

粉煤灰镧改性吸附水中磷的性能研究*

Study on Lanthanum Modification of Fly Ash and the Performance of Phosphorus Adsorption in Water

梁旭华¹, 石家豪², 韩非²

(1. 唐山市市政建设总公司, 河北 唐山 063000; 2. 河北工业大学, 天津 300401)

摘要: 将粉煤灰与碳酸钾混合后焙烧, 再浸渍硝酸镧, 制备出镧改性粉煤灰 (La-FA)。通过多种手段对 La-FA 进行了表征, 并研究了其对含磷废水的吸附性能。结果表明: La-FA 表面形成许多孔隙, 具有更多吸附位点和羟基官能团, 硅和铝含量的增加。La-FA 零点电位的 pH 值为 5.8。当水中磷的质量浓度为 30 mg/L、温度为 20 °C、pH 为 4.1 时, 投加 2 g/L 的 La-FA 且吸附时间为 20 min 时, 磷去除率可达 98%, 吸附量为 24.13 mg/g。La-FA 对磷的吸附过程可分为三个阶段, 符合 Langmuir 等温吸附模型和拟二级吸附动力学模型。吸附过程是自发进行的, 且为吸热反应, 吸附机理为离子交换。

关键词: 粉煤灰; 镧改性; 吸附; 磷

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1005-8249 (2024) 01-0013-05

DOI:10.19860/j.cnki.issn1005-8249.2024.01.003

LIANG Xuhua¹, SHI Jiahao², HAN Fei²

(1. Tangshan Municipal Construction Corporation, Tangshan, 063000, China;
2. School of Civil and Transportation Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin, 300401, China)

Abstract: Lanthanum-modified fly ash (La-FA) was prepared by mixing fly ash with potassium carbonate and impregnating lanthanum nitrate. It was characterized by various means and used in the adsorption of phosphorus-containing wastewater. The surface of La-FA has many pores and more adsorption sites and hydroxyl functional groups, and the content of silicon and aluminum was increased to facilitate the adsorption of phosphorus. The increase in pH caused the potential of the La-FA surface to gradually decrease, and its zero potential has a pH of 5.8. The adsorption results showed that when the initial phosphorus mass concentration was 30 mg/L, the temperature was 20 °C, the solution pH was 4.1, the La-FA dosage was 2 g/L, and the adsorption time was 20 min, the phosphorus removal rate reached 98%, and the adsorption capacity was 24.13 mg/g. The adsorption process of La-FA on phosphorus can be divided into three stages, which conform to the Langmuir isothermal adsorption model and quasi-secondary kinetic model, the adsorption can be carried out spontaneously, the reaction process is endothermic, and the adsorption mechanism is ion exchange.

Keywords: fly ash; Lanthanum modified; adsorption; phosphorus

0 引言

水中过量的磷会导致水体富营养化, 可能造成溶解氧的过饱和状态, 影响水生动物的生存。降低水体中磷的含量是治理河湖水体富营养化的手段之一, 是城市景观、生态环境建设的需要, 具有经济和环境双重效益^[1]。废水除磷的方法中, 化学法具

* 基金项目: 国家自然科学基金 (51608165)。

作者简介: 梁旭华 (1973—), 女, 本科, 高级工程师, 主要研究方向: 水处理工程。

通信作者: 韩非 (1981—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向: 水处理新材料新工艺。

收稿日期: 2023-10-26

材料科学

有操作简单、效果好等优点,但会产生大量废物且需要定期添加药剂;生物法具有环保性好、运营成本低等优点,但处理时间较长且对操作条件要求较高;吸附法以其耗能低、效率高和易操作等优点,得到了广泛的应用。目前的主要研究方向是对材料进行改性后用于磷的吸附^[2-3]。

