

改性凹凸棒土对尾菜废水中磷的吸附性能研究

周生虎, 张勤虎, 褚润, 蔡立群*, 罗珠珠*, 申岳, 王勇智

甘肃农业大学资源与环境学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2023年4月2日; 录用日期: 2023年5月12日; 发布日期: 2023年5月23日

摘要

尾菜废水中含大量磷元素, 随意排放容易导致水体富营养化, 导致一系列环境问题的产生。本文以天然凹凸棒土(ATP)为原料, 利用 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对其进行处理制得改性凹凸棒土(AL-ATP), 用于尾菜废水中磷的吸附研究。考察了改性剂浓度、不同pH、吸附时间、吸附温度及不同投加量对改性凹凸棒土除磷效果的影响。并通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等测试手段进行表征, 分析改性凹凸棒土的吸附机制。结果表明, AL-ATP对磷的去除效率高于ATP, 当 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度为2 mol/L时AL-ATP对磷的去除效果最好, 最大理论吸附量可达1.09 mg/g。AL-ATP的吸附符合Freundlich等温方程和准二级动力学方程。AL-ATP对磷的吸附性能提升的主要原因在于 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改变了凹凸棒土的孔隙结构并增加吸附点位。

关键词

尾菜废水, 凹凸棒土, 磷, 改性, 吸附

Study on the Adsorption Performance of Modified Attapulgite for Phosphorus in Vegetable Wastewater

Shenghu Zhou, Qinhu Zhang, Run Chu, Liqun Cai*, Zhuzhu Luo*, Yue Shen, Yongzhi Wang

College of Resources and Environment, Gansu Agricultural University, Lanzhou Gansu

Received: Apr. 2nd, 2023; accepted: May 12th, 2023; published: May 23rd, 2023

Abstract

The vegetable wastewater contains a large amount of phosphorus, which can easily lead to eutro-

*通讯作者。

文章引用: 周生虎, 张勤虎, 褚润, 蔡立群, 罗珠珠, 申岳, 王勇智. 改性凹凸棒土对尾菜废水中磷的吸附性能研究[J]. 物理化学进展, 2023, 12(2): 86-98. DOI: 10.12677/japc.2023.122011

phication of water body and a series of environmental problems. In this paper, natural attapulgite (ATP) was used as raw material, and modified attapulgite (AL-ATP) was prepared by treating it with $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, which was used for the adsorption of phosphorus in vegetable wastewater. The effects of modifier concentration, different pH, adsorption time, adsorption temperature and different dosage on phosphorus removal efficiency of modified attapulgite were investigated. The adsorption mechanism of modified attapulgite was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results show that the phosphorus removal efficiency of AL-ATP is higher than that of ATP. When the concentration of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is 2 mol/L, the phosphorus removal efficiency of AL-ATP is the best, and the maximum theoretical adsorption amount can reach 1.09 mg/g. The adsorption of AL-ATP conforms to the Freundlich isotherm equation and the quasi-second order kinetic equation. The main reason for the improvement of phosphorus adsorption performance of AL-ATP is that $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ changes the pore structure of attapulgite and increases the adsorption point.

Keywords

Vegetable Wastewater, Attapulgite, Phosphorus, Modification, Adsorption

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

兰州市是我国主要的高原夏菜产地之一，每年生产蔬菜超 200 万吨[1]。而这些蔬菜在生产、加工运输和其它环节会产生大量的蔬菜废弃物，称之为尾菜。兰州市每年的尾菜产量巨大，约占蔬菜总产量的 30% [2]，而尾菜中含水量高达 90% 以上，在对尾菜进一步加工利用过程中会产生大量的尾菜废水[3]。尾菜废水中含有各种有机和无机杂质，其中磷元素含量较高，随意排放尾菜废水容易导致水体富营养化。因此，控制和去除尾菜废水中的磷对于解决尾菜废水污染问题，从而防止水体富营养化具有重要的现实指导意义。

废水中磷的去除方法主要有生物处理法、化学沉淀法、离子交换法和吸附法[4]。其中，吸附法具有易于操作、去除效率高、成本低等特点，常用于水体中磷的去除研究[5]。凹凸棒土(Attapulgite ATP)是一种天然的水合镁铝硅酸盐，因其比表面积大、离子交换能力强和良好的吸附性能等优点，常作为吸附材料用于水处理领域[6]。然而，天然凹凸棒土受其自身物化性能的限制，对磷的吸附性能并不理想[7]。为了提高凹凸棒土对水体中磷的吸附性能，需要对其进行一定的改性处理[7]。凹凸棒土的改性方法有很多，主要包括酸改性、热改性、无机和有机改性等[8]。其中将无机铝盐用于改性凹凸棒土，能够发挥凹凸棒土和无机铝盐二者的各自优势，增强对磷的吸附能力[9]。因此，本研究将六水氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)用于天然凹凸棒土的改性处理，并将制得的改性凹凸棒土用于尾菜废水中磷的去除研究，旨在为尾菜废水除磷提供实践指导。

2. 材料与方法

2.1. 实验材料与仪器

主要试剂：六水氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，盐酸(HCl)，酒石酸锑钾($\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2$)，钼酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$)，浓硫酸(H_2SO_4)，过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)，抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)，所有试剂均为分析纯，来自天津

市大茂化学试剂厂。凹凸棒土来自甘肃临泽锦诚凹凸棒黏土科技有限公司。

尾菜废水原液取自兰州市榆中县高原夏菜尾菜加工基地。将原液存储于聚乙烯桶，在 0℃ 条件下保存备用。经测定，原液中磷浓度为 90 mg/L，根据实验需求稀释至不同浓度。

主要仪器：THZ-82A 型恒温振荡器，HM-WB20 型微波消解仪，TDL-5-A 型离心机，722 型分光光度计，HGZF-0953 型烘箱，PB-10 型 pH 计，S-4800 型环境扫描电子显微镜，PHI5700 型 X-射线衍射仪，Thermo Nicolet 5700 型红外光谱仪。

