

钙改性膨润土对磷的动态吸附及其再生研究

钱程¹, 袁基刚², 张峰榛³, 刘兴勇³, 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: 以膨润土为原料, 制备钙改性膨润土(Ca-B), 采用动态吸附试验, 研究了磷初始浓度、流量、初始 pH 值和共存离子对 Ca-B 吸附磷性能的影响。结果表明, 一定程度上增加初始磷浓度有助于提高 Ca-B 的磷吸附量; pH 值的升高和流量的增加均不利于 Ca-B 对磷的吸附; 共存离子 Cl^- 和 NO_3^- 对 Ca-B 吸附磷的影响较小, 但 F^- 会抑制 Ca-B 对磷的吸附。采用 NaOH 溶液对 Ca-B 进行再生, 增加 NaOH 浓度有利于磷酸根的洗脱, 当 NaOH 浓度为 1.0 mol/L 时对磷的洗脱率较高, 达到了 88.4%。Ca-B 具有较好的再生能力, 经过 5 次循环吸附和再生后, 对磷的吸附量仅下降了 15.7%。

关键词: 膨润土; 钙; 除磷; 动态吸附; 再生

中图分类号: TU992 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)17-0108-04

Dynamic Adsorption of Phosphate by Calcium Modified Bentonite and Its Regeneration

QIAN Cheng¹, YUAN Ji-gang², ZHANG Feng-zhen³, LIU Xing-yong³,
CAO Hong-yan³

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

Abstract: Calcium modified bentonite (Ca-B) was prepared from bentonite, which was used for dynamic adsorption of phosphate. The effects of initial phosphate concentration, flow rate, initial pH and coexisted ions on phosphate adsorption capacity of Ca-B were investigated. The results showed that increasing the initial phosphate concentration could improve the phosphate adsorption capacity of Ca-B, but the increase of pH value and flow rate was unfavorable for the phosphate adsorption capacity of Ca-B. Coexisting ions of Cl^- and NO_3^- had little influence on phosphate adsorption by Ca-B, while F^- could restrain phosphate adsorption by Ca-B. NaOH solution was used to regenerate Ca-B. The increase of NaOH concentration was beneficial to the eluting of phosphate, and the maximum elution rate reached 88.4% when NaOH concentration was 1.0 mol/L. Ca-B had good regeneration capacity, and its adsorption capacity of phosphate decreased by only 15.7% after five cycles of adsorption and regeneration.

基金项目: 四川省教育厅科研创新团队项目(17TD0025); 四川省科技计划项目(2018GZ0378); 四川省科技创新苗子工程项目(2018079); 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)

Key words: bentonite; calcium; phosphate removal; dynamic adsorption; regeneration

磷是导致水体富营养化的主要因素,水体中磷超标不仅会引起严重的环境问题,对生态平衡和人类生活也会带来潜在的威胁。目前,磷酸盐去除方法主要包括离子交换法、生物法、化学沉淀法和吸附法等,其中,吸附法因其操作简便、成本较低、吸附剂可以再生等优点而备受关注。膨润土是一种常见的 T-O-T 型层状硅酸盐,作为一种天然矿石,在我国储量丰富,而且对环境友好,同时具备较强的阳离子交换能力,将其作为载体,制备磷吸附剂前景广阔。但将膨润土直接用于除磷,效果较差,因此有必要对其进行改性,以提高对磷的吸附能力^[1,2]。目前有关改性膨润土除磷的研究大多停留在静态吸附阶段,对改性膨润土的动态吸附除磷研究还鲜见报道。为此,笔者采用浸渍-煅烧法制备钙改性膨润土,探究其对磷的动态吸附性能及其再生情况,以期在实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

膨润土原料(记为 R-B)购自上海试四赫维化工有限公司。无水氯化钙、氢氧化钠、磷酸二氢钾、盐酸等试剂均为分析纯,使用水均为去离子水。

试验用仪器包括 Starter 3C pH 计、752 型紫外-可见分光光度计、VEGA3 SBU 型扫描电子显微镜、能量色散 X 射线荧光光谱仪、X 射线衍射分析仪。

1.2 吸附剂的制备

称取 50 g 的 R-B 置于 1 000 mL 圆底烧瓶中,加入 250 mL、0.1 mol/L 的氯化钙溶液,于 15 °C 下搅拌反应 6 h,然后采用蠕动泵以 10 mL/min 的速度加入 50 mL、1.0 mol/L 的 NaOH 溶液,并继续搅拌反应 2 h,经抽滤和洗涤后,将固相在 80 °C 下恒温干燥 12 h,然后放在马福炉中于 300 °C 下煅烧 3 h,研磨过 80 目筛后备用(钙改性膨润土记作 Ca-B)。

