



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201910047

中图分类号 X52

文献标识码 A

黄家全, 曾丽璇, 杜悦矜, 等. 铝改性蒸压加气混凝土材料及其除磷效果[J]. 环境工程学报, 2020, 14(8): 2134-2140.

HUANG Jiaquan, ZENG Lixuan, DU Yuejin, et al. Effect of phosphorus removal by aluminum modified autoclaved aerated concrete[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(8): 2134-2140.

铝改性蒸压加气混凝土材料及其除磷效果

黄家全, 曾丽璇*, 杜悦矜, 吴晓莺, 黄旭新

华南师范大学环境学院, 广东省化学品污染与环境安全重点实验室, 教育部环境理论化学重点实验室, 广州 510006

第一作者: 黄家全(1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 环境生态修复。E-mail: 2018022232@m.scnu.edu.cn

*通信作者: 曾丽璇(1972—), 女, 博士, 教授。研究方向: 环境生态修复。E-mail: zenglx@scnu.edu.cn

摘要 为进一步提高蒸压加气混凝土材料这一建材碎料的除磷效果, 采用浸渍-焙烧法制备了铝改性蒸压加气混凝土碎料除磷材料(AI-MAAC), 考察了 AI-MAAC 的最佳制备条件以及反应时间、进水磷浓度和投加量等对除磷效果的影响。研究表明: 最佳制备条件为 1 g 蒸压加气混凝土粉末材料, 10 mL、0.2 mol·L⁻¹ 氯化铝溶液, 混合改性 0.5 h; 当投加量为 0.5 g·L⁻¹、时间为 1.5 h 时, 低浓度含磷废水(总磷 ≤ 1 mg·L⁻¹) 中磷的去除率可达到 96.1%。综合上述结果, 铝改性蒸压加气混凝土的除磷机理为材料与废水中的 PO₄³⁻-P 反应, 生成以羟基磷灰石为主的钙磷-磷铝共沉淀物, 从而达到除磷目的。因此, 铝改性蒸压加气混凝土可作为用于深度除磷的一种价廉易得的新型材料。

关键词 氯化铝; 蒸压加气混凝土; 总磷; 改性

过量的磷是导致水体富营养化的主要原因^[1]。有研究^[2]表明, 若水环境中总磷浓度达到 0.02 mg·L⁻¹, 对水体富营养化就起明显促进作用, 达到 0.2 mg·L⁻¹, 水体就呈富营养状态。因此, 在防治水体富营养化问题中控制水体中的磷含量更具有实际意义。现有除磷技术中, 吸附法除磷工艺由于其具有高效清洁、可回收磷、可重复利用、工艺简单等优点, 具有广泛的应用前景^[3]。研究开发经济、高效的除磷技术已成为水污染控制工程研究的重点领域之一。

蒸压加气混凝土 (autoclaved aerated concrete, AAC) 碎料^[4]是一种常见的建筑废料, 使用水泥、生石灰、粉煤灰、砂、铝粉等材料, 按照蒸压加气混凝土砌块的加工方法, 制成建筑用轻质材料——蒸压加气混凝土砌块, 进而加工破碎而成。由于蒸压加气混凝土碎料 (crushed autoclaved aerated concrete, CAAC) 富含钙、铝、铁等氧化物, 且多孔、质轻、广泛易得, 近年来开始应用在富营养化水体的治理中。LI 等^[5]和郭杏妹等^[6]研究发现, 不同浓度的碱改性 CAAC 的除磷效率大幅提高, 其去除率可达 98.67% 和 99.18%。但上述方法存在材料经过碱改性后的碱性残留问题, 容易造成新的次生环境污染风险, 从而增加了处理成本。而盐改性由于价格低廉、处理量大和去除率高等优点而广泛应用于水处理。有研究^[7-9]表明, 经铝改性的纳米纤维素、活性炭及水滑石等的除磷

收稿日期: 2019-10-11; 录用日期: 2020-03-01

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07202004)

效率都有明显提高。

本研究以氯化铝作为改性剂,对蒸压加气混凝土材料进行改性,得到铝改性蒸压加气混凝土(aluminum modified autoclaved aerated concrete, Al-MAAC)材料,并用于低浓度含磷废水的处理中(总磷 $\leq 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),考察除磷效果并确定最优改性条件,在此基础上,揭示除磷机理,以期得到除磷性能更好的材料,为富营养化水体深度除磷材料的选择及应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

