

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2019.02.010

## 超声-镧改性沸石吸附氮磷的特性

刘亚清,张凤娥,林 秀

(常州大学 环境与安全工程学院,江苏 常州 213164)

**摘要:**为了去除污水中的氮磷,采用超声-镧改性沸石(ULZ)吸附处理,通过扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)和比表面积与孔径分析(BET)对 ULZ 进行表征,并进行吸附动力学、吸附热力学、吸附等温线的研究。结果表明,ULZ 比表面积增加,La 的质量分数由 0% 提高到 0.49%;ULZ 吸附氮磷的过程符合准二级动力学方程;该吸附一个自发吸热的过程,自发程度与温度成正比;Langmuir 吸附模型能更好地描述 ULZ 对氮磷的吸附过程;ULZ 对河道污水中氮、磷的去除率最高可达 93.0% 和 98.7%,处理结果均达到地表水环境质量Ⅲ类标准。

**关键词:**超声-镧;沸石;氮磷;动力学

**中图分类号:**X 703

**文献标志码:**A

**文章编号:**2095-0411(2019)02-0076-06

## Study on Adsorption Kinetics of Nitrogen and Phosphorus by Ultrasonic-Lanthanum Modified Zeolite

LIU Yaqing, ZHANG Feng'e, LIN Xiu

(School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:**In order to remove nitrogen and phosphorus from the river sewage, ultrasonic -lanthanum modified zeolite (ULZ) was used as an adsorbent. ULZ was characterized by SEM, EDS and BET. Adsorption kinetics, adsorption isotherm and adsorption thermodynamics were studied. The results showed that the specific surface area of ULZ increased, and the content of La increased from 0% to 0.49%. The adsorption kinetics could be expressed by the pseudo- second-order model. The results showed that the adsorption was the endothermic process of spontaneous reaction. The adsorption process of ULZ to nitrogen and phosphorus could be well described by Langmuir adsorption mode. The removal rate of nitrogen and phosphorus in river sewage by ULZ was up to 93.0% and 98.7%, and the treatment results all reached the Class III standard for surface water environmental quality.

**Key words:** ultrasonic-lanthanum; zeolite; nitrogen and phosphorus; kinetics

**收稿日期:**2018-11-05。

**基金项目:**2014 龙城英才项目第六批领军人才优先支持项目(2014150)。

**作者简介:**刘亚清(1994—),女,江苏靖江人,硕士生。通信联系人:张凤娥(1964—),E-mail:zfelzh@cczu.edu.cn

**引用本文:**刘亚清,张凤娥,林秀.超声-镧改性沸石吸附氮磷的特性[J].常州大学学报(自然科学版),2019,31(2):

76-81.

沸石是多孔的硅铝酸盐晶体,具有较高的阳离子交换性能和吸附性能,且对  $\text{NH}_4^+$  表现出较高的选择性,在水处理中应用广泛,且具有资源节约和环境友好的优点,但对  $\text{PO}_4^{3-}$  的去除效果很差<sup>[1]</sup>。为了更好地提高沸石去除氮磷的能力,需要对其进行改性处理。研究表明,采用镧对沸石进行改性可以提高其对水中磷酸盐的去除能力,镧改性后的吸附剂表面离子配位不饱和,在水溶液中与水配位、溶解生成羟基化表面,与磷酸根交换吸附<sup>[2]</sup>。超声改性可以去除表面杂质,增大比表面积,王群等<sup>[3]</sup>用超声强化 NaCl 对沸石改性,氨氮的去除率提高了 43.8%。

国内外对沸石同步去除氮、磷的研究较少,且将超声与镧联合对沸石进行改性的研究未见报道,本文将超声与镧联合对沸石进行改性,研究其同时吸附去除水中氮、磷的热力学和动力学特性,并用实际污水进行了验证,以期 ULZ 在实际工程中的应用提供理论依据。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料

