

# 改性含铁粘土原矿固磷性能研究

江家焕\*, 姚雨琦, 肖妮, 文慧玲, 郭俊童, 陈金毅#

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2023年1月15日; 录用日期: 2023年2月14日; 发布日期: 2023年2月22日

## 摘要

磷污染控制已经成为长江大保护战略的迫切需求, 高性能除磷材料研究受到广泛关注。本文采用含铁粘土原矿(ICO)进行改性, 制备成热改性粘土原矿(500-CO)和碱/热复合改性粘土原矿(M-CO), 并对两种改性材料吸附回收水中的磷的性能进行评价。结果表明500-CO和M-CO对于含P量10 mg/L溶液中的P去除率均能达到90%以上, 500-CO最大理论吸附量(以P计)为10.98 mg/g, M-CO最大理论吸附量为15.14 mg/g。X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)与扫描电子显微镜(SEM)分析结果表明, ICO改性过后, ICO中的Fe(II)被氧化为Fe(III), Fe(III)在磷酸盐吸附过程中起主要作用, 吸附的产物为FePO<sub>4</sub>。两种改性材料对磷酸盐的吸附过程均符合Langmuir等温吸附模型和准二级动力学模型, 说明磷的吸附是单分子层化学吸附。溶液初始pH值、共存离子SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>对磷酸盐吸附量没有明显影响。高浓度C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>和OH<sup>-</sup>能使M-CO吸附的磷酸盐释放出来。实验结果表明M-CO在固定回收水中磷酸盐方面有很大的应用潜力。

## 关键词

磷酸盐, 含铁粘土原矿, 吸附, 改性

# Study on Phosphorus Fixation Properties of Modified Iron Bearing Clay Ore

Jiahuan Jiang\*, Yuqi Yao, Ni Xiao, Huiling Wen, Juntong Guo, Jinyi Chen#

School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Jan. 15<sup>th</sup>, 2023; accepted: Feb. 14<sup>th</sup>, 2023; published: Feb. 22<sup>nd</sup>, 2023

## Abstract

Phosphorus pollution control has become an urgent need of the Yangtze River conservation strat-

\*第一作者。

#通讯作者。

egy, and research on high-performance phosphorus removal materials has attracted extensive attention. The thermally modified clay ore (500-CO) and alkali/thermal composite modified clay ore (M-CO) were prepared by the modification of iron bearing clay ore(ICO), and the adsorption performance of the two modified materials for phosphorus recovery in water was evaluated. The results show that both 500-CO and M-CO can achieve more than 90% P removal rate in the solution containing 10 mg/L P. The maximum theoretical adsorption capacity of 500-CO (in terms of P) is 10.98 mg/g, and the maximum theoretical adsorption capacity of M-CO is 15.14 mg/g. The results of X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM) showed that Fe(II) in ICO was oxidized to Fe(III) after ICO modification, and Fe(III) played a major role in phosphate adsorption process, and the adsorbed product was  $\text{FePO}_4$ . The adsorption processes of phosphate by the two modified materials are consistent with Langmuir isothermal adsorption model and quasi second-order kinetic model, indicating that phosphorus adsorption is a single molecular layer chemical adsorption. The initial pH of solution, co-existing ions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  had no significant effect on the phosphate adsorption capacity. High concentration of  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  and  $\text{OH}^-$  can release the phosphate adsorbed by M-CO. The experimental results show that M-CO has great application potential in fixing phosphate recovery in water.

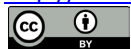
## Keywords

Phosphate, Iron Bearing Clay Ore, Adsorption, Modification

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

磷含量超标是导致水体富营养化的主要因素[1]。长江干流部分断面和中下游湖泊水体中的总磷超标，总磷已经成为长江流域水体主要污染物，磷污染控制已经成为长江大保护战略的重要课题[2] [3] [4] [5]。

吸附法具有高效低耗、应用广泛等特点，受到广泛关注。粘土矿物因具有吸附沉降性能好，来源广泛，成本低，环境友好，在水体富营养化污染治理中得到大量应用，是一种重要的吸附材料[6] [7] [8] [9]。

但粘土矿物大都是阳离子交换型材料[10] [11]，对磷酸根吸附能力弱[12]，且需要进行选矿预处理，增加了工艺环节和成本。本文直接利用含有丰富铁组分的粘土原矿，进行简单处理后用于磷的去除，取得了较好的效果，对水体磷污染控制具有实践价值。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂和材料

磷酸二氢钾、盐酸、氢氧化钠、酒石酸锶钾、钼酸铵、抗坏血酸、硫酸钾、碳酸钠、草酸钠、硫酸等均为分析纯。

含铁粘土原矿(ICO)来自中国湖北省荆门市累托石(黄铁矿)成矿区矿井，其组分如表 1。将 ICO 置于马弗炉，以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温，于  $500^\circ\text{C}$  恒温煅烧 2 h 后自然冷却，用密封袋保存，此材料命名为 500-CO。称量 5 g ICO 加入到 100 mL 浓度为 0.05 mol/L 的 NaOH 溶液中，在恒定的温度下水浴振荡(200 rpm/min,  $25^\circ\text{C}$ ) 6 h 后，过滤后放至鼓风机干燥中干燥 12 h，干燥之后用研钵充分研磨，置于马弗炉中，以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温，于  $500^\circ\text{C}$  恒温煅烧 2 h 后自然冷却，用密封袋保存。此材料命名为 M-CO。

**Table 1.** Composition of iron bearing clay ore  
**表 1.** 含铁粘土原矿组分

组分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TFe	S	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
质量分数/%	31.4	22.91	20.59	11.62	3.53	2.30	2.39	3.57

## 2.2. 分析方法

溶液中的磷酸盐浓度测定方法参照 GB 11893-89, 通过钼锑抗分光光度法测定, 测定出的磷酸盐浓度以 P 元素含量计(mg/L)。

## 2.3. 溶液初始 pH 影响实验

用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液与 HCl 溶液来调节磷酸盐溶液的初始 pH。将 0.2 g 500-CO 和 0.14 g M-CO 分别与 100 mL 初始 pH 为 5~9 的 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液(P 10 mg/L)充分混合后恒温(25℃)水浴振荡(200 rpm/min, 反应时间: 500-CO 1 h, M-CO 2 h), 测定反应终点溶液中的磷酸盐浓度。

## 2.4. 共存离子影响实验

将 0.14 g 500-CO 和 0.14 g M-CO 分别加入到 100 mL 含有不同浓度(10~100 mg/L)共存离子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)的磷酸盐溶液(P 10 mg/L)中来模拟实际废水中共存离子对磷酸盐吸附的影响。恒温(25℃)下 200 rpm/min 振荡, 在反应终点(反应时间: 500-CO 1 h, M-CO 2 h)测定溶液中的磷酸盐浓度。