实验中所用的蒸压加气混凝土材料^[6]来自广州某建材公司。蒸压加气混凝土碎料由规格不合格或有破损的砌块破碎而成,过200目筛后干燥备用。其余试剂包括结晶氯化铝、钼酸铵、酒石酸锑钾、硫酸、抗坏血酸、磷酸二氢钾,均为分析纯。

1.2 实验装置

主要仪器包括上海精科722G型紫外-可见分光光度计、培英HZQ-X100恒温振荡器、ZEISS Ultra55热场发射扫描电子显微镜、BRUKER D8X射线粉末衍射仪及Oxford X-Max 50电制冷X射线能谱仪。

1.3 实验方法

将蒸压加气混凝土粉末以一定的比例浸入 $0.1\sim 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AlCl}_3$ 溶液中,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下振荡 $0\sim 3 \text{ h}$,沉淀弃去上清液,反复水洗后,放在干燥箱中烘干,研磨,经200目筛后即得铝改性蒸压加气混凝土碎料除磷材料,记为Al-MAAC。

称取一定质量除磷材料置于250 mL锥形瓶中,加入100 mL初始浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液,在水浴振荡器中,于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温振荡 $0\sim 3 \text{ h}$,取上清液经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,测定滤液中磷酸盐的浓度。

1.4 分析方法

Al-MAAC对磷的处理量^[5]的计算方法见式(1)和式(2),每个处理设3次重复。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W} \quad (1)$$

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{W} \quad (2)$$

式中: Q_e 为平衡溶液磷的处理量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Q_t 为 t 时刻磷的处理量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_0 、 C_e 和 C_t 分别为初始溶液、平衡溶液和 t 时刻溶液中磷的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为加入磷溶液的体积,L; W 为加入的除磷剂质量,g。

2 结果与讨论

2.1 Al-MAAC最佳改性条件分析

将蒸压加气混凝土粉末以1:30的比例浸入 $0.1\sim 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AlCl}_3$ 溶液中制备除磷材料;取除磷材料 0.1 g ,在原水磷浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为1 h和2 h,振速为 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的实验条件下,考察除磷材料的除磷效果。

如图1所示,2个实验组的结果均表明,当氯化铝溶液浓度为 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,Al-MAAC除磷效果最佳。当反应时间为2 h时, $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Al-MAAC}$ 的除磷效果为同实验组最佳且达到95.8%,符合预期。当继续增大改性剂溶液浓度,去除率反而下降,可能原因有:1)由于孔隙堵塞,与磷酸盐接触的氢氧化铝减少,导致磷酸盐无法充分与氢氧化铝电离出的铝离子反应;2)磷酸二氢根

电离完全时,部分氢氧化铝仅完成一级电离,铝离子量不足导致生成的磷酸铝沉淀减少;3)随着氯化铝溶液浓度的提高,溶液pH降低,不利于改性材料中的含钙组分形成钙磷沉淀,导致总磷去除率降低^[10]。

将蒸压加气混凝土粉末以1:5、1:10、1:20、1:30、1:40、1:50的比例浸入 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AlCl_3 溶液中制备除磷材料;取除磷材料0.1 g,在原水磷浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为1 h和2 h,振速为 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的实验条件下,考察除磷材料的除磷效果。

如图2所示,当固液比为1:10时,2个实验组的除磷效果达到最佳。当提高固液比时,氯化铝溶液体积偏小,可能会因为振荡过程中实际接触时间较短、氯化铝不足量等导致沉淀效果较低。而降低固液比时,同样会继续溶出材料中的部分硅酸钙、硫酸钙和碳酸盐^[11]。然而由于氯化铝溶液浓度较低,溶出组分的量和氢氧化铝滞留量有限,因此,新增氢氧化铝的除磷效果劣于溶出组分的除磷效果,总磷去除率降低。

将蒸压加气混凝土粉末以1:10的比例浸入 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AlCl_3 溶液中制备除磷材料;设置浸渍时间为0.25、0.5、1、2、3、4、5 h,取除磷材料0.1 g,在原水磷浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,振速为 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的实验条件下,考察除磷材料的除磷效果。

