

过氧化钙对水中低浓度磷的去除性能*

熊鑫¹, 柯凡^{2**}, 李勇¹, 李文朝², 潘继征², 张洪¹, 高亚¹

(1: 苏州科技学院, 苏州 215009)

(2: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008)

摘要: 针对水体中低浓度磷深度净化问题, 以过氧化钙为吸附剂, 采用等温吸附、吸附热力学模型和吸附动力学模型的方法开展其对磷酸盐吸附特性的研究, 讨论 pH、共存阴离子对其除磷过程的干扰能力. 结果表明: (1) 过氧化钙对磷酸盐的吸附等温线方程符合 Langmuir 方程, 过氧化钙对磷酸盐的最大吸附量为 381.7 mg/g (25℃); (2) 过氧化钙在除磷过程中系统的热力学参数 $\Delta G^0 < 0$, $\Delta H^0 < 0$, 即过氧化钙对磷的吸附作用是一个自发的放热过程; (3) 二级反应速率方程可精准地描述过氧化钙的吸附行为, 其吸附速率随着溶液中磷酸盐浓度的升高而升高, 经过 4 min 即可达到吸附平衡; (4) 过氧化钙在 pH = 8 时除磷效果达到最佳; (5) 高浓度倍数的共存阴离子中, CO_3^{2-} 对过氧化钙除磷影响最大, 在 10 倍浓度下可造成吸附量减少 14.7%.

关键词: 过氧化钙; 磷酸盐; 除磷; 低浓度

Low concentration of phosphorus removal in waters with CaO_2

XIONG Xin¹, KE Fan², LI Yong¹, LI Wenchao², PAN Jizheng², ZHANG Hong¹ & GAO Ya¹

(1: Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, P. R. China)

(2: Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P. R. China)

Abstract: Aiming at the advanced purification of low concentration of phosphorus in natural water, the adsorption of phosphate by CaO_2 was studied using the models of adsorption kinetics and adsorption isotherm, and the influence of different operating parameters on the phosphorus removal was investigated. The results showed that: (1) The experimental data for the process of phosphate uptake onto CaO_2 fit the Langmuir isotherm mode, and the maximum adsorption capacity was 381.7 mg/g (25℃). (2) Thermodynamic parameters in the process of phosphorus removal are $\Delta G^0 < 0$ and $\Delta H^0 < 0$, while the process was a spontaneous exothermic one. (3) The adsorption performance of CaO_2 was evaluated by the pseudo-second-order reaction rate equation, when the adsorption rate increased with the increasing concentration of phosphate in the solution, and the adsorptive reaction reached equilibrium in 4 minutes. (4) The optimized effect of phosphorus removal was obtained at pH = 8. (5) Among the high concentrations of coexisting anions, the CO_3^{2-} expressed the greatest influence on phosphorus removal of CaO_2 and could make the adsorption capacity reduce 14.7% under the concentration of 10 times.

Keywords: CaO_2 ; phosphate; phosphorus removal; low concentration

近年来我国大量湖泊呈不同程度的富营养化状态, 水质恶化、生态结构破坏, 影响了水体的生态平衡^[1]. 磷是水体富营养化的主要控制因子之一^[2], 滇池全湖平均总磷浓度为 0.23 mg/L, 局部地区可高达 0.51 mg/L^[3], 巢湖平均总磷浓度为 0.24 mg/L^[4], 澄湖平均总磷浓度为 0.23 mg/L^[5], 虽然这些富营养化水体中的磷仍远低于生活污水, 但是依据地表水环境质量标准 (GB 3838—2002), 滇池和巢湖都属于劣 V 类水, 仅太湖属于 IV 类水, 因此有必要控制或削减此类水体中的磷浓度, 提高其水质等级.

磷在水体中的主要存在形式为颗粒态和溶解态. 颗粒态磷通过沉降、过滤等方法较易去除; 溶解态磷包

* 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07103) 资助. 2014-05-19 收稿; 2014-09-13 收修改稿. 熊鑫 (1989~), 男, 硕士研究生; E-mail: 736156163@qq.com.

