

# 改性膨润土吸附剂的制备与性能研究及其吸附水中磷的研究

周梁洪, 张敏, 蔡节奎, 秦泽栋, 张杭

阳光学院土木工程学院, 福建 福州

收稿日期: 2023年3月13日; 录用日期: 2023年5月3日; 发布日期: 2023年5月10日

## 摘要

含钙镁离子的改性膨润土吸附剂(BS600)对水中磷具有良好的吸附性能。本文采用XRD、BET、SEM等手段表征了改性膨润土吸附剂制备后的化学组成、结构和微观形貌。考察了pH、投加量因素对BS600吸附磷酸盐的影响。溶液pH明显影响BS600对水中磷的吸附量。结果表明, 在pH > 4时, BS600对磷酸盐的去除率达到80%。当投加量  $\geq 4.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , BS600对水中总磷的去除率大于95%。根据Langmuir模型拟合, B600和BS600对水中磷酸盐的最大吸附量分别为 $0.1 \text{ mg P}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $11.45 \text{ mg P}\cdot\text{g}^{-1}$ , 改性膨润土吸附剂吸附性得到较大提升。本研究将为低成本改性膨润土吸附剂去除水中磷酸盐提供科学依据和技术基础。

## 关键词

改性膨润土, 磷酸盐, 吸附剂, 钙镁离子

# Research on Preparation and Properties of Modified Bentonite-Based Adsorbent and Its Adsorption of Phosphorus in Water

Lianghong Zhou, Min Zhang, Jiekui Cai, Zedong Qin, Hang Zhang

College of Civil Engineering, Yango University, Fuzhou Fujian

Received: Mar. 13<sup>th</sup>, 2023; accepted: May 3<sup>rd</sup>, 2023; published: May 10<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

The modified bentonite-based adsorbent (BS600) containing calcium and magnesium ions has good

文章引用: 周梁洪, 张敏, 蔡节奎, 秦泽栋, 张杭. 改性膨润土吸附剂的制备与性能研究及其吸附水中磷的研究[J]. 化学工程与技术, 2023, 13(3): 182-188. DOI: 10.12677/hjct.2023.133021

adsorption performance for phosphorus in water. In this paper, XRD, SEM and BET were used to characterize the chemical composition, crystal structure and micro-morphologies of BS600. The effects of pH and dosage on phosphate removal by BS600 were investigated. The pH of the solution obviously affects the adsorption amount of phosphorus in water by BS600. The results show that the adsorption on BS600 reached 80% at pH > 4. The removal rate of total phosphorus in water by BS600 is greater than 95% when the dosage  $\geq 4.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . According to the Langmuir model fitting, the maximum adsorption capacity of B600 and BS600 for phosphate in water is  $0.1 \text{ mg P}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $11.45 \text{ mg P}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. The adsorption capacity of modified bentonite-based adsorbent was greatly improved. This study will provide scientific basis and technical basis for the application of the low-cost modified bentonite-based adsorbent to remove phosphorus in water.

## Keywords

Modified Bentonite-Based, Phosphate, Adsorbent, Calcium and Magnesium Ions

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

水中磷的存在是生物体生长不可缺少的主要元素之一，但也是植物生长的限制因素之一[1]，当水中磷含量过高，会引起水体富营养化问题。现有常用的将废水中磷去除的方法主要有离子交换法[2]、生物法[3]、化学沉淀法[4]和吸附法[5]等。其中，化学沉淀法投加药剂形成的沉淀物需要通过固液分离从污水中分离；生物法通过好氧-厌氧的交替运行来实现除磷，但对于生物的控制要求较高；而吸附法通过表面的物理吸附或者离子交换等方式，实现磷从废水中分离，操作简单，效率高。因此，如何选择高效低价的吸附剂成为了吸附法的重点研究方向。

