

La(OH)₃ 改性膨润土制备及其对磷吸附性能研究

钱程¹, 刘兴勇², 袁基刚², 曹洪岩³

(1. 四川理工学院 分析测试中心, 四川 自贡 643000; 2. 四川理工学院 化学与环境工程学院, 四川 自贡 643000; 3. 四川理工学院 化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要: 采用硝酸镧和氢氧化钠制备 La(OH)₃ 改性膨润土, 利用扫描电子显微镜 (SEM)、能量色散 X 射线荧光光谱仪 (EDX) 和 X 射线衍射分析仪 (XRD) 对改性前后样品的组成、形貌进行表征, 并分析了初始 pH 值、吸附剂添加量和吸附时间对其吸附磷性能的影响。结果表明, 改性后膨润土形貌和成分均有明显变化; 增加改性膨润土用量和吸附时间在一定范围内有助于提高对磷的吸附量, 其吸附动力学可用拟二级动力学方程描述, 等温吸附模型符合 Langmuir 方程。

关键词: La(OH)₃; 改性膨润土; 磷; 吸附性能

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)07-0100-05

Adsorption Properties of Phosphate by Lanthanum Modified Bentonite

QIAN Cheng¹, LIU Xing-yong², YUAN Ji-gang², CAO Hong-yan³

(1. Analytical and Testing Center, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China; 3. School of Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: The La(OH)₃ modified bentonite was prepared by using lanthanum nitrate and NaOH solution as the activation agent. The composition and feature of original and modified samples were characterized by SEM, EDX and XRD. The influences of pH, adsorbent dosage and adsorption time on properties of phosphorus adsorption were investigated through static adsorption test. The results showed that the morphology and composition of bentonite had obvious change after modification with lanthanum content increasing. The adsorption quantity of phosphate could improve by increasing the modified bentonite dosage and the adsorption time within a certain range. The adsorption dynamics could be well described with pseudo-second-order kinetic equation and the adsorption isotherm model was fitted to Langmuir equation.

Key words: lanthanum hydroxide; modified bentonite; phosphate; adsorption properties

随着工业的不断发展, 水体富营养化日趋恶化, 饮用水源的湖泊、水库曾大面积暴发蓝藻水华事件。而磷是造成水体富营养化的主要因素, 因此废水除

磷是水处理领域中亟待解决的问题之一。吸附法具有快速、高效、可再生等优点, 近年来已成为除磷的研究热点^[1~3]。采用吸附法除磷, 关键是寻找一种

基金项目: 四川省科技支撑计划项目(2014GZ0132); 精细化工助剂及表面活性剂四川省高校重点实验室开放基金资助项目(2016JXY03)

高效且廉价的吸附剂。目前已开发出多种吸附剂^[4-6],但均因价格过高在实际应用中受到限制。相比合成吸附剂,天然吸附剂具有材料易得、成本低廉等优点。

在天然吸附剂中,黏土基吸附剂尤其是膨润土受到广泛关注。膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的黏土,由于缺乏金属—OH活性中心以及它表面所带的永久性负电荷导致其显示出很强的阳离子吸附性能和较弱的阴离子吸附性能^[7],但天然膨润土对水中磷的去除率较低。因此,笔者以膨润土为原料制备La(OH)₃改性膨润土,并分析其对磷的吸附性能和特点。

1 试验材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:膨润土、硝酸铜(AR)、NaOH(AR)、HCl(AR)、磷酸二氢钠(AR)。

仪器:pH计、紫外-可见分光光度计、扫描电子显微镜、能量色散X射线荧光光谱仪、X射线衍射分析仪。

1.2 膨润土的改性

称取20 g膨润土(记为Bt),与浓度为0.4 mol/L的La(NO₃)₃溶液按固液比(W/V)为1:10混合,于50℃水浴条件下恒温振荡(150 r/min)12 h;将1 mol/L的NaOH溶液按1滴/s的速度滴入混合物中,pH值调至8.0±1后,继续于50℃水浴条件下振荡(150 r/min)2 h;反应产物经抽滤、洗涤、50℃烘干24 h后制得La改性膨润土,记作La-Bt。