** 通信作者; E-mail: fke@niglas.ac.cn.

括正磷酸盐、聚磷酸盐和有机磷,聚磷酸盐和有机磷在酸性条件下会水解为正磷酸盐,因此在除磷过程中,主要考虑对正磷酸盐的去除^[6].目前用于去除水体中低浓度磷的方法主要有生物法、吸附法和化学法等.生物除磷技术主要包括人工湿地和A/O处理工艺等.人工湿地在应用过程中易受气候影响,基质易堵塞,对低浓度磷污染的自然水体净化效果不明显,而A/O处理工艺灵活、稳定性差,易发生污泥膨胀^[7].吸附法主要是依靠吸附剂与污水中磷之间的物理化学反应来达到将磷从废水中分离开来的目的.Zhu^[8]采用回转窑用1200℃烧成的球状陶粒做了吸收磷的实验,结果表明其最大吸附量为3.465 mg/g.Xiong等^[9]利用泥煤进行除磷,研究表明该吸附剂最大除磷量为8.91 mg/g.吸附法中常用的吸附剂在除磷时吸附容量有限、易饱和,需要频繁更换^[10-11].化学法则常用铝盐和铁盐等金属盐进行絮凝除磷^[12-13].而目前国际上由于镧化合物与锆化合物的吸附量较大成为热门的研究除磷材料.Zhao等^[14]研究发现镧-铜复合氧化物比铁盐和铝盐有更高的除磷能力,实验表明吸附剂最大吸附量为63.88 mg/g.Rodrigues等^[15]研究发现,氢氧化锆是一种吸附性能好、化学稳定性和热稳定性较好的固体吸附剂,其最大吸附量为61 mg/g.虽然镧化合物与锆化合物的吸附量比传统吸附法和生物法要大,但是价格较为昂贵.因此为了去除自然水体中的低浓度磷,急需寻找一种除磷能力强、成本较低并且无毒无害的除磷材料.

在自然水体中,磷酸盐会随着pH的变化发生相应的水解和电离,自然水体pH大多在6.0~9.0之间,磷酸盐的主要存在形态为 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- ^[16-17].Madsen等^[18]指出,当水体pH值大于9.5时,磷酸根离子主要以 HPO_4^{2-} 存在, Ca^{2+} 与 HPO_4^{2-} 容易形成非晶体的磷酸钙沉淀,所生成的磷酸钙可进一步转变成稳定的羟基磷酸钙沉淀,它是自然界中最难溶的化合物之一,溶度积 $K_{sp}=6.8 \times 10^{-37}$ ^[19-20].且钙离子与磷酸根在碱性条件下结合形成羟基磷酸钙的现象在自然界是普遍存在的.Strang等^[21]在研究含石灰石滤池的稳定塘系统时发现,稳定塘中磷的去除主要是通过 Ca^{2+} 反应生成沉淀,经分析塘底部沉淀物质中的钙磷比例证实该沉淀是羟基磷酸钙.Ke等^[22]在研究人工湿地中沉水植物深度除磷时发现,沉水植物的强光合作用提高了水中的pH,磷酸盐与 Ca^{2+} 在碱性条件下反应生成羟基磷酸钙.这些对碱性条件下钙离子除磷机理的研究说明吸附剂若能同时提供碱性条件和钙离子,将可能具有较好的除磷效果.过氧化钙 CaO_2 是一种难溶于水的无毒无害、兼具释氧性和氧化性的环境友好型无机过氧化物^[23-24].同时 CaO_2 在水中会缓慢地与水体发生反应释放出氧气、氢氧根以及钙离子,不会产生有毒的副产物,对周围的环境影响很小,并且释放出的氢氧根会导致水体的pH呈弱碱性,能让钙离子更好地与磷酸根反应^[25].因此本文将采用过氧化钙作为吸附剂进行研究.

本文主要通过以下几个方面开展 CaO_2 对磷酸盐吸附特性研究:(1)考察 CaO_2 对磷的吸附等温线,确定其最大吸附量;(2)考察温度对 CaO_2 除磷效果的影响,建立吸附热力学模型;(3)研究 CaO_2 在不同浓度下的除磷速率,建立吸附动力学模型;(4)探讨pH和共存阴离子对 CaO_2 除磷效果的影响.

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

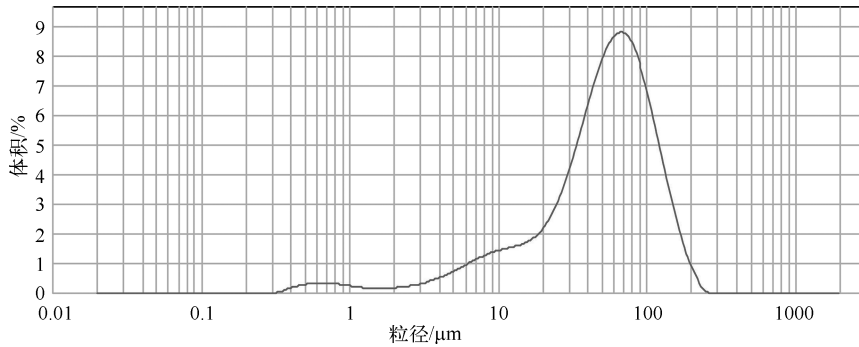
CaO_2 粒度通过英国Malvern出厂的MastSizer 2000型激光粒度分析仪进行测定,结果如图1所示,粒度中值为52.481 μm ,粒度主要集中在7.586~158.489 μm ,粒度峰值为60.256~69.183 μm .pH采用梅特勒-托利多实验室pH计(FE20)测定,吸光度采用752紫外-可见分光光度计测定,震荡过程采用HZ-9511K恒温震荡器来完成,磷酸盐采用钼酸铵分光光度法测定^[26].