2.2. 改性凹凸棒土的制备

将质量为 10 g 的 ATP 分别加入到 100 mL 浓度为 0.5、1、1.5、2、2.5 mol/L 的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中。在恒温振荡器中，以 190 rpm 的转速下振荡 4 h，温度控制为 25℃。然后过滤并洗涤至滤液中滴加硝酸银不再出现白色沉淀为止，即滤液中无氯离子。将得到的滤饼在烘箱中以 105℃ 条件下烘干，再将其碾磨过 200 目筛，记为 AL-ATP，备用。

2.3. 磷的吸附实验

2.3.1. 改性剂浓度影响实验

将质量为 0.3 g 在不同 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度下制备的 AL-ATP，分别加入到 5 个 50 mL 离心管中，每个离心管中均含有 30 mL 磷浓度为 9 mg/L 尾菜废水(原液稀释 10 倍)。在恒温振荡摇床中，以 190 rpm 的转速进行振荡，温度设置为 25℃。另将 0.3 g ATP 加入到 1 个 50 mL 离心管，其中含有 30 mL 磷浓度为 9 mg/L 尾菜废水，作为实验对照。

2.3.2. pH 影响实验

将质量为 0.3 g 的 ATP 和 AL-ATP 分别加入到两组 50 mL 离心管中，每组中有 8 个离心管，每组离心管中均含有 30 mL 磷浓度为 9 mg/L 的尾菜废水(原液稀释 10 倍)。每组利用 0.1 mol/L 的 HNO_3 和 NaOH 调节废水 pH 分别为 3、4、5、6、7、8、9 和 10。在恒温振荡摇床中，以 190 rpm 的转速进行振荡，温度设置为 25℃。

2.3.3. 吸附剂投加量影响实验

将质量分别为 0.05 g、0.1 g、0.15 g、0.2 g、0.25 g、0.3 g、0.35 g 的 ATP 和 AL-ATP，分别加入到两组 50 mL 离心管中，每组中有 7 个离心管，每组离心管中均含有 30 mL 磷浓度为 9 mg/L 的尾菜废水(原液稀释 10 倍)，利用 0.1 mol/L 的 HNO_3 和 NaOH 调节溶液 pH 为 7。在恒温振荡摇床中，以 190 rpm 的转速进行振荡，温度设置为 25℃。

2.3.4. 吸附动力学实验

将质量为 2.0 g ATP 和 AL-ATP，加入到两个 250 mL 锥形瓶中，每个锥形瓶含有含有 200 mL 磷浓度为 9 mg/L 的尾菜废水(原液稀释 10 倍)，利用 0.1 mol/L 的 HNO_3 和 NaOH 调节溶液 pH 为 7。在恒温振荡摇床中，以 190 rpm 的转速进行振荡，温度设置为 25℃。分别在反应进行到 0 min、10 min、20 min、30 min、1 h、2 h、4 h、8 h、12 h 和 16 h 时取样待测。

2.3.5. 吸附等温试验

将质量为 0.3 g 的 ATP 和 AL-ATP 分别加入到两组 50 mL 离心管中，每组中有 6 个离心管。每组离心管中分别含有 30 mL 磷浓度为 0.18、0.9、1.8、9、45 和 90 mg/L 的尾菜废水(原液按不同倍数稀释)，利用 0.1 mol/L 的 HNO_3 和 NaOH 调节溶液 pH 为 7。在恒温振荡摇床中，以 190 rpm 的转速进行振荡，温度设置为 25℃。然后，在 35℃ 和 45℃ 重复上述过程以计算热力学参数。

试验中磷的去除率及吸附量分别按公式(1)和公式(2)计算:

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

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

式中: η 为磷的去除率(%); C_0 为磷的起始质量浓度(mg/L); C_e 为吸附平衡时磷的剩余质量浓度(mg/L); q_e 为吸附平衡时吸附剂的吸附量(mg/g); V 为溶液体积(L); m 为吸附剂的质量(g)。

2.3.6. 测定指标和表征方法

磷浓度采用钼酸铵分光光度法测定[10]。采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测定官能团, X 射线衍射仪(XRD)测定材料晶型结构, 扫描电子显微镜(SEM)测试吸附材料的表面形貌。

3. 结果与讨论

3.1. 影响因素试验

3.1.1. 改性剂浓度的影响

在磷含量为 9 mg/L 的尾菜废水中, 溶液 pH 为 7, 吸附剂投加量为 0.3 g 的条件下。将 ATP 和不同改性剂浓度的 AL-ATP 用于磷的吸附研究, 见图 1。可以看出, 对于磷含量为 9 mg/L 的尾菜废水, ATP 对尾菜废水中磷的去除率为 55.33%, 而 AL-ATP 对尾菜废水中磷的去除率, 随着改性剂浓度的升高, 对磷的去除率先升高后降低。当 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 2 mol/L 时, 去除率最高达到 83.91%, 随着改性浓度继续增加, 其去除率下降, 原因在于表面活性点位饱和后, 多余的 Al^{3+} 发生絮凝, 堵塞了凹凸棒土的孔隙结构[11]。因此 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 最佳浓度选为 2 mol/L。在后续实验中 AL-ATP 均代表 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 2 mol/L 条件下所制备的吸附剂。