1.3 动态吸附试验

动态吸附试验在长为 10 cm、内径为 1 cm 的玻璃柱中进行,采用恒流泵使待测液自上而下通过固定床。吸附剂用量为 4.0 g,颗粒粒径为 80 ~ 120 目。吸附过程中,对流出液进行连续收集,每次收集时长为 10 min,采用钼酸铵分光光度法测定流出液中的残余磷浓度。

为评价动态吸附行为和分析吸附穿透曲线,定义并计算穿透曲线的相关参数是必要的。穿透时间 t_b 和体积 V_b 分别为流出液中磷浓度达到初始磷浓度的 10% 时($C_t/C_0 = 0.1$)的时间和消耗的磷溶液体积;吸附柱耗尽时间 t_e 和体积 V_e 分别为流出液中磷浓度达到初始磷浓度的 90% 时($C_t/C_0 = 0.9$)的时间和消耗的磷溶液体积^[3]。水质达标时间 t_s 和体积 V_s 分别为流出液中磷浓度为 0.5 mg/L 时的时间和消耗的磷溶液体积。

吸附研究中,采用 0.1 mol/L 的 NaOH 或 HCl 调节 pH 值,非特殊说明,吸附在室温下进行、初始 pH 值控制在 7.0。

1.4 吸附剂动态再生

以不同浓度的 NaOH 溶液为再生试剂,在室温、流量为 1.0 mL/min 的条件下,考察 NaOH 浓度对 Ca-B 再生能力的影响;然后以最佳浓度的 NaOH 溶液为再生剂,研究 5 次循环吸附-再生后 Ca-B 对磷的吸附性能。

2 结果与讨论

2.1 改性材料表征

采用 X 射线衍射分析仪对 R-B 和 Ca-B 进行分析,发现改性前后膨润土未出现新的衍射峰,表明膨润土结构未发生明显变化;但改性后,作为晶面间距特征衍射峰的(001)晶面衍射峰的 2θ 值由 6.75° 减小到 5.62°,晶面间距(d_{001})从 1.31 nm 增加到 1.56 nm,分析原因为,与钠相比,钙具有更大的离子半径,改性后,钙离子与钠离子发生离子交换,从而进入了膨润土层间,撑大了层间距。

R-B 和 Ca-B 的 SEM 照片显示,R-B 呈明显层状堆积的特点,局部较为平整;改性后,Ca-B 的片层结构未发生显著变化,但局部更为粗糙,呈现破碎的小片状外观。推测造成这种变化的原因是钙进入膨润土层间,撑大了层间距,使得原有片层局部破碎。另外,对 Ca-B 的 EDS 图谱分析发现,Ca 元素的峰明显,说明改性后 Ca 成功负载于 R-B 上。

2.2 动态吸附效果分析

2.2.1 初始磷浓度对 Ca-B 动态吸附磷的影响

在流量为 2.0 mL/min 的条件下,初始磷浓度分别为 4.0、6.0 和 8.0 mg/L 时的吸附穿透曲线见图 1。可知,随着初始磷浓度的升高,穿透时间 t_b 逐渐

减小,分别为200、130和90 min,同时,吸附柱失效也越快, t_e 分别为340、250和210 min。这是由于在高浓度梯度下,传质推动力增大,被吸附物扩散较快,吸附活性位更快被占据,使得吸附在更短时间内达到饱和。此外,初始磷浓度为4.0、6.0和8.0 mg/L时,Ca-B的磷吸附容量分别为0.51、0.54和0.56 mg/g,表明在一定程度上增加初始磷浓度有助于提高Ca-B对磷的吸附量。

