

镁铝双氢氧化物和镁铁铝改性蒙脱土 去除水体中磷的吸附效果研究

张文豪¹, 饶伟¹, 张亚楠¹, 王代长^{1,2*}, 胡媛媛¹, 张永全¹, 黄国勇¹

(1.河南农业大学资源与环境学院 河南省高校农业资源与环境工程技术研究中心, 郑州 450002; 2.土壤与农业可持续发展国家重点实验室 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要:通过间歇式批实验和动力学实验研究了不同 pH 条件下磷酸盐在镁铝双氢氧化物(Mg-Al-LDH)、钠基膨润土(Na-Mt)及镁铁铝改性膨润土(Mg-Al-Mt、Fe-Mt 和 Fe-Al-Mt)的吸附特征。结果表明,在 pH4.5~9.0 范围内,随着 pH 的升高,Na-Mt、Fe-Mt 和 Fe-Al-Mt 3 种矿物对磷的吸附率相应减少,镁铝双氢氧化物对磷的吸附率有所增加;Mg-Al-LDH、Fe-Mt 和 Fe-Al-Mt 的对磷吸附率约为 95%,比 Mg-Al-Mt 高 40%,比 Na-Mt 高 80%。用 Langmuir 方程描述磷的等温吸附过程,最大吸附容量(Q_m)大小顺序为 Fe-Al-Mt>Fe-Mt>Mg-Al-LDH>Mg-Al-Mt>Na-Mt, b 值大小依次为 Mg-Al-LDH>Fe-Mt>Fe-Al-Mt>Mg-Al-Mt>Na-Mt, 最大缓冲容量(Q_mb)以 Mg-Al-LDH 的为最大,Na-Mt 的为最小;Freundlich 等温吸附方程参数 K_F 代表相对吸附容量,以 Mg-Al-LDH 的 K_F 值最高,依次是 Fe-Mt、Fe-Al-Mt 和 Mg-Al-Mt,Na-Mt 的 K_F 值最小,这与 Q_mb 的结果一致;决定系数(R^2)表明,Langmuir 等温吸附方程能更好地拟合铁改性蒙脱土和铁铝改性蒙脱土,而 Freundlich 方程对钠蒙脱土,双氢氧化物和镁铝改性蒙脱土的拟合效果要好。磷酸盐吸附过程分为快反应和慢反应,用动力学实验数据进行拟合,准二级动力学方程能够更好的拟合改性蒙脱土和 Mg-Al-LDH 对磷的动力学吸附数据,其决定系数为 0.999;Elovich 方程拟合改性蒙脱土磷酸盐的吸附数据也有很好的相关性(R^2 为 0.89~0.94)。Na-Mt 矿物磷酸盐的吸附用抛物线扩散方程描述最为合适,原因可能是磷酸盐镶嵌在矿物层间是一个扩散过程,不涉及化学吸附过程。

关键词:镁铝双氢氧化物;镁铁铝改性蒙脱土;磷酸盐;等温吸附;动力学

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)10-2061-07

Adsorption Effects of Phosphate from Aqueous Solution Using LDH and Mg/Fe/Al Modified Montmorillonite

ZHANG Wen-hao¹, RAO Wei¹, ZHANG Ya-nan¹, WANG Dai-zhang^{1,2*}, HU Yuan-yuan¹, ZHANG Yong-quan¹, HUANG Guo-yong¹

(1.College of Resources and Environment, Henan Agricultural University, Engineering Research Center of Agricultural Resources and Environment, Colleges and Universities of Henan Province, Zhengzhou 450002, China; 2.State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Characteristics of phosphate adsorption on Mg-Al layer double hydroxide (Mg-Al LDH) and Na-montmorillonite (Na-Mt) and Mg/Fe/Al modified montmorillonite (Mg-Al-Mt and Fe-Mt and Fe-Al-Mt) were studied by batch adsorption and kinetic experiments at different pH values. The results indicated that the percentage of phosphate adsorption on Na-Mt and Fe-Mt and Fe-Al-Mt decreased, and that on Mg-Al LDH increased with solution pH increase. The adsorption effects of phosphate adsorption on Mg-Al LDH, Fe-Mt and Fe-Al-Mt were about 95%, higher 40% and 80% than that of Mg-Al-Mt and Na-Mt, respectively. The order of maximum adsorption capacity (Q_m) from Langmuir equation was Fe-Al-Mt>Fe-Mt>Mg-Al LDH>Mg-Al-Mt>Na-Mt, and b values, the important parameters of the adsorption ability, was Mg-Al LDH>Fe-Mt>Fe-Al-Mt>Mg-Al-Mt>Na-Mt, and Maximum buffering capacity (Q_mb) was the most largest

收稿日期:2011-03-15

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2008BAJ08B13)

作者简介:张文豪(1984—),男,硕士研究生,主要研究方向为土壤环境与污染化学。E-mail:lishaheng@126.com

* 通讯作者:王代长 E-mail:dzwang@henau.edu.cn

on Mg-Al-LDH and the most smallest on Na-Mt. K_F values of relatively adsorption capacity from Freundlich equation was the order of Mg-Al > Fe-Mt > Fe-Al-Mt > Mg-Al-Mt > Na-Mt. And this was in accordance with the results of maximum buffer capacity ($Q_m b$). The isothermal adsorption of Fe-Mt and Fe-Al-Mt were well described by Langmuir equation, and that of Na-Mt, Mg-Al-LDH and Mg-Al-Mt were in accordance with Freundlich equation by the determination coefficients (R^2). Phosphate adsorption could be divided into rapid and slow reactions. The pseudo second order kinetics provided the best correlation of the experimental data of various modified Mt and Mg-Al-LDH, and the determination coefficients (R^2) were 0.999. There also was correlation coefficient R^2 (0.89~0.94) on various minerals fitted by Elovich equation. Parabolic diffusion equation was most suitable to describe the phosphate adsorption on Na-Mt, and because phosphate adsorption was a diffusion process by inlaid in mineral layers and didn't involve chemical adsorption processes.

