

五种填料对磷酸盐的等温吸附-解吸特性

贺凯^{1,2}, 卢少勇², 金相灿^{2*}, 胡小贞², 陈雷¹

(1. 吉林建筑工程学院市政与环境工程学院, 长春 130021; 2. 中国环境科学研究院湖泊生态环境创新基地, 国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京 100012)

摘要:研究了5种土地处理系统中的常用填料(天然沸石、陶粒、北京土壤、蛭石和砾石)对磷酸盐的吸附和解吸特征, 结果表明蛭石与土壤对磷酸盐的吸附效果明显(吸附量分别为1.38 mg/g和1.24 mg/g), 陶粒与沸石的磷酸盐吸附效果次之(分别为1.12 mg/g和1.18 mg/g), 砾石的磷酸盐吸附效果最差(0.9 mg/g)。5种填料在振荡12 h均达到吸附平衡, 吸附量随初始磷浓度的增加而增加。砾石的解吸率最高, 北京土壤与沸石的次之, 蛭石与陶粒的最低。在所研究的五种填料中, 从磷吸附量和解吸率来看, 蛭石是较好的磷吸附填料。

关键词: 填料; 磷; 吸附; 解吸; 土地处理

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2008)-8-0232-04

贺凯, 卢少勇, 金相灿, 等. 五种填料对磷酸盐的等温吸附-解吸特性[J]. 农业工程学报, 2008, 24(8): 232-235.

He Kai, Lu Shaoyong, Jin Xiangcan, et al. Adsorption-desorption characteristics of phosphate by five kinds of substrates[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(8): 232-235. (in Chinese with English abstract)

0 引言

土地处理系统(人工湿地、土壤净化槽、土壤快渗、土壤慢渗等), 作为自然处理系统被广泛应用于各种污水处理与水体生态修复, 其对COD(化学需氧量)、BOD(生化耗氧量)和病原菌的去除率都很高, 但对磷的去除率较低。土地处理系统中磷的分布途径有微生物的积累、植物的吸收和基质的物理化学作用等, 其中主要是填料对磷的吸附作用。但是随着时间的延长, 填料吸附磷的吸附能力逐渐饱和, “去除”效果也越来越差, 所以选择磷吸附特性良好的填料成为土壤处理系统中磷“去除”的关键^[1-5]。

近年来, 一些通透性好、比表面积大、具有吸附能力的多孔填料(如沸石、粉煤灰等)填充到土地处理系统里, 大大提高了污染物、特别是氮和磷的去除效果^[6]。填料磷的吸附固然重要, 但是其解吸过程以及吸附和解吸的动态平衡也非常重要, 在某种程度上决定了填料所能持久固持磷的能力^[7-9]。据文献报道, 沸石和陶粒具有良好的氮吸附能力^[10], 关于对磷吸附和解吸能力的填料报道并不多, 因此, 本文通过对几种填料的物理性质及对磷酸盐的吸附-解吸性能的比较, 探讨了几种填料的吸附-解吸特性。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料及填料物理性质的测定

以天然沸石、陶粒、土壤、蛭石和砾石为试验材料(天然沸石和陶粒购自北京琪方天公司, 砾石、蛭石购自北京三川恒业科技有限公司, 土壤取自中国环境科学研究院院内, 本文简称为北京土壤或土壤), 测定填料的干容重、孔隙率和水力渗透系数等物理性质。干容重和孔隙率采用标准方法测定^[11], 水力渗透系数依据达西定律原理测定^[12]。

1.2 填料吸附动力学试验

配置磷酸根浓度为10 mg/L的溶液, 取0.5 g填料和20 mL此溶液于100 mL离心管中, 在25℃下, 恒温振荡, 取样时间设定为:2、4、8、12、18、30、36和48 h, 振荡平衡后用0.45 μm滤纸过滤悬浮液, 采用钼锑抗分光光度法^[13]测定滤液中的残磷, 每个取样时间重复测定样品3次, 最终通过初始磷质量浓度和残磷质量浓度计算填料的吸磷量。

1.3 填料等温吸附与解吸试验

等温吸附试验:称取在105℃下干燥2 h过60目的天然沸石、陶粒、土壤、蛭石和砾石各0.5 g于100 mL具塞离心管中, 分别准确加入含磷浓度为5、10、15、30、40、50、80、100、120、150 mg/L的KH₂PO₄溶液20 mL。在25℃条件下振荡24 h后, 离心, 采用钼锑抗比色法测定上清液中的磷。以溶液中磷平衡浓度对填料平衡吸附量作填料等温磷吸附曲线。