1.2 实验方法

1.2.1 吸附剂对磷酸盐的等温吸附研究 分别称取0.05 g CaO_2 放入7个250 ml的锥形瓶中,依次加入50、100、150、200、250、300、400 mg/L的 KH_2PO_4 溶液50 ml.然后置于恒温摇床中以140 转/min在25℃下震荡24 h,待震荡完成后在3000 转/min下离心5 min,最后测定上清液中磷酸盐的浓度. CaO_2 的吸附量按式(1)来计算:

$$Q_t = (C_0 - C_t) \cdot V/m \quad (1)$$

式中, Q_t 为 t 时刻吸附剂对磷的吸附量(mg/g), C_0 为磷的初始质量浓度(mg/L), C_t 为 t 时刻上清液磷的质量浓度(mg/L), V 为溶液体积(L), m 为吸附剂的质量(g).

图1 CaO_2 粒径分布Fig. 1 Distribution of CaO_2 particle size

在温度恒定的条件下,吸附剂对磷酸盐的吸附现象采用 Langmuir(式2)和 Freundlich(式3)模型进行拟合,来表征其表面吸附量以及溶质平衡浓度之间的关系.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} \quad (2)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \ln C_e/n \quad (3)$$

式中, C_e 是溶液中磷的平衡质量浓度(mg/L), q_e 是吸附剂吸附平衡的能力(mg/g), $q_{\max}$ 是吸附剂吸附磷的理论最大能力(mg/g), K_L 是吸引力常数(L/mg), K_f (mg/g)和 n 是 Freundlich 常数.

1.2.2 吸附剂对磷酸盐的吸附热力学 分别称取0.05 g CaO_2 放入7个250 ml的锥形瓶中,依次加入50、100、150、200、250、300、400 mg/L的 KH_2PO_4 溶液50 ml.然后置于恒温摇床中以140转/min震荡24 h,待震荡完成后在3000转/min下离心5 min,最后测定上清液中磷酸盐的浓度.改变温度(5、25、40℃)进行对比实验. CaO_2 对磷酸盐的吸附热力学参数通过式(4)、(5)、(6)来计算:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (4)$$

$$K_d = q_e/C_e \quad (5)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R \cdot T} \quad (6)$$

式中, ΔS^0 、 ΔH^0 和 ΔG^0 分别是吸附过程中的熵变、焓变和吉布斯自由能; R 是气体常数,为8.314; T 是温度(K).

1.2.3 吸附剂对磷酸盐的吸附动力学 分别称取0.005 g CaO_2 放入3个1000 ml的锥形瓶中和0.5 g CaO_2 放入1000 ml的锥形瓶中,依次加入0.5、1、5、100 mg/L的 KH_2PO_4 溶液500 ml,然后置于恒温摇床中以140转/min进行连续震荡.隔1、2、3、4、5、7、10、15、20、25、30、40、50、60、90、120 min后,通过水系针头滤器(13 mm×0.45 μm)从锥形瓶中抽取1 ml并过滤定容到25 ml,测定溶液液中磷的浓度. CaO_2 对磷酸盐的吸附动力学采用 Pseudo-first-order(式7)和 Pseudo-second-order(式8)模型拟合:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2.303} \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

式中, q_e (mg/g)和 q_t (mg/g)分别是吸附量平衡时和吸附时间 t 时刻的吸附含量, k_1 (min^{-1})是 Pseudo-first-order的吸附速率常数, k_2 ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$)是 Pseudo-second-order的平衡速率常数.

1.2.4 pH值对吸附剂除磷性能的影响 分别称取0.005 g CaO_2 放入8个250 ml的锥形瓶中,依次加入

1 mg/L的 KH_2PO_4 溶液 500 ml. 用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 0.01 mol/L 的 HCl 溶液将初始溶液的 pH 值调至 4、5、6、7、8、9、10、11. 然后置于恒温摇床中以 140 转/min 进行连续震荡吸附. 温度 25℃ 下震荡 24 h, 待震荡完成后在 3000 转/min 下离心 5 min, 最后测定上清液中磷的浓度.

1.2.5 共存阴离子对吸附剂除磷效果的影响 将 0.05 g CaO_2 投入到 50 ml 含干扰离子的含磷酸盐吸附液中 (其中磷酸盐浓度为 200 mg/L, 干扰离子浓度为 200 mg/L 和 2000 mg/L), 并设置空白对照组. 然后置于恒温摇床中以 140 转/min 进行连续震荡吸附. 温度 25℃ 震荡 24 h, 待震荡完成后在 3000 转/min 下离心 5 min, 最后测定上清液中磷的浓度. 其中干扰离子包括 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} , 干扰离子主要通过钠盐 (NaF 、 NaCl 、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3) 的形式投加到吸附液中.