Keywords: Mg-Al-LDH; Mg/Fe/Al-modified Mt; phosphate; isothermal adsorption; kinetics

磷是引起水体富营养化的主要元素之一^[1]。废水除磷是防治水体富营养化的重要手段,吸附法除磷以其高效快速、设备简单、运行可靠,同时能回收利用磷资源而逐渐受到人们的重视^[2],蒙脱土的理论化学通式是 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n 通常大于 2), 它的晶体构造式是 $\text{Al}(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 和 Li^+ 等离子置换晶格中的 Al^{3+} 表现出带负电荷特性,促使晶层之间吸附阳离子^[3]。由于蒙脱土具有吸水性、吸附性、催化活性和阳离子交换性等物理化学性质,近年来国内外已开展各种改性蒙脱土作为吸附剂为废水脱磷提供了一条新途径^[4-6],特别是富营养化水体净化的研究更是受到人们的格外关注。干方群等研究了凹凸棒石粘土、高岭土、膨润土和蛭石等 4 种粘土矿物对不同程度磷污染水体的吸附净化能力,膨润土对磷污染废水的吸附净化能力最强^[6];朱润良等采用 Al_2CTMAB 复合蒙脱石吸附脱磷,处理后 PO_4^{3-} 的剩余浓度降至 $0.49 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率为 92%,达到了国家一级排放标准^[7]。

改性蒙脱土对磷的吸附能力受到不同的改性剂^[8]、温度^[9-10]、pH 值^[11-13]和共存离子^[14]的影响。Tian 等^[8]分别研究了镧铝改性蒙脱土和铝改性蒙脱土对磷的吸附,表明镧铝改性蒙脱土有更好的吸附效果,而且随着体系温度的升高平衡吸附量相应减小,其吸附磷是放热反应。Borgnino 等^[15]利用红外光谱分析表明,在不同 pH 条件下,铁改性蒙脱土吸附磷的表面形成不同的配位化合物。

蒙脱土的改性剂和 pH 值一直被认为是影响蒙脱土对磷吸附的重要因素,本研究选择镁铝双氢氧化物和铁铝氧化物改性蒙脱土为研究对象,研究在不同 pH 条件下各种吸附剂对磷酸盐的等温吸附和动力学过程,探讨双氢氧化物和铁铝氧化物改性蒙脱土对磷酸盐的吸附机理,为改性蒙脱土在水处理领域的应用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料的制备

1.1.1 蒙脱土(Na-Mt)的制备

钠基蒙脱土产自河南信阳,用虹吸法取 $<2.0 \mu\text{m}$ 颗粒,过 120 目筛,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液进行 Na^+ 交换 4 次,洗至 AgNO_3 检测无 Cl^- , 60°C 干燥 16 h,然后过 120 目筛储存在干燥器中^[16]。

1.1.2 镁铝双氢氧化物(Al-Mg-LDH)的制备

采用共沉淀法制备镁铝双氢氧化物^[17],将 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用蒸馏水配成 3 L 混合溶液,振荡条件下用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节 pH 至 10.0 ± 0.1 ,继续搅拌 3 h,室温条件下老化 12 h,离心,洗涤至无 Cl^- , 65°C 干燥 24 h,磨碎过 120 目筛储存在干燥器中。

1.1.3 镁铝双氢氧化物改性蒙脱土(Mg-Al-Mt)的制备

参照 Naidja 等^[18]的实验方法,分别称取 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 18.1 g 和 45.68 g 溶于 2 L 蒸馏水中,搅拌下逐滴滴加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节 pH 至 10 ± 0.1 ,继续搅拌 3 h,此为 A 溶液。60 g 蒙脱土分散于 2 L 蒸馏水中,配制成 3% 的悬浊液,将 A 溶液缓慢加入到蒙脱土分散液,其 $(\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+})/\text{Mt} = 5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,不断搅拌,老化过夜,离心,水洗至无 Cl^- , 105°C 干燥 16 h,磨碎过 120 目筛储存在干燥器中。

1.1.4 铁改性蒙脱土(Fe-Mt)的制备

参照 Borgnino 等^[14]的实验方法,配制 550 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Fe(III)溶液,用 NaOH 调节 pH 至 3.5,缓慢加入到 pH 为 3.5 的 250 mL 2% Na-Mt 悬浊液,剧烈搅拌 2 h,用 NaOH 调节 pH 至 9.0,继续搅拌 3 h,老化过夜,用去离子水洗涤 8 次,在 60°C 干燥 3 d,过 120 目筛储存在干燥器中。

