

晶化温度对铁铝复合吸附剂除磷效能影响

杨艳玲¹, 范 茜¹, 李 星¹, 李圭白²

(1. 北京工业大学 北京市水质科学与水恢复工程重点实验室, 北京 100022;

2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘 要: 考察了不同晶化温度下制备的铁铝复合吸附剂去除 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的性能以及 pH 值和共存干扰离子 CO_3^{2-} 对其吸附去除 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 性能的影响。结果表明, 晶化温度对铁铝复合吸附剂去除 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的性能有显著影响, 较低晶化温度下制备的铁铝复合吸附剂去除 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 效果明显优于高温制备的吸附剂; 晶化温度的升高使晶体本身结构发生变化, 导致比表面积降低, 是其吸附性能下降的主要原因; 较低晶化温度下制备的铁铝复合吸附剂去除 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的性能受 pH 值影响较小, 对水质适应性强; 共存离子 CO_3^{2-} 对铁铝复合吸附剂去除 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的性能具有强抑制作用, 应用中应该尽量避免这种负面干扰作用的存在。

关键词: 铁铝复合吸附剂; 晶化温度; 除磷; pH 值; CO_3^{2-}

中图分类号: TU 991.2

文献标识码: A

文章编号: 0254-0037(2008)05-0534-05

磷作为饮用水生物稳定性的限制因子已经逐渐得到认可^[1-4], 吸附法除磷也由于不会增加副产物而得到重视。在研究吸附除磷的过程中发现, 铁铝复合吸附剂对水中痕量磷尤其是对溶解性磷有良好的去除效果。

铁铝复合吸附剂采用共沉淀法制备, 通过高温烧结析出晶体。在晶体的形成过程中, 许多因素会对晶体本身的品质和特性造成影响, 其中温度的变化是重要的影响因素之一, 同时也是制备过程中较容易控制的, 因此, 在烧结时间和物料粒度确定的情况下, 考察晶化温度对吸附剂性质和去除 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 效果的影响, 可以为该吸附剂在实际中的应用提供理论依据和参考。

1 试验材料与方法

1.1 铁铝复合吸附剂的制备

根据一定的化学计量比配制铁铝混合溶液, 控制反应条件, 以 NaOH 作为沉淀剂进行结晶反应, 将产物反复洗涤后干燥、烧结(烧结温度分别控制在 30、110、300、500 和 800 $^{\circ}\text{C}$; 编号依次为 1 号、2 号、3 号、4 号和 5 号吸附剂)、研磨、过 320 目筛后得到试验所需的吸附剂样品, 样品保存于干燥器内备用。

1.2 试验水样

将 KH_2PO_4 经 120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥并冷却至室温, 再溶于纯水, 配制不同 $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$ 的试验水样。

1.3 比表面积测定

使用美国康塔公司的 NOVA 4000 型高速自动比表面与孔隙度仪进行测试。

1.4 实验方法

采用静态吸附试验进行吸附性能评价, 评价内容包括: 水样原始 $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$ 、pH 值、共存无机阴离子

收稿日期: 2007-03-02。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50378004); 中国博士后科学基金资助项目(2005038040); 北京市属市管高校人才强教计划资助项目(05004014200701); 北京市自然科学基金资助项目(8082009)。

作者简介: 杨艳玲(1963-), 女, 辽宁法库人, 副研究员。

对吸附剂去除 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 效果的影响。

吸附试验在装有 100 mL 试验水样及 0.001 g 铁铝复合吸附剂的具塞三角瓶中进行, 试验温度为 25 ℃, 振荡器转速设置为 150 r/min, 振荡 23 h, 吸附完毕后取样, 经 0.45 μm 滤膜过滤后, 采用改进后的孔雀绿-磷钼杂多酸分光光度法定量测定滤液中的 $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$ [5]。

2 结果及讨论

2.1 铁铝复合吸附剂吸附对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除性能

图 1 为不同晶化温度下制备的铁铝复合吸附剂对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除性能。可以看出, 在 $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$ 相同的情况下, 随晶化温度升高, 吸附剂吸附容量 W 呈下降趋势, 但是随 $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$ 的增加, 各吸附剂又表现出不同的变化趋势; 1 号和 2 号吸附剂每 g 的 W 随 $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$ 的增加而增加, 表现出良好的线性关系, 3 号吸附剂则在 $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$ 上升到 200 μg/L 后, 增加趋势逐渐趋于缓和, 4 号和 5 号吸附剂的 W 一直处于较低水平, 没有显著增加。比较不同 $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$ 时各吸附剂每 g 的 W , 1 号和 2 号吸附剂在最高点达到 25.66 mg 和 21.16 mg, 分别比 5 号吸附剂高出 4.67 倍和 3.85 倍。可见, 随晶化温度的升高, 不同晶化温度制备的吸附剂的除磷能力都明显下降。