## 2.5. 等温吸附实验与动力学吸附实验

### 1) 等温吸附实验

0.2 g 500-CO 与 100 mL 不同浓度的磷酸盐溶液(P 10~40 mg/L)充分混合后在恒温下水浴振荡(200 rpm/min, 25℃)2 h 后测定溶液中剩余磷酸盐的浓度(均以 P 计)。0.14 g M-CO 与 100 mL 不同浓度的磷酸盐溶液(P 10~50 mg/L)充分混合后在恒定的温度下水浴振荡(200 rpm/min, 25℃)1 h 后测定溶液中剩余磷浓度。平衡吸附量:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中:  $C_0$  和  $C_e$  是磷酸盐的初始和平衡浓度, mg/L;  $V$  为溶液的总体积, L;  $m$  为吸附剂用量, g。

Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型:

$$q_{e,L} = \frac{K_L q_{L,m} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$q_{e,F} = K_F C_e^n \quad (3)$$

式中:  $q_{L,m}$  为 Langmuir 等温吸附模型的理论最大吸附量, mg/g;  $K_L$  和  $K_F$ : 分别是 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的常数;  $n$  是 Freundlich 等温吸附模型吸附常数。

### 2) 动力学吸附实验

0.2 g 500-CO 与 100 mL 磷酸盐溶液(P 10 mg/L)充分混合后在恒温下水浴振荡(200 rpm/min, 25℃), 分别于 5, 10, 20, 30, 60, 120 min 的时间点取样测定磷酸盐的浓度(均以 P 计)。0.14 g M-CO 与 100 mL 磷酸盐溶液(P 10 mg/L)充分混合后在恒温下水浴振荡(200 rpm/min, 25℃), 分别于 2, 5, 10, 20, 30, 60 min 的时间点取样测定磷酸盐的浓度。

准一级动力学模型和准二级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

式中:  $k_1$  和  $k_2$  分别为准一级动力学模型和准二级动力学模型的吸附速率常数;  $q_t$  为溶液中的磷酸盐在时间为  $t$  时的浓度, mg/L。

## 2.6. M-CO 的磷酸根脱附实验

为验证 M-CO 吸附磷酸盐的可脱附性, 将 0.14 g M-CO 在 100 mL P 溶液(P 10 mg/L)中反应 1h 后添加 0.01 g  $C_2O_4^{2-}$  ( $Na_2C_2O_4$ , 100 mg/L  $C_2O_4^{2-}$ ), 在 60~120min 间隔取样, 测定溶液 P 浓度。0.14 g M-CO 在 100 mL P 溶液(P 10 mg/L)中反应 1 h 后, 过滤烘干, 取 0.1 g 反应后材料, 在 100 mL 的初始 pH 为 9 和 11 的水溶液中反应, 在 5~60 min 间隔取样, 测定溶液 P 浓度。

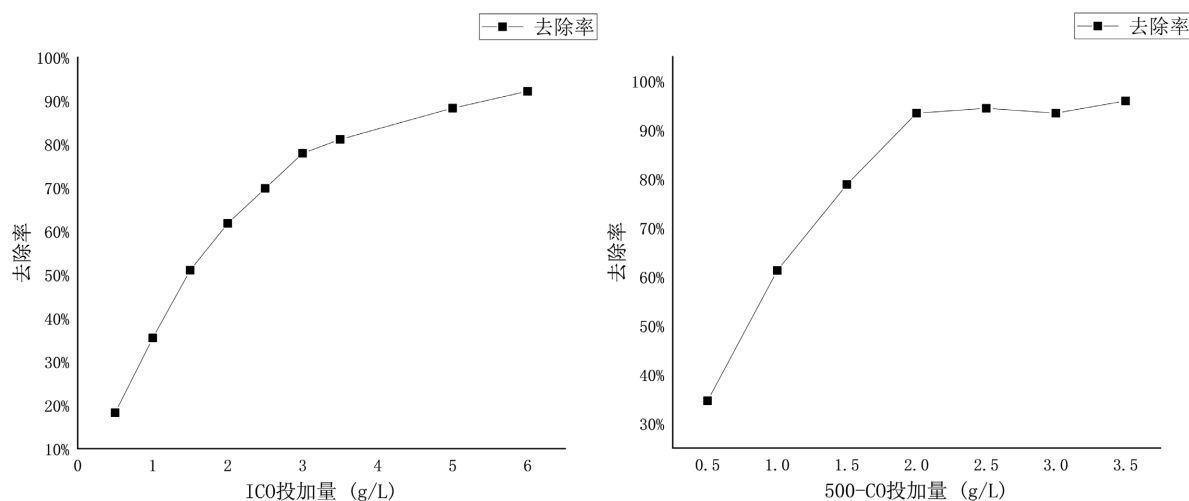
## 3. 结果与讨论

### 3.1. 投加量实验

从图 1 中看出, ICO 在投加量为 6 g/L 时, 对含 P 10 mg/L 的溶液接近最佳吸附效果, 500-CO 在投加量为 2 g/L 时对含 P 10 mg/L 的溶液吸附效果达到最好, 而 M-CO 在投加量为 1.4 g/L 的时候就达到了最佳吸附效果。说明改性后 500-CO 和 M-CO 对磷酸盐都具有更好的吸附效果, 其中 M-CO 效果更好。这是因为 ICO 在氢氧化钠溶液中浸泡后, 能促进原矿中的黄铁矿氧化[13], 使更多的 Fe(II)转化为 Fe(III), 更利于对磷酸盐的吸附[14]。

### 3.2. 溶液初始 pH 对磷酸盐吸附影响实验

从图 2 中可以看出, 溶液初始 pH 在 5~9 时, 500-CO 和 M-CO 均能去除 90% 以上的 P, 随着 pH 升高, 500-CO 和 M-CO 对 P 的去除效果有略微提升, 这可能是初始 pH 增大, 加入材料生成 HFOs (水合氧化铁) 和  $Fe(OH)_3$  絮凝体, 促进 P 的去除[15]。改变溶液初始 pH, 投加 500-CO 和 M-CO, 反应终点 pH 均在 3.4~3.7 之间, 这是因为材料中溶出的  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  水解, 使溶液呈酸性。