对于吸附材料的选择，高岭土、膨润土以及生物炭等都能完成对磷的吸附。近几年，制备出低成本、高效的吸附材料成为了除磷吸附剂研究的重点方向。任琪琪等人通过镧对膨润土进行改性，使得改性膨润土对于磷的最大吸附量达到  $10.4 \text{ mg P/g}$  [6]。付瑜玲等人通过对磷酸盐高效吸附的镁铝水滑石进行改性，进一步提升其吸附性能，改性水滑石表现出较好的磷吸附能力，磷酸盐去除率达到了 94.4% [7]。但是对于污水中的磷的处理，不仅仅涉及成本，更涉及处理效率。而对于高岭土和膨润土等无机黏土矿物，虽然便宜易得，但不能有效吸附磷。国内，中国科技大学江宏课题组将废弃生物质浸泡海水并经过煅烧，形成负载氧化镁和氧化钙的生物炭，可以吸收空气中的二氧化碳。国外类似的研究还没有报道。据我们所知，目前采用低成本的材料通过浸泡和煅烧获得海水中的钙镁资源的研究还鲜有报道，因此本项目拟采用无机黏土矿物和废弃生物质获取海水中钙镁资源，并通过煅烧形成负载氧化钙和氧化镁的高效吸附剂。

## 2. 实验部分

### (1) 改性膨润土除磷吸附剂的制备

采用 Na 离子型膨润土(20.0 g)与 1000 ml 过滤后的海水混合，在室温下剧烈磁力搅拌 3 h。然后不断地过滤和洗涤，直到通过硝酸银检测不产生白色沉淀为止，即滤液中已经不存在氯离子。得到固体即为含有  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的膨润土。用烘箱进行干燥，温度恒定  $120^\circ\text{C}$ 。将烘干的样本在空气中进行煅烧，温度恒定  $600^\circ\text{C}$  煅烧 1 h。负载有 MgO 和 CaO 的膨润土吸附剂被称为 BS600。作为对比，膨润土不经过海水

浸渍而直接在 600℃ 以下的空气中煅烧 1 h, 得到的吸附剂被命名为 B600。膨润土分别浸渍同浓度的氯化钙或者氯化镁溶液后, 其余步骤与制备 BS600 的一样, 最后得到的吸附剂被命名为 BCa600 和 BMg600。

## (2) 实验涉及的主要设备

实验设备如表 1 所示。

Table 1. Experimental equipments

表 1. 实验设备

实验仪器	型号	生产厂家
电子分析精密天平	S1-114	丹佛仪器(北京)有限公司
真空干燥箱	DZF-6020	上海一恒仪器科技有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9030A	上海浦东荣丰科学仪器有限公司
振荡培养箱	ZQTY-70	上海知楚仪器
气动搅拌机	8HP	台湾蓝鲨工具集团
连续流动分析仪	SEAL AA3	德国 seal 公司
精密酸度计	UB-7	丹佛仪器(北京)有限公司
场发射扫描电子显微镜	S4800	日本日立公司
X 射线衍射仪	X'Pert Pro	荷兰帕纳科公司
全自动比表面积、微孔孔隙和化学吸附仪	Autosorb-1	美国康塔仪器
X 射线能谱仪	Genesis XM2	美国伊达克斯有限公司
电感耦合等离子体发生光谱	Optima 7000DV	美国珀金埃尔默有限责任公司
热重分析仪	209F3	德国耐驰公司
红外光谱仪	Nicolet iS10	美国热电公司

## (3) 模拟溶液中磷酸盐的吸附实验

在 500 mL 锥形瓶的锥形瓶中, 重复进行三次的吸附实验。将吸附样品分散到磷溶液中, 并通过恒温摇床震荡 1 天。在 pH 为  $7.5 \pm 0.3$  的磷酸盐溶液中进行等温吸附实验, 将初始的磷酸盐浓度调整为 0.1~60 mg P/L 之间。在等温吸附实验结束之后, 采集上清液, 通过光谱仪测定吸附平衡后的磷酸盐浓度。将剩余的固体进行表征分析。样品表面吸附磷酸盐的量( $q_e$ , mg P/g)和去除效率按下式计算:

$$\text{Removal efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad (2)$$

其中,  $V$  (L) 为溶液的体积,  $m$  (g) 为样品质量,  $C_0$  和  $C_f$  (mg P/L) 分别为初始浓度和平衡浓度。

## (4) 实际河水中总磷的吸附实验

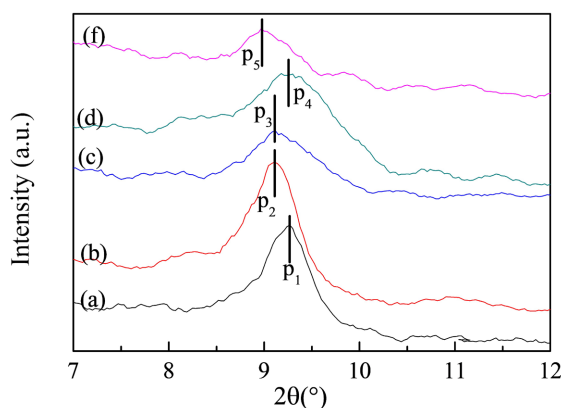
在实际河水总磷吸附的实验中, 首先对于实际的河水样本进行过滤, 去除杂质后, 标定 pH、温度及总磷浓度等。实验中将吸附样品分散在 100 mL 的水样中, 磁吸搅拌 1 h。吸附实验完成后, 采集样本上清液, 采用分光光度法测量吸附平衡后的总磷浓度。

## 3. 改性膨润土吸附剂的结果与讨论

### (1) XRD 分析

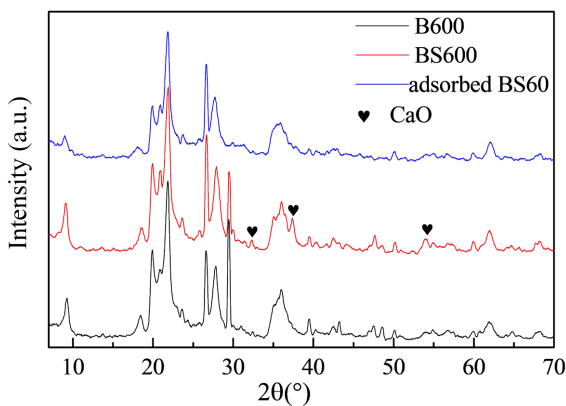
尽管海水中的钠离子浓度远远大于钙镁离子浓度, 但从热力学角度考虑, 钙镁离子的插层作用比碱金属离子更能有效地中和并稳定层长硅酸盐片的永久电荷, 因此会发生离子交换。为了证明样品的成功

制备, 图 1 是样品的 d 001 衍射峰。与 B600 ( $2\theta = 9.24^\circ$ ) 相比, BS600 经过修饰后的 d 001 衍射峰从  $2\theta = 9.24^\circ$  转移到  $2\theta = 8.98^\circ$ 。对应的层间距是从  $9.56 \text{ \AA}$  增加到  $9.84 \text{ \AA}$ 。从图 1 中还可以得到 BCa600 和 BMg600 的层间距分别为  $9.84 \text{ \AA}$  和  $9.70 \text{ \AA}$ 。因此, 可以推断膨润土通过海水浸渍后, 层间的钠离子主要是被海水中的钙离子通过离子交换后取代。由于钙离子的离子半径比钠离子的离子半径要大, 导致取代后的层间距增大。在图 2 中也可以看到, 在  $2\theta = 32.20^\circ$ 、 $37.35^\circ$  和  $53.85^\circ$  都是 CaO 的衍射峰。因而, 从 XRD 分析可知, BS600 吸附剂负载有 CaO。



**Figure 1.** The d 001 diffraction pattern of the sample (a: B600, b: BS600, c: BCa600, d: BMg600, f: BS600 after phosphorus adsorption)