影响吸附剂吸附能力的原因是多方面的, 巨大的比表面积是良好吸附剂具备的首要条件, 因此比表面积对吸附性能的影响是最直接也是最明显的。表 1 是对不同晶化温度制得的吸附剂进行比表面积测定的结果。随着晶化温度的升高, 吸附剂比表面积下降, 低温条件下制备的吸附剂比表面积均高于 100 m²/g, 峰值出现在 2 号吸附剂为 184.45 m²/g; 随着温度的升高, 比表面积急剧下降, 5 号吸附剂的比表面积降到 46.99 m²/g。可见, 比表面积是吸附去除 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的重要影响因素, 晶化温度对吸附剂本身的结构有很大影响。

表 1 不同吸附剂在不同温度下的比表面积

Table 1 Specific surface area of various adsorbents at different temperature

吸附剂编号	$T/^\circ\text{C}$	比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	吸附剂编号	$T/^\circ\text{C}$	比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
1	30	113.73	4	500	78.03
2	110	184.45	5	800	46.99
3	300	146.65			

从晶体形成过程来分析该现象可得到如下解释 [6-8], 在晶体的形成过程中, 随着温度的升高, 晶化速度也迅速上升(实际上在一定的温度下, 晶体生长的速度也不是恒定的); 随着时间的增加, 生长速率缓慢下降, 在该过程中发生成核和晶化, 晶化温度的升高使这一过程大大缩短, 晶化受到破坏, 在晶体的形成过程中孔道有所破坏, 发生了坍塌和陷落, 造成微孔数量的减少。在高温下, 金属氧化物颗粒表面上的羟基会发生脱水反应 $\text{OH}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \langle \rangle + \text{H}_2\text{O}$, 其中 $\langle \rangle$ 表示阴离子空位。当形成较大的晶粒时, 脱水反应会产生大量的水, 水从固体中脱出可造成氧化物结构稳定性下降, 甚至发生结构坍塌, 从而导致氧化物部分孔容消失, 平均孔径变大, 比表面积减小。在测试数据中发现, 1 号吸附剂比表面积较小可能是由于在比表面积的测试过程中, 高温环境使其结构本身发生了二次破坏造成的。

2.2 pH 值的影响

为考察 pH 值的变化对各吸附剂除磷效果的影响, 取 $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P}) = 200 \mu\text{g/L}$ 的试验水样, 调节水样

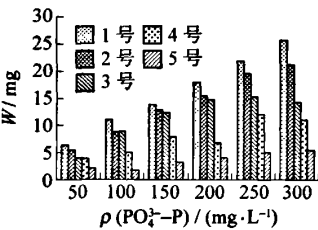


图 1 铁铝复合吸附剂吸附去除 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 性能
Fig.1 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal performance of iron-aluminum composited adsorbent

pH 值依次为 5.5、6.5、7.5 和 8.5, 考察吸附去除 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 效果, 见图 2。

可以看到, 各吸附剂去除 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的效果均受到水样 pH 值的影响, 在酸性条件下对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除率 η 较高, 在碱性条件下 η 较低; 但不同吸附剂受 pH 的影响程度是不同的, 1 号和 2 号吸附剂受 pH 值的变化影响较小, 在实验考察 pH 值条件下, η 波动均在 10% 以内; 而 3 号、4 号和 5 号吸附剂受 pH 影响程度很大, pH 值从 5.5 升高到 8.5 时, 3 号吸附剂对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的 η 由 86.95% 下降到 20.66%, 下降了

66.29 个百分点; 4 号吸附剂也下降了 50 个百分点, 而 5 号吸附剂在碱性条件下几乎不再有去除效果。

分析吸附剂除磷效果受 pH 值影响的原因, 一方面是吸附剂本身的性质决定的, 另一方面是吸附剂在水溶液中的羟基作用的结果。事实上, 吸附剂表面的荷电现象是表面羟基选择性解离造成的, 不同的吸附剂在同等条件下表现出不同的解离状态, 溶液 pH 值的变化使吸附剂表面的荷电性质发生变化, 酸性条件下吸附剂表面聚集正电荷, 而碱性条件下表面负电荷增加。经测定, 几种吸附剂的 0 电位点均低于 7, 在酸性条件下其表面带正电荷, 使阴离子和吸附剂之间有较强的亲和力^[9], 因此能对带有负电荷的正磷酸根离子产生强吸引作用, 使其进入 Stern 层内, 甚至直接吸附在颗粒表面; 而在碱性条件下, 吸附剂表面负电荷增加, 对该阴离子的吸引作用也大大减弱, 从而去除率下降。