等温解吸试验:经吸附试验后的填料样品, 用无水乙醇洗涤, 加入0.02 mol/L的CaCl₂溶液, 在25℃条件下振荡24 h, 离心, 采用钼锑抗比色法测定上清液中的磷即得到解吸磷。

收稿日期: 2007-07-14 修订日期: 2008-05-15

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2005AA60101005); 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB4123)

作者简介: 贺凯(1984—), 男, 研究方向为水污染控制与生态修复。长春 吉林建筑工程学院市政与环境工程学院, 130021。

Email: he_kaidream@163.com

*通讯作者: 金相灿(1945—)男, 浙江义乌人, 研究员, 主要从事湖泊污染控制研究。北京 中国环境科学研究院湖泊生态环境创新基地国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 100012。Email: Jinxiang@public.bta.net.cn

2 试验结果与分析

2.1 填料的物理性质

经本研究测定得到的填料的物理性质见表1。

表 1 5 种填料物理性质测定值
Table 1 Measured values of physical properties of five substrates

填料	粒径/目*	孔隙率/%	干容重/g·cm ⁻³	水力渗透系数/cm·s ⁻¹
沸石	18	53.70	2.00	0.3928
陶粒	18	50.00	2.21	0.0809
土壤	18	38.10	1.92	0.2186
蛭石	18	67.00	1.67	—
砾石	18	25.00	2.49	0.1125

注：* 18目为筛号，筛孔直径为1 mm。

由表1可见，在以上粒径条件下，孔隙率大小依次为蛭石>沸石>陶粒>土壤>砾石。干容重大小依次为砾石>陶粒>沸石>土壤>蛭石。水力渗透系数大小依次为沸石>土壤>砾石>陶粒。这表明在相同粒径条件下沸石和土壤具有良好的过水能力，砾石的过水能力较差，由于蛭石的密度小于水的密度，它随着水的流动而流动，所以无法测定蛭石的水力渗透系数。孔隙率和水力渗透系数的大小排序大体相近，说明孔隙率与水力渗透系数具有较好的相关性。

2.2 不同填料的吸附动力学试验

5种填料对磷吸附动力学曲线见图1。

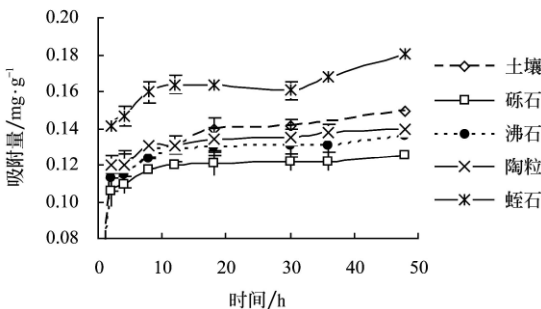


图1 5种填料对磷吸附的动力学曲线（25℃）
Fig.1 Phosphate sorption kinetic curve on five substrates(25℃)

由图1可见，5种填料的磷酸盐吸附量依次为蛭石>土壤>陶粒>沸石>砾石。5种填料对磷的吸附能力有相似的变化趋势：前2 h吸附量显著上升，其后趋于平缓，在12 h吸附基本达到平衡，12~48 h吸附量增加不大。为保证结果的准确性，试验确定以24 h作为吸附的平衡时间。

2.3 不同填料对磷的等温吸附

5种填料的磷吸附等温曲线见图2。

由图2可见，蛭石和土壤有较高的磷酸盐吸附量，陶粒与沸石次之，砾石最小，这种差异在磷溶液浓度为20 mg/L时十分显著，可见沸石、陶粒的磷吸附效果一般，砾石的效果很差，这与周明达等^[14]、谭洪新等^[15]的研究结果一致。5种填料的吸附量均随磷溶液浓度的增大而增加，在100 mg/L时基本达到平衡，其中蛭石和土壤的吸磷

效果最好可达到1.3 mg/g。可见作为吸附磷的填料吸附效果依次为蛭石>土壤>陶粒>沸石>砾石，但是总体来看去除率还是很低。邓雁希等^[16]研究表明，未经处理的蛭石去除废水中磷酸盐的效果很差，但是经活化后的膨胀蛭石对磷有较好的去除效果。