如图3所示,浸渍时间为0.25 h的Al-MAAC除磷效果低于平均水平,其余各组除磷效果基本持平,这表明当改性时间不断增加时,其除磷效率不会一直增大,这为改性过程时间控制提供了很好的参考。

2.2 Al-MAAC的除磷效果分析

将蒸压加气混凝土粉末以1:10的比例浸入 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AlCl_3 溶液中制备除磷材料,并在静态实验中考察除磷材料投加量、反应温度、反应时间和初始磷溶液浓度对除磷效果的影响。

分别取Al-MAAC 0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.08、0.1 g,在100 mL原水磷浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为2 h,振速为 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的实验条件下,考察Al-MAAC投加量对除磷效果的影响。

如图4所示,当投加量为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,磷去除率达到96.1%,与碱改性的CAAC材料相比,要想有同样的去除效果,其用量则须达到 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[5-6],可见Al-MAAC的投加量缩减了近20倍,去除

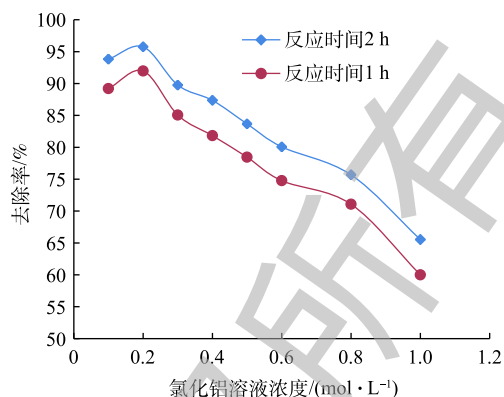


图1 改性剂浓度对除磷效果的影响

Fig. 1 Effect of concentration of modifier on phosphorus removal efficiency

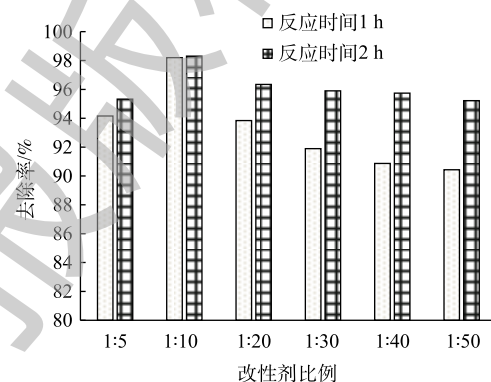


图2 改性剂比例对除磷效果的影响

Fig. 2 Effect of modifier ratio on phosphorus removal efficiency

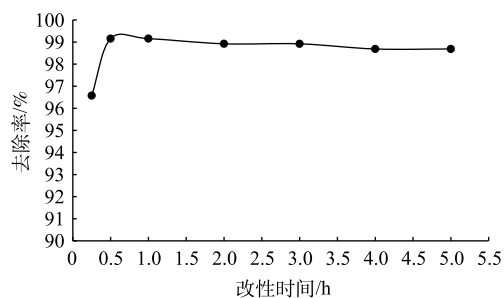


图3 改性时间对除磷效果的影响

Fig. 3 Effect of the soaking time on phosphorus removal efficiency

率大幅提高。继续增加投加量, 对除磷效果影响不大, 可能的原因是 Al-MAAC 对水中正磷酸盐的反应基本达到平衡, 此时沉淀反应主要受水中磷酸盐浓度的限制^[12], 因此, 总磷去除率提升较慢。

取 Al-MAAC 0.05 g, 设置反应时间为 0.25~3 h 8 个梯度, 在 100 mL 原水磷浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 温度为 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 振速为 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的实验条件下, 考察反应时间对除磷效果的影响。

如图 5 所示, 反应时间为 1.5 h 时, Al-MAAC 的总磷去除率达到 95.2%。1.5 h 后, 随着反应时间的延长, 去除率趋于稳定。综合考虑各因素后, 选定 1.5 h 为最佳反应时间。同时将 0.05 g 改性材料与 0.3 g 原始材料的去除效果进行对比, 结果发现, 其总磷去除率远远低于改性材料, 说明使用氯化铝改性 CAAC 材料是高效可行的, 能够达到提升材料除磷性能以及获得经济效益的目的。