工业废弃物中有多种材料适宜作为吸附剂。其中,粉煤灰(FA)因主要由二氧化硅、氧化铝、氧化钙等无机物组成,存在多孔玻璃体,具有大量的微孔和介孔,使其具有较好的吸附性能。此外,FA表面还含有羟基、羧基等活性基团,可以与其他物质发生化学反应^[4]。然而,未经处理的FA吸附能力有限,需要加以改性从而提高其吸附量。比如,以FA为主要原料制成粉煤灰陶粒,其对磷的吸附符合Langmuir吸附等温模型,最大吸附量为0.874 mg/g^[5];在FA上负载Fe²⁺改性后,产生了金属盐类熔出物及羟基氧化铁和羟基官能团,以其吸附50 mg/L的磷时,去除率为98.01%,饱和吸附量可达22.15 mg/g^[6]。本研究将FA与碳酸钾混合焙烧后浸渍于硝酸镧溶液中,制备出镧改性粉煤灰(La-FA),研究其对废水中磷的吸附性能,为低投加量、高吸附量除磷吸附剂的制备和应用提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

粉煤灰取自天津某发电厂;分析纯无水碳酸钾、硝酸镧、磷酸二氢钾购自天津凯马特试剂有限公司;含磷废水由磷酸二氢钾溶于蒸馏水配制,磷的质量浓度为30 mg/L,初始pH为4.1。

1.2 试验方法

1.2.1 La-FA的制备

将FA过200目筛后用去离子水清洗,置105℃温度下烘干,然后将其与碳酸钾按4:1混合后置于箱式电炉中,在700℃温度下焙烧1h。待产物冷却后,加入到0.1 mol/L的硝酸镧溶液中浸渍60 min,用去离子水充分冲洗浸渍后的固体,最后将其在105℃温度下烘干,即得La-FA。

1.2.2 吸附试验

向100 mL含磷废水中加入一定量的La-FA,在恒温振荡器中吸附一定时间后,上清液经0.22 μm滤膜过滤后测定其中磷的含量。

1.2.3 分析方法

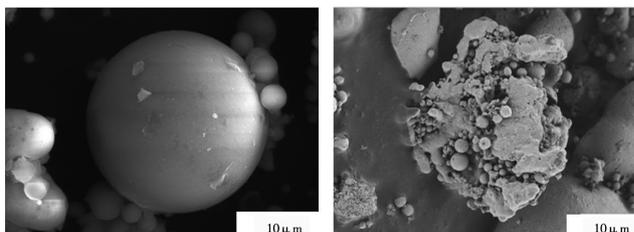
采用扫描电子显微镜(Quanta 450 FEG)观察FA改性前后的形貌;利用X射线衍射仪(AXS)分析其晶体结构;使用傅里叶变换红外光谱(TENSOR 27)分析其表面官能团;采用比表面及孔隙度分析仪(ASAP2020M+C)测定其比表面积;采用Zeta电位测定仪(PSS 380)测定其表面电负性。采用离子色谱(883)测定水样的磷含量。

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰改性前后的表征

2.1.1 表面形貌分析

图1为粉煤灰改性前后的SEM图。由图1可知,原始FA的球状玻璃体结构清晰可见,La-FA的表面形貌具有明显的改变。这是由于高温焙烧使得可燃性物质熔化,破坏了其玻璃结构,其中的二氧化硅和氧化铝形成了硅酸盐胶体物^[7]。此外,在高温焙烧过程中,FA内部的结合水会蒸发,从而形成许多孔隙并暴露更多的吸附位点。



(a) 原始粉煤灰的SEM图 (b) 镧改性粉煤灰的SEM图

图1 粉煤灰改性前后的SEM图

Fig. 1 SEM images of fly ash before and after modification

2.1.2 元素分析

经能谱分析,La-FA中La³⁺的含量为5.76%,说明改性剂中的La³⁺与OH⁻结合后,成功负载于La-FA表面。Si和Al的含量分别由原FA的5.61%和6.26%提升至16.56%和11.49%。这是由于焙烧过程中FA内部结构分解,Si和Al的熔出导致其含量增加,更有利于FA对磷的吸附^[8]。K的含量由0.06%增至11.99%,是由于改性过程中加入K₂CO₃所致。