实验用水:河道污水取自常州市武进区科教城内,取样点一: $\rho(\text{NH}_4^+) = 9.03 \text{ mg/L}$ ,  $\rho(\text{PO}_4^{3-}) = 3.15 \text{ mg/L}$ ,取样点二: $\rho(\text{NH}_4^+) = 14.00 \text{ mg/L}$ ,  $\rho(\text{PO}_4^{3-}) = 6.60 \text{ mg/L}$ ;模拟污水为  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  配制成的氮、磷污水,  $\rho(\text{NH}_4^+) = 30 \text{ mg/L}$ ,  $\rho(\text{PO}_4^{3-}) = 5 \text{ mg/L}$ 。

沸石:实验选用人造沸石,粒径为  $198 \sim 833 \mu\text{m}$ ,购自国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 超声-镧改性沸石的制备与表征

制备方法:取一定量的沸石用蒸馏水浸泡,超声 30 min,过滤,加入 0.3% 的  $\text{LaCl}_3$ ,固液比 1:20,然后调节溶液 pH 为 10,30 °C 恒温振荡 12 h,转速为 100 r/min,过滤脱水,70 °C 烘干 6 h,制得超声-镧改性沸石(ULZ)。

表征方法:用扫描电镜(FESEM, SUPRA55)测定表面形貌;全自动比表面积和孔径分析仪(BET, Autosorb-iQ2-MP)测定材料孔径结构;用电子能谱仪(EDS, SUPRA55)测定化学成分。

### 1.3 试验方法

在 pH=7 的氮磷模拟污水中,投加 4 g/L 吸附剂,30 °C 恒温振荡(100 r/min),振荡不同时间( $t$  为 5~240 min)进行吸附动力学实验;在其他条件不变的情况下,振荡时间为 3 h,分别在 4 个温度(15, 20, 25, 30 °C)下进行吸附热力学实验;改变氮磷初始浓度(N, P 质量浓度为 5~70 mg/L),投加量、温度、时间均保持不变,进行吸附等温线实验。

称取 4 g/L 吸附剂投加到采集的河道污水中,30 °C 振荡吸附 3 h 后,用  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜抽滤、取样,分别用纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009)和钼酸铵分光光度法(GB 11893—89)测定  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  吸附前后的质量浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征分析

沸石改性前后的表面形貌如图 1、图 2 所示,原沸石孔隙率低,孔道紧闭,表面上附着大量杂质,使其对氮磷去除能力很差。ULZ 出现明显的形貌变化,表面疏松,超声可以去除表面杂质,拓宽孔道,增大比表面积,有利于  $\text{NH}_4^+$  和沸石内部  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  等离子交换。改性后表面负载了一层白色颗粒是 La

的氧化物,与水配位形成以  $\text{La}-\text{OH}^+$  形式负载在沸石表面,是除磷的主要活性成分,使沸石去除  $\text{PO}_4^{3-}$  的能力大大提高。BET 分析证实了 ULZ 在比表面积、微孔面积、总孔容积、微孔面积和平均孔径均有较大提升,具体见表 1,说明超声改性拓宽了沸石孔道,增大了沸石的比表面积,有利于沸石进行阳离子交换,改善了沸石的吸附性能。

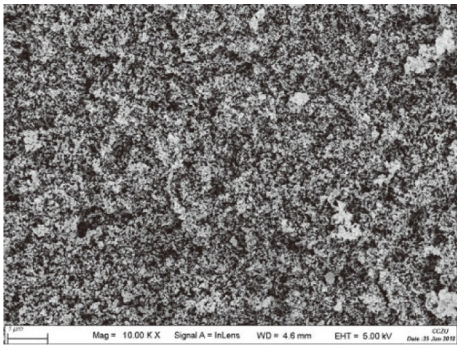


图 1 原沸石的 SEM 图( $\times 1\ 0000$ )

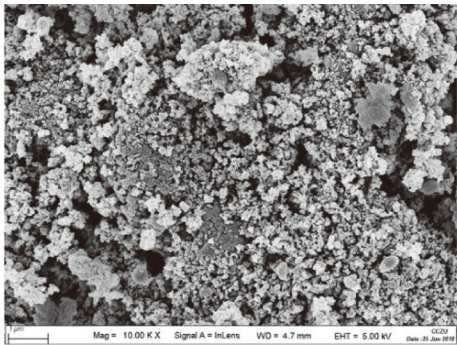


图 2 超声-镧改性沸石的 SEM 图( $\times 1\ 0000$ )