取 Al-MAAC 0.05 g, 设置反应温度为 15、20、25、30、35 $^{\circ}\text{C}$, 在 100 mL 原水磷浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间为 2 h, 振速为 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的实验条件下, 考察反应温度对除磷特性的影响。

如图 6 所示, 磷去除率随反应温度的上升而缓慢上升, 在反应温度到达 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 上升趋势减缓, 基本趋于稳定。由此可推断: 一方面, 综合考虑实验数据和经济效益, Al-MAAC 处理含磷废水的最佳反应温度为 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 即常温下可以达到最佳效果; 另一方面, 该材料处理含磷废水的效果受高温影响小, 受低温影响略大, 但总体去除率可以保持在较高的水平, 因此, 具有一定的实用性。主要原因为: 1) 提高温度有利于含钙组分结合磷酸根离子形成钙磷沉淀的过程^[13], 从而提高了总磷去除率; 2) 温度提高了磷酸根克服材料表面液膜阻力的扩散能力, 有利于磷酸根向材料内部迁移并与铝离子反应^[14], 有利于提高去除率。

取 Al-MAAC 0.05 g, 设置 100 mL 的原水磷浓度分别为 1、1.5、2、2.5、3、5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在温度为 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 2 h, 振速为 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的实验条件下, 考察初始磷溶液浓度对除磷效果的影响。

如图 7 所示, 当初始总磷浓度低于 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Al-MAAC 材料对磷的去除量能维持较高

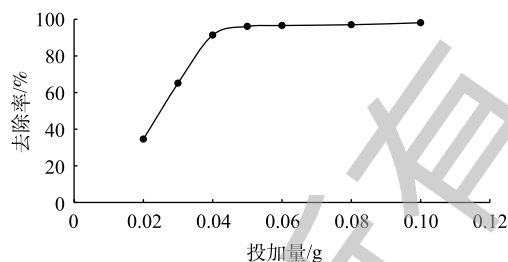


图 4 Al-MAAC 投加量对除磷效果的影响

Fig. 4 Effect of dosage on phosphorus removal efficiency by Al-MAAC

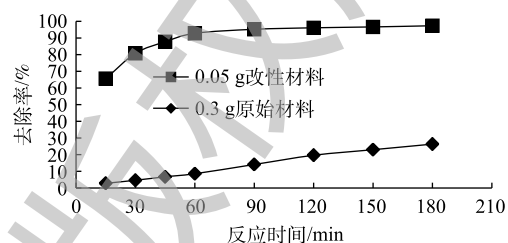


图 5 反应时间对除磷效果的影响

Fig. 5 Effect of the reaction time on phosphorus removal efficiency

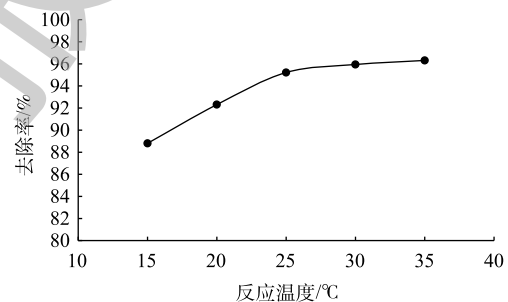


图 6 反应温度对除磷效果的影响

Fig. 6 Effect of the reaction temperature on phosphorus removal efficiency

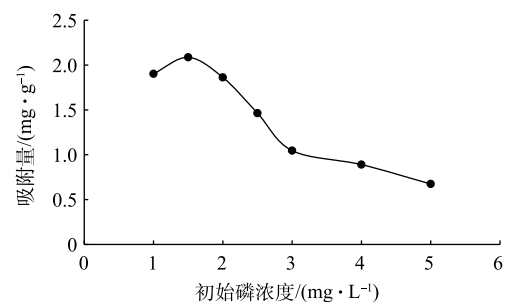


图 7 初始磷浓度对除磷效果的影响

Fig. 7 Effect of initial phosphorus concentration on phosphorus removal efficiency

的水平。该特点恰好说明 Al-MAAC 适用于深度除磷工艺处理低浓度含磷废水。继续增大初始总磷浓度，材料的除磷效果会有所下降，这可能出于 2 个方面原因：1) Al-MAAC 反应位点有限，无法与过量的磷酸盐发生沉淀反应；2) 初始总磷浓度增大时，溶液 pH 下降，不利于钙磷沉淀的形成^[15]。