2.1.3 晶体结构分析

图2为原粉煤灰和镧改性粉煤灰的XRD图。由图2可知,FA的衍射峰形尖锐,强度高,但其杂峰较多,主要成分为Al₆Si₂O₁₃和SiO₂。与FA对比,La-FA在2θ为23.56°处出现新的衍射峰,对应的物

质为 $\text{La}(\text{OH})_3$ ，说明镧被成功地负载在粉煤灰上，个别峰强度发生了变化，其余峰的位置基本不变，这可能是由于高温焙烧过程中粉煤灰内部物质熔出导致。

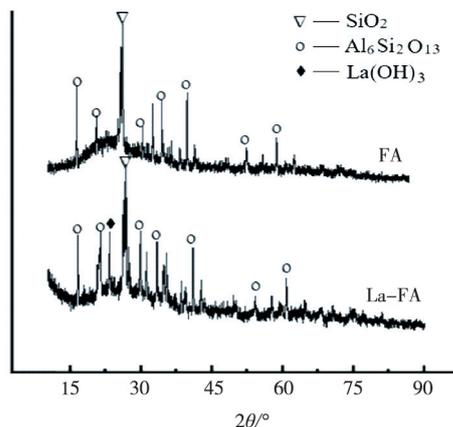


图2 FA及La-FA的XRD谱图
Fig.2 XRD of FA and La-FA

2.1.4 官能团分析

通过傅里叶红外光谱 (FTIR) 分析粉煤灰表面的官能团。在波数 1080 cm^{-1} 处为 FA 中金属氧化物键 Al-O 和 Si-O 伸缩振动吸收峰，在 553 cm^{-1} 附近的吸收峰为 $[\text{AlO}_6]$ 中 Al-O 的伸缩振动峰，在 453 cm^{-1} 处有 Si-O 弯曲振动峰 (图 3)。La-FA 与 FA 相比，在 3490 cm^{-1} 处呈现的峰属于典型的 -OH 伸缩振动吸收峰，而 1620 cm^{-1} 和 1453 cm^{-1} 分别是 C=O 的对称伸缩振动和非对称伸缩振动引起的特征吸收峰。汪勇强^[9]的研究也得出了类似的结论。

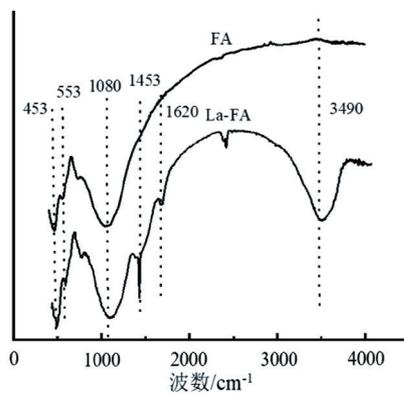


图3 FA及La-FA的FTIR谱图
Fig.3 FTIR of FA and La-FA

2.1.5 表面电位分析

静电吸引力在吸附过程中发挥着一定的作用，

而 Zeta 电位能够揭示粒子表面电荷分布情况。由图 4 La-FA 表面 Zeta 电位的分析结果可见，随着 pH 的增加，La-FA 表面的电位逐渐下降，其零点电位的 pH 为 5.8。故在较高的 pH 下吸附剂表面带负电荷，可与 H_2PO_4^- 等发生静电排斥作用，不利于对磷的吸附。

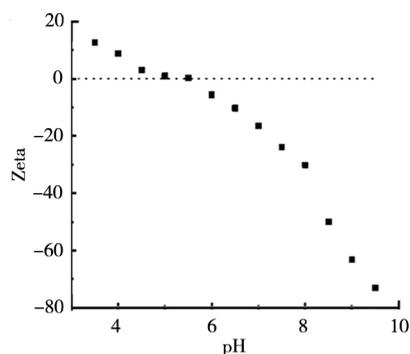


图4 La-FA 的表面 Zeta 电位
Fig.4 Zeta potential of La-FA

2.2 影响 La-FA 吸附磷的因素

2.2.1 吸附时间

La-FA 对磷的吸附在反应初期速度较快，5 min 时的吸附量已经达到 3.41 mg/g ，20 min 时吸附量基本不变，此时的吸附量即为平衡吸附量，达到 4.932 mg/g 。见图 5。