1.3 吸附试验

1.3.1 试验过程

吸附试验在25℃、150 r/min恒温水浴振荡器上进行,La-Bt用量为0.2 g,磷的初始浓度为20 mg/L、用量为25 mL,吸附时间为12 h,采用浓度均为0.1 mol/L的NaOH溶液和HCl溶液调节pH值。吸附结束后,离心取上清液,以蒸馏水作为参比,通过紫外-可见分光光度计在最大吸收波长处(700 nm)测定滤液的吸光度,根据朗伯-比尔定律用标准曲线法计算磷浓度和吸附量,磷的吸附量及吸附率计算分别见式(1)和式(2)。

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, q_t 为 t 时刻膨润土对磷的吸附量,mg/g; V 为溶液体积,L; M 为吸附剂的质量,g; C_0 、 C_t 分别为溶液中磷在吸附初和 t 时刻浓度,mg/L; η 为吸附率,%。

1.3.2 等温吸附模型

试验采用Langmuir和Freundlich^[8,9]等温吸附模型对不同温度条件下不同初始浓度的磷在La-Bt上的吸附数据进行线性拟合。

Langmuir等温吸附方程:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

Freundlich等温吸附方程:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

式中, C_e 为吸附平衡时吸附质的浓度,mg/L; q_e 为吸附平衡时单位质量吸附剂对吸附质的吸附量,mg/g; b 为吸附平衡常数,L/mg; Q_m 为单位质量吸附剂对磷的最大吸附量,mg/g; k_F 、 n 均为Freundlich吸附模型平衡常数。

1.3.3 吸附动力学模型

分别采用拟一级动力学模型^[10]、拟二级动力学模型^[11]和颗粒内扩散模型^[12]对磷的吸附动力学进行模拟。

拟一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

拟二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

颗粒内扩散方程:

$$q_t = k_3 t^{0.5} + c \quad (7)$$

式中, k_1 为拟一级反应常数,min⁻¹; k_2 为拟二级反应常数,g/(mg·min); k_3 为颗粒内扩散速率常数,mg/(g·min^{0.5}); q_e 为磷溶液平衡时的吸附量,mg/g; q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; t 为吸附时间,min; c 为与边界层相关的常数,mg/g。

2 结果与讨论

2.1 SEM和EDX表征

膨润土改性前后的SEM照片和EDX图谱如图1所示。可知,膨润土原料外观棱角分明,表面呈片层状;改性后膨润土表面形貌发生了明显变化,边缘较为平滑,且表面出现球状颗粒。由EDX可知,膨润土表面主要含Al、Si、O、Na和Ca等元素,改性后

出现了La元素,说明La成功负载在膨润土表面。

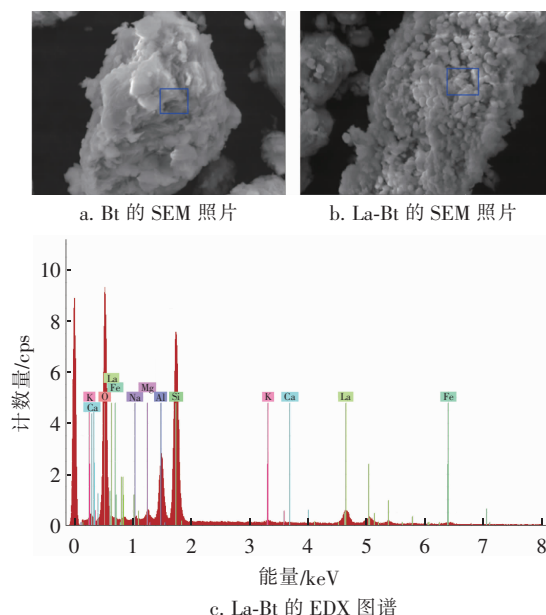


图1 膨润土改性前后的SEM照片和EDX图谱

Fig.1 SEM micrographs and EDX surface analysis of Bt and La-Bt

2.2 XRD 表征

膨润土改性前后的XRD图谱如图2所示。可知, $2\theta = 5.93^\circ$ 处的膨润土底面间距^[13]为1.48 nm。经 $\text{La}(\text{OH})_3$ 改性后,峰左移至 $2\theta = 5.52^\circ$,底面间距增大至1.59 nm,表明 $\text{La}(\text{OH})_3$ 进入了膨润土层间,且层间距增大。同时,改性后的膨润土在 $2\theta = 15.52^\circ$ 、 39.39° 、 48.62° 处出现了新的衍射峰,分别表示 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的(100)、(201)和(211)晶面衍射峰(JCPDS card 36-1481),表明La以 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的形式负载到膨润土上。