1.1.5 铁铝改性蒙脱土(Fe-Al-Mt)的制备

参照 Chirchi 等^[19]的实验方法,配置 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

的 AlCl_3 和 FeCl_3 (1:1) 混合溶液, 用 NaOH 缓慢调节 pH 至 3.5, 不断搅拌下缓慢加入到 2% Na-Mt 悬浊液中, 其 $(\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+})/\text{Mt} = 10 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 搅拌 3 h, 调节 pH 至 9.0, 继续搅拌, 老化过夜, 离心, 洗涤至无 Cl^- , 105°C 干燥, 过 120 目筛储存在干燥器中。

1.2 实验方法

1.2.1 初始 pH 对镁铝双氢氧化物和改性蒙脱土磷吸附的影响

设定初始 pH 为 4.5、7.0 和 9.0 进行等温吸附, 分别称取一定量镁铝双氢氧化物和改性蒙脱土复合物至 50 mL 离心管中, 加入 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 溶液, 水土比为 80:1, 间歇振荡 24 h, 在 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 10 min, 分别测定上清液磷酸盐吸光值, 重复实验 2 次。

1.2.2 镁铝双氢氧化物和改性蒙脱土磷吸附动力学

称取一定量镁铝双氢氧化物和改性蒙脱土复合物至 50 mL 离心管中, 在 25°C 加入 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液, 水土比为 80:1, 恒温条件下, 分别在 2~40 min、1~6 h 下采集溶液, 过滤, 测定滤液中磷酸盐吸光值。磷酸盐的加入量减去滤液中磷酸盐量, 即为(改性)蒙脱土对磷酸盐的吸附量, 重复 2 次。

1.2.3 镁铝双氢氧化物和改性蒙脱土磷的平衡等温吸附

称取一定量镁铝双氢氧化物和改性蒙脱土至 50 mL 离心管中, 在 25°C 分别加入 pH 7.0, 浓度为 5、10、15、20、30、40、50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液, 水土比为 80:1, 间歇振荡 24 h, 在 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 10 min, 分别测定上清液磷酸盐吸光值, 重复 2 次。

吸附量计算公式^[8]:

$$Q = V(C_0 - C_e)/m$$

式中: Q 为吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), V 为溶液体积 (L), C_0 为初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_e 为平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), m 为吸附剂质量 (g)。

1.2.4 测定分析方法

磷采用钼锑抗比色法测定, pH 值用玻璃电极 pH 计测定, 采用 N_2 吸附法测定改性膨润土的比表面积 (结果见表 1)。全自动比表面积及孔径分析仪 F-Sorb 3400 (北京金埃谱)。

表 1 吸附剂的比表面积

Table 1 Specific surface area of various adsorbents

吸附剂	Na-Mt	Al-Mg	Mg-Al-Mt	Fe-Mt	Fe-Al-Mt
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	94.9	82.0	117.3	177.2	158.9

2 结果与讨论

2.1 pH 对吸附磷的影响

随着初始溶液 pH 的升高, 5 种矿物对磷的吸附率变化如图 1。钠基蒙脱土、镁铝改性蒙脱土、铁改性蒙脱土和铁铝改性蒙脱土对磷的吸附率都有所减少, 减少量为 2%~4%, 镁铝双氢氧化物对磷的吸附率有所增加, 增加量约为 2%。在相同 pH 下, Mg-Al、Fe-Mt 和 Fe-Al-Mt 的吸附率几乎一致, 约为 95%, 比 Mg-Al-Mt 高 40%, 比 Na-Mt 高 80%。

一般来说, 初始溶液 pH 对固相吸附离子能力影响很大, 特别是带有可变电荷的固体, 如镁、铝、铁等氧化物。pH 主要影响沉积物中磷的形态^[20]以及离子交换^[21-22]和竞争表面吸附点位^[23-24]等界面特性。在人工合成条件下, 无定形氧化铁电荷零点 (ZPC) 为 8.4, 无定形氧化铝的电荷零点 (ZPC) 为 8~9.4, 镁氧化物的电荷零点 (ZPC) 为 8.5~12.5^[25], 电荷零点的不同, 使不同溶液 pH 条件下氧化物所带电荷不同。对于铁改性蒙脱土和铁铝改性蒙脱土来说, 铁铝氧化物在 pH 为 7.0 以下可能带正电荷, 对磷酸盐的吸附量较大, 较高 pH 会导致吸附剂表面带有较多负电荷, 对磷酸根产生较强的斥力, 氢氧化物的浓度过高, 会与磷竞争吸附点位, 从而导致磷吸附量的下降。因此, 高 pH