表 1 不同沸石样品的比表面积和孔径分布

样品	比表面积/( $\text{m}^2/\text{g}$ )	微孔面积/( $\text{m}^2/\text{g}$ )	总孔容积/( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	微孔容积/( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	平均孔径/nm
原沸石	39.768 9	4.949 0	0.039 7	0.002 4	3.994 9
ULZ	57.487 5	18.734 2	0.061 9	0.003 3	4.308 0

图 3、图 4 为原沸石与 ULZ 的 EDS 分析结果。EDS 分析表明 ULZ 主要元素是 O,Na,Al,Si,K,Ca 和 La,证实了 ULZ 中有 La 的存在,与原沸石相比,ULZ 中 La 的质量分数由 0% 提高到 0.49%,而 La 含量的微量增加,使得沸石除磷效率大大升高。ULZ 较原沸石的 Si 与 Al 比减少,从而增加了沸石的铝氧四面体结构,其所形成的负电荷亦增加,为平衡这些电荷而需要进入沸石中的阳离子也增加,从而对水溶液中带正电荷的  $\text{NH}_4^+$  电性吸附增强<sup>[4]</sup>。

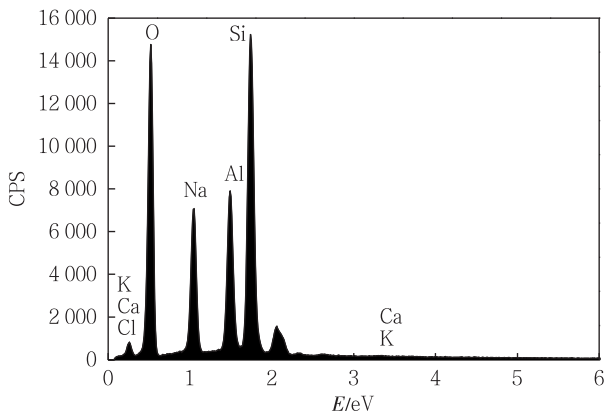


图 3 原沸石的 EDS 分析

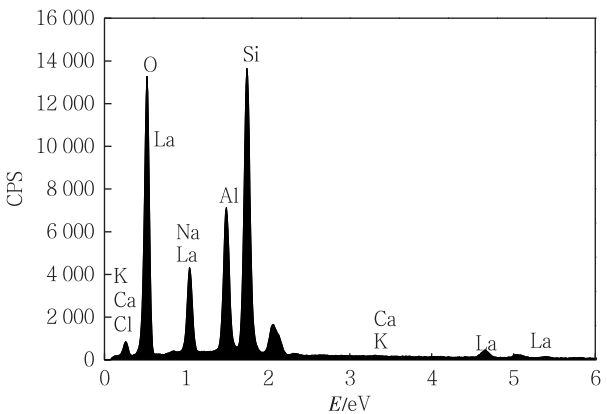


图 4 超声-镧改性沸石的 EDS

2.2 ULZ 吸附动力学

为了研究 ULZ 对氮磷吸附的动力学过程,采用准一级动力学模型和准二级动力学模型来拟合试验数据,假一级动力学方程(1)、准二级动力学方程表达式(2)分别为<sup>[5-6]</sup>:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (2)$$

式中:  $Q_e$  为氮磷的平衡吸附量,  $\text{mg/g}$ ;  $Q_t$  为  $t$  时刻氮磷的吸附量,  $\text{mg/g}$ ;  $k_1$  为准一级动力学方程中的反应速率常数,  $1/\text{min}$ ;  $k_2$  为准二级动力学方程的反应速率常数,  $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{L})$ 。

准一级和准二级动力学模型拟合参数见表 2。可以看出准二级动力学对氮磷吸附的拟合方程相关系数  $r^2$  分别为 0.999 9 和 0.963 7, 均大于准一级动力学方程相关系数  $r^2$ , 并且准二级动力学方程拟合出的平衡吸附量分别为 7.12, 1.27  $\text{mg/g}$ , 与表 3 中的实际吸附量更接近, 所以准二级动力学方程更符合 ULZ 吸附氮磷的过程, 验证了 ULZ 吸附氮磷是化学吸附。反应速率常数也证明了氨氮的吸附速率大于磷。