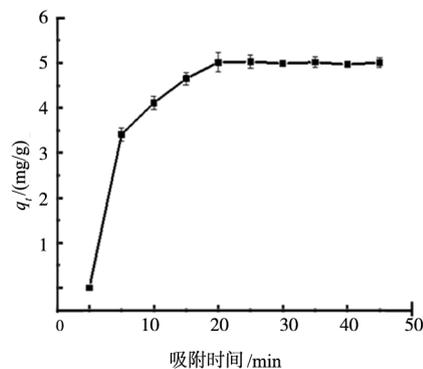


图5 吸附时间对 La-FA 吸附磷效果的影响
Fig.5 Adsorption time on phosphorus adsorption by La-FA

2.2.2 溶液 pH

当 pH 低于 5 时， H_2PO_4^- 溶液中 H^+ 可与 La^{3+} 发生置换反应，减少了吸附磷的官能团数量。当 pH 在 5.3~5.8 时，La-FA 对磷的吸附量最高，达到 5 mg/g 。见图 6。这是因为在该条件下，磷主要以 H_2PO_4^- 的形态存在，而 H^+ 易与 La-FA 表面的羟基结合，有利于对 H_2PO_4^- 的吸附。这与刘志超^[10]报道的结论一致。而当 pH 大于 7.5 时，吸附量急剧下降。这是因为在高

材料科学

pH 下, La-FA 表面的负电荷增多, 导致与水中的磷酸根离子之间的斥力增加; 同时, 溶液中的 OH^- 会与 H_2PO_4^- 形成竞争吸附, 进而降低磷的吸附量。

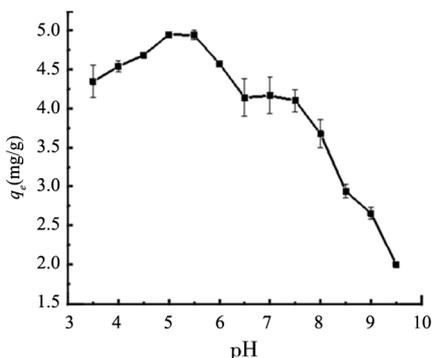


图6 pH对La-FA吸附磷效果的影响

Fig. 6 pH on phosphorus adsorption by La-FA

2.2.3 吸附剂投加量

FA 及 La-FA 对磷的去除率均随着投加量的增加而增大 (图 7)。La-FA 对磷的去除率较 FA 的有显著提升。当投加量为 2 g/L 时, La-FA 对磷的去除率可达 98%。这是因为, 投加量较高时, 溶液中磷的被吸附导致其浓度迅速降低, 向 La-FA 固相表面迁移的能力下降。因此, 继续增大投加量, 去除率亦不再增加。此外, 过多的加入 La-FA 会导致颗粒团聚现象, 阻碍吸附的进行。

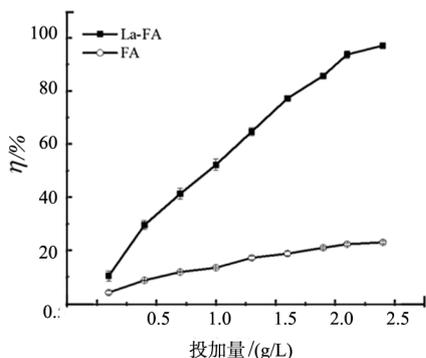


图7 投加量对La-FA吸附磷效果的影响

Fig. 7 Dosage on phosphorus adsorption by La-FA

2.3 吸附热力学

吸附热力学的研究对于理解吸附过程的本质、优化吸附过程的条件以及开发新的吸附材料具有重要意义。吸附热力学中的标准吉布斯自由能变 (ΔG^0)、标准焓变 (ΔH^0) 以及标准熵变 (ΔS^0) 按下式计算:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1)$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2)$$