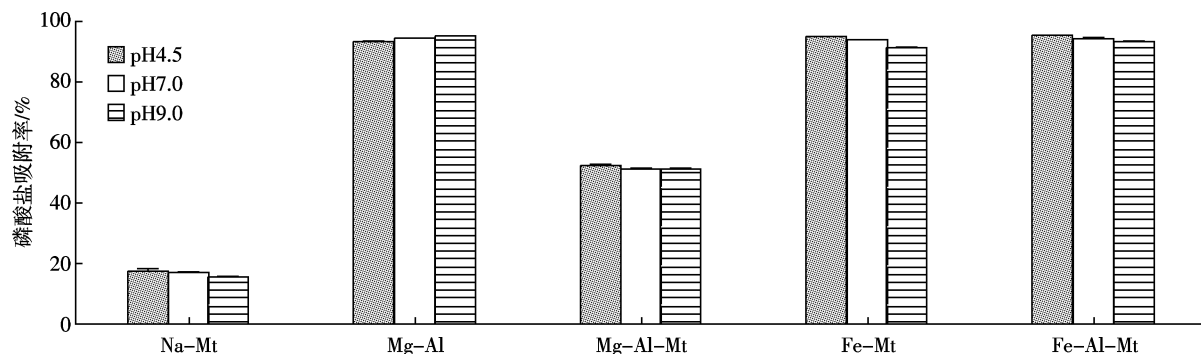


图 1 pH 对双氢氧化物和改性膨润土吸附磷的影响

Figure 1 Effect of pH on phosphate adsorption on LDH and modified montmorillonite

值对磷吸附的影响为吸附剂表面负电荷增多,对磷酸根的斥力增加,并且OH⁻和磷酸根竞争吸附位点。

Borgnino 等^[14]研究了在不同初始溶液 pH 下磷酸根的红外光谱,认为 pH 为 4.5 时,主要是以 H₂PO₄⁻存在;在 pH 为 9.0 时,主要是以 HPO₄²⁻存在;在 pH 为 7.0 时,H₂PO₄⁻和 HPO₄²⁻都存在。对于 Na-Mt 来说,磷吸附量随 pH 升高而降低,可能是因为随着 pH 升高,蒙脱土质子化程度降低,去质子化程度提高,蒙脱土表面负电荷密度增加,与磷酸根间斥力增大,而且增加 pH 使磷酸盐水解向右进行,HPO₄²⁻含量增加,不利于磷酸盐镶嵌在 2:1 型蒙脱土层间。



对于镁铝双氢氧化物来说,随着 pH 的升高,吸附量有所增加。因为随着 pH 的升高,磷酸盐的形态由 H₂PO₄⁻逐步转变为 PO₄³⁻,使得磷酸根与镁、铝离子的结合能力增强^[26]。

2.2 双氢氧化物和镁铁铝氧化物改性膨润土的磷平衡等温吸附

Langmuir 吸附等温线模型是基于吸附剂的表面只能发生单分子层吸附的假设提出的;Freundlich 吸附等温线模型则提供了一种单组分吸附平衡的经验描述,应用范围较广。随磷加入浓度的增加,矿物对磷

的吸附量也逐渐增加,起初增加的斜率较大,后来逐渐减缓下来(图 2)。Mg-Al 在 5、10 mg·L⁻¹ 和 15 mg·L⁻¹ 的磷酸盐溶液几乎 100%被吸附。

Langmuir 方程中 Q_m 描述的是最大吸附容量(表 2),即均匀表面的单分子层吸附量,比较 Q_m 值,最大吸附量大小顺序为:Fe-Al-Mt (5.12 mg·g⁻¹)>Fe-Mt (4.78 mg·g⁻¹)>Mg-Al-LDH (3.79 mg·g⁻¹)>Mg-Al-Mt (2.26 mg·g⁻¹)>Na-Mt (1.98 mg·g⁻¹); b 值是反映吸附能力大小的重要参数, b 值越大,吸附剂对磷酸根离子的吸附速率相对较快。5 种矿物 b 值大小依次为:Mg-Al-LDH>Fe-Mt>Fe-Al-Mt>Mg-Al-Mt>Na-Mt。Holford 和 Mattingly 等^[27]认为最大缓冲容量(Q_mK_L)是综合强度因子和容量因子两方面的一个参数。土壤的磷缓冲能力被定义为对土壤溶液浓度变化的一种对抗能力,结果表明相同条件下,Mg-Al-LDH 的最大缓冲容量最大,Na-Mt 的最大缓冲容量最小。

Freundlich 等温吸附方程描述物质在能量分布不均一表面的吸附现象, K_F 代表相对吸附容量, K_F 值越大,吸附容量越大,Mg-Al-LDH 的 K_F 值最高,其次 Fe-Mt 和 Fe-Al-Mt 的 K_F 值,Na-Mt 的 K_F 值最小,这与 Q_mK_L 的结果一致。计算的决定系数(R^2)显示,Langmuir 比 Freundlich 等温吸附方程能更好地拟合

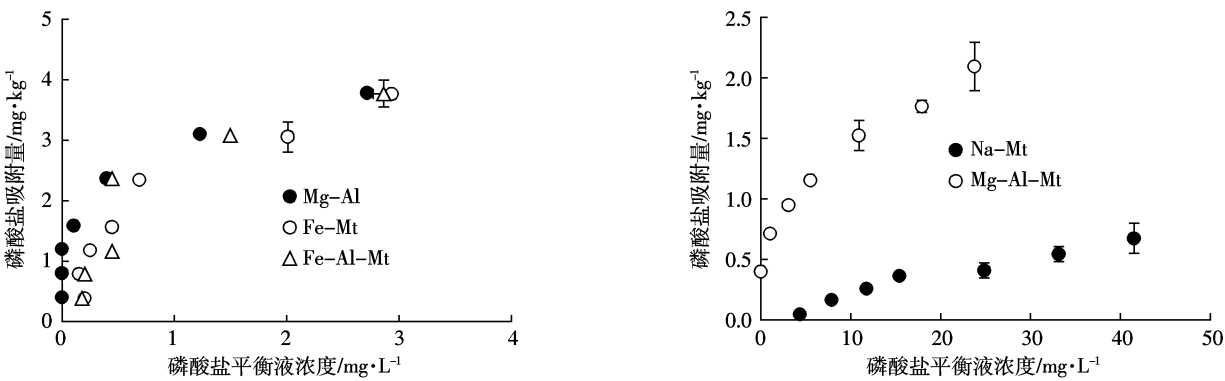


图 2 双氢氧化物和改性膨润土的磷平衡等温吸附
Figure 2 Isotherm adsorption of phosphate on LDH and modified montmorillonite