表 2 准一级和准二级动力学方程的拟合参数

吸附质	$C_0/(\text{mg/L})$	实际 $q_e/(\text{mg/L})$	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
			$Q_e/(\text{mg/g})$	$k_1/(1/\text{h})$	$r^2$	$Q_e/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h}))$	$r^2$
$\text{NH}_4^+$	30	7.06	0.91	0.07	0.965 6	7.12	0.17	0.999 9
$\text{PO}_4^{3-}$	5	1.21	0.96	0.02	0.940 5	1.27	0.04	0.963 7

## 2.3 ULZ 吸附热力学

为了对 ULZ 吸附氮磷进行热力学分析, 考察了不同温度下的吸附平衡状态, 热力学参数  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  和  $\Delta G$  可以用来描述吸附过程进行的趋势和程度<sup>[7]</sup>:

$$K_d = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \times \frac{V}{m} \quad (3)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (6)$$

式中:  $K_d$  为平衡吸附分配系数;  $\Delta G$  为标准吸附自由能变,  $\text{kJ/mol}$ ;  $\Delta H$  为标准吸附焓变,  $\text{kJ/mol}$ ;  $\Delta S$  为标准吸附熵变,  $\text{J/mol}$ ;  $R$  为理想气体常数,  $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

热力学参数  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  和  $\Delta G$  的值见表 2。  $\Delta H > 0$  表明氮磷在 ULZ 表面的吸附是吸热反应。  $\Delta G$  表示吸附过程的自发性程度,  $\Delta G$  均为负值, 说明 ULZ 吸附氮磷的过程是自发的, 且随着温度的升高,  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的  $\Delta G$  分别从  $-0.32$ ,  $-1.91 \text{ kJ/mol}$  下降到  $-3.92$ ,  $-5.22 \text{ kJ/mol}$ , 自发程度随着温度的升高而增加, 表明在较高温度下吸附更为有利, 这是因为温度越高离子在溶液中迁移的速率越高, 吸附位点之间碰撞的概率越高<sup>[8]</sup>。  $\Delta S$  均为正值, 分别为  $240.20$ ,  $220.82 \text{ J/mol}$ , 表明 ULZ 吸附氮磷为熵增反应, 并且说明活性位点、吸附质的自由度及混乱程度都随着温度的升高而增加。由此可知, ULZ 吸附氮磷是由熵驱动的<sup>[9]</sup>。

表 3 热力学参数

吸附质	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$r^2$
	15℃	20℃	25℃	30℃			
$\text{NH}_4^+$	-0.32	-1.52	-2.72	-3.92	68.86	240.20	0.990 0
$\text{PO}_4^{3-}$	-1.91	-3.01	-4.11	-5.22	61.69	220.82	0.993 1

2.4 ULZ 吸附等温线

用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合 ULZ 对氮磷的吸附,表达式为<sup>[10]</sup>:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m} \tag{7}$$

$$\lg Q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K_f \tag{8}$$

式中: $Q_e$ 是平衡态时吸附容量,mg/g; $C_e$ 是平衡质量浓度,mg/L; $Q_m$ 是最大吸附量,mg/g; $b$ 是 Langmuir 常数; $K_f$ 和  $1/n$  是 Freundlich 常数。

表 4 为参数拟合的结果。由表可知,Langmuir 方程对氮磷的拟合程度更高,相关系数  $r^2$  分别为 0.994 4,0.991 1,说明 Langmuir 方程能更好的描述 ULZ 吸附氮磷的特征,吸附剂表面呈单分子层分布,吸附剂表面上有一定数量的吸附位点,每个吸附位点能够吸附一个分子的吸附物<sup>[11]</sup>。ULZ 对氮磷的吸附过程是单层吸附,并获得模拟氮磷的最大吸附量分别为 13.53 mg/g 和 5.45 mg/g。Freundlich 方程拟合参数  $1/n$  在 0~1 范围内,表明 ULZ 能较好的吸附氮磷,该吸附剂适用于处理氮磷浓度相对较低的污水。