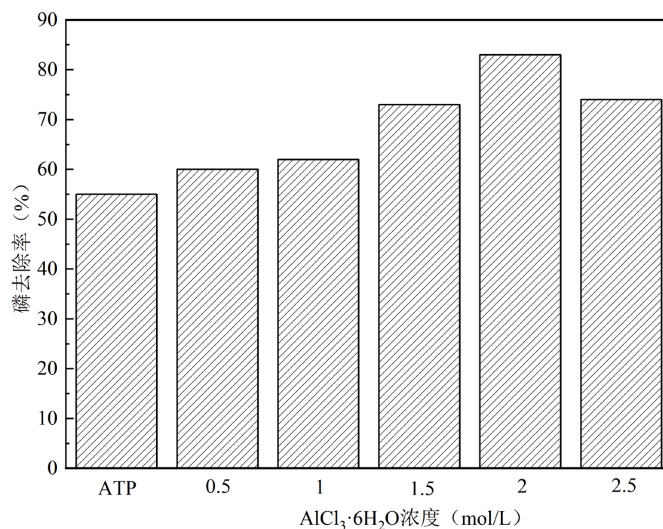


Figure 1. Effect of modifier concentration on phosphorus adsorption

图 1. 改性剂浓度对吸附磷的影响

3.1.2. pH 的影响

在磷含量为 9 mg/L 的尾菜废水中, 吸附剂投加量为 0.3 g 的条件下考察溶液 pH 对 ATP 和 AL-ATP

去除磷的影响, 见图 2。ATP 对尾菜废水中磷的去除率随着 pH 的增加先升高后降低, 在 pH 为 7 的时候达到最大值, 去除效率为 76.85%。在溶液 pH 较低的时候(pH 范围 3~5), ATP 的硅烷醇基很容易质子化形成 SiOH_2^+ , 减少了吸附点位, 因而对磷的吸附能力减弱。当 pH 继续增大时, ATP 的硅烷醇基的质子化程度减弱, 因此 ATP 对磷的吸附能力增强。当溶液 pH 超过 7 时, 由于 OH^- 的含量逐渐增大并与磷产生竞争吸附, 且还会使材料表面带负电, 从而抑制 ATP 对磷的吸附[12]。

AL-ATP 在 pH 为 4~10 的范围内, 对磷的去除效果好于 ATP。随着 pH 的提高, 由于凹凸棒土表面的 Al^{3+} 水解后产生 $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ 、 $\text{Al}_3(\text{OH})_5^{4+}$ 、 $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ 等带正电荷的离子, 利于对磷的吸附[13]。当 pH 到 7 时, AL-ATP 对磷的去除率达到 89.60%。考虑到成本和实际尾菜废水情况, 选择 pH 为 7 作为后续吸附实验的条件。

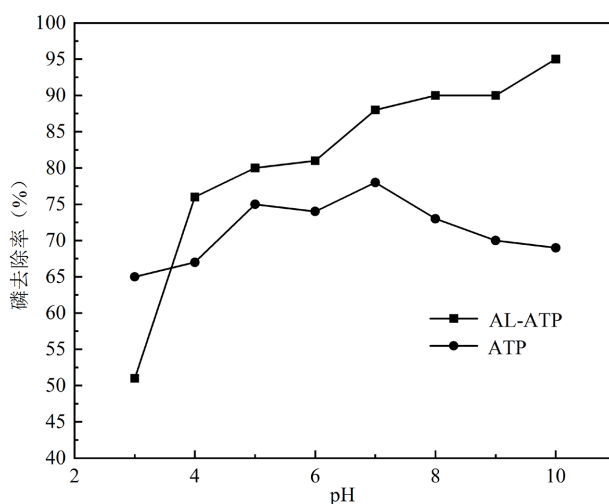


Figure 2. Effect of pH on phosphorus adsorption
图 2. pH 对吸附磷的影响

3.1.3. 吸附剂投加量的影响

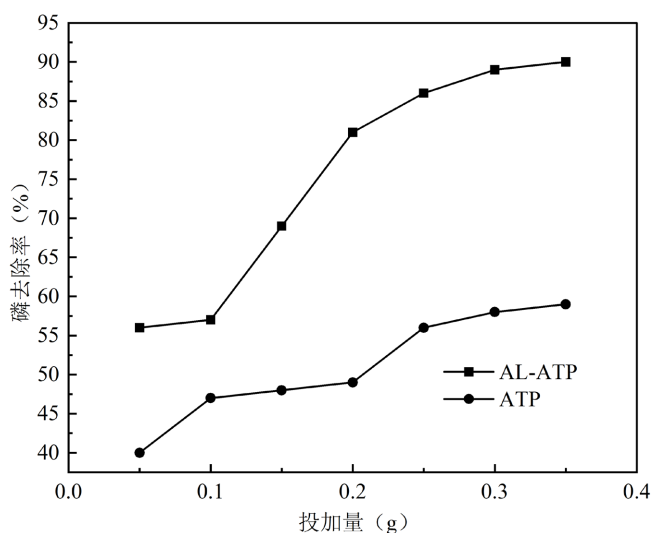


Figure 3. Effect of dosage on phosphorus adsorption
图 3. 投加量对吸附磷的影响

在磷含量为 9 mg/L 的尾菜废水中, 溶液 pH 为 7 的条件下考察投加量对吸附剂去除磷的影响, 见图 3。AL-ATP 在不同的投加量条件下对磷的去除效果均好于 ATP, 两种吸附剂对磷的去除率均随着投加量的增加而升高。当两种吸附剂的投加量为 0.3 g 时, 磷的去除率趋于稳定, 此时 ATP 对磷的去除率可达到 58.56%, 而 AL-ATP 对磷的去除率可达到 88.73%, 继续增加吸附剂的用量, 磷的去除率无明显提高。随着投加量的增加, 吸附剂表面可用于吸附的点位增多, 有更多的磷可以与之结合, 去除率随之增加, 但当吸附达到饱和后再增加投加量去除率不再增加[14]。考虑到投加量为 0.3 g 时, 去除率接近平衡, 因此确定两种吸附剂的最佳投加量为 0.3 g, 即 10 g/L。

3.1.4. 吸附动力学

在磷含量为 9 mg/L 的尾菜废水中, 溶液 pH 为 7, 吸附剂投加量为 10 g/L 的条件下考察两种吸附剂的吸附量随着时间变化的趋势, 见图 4。两种吸附剂的吸附量随着时间的增加而显著增加, 在 12 h 左右基本达到吸附平衡。