2.3 Al-MAAC 的 XRD 表征

为分析 Al-MAAC 的晶相及内部结构对除磷效果的影响，本研究对 Al-MAAC 进行了 XRD 的表征，并通过表征的结果对 Al-MAAC 高效除磷原理进行深入分析。

由图 8 可知，改性前材料中碳酸钙等组分在改性中基本反应完全，而二氧化硅和硫酸钙等组分则没有明显变化。由此推测，合成过程中氯化铝在 AAC 的表面附着，同时经过 AlCl_3 改性的材料孔道的有效空间得以拓宽，Al-MAAC 表面负载了一定的 Al^{3+} ，它会与水结合生成氢氧化铝，进而与磷酸根离子发生离子交换，生成磷酸盐沉淀^[16]，最后得以去除。

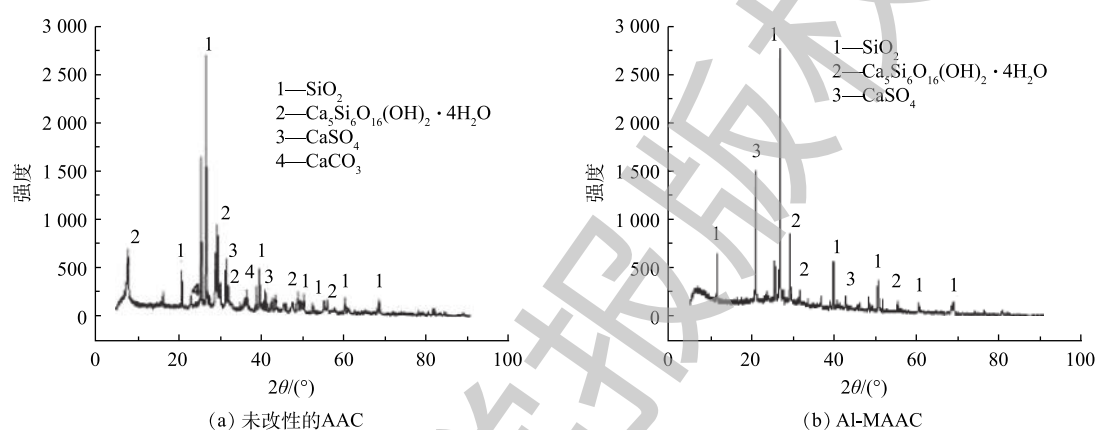


图 8 未改性与改性后的 AAC 的 XRD 图

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of unmodified and modified AAC

3 结论

1) 采用浸渍-焙烧法成功制备铝改性蒸压加气混凝土碎料的最佳制备条件为：固液比 10:1、氯化铝溶液浓度 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、浸渍时间 0.5 h、搅拌速度 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。当初始总磷浓度不超过 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，在投加量为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应时间为 1.5 h、温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下，磷的去除率可达到 96% 以上。

2) Al-MAAC 相比于碱改性后的材料除磷效果大大提高，并且在处理低浓度含磷废水时，Al-MAAC 能避免改性剂残余导致的二次污染问题。

3) 经铝改性的 AAC 材料的除磷机理主要是材料中的 $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 CaSO_4 、 CaCO_3 、 Al_2O_3 与废水中的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 反应，生成了以羟基磷灰石为主的钙磷-磷铝共沉淀物，其在重力作用下絮凝沉降，从而加快了除磷过程的实现。

参考文献

- [1] OEHMEN A, LEMOS P C, CARVALHO G, et al. Advances in enhanced biological phosphorus removal: From micro to macroscale[J]. *Water Research*, 2007, 41(11): 2271-2300.
- [2] HUO S L, MA C Z, XI B D, et al. Establishing eutrophication assessment standards for four lake regions, China[J]. *Journal of*