表 2 双氢氧化物和改性蒙脱土复合物等温吸附磷方程参数
Table 2 Parameters for phosphate adsorption in LDH and modified montmorillonite

吸附剂	Langmuir 方程 $Q_e=b Q_m C_e/(1+b C_e)$					Freundlich 方程 $Q_e=K_F C_e^{1/n}$			
	Q_m	b	$Q_m b$	R^2	S_e	K_F	$1/n$	R^2	S_e
Na-Mt	1.98	0.012	0.024	0.969	0.004 2	0.033	0.81	0.968	0.006 4
Mg-Al	3.79	5.31	20.12	0.806	1.10	2.93	0.26	0.999	0.016
Mg-Al-Mt	2.26	0.24	0.54	0.865	0.073	0.64	0.37	0.919	0.074
Fe-Mt	4.78	1.10	5.25	0.955	0.19	2.21	0.51	0.932	0.10
Fe-Al-Mt	5.12	1.02	5.22	0.900	0.32	2.29	0.52	0.835	0.15

铁改性蒙脱土和铁铝改性蒙脱土,而 Freundlich 方程对钠蒙脱土,双氢氧化物和镁铝改性蒙脱土的拟合效果要好。

羟基铁、铝表面带有大量正电荷,这些正电荷与蒙脱土表面的羟基和氧原子之间形成氢键,使改性后的蒙脱土带有正电荷,可以吸附磷酸根等带有负电荷的离子。还有部分羟基铁、铝进入到蒙脱土的层间,扩大了蒙脱土的层间距,增大了比表面积,更有利于对磷酸根的吸附。Langmuir 方程计算得到的最大吸附量 Q_m 与实验测定相近,表明吸附主要发生在吸附剂的同质位点。Na-Mt 吸附磷酸盐主要是通过镶嵌作用,这是物理作用,其他矿物吸附主要是通过羟基镁、羟基铝和羟基铁的配位体交换作用,这主要是化学作用。和其他吸附剂相比,含铁蒙脱石有更好的吸附能力,这主要是因为铁蒙脱石通过聚羟基铁改性出现大量官能团($-OH$),从而增强表面络合和沉降能力^[28]。从比表面积来看,Fe-Mt 和 Fe-Al-Mt 的比表面积分别为 $177.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $158.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 分别比 Na-Mt 的 $94.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 要高 86% 和 67%,因而铁改性蒙脱土有更大的层间距;比较 Fe-Mt 和 Fe-Al-Mt 矿物的吸附量(Q_m)的差异,Fe 改性蒙脱土的比表面积要比 Fe-Al-Mt 的要大,层间距有可能更大,屏蔽铁氧化物的吸附点位数量更多,因而,Fe-Mt 对磷酸盐的吸附量比 Fe-Al-Mt 的要小。比较 Mg-Al 和 Mg-Al-Mt 矿物的吸附量(Q_m)的差异,可以发现 Mg-Al 有一部分支撑蒙脱土层间,增加了蒙脱土的层间距,屏蔽了 Mg-Al 双氢氧化物的吸附点位,因而减少了磷酸盐的吸附量。

2.3 磷酸盐吸附的动力学研究

不同矿物吸附磷的吸附率和时间的关系如图 3,在反应时间 40 min 以内,各种矿物对磷的吸附量快速增加,随后进入缓慢增加阶段,反应进行到 180 min

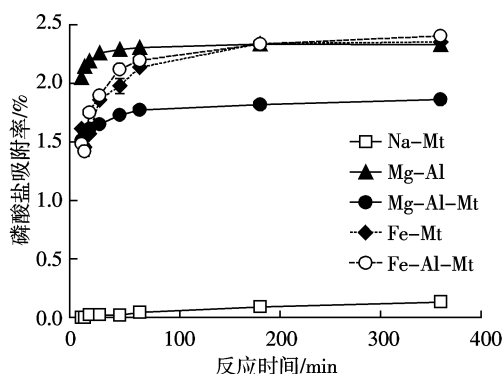


图3 双氢氧化物和改性膨润土的磷吸附动力学

Figure 3 Kinetics of phosphate adsorption in LDH and modified montmorillonite

基本处于平衡,吸附率不再有显著变化。在快速阶段,Mg-Al 的吸附率随时间的变化最快,其次是 Fe-Al-Mt 和 Fe-Mt,Na-Mt 的吸附量变化最慢。随着时间的延长,Mg-Al、Fe-Mt 和 Fe-Al-Mt 对磷的吸附率达到 95% 左右,Mg-Al-Mt 对磷的吸附率为 70%,Na-Mt 对磷的吸附很少,吸附率仅为 5%。