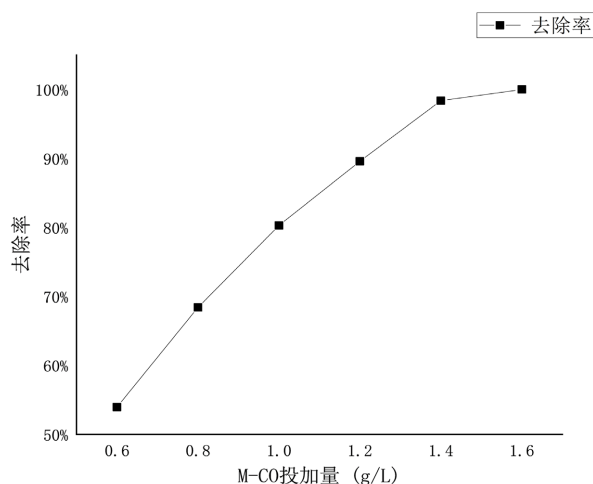


Figure 1. Material dosage curve

图 1. 材料投加量曲线

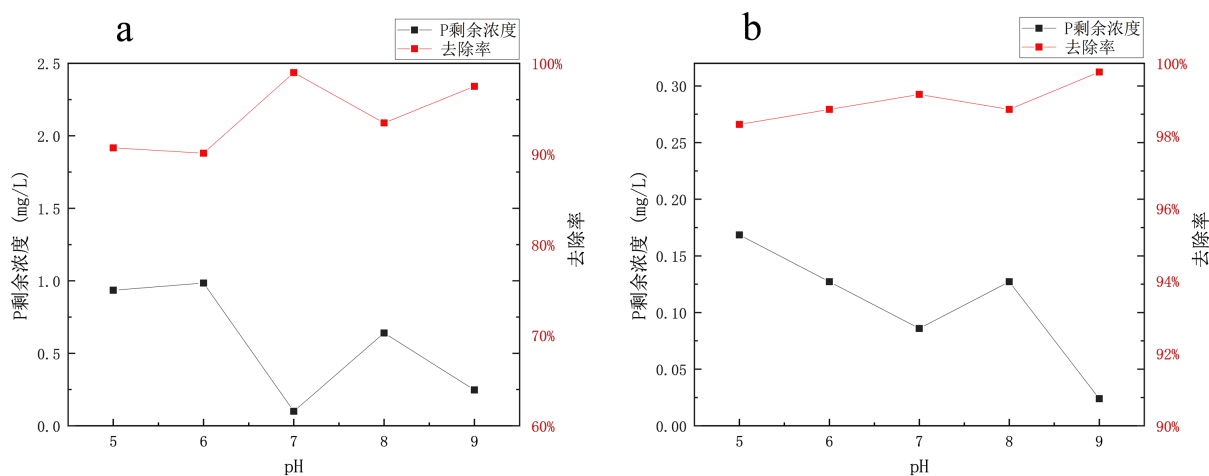
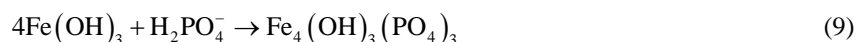
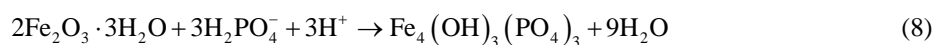
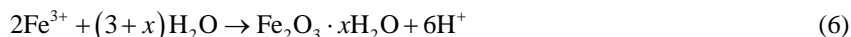


Figure 2. Effect of initial pH of solution on phosphate adsorption (a) 500-CO; (b) M-CO

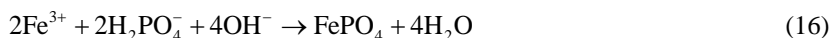
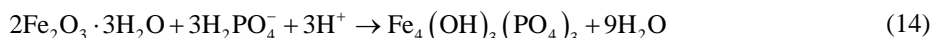
图 2. 溶液初始 pH 对磷酸盐吸附影响(a) 500-CO; (b) M-CO

当 P 溶液的初始 pH 由 5 升至 7 时, 500-CO 和 M-CO 对 P 的去除率分别由 90.7%、98.3% 上升到 98.9%、99.1%。此时溶液呈弱酸性, 对吸附磷酸盐的抑制作用不明显。



溶液初始 pH = 8 时, 去除率略微下降, 500-CO 和 M-CO 对 P 的去除率分别为 93.4%、98.7%, 这是因为弱碱性条件下,  $\text{OH}^-$  与材料表面的 Fe 结合, 与磷酸根基团形成竞争吸附。初始 pH 升至 9 时, 500-CO 和 M-CO 对 P 的去除率提升至 97.5%、99.8%, 这是因为碱性条件下生成的 HFOs 和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  絮凝体促进

了 P 的去除。



### 3.3. 共存离子影响实验

从图 3 和图 4 可以看出, 共存离子  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  对 500-CO 吸附磷酸盐没有产生明显的影响, 高浓度的  $\text{CO}_3^{2-}$  对 M-CO 吸附磷酸盐有一定的抑制作用。这是因为两种材料表面的 Fe 与磷酸盐生成了 Fe-P 的络合物, 而共存离子  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  与 Fe 之无法形成难溶配体, 因此不能与磷酸盐竞争吸附位点。

溶液共存离子  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度提高, 对 M-CO 吸附磷酸盐产生了微弱的抑制作用, 可能是因为随  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度提高, 溶液 pH 上升, 使溶液中的 OH 与磷酸盐形成竞争吸附, 生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 使磷酸盐吸附量下降。