2.3 共存无机离子的影响

水体中常见的无机阴离子主要为 NO_3^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 等。为考察各阴离子的干扰影响, 取 $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P}) = 200 \mu\text{g/L}$ 的试验水样, 添加 NO_3^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} , 使其摩尔浓度为 PO_4^{3-} 摩尔浓度的 10 倍, 结果见图 3。可以看出, 水中常见无机离子中, CO_3^{2-} 的存在对该吸附剂吸附去除 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的效果影响最大。

为详细考察 CO_3^{2-} 对各吸附剂 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除效果的影响, 取 $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P}) = 200 \mu\text{g/L}$ 的试验水样进行吸附试验, 添加摩尔浓度分别为 $10c(\text{PO}_4^{3-})$ 、 $20c(\text{PO}_4^{3-})$ 和 $50c(\text{CO}_3^{2-})$, 试验结果见图 4。可以看出, 各吸附剂在 CO_3^{2-} 存在的情况下表现出相似的变化趋势: CO_3^{2-} 的存在抑制了吸附剂对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附作用; 随着 CO_3^{2-} 浓度的增加, 这种抑制作用逐渐增强。当 $\rho(\text{CO}_3^{2-})$ 由 10 倍于 $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 升至 50 倍时, 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 吸附效果较好的 1 号、2 号和 3 号吸附剂去除率 η 分别下降了 48.88、37.09 和 37.56 个百分点, 去除率 η 均低于 50%; 4 号和 5 号吸附剂则在 $\rho(\text{CO}_3^{2-}) = 50\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 时, η 均不到 10%。

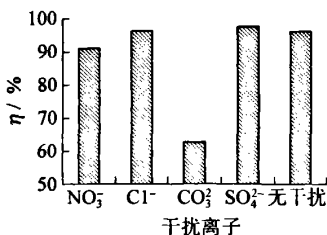


图 3 干扰离子对 2 号样品去除 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的影响

Fig. 3 Effect of interfering ions on $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal of NO. 2 sample

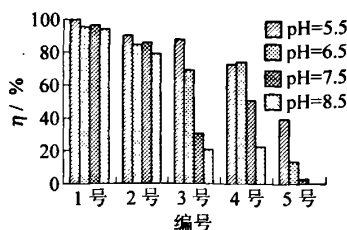


图 2 pH 值对吸附剂去除 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的影响

Fig. 2 Effect of pH value on $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal of adsorbent

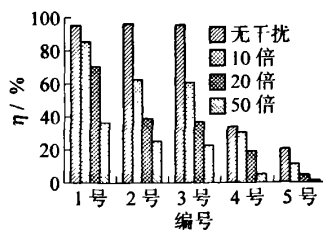


图 4 CO_3^{2-} 对去除 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 效果的影响

Fig. 4 Effect of CO_3^{2-} on $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal

分析 CO_3^{2-} 的存在对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除产生强干扰的原因, 一方面是由于干扰离子是以 K_2CO_3 溶液的形式加入的, K_2CO_3 为强碱弱酸盐, CO_3^{2-} 在水溶液中发生水解反应 ($\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$) 使溶

液的 pH 值升高, 导致吸附剂对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附能力变差; 另一方面可能是由于 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 占用吸附剂表面的同一个吸附位点, 吸附剂对离子的吸附作用分为非特性吸附和特性吸附 2 种, 当溶液 pH 值升高, 特性吸附作用成为主要的作用机制时, 吸附位点就成了影响吸附能力的直接原因, 仅当 2 种离子占据吸附剂表面同一类吸附位点时才可能发生竞争吸附现象, 但是又由于不同的吸附剂活性位点不同, 特性吸附作用也会有差距, 受到 CO_3^{2-} 的影响也相对有些变化。

3 结论

1) 晶化温度对铁铝复合除磷吸附剂的影响是显著的、也是多方面的, 随着晶化温度的升高, 晶体本身结构发生变化导致比表面积急剧降低、表面活性下降、羟基的置换作用也随之减弱, 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除能力下降。

2) 较低晶化温度下制备的铁铝复合吸附剂的除磷效果明显优于高温制备的吸附剂, 并且 pH 值及共存离子的影响较小, 在一定水质条件下仍能保持相当好的去除效果。

3) 在 CO_3^{2-} 存在的情况下, 铁铝复合除磷吸附剂对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除受到强抑制作用, 实际中应该尽量避免这种负面干扰作用的存在。

参考文献:

- [1] MIETTINEN I T, VARTIAINEN T, MARTIKAINEN P J. Contamination of drinking water[J]. *Nature*, 1996, 318: 654-655.
- [2] SATHASIVAN A, OHGAKI S, YAMAMOTO K, et al. Role of inorganic phosphorus in controlling tegrowth in water distribution system[J]. *Wat Sci Tech*, 1997, 35(8): 37-44.
- [3] MIETTINEN I T, VARTIAINEN T, MARTIKAINEN P J. Phosphorus and bacterial growth in drinking water[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1997, 63(8): 3242-3245.
- [4] 桑军强, 张锡辉, 周浩晖, 等. 总磷作为饮用水生物稳定性控制指标的研究[J]. *水科学进展*, 2003, 14(6): 720-724. SANG Jun-qiang, ZHANG Xi-hui, ZHOU Hao-hui, et al. Study on Total phosphorus as controlling parameter of drinking water biological stability[J]. *Advances in Water Science*, 2003, 14(6): 720-724. (in Chinese)
- [5] 李星, 聂学峰, 杨艳玲, 等. 孔雀绿-磷钼杂多酸分光光度法检测水中痕量磷[J]. *哈尔滨商业大学学报(自然科学版)*, 2005, 21(5): 558-562. LI Xing, NIE Xue-feng, YANG Yan-ling, et al. Determination of trace amounts of phosphorus in drinking water by PMA-Malachite green spectrophotometry[J]. *Journal of Harbin University of Commerce (Natural Science Edition)*, 2005, 21(5): 558-562. (in Chinese)
- [6] 周丽绘, 张利中, 刘洪来. 晶化温度对介孔材料 SBA-15 结构与形貌的影响[J]. *过程工程学报*, 2006, 6(3): 499-502. ZHOU Li-hui, ZHANG Li-zhong, LIU Hong-lai. Effect of crystallization temperature on structure and morphology of mesoporous SBA-15[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2006, 6(3): 499-502. (in Chinese)
- [7] 秦明, YUEN C Y, POON V M C, 等. 金属诱导非晶硅横向晶化形成的多晶硅的生长研究[J]. *固体电子学研究与进展*, 2001, 21(3): 345-349. QIN Ming, YUEN C Y, POON V M C, et al. The growth of polysilicon formed by metal-induced lateral crystallization of amorphous silicon[J]. *Research & Progress of Solid State Electronics*, 2001, 21(3): 345-349. (in Chinese)
- [8] GATES B C, KATZER J R, SCHUIT G C A. Chemistry of catalytic processes[M]. New York: McGraw-Hill, 1979: 38.
- [9] 张昱, 杨敏, 高迎新, 等. 利用新型稀土铁复合吸附剂去除水体腐殖质的研究[J]. *环境科学*, 2004, 25(1): 83-86. ZHANG Yu, YANG Min, GAO Ying-xin, et al. Removal of humic substances using cerium-iron adsorbent [J]. *Environmental Science*, 2004, 25(1): 83-86. (in Chinese)

Effect of Crystallization Temperature on Phosphorus Removal of Iron-aluminum Composed Adsorbent

YANG Yan-ling¹, FAN Qian¹, LI Xing¹, LI Gui-bai²

(1. Beijing Key Laboratory of Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Performance of phosphate removal by iron-aluminum composited adsorbent is studied under different crystallization temperature. Influences of pH value and coexisting ions of CO_3^{2-} to performance of adsorption phosphate removal are investigated. Results show that phosphorus removal performance of the adsorbent is influenced remarkably by crystallization temperature. Phosphorus removal performance of the adsorbent prepared at lower temperature has better performance than that at higher temperature. The main reason of decreasing adsorption performance is that the specific surface area is reduced by crystal structure change caused by increasing crystallization temperature. Phosphorus removal performance of the adsorbent prepared at lower temperature is less influence by pH value. The adsorbent shows good adaptability to water quality. Phosphorus removal performance of the adsorbent is played strongly inhibitory action by coexistent ion CO_3^{2-} . The opposite negative interference action should be avoided in practical applications.

Key words: iron-aluminum composited adsorbent; crystallization temperature; phosphorus removal; pH value; CO_3^{2-}

(责任编辑 苗艳玲)

(上接第 503 页)

Experiment on Conformation and Seismic Performance of Buckling-restrained Brace Made of Composed Hot-rolled Angle Steel

GAO Xiang-yu, ZHANG Hui, DU Hai-yan, LIANG Feng

(College of Architecture and Civil Eng., Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: A new conformation type of buckling-restrained brace suitable to Chinese market is developed. The brace is made of hot-rolled angle steel, and called BRAB for shortly. Four specimens, including quasi-cross and T section, are designed and manufactured. Cyclically loading tests are conducted. Seismic performances, such as force-deformation loops, tangent stiffness and its deterioration, as well as equivalent damping ratio are studied. It is proved that the BRAB has a reliable conformation with high energy dissipation and excellent seismic behaviors.

Key words: buckling restrained brace; hot-rolled angle steel; seismic design; seismic dissipation

(责任编辑 苗艳玲)