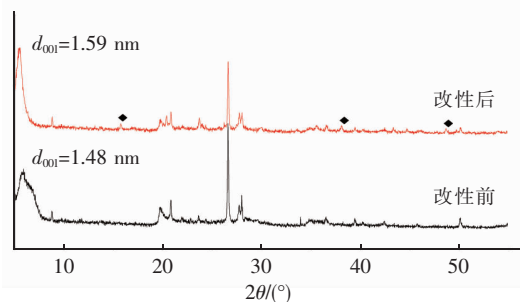


图2 膨润土改性前后的XRD图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns for Bt and La-Bt

2.3 初始pH值对改性膨润土吸附性能的影响

试验结果表明,在 25°C 、吸附时间为12 h条件

下,当pH值为3~7时,对磷的吸附量无明显变化,平均平衡吸附量为 11.5 mg/g ;当pH值为7~8时,吸附量下降明显,pH值=8时平衡吸附量为 8.2 mg/g 。分析原因,pH值为3~7时,磷主要以 H_2PO_4^- 的形式存在, $\text{La}(\text{OH})_3$ 以 $\text{La}(\text{OH})_2^+$ 的形式存在,有利于进行 H_2PO_4^- 与 $\text{La}(\text{OH})_2^+$ 的反应,从而促进吸附;pH值为7~8时,磷主要以 HPO_4^{2-} 形式为主,且膨润土表面带负电,不利于 HPO_4^{2-} 的吸附^[11]。

2.4 La-Bt 投量对膨润土吸附性能的影响

试验结果表明,随着La-Bt投量的增加,吸附率呈现先增加后趋于稳定的趋势。且当吸附剂投量 $> 0.2 \text{ g}$ 后,吸附率增加不明显。这是由于增加吸附剂投量能增加吸附空间,磷含量一定的情况下,增加吸附剂投量能提升吸附效果;当吸附剂过多时,会产生过量的吸附空间,吸附活性位不能被充分利用,因而在投量超过一定量时出现了吸附效果不佳的现象。

2.5 吸附动力学

初始磷浓度对La-Bt吸附磷的影响见图3。

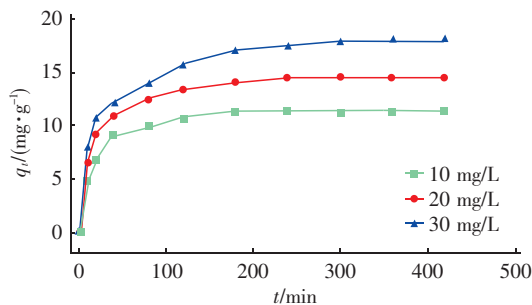


图3 初始磷浓度对La-Bt吸附磷的影响

Fig.3 Effects of phosphorus adsorption at different initial concentration

由图3可知,不同初始浓度下,La-Bt对磷的吸附均呈现快速吸附—缓慢吸附—吸附平衡的规律。在初始阶段,随着吸附时间的增加,La-Bt对磷的吸附量不断增大;当吸附时间 $> 180 \text{ min}$ 后,吸附量随时间的变化不明显,说明吸附达到平衡。另外,吸附初期的吸附速率较快,这是由于初始阶段磷酸根离子浓度较高,并且La-Bt中存在较多的吸附位,使得吸附快速进行;但随着时间的延长吸附位逐渐减少,再加上溶液中磷酸根浓度不断降低,导致了吸附速率的下降。

表1为计算后的拟一级动力学、拟二级动力学和颗粒内扩散模型的参数。可以看出,拟二级动力

学方程 R^2 均在 0.99 以上,因此更能反映 La-Bt 对磷的吸附动力学特点,而拟二级动力学模型是基于

假定整个吸附过程由化学吸附控制,这也表明 La-Bt 对磷的吸附主要是化学吸附。

表 1 拟一级动力学、拟二级动力学和颗粒内扩散模型参数

Tab.1 Parameters of pseudo-first-order, second-order and intraparticle diffusion model