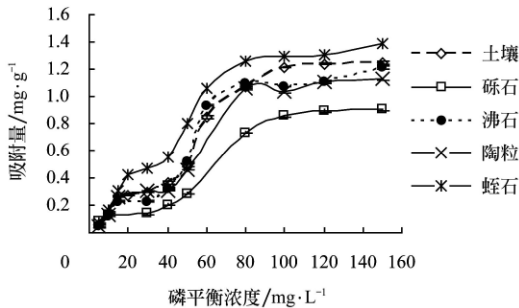


图 2 5 种填料的磷吸附等温曲线（25℃）
Fig.2 Sorption isotherms of phosphate on five substrates(25℃)

对于恒温条件下固体表面发生的吸附现象，常用Langmuir方程来表示其表面的吸附量和介质中溶质平衡浓度之间的关系^[17]，其表达式如下：

$$Q=Q_{\max}KC/(1+KC)$$
 (1)

式中 Q ——单位质量填料的磷酸盐吸附量，mg/g； Q_{\max} ——单位质量填料的最高磷酸盐吸附量，mg/g； C ——吸附溶液平衡浓度，mg/L； K ——平衡吸附系数。

可转换为：

$$C/Q=1/(Q_{\max}K)+C/Q_{\max}$$
 (2)

根据填料的等温吸附曲线，用Langmuir模型拟合，其拟合参数见表2。

表2 填料吸附磷的Langmuir模型拟合参数

	沸石	蛭石	陶粒	砾石	土壤
Q_{\max}	1.690	1.810	1.460	1.360	1.550
K	0.229	0.321	0.326	0.334	0.374
R^2	0.914	0.972	0.975	0.975	0.900

由表2可见，5种填料均符合Langmuir曲线，这与袁东海^[17]、李远伟^[18]等诸多文献报道的结论一致，根据Langmuir方程，可计算出5种填料对磷的最大饱和吸附量。可见蛭石具有较强的磷素吸附能力（最大吸附量为1.81 mg/g），容易吸附水体中的磷素，可以用作除磷吸附剂。

2.4 不同填料对磷的解吸

5种填料的磷解吸等温曲线见图3。

图3显示了5种填料等温解吸过程，在磷吸附初始浓度小于50 mg/L时，5种填料的解吸量基本保持一致，呈缓慢上升趋势；当磷浓度大于50 mg/L时，解吸量有明显的变化，沸石与蛭石较快的上升，陶粒与土壤也缓慢的增加，砾石在磷浓度为50 mg/L左右基本平衡。

填料解吸率通过下式计算得到：

$$\text{解吸率}(\%) = (\text{解吸量} / \text{吸附量}) \times 100\% \quad (3)$$

5种填料的解吸率见表3。

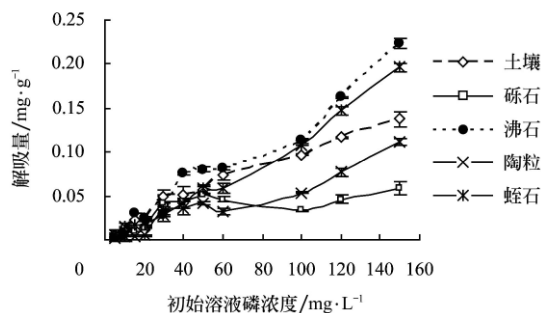


图3 5种填料的磷解吸等温曲线(25℃)

Fig.3 Desorption isotherms of phosphate on five substrates(25℃)

表3 5种填料解吸率

Table 3 Desorption rates of five substrates

初始溶液磷浓度 /mg·L ⁻¹	5	10	30	50	80	100	120	150	平均解吸率 /%
沸石	5	5	14	15	10	11	15	18	11.62
蛭石	8	9	4	8	6	8	11	13	8.38
陶粒	3	3	11	12	4	5	7	10	6.88
砾石	31	22	18	15	6	5	4	6	13.38
土壤	9	8	9	14	9	8	9	11	9.62

由表3可见,蛭石和陶粒的平均解吸率都低于9%,而砾石则达到13%,说明砾石吸附的磷不能有效地保持住而容易释放掉,其余4种填料则可较长时间地保持住所吸附的磷,达到持久固持磷的目的。

比较磷的吸附等温曲线与解吸等温曲线,发现蛭石和土壤具有较好的吸附性能,又具有较低的解吸率,但是以土壤为填料的土地处理系统中常易堵塞^[19];沸石和陶粒的解吸率较低,但磷吸附能力一般;砾石由于其吸附性能差且解吸率高,不宜作为土地处理系统的磷吸附填料。因此在所研究的5种填料中,从磷吸附容量和解吸率来看,蛭石是土地处理系统中较好的磷吸附填料。