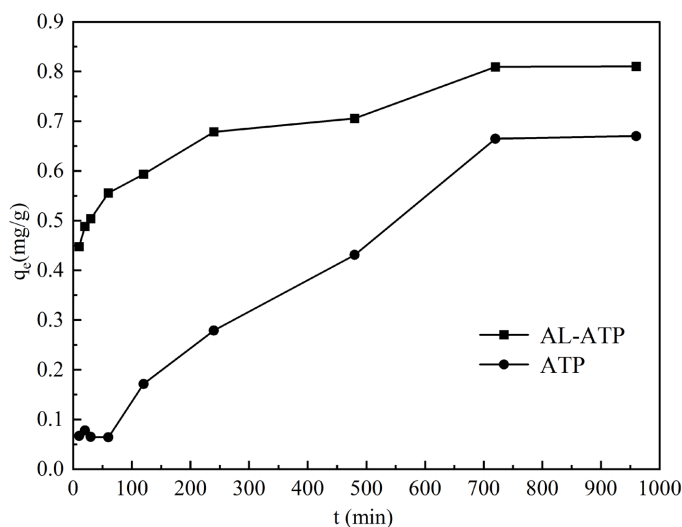


Figure 4. Effect of adsorption time on phosphorus removal by adsorbent
图 4. 吸附时间对吸附剂去除磷的影响

分别采用准一级动力学模型(式 3)、准二级动力学模型(式 4)对上述吸附过程进行拟合。

准一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

准二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (4)$$

式中, q_e 和 q_t 分别为平衡时和 t 时刻的吸附量(mg/g), 为吸附时间, k_1 和 k_2 分别为准一级和准二级动力学吸附速率常数。

拟合结果见图 5 和表 1。通过相关系数(R^2)可以看出, ATP 对于磷的吸附与一级动力学模型拟合效果较好, 说明表明在吸附过程是以颗粒扩散的形式进行[15]。AL-ATP 对磷的吸附二级动力学模型拟合效果较好, 这与王家宏等[8]的研究结果一致, 说明材料表面的孔隙可对磷进行物理吸附, 材料表面的大量官能团也可对磷进行化学吸附。

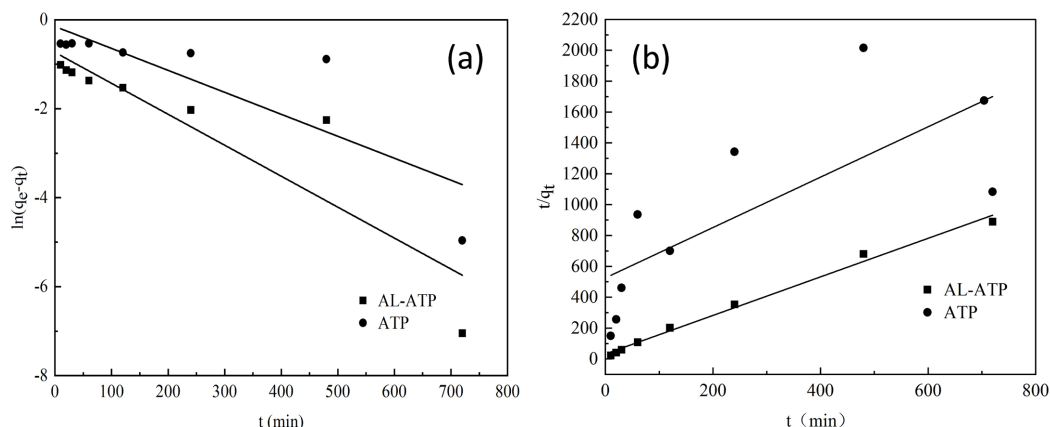


Figure 5. Kinetic model of phosphorus adsorption ((a) quasi first order kinetic model; (b) quasi second order kinetic model)
图 5. 磷吸附的动力学模型((a) 准一级动力学模型; (b) 准二级动力学模型)

Table 1. Kinetic fitting parameters
表 1. 动力学拟合参数

| | 准一级动力学模型 | | | 准二级动力学模型 | | |
|--------|----------|--------|-------|----------|-------|-------|
| | q_e | k_1 | R^2 | q_e | k_2 | R^2 |
| AL-ATP | 0.48 | -0.006 | 0.810 | 0.806 | 1.25 | 0.992 |
| ATP | 0.85 | -0.005 | 0.903 | 0.612 | 1.63 | 0.470 |

3.1.5. 吸附等温线

在溶液 pH 为 7, 吸附剂投加量为 10 g/L 的条件下考察两种吸附剂在不同反应温度和不同磷浓度下的吸附等温线, 见图 6。可以看到在不同温度下, 随着溶液中磷平衡浓度的增加, AL-ATP 和 ATP 对磷的吸附量也相应增加, 在不同的反应温度下 AL-ATP 对磷的吸附能力均大于 ATP。

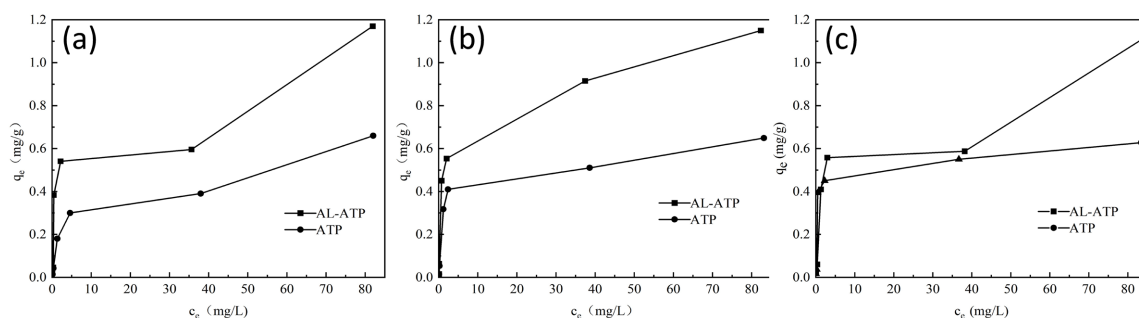


Figure 6. Phosphorus adsorption isotherms of adsorbent at different temperatures: (a) 298 K; (b) 308 K; (c) 318 K
图 6. 不同温度下吸附剂对磷的吸附等温线: (a) 298 K; (b) 308 K; (c) 318 K