2 结果与分析

2.1 吸附剂对磷酸盐的等温吸附拟合曲线

CaO_2 在 5、25、40℃ 下的吸附等温线如图 2a 所示, 在 25℃ 下 CaO_2 对磷酸盐的最大吸附量达到了 381.7 mg/g, 并且随着温度的升高除磷效果逐渐减弱. CaO_2 对磷酸盐的 Langmuir 和 Freundlich 拟合等温吸附方程相关参数如表 1 所示.

表 1 CaO_2 的等温吸附方程及相关参数
Tab. 1 Langmuir and Freundlich isotherms parameters in the phosphate adsorption by using CaO_2

温度/℃	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$q_{\max}/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2	n	$K_f/(\text{mg/g})$	R^2
5	401.6	0.71	0.9876	2.75	8.81	0.5684
25	381.7	1.28	0.9977	3.09	9.32	0.7481
40	357.1	0.72	0.9948	3.59	8.59	0.5482

2.2 吸附剂对磷酸盐的热力学曲线拟合

通过 CaO_2 在不同温度 (5、25、40℃) 下得到的吸附等温线, 以 $\ln K_d$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 可得到一条直线, 由直线的斜率和截距分别计算出 ΔG^0 和 ΔH^0 . 5、25、40℃ 下的 ΔG^0 分别为 -5.80、-6.13、-6.37 kJ/mol, ΔS^0 和 ΔH^0 分别为 16.4 J/(mol · K) 和 -1.24 kJ/mol.

2.3 吸附剂对磷酸盐的吸附动力学模型

从图 2b、图 2c 可以看到不同浓度下 CaO_2 除磷的动力学特征, CaO_2 对磷酸根的吸附存在一个吸附平衡 (图 2b). 吸附开始时, 吸附速率随时间呈直线上升趋势, 在 4 min 左右达到平衡状态. 这是因为吸附开始时溶液中磷酸根浓度较高; 随着吸附时间的延长, 吸附速率减缓最终达到平衡状态. 采用 Pseudo-first-order 和 Pseudo-second-order 动力学模型对磷的吸附动力学进行拟合, 参数结果如表 2 所示.

表 2 CaO_2 在不同初始浓度下的除磷动力学模型和相关参数
Tab. 2 The pseudo-first-order and pseudo-second-order model constants and correlation coefficients by using CaO_2 in the phosphate solution of different initial concentrations

初始浓度/ (mg P/L)	平衡浓度/ (mg P/L)	Pseudo-first-order 模型			Pseudo-second-order 模型		
		$k_1/$ min^{-1}	$q_e/$ (mg/g)	R^2	$k_2/$ ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$)	$q_e/$ (mg/g)	R^2
0.5	0.09	0.016	40.95	0.1615	0.049	40.68	0.9999
1	0.15	0.018	83.72	0.1605	0.051	83.54	0.9997
5	0.69	0.004	365.74	0.1344	0.033	364.96	0.9999
100 *	0.91	0.0002	99.07	0.1471	34.00	99.01	0.9999

* CaO_2 投加量为 0.5 g.

2.4 pH 值对吸附剂除磷性能的影响

pH 对 CaO_2 的除磷效果影响明显,在 pH 为 4~7 时 CaO_2 的除磷效果随着 pH 的升高而升高,pH 为 7~9 时 CaO_2 的吸附量较大且较为稳定,在 pH 为 9~11 时 CaO_2 的除磷效果随着 pH 的升高而降低,即在偏碱性条件下 CaO_2 的除磷效果较好(图 2d).

2.5 共存阴离子对吸附剂除磷性能的影响

在共存阴离子与磷酸根质量浓度为 1:1 时,对 CaO_2 的除磷效果并没有太大的影响,当共存阴离子与磷酸根质量浓度比为 1:10 时, CO_3^{2-} 和 F^- 对 CaO_2 的除磷不利,影响较大的是 CO_3^{2-} ,其他共存阴离子也有一定的干扰能力,但干扰效果不明显(表 3).