磷初始浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	拟一级动力学方程		拟二级动力学方程		颗粒内扩散方程	
	k_1/min^{-1}	R^2	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2	$k_3/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	R^2
10	0.025 9	0.955 8	0.012 9	0.999 0	0.456 4	0.703 7
20	0.022 2	0.955 5	0.009 8	0.999 2	0.572 5	0.710 2
30	0.017 0	0.956 9	0.005 3	0.997 8	0.734 8	0.793 5

2.6 等温吸附模型

不同温度下,La-Bt 对磷的等温吸附线如图 4 所示。可知,增加磷初始浓度,La-Bt 对磷的平衡吸附量也逐渐增大,但最终趋于稳定,这是由于吸附剂表面的吸附活性位有限。升高温度,饱和吸附量 Q_m 也逐渐增大,这说明 La-Bt 对磷的吸附是吸热过程。

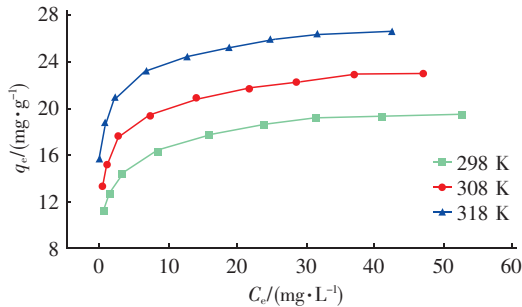


图 4 不同温度条件下 La-Bt 对磷的等温吸附线

Fig.4 Adsorption isotherm curves of phosphorus by La-Bt at different temperature

表 2 为 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合参数。可以看出,相比于 Freundlich 等温吸附模型,Langmuir 等温吸附模型拟合度较高, R^2 均大于 0.999,可更好地描述 La-Bt 对磷的吸附特点。Langmuir 方程是单分子层吸附模型,说明 La-Bt 对磷的吸附属于单层吸附行为。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合参数

Tab.2 Adsorption isotherm parameters of Langmuir and Freundlich model

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	k_F	$1/n$	R^2
298	0.833 3	19.8	0.999 4	12.480 9	0.117 7	0.977 1
308	1.105 4	23.3	0.999 5	15.521 1	0.106 7	0.975 6
318	1.647 6	26.7	0.999 6	19.174 9	0.093 6	0.975 3

3 结论

① 经改性后,La(OH)₃ 成功负载在膨润土

上,并进入层间,使得膨润土层间距增加 0.11 nm。此外,原料形貌变化明显,表面变得平滑,出现球状颗粒。

② 在一定范围内增加 La-Bt 投量、提高吸附温度、增加吸附时间有利于磷的吸附,但 pH 值增加不利于磷的吸附。La-Bt 对磷吸附符合 Langmuir 方程,属于单层吸附行为,而其吸附动力学过程符合拟二级动力学模型。

参考文献:

- [1] 王峰,翟由涛,陈建林. 膨润土的改性及其对废水中磷吸附效果的研究[J]. 安徽农业科学,2011,39(10):5968-5970.
- [2] 商丹红,包敏. 铁基膨润土对水中磷酸根的吸附热力学及动力学研究[J]. 环境工程学报,2014,8(5):1982-1986.
- [3] 聂锦旭,刘立凡,唐文广. 微波强化铝柱撑膨润土对富营养水体中磷的吸附性能[J]. 水处理技术,2010,36(8):29-32.
- [4] Tanada S, Kabayama M, Kawasaki N, et al. Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide[J]. J Colloid Interface Sci,2003,257(1):135-140.
- [5] Liu H L, Sun X F, Yin C Q, et al. Removal of phosphate by mesoporous ZrO₂[J]. J Hazard Mater,2008,151(2/3):616-622.
- [6] Mustafa S, Zaman M I, Khan S, et al. pH effect on phosphate sorption by crystalline MnO₂[J]. J Colloid Interface Sci,2006,301(2):370-375.
- [7] Tian S L, Jiang P X, Ning P, et al. Enhanced adsorption removal of phosphate from water by mixed lanthanum/aluminum pillared montmorillonite[J]. Chem Eng J,2009,151(1/3):141-148.
- [8] 袁基刚,刘兴勇,李敏. 改性粉煤灰吸附沼液中氨氮的动力学和热力学研究[J]. 中国给水排水,2015,31(9):96-99.
- [9] 王群,王林,王静超,等. 超声改性沸石去除微污染源

水中氨氮的研究[J]. 中国给水排水, 2014, 30(15): 66-69.