将吸附等温试验中的实验数据分别利用 Langmuir 模型(式 5)和 Freundlich 模型(式 6)进行拟合处理。
 Langmuir 吸附等温方程式:

$$\frac{C_e}{q_t} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

Freundlich 吸附等温方程式:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (6)$$

上述两个公式中, q_e 是吸附剂对磷的平衡吸附量(mg/g); C_e 是磷的平衡浓度(mg/L); q_m 是吸附剂对磷的最大吸附容量, (mg/g); K_L 和 K_F 分别为 Langmuir 吸附常数和 Freundlich 常数; $1/n$ 是异质性因子。

两种等温吸附模型拟合后的结果见图 7 和表 2。可以看出, 两种吸附剂对磷的吸附更符合 Freundlich 模型, 代表吸附是发生在异质表面上, 吸附除磷是物理吸附和化学吸附的复杂吸附过程[16]。系统温度从 298 K 增加到 318 K 时, AL-ATP 对磷的最大吸附量从 1.09 mg/g 下降到 0.92 mg/g, 吸附量随温度的升高而降低, ATP 和 AL-ATP 的 $1/n$ 值均都小于 0.5, 说明两种材料对磷的吸附能力较强, 属于易吸附[17]。

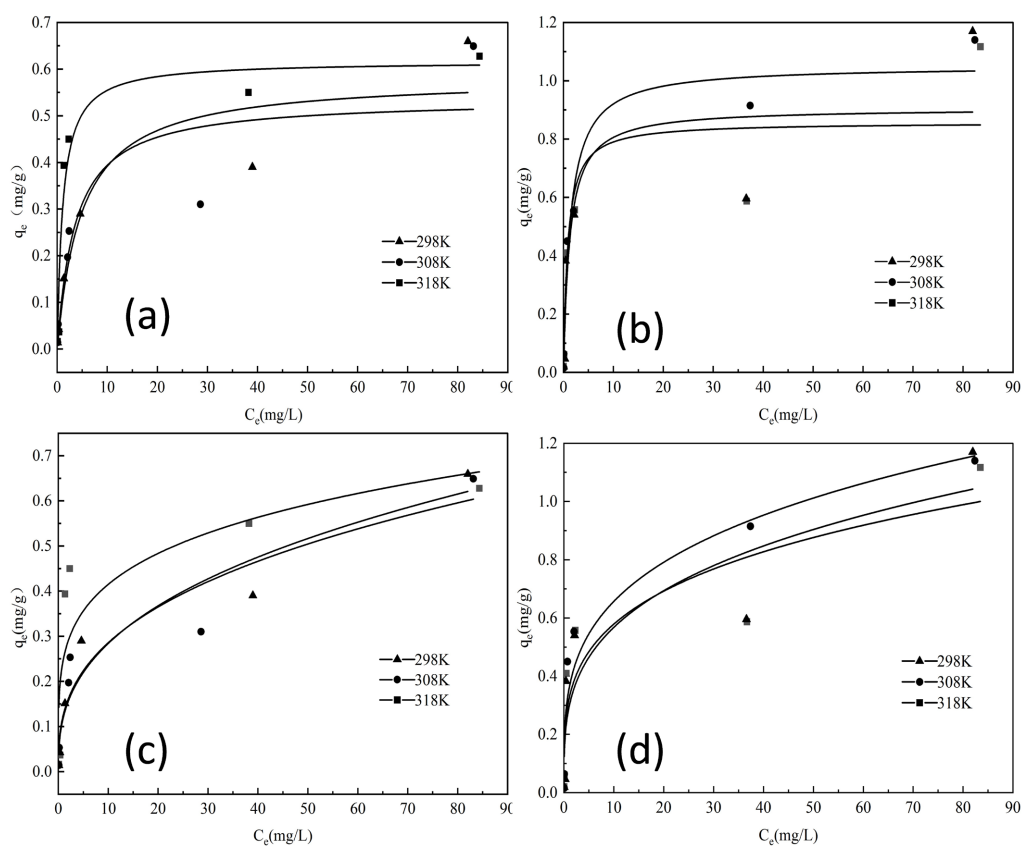


Figure 7. Phosphorus adsorption isotherm model (a) ATP Langmuir model; (b) AL-ATP Langmuir model; (c) ATP Freundlich model; (d) AL-ATP Freundlich model

图 7. 磷吸附等温模型(a) ATP Langmuir 模型; (b) AL-ATP Langmuir 模型; (c) ATP Freundlich 模型; (d) AL-ATP Freundlich 模型

Table 2. Parameters of phosphorus adsorption isotherm models

表 2. 磷吸附等温线各模型参数

| | 温度/K | Langmuir | | | Freundlich | | |
|--------|------|----------|-------|-------|------------|-------|-------|
| | | q_m | K_L | R^2 | $1/n$ | K_F | R^2 |
| AL-ATP | 298 | 1.09 | 0.150 | 0.875 | 0.220 | 0.370 | 0.930 |
| | 308 | 1.06 | 0.330 | 0.903 | 0.340 | 0.300 | 0.937 |
| | 318 | 0.92 | 0.350 | 0.836 | 0.270 | 0.330 | 0.907 |
| ATP | 289 | 0.706 | 0.064 | 0.937 | 0.417 | 0.107 | 0.986 |
| | 308 | 0.975 | 0.024 | 0.879 | 0.460 | 0.082 | 0.948 |
| | 318 | 0.582 | 0.807 | 0.918 | 0.263 | 0.216 | 0.837 |

3.1.6. 吸附热力学

不同温度下吸附速率的变化, 决定了该过程是吸热还是放热反应过程。下列方程式可以用来计算吉布斯自由能变(ΔG°), 熵变(ΔS°)和焓变(ΔH°)等相关的热力学参数。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (7)$$

$$\ln(K_d) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (8)$$

其中 R 是气体常数(8.314 J/mol/K), T 是吸附过程中的反应温度(K), K_d 是从 Langmuir 等温线常数获得的平衡常数, $K_d = 1/K_L$ (L/mg)。将 $\ln(K_d)$ 值与 $1/T$ 分别做纵横坐标, 做一条直线方程, 并用直线的斜率计算反应焓变(ΔH°), 用截距计算熵变(ΔS°)。

