

# 除磷稀土吸附剂的再生实验研究

李彬<sup>1</sup>, 宁平<sup>1</sup>, 陈玉保<sup>1</sup>, 邱琳<sup>1,2</sup>

(1. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 西南科技大学 环境工程学院, 四川 绵阳 621002)

**摘要:** 采用以分子筛为载体、负载镧制成的复合吸附剂深度除磷后的饱和载体进行了再生研究. 得出了最佳工艺条件: 溶液调节 pH = 10.5, NaCl 为 0.8 mol/L 浸渍 3.5 h, 常温下自然干燥后干法 500 °C 下焙烧 1 h, 通过该方法再生的吸附剂再生 8 次后吸附容量仍为原吸附容量的 85% 以上. 同时考察了干扰离子对吸附剂再生的影响, 其中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  对再生的影响较大, 在大于 10 mg/L 时, 可使脱除率降低 50% 以上.

**关键词:** 稀土; 除磷; 吸附剂; 废水处理

**中图分类号:** X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2005)04-0088-04

## Research on Regeneration of Rare Earth Adsorbent in Removing Phosphorus

LI Bin<sup>1</sup>, NING Ping<sup>1</sup>, CHEN Yu-bao<sup>1</sup>, QIU Lin<sup>1,2</sup>

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Faculty of Environmental Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan 621002, China)

**Abstract:** The research is done in regeneration of a new of compound adsorbent, lanthanum ( ) - banded molecular sieve, which adsorbs phosphorus fully. The best result is achieved when pH is around 10.5, NaCl is 0.8 mol/L in concentration and the retention time is 3.5 hours, and when it is baked for an hour at 500 °C after drying by air. The adsorption capacity of rare earth adsorbent is still 85 percent of that of the new adsorbent after it is used 8 times. The interference of ions on the capacity of the adsorbent is also included in this paper, according to which, adsorption efficiency is reduced to 50% when the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  is more than 10 mg/L.

**Key words:** rare earth; removing phosphorus; adsorbent; waste water treatment

### 0 引言

封闭水体的富营养化已成为一个严重的环境问题,影响和制约着社会的协调发展. 氮磷营养盐是造成水体富营养化的主要化合物. 随着人类对环境资源开发利用活动的日益加剧,使大量含氮、磷营养物质的生活污水、工业废水排入江河湖泊中,增加了水体营养物质的负荷,其直接后果为加速了水体富营养化. 据统计<sup>[1]</sup>,我国主要湖泊由于氮磷污染而导致富营养化的占统计湖泊的 56% 以上. 有研究表明<sup>[1]</sup>,湖泊、水库中 80% 以上的磷来自于污水排放. 城市污水中含有丰富的氮、磷,经污水处理厂处理后磷的浓度仍然在 1 mg/L 左右,而城市污水排水量却在迅速增加,年增排水量高达 24 亿  $\text{m}^3$  (667 万  $\text{m}^3/\text{d}$ )<sup>[2]</sup>. 因此开发高效廉价且再生容易的脱氮除磷吸附剂和相关技术已经成为环保领域迫切的任务之一.

稀土作为宝贵的资源在环保中受到的关注越来越大. 有研究表明<sup>[3,4]</sup>,氧化镧对磷有很强的选择吸附性,负载在沸石上的氧化镧对氮磷有很高的去除率. 但是再生困难一直困扰着稀土吸附剂规模化应用. 目前,国内外用到的沸石再生方法主要有湿法、气提法、直接焙烧法、生物法、臭氧氧化法等. 在废水除磷中多采用生物法,但是效果不太理想,尤其是低浓度的深度除磷,效果较差;其他的深度除磷方法大都处在实验

收稿日期: 2004-09-06 基金项目: 云南省自然科学基金项目 (编号: 2000B0023M).

第一作者简介: 李彬 (1979~), 男, 在读硕士研究生. 主要研究方向: 水污染控制. E-mail: B.reak.li@tm.com

室研究阶段. 总之,在现阶段再生问题还一直禁锢着吸附技术走向市场化运作的步伐. 本文在国内外研究基础上,开展了除磷稀土吸附剂的再生实验研究,水样取自含磷生活污水. 考察了影响再生效果的主要因素,同时探讨了再生机理,取得了一些有益结果.

## 1 实验装置及方法

实验用的主要药品及仪器有:用 180(目)4A 沸石(产地:河北围场)经  $\text{La}^{3+}$  浸渍后制备的稀土吸附剂; 1 mol/L HCl; 1 mol/L 的 NaOH; NaCl 和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  均为 AR 级; TG-328B 型电光分吸天平; 752N 型分光光度计; PHB-5 便携式 pH 计; HY-2 水平多用振荡器; 80-2B 型离心沉淀机.