表 4 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合参数

吸附质	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$r^2$	$K_f/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	$r^2$
$\text{NH}_4^+$	13.53	0.84	0.994 4	5.14	0.58	0.950 9
$\text{PO}_4^{3-}$	5.45	0.72	0.991 1	3.20	0.13	0.989 8

2.5 实际水体氮磷去除效果

用原沸石、改性沸石 ULZ 处理采集的某河道污水,处理结果如表 5 所示。ULZ 对河道污水中氮、磷的去除率远远超过原沸石,最高分别可达 93.0%和 98.7%,水质处理后的氮、磷由原来的劣 V 类达到地表水环境质量Ⅲ类标准;而原沸石对氮、磷去除率最高仅达到 56.0%和 4.8%,且处理结果不达标。依据 ULZ 吸附氮、磷的 Langmuir 吸附模型拟合结果,说明 ULZ 对低浓度氮、磷河道污水的处理有效可行。根据热力学研究结果可见,夏季 ULZ 对河道污水氮、磷处理效果优于冬季处理效果。

表 5 原沸石及 ULZ 处理实际水体效果

水样	水质指标	处理前/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	处理后/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		去除率/%	
			原沸石	ULZ	原沸石	ULZ
1	$\text{NH}_4^+-\text{N}$	9.04	3.98	0.70	56.0	93.0
	TP	3.15	3.01	0.04	4.8	98.7
2	$\text{NH}_4^+-\text{N}$	14.00	7.63	1.30	45.5	90.7
	TP	6.60	6.39	0.13	3.2	98.0

3 结 论

1)表征分析表明超声-镧改性使 ULZ 比表面积增加,La 的质量分数由 0%提高到 0.49%;动力学实验表明 ULZ 吸附氮磷的过程更符合准二级动力学方程;热力学实验表明 ULZ 吸附氮磷是一个自发吸



热的过程,自发程度随着温度的升高而增加;Langmuir 吸附模型能更好地描述 ULZ 对氮磷的吸附过程,获得的最大吸附量分别是 13.53 mg/g 和 5.45 mg/g。

2)用 ULZ 处理河道污水,氮、磷的去除率最高可达 93.0%和 98.7%,氮磷处理结果均达到地表水环境质量Ⅲ类标准,ULZ 对低浓度氮、磷河道污水的处理有效可行。

### 参考文献:

- [1]林建伟,王虹,詹艳慧,等. 氢氧化镧-天然沸石复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附作用[J]. 环境科学, 2016, 37(1): 208-219.
- [2]孟顺龙,胡庚东,宋超,等. 镧改性吸附剂废水除磷技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2012 (S2): 194-199.
- [3]王群,王林,王静超,等. 超声改性沸石去除微污染原水中氨氮的研究[J]. 中国给水排水, 2014, 30(15): 66-69.
- [4]SEIBERT H F. Applications for PMI foams in aerospace sandwich structures[J]. Reinforced Plastics, 2006, 50(1): 44-48.
- [5]王宇,谌建宇,李小明,等. 镧改性粉煤灰合成沸石的同步脱氮除磷研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(7): 1152-1158.
- [6]关媛,王少莽,易广,等. 酸化凹凸棒石的制备及其对苯胺的吸附性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2017, 29(6): 15-25.
- [7]HE Y, LIN H, DONG Y, et al. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by alkaline-activated and lanthanum-impregnated zeolite[J]. Chemosphere, 2016, 164: 387-395.
- [8]WANG Z, SHEN D, SHEN F, et al. Phosphate adsorption on lanthanum loaded biochar[J]. Chemosphere, 2016, 150: 1-7.
- [9]CEGLOWSKI M, SCHROEDER G. Preparation of porous resin with Schiff base chelating groups for removal of heavy metal ions from aqueous solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 263: 402-411.
- [10]CHEN H, ZHAO J, WU J, et al. Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(1): 246-254.
- [11]GOSCIANSKA J, PTASZKOWSKA-KONIARZ M, FRANKOWSKI M, et al. Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 513: 72-81.

(责任编辑:李艳)