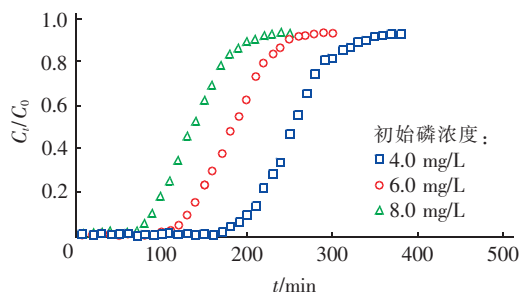


图1 初始磷浓度对吸附的影响

Fig.1 Effect of initial phosphate concentration on phosphate adsorption

2.2.2 流量对Ca-B动态吸附磷的影响

在初始磷浓度为4.0 mg/L的条件下,考察流量分别为1.5、2.0和2.5 mL/min时Ca-B对磷的动态吸附情况。结果表明,当流量由1.5 mL/min分别增至2.0和2.5 mL/min时,吸附柱更快被穿透, t_b 分别为280、200和150 min。此外,吸附柱耗尽时间 t_e 也逐渐变小,分别为420、340和280 min,这是由于在较高流速下,单位时间内进入吸附柱的被吸附物量更多,导致吸附更快达到饱和。当流量由1.5 mL/min分别增加至2.0和2.5 mL/min时,吸附容量呈逐渐减小的趋势,但幅度不大,分别为0.52、0.51和0.48 mg/g;但在流量增加的情况下,出水达标所需要的时间 t_s 和体积 V_s 均逐渐减小,分别为280、210、150 min和420、400、375 mL。可见,在本研究条件下,较低的流量下能处理更多的废水,使其达标排放,并取得较好的吸附效果。

2.2.3 初始pH值对Ca-B动态吸附磷的影响

图2为不同初始pH值下Ca-B对磷的动态吸附曲线。可以看出,当初始pH值从5.0升至7.0、9.0时,穿透时间 t_b 、吸附柱耗尽时间 t_e 和达标排放所需时间 t_s 均更短,磷吸附容量也明显减小,分别为0.57、0.51和0.46 mg/g。这表明,升高pH值不利于磷的吸附。

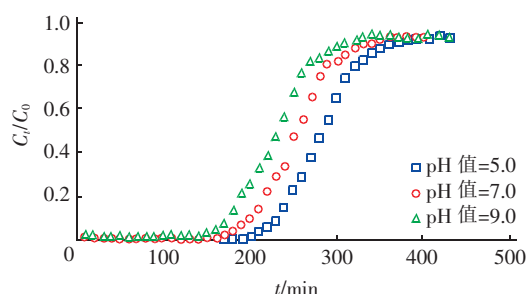


图2 初始pH值对磷吸附的影响

Fig.2 Effect of initial pH on phosphate adsorption

另外,磷吸附后溶液的pH值均升高,当初始pH值为5.0、7.0和9.0时,终点pH值分别为7.3、8.1和9.3。原因是不同pH值条件下,磷酸根主要以 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} ($pK_1=2.15$ 、 $pK_2=7.20$ 、 $pK_3=12.33$)的形式存在^[4]。在本研究中,pH值为5.0和7.0时,磷酸根主要以 $H_2PO_4^-$ 形式存在;pH值为9.0时,磷酸根以 HPO_4^{2-} 形式存在,结合终点pH值升高的现象,可以推测 $H_2PO_4^-$ 和 HPO_4^{2-} 在Ca-B上的吸附以配体交换机理为主^[5]。吸附过程中,钙表面的羟基被磷酸根交换, OH^- 被释放到溶液中,使得吸附终点pH值升高。此外,由于pH值升高,体系中 OH^- 浓度增加,不利于吸附反应的进行,从而导致磷吸附量的降低。可见,在动态吸附中,酸性环境更有利于磷吸附。

2.2.4 共存离子对Ca-B动态吸附磷的影响

在磷初始浓度为4.0 mg/L、流量为2.0 mL/min的条件下,研究了 Cl^- 、 NO_3^- 和 F^- 存在且浓度均为20 mmol/L的条件下,Ca-B对磷的动态吸附性能。结果表明, Cl^- 、 NO_3^- 和空白条件下的穿透曲线较相似,穿透时间 t_b 均为200 min,吸附柱耗尽时间 t_e 分别为330、340和340 min,达标排放所需时间 t_s 均为200 min,磷吸附容量分别为0.51、0.50和0.51 mg/g,以上参数均无明显差异;但 F^- 存在条件下, t_b 、 t_e 、 t_s 和磷吸附容量均会减少,分别为170 min、300 min、170 min和0.43 mg/g,这可能是 F^- 与磷的竞争吸附所致^[4],说明 F^- 存在条件下不利于磷的吸附。