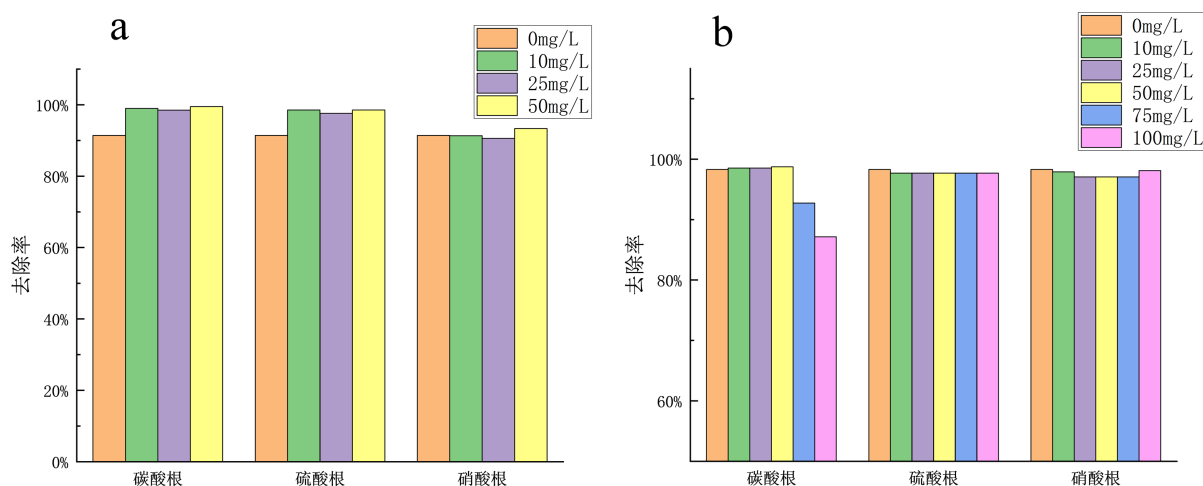
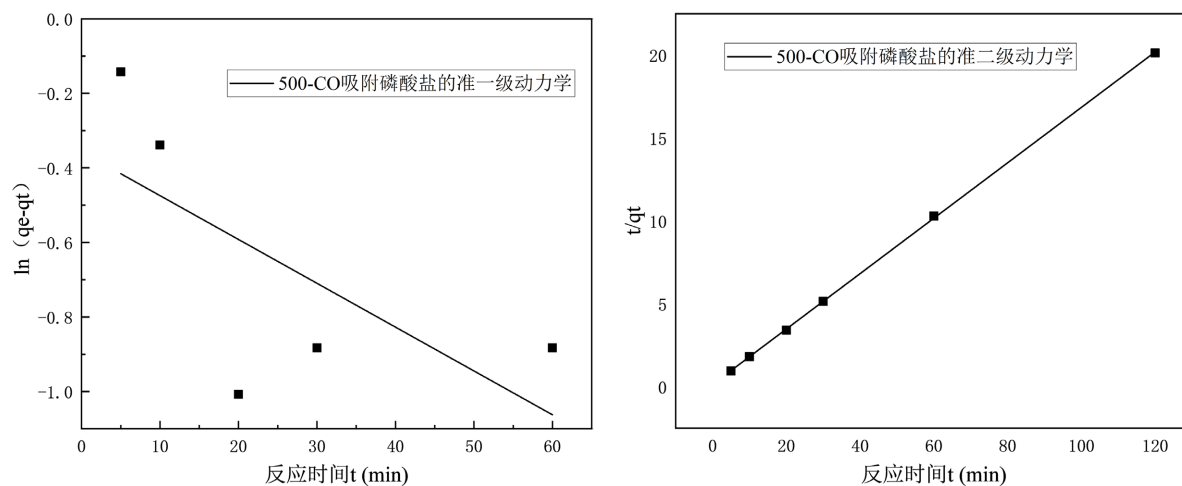
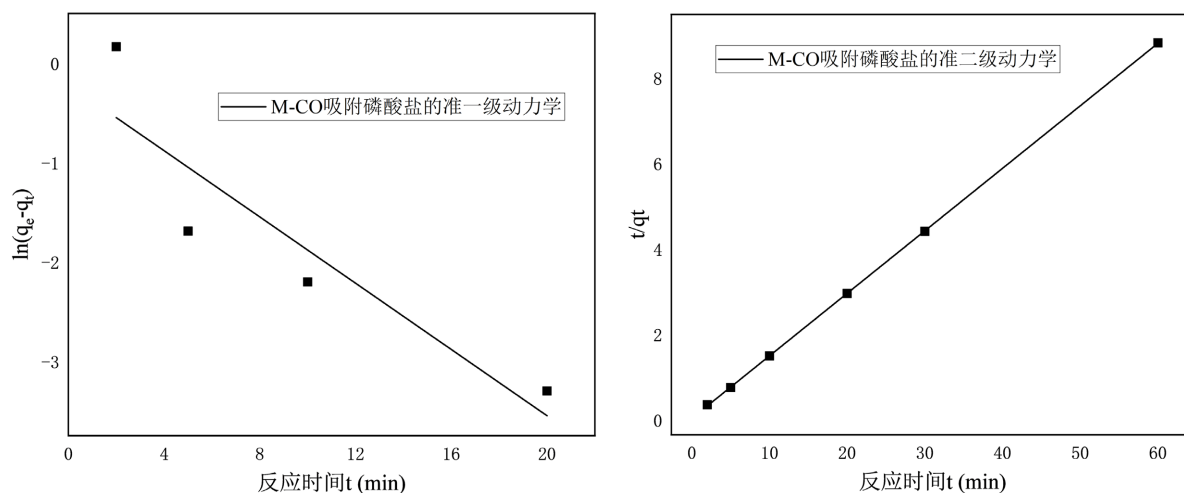


Figure 3. Effect of coexisting ions on phosphate adsorption by (a) 500-CO and (b) M-CO

图 3. 共存离子对(a) 500-CO 和(b) M-CO 吸附磷酸盐影响





**Figure 4.** Adsorption kinetics of 500-CO and M-CO  
**图 4.** 500-CO 和 M-CO 的吸附动力学

### 3.4. 吸附动力学与等温吸附模型

吸附动力学模型的拟合结果如图 4 所示。根据表 2 中的拟合参数, 500-CO 和 M-CO 的准二级动力学模型拟合的  $R^2$  分别为 0.99991 和 0.99998, 大于准一级动力学模型的  $R^2 = 0.44469$  和 0.82702, 因此 500-CO 和 M-CO 对磷酸盐的吸附行为都更符合准二级动力学模型, 表明两种材料对磷酸盐的吸附固定是化学吸附过程。

**Table 2.** Fitting parameters of adsorption kinetics and isothermal adsorption model  
**表 2.** 吸附动力学与等温吸附模型拟合参数

吸附模型	500-CO		M-CO	
	参数	数值	参数	数值
准一级动力学模型	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	5.96	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	6.80
	$k_1/\text{h}^{-1}$	0.01176	$k_1/\text{h}^{-1}$	0.16676
	$R^2$	0.44469	$R^2$	0.82702
准二级动力学模型	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	5.96	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	6.80
	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	0.20429	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	0.58193
	$R^2$	0.99991	$R^2$	0.99998
Langmuir 等温吸附模型	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.06989	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.09795
	$Q_L/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	10.98558	$Q_L/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	15.14047
	$R^2$	0.97144	$R^2$	0.9686
Freundlich 等温吸附模型	$K_F$	1.6604	$K_F$	3.70273
	$n$	0.43002	$n$	0.32511
	$R^2$	0.90993	$R^2$	0.91323

500-CO 和 M-CO 的 Langmuir 等温吸附模型与 Freundlich 等温吸附模型拟合结果如图 5 所示。根据表 2 中的拟合参数, 500-CO 和 M-CO 的 Langmuir 等温吸附模型拟合的  $R^2$  分别为 0.97144 和 0.9686, 大于 Freundlich 等温吸附模型的  $R^2 = 0.90993$  和 0.91323, 这表明 500-CO 和 M-CO 吸附磷酸盐都更倾向于单分子层吸附。

根据 Langmuir 等温吸附模型的拟合结果, 500-CO 和 M-CO 对磷酸盐的最大理论吸附量分别达到了 10.98 和 15.14 mg/g, M-CO 具有更大的吸附量, 进一步证明粘土原矿 ICO 在经过 0.05 mol/L 的 NaOH 溶液的浸泡处理后再进行煅烧, 能提升材料的固磷能力。