表 3 不同浓度共存阴离子对 CaO_2 除磷效果的影响

Tab. 3 Effect of coexisting anions and their concentrations on the phosphate adsorption capacity by using CaO_2

共存离子	空白	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}
吸附量 1:1/(mg/g)	195.13	187.70	194.84	194.35	194.89	184.61
吸附量 1:10/(mg/g)	195.13	179.01	192.37	192.03	192.67	166.51

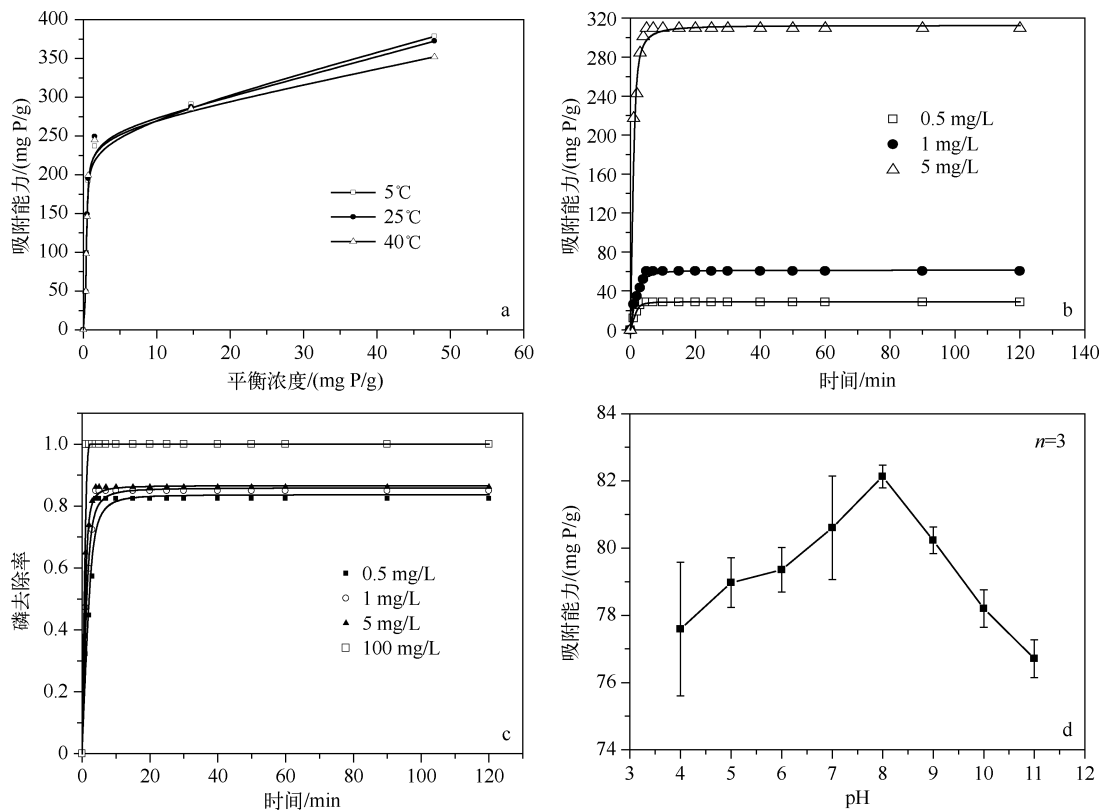


图 2 CaO_2 对磷酸盐的吸附等温线(a); CaO_2 对不同初始浓度磷溶液的吸附量(b)和去除动力学曲线(c);初始 pH 值对磷吸附能力的影响(d)

Fig. 2 Adsorption isotherms(a); CaO_2 adsorption of different initial concentrations of phosphorus solution(b); the kinetics curve of phosphorus removal(c); the influence of the initial pH value(d)

3 讨论

3.1 吸附能力

Langmuir 方程是基于单分子层假设推导得出的,可以通过它估算出吸附剂对磷的理论饱和吸附量;Freundlich 方程是基于经验数据拟合提出的,是一种单组分吸附平衡的经验描述,可以用来描述吸附剂对磷的吸附能力大小^[27].由表 1 可以看出,CaO₂达到吸附平衡时,其除磷行为较符合 Langmuir 方程,属单分子层的化学吸附^[28].由 Langmuir 方程计算出 CaO₂在 25℃时的最大吸附量为 381.7 mg/g,随着温度的升高最大吸附量稍有降低.

与其他一些吸附剂的除磷效果相比,CaO₂的除磷效果是非常好的,具体结果如表 4 所示.比较发现 CaO₂的除磷效果是传统吸附材料的 3~10 倍,是近年来一些热门材料的 5~28 倍,可见使用 CaO₂是一种非常好的除磷选择.

表 4 不同吸附剂除磷效果比较

Tab. 4 Comparison of phosphorus removal effect of different adsorbents

序号	吸附剂类型	获取方法	最大吸附量/(mg/g)	参考文献
1	铁泥	从污水处理厂回收	30.00	文献[29]
2	复合型吸附剂	氧化铁负载到活性炭上制备	98.39	文献[30]
3	复合型吸附剂	由铁铝复合制备	13.65	文献[31]
4	复合型吸附剂	由铜铁复合制备	29.44	文献[32]
5	改性型吸附剂	通过蛭石对氢氧化铜改性制备	79.60	文献[33]
6	CaO ₂	CaCl ₂ 在碱性条件下与 H ₂ O ₂ 反应,烘干可得	381.70	本研究