**图 1.** 样品的 d 001 衍射图(a: B600, b: BS600, c: BCa600, d: BMg600, f: 吸附磷后的 BS600)

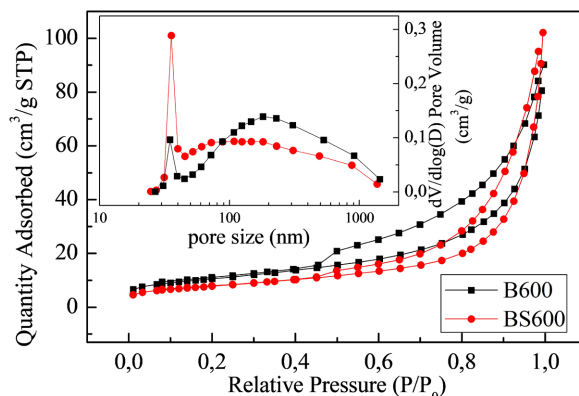


**Figure 2.** XRD pattern of B600, BS600 and BS600 after phosphorus adsorption

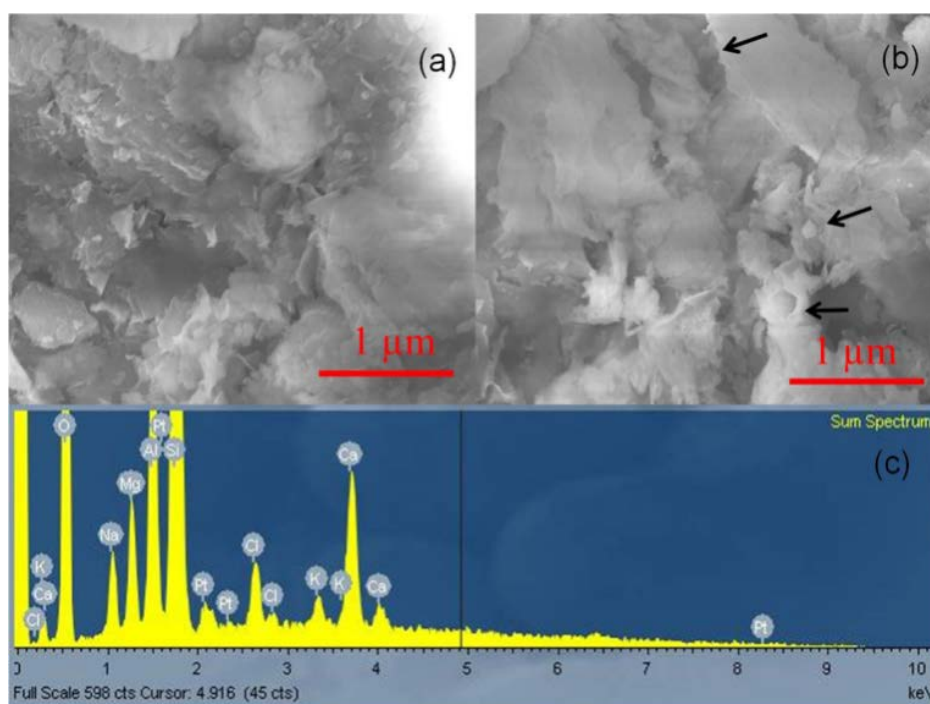
**图 2.** B600、BS600 和吸附磷后的 BS600 的 XRD 图

## (2) BET 和 SEM 分析

如图 3 所示, B600 和 BS600 都属于介孔材料。B600 和 BS600 的比表面积分别为  $37.34 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $27.80 \text{ m}^2/\text{g}$ 。与 B600 相比, BS600 的比表面积大约减少了 25%, 主要是由于 CaO/MgO 颗粒的形成堵塞了膨润土的孔隙, 从而大大降低了 BS600 的比表面积。图 4 是 B600 和 BS600 的 SEM 图和 BS600 的 EDX 图。由图可见, BS600 表面出现细小的氧化钙颗粒(黑色箭头, 图 4(b))。另外的 EDX 分析结果(图 4(c))表明, BS600 的表面含有 Ca、Mg、K 和 Cl, 这些物质显然是从使用过的海水中获得的, 这再次证实了改性的成功, 并证明了获取海水资源制备功能材料是可行的。由 EDX 结果可知, BS600 中 CaO 和 MgO 的含量分别为 7 wt% 和 2 wt%。



**Figure 3.**  $N_2$  adsorption and desorption isotherms and pore-size distribution (inset) for B600 and BS600  
**图 3.** B600 和 BS600 的  $N_2$  吸脱附曲线和孔径分布图



**Figure 4.** SEM patterns of B600 (a) and BS600 (b) and EDX pattern of BS600 (c)  
**图 4.** B600 (a)和 BS600 (b)的 SEM 图及 BS600 的 EDX 图(c)

### (3) 表面电荷特性分析

图 5 是溶液  $pH_i$ - $pH_f$  间的关系曲线。可见，随着起始  $pH_i$  的增加，滴定溶液  $pH_f$  的变化逐渐趋于平缓。B600 和 BS600 电荷零点所对应的  $pH_{zpc}$  分别  $pH = 9.4 \pm 0.1$  和  $7.2 \pm 0.1$ 。经过 CaO/MgO 负载后降低了 BS600 表面的酸度。因而，与 B600 相比，BS600 的表面与磷酸盐之间的静电斥力减弱，这可能是 BS600 即使在碱性环境下也能大量吸收磷酸盐的原因。零电荷点的增加进一步说明 BS600 表面的碱度增加，吸附位点较多，有利于磷酸盐吸附。