式中: R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为温度, K ; K_e 为分配系数, mL/g 。 K_e 表达式为:

$$K_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{C_e m} \quad (3)$$

式中: V 为废水体积, L ; m 为 La-FA 的投加量, g ; C_0 和 C_e 为磷的初始和平衡质量浓度, mg/L 。

对温度为 293、303、313 和 323 K 时的试验数据进行热力学计算, 结果见表 1。得到的 ΔG^0 均为负值, 说明 La-FA 对磷的吸附能自发进行; ΔH^0 为正值表明 La-FA 对磷的吸附过程是吸热的。同时随着温度的升高, K_e 逐渐增大, 这说明升高反应温度有利于 La-FA 对磷的吸附。

表1 热力学参数的计算结果

Table 1 Calculation results of thermodynamic parameters

温度/K	$K_e/(\text{mL}/\text{g})$	$\Delta G^0/(\text{kJ}/\text{mol})$	$\Delta H^0/(\text{kJ}/\text{mol})$	$\Delta S^0/(\text{kJ}/\text{mol} \cdot \text{K})$
293	973.165	-16.76		
303	1134.927	-17.72	10.722	0.0938
313	1230.125	-18.51		
323	1493.766	-19.63		

2.4 吸附动力学

吸附动力学的研究对于理解和控制吸附过程具有重要意义。首先采用拟一级动力学方程 (式 4), 和拟二级动力学方程 (式 5) 对试验数据进行拟合, 相关参数见表 2。

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

式中: t 为时间, min ; k_1 为拟一级拟动力学常数, min^{-1} ; k_2 为拟二级拟动力学常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和吸附平衡时的吸附量, mg/g 。由表 2 可见, 拟二级动力学方程的 R^2 达 0.9901, 且拟合得到的平衡吸附量为 26.22 mg/g , 与试验值 24.13 mg/g 非常接近, 说明拟二级动力学方程能更好地描述 La-FA 对磷的吸附过程。

表2 吸附动力学方程拟合结果

Table 2 Fitting results of adsorption dynamic equations

拟一级动力学方程		拟二级动力学方程		
$k_1/(\text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg}/\text{g})$	R^2	$k_2/[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	$q_e/(\text{mg}/\text{g})$
0.2530	65.30	0.9616	0.0071	26.22

为深入了解吸附过程, 对试验数据采用颗粒内扩散模型 (式 6) 进行拟合, 结果如图 8 所示。

$$q_t = k_i t^{1/2} + A \quad (6)$$

式中： k_i 为颗粒内扩散模型速率常数， $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$ ； A 为与边界厚度有关的常数， mg/g 。

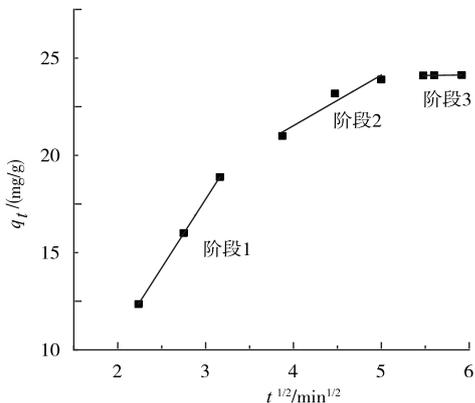


图 8 颗粒内扩散模型的拟合结果

Fig. 8 Fitting results of the intra particle diffusion model

由图 8 可知，La-FA 对磷的吸附过程可分为三个阶段。在第一阶段 (R^2 为 0.9991)，溶液中的磷迅速与 La-FA 的表面接触并发生吸附反应，同时向 La-FA 内部扩散；在第二阶段吸附缓慢 (R^2 为 0.9799)，此后吸附基本达到平衡，即第三阶段 (R^2 为 0.9853)。