3.2 热力学

通过吸附热力学的研究,可以了解吸附过程进行的趋势、程度和驱动力.因此,根据吸附实验数据计算标准热力学函数的变化,是吸附热力学研究的重要内容,具有理论和实际意义.由热力学参数可知 CaO₂的除磷过程.一方面,CaO₂在对磷酸盐的吸附过程中 $\Delta H^0 < 0$,表明它的除磷过程是一个放热过程.另一方面,吉布斯自由能 $\Delta G^0 < 0$,说明它的除磷过程是一个自发的过程,即 CaO₂对磷的作用力大于吸附剂与被吸附剂之间的能量势垒,随着温度的升高,体系的 ΔG^0 逐渐减小,表明随着温度的升高,吸附速率加快^[34].另外,吸附过程的熵变 ΔS^0 为正值,说明溶液中磷倾向于优先选择在 CaO₂表面吸附.因为在固液吸附体系中,同时存在溶质的吸附和溶剂的解吸,溶质分子吸附在吸附剂上,自由度减小,是熵减小的过程,而溶剂分子的解吸是熵增大的过程,后者的作用导致系统的熵增加远大于溶液中磷被吸附所引起的熵减小,整个系统熵值增大^[35-36].因此,在常温下采用 CaO₂进行除磷,水体中的磷酸根能自发地与其发生反应而得到去除,且在常温下 CaO₂的吸附量只比低温下衰减了 4.6%,即 CaO₂在常温也拥有很强的除磷能力.

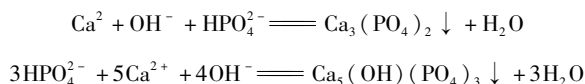
3.3 吸附动力学

吸附速率是评价吸附剂吸附性能的一个重要因素,通过吸附动力学的研究,可以了解 CaO₂的除磷速率以及对磷酸盐的去除率.对照表 2 可以看出,CaO₂对磷酸盐的吸附速率能很好地符合 Pseudo-second-order 方程(相关系数均大于 0.99).从 Ozacar^[37]的研究可知,吸附速率与拟合直线的截距呈反比,因此在相同条件下,通过初始磷浓度、平衡磷浓度、平衡时间以及 CaO₂投加量可计算出 CaO₂在磷酸盐浓度为 5 mg/L 时吸附速率最大值为 91.31 mg/(g·min),且 CaO₂的吸附速率会随着溶液中磷酸盐浓度的升高而升高.

由图 2c 可以看出,随着磷酸盐浓度的升高,CaO₂对磷的去除率也逐渐升高.在处理 0.5 mg/L 的磷酸盐溶液时,平衡浓度为 0.09 mg/L,去除率可达 82%.当增加 CaO₂的投加量、处理 100 mg/L 的磷酸盐溶液时,平衡浓度为 0.91 mg/L,去除率能达到 99%,即 CaO₂对磷酸盐的吸附量随着溶液中磷酸盐浓度的增加而增加.这是由于溶液浓度是影响吸附剂除磷的主要因素之一.首先,溶液浓度越高,可供基质吸附的磷就越多;其次,溶液与基质外表面液膜之间的浓度差会随着溶液浓度的升高而增大,进而导致磷向基质表明迁移的推动力增大,所以,溶液浓度的增大有利于提高基质对磷的吸附量.

3.4 pH 的影响

pH 主要通过改变吸附剂表面的荷电特性、溶质的解离状况和溶解平衡,对吸附剂的吸附容量产生影响^[38-39].当水体 pH 值大于 9.5 时,首先 Ca^{2+} 与 HPO_4^{2-} 反应生成非晶体的磷酸钙沉淀,所生成的磷酸钙再进一步转变成稳定的羟基磷酸钙沉淀($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$),反应方程式如下^[40-41]:



在研究过程中发现,将初始溶液 pH 调节为 8 时 CaO_2 的除磷效果最好,这是由于 CaO_2 在水中会缓慢地与水体发生反应释放出 OH^{-} ,改变材料附近水体的 pH 微环境,进而达到了 Ca^{2+} 与 HPO_4^{2-} 反应所需条件.对比传统的铁铝吸附材料可知,铁泥对水中磷的吸附在 pH = 5.5 时最高^[29],活性氧化铝在 pH = 5 时对污水中磷的吸附效果最好^[42].新型的稀土除磷材料,如 Huang 等^[33]利用蛭石对氢氧化镧进行改性得到的 La_5EV 在 pH = 3 时除磷效果最佳,Long 等^[31]发现铁铝复合吸附剂进行除磷,在 pH = 4 的时候除磷效果最好.可见,这些传统或新型的吸附材料均在偏酸性条件下才能达到最佳吸附效果,而自然水体的 pH 大多在 6.0 ~ 9.0 之间,正好符合 CaO_2 除磷对 pH 的要求.

