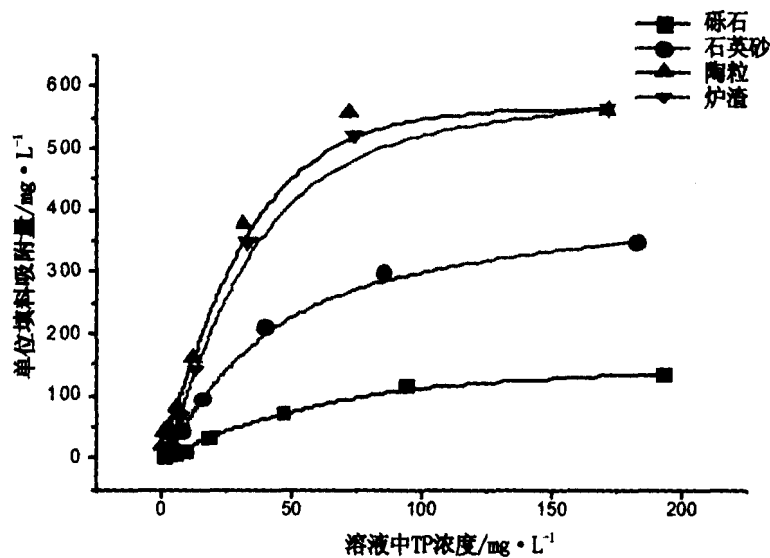


图 1 填料对 TP 的吸附效果比较

从图 1 中可以看出,砾石、石英砂、陶粒及炉渣对 TP 的吸附容量随溶液中 TP 浓度的增加而增加,在相同条件下,四种填料对污水中 TP 的吸附量关系为陶粒>炉渣>石英砂>砾石。从图中还可以看出,进水浓度的变化对砾石的吸附容量影响较小,对陶粒和砾石吸附容量影响较大。在进水达到一定浓度时,单位质量填料的去除 TP 量趋于稳定,并不随进水浓度增加去除量无限增大,有一个极限值。

3.3 填料吸附动力学方程

填料随吸附时间变化的吸附浓度数据见表 4,本试验对吸附时间为 15,30,45,60,120,150 和 180 min 的静态吸附效果进行动力学拟合,在吸附时间达到 180 min 时,静态吸附接近平衡。根据试验数据进行计算,由计算数据作出四种填料 $\ln(C_e/C_0)$ 和 C_e/C_0 随时间 t 的去除动力学拟合线,如图 2 所示,用一级动力学方程能较好的模拟四种填料的静态吸附过程,相关系数均达到 0.9 以上,模型显著相关。试验结果表明,砾石、石英砂、陶粒、炉渣对 TP 的降解常数分别为 0.001 2,0.001 5,0.001 9,0.001 5,其中陶粒的降解常数最高。

表 4 填料吸附平衡浓度

吸附时间/min	污染物浓度 /mg·L ⁻¹	吸附平衡浓度/mg·L ⁻¹			
		砾石填料	石英砂填料	陶粒填料	炉渣填料
15	1.139	0.004 3	0.0014	0.004 8	0.004 3
30	1.139	0.006 9	0.002 8	0.007 8	0.005 9
45	1.139	0.011 9	0.004 1	0.012 8	0.009 6
60	1.266	0.016 6	0.009 3	0.016 8	0.016 4
120	1.266	0.025 9	0.020 2	0.027 8	0.030 5
150	1.266	0.027 3	0.021 6	0.029 8	0.032 1
180	1.266	0.028 2	0.022 1	0.031 9	0.034 8