饱和稀土吸附剂的制备过程为:将实验室制备的稀土吸附剂投加入含磷(以 P 计) 10 mg/L 的含磷生活污水中,用 NaOH 和 HCl 溶液调节 pH 值后,放在水平振荡器上振荡 4 h,制成饱和稀土吸附剂. 将上述方法制备的饱和稀土吸附剂,进行再生实验研究. 用 NaCl 作为脱附再生药剂,用 1 mol/L 的 HCl 和 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节溶液体系的 pH 值. 静态再生脱附实验选用恒温振荡后自然干燥,最后在 500 下高温焙烧再生. 磷的测定用钼锑抗分光光度法<sup>[5]</sup>,镧的溶出率分析用偶氮胂 分光光度法<sup>[5]</sup>. 在静态干法再生实验条件下,主要考察溶液体系 pH 值、镧的溶出率、辅助剂(NaCl)浓度、干扰离子和振荡时间等对除磷吸附剂再生性能的影响.

## 2 实验结果与分析

### 2.1 pH 值对脱附效果的影响

从制备饱和吸附剂的条件知道, pH 值是影响吸附效果的重要因素,因此它势必影响脱附再生的效果. 在 NaCl 浓度 1 mol/L,无干扰离子存在时,将饱和的稀土吸附剂浸渍振荡时间 4 h 后得出 pH 值对脱附效果的影响,结果见图 1.

从图 1 可以看出,在其他脱附条件一定时, pH 值对脱附效果有显著的影响. 在保证 pH 值在 10.5 左右时,磷的脱附率可达 78% 以上;当 pH 值在增大时,磷的脱附率已不再有显著变化. 这表明磷的吸附是与水合氧化镧络合的过程,当在酸性条件下时,反应向生产络合物的方向发展,当  $\text{pH} > 8$  时,水中的  $\text{OH}^-$  离子浓度增多,与  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  离子发生竞争吸附,络合反应开始逆向进行,从而将磷脱附解吸出来. 因此, pH 为 10.5 可视为一个分界点,  $\text{pH} < 10.5$  时,磷的脱附率  $< 80\%$ ;  $\text{pH} > 10.5$  时,磷的脱附率  $> 80\%$ .

### 2.2 NaCl 浓度对脱附效果的影响

选用不同浓度的 NaCl 作为脱附再生的药剂,在 pH 值为 10,无干扰离子存在时,振荡 4 h,考察其对脱附再生效果的影响,结果见图 2 从中可以看出,NaCl 浓度为零时,磷的脱附率  $< 67\%$ ;当 NaCl 浓度在 0.5 ~ 1.0 mol/L 范围内时,磷的脱附率可达 82%,继续增加 NaCl 的浓度,磷的脱附率没有明显变化. 因此,将 NaCl 浓度定为 0.8 mol/L 较为合理. 同时用 NaOH 调节 pH 值时,一方面使再生在适宜的碱性条件下进行,另一方面提供一定量的小核的离子浓度占据沸石间空隙,并进行交换脱附,但是由于脱附受适宜 pH 的限制,在 pH 值达到要求时溶液还不能提供脱附所需的足够  $\text{Na}^+$  离子浓度来占据吸附剂颗粒间的空隙,因此选择廉价的 NaCl 作为脱附磷的阳离子补充  $\text{Na}^+$  离子浓度是合理的.