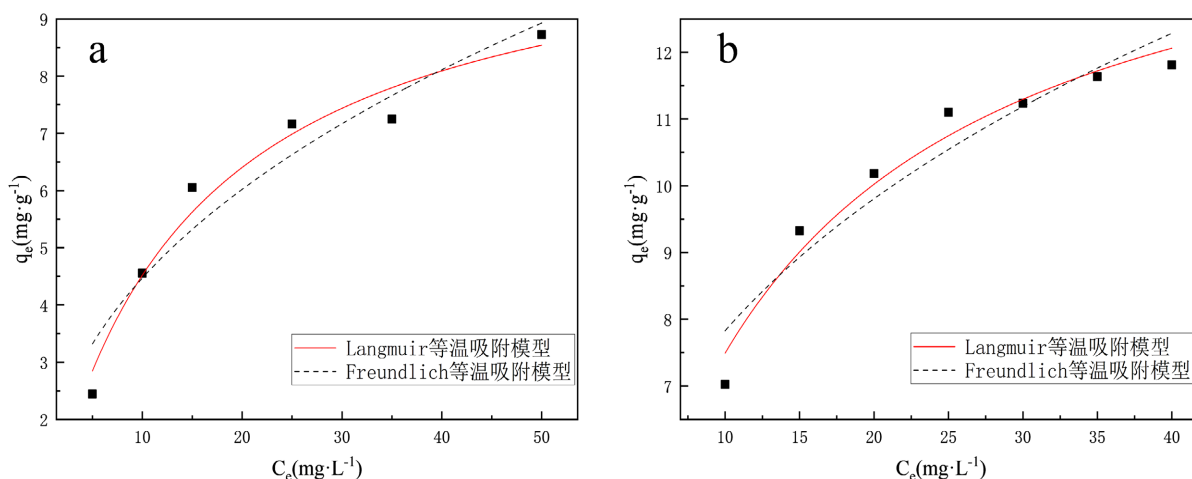


Figure 5. Isothermal adsorption model (a) 500-CO; (b) M-CO

图 5. 等温吸附模型(a) 500-CO; (b) M-CO

### 3.5. M-CO 的磷酸根脱附实验

M-CO 的脱附实验如图 6 所示, 在 100 mg/L  $C_2O_4^{2-}$  溶液中, 材料吸附的 P 有 60% 以上被脱附出来。在 pH = 9 的水溶液中, 吸附磷酸盐 M-CO (原吸附量 = 6.94 mg/g) 脱附量很少, 而在 pH = 11 的水溶液中, 60 min 时的脱附量达到 4.38 mg/g, 脱附率达 63%。磷酸盐主要与材料表面的 Fe 结合生成难溶配体, 被吸附到吸附剂表面,  $C_2O_4^{2-}$  和材料表面的 Fe 结合生成草酸铁, 能与磷酸盐产生竞争吸附, 将磷酸盐脱附出来。在 pH = 9 时, 溶液中的 OH 会先与材料中未反应完的铁结合, 因此脱附量低。在 pH = 11 时, 强碱性条件下过量的 OH 在溶液中能与磷酸盐形成竞争吸附, 将磷酸盐和铁的配合物转化为  $Fe(OH)_3$ , 从而将材料表面吸附的磷酸盐释放出来。这说明 M-CO 吸附的磷酸盐在一定条件下可以再次释放出来, 这为吸附磷酸盐后 M-CO 材料的利用提供了方向, 比如施入土壤中作为磷肥。

### 3.6. SEM 表征

用扫描电镜对 ICO、500-CO 以及吸附磷酸盐前后的 M-CO 进行观察, 结果如图 7, ICO 主要由不规则破碎片状结构堆叠而成, 与 500-CO 相比, ICO 碎片边缘更尖锐, 煅烧后, 500-CO 表面形貌变化不大, 而 M-CO 的表面虽然仍能看到片状结构, 但许多地方已覆盖了一层氧化膜, 这可能是 ICO 经 NaOH 溶液浸泡后再煅烧, 生成的铁氧化物包覆在部分粘土表面。反应后的 M-CO 表面十分粗糙, 附着了许多颗粒, 这说明 M-CO 材料表面成功吸附了 P。

### 3.7. XRD 与 XPS 表征

采用 XRD 对粘土原矿 ICO 和改性材料 500-CO、M-CO 以及吸附 P 后的 M-CO 进行分析, 结果如



图 8 所示, 经过与标准卡片的比对, 发现原矿 ICO 经改性后, 关于  $\text{FeS}_2$  的特征峰在 500-CO 和 M-CO 中已消失, 而 500-CO 和 M-CO 中出现了新的关于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的特征峰, 说明两种改性材料均将  $\text{FeS}_2$  氧化, 并且 M-CO 中含有更多的  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe(III)})$ 。M-CO 在吸附 P 后, 原本属于  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  的特征峰接近消失, 属于  $\text{TiO}_2$  的主要特征峰( $2\theta = 25.281^\circ$ )信号得到略微增强, 这可能是 M-CO 在吸附 P 后, 原本材料中  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  的  $\text{SO}_4^{2-}$  基团被磷酸根基团取代, 生成了  $\text{FePO}_4$ , 而  $\text{FePO}_4$  的主要特征峰与  $\text{TiO}_2$  的主要特征峰叠加, 使特征峰( $2\theta = 25.281^\circ$ )信号得到增强。

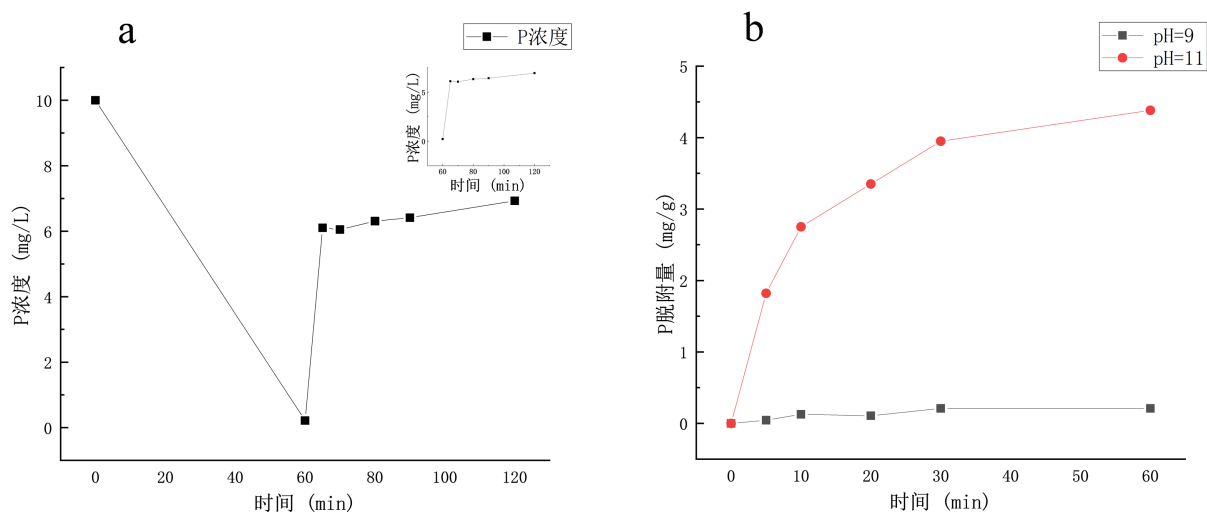


Figure 6. Desorption curves of M-CO in (a) 100 mg/L  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  and (b) alkaline aqueous solutions