一级动力学方程、准二级动力学方程和 Elovich 方程拟合 5 种矿物对磷的吸附动力学方程,其参数见表 3。从决定系数(R^2)来看,二级动力学方程能够更好地拟合改性蒙脱土对磷的动力学吸附数据(如图 4),其决定系数为 0.999。

准二级动力学方程拟合得出吸附磷的最大吸附量(q_e)与一级动力学方程拟合的结果相近,依次为 Fe-Al-Mt、Mg-Al、Fe-Mt>Mg-Al-Mt>Na-Mt。蒙脱土改性后最大吸附量增加,铁和铝对最大吸附量增加的贡献比镁大。速率常数(h)可反映磷在矿物表面吸附的快慢, h 值越大,反应速率越快。实验结果表明,磷在 Mg-Al-LDH 和 Mg-Al-Mt 矿物表面吸附速率最大,最容易达到平衡;其次是 Fe-Mt 和 Fe-Al-Mt 矿物,在初始阶段有一个吸附过程,然后达到平衡状态;吸附速率最慢的是 Na-Mt 矿物,在反应的时间内未达到平衡。准二级动力学方程是描述吸附的整个过程,如外部液膜扩散、化学吸附,颗粒内扩散,他提供了完全真实的吸附机制,预测研究浓度范围内的吸附行为,它基于化学吸附是速率限制步的假设,强调化学吸附作为速率控制步^[29]。准二级动力学方程与改性蒙脱土磷酸盐的吸附实验数据的拟合,具有很好相关性(R^2 为 0.999),反映磷酸盐吸附的整个过程,通过吸附剂与吸附质之间的配位交换反应。改性蒙

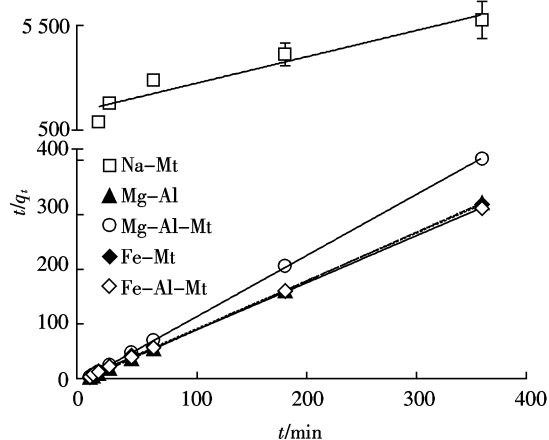


图4 双氢氧化物和改性膨润土的吸附磷的二级动力学方程

Figure 4 Two-order kinetics of phosphate adsorption in LDH and Fe/Al modified montmorillonite

表 3 双氢氧化物和改性膨润土的磷吸附动力学方程的参数

Table 3 Kinetic parameters for phosphate adsorption in LDH and Fe/Al modified montmorillonite

吸附剂	一级动力学方程 $\ln(1-q_t/q_e)=-k't$			准二级动力学方程 $t/q_t=1/h+t/q_e$			Elovich 方程 $q_t=a+b\ln t$		抛物线扩散方程 $q_t=a+bt^{0.5}$	
	q_e	k'	R^2	q_e	h	R^2	b	R^2	b	R^2
Na-Mt	0.08	0.005	0.937	0.08	0.000 7	0.857	0.015	0.801	0.004	0.911
Mg-Al	1.09	1.15	0.579	1.12	2.08	1.000	0.026	0.889	0.006	0.602
Mg-Al-Mt	0.82	1.02	0.222	0.90	0.40	0.999	0.038	0.889	0.010	0.749
Fe-Mt	0.95	0.64	0.172	1.14	0.24	0.999	0.090	0.884	0.025	0.810
Fe-Al-Mt	1.01	0.37	0.433	1.16	0.26	0.999	0.099	0.937	0.026	0.763

注: a, b 为常数, R^2 为决定系数, t 为时间 (min), q_t 为 t (min) 时的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_e 为最大吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), h 和 k' 为吸附速率常数。

蒙脱土对磷吸附过程快速吸附阶段,也就是速率控制阶段,可能是化学吸附。磷酸根首先在改性蒙脱土中的 Mg、Fe 和 Al 氧化物表面发生配位交换反应,随着吸附位点的减少,吸附速率减慢^[29];慢速阶段是磷酸盐通过中孔和微孔扩散到固相内部,磷酸盐吸附或镶嵌在矿物层间^[30]。

镁铝双氢氧化物的速率常数(h)比改性蒙脱土的速率常数要大,说明镁铝双氢氧化物吸附磷的速度要快,且它的吸附主要是化学吸附。Fe-Mt、Fe-Al-Mt 和 Mg-Al-Mt 的吸附除化学吸附以外,是因为金属氧化物进入到蒙脱土的层间,扩大了蒙脱土的层间距,能够容纳更多的磷酸根离子^[31]。