吸附剂的热力学拟合结果, 见图 8 和表 3。可以看到, 两种吸附剂的吉布斯自由能变(ΔG°)均为负值, 这意味着在 298 至 318 K 的温度范围内吸附是自发进行的。 ΔG° 值在 -20 至 0 kJ/mol 的范围内, 表示两种吸附剂对磷的吸附以物理吸附为主[18]。磷在 AL-ATP 和 ATP 上吸附的焓变(ΔH)分别为 -32.57 和 -98.69 kJ/mol, 焓变为负值表明两种吸附剂的吸附过程均是放热的。磷在 AL-ATP 和 ATP 上吸附熵变(ΔS°)分别为 94.53 和 301.88 J/mol, 说明两种吸附剂的吸附反应是向着无序方向进行的[19]。

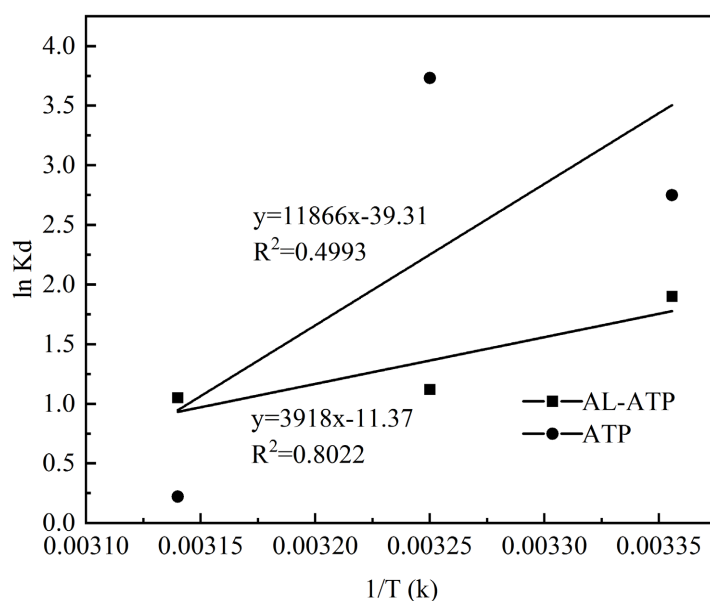


Figure 8. Thermodynamic fitting of adsorbent
图 8. 吸附剂的热力学拟合

Table 3. Thermodynamic parameters of phosphorus adsorption by adsorbent

表 3. 吸附剂吸附磷的热力学参数

| | T(K) | K_d | $\ln K_d$ | ΔH° (kJ/mol) | ΔS° (J/mol/K) | ΔG° (kJ/mol) |
|--------|------|-------|-----------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| AL-ATP | 298 | 6.67 | 1.90 | | | -4.71 |
| | 308 | 3.03 | 1.11 | -32.57 | 94.53 | -2.84 |
| | 318 | 2.86 | 1.05 | | | -2.78 |
| ATP | 298 | 15.62 | 2.75 | | | -6.81 |
| | 308 | 41.67 | 3.73 | -98.69 | 301.88 | -9.51 |
| | 318 | 1.24 | 0.22 | | | -0.58 |

3.2. 材料表征及机理解析

3.2.1. SEM 表征分析

利用扫描电镜(SEM)对 ATP 及 AL-ATP 进行了表征测试,可以直观地观察到它们的微观形态。在放大 20000 倍时的外貌图像见图 9。可以看到,ATP 矿物晶体呈板条状,其棒状单晶排列紧密,以晶体聚集的状态堆加在一起,呈团块状,材料表面粗糙,具有塌陷结构,有较为均匀的孔隙[20]。改性后 AL-ATP 形态样貌发生改变,其棒状晶体结构更清晰,但棒晶结构未发生变化,其棒状晶体不再呈现聚集状态,晶体之间更加分散,更加均匀,材料表面孔隙变小,但数量有所增加,材料表面变得更加粗糙。表明经过改性后,AL-ATP 材料的表面积可以大幅增加,更有利于吸附。ATP 和 AL-ATP 在吸附后它们的棒状晶体被吸附物包裹,特别是 AL-ATP,其棒状晶体的吸附物更多,表明 AL-ATP 比 ATP 的吸附能力更强。