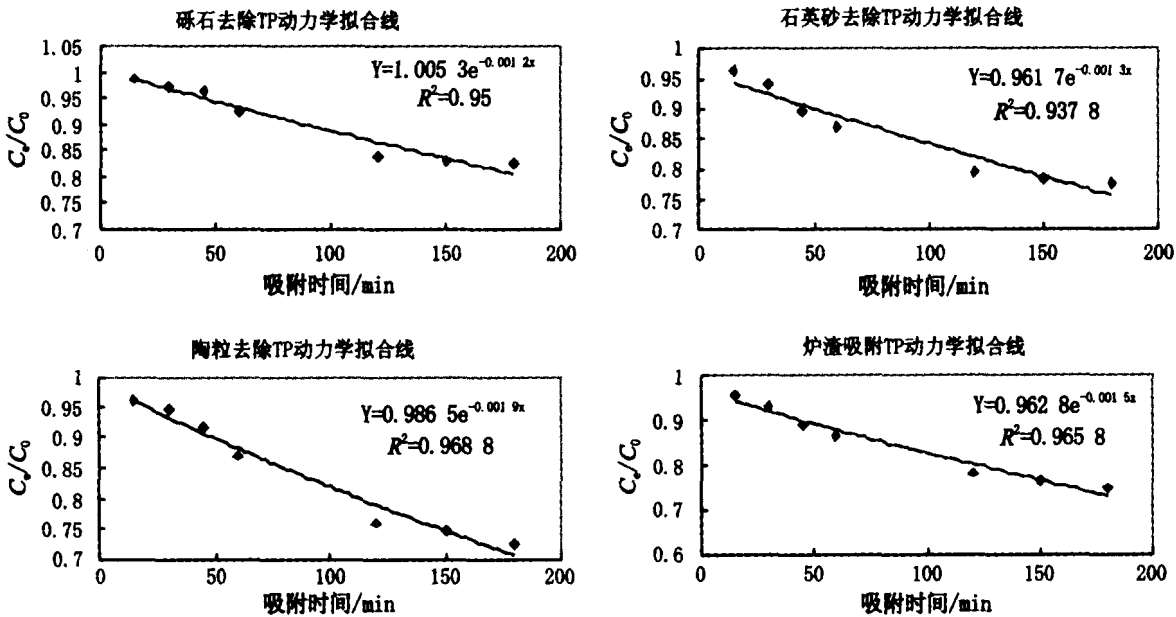


图 2 填料静态吸附 TP 动力学拟合线

4 结论

四种填料对 TP 的静态吸附均能较好的用 Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式描述,尤其是砾石、陶粒、炉渣对 TP 的静态吸附用两个等温式方程拟合的相关系数均达到 0.9 以上,石英砂用 Freundlich 吸附等温方程拟合较好。四种填料中炉渣对 TP 的静态吸附量最大,且 $\frac{1}{n}$ 最小,说明吸附性能最好,其次为陶粒、石英砂、砾石。

用一级动力学方程能较好的模拟四种填料的静态吸附过程,相关系数均达到 0.9 以上,模型显著相关。试验结果表明,砾石、石英砂、陶粒、炉渣对 TP 的降解常数分别为 0.001 2,0.001 5,0.001 9,0.001 5,其中陶粒的降解速率最快。

随溶液中 TP 浓度增加四种填料的吸附量增加,在同等条件下,四种填料对污水中 TP 的静态吸附量关系为陶粒 > 炉渣 > 石英砂 > 砾石。随进水浓度升高,单位质量填料的去除 TP 量趋于稳定。

参考文献:

[1] Lahav O, Green M. Ammonium removal using ion exchanged and biological regeneration[J]. Water Research, 1998, 32 (7): 2 019 – 2 028.

[2] Drizo A, Frost C A, Grace J, et al. Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems [J]. Water Research, 1999, 33(17): 3 595 – 3 602.

- [3] Sakadevan K, Bavor H J. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems[J]. Water Research, 1998, 32(2): 393 - 399.
- [4] 曹建劲. 沸石活化及其在水处理中的应用研究[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(12): 170 - 174.
- [5] 徐丽花, 周 琪. 不同填料人工湿地处理系统的净化能力研究[J]. 上海环境科学, 2002, 21(10): 603 - 605.
- [6] 张警声, 王淑英, 徐凛然, 杨晓光. 粉煤灰吸附生活污水中磷的研究[J]. 东北电力学院学报, 1999, 19(3): 50 - 53.

Study on Static Absorption of Total Phosphorus in Four Matrixs

LI Li, WANG Quan-jin, LI Zhong-wei

(School of Civil Engineering Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Matrix is an important mechanism of phosphorus removal in the artificial wetland. The absorption effect of phosphorus of different matrixes varies greatly because of their different characters. Gravel, quartz sand, ceramsite and slag are common in Jiangxi. In these four matrixes, static absorption isotherm equations, absorption kinetic models about phosphorus and the absorption effects of phosphorus in different concentrations are analyzed. The results are that the absorption effect of phosphorus of four matrixes can be better described with Langmuir and Freundlich absorption isotherm equations. Slag is the most effective TP absorbency of the four matrixes, followed by ceramsite, quartz sand, gravel. It can simulate the processes of static absorption of phosphorus of four matrixes by the first kinetic models, and the correlation coefficient is over 0.9. Degradation factors of TP of gravel, quartz sand, ceramsite and slag are respectively 0.0012, 0.0015, 0.0019, and 0.0015. More TP is absorbed by the four matrixes at a higher TP concentration. Under the same conditions, ceramsite has a best absorbent ability among the four matrixes followed by slag, quartz sand, gravel.

Key words: matrix; TP; static absorption

(责任编辑:刘棉玲)