3 结 论

1) 试验所用5种填料(天然沸石、陶粒、北京土壤、蛭石和砾石)的磷吸附量随振荡时间的增加而增加,在12 h基本达到吸附平衡。

2) 试验所用5种填料(天然沸石、陶粒、北京土壤、蛭石和砾石)的磷吸附量随磷酸盐溶液浓度的增大而增加,在100 mg/L时基本达到吸附平衡。

3) 在所考察的5种填料(天然沸石、陶粒、北京土壤、蛭石和砾石)中,蛭石的吸附容量大,解吸率低,是土地处理系统中磷吸附填料的良好选择。

[参 考 文 献]

[1] 尹 炜,李培军,傅金祥,等. 潜流人工湿地不同基质除

磷研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2006, 22(6): 985—988.

[2] Arias C A, Bubba M D, Brix H. Phosphorous removal by sand for use as media in subsurface flow constructed reed beds[J]. Water Research, 2001, 35(5): 1159—1168.

[3] Brix H, Arias C A, Bubba M D. Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands[J]. Water Science Technol, 2001, 44(11/12): 47—54.

[4] Jesson P D, Maehlum T, Krogstad T. Potential use of constructed wetlands for wastewater treatment in northern environments[J]. Water Science Technology, 1993, (28): 149—157.

[5] 黄晓东,李德生,吴为中,等. 生物活性滤池的强化过滤研究[J]. 中国给水排水, 2001, 17(8): 10—13.

[6] 李旭东,周琪,张荣社,等. 三种人工湿地脱氮除磷效果比较研究[J]. 地学前缘, 2005, 12(4): 73—76.

[7] 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.

[8] Drizo A, Frost C A, Smith K A, et al. Phosphate and ammonium removal by constructed wetlands with horizontal subsurface flow, using shale as a substrate[J]. Water Science Technology, 1997, 35(5): 95—102.

[9] Drizo A, Forget C, Chapuis R P, et al. Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite[J]. Water Research, 2006, 40(8): 1547—1554.

[10] 卢少勇,桂 萌,余 刚,等. 人工湿地中沸石和土壤的氮吸附与再生试验研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(11): 64—68.

[11] 鲍士旦主编. 土壤农化分析(第3版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 495.

[12] 闻德荪,李兆年,黄正华,等. 工程流体力学(下册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1991: 256—292.

[13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法国家水质监测标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[14] 周明达,张 晖,邵 凯,等. 改性沸石处理含磷废水的实验研究[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(2): 137—138.

[15] 谭洪新,周 琪. 湿地填料的磷吸附特性及潜流人工湿地除磷效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(2): 353—356.

[16] 邓雁希,许 虹,黄 玲. 蛭石去除废水中磷酸盐的研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003, (6): 42—44.

[17] 袁东海,景丽洁,高士祥,等. 几种人工湿地基质净化磷素污染性能的分析[J]. 环境科学, 2005, 26(1): 51—55.

[18] 李远伟,邓仕槐,武俊英,等. 人工湿地基质磷吸附特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(增刊): 643—648.

[19] 金丹越,张登峰,卢少勇,等. 污水土壤渗滤技术研究进展[J]. 中国农学通报, 2007, 23(4): 350—354.

Adsorption-desorption characteristics of phosphate by five kinds of substrates

He Kai^{1,2}, Lu Shaoyong², Jin Xiangcan^{2*}, Hu Xiaozhen², Chen Lei¹

(1. School of Municipal and Environment Engineering, Jilin Architectural and Civil Engineering Institute, Changchun 130021, China;

2. Research Center of Lake Environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, State Environmental Protection, Key Laboratory for Lake Pollution Control, Beijing 100012, China)

Abstract: The adsorption-desorption characteristics of phosphate by five common substrates (savageness Zeolite, Haydite, Soil, Vermiculite and Gravel) used in soil treatment systems were illustrated in laboratory. The results indicate that phosphorus adsorption capacities of various substrates in the descending order are vermiculite and soil(1.38 mg/g and 1.24 mg/g), then haydite and zeolite(1.12 mg/g and 1.18 mg/g), and then gravel(0.90 mg/g). The five substrates all reach adsorption equilibrium after twelve hours' shaking time, and the adsorption capacity increases as the original phosphorus concentration in the liquid increases. The results indicate that phosphorus desorption efficiencies of various substrates in the descending order are gravel, soil, zeolite, vermiculite and haydite. Considering the phosphorus adsorption capacities and desorption rates of five substrates in the research, vermiculite is one sound substrate in the soil treatment system for phosphorus removal.

Key words: substrate; phosphorus; adsorption; desorption; soil treatment system