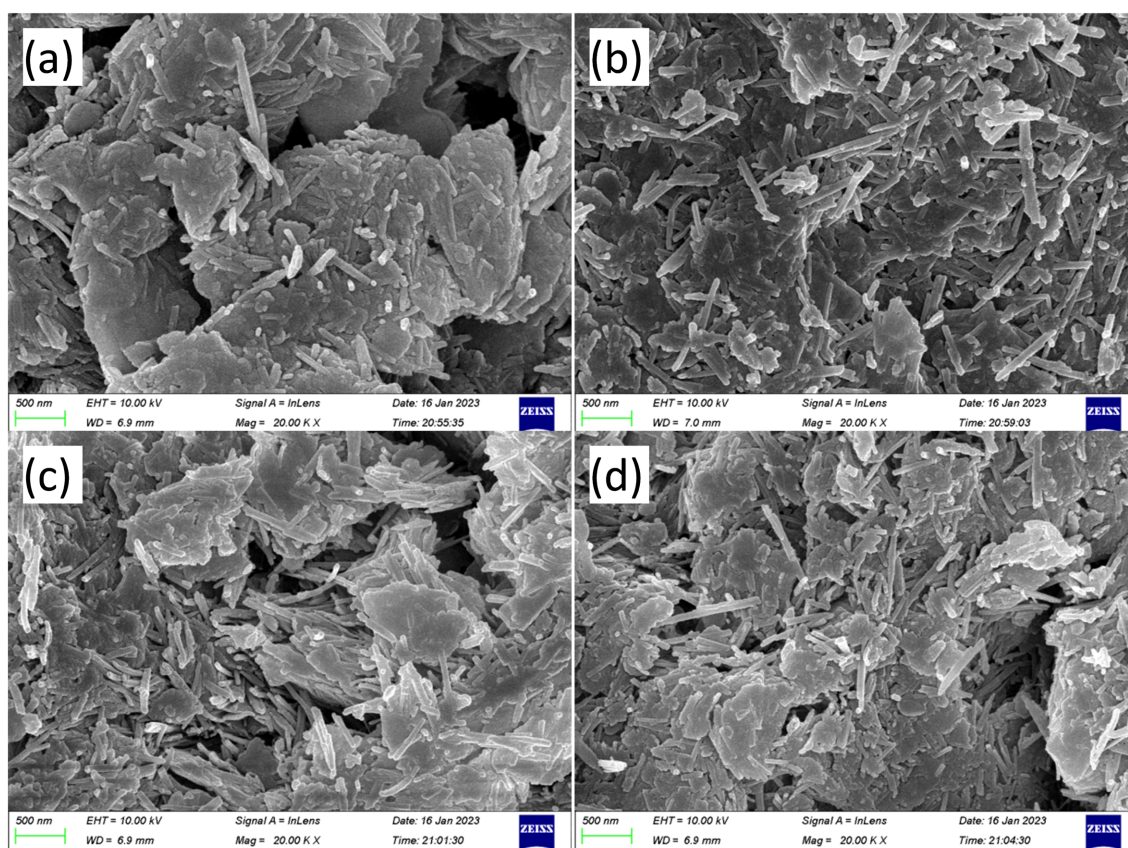


Figure 9. SEM diagram of adsorbent: (a) ATP; (b) AL-ATP; (c) ATP (after adsorption); (d) AL-ATP (after adsorption)
图 9. 吸附剂的 SEM 图: (a) ATP; (b) AL-ATP; (c) ATP (吸附后); (d) AL-ATP (吸附后)

3.2.2. XRD 分析

吸附剂的 XRD 衍射图样,见图 10。经过 XRD 谱图分析可知,ATP 和 AL-ATP 中大部分成分为石英(SiO_2), 2θ 在 19.98° 、 20.8° 、 27.99° 处为凹凸棒土的特征峰[21],在 26.79° 和 30.96° 处为石英和白云石的特征峰[22]。AL-ATP 中 30.96° 的白云石特征峰消失,原因在于改性过程中碳酸盐矿物有被溶解。除此之外,ATP 和 AL-ATP 之间并没有明显的差异,说明凹凸棒土晶体结构相对稳定, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对凹凸棒土晶体结构没有实质影响。ATP 和 AL-ATP 在吸附磷之后,晶型结构也同样没有受到影响。

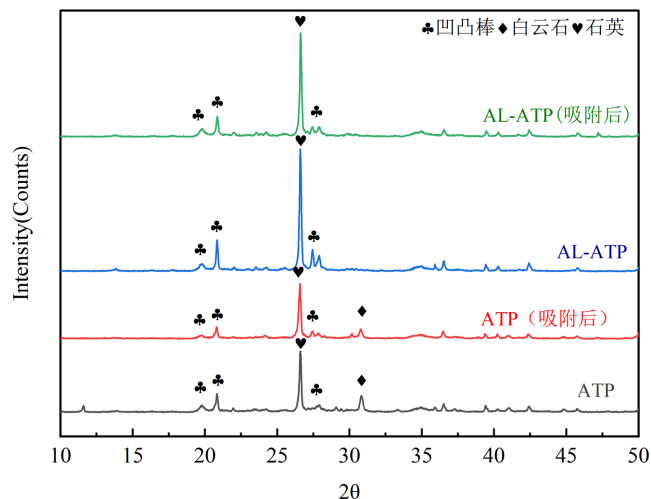


Figure 10. X-ray diffraction pattern of adsorbent
图 10. 吸附剂的 X 射线衍射图

3.2.3. FTIR 分析

ATP 和 AL-ATP 的红外光谱结果, 见图 11。可以看到, 经过改性处理后, 3622 cm^{-1} 处出现的吸收峰拉伸振动明显变强, 这是 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分子中与 Al^{3+} 相连的 OH^- 基团伸缩震动产生的吸收峰, 也是 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中最主要的吸收峰, 说明 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 成功地与凹凸棒土结合[23]。 3547 cm^{-1} 处为 $\text{Al-Fe}^{3+}\text{-OH}$ 或 Al-Mg-OH 的拉伸振动峰, 1651 cm^{-1} 为吸附水的弯曲振动(H-O-H), 1447 cm^{-1} 处为碳酸根的振动峰, 说明 ATP 中含有方解石、白云石等碳酸盐矿物, 774 cm^{-1} 处则为石英 SiO_2 的振动峰[24]。改性处理后, AL-ATP 中 1447 cm^{-1} 处的峰消失, 这表明凹凸棒土样品中所含的碳酸盐矿物被消除了[25]。在 1035 cm^{-1} 处的峰是因为 P-O 键的不对称振动而形成的, 这说明吸附剂表面的羟基被磷所取代[17]。两种吸附剂吸附前后基团未有明显变化, 这说明吸附对两种吸附材料官能团的影响有限。

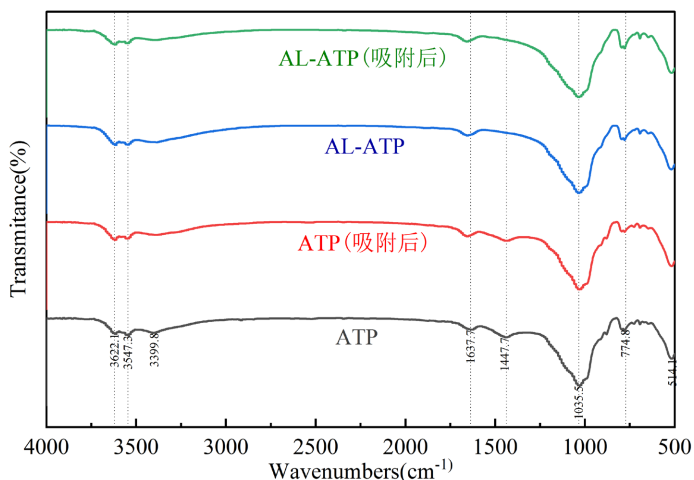


Figure 11. Infrared spectrum of adsorbent
图 11. 吸附剂的红外谱图

4. 结论

(1) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 2 mol/L 时, AL-ATP 对磷的去除效果最佳, 去除率达到 89.60% 。