3.5 共存阴离子的影响

通过共存阴离子的研究,可以了解 CaO_2 在自然条件下除磷的抗干扰能力.在共存离子与磷酸根质量浓度比值为 1:1 时, CaO_2 对磷酸盐的吸附量下降最大,为 5.4%,表明 CaO_2 具有较高的选择吸附能力;在共存离子与磷酸根质量浓度比值为 1:10 时, CO_3^{2-} 和 F^{-} 对 CaO_2 的除磷不利, CaO_2 对磷酸盐的吸附量分别下降 14.7% 和 8.3%.这可能是因为共存阴离子与磷酸根离子之间对吸附位点产生竞争吸附,而吸附剂上的吸附位点数量是一定的,共存阴离子占据了其中的一部分吸附位点,致使可用磷酸根离子吸附位点数减少,抑制了 Ca-P 的生成,从而降低 CaO_2 的除磷效果^[43].

4 结论

针对低浓度磷酸盐的去除,从多个方面考察了 CaO_2 的除磷特性.结果表明: CaO_2 对磷的去除高度符合 Langmuir 方程,属于单分子层的化学吸附,理论上对磷的最大吸附量为 381.7 mg/g (25℃),远高于镧铁复合吸附剂和铁铝复合吸附剂等;通过二级动力学能够很好地描述 CaO_2 的吸附行为,它的吸附速率随着溶液中磷酸盐浓度的升高而升高,并且吸附量随着溶液浓度的增大而增大;在常温下, CaO_2 的除磷反应是一个自发的、放热过程;在处理低浓度的磷酸盐溶液时, CaO_2 的最佳 pH 为 8.0,并且有很强的抗共存阴离子干扰的能力.

5 建议和展望

CaO_2 的除磷产物羟基磷酸钙是一种非常稳定、无毒、无害且可回收的化合物,在处理 0.5 mg/L 的低浓度磷酸盐溶液时,平衡浓度为 0.09 mg/L.因此可以使用 CaO_2 作为低污染的天然水体的除磷选择,不仅有低成本、高效、无二次污染等优点,而且处理后水体可达到地表水环境质量标准 (GB3838—2002) 中规定的Ⅲ类水标准.

CaO_2 难溶于水,但是在水中又能发生极为缓慢的分解反应,因此可以考虑将 CaO_2 粉末在高压下制成 20 ~ 50 mm 直径的球体,作为潜流式人工湿地的填料使用,利用其优异的除磷特性,对低污染河水等进行深度净化.另外,也可以考虑将其应用于处理低污染的天然水体,在水体表面布设若干浮体,其中填充适量 CaO_2 颗粒或将其压制成多面形体,采用自然能源使水体循环并流经除磷材料,实现持久而高效地除磷.

6 参考文献

- [1] 陈永焦. 浅谈我国水污染现状及治理对策. 科技信息, 2010, (11): 381-382.
- [2] 苗文凭, 林海, 卢晓君. 粉煤灰吸附除磷的改性研究. 环境工程学报, 2008, 2(4): 502-506.
- [3] 史丽琼. 滇池水体及表层沉积物-水界面各形态磷分布特征研究[学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.