- [Environmental Sciences](#), 2013, 25(10): 2014-2022.
- [3] MAHANINIA M H, WILSON L D. Phosphate uptake studies of cross-linked chitosan bead materials[J]. [Journal of Colloid and Interface Science](#), 2017, 485: 201-212.
- [4] RENMAN G, RENMAN A. Sustainable use of crushed autoclaved aerated concrete (CAAC) as a filter medium in wastewater purification[C]// Swedish Geotechnical Institute. WASCON 2012 Conference Proceedings, 2012: 1-7.
- [5] LI W J, ZENG L X, KANG Y, et al. A solid waste, crashed autoclaved aerated concrete, as a crystalline nucleus for the removal of low concentration of phosphate[J]. [Desalination and Water Treatment](#), 2016, 57(30): 14169-14177.
- [6] 郭杏妹, 罗一帆, 李嘉明, 等. 改性蒸压加气混凝土碎料深度除磷的机理研究[J]. [实验技术与管理](#), 2016, 33(6): 59-62.
- [7] 王婷庭, 刘敏, 崔桂榕, 等. 五种改性纳米纤维素吸附剂的制备及除磷性能比较[J]. [化工进展](#), 2017, 36(11): 4279-4285.
- [8] 余国文, 章北平, 丁兴辉. 铝改性竹炭的磷吸附性能研究[J]. [华中科技大学学报\(自然科学版\)](#), 2015, 43(10): 117-122.
- [9] 黄博文, 吕荣宾, 陈建钧, 等. 镁铝水滑石的合成及其在废水脱磷中的应用研究[J]. [高校化学工程学报](#), 2018, 32(3): 683-689.
- [10] MALAVIPATHIRANA S, WIMALASIRI S, PRIYANTHA N, et al. Value addition to waste material supported by removal of available phosphate from simulated brackish water: A lowcost approach[J]. [Journal of Geo-Science & Environment Protection](#), 2013, 1(2): 7-12.
- [11] XU Q Y, CHEN Z B, WU Z S, et al. Novel lanthanum doped biochars derived from lignocellulosic wastes for efficient phosphate removal and regeneration[J]. [Bioresource Technology](#), 2019, 289: 1-9.
- [12] WAN C L, DING S, ZHANG C, et al. Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from sludge fermentation liquid by zeolite adsorption: Mechanism and application[J]. [Separation and Purification Technology](#), 2017, 180: 1-12.
- [13] TORIT J, PHIHUSUT D. Phosphorus removal from wastewater using eggshell ash[J]. [Environmental Science and Pollution Research International](#), 2018, 21: 1-9.
- [14] WANG S D, KONG L J, LONG J Y, et al. Adsorption of phosphorus by calcium-flour biochar: Isotherm, kinetic and transformation studies[J]. [Chemosphere](#), 2017, 195: 666-672.
- [15] KIM Y J, KIM D, KANG S D, et al. Use of powdered cockle shell as a bio-sorbent material for phosphate removal from water [J]. [Bulletin of the Korean Chemical Society](#), 2018, 39(12): 1362-1367.

- [16] WANG J F, CHEN J A, CHEN Q, et al. Assessment on the effects of aluminum-modified clay in inactivating internal phosphorus in deep eutrophic reservoirs[J]. *Chemosphere*, 2019, 215: 657-667.

(本文编辑: 郑晓梅)

Effect of phosphorus removal by aluminum modified autoclaved aerated concrete

HUANG Jiaquan, ZENG Lixuan*, DU Yuejin, WU Xiaoying, HUANG Xuxin

Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Pollution and Environmental Safety, Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Ministry of Education, School of Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China

*Corresponding author, E-mail: zenglx@sncu.edu.cn

Abstract In order to further improve the phosphorus removal effect of autoclaved aerated concrete, aluminum modified autoclaved aerated concrete (Al-MAAC) was prepared by impregnation-roasting method. The effects of the optimum preparation conditions, reaction time, phosphorus concentration in influent and dosage on phosphorus removal were studied. The results showed that the optimum preparation conditions were following: 1 g autoclaved aerated concrete powder material was mixed with 10 mL aluminum chloride solution of $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ for 0.5 h. When the dosage was $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and the reaction time was 1.5 h, the phosphorus removal rate of low concentration phosphorus-contained wastewater (total phosphorus $\leq 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) could reach 96.1%. Based on the above results, the dephosphorization mechanism of aluminum modified autoclaved aerated concrete was that the material could react with $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in the wastewater and produce calcium phosphate-phosphate-aluminum coprecipitate mainly composed of hydroxyapatite, thus the goal of dephosphorization was achieved. Therefore, aluminum modified autoclaved aerated concrete can be used as a new adsorbent for deep phosphorus removal.

Keywords aluminium chloride; autoclaved aerated concrete; total phosphorus; modification