(2) ATP 的吸附过程符合准一级动力学模型, AL-ATP 的吸附过程符合准二级动力学模型。ATP 和 AL-ATP 的吸附等温线均符合 Freundlich 等温方程, 说明吸附过程属于多分子层表面吸附过程。热力学参数表明, 两种吸附剂的反应过程是自发进行的, 以物理吸附为主, 吸附反应均是放热反应, 是向着无序的方向进行的。

(3) SEM、XRD、FTIR 的表征结果显示, AL-ATP 棒晶的分散程度比 ATP 的棒晶分散程度要好, 且表面粗糙度增加, 但二者的官能团和晶型结构变化不明显。

基金项目

甘肃省青年科技基金计划项目(21JR7RA850); 甘肃省高校产业支撑计划项目(2021CYZC-50, 2020C-39-2)。

参考文献

- [1] 兰州市统计局. 兰州统计年鉴[Z]. 2022.
- [2] 张光全, 巴音, 杜玉明, 等. 黄土高原半干旱地区尾菜高量还田的环境风险及其成本约束机制[J]. 中国生态农业学报, 2022, 30(11): 1827-1841.
- [3] 陈轲, 胡梦月, 徐阳, 等. 尾菜资源利用方式及肥料化技术研究进展[J]. 环境保护与循环经济, 2020, 40(12): 5-10.
- [4] 胡小莲, 杨林章, 何世颖, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 复合材料的制备及其吸附除磷性能[J]. 环境科学研究, 2018, 31(1): 143-153.
- [5] 张小宇, 张世熔, 王新月, 等. 镧改性农业废弃秸秆对养殖废水中磷的去除[J]. 环境化学, 2021, 40(4): 1274-1284.
- [6] 董文凯, 王文波, 王爱勤. 凹凸棒石功能化及其吸附应用研究进展[J]. 高分子通报, 2018(8): 87-98.
- [7] 潘敏, 林旭萌, 黄晓鸣, 等. 热改性凹凸棒石吸附磷的试验研究[J]. 环境科技, 2016, 29(6): 7-12.
- [8] 王文波, 牟斌, 张俊平, 王爱勤. 凹凸棒石: 从矿物材料到功能材料[J]. 中国科学: 化学, 2018, 48(12): 1432-1451.
- [9] 王家宏, 曹瑞华, 郭茹. 聚合氯化铝与凹凸棒土复配改性吸附水体中磷[J]. 水处理技术, 2019, 45(6): 66-69.
- [10] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 62-63.
- [11] 仝驰, 董良飞, 李迎春, 等. 铝改性凹凸棒土黏土除藻性能及机理[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(2): 19-27.
- [12] 王柔, 邹羿菱云, 丁子卯, 等. 凹凸棒石的改性及其在水环境领域的研究和应用[J]. 水处理技术, 2022, 48(9): 6-9.
- [13] 彭喜花, 葛晓燕. 凹凸棒土-聚合氯化铝复合材料处理含磷废水的研究[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(9): 47-49.
- [14] 王闰. 生物质炭对水中氨氮、磷的吸附研究[D]: [硕士学位论文]. 舟山: 浙江海洋大学, 2019.
- [15] 刘扬. 水滑石负载石墨烯吸附材料制备及其对磷酸盐吸附回收研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [16] Deng, S., Wang, P., and Dou, Y. (2016) Polyacrylonitrile-Based Fiber Modified with Thiosemicarbazide by Microwave Irradiation and Its Adsorption Behavior for Cd(II) and Pb(II). *Journal of Hazardous Materials*, **307**, 64-72. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.002>
- [17] 李伟. 改性凹凸棒土对磷、氨氮吸附特性的研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 安徽农业大学, 2020.
- [18] Falayi, T. and Ntuli, F. (2014) Removal of Heavy Metals and Neutralisation of Acid Mine Drainage with Un-Activated Attapulgit. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 1285-1292. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.007>
- [19] El-Said, G.F., Abdelrehim, E.-S.M., Elba, M.E.-S. and Kawy, S.M.H.A. (2019) A Critical Study of Interactive Fluoride Adsorption by Raw Marine Organisms and a Synthetic Organic 2-Amino-3-Cyano-4(4-Nitrophenyl)-6-Phenylpyridine as Adsorbent Tools. *Environmental Monitoring and Assessment*, **191**, Article No. 311.

<https://doi.org/10.1007/s10661-019-7465-5>

- [20] 柴琴琴. 凹凸棒粘土的有机改性及其在养殖废水中的应用[D]: [硕士学位论文]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2016.
- [21] Wang, Y.Z., Shi, J., Wu, R.F. and Zhao, Y.X. (2016) Room-Temperature CO Oxidation over Calcined Pd–Cu/Palygorskite Catalysts. *Applied Clay Science*, **119**, 126-131. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.08.034>
- [22] Lin, S.H., Zhou, T.T. and Yin, S.S. (2017) Properties of Thermally Treated Granular Montmorillonite-Palygorskite Adsorbent (GMPA) and Use to Remove Pb²⁺ and Cu²⁺ from Aqueous Solution. *Clays and Clay Minerals*, **65**, 184-192. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2017.064058>
- [23] 宁寻安, 李凯, 李润生, 温琰茂. 聚合氯化铝的红外光谱研究[J]. 环境化学, 2008, 27(2): 263-264.
- [24] Suárez, M. and García-Romero, E. (2006) FTIR Spectroscopic Study of Palygorskite: Influence of the Composition of the Octahedral Sheet. *Applied Clay Science*, **31**, 154-163. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.005>
- [25] 张勤虎. 不同铝源羟基氧化铝改性凹凸棒土吸附 Cd(Ⅱ)的性能及机理研究[D]: [博士学位论文]. 兰州: 甘肃农业大学, 2021.