- [10] 干方群, 杭小帅, 马毅杰, 等. 铁铝柱撑膨润土组成特征及其磷吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11): 2230-2235.
- [11] Huang W Y, Li D, Liu Z Q, *et al.* Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of $\text{La}(\text{OH})_3$ -modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents[J]. Chem Eng J, 2014, 236: 191-201.
- [12] Chen N, Feng C P, Zhang Z Y, *et al.* Preparation and characterization of lanthanum (Ⅲ) loaded granular ceramic for phosphorus adsorption from aqueous solution[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012, 43(5): 783-789.
- [13] Tian S L, Jiang P X, Ning P, *et al.* Enhanced adsorption removal of phosphate from water by mixed lanthanum/aluminum pillared montmorillonite[J]. Chem Eng J, 2009,

151(1/3): 141-148.



作者简介: 钱程(1989-), 男, 四川射洪人, 硕士, 助理实验师, 研究方向为水污染控制和环境功能材料。

E-mail: qiancheng30@163.com

收稿日期: 2016-09-25

(上接第99页)

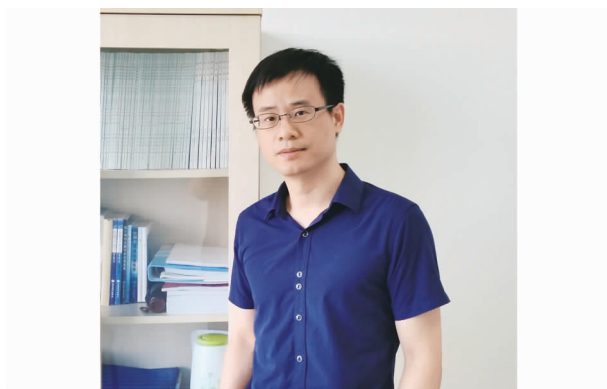
② SRT 延长使表观产率系数下降, 减少了微生物同化消耗的碳源量, 即优化了碳源一次分配, 反硝化碳源利用率升高, 剩余污泥明显减量。MBR 工艺不仅是膜分离和生化系统的“1+1=2”组合, 还释放了 SRT 作为工艺参数的调节自由度, 是强化了固液分离和拓展了生化系统运行工况范围的“1+1>2”组合。本研究为了解和运用 MBR 工艺的长 SRT 特殊工况区提供了一定的理论和实践支持。

③ MBR 工艺中, SRT 受到膜污染、化学除磷费用等因素的约束。一方面, 膜污染控制技术等的进步可进一步释放 SRT 的调节空间; 另一方面, 在不同进水水质条件下应通过试验确定适宜的 SRT, 挖掘系统最大潜力。本研究采用的 SRT 优选试验及分析方法可供参考。

参考文献:

- [1] 阳立平, 李捷, 于翔, 等. 供氧方式对昆明市第四污水厂脱氮效果的影响[J]. 中国给水排水, 2015, 31(21): 89-90, 95.
- [2] GB 50014—2006, 室外排水设计规范[S]. 北京: 中国计划出版社, 2006.

- [3] 薛涛, 俞开昌, 贾海涛, 等. 厌氧/氧化沟/MBR 工艺处理城市污水研究[J]. 中国给水排水, 2014, 30(17): 89-91.
- [4] 王建龙, 彭永臻, 高永青, 等. 强化内源反硝化脱氮及污泥减量化研究[J]. 环境科学, 2008, 29(1): 134-138.



作者简介: 薛涛(1977-), 男, 江苏镇江人, 博士, 高级工程师, 研究方向为水污染控制与资源化。

E-mail: xt_chn@163.com

收稿日期: 2016-09-06