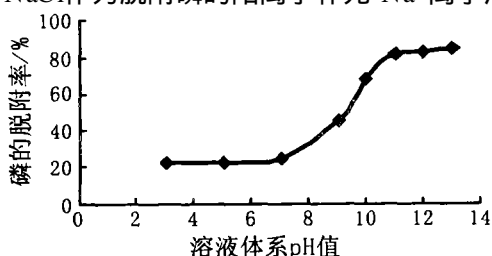


图1 溶液体系pH值对脱附的影响

Fig.1 The effect of pH on the desorption of phosphorus from the adsorbent

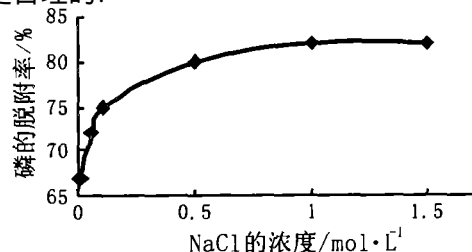


图2 氯化钠浓度对脱附效果的影响

Fig.2 The effect of the concentration of sodium chloride on the desorption

### 2.3 振荡时间对脱附效果的影响

从物理化学的角度考察,振荡主要是增加溶液中的粒子的碰撞几率与强度,以加快脱附再生的速率.为了缩短再生时间,在 pH 为 8, NaCl 浓度为 0.8 mol/L 的条件下,考察振荡时间对脱附的影响,结果见图 3. 从图 3 可以看出,开始时随着振荡时间的延续,磷的脱除率上升很快.在前 1 h 内,脱附率不到 40%,在 3~4 h 内,已基本达到脱附平衡,脱附率可达 78%.以后随着脱附时间的延长磷的脱附率不再有明显的提高.因此,最佳的脱附时间取 3.5 h 较为合理.

### 2.4 干扰离子对脱附效果的影响

为了实现以后工业化运行中经济的合理性,不用蒸馏水进行再生,因此实验中用生活污水实验时,考虑干扰离子对脱附效果的影响.水体中常见的阳离子有  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ ,阴离子有  $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$  等.为考察各离子的浓度的干扰影响,配制不同浓度的干扰离子进行脱附实验,得到干扰离子浓度与脱附率的关系见图 4. 由图可见,  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  在较高浓度 ( $> 10 \text{ mg/L}$ ) 时对脱附率影响较大,可使磷的脱附率降低 50% 以上,主要原因是离子浓度较高时二者都与  $OH^-$  结合,生成沉淀,降低了  $OH^-$  的浓度,抑制了  $H_2PO_4^-$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$  的解吸.因此,吸附剂再生时应保证污水中的  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  浓度在  $10 \text{ mg/L}$  以下.阴离子  $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$  对磷的脱附率没有显著的影响.

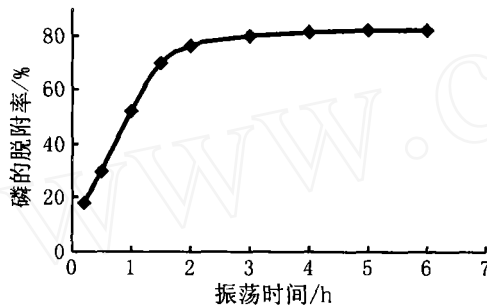


图3 振荡时间对脱附效果的影响  
Fig.3 The effect of vibration on the desorption from the adsorbent

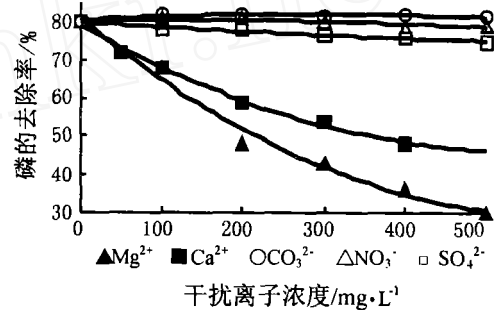


图4 干扰离子对磷脱附效果的影响  
Fig.4 The effect of ions and anions on the desorption from the adsorbent

### 2.5 再生次数对脱附效果的影响

使用寿命是衡量吸附剂性能好坏的一个重要标志.因此,在其他条件同上的情况下来考察负载镧吸附剂在吸附、脱附中的稳定性和再生吸附容量的变化.因为开发该吸附剂主要用于深度除磷,故配制含磷废水中磷的浓度为  $1 \text{ mg/L}$ .

图 5 表明,镧的溶出率即流失率随着吸附次数的增加而增加,吸附 15 次后镧的溶出率 5%, 20 次左右镧的溶出率增加到 10%, 已不再适合吸附使用;从图 6 知,第一次吸附容量可达  $19.24 \text{ mg/g}$ , 7 次以内吸附容量变化不大,超过 10 次后吸附容量已下降到新鲜吸附剂的 50%. 这时虽然镧的溶出率还停留在较低的水平,但是整体来说吸附剂已经失活,再生的意义已经不大,这时必须在含镧的溶液中浸渍,自然干燥后 500 焙烧制备新鲜吸附剂<sup>[4]</sup>.