### (4) pH 的影响和吸附量分析

图 6(a)是 pH 值对吸附磷的影响。在  $pH = 2 \sim 11$  之间，B600 对磷酸盐的吸附量非常有限( $<5\%$ )。这是由于磷酸盐和带负电荷的膨润土表面之间的静电斥力导致的。对于 BS600 吸附剂，当 pH 值为  $> 4$  时，

BS600 对磷酸盐的吸附量大大增加, 达到 80% 左右。即使在碱性环境中, BS600 对磷酸盐的吸附量也较高 (>80%), 这意味着, 在这种情况下, 可能是由于钙磷酸构型的形成, 而不是静电相互作用, CaO 和磷酸盐之间的高亲和力导致了较多磷酸盐被吸附。图 6(b) 在  $\text{pH} = 7.5 \pm 0.3$  时, B600 和 BS600 对磷酸盐的吸附性能图。通过 Langmuir 模拟计算得到 B600 和 BS600 对磷酸盐的最大吸附量为 0.1 和 11.45 mg P/g (表 2)。根据 Langmuir 方程(3)计算获得 B600 和 BS600 对水中磷酸盐的最大吸附量。

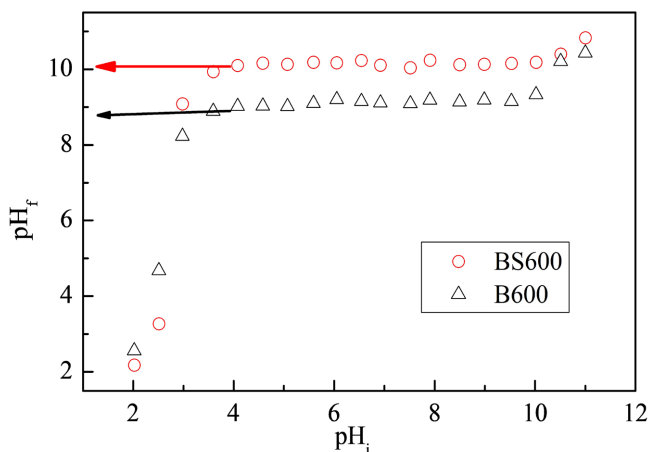


Figure 5. The relationship of  $\text{pH}_i$ - $\text{pH}_f$

图 5.  $\text{pH}_i$ - $\text{pH}_f$  间的关系图

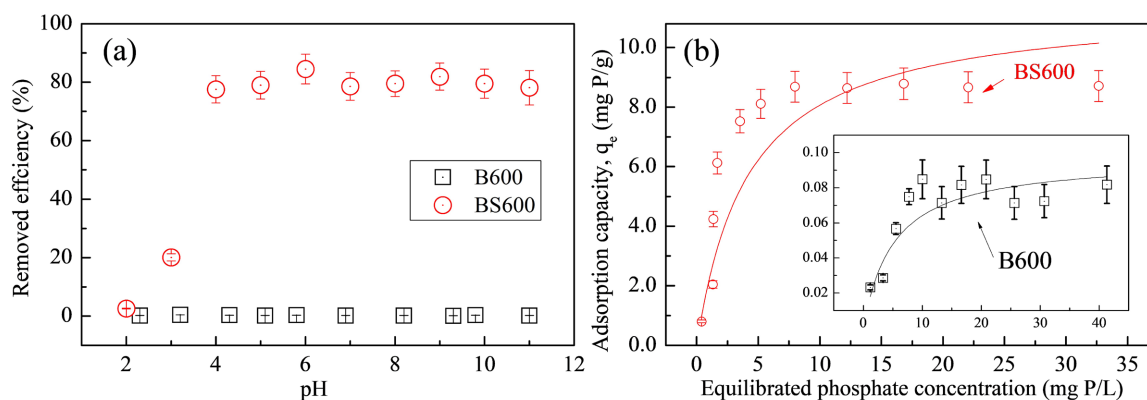


Figure 6. Effect of pH on phosphate removal (a) and adsorption properties of B600 and BS600 for phosphate in water (b)

图 6. pH 对吸附磷的影响(a)和 B600 和 BS600 对水中磷酸盐的吸附性能(b)