Elovich 方程拟合改性蒙脱土磷酸盐的吸附数据也有很好的相关性(R^2 为 0.89~0.94),这个模型广泛应用到化学吸附过程,因而改性蒙脱土磷酸盐的吸附有可能化学吸附机制在起作用。一级动力学方程拟合的实验数据只是反映吸附过程的初始阶段,除了 Na-Mt 矿物具有较好的相关性外,其他 4 种矿物拟合的实验数据相关性均较差。抛物线扩散方程常用于描述离子在颗粒内的扩散过程,常数 b 值用来解释离子的表观扩散速率。从 b 值的大小看,磷酸盐离子在 Fe-Mt 和 Fe-Al-Mt 颗粒内的扩散速率最大,其次是 Mg-Al 和 Mg-Al-Mt 矿物,Na-Mt 矿物磷酸盐的扩散速率最小,这与层间距扩大有关。比表面积与抛物线扩散方程的速率常数 b 之间有很好的线性关系,其相关系数为 0.960。从动力学方程拟合的决定系数(R^2)来看,Na-Mt 矿物磷酸盐的吸附用抛物线扩散方程描述最为合适,原因可能是磷酸盐镶嵌在矿物层间是一个扩散过程,不涉及化学吸附过程。

3 结论

(1)经过铁、铝氧化物改性后的蒙脱土对污水中磷酸根吸附能力有很大提高。随着 pH 的升高,钠基蒙脱土、镁铝改性蒙脱土、铁改性蒙脱土和铁铝改性

蒙脱土对磷的吸附率都有所减少;而镁铝双氢氧化物对磷的吸附率增加。Mg-Al、Fe-Mt 和 Fe-Al-Mt 对磷去除率约为 95%,比 Mg-Al-Mt 高 40%,比 Na-Mt 高 80%。

(2)用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程描述磷的等温吸附过程,Langmuir 方程中 Q_m 描述的是最大吸附容量大小顺序为 Fe-Al-Mt>Fe-Mt>Mg-Al>Mg-Al-Mt>Na-Mt; Freundlich 等温吸附方程参数 K_F 代表相对吸附容量,Mg-Al 的 K_F 值最高,依次是 Fe-Mt、Fe-Al-Mt 和 Mg-Al-Mt,Na-Mt 的 K_F 值最小,这与 Q_mK_L 的结果一致;Langmuir 等温吸附方程能更好地拟合铁改性蒙脱土和铁铝改性蒙脱土, Freundlich 方程对钠蒙脱土、双氢氧化物和镁铝改性蒙脱土的拟合效果要好。

(3)动力学实验数据表明,在反应时间 40 min 以内,各种矿物对磷的吸附量快速增加,随后进入缓慢增加阶段,反应到达 180 min,基本处于平衡,吸附率不再有显著变化。随时间的延长,Mg-Al、Fe-Mt 和 Fe-Al-Mt 对磷的吸附率达到 95%左右,Mg-Al-Mt 对磷的吸附率为 70%,Na-Mt 对磷的吸附率仅为 5%。改性蒙脱土复合物和 Mg-Al 双氢氧化物对磷吸附符合准二级动力学方程,其决定系数为 0.999,它存在一个快速吸附磷酸盐阶段和一个缓慢吸附磷酸盐阶段。

参考文献:

[1] 刘利花, 吕家珑, 张翠荣, 等. 渭河水体磷素富营养化状况研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25: 639-642.
LIU Li-hua, LÜ Jia-long, ZHANG Cui-rong, et al. Accumulation of various fractions of phosphorus in Weihe river[J]. *Journal of Agro-Environ-ment Science*, 2006, 25: 639-642.
[2] 李燕中, 刘昌俊, 栾兆坤, 等. 活化赤泥吸附除磷及其机理的研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(11): 1775-1779.
LI Yan-zhong, LIU Chang-jun, LUAN Zhao-kun, et al. Phosphate removal from aqueous solutions using activated red mud[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(11): 1775-1779.
[3] 陈智文, 张清, 李晓青. 改性膨润土对东北石灰性土壤磷肥效果影