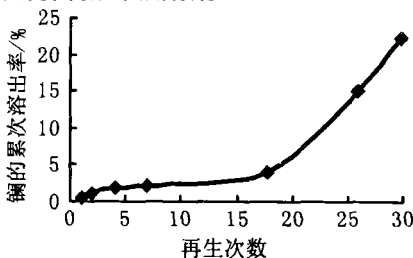


图5 再生次数对镧的累次溶出率的影响  
Fig.5 The effect of the regeneration on the diffuence of lanthanum

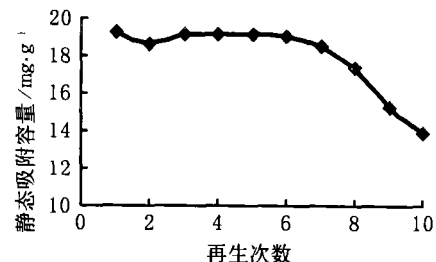


图6 再生次数对静态吸附容量的影响  
Fig.6 The effect of the regeneration on the static adsorption capacity

### 3 稀土吸附剂吸附及再生原理

根据稀土配位化学<sup>[6]</sup>, 磷酸根对镧的配位方式如图 7.

$\text{La}_2\text{O}_3$  有两种羟基, 其与  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  反应主要是络合作用, 部分发生分子级吸附. 有研究表明<sup>[4]</sup>, 沸石本身对磷的静态饱和吸附容量不到  $6\text{ mg/g}$ , 因此稀土吸附可溶性磷酸盐主要是靠  $\text{La}^{3+}$  对磷酸根的络合作用, 产生  $\text{LaPO}_4$  吸附到稀土吸附剂的空隙内. 有研究表明<sup>[3]</sup>, 水合氧化镧主要与其中的正磷酸盐作用, 吸附时 pH 值在  $3 \sim 6$  保证磷酸根以磷酸二氢根的形式存在容易流失  $\text{La}^{3+}$ , 而当  $\text{La}^{3+}$  吸附到沸石空隙上抑制了镧离子的流失, 使吸附得以顺利进行; 相反, 在脱附时要保证  $\text{La}^{3+}$  不至于流失的情况下, 让磷酸根等可溶性磷酸盐脱附出来, 已达到吸附剂循环利用的目的. 脱附时主要发生如下的交换反应:



可见, 再生脱附时大量的  $\text{OH}^-$  提供离子交换所需的足够的负电荷, 同时大量的  $\text{Na}^+$  与  $\text{PO}_4^{3-}$  发生竞争吸附, 占据足够的稀土吸附剂的吸附位, 抑制了大核离子的吸附作用, 同时镧以水合氧化镧的形式存在, 被吸附在沸石的分子间隙, 不至于流失到水中造成二次污染. 被释放出的  $\text{PO}_4^{3-}$  向浓度低的水中扩散, 保证了脱附过程的顺利完成, 即达到再生的目的. 同时, 再生液经浓缩处理后形成的浓缩液可以用于生产磷酸钠, 既回收了物料, 又可避免二次污染.

### 4 结论

本研究可得到以下结论:

- 1) 生活污水实验研究得出再生的最佳条件为: 先在溶液中使 pH 值达到 10.5, 辅助剂  $\text{NaCl}$  浓度  $0.8\text{ mol/L}$ , 振荡 3.5 h 后自然干燥, 最后在  $500^\circ\text{C}$  下焙烧 1 h, 使用 8 次后吸附剂失活, 用本再生方法已不能满足要求, 要重新用镧溶液浸渍制备新吸附剂.
- 2) 考察了干扰离子对再生的影响, 再生过程中  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度对再生效果影响较大, 其离子浓度不得超过  $10\text{ mg/L}$ ; 阴离子存在下对脱附效果影响不大.
- 3) 脱附浓缩后的再生液经回收可以用于生产工业产品磷酸钠, 即避免了对环境造成的二次污染, 同时也有可观的经济效益.

### 参考文献:

- [1] 唐云梯. 实用环境保护数据大全 [M]. 武汉: 湖北人民出版社, 1993. 50 ~ 55.
- [2] 邬杨善. 城市污水处理发展近况和问题 [J]. 给水排水, 1995, (12): 77 ~ 81.
- [3] 丁文明, 黄霞. 水合氧化镧吸附除磷研究 [J]. 环境科学, 2003, 9(5): 63 ~ 68.
- [4] 邓春玲. 稀土吸附剂废水深度脱磷: [研究生学位论文] [D]. 昆明: 昆明理工大学环境科学与工程学院, 2002.
- [5] 魏复盛. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 641 ~ 647.
- [6] 黄春辉. 稀土配位化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1997. 234 ~ 275.

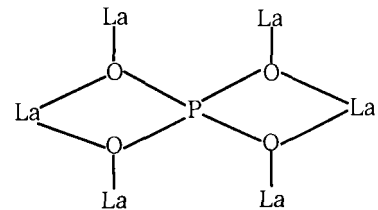


图7 磷酸根对镧的结合方式  
Fig.7 The style of combination between phosphate and lanthanum