图 6. M-CO 在(a) 100 mg/L  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  溶液和(b)碱性水溶液中的脱附曲线

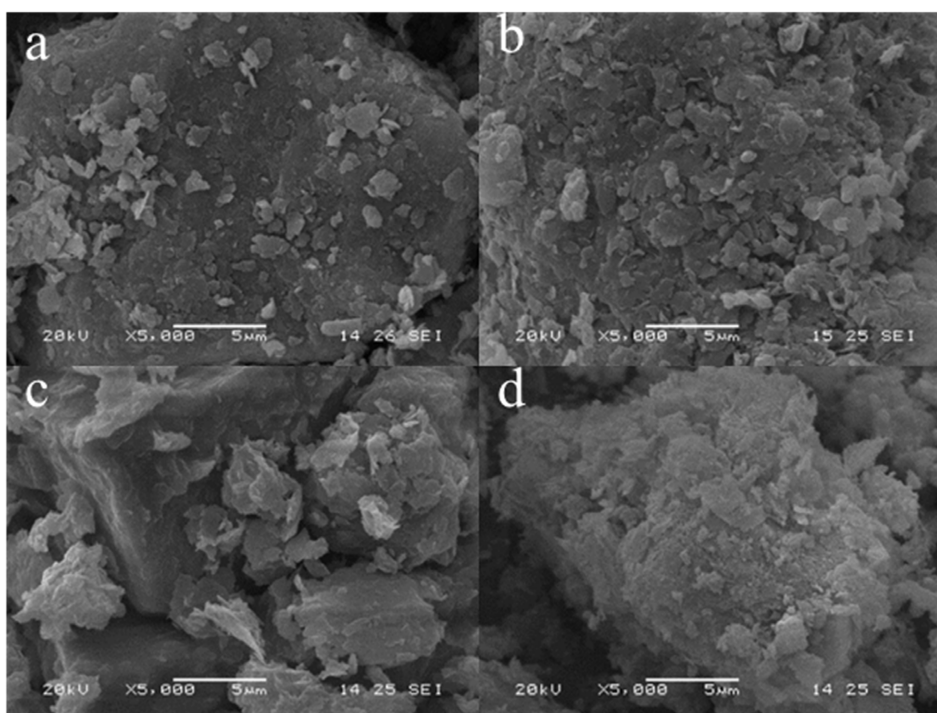
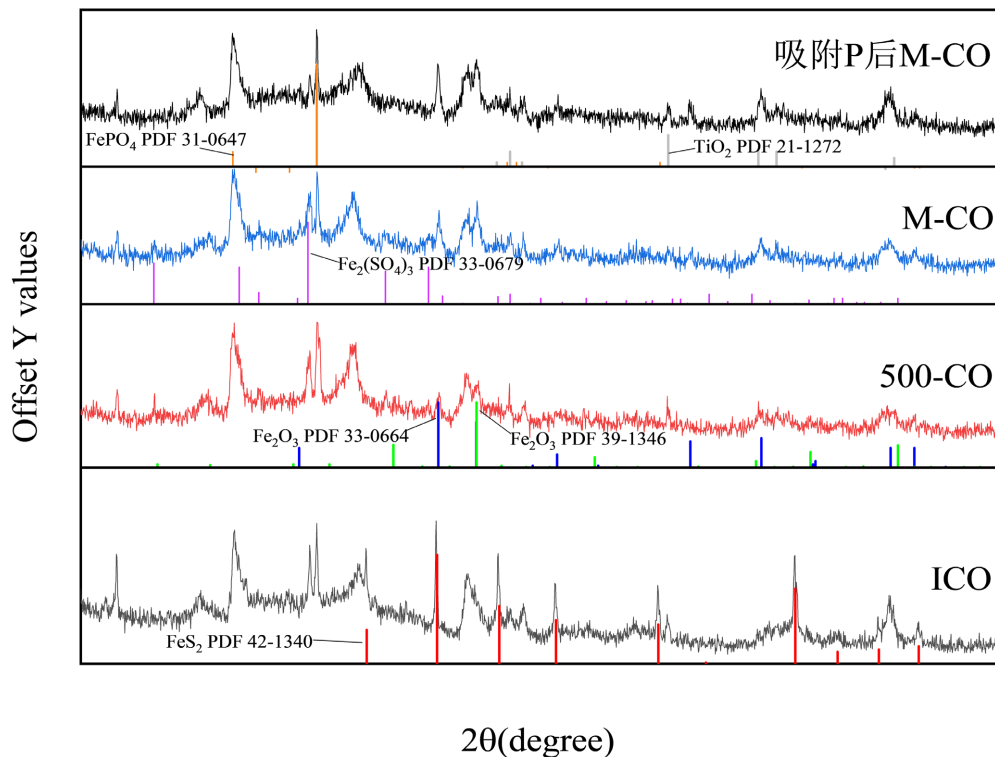


Figure 7. SEM diagram (a) ICO; (b) 500-CO; (c) M-CO; (d) M-CO after phosphate adsorption