- 响的研究[J].农业环境科学学报, 2005, 24(1):158-160.
- CHEN Zhi-wen, ZHANG Qing, LI Xiao-qing. Enhanced efficacy of phosphate fertilizer mixed with modified-montmorillonite applied in calcareous soil in the Northeast China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(1):158-160.
- [4] 千方群, 周健民, 王火焰, 等. 粘土矿物对磷的吸附性能及其在水体净化中的应用[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26:447-453.
- GAN Fang-qun, ZHOU Jian-min, WANG Huo-yan, et al. Adsorption of phosphorus on clay minerals and its application in water decontamination[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26:447-453.
- [5] 袁东海, 张孟群, 高士洋, 等. 几种粘土矿物和粘粒土壤吸附净化磷素的性能和机理[J]. 环境化学, 2005, 24(1):7-11.
- YUAN Dong-hai, ZHANG Meng-qun, GAO Shi-xiang, et al. The abilities and mechanisms of adsorption phosphorus in some clay minerals and soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(1):7-11.
- [6] 千方群, 周健民, 王火焰, 等. 不同改性粘土矿物吸附净化磷污染水体的性能比较[J]. 土壤通报, 2010, 41(1):43-46.
- GAN Fang-qun, ZHOU Jian-min, WANG Huo-yan, et al. Phosphate adsorption capabilities of modified clay minerals in phosphate-contaminated water[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2010, 41(1):43-46.
- [7] 朱润良, 朱利中, 朱建喜. AlCl_3 和 CTMAB 复合膨润土同时吸附处理水中非和磷酸根[J]. 环境科学, 2006, 27(1):91-94.
- ZHU Run-liang, ZHU Li-zhong, ZHU Jian-xi. Simultaneous sorption of aqueous phenanthrene and phosphate onto bentonites modified with Al-Cl_3 and CTMAB[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(1):91-94.
- [8] Tian S L, Jiang P X, Ning P, et al. Enhanced adsorption removal of phosphate from water by mixed lanthanum/aluminum modified montmorillonite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 151:141-148.
- [9] Rodrigues L A, Silva M C P. Thermodynamic and kinetic investigations of phosphate adsorption onto hydrousniobium oxide prepared by homogeneous solution method[J]. *Desalination*, 2010, 263:29-35.
- [10] Yan L G, Xu Y Y, Yu H Q, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron aluminum modified bentonites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179:244-250.
- [11] Karageorgiou K, Paschalis M, Anastassakis G N. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139:447-452.
- [12] 王 颖, 沈珍瑶, 呼丽娟, 等. 三峡水库主要支流沉积物的磷吸附/释放特性[J]. 环境科学学报, 2008, 28(8):1654-1661.
- WANG Ying, SHEN Zhen-yao, HU Li-juan, et al. Adsorption and release of phosphorus from sediments from the main branches of the Three-Gorges Reservoir[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(8):1654-1661.
- [13] Gu X Y, Evans L J, Barabash S J. Modeling the adsorption of Cd(II) , Cu(II) , Ni(II) , Pb(II) and Zn(II) onto montmorillonite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74:5718-5728.
- [14] Borgnino L, Giacomelli C E, Avena M J, et al. Phosphate adsorbed on Fe(III) modified montmorillonite: Surface complexation studied by ATR-FTIR spectroscopy[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2010, 353:238-244.
- [15] Borgnino L, Avena M J, Pauli C P. Synthesis and characterization of Fe(III) -montmorillonites for phosphate adsorption[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2009, 341:46-52.
- [16] Zhu M X, Xie M, Jiang X. Interaction of fluoride with hydroxyaluminum-montmorillonite complexes and implications for fluoride-contaminated acidic soils[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21:675-683.
- [17] Inacio J, Taviot-Gueho C, Forano C, et al. Adsorption of MCPA pesticide by Mg-Al -layered double hydroxides[J]. *Applied Clay Science*, 2001, 18:255-264.
- [18] Naidja A, Huang P M, Bollag J M. Activity of tyrosinase immobilized on hydroxyaluminum-montmorillonite complexes[J]. *Journal of Molecular Catalysis: Chemical*, 1997, 115:305-316.
- [19] Chirchi L, Ghorbel A. Use of various Fe-modified montmorillonite samples for 4-nitrophenol degradation by H_2O_2 [J]. *Applied Clay Science*, 2002, 21:271-276.
- [20] Wu P X, Wu W M, Li S Z, et al. Removal of Cd^{2+} from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169:824-830.
- [21] Nowack B, Stone A T. Competitive adsorption of phosphate and phosphonates onto goethite[J]. *Water Research*, 2006, 40:2201-2209.
- [22] Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 298:602-608.
- [23] 安 敏, 文 威, 孙淑娟, 等. pH 和盐度对海河干流表层沉积物吸附解吸磷(P)的影响[J]. 环境科学学报, 2009, 29(12):2616-2622.
- AN Min, WEN Wei, SUN Shu-juan, et al. Effects of pH and salinity on phosphorus sorption and desorption in the surface sediments of the mainstream of the Haihe River[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(12):2616-2622.
- [24] Das J, Patra B S, Baliarsingh N, et al. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions[J]. *Applied Clay Science*, 2006, 32:252-260.
- [25] Zhu M X, Ding K Y, Xu S H, et al. Adsorption of phosphate on hydroxyaluminum and hydroxyiron-montmorillonite complexes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165:645-651.
- [26] Parks G A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems[J]. *Chemical Reviews*, 1965, 65:177-198.
- [27] Cristofaro A D, Violante A. Effect of hydroxy-aluminium species on the sorption and interlayering of albumin onto montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 2001, 19:59-67.
- [28] Holford I C R, Mattingly G E G. A model for the behavior of labile phosphate in soil[J]. *Plant and Soil*, 1976, 44:219-229.
- [29] 姚 超, 曾永斌, 曹燕媛, 等. 聚苯胺/凹凸棒石纳米复合材料对甲基橙的吸附性能[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(2):671-677.
- YAO Chao, ZENG Yong-bin, CAO Yan-yuan, et al. Adsorption of methyl orange on polyaniline/attapulgite nanocomposites[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 38(2):671-677.
- [30] 赵雪松, 胡小贞, 卢少勇, 等. 不同粒径方解石在不同 pH 值时对磷的等温吸附特征与吸附效果[J]. 环境科学学报, 2008, 28(9):1872-1877.
- ZHAO Xue-song, HU Xiao-zhen, LU Shao-yong, et al. Phosphorus sorption by natural calcite and the effects of pH and grain size[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(9):1872-1877.
- [31] Wang C J, Li Z H, Jiang W T, et al. Cation exchange interaction between antibiotic ciprofloxacin and montmorillonite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183:309-314.