2.3 吸附剂再生性能

吸附剂再生性能对吸附剂的实际应用至关重要,本研究以NaOH溶液为洗脱剂,研究NaOH浓度(0.1、0.5、1.0、1.5 mol/L)对磷洗脱率的影响和5次再生后Ca-B对磷的吸附性能。结果表明,升高NaOH浓度有利于磷解吸,当NaOH浓度由0.1

mol/L 分别升至 0.5、1.0 mol/L 时,磷洗脱率增加明显,从 60.3% 分别增加至 76.6% 和 88.4%;而当 NaOH 浓度继续升至 1.5 mol/L 时,磷洗脱率增幅变小,相比 1.0 mol/L 时仅增加了 2.4 个百分点。这是由于 NaOH 浓度升高,使得体系中的 OH^- 浓度升高,反应平衡会向磷解吸方向移动,不利于磷的吸附;但磷的吸附-解吸是一种动态平衡,当 OH^- 达到一定浓度时,磷的吸附-解吸会达到新的平衡,从而导致 OH^- 对磷洗脱率的贡献并不显著,因此选取 1.0 mol/L 为再生剂 NaOH 的最佳浓度。

以 1.0 mol/L 的 NaOH 为再生剂,经过 5 次再生后,Ca-B 对磷的吸附量如图 3 所示。可知,经过 5 次连续再生后,Ca-B 对磷的吸附容量由 0.51 mg/g 减少至 0.43 mg/g,仅减少了 15.7%,表明 Ca-B 具备一定的再生能力。

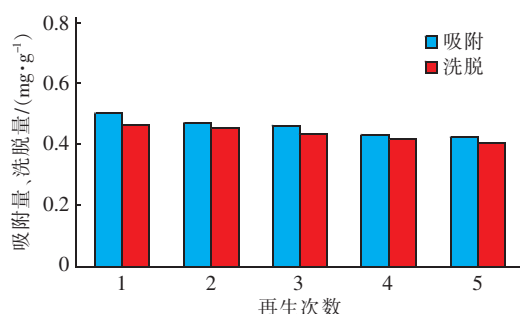


图3 5次循环再生时磷吸附/洗脱量

Fig. 3 Phosphate adsorption/desorption during five-time regeneration cycles

3 结论

① 经钙改性后,膨润土层间距 d_{001} 增大了 0.25 nm,表面更为粗糙,且局部破碎。

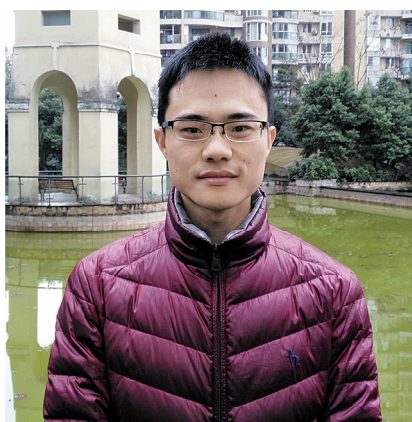
② 动态吸附试验表明,磷初始浓度、流量、初始 pH 值和共存离子对 Ca-B 吸附磷均有不同程度的影响,在一定程度上增加初始磷浓度,有利于增加饱和和吸附量;低流量、酸性环境有助于 Ca-B 对磷的吸附;共存离子体系中, F^- 的存在不利于 Ca-B 对磷的吸附。

③ 以 NaOH 溶液为洗脱剂,在一定范围内增加 NaOH 浓度有利于磷的解吸;以 1.0 mol/L 的 NaOH 为再生试剂,经过 5 次再生后,Ca-B 对磷的吸附容量仅下降了 15.7%,表明 Ca-B 具备一定的再

生能力。

参考文献:

- [1] Bouraie M E, Masoud A A. Adsorption of phosphate ions from aqueous solution by modified bentonite with magnesium hydroxide $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [J]. Appl Clay Sci, 2017, 140: 157 - 164.
- [2] 钱程,刘兴勇,袁基刚,等. $\text{La}(\text{OH})_3$ 改性膨润土制备及其对磷吸附性能研究[J]. 中国给水排水, 2017, 33 (7): 100 - 104.
Qian Cheng, Liu Xingyong, Yuan Jigang, et al. Adsorption properties of phosphate by lanthanum modified bentonite [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33 (7): 100 - 104 (in Chinese).
- [3] Nguyen T A H, Ngo H H, Guo W S, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solutions and sewage using zirconium loaded okara (ZLO): Fixed-bed column study [J]. Sci Total Environ, 2015, 523: 40 - 49.
- [4] Xiong W, Tong J, Yang Z, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-zirconium modified activated carbon nanofiber: Performance and mechanism [J]. J Colloid Interface Sci, 2017, 493: 17 - 23.
- [5] Ma J, Qi J, Yao C, et al. A novel bentonite-based adsorbent for anionic pollutant removal from water [J]. Chem Eng J, 2012, 200/202: 97 - 103.



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及环境功能材料。

E-mail: qiancheng30@163.com

收稿日期: 2018 - 02 - 01