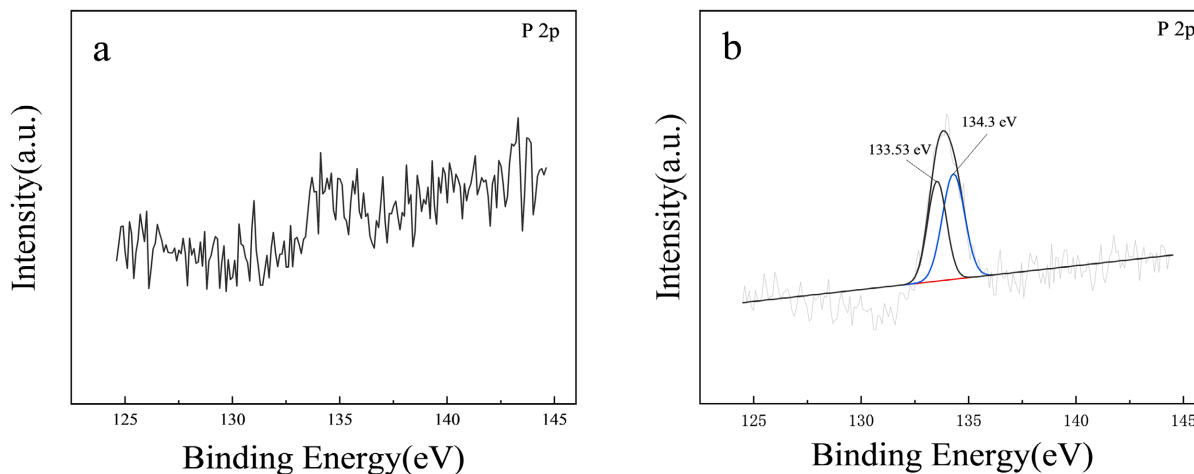
图 7. SEM 图(a) ICO; (b) 500-CO; (c) M-CO; (d) 吸附磷酸盐后的 M-CO



**Figure 8.** XRD patterns of ICO, 500-CO and M-CO before and after adsorption of P  
**图 8.** ICO、500-CO 和吸附 P 前后的 M-CO 的 XRD 谱图

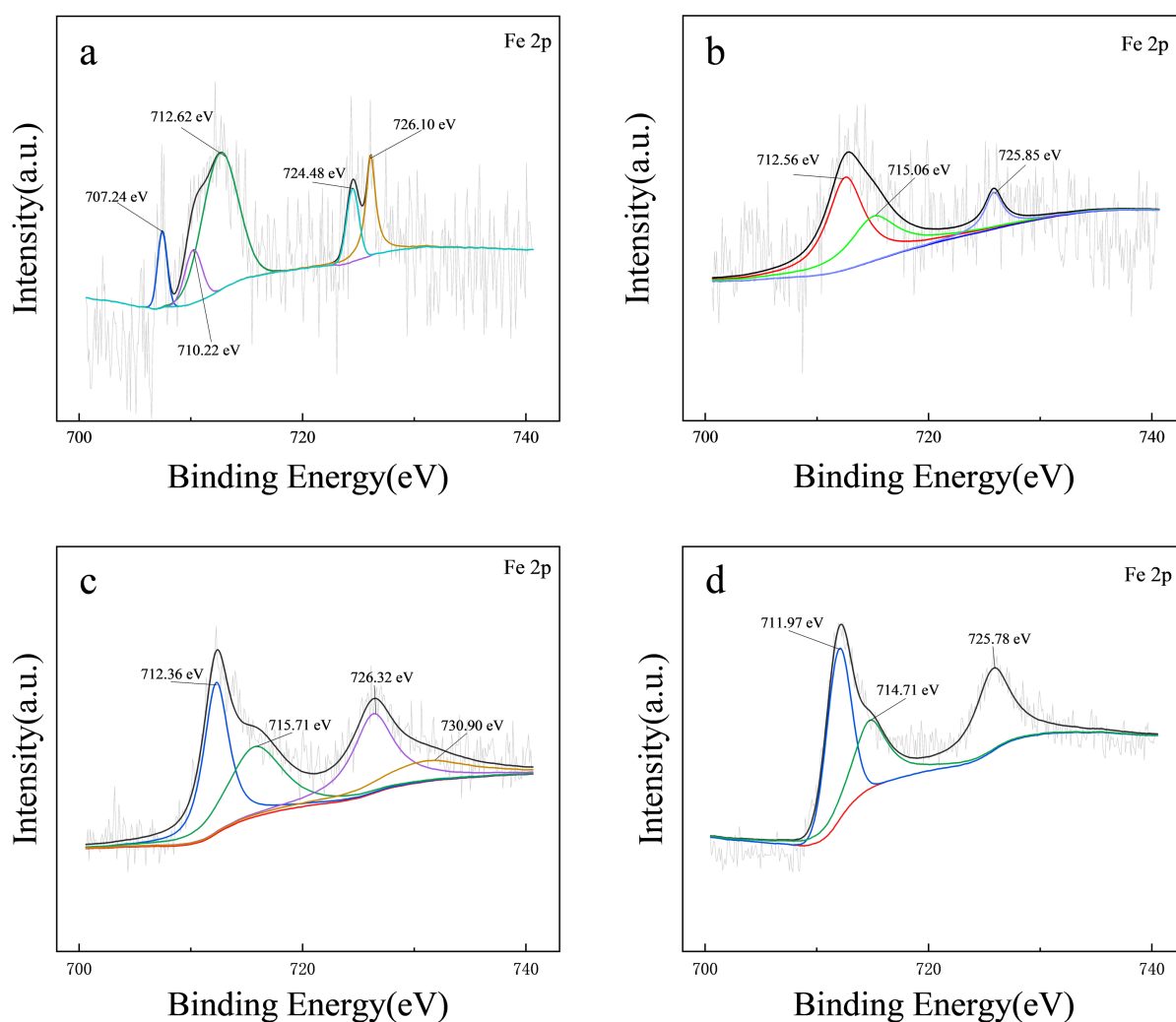
为了进一步研究材料与 P 之间的相互作用,对吸附磷酸盐后的 M-CO 的 XPS 光谱进行了分析,分析结果如图 9、图 10。

M-CO 的 P 2p XPS 谱图中未能观察到关于 P 的谱峰,吸附磷酸盐后, M-CO 的 P 2p XPS 谱图中结合能约 133.9 eV 处出现 P-2p 谱峰,说明 P 成功吸附在材料表面。经拟合,结合能位于 133.53 eV、134.3 eV 的 P-2p 峰分别与  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  对应[16] [17]。这说明在反应过后材料表面吸附了磷酸根基团,这与 XRD 的分析一致。



**Figure 9.** P 2p XPS spectrum (a) M-CO; (b) M-CO after phosphate adsorption  
**图 9.** P 2p XPS 谱图(a) M-CO; (b) 吸附磷酸盐后的 M-CO

ICO 的 Fe 2p XPS 谱图中存在一个结合能位于 707 eV 附近的 Fe 2p 谱峰, 与 FeS<sub>2</sub> 中的 Fe(II) 结合能相匹配, 而在 500-CO 和 M-CO 的谱图中未能观察到此峰, 说明两种改性材料均将 FeS<sub>2</sub> 氧化。Fe 2p XPS 谱图中位于 712 eV 和 725 eV 附近的峰分别对应 Fe(III) 的 Fe 2p<sub>3/2</sub> 峰和 Fe 2p<sub>1/2</sub> 峰, 此外, ICO 中位于 710 eV 附近和 500-CO、M-CO 中位于 715 eV 附近的 Fe 2p 峰, 都对应 Fe(II) 的 Fe 2p<sub>3/2</sub> 峰[18] [19] [20] [21] [22], 在改性后, Fe(II) 的结合能发生改变, 这可能是材料改性过程不仅使材料中的部分 Fe(II) 氧化为 Fe(III), 还使原有的部分 Fe(II) 结合形式发生改变。