- [4] 李 强. 巢湖流域氮磷的分布特征及其相关性研究[学位论文]. 武汉: 武汉纺织大学, 2013.
- [5] 陈小华, 李小平, 王菲菲等. 苏南地区湖泊群的富营养化状态比较及指标阈值判定分析. 生态学报, 2014, **34**(2): 390-399.
- [6] Yildiz E. Phosphate removal from water by fly ash using crossflow microfiltration. *Separation and Purification Technology*, 2004, **35**(3): 241-252.
- [7] 黄锦楼, 陈 琴, 许连煌. 人工湿地在应用中存在的问题及解决措施. 环境科学, 2013, **34**(1): 401-408.
- [8] Zhu T. Phosphorus sorption and chemical characteristics of light weight aggregates (LWA)-potetial filter media in treatment wetlands. *Water Science and Technology*, 1997, **35**(5): 103-108.
- [9] Xiong JB, Mahmood Q. Adsorptive removal of phosphate from aqueous media by peat. *Desalination*, 2010, **259**: 59-64.
- [10] Chouyyok W, Wiacek RJ, Pattamakomsan K *et al.* Phosphate removal by anion binding on functionalized nanoporous sorbents. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**: 3073-3078.
- [11] Liu JY, Wan LH, Zhang L *et al.* Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **364**: 490-496.
- [12] Dian KM, Zhang BG, Feng CP. Phosphorus removal by electrochemical using aluminum electrode. *Advanced Materials Research*, 2013, **864/865/866/867**: 1240-1243.
- [13] Long F, Gong L, Zeng GM *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide. *Chemical Engineering Journal*, 2011, (3): 1-8.
- [14] Zhao LL, Yang YZ, Zhang M. Preparation and characterization of phosphorus removal agent by Lanthanum-Copper Composite Oxide. *Advanced Materials Research*, 2014, **887/888**: 26-31.
- [15] Rodrigues LA, Maschio LJ, Coppio LS *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydrous zirconium oxide. *Environmental Technology*, 2012, **33**(12): 1345-1351.
- [16] Grubb DG, Guimaraes MS, Valencia R. Phosphate immobilization using an acidic type F fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, **76**(2/3): 217-236.
- [17] Zhang JD, Shen ZM, Shan WP *et al.* Adsorption behavior of phosphate on Lanthanum(Ⅲ) doped mesoporous silicates material. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22**(4): 507-511.
- [18] Madsen HEL, Christensson F, Polyak LE *et al.* Calcium phosphate crystallization under terrestrial and microgravity conditions. *Journal of Crystal Growth*, 1995, **152**: 191-202.
- [19] 徐 微, 吕锡武. 诱导结晶磷回收技术处理低浓度含磷废水研究. 环境科学与技术, 2011, **34**(12): 119-123.
- [20] Uysala A, Yilmazel YD, Demirel GN. The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **181**(1/2/3): 248-254.
- [21] Strang TJ, Wareham DG. Phosphorus removal in a waste-stabilization pond containing limestone rock filters. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2006, **5**(6): 447-457.
- [22] Ke F, Li WC, Xiong F. Advanced phosphorus removal for secondary effluent using a natural treatment system. *Water Science and Technology*, 2012, **65**(8): 1412-1419.
- [23] 张 静, 周雪飞, 钱雅洁. 过氧化钙在环境修复应用中的研究进展. 环境化学, 2014, **33**(2): 321-326.
- [24] 梅允福. 过氧化钙的制造和应用. 福建化工, 2000, (2): 3-5.
- [25] 张军毅, 黄 君, 严 飞等. 梅梁湖水体溶解氧特征及其与 pH 的关系分析. 复旦学报: 自然科学版, 2009, **48**(5): 623-627.
- [26] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法: 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [27] Mann RA, Bavor HJ. Phosphorus removal in constructed wetlands using gravel and industrial waste substrata. *Water Science and Technology*, 1993, **27**(5): 107-113.
- [28] Yang J, Zhou L, Zhou LZ *et al.* A designed nanoporous material for phosphate removal with high efficiency. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**: 2489-2494.
- [29] Song XY, Pan YQ, Wu QY *et al.* Phosphate removal from aqueous solutions by adsorption using ferric sludge. *Desalination*, 2011, **280**: 384-390.
- [30] Shi ZL, Liu FM, Yao SH. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe(Ⅲ) oxide. *New Carbon Materials*, 2011, **26**(4): 299-306.

- [31] Long F, Gong JL, Zeng GM *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **171**(2): 448-455.
- [32] Liu JY, Zhou Q, Chen JH *et al.* Phosphate adsorption on hydroxyl-iron-lanthanum doped activated carbon fiber. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **215/216**: 859-867.
- [33] Huang WY, Dan L, Liu ZQ *et al.* Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of $\text{La}(\text{OH})_3$ -modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **236**: 191-201.
- [34] El-Shahawi MS, Nassif HA. Retention and thermodynamic characteristics of mercury(II) complexes onto polyurethane foams. *Analytica Chimica Acta*, 2003, **481**: 29-39.
- [35] 舒月红,贾晓珊. CTMAB-膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理-吸附动力学与热力学. *环境科学学报*, 2005, **25**(11): 1530-1536.
- [36] Rodrigues LA, da Silva MLCP. Thermodynamic and kinetic investigations of phosphate adsorption onto hydrous niobium oxide prepared by homogeneous solution method. *Desalination*, 2010, **263**: 29-35.
- [37] Ozacar M. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of phosphorus on calcined alunite. *Adsorption*, 2003, **9**: 125-132.
- [38] Yan LG, Xub YY, Yu HQ *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **179**: 244-250.
- [39] 胡筱敏,李 微,刘金亮等. pH 对以亚硝酸盐为电子受体反硝化除磷的影响. *中南大学学报:自然科学版*, 2013, **44**(5): 2144-2149.
- [40] 王 荣,贺 锋,徐 栋等. 人工湿地基质除磷机理及影响因素研究. *环境科学与技术*, 2010, **33**(6E): 12-17.
- [41] Arias CA, Bubba MD, Brix H. Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds. *Water Research*, 2001, **35**(5): 1159-1168.
- [42] 常会庆,徐晓峰. 活性氧化铝去除不同浓度污水中磷的研究. *水土保持学报*, 2013, **27**(4): 181-185.
- [43] 于 建,梁文艳,汪 丽. 共存物质对钢渣除磷的影响. *环境工程学报*, 2012, **6**(12): 4268-4274.