Table 2. Model parameters for Langmuir

表 2. Langmuir 模型参数

吸附剂	$R^2$	$K$ (L/mg)	$q_{\max}$ (mg P/g)
B600	0.7668	0.20	0.11
BS600	0.8810	0.31	11.45

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

其中,  $C_e$ : 磷溶液的初始浓度(mg/L);  $q_e$  和  $q_m$  分别是吸附量和最大吸附量(mg/g);  $K_L$ : Langmuir 吸附平衡常数(L/mg)。

#### (5) 实际河水水样中总磷的吸附

如图 7 所示, 通过调节 BS600 投加量, 分析吸附剂的投加量对于投加效率的影响, 投加剂量 1~8 g/L。通过图 7 可以看出, 随着投加量的增加, 去除率快速增大, 主要的原因是由于投加吸附剂越多, 则活跃的吸附点位越多, 吸附点位的增加可以有效的去除水中的总磷。从图中可以看出, 当吸附剂的投加量大于 4 mg/L 时, 样品对于水中总磷的吸附量已经超过 95%, 达到了本次研究的技术指标。并且对于剩余的上清液进行分析, 可以发现, 吸附后, 总磷的残留量可以满足国家二级地表水环境质量标准( $\leq 0.1$  mg/L)的总磷浓度的要求。所以, BS600 具有从实际河水中有效去除总磷的能力。

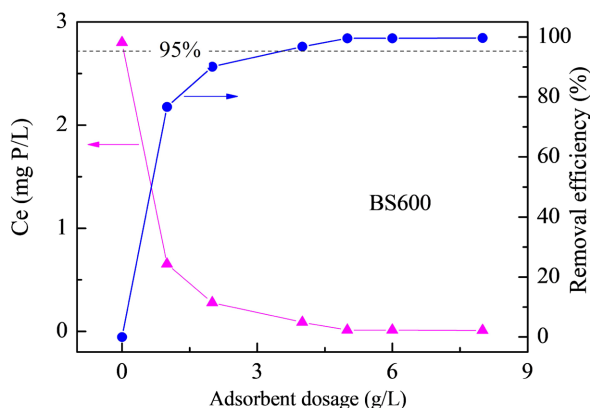


Figure 7. Effect of BS600 dosage on removal of total phosphorus in river water  
图 7. BS600 吸附剂投加量对河水中总磷的去除率影响

## 4. 结论

通过上述研究可以发现, BS600 对于水中磷酸盐有着显著的吸附效果。并且溶液的 pH 值对于水中磷酸盐的吸附有影响。当 pH 值大于 4 的时候, 样品对于水中磷酸盐的去除率达到 80%。通过 Langmuir 模型进行等温吸附研究后发现, BS600 样品对于水中的磷酸盐的最大吸附量为 11.45 mg P/g。当样品的投加量大于 4 mg/L 时, 样品对于水中的磷酸盐吸附效率大于 95%, 且通过对于吸附后的水样进行分析, 发现吸附后总磷残留满足国家二级地表水环境质量标准( $\leq 0.1$  mg/L)的总磷浓度的要求。因此, BS600 具有从实际河水中有效去除总磷的能力。

## 参考文献

- [1] 李晓月, 毛丽惠, 程心茹, 等. FeCl<sub>3</sub> 改性膨胀珍珠岩对水体中磷的吸附研究[J]. 化学工业与工程技术, 2021, 43(3): 45-50.
- [2] 雷岗星, 张保华. 含磷废水处理技术的研究进展[J]. 石油石化节能与减排, 2013, 3(4): 37-40.
- [3] 吴海林, 杨开, 王红宇, 等. 废水除磷技术的研究和发展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(1): 53-54.
- [4] 徐丰果, 罗建中, 凌定勋. 废水化学除磷的现状与进展[J]. 工业水处理, 2003, 23(5): 18-20.
- [5] 马业梅, 刘玉蒙, 苏毅, 李国斌. 改性吸附剂在废水除磷中的研究进展[J]. 化工新型材料, 2021(10): 266-270.
- [6] 任琪琪, 唐婉莹, 殷鹏, 尹洪斌. 铜改性膨润土对底泥内源磷控制效果[J]. 中国环境科学, 2021, 41(1): 199-206.
- [7] 付瑜玲, 严晗璐, 姚天启, 等. 改性镁铝水滑石对黑臭水体中磷的去除效果研究[J]. 中国环境科学, 2021, 41(10): 4032-4038.