**Figure 10.** Fe 2p XPS spectrum (a) ICO; (b) 500-CO; (c) M-CO; (d) M-CO after phosphate adsorption

**图 10.** Fe 2p XPS 谱图(a) ICO; (b) 500-CO; (c) M-CO; (d) 吸附磷酸盐后的 M-CO

#### 4. 结论

1) 通过将含铁粘土原矿 ICO 进行热改性和碱/热复合改性, 制备出 500-CO 和 M-CO, 对低浓度磷酸盐溶液(P 10 mg/L)进行吸附固定, 均实现了 90% 以上的 P 去除率, 500-CO 和 M-CO 最大理论吸附量(以 P 计)分别为 10.98 mg/g, 15.14 mg/g。

2) ICO 材料改性后, 表面的 Fe(III) 对磷酸盐的吸附起主要作用, 对磷酸盐的吸附类型为单分子层化学吸附, 吸附量随初始 pH 在 5~9 内增加有少量提升。

3) 共存离子  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  对磷酸盐吸附量影响较小。 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  和强碱性条件均能使 M-CO 实现脱附, 表明 M-CO 在低浓度磷废水中, 能实现磷回收。

4) 实现了对粘土原矿的利用, 降低成本, 对水体磷污染控制具有实践价值。

## 参考文献

- [1] 陈伟江, 廖月清, 王苗苗, 等. 水体富营养化修复技术研究进展[J]. 应用化工, 2022, 51(2): 531-537.
- [2] 申璐, 刘伟玲, 邓陈宁, 等. 长江流域总磷污染治理相关政策、问题与对策[J]. 环境保护, 2022, 50(17): 37-40.
- [3] 嵇晓燕, 彭丹. “十三五”时期长江流域总磷浓度变化特征[J]. 长江科学院院报, 2022, 39(8): 1-9.
- [4] 尹炜, 王超, 张洪. 长江流域总磷问题思考[J]. 人民长江, 2022, 53(4): 44-52.
- [5] 井柳新, 马乐宽, 孙宏亮, 等. “十四五”时期长江流域总磷管控重点及施策方向解析[J]. 环境保护, 2022, 50(17): 48-51.
- [6] Xie, F.Z., Wu, F.C., Liu, G.J., *et al.* (2014) Removal of Phosphate from Eutrophic Lakes through Adsorption by *in Situ* Formation of Magnesium Hydroxide from Diatomite. *Environmental Science & Technology*, **48**, 582-590. <https://doi.org/10.1021/es4037379>
- [7] 李迎春, 董良飞, 仝驰, 等. 稀土改性凹凸棒土对低浓度磷的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(10): 3214-3222.
- [8] Zamparas, M., Deligiannakis, Y. and Zacharias, I. (2013) Phosphate Adsorption from Natural Waters and Evaluation of Sediment Capping Using Modified Clays. *Desalination and Water Treatment*, **51**, 2895-2902. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.748139>
- [9] 汪逸云, 尹洪斌, 孔明, 等. 镧铝改性凹凸棒粘土对富营养化湖泊有机磷控制效果[J]. 中国环境科学, 2020, 40(9): 3801-3809.
- [10] Akin, I.D. and Likos, W.J. (2020) Relationship between Water Vapor Sorption Kinetics and Clay Surface Properties. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **146**, 6. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GT.1943-5606.0002337](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0002337)
- [11] Delavi, D.G.G., De Noni, A. and Hotza, D. (2013) Deflocculant Consumption of Clay Suspensions as a Function of Specific Surface Area and Cation Exchange Capacity. *Clay Minerals*, **48**, 473-480. <https://doi.org/10.1180/claymin.2013.048.3.04>
- [12] Bacelo, H., Pintor, A.M.A., Santos, S.C.R., *et al.* (2020) Performance and Prospects of Different Adsorbents for Phosphorus Uptake and Recovery from Water. *Chemical Engineering Journal*, **381**, 18. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122566>
- [13] 张英, 覃武林, 孙伟, 等. 石灰和氢氧化钠对黄铁矿浮选抑制的电化学行为[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(3): 675-679.
- [14] 徐垚, 李大鹏, 韩菲尔.  $\text{CaO}_2$  同步氧化 Fe(II)除磷的研究[J]. 工业水处理, 2018, 38(3): 21-24.
- [15] Smith, S., Takacs, I., Murthy, S., *et al.* (2008) Phosphate Complexation Model and Its Implications for Chemical Phosphorus Removal. *Water Environment Research*, **80**, 428-438. <https://doi.org/10.1002/j.1554-7531.2008.tb00349.x>
- [16] Qiao, L.P., Lou, J., Zhang, S.F., *et al.* (2016) The Entrance Mechanism of Calcium and Phosphorus Elements into Micro Arc Oxidation Coatings Developed on  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  Alloy. *Surface & Coatings Technology*, **285**, 187-196. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.041>
- [17] Wang, W., Mohammadi, F. and Alfantazi, A. (2012) Corrosion Behaviour of Niobium in Phosphate Buffered Saline Solutions with Different Concentrations of Bovine Serum Albumin. *Corrosion Science*, **57**, 11-21. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.039>
- [18] Hu, W., Li, M.X., Chen, T.H., *et al.* (2018) Enrichment of U(VI) on *Bacillus subtilis*/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanocomposite. *Journal of Molecular Liquids*, **258**, 244-252. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.021>
- [19] Yamashita, T. and Hayes, P. (2008) Analysis of XPS Spectra of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  Ions in Oxide Materials. *Applied Surface Science*, **254**, 2441-2449. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.063>
- [20] Cui, Q.L., Xu, J.L., Wang, W., *et al.* (2020) Phosphorus Recovery by Core-Shell  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  Biochar Composite from Aqueous Phosphate Solutions. *Science of the Total Environment*, **729**, 10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138892>
- [21] Fanlo, I., Gervilla, F., Mateo, E., *et al.* (2008) X-Ray Photoelectron Spectroscopy Characterization of Natural Chromite from Mercedita Mine (Eastern Cuba): Quantification of the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  Ratio. *European Journal of Mineralogy*, **20**,

---

125-129. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1794>

- [22] Ghods, P., Isgor, O.B., Brown, J.R., *et al.* (2011) XPS Depth Profiling Study on the Passive Oxide Film of Carbon Steel in Saturated Calcium Hydroxide Solution and the Effect of Chloride on the Film Properties. *Applied Surface Science*, **257**, 4669-4677. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.120>