2.5 吸附等温线

由吸附等温线的变化规律可以了解吸附剂与吸附质的作用强弱。分别采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型 (式 (7) 和式 (8)) 对吸附数据进行拟合，相关参数见表 3。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m l} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

式中： l 为 Langmuir 吸附常数， L/mg ； K_F 和 n 为 Freundlich 吸附常数。

表 3 等温吸附模型的拟合结果

Table 3 Fitting results of isothermal adsorption model

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
$q_m/(\text{mg}/\text{g})$	$l/(\text{L}/\text{mg})$	R^2	$n K_F/[(\text{mg}/\text{g})(\text{L}/\text{mg})^{1/n}]$	R^2	
26.78	0.0257	0.9908	2.4670	2.7606	0.9764

由表 3 可见，实验数据与 Langmuir 等温吸附模型更为符合， R^2 达到 0.9908。该模型假设吸附质分子吸附于吸附剂表面具有固定数量的位点上，形成均匀的单分子层。通常，化学吸附过程中常发生单分子层吸附，而物理吸附通常发生多分子层吸附。因此可以推断，La-FA 表面活性位点是单层且均匀

的，其对磷的吸附为化学吸附，吸附机理为离子交换。

3 结论

(1) 镧改性粉煤灰，在表面形貌、电荷、官能团等方面与未改性相比均有改善，更有利于作为吸附剂使用。

(2) 当温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 、溶液 pH 为 4.1、La-FA 投加量为 $2\text{ g}/\text{L}$ 、吸附时间为 20 min 时，磷的去除率可达 98%，饱和吸附量可达 $24.13\text{ mg}/\text{g}$ 。

(3) La-FA 对磷的吸附过程可分为三个阶段，符合 Langmuir 等温吸附模型及拟二级动力学模型，吸附可自发进行，反应过程吸热，吸附机理为离子交换。

参 考 文 献

- [1] 张海婷, 张永敏, 王天慧, 等. 镧改性介孔材料对砷、磷的吸附 [J]. 环境工程学报, 2019, 13 (8): 1791-1799.
- [2] 赵辉. 低含磷废水处理方法研究进展 [J]. 化工环保, 2023, 43 (3): 292-297.
- [3] ZUO Y, FU X N, CHEN Y, et al. Phosphorus removal from wastewater using a lanthanum oxide-loaded ceramic adsorbent [J]. Adsorption, 2016, 22 (8): 1091-1098.
- [4] 易龙生, 刘苗, 吴倩. 镧改性粉煤灰地质聚合物泡沫材料吸附含磷废水研究 [J]. 矿冶工程, 2020, 40 (6): 103-107.
- [5] 杨学子, 刘玉忠. 粉煤灰陶粒对水体中磷的吸附性能研究 [J]. 环境生态学, 2022, 4 (11): 103-107.
- [6] 石家豪, 韩非, 邱磊, 等. 复合改性粉煤灰对磷的吸附性能 [J]. 化工环保, 2020, 40 (2): 180-185.
- [7] MAHOUTIAN, M. Characteristics of concrete containing fly ash with Hg-adsorbent [D]. Edmonton: University of Alberta, 2012.
- [8] SAIFUDDIN M, BAE J, KIM K S. Role of Fe, Na and Al in Fe-fly ash-A for adsorption and desorption of phosphate from aqueous solution [J]. Water. Res., 2019, 158: 246-256.
- [9] 汪勇强, 张小平, 魏燕富, 等. 硅藻土负载镧对水体中磷酸根的吸附研究 [J]. 工业水处理, 2019, 39 (1): 41-44.
- [10] 刘志超, 史晓燕, 李艳根, 等. 镧改性粉煤灰及其脱氮除磷效果研究 [J]. 化工新型材料, 2018, 46 (2): 205-208.
- [11] 黄海霞, 何春莲, 邓小函. 环氧氯丙烷交联柚皮粉对 Cu^{2+} 的吸附研究 [J]. 浙江农业科学, 2016, 57 (4): 520-522.