

不同方式处理蛭石对磷吸附性能研究

郑易安,王爱勤

(中国科学院 兰州化学物理研究所,甘肃 兰州 730000)

摘 要:分别采用酸处理、盐交换、热处理和有机化处理方式对临泽蛭石进行了改性,考察了不同处理方式对磷($\text{PO}_4\text{-P}$)的吸附效果。在此基础上,选用 960 处理蛭石制备了磁性吸附剂,对比研究了吸附时间、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度和 pH 对原蛭石、热处理蛭石和磁性蛭石吸附 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的影响。结果表明,960 处理蛭石对 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的吸附量可达 6.4 mg P/g,处理蛭石提高了对 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的初始吸附速率,在很宽的 pH 范围内(4.0~8.0)具有高的吸附量,较低的 pH 有利于 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的脱附。

关键词:蛭石;磷;吸附;处理方式;磁分离

中图分类号: X 703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3206(2010)02-0204-05

Phosphate adsorption using vermiculite with different treatment methods

ZHENG Yi-an, WANG Ai-qin

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Vermiculite was modified by means of acid activation, salt exchange, heat treatment and organication, and then used as the adsorbent to investigate its adsorption capacity for phosphate ($\text{PO}_4\text{-P}$) from the aqueous solution. According to above research, 960 was selected to treat vermiculite and obtain a magnetic adsorbent, and a comparative study was carried out to evaluate the effects of contact time, $\text{PO}_4\text{-P}$ concentration and pH values on $\text{PO}_4\text{-P}$ adsorption. The results indicated that vermiculite treated at 960 has the highest adsorption capacity of 6.4 mg P/g for $\text{PO}_4\text{-P}$. By modification, vermiculite shows a faster adsorption rate and an improved adsorption capacity for $\text{PO}_4\text{-P}$ within a wide pH range (4.0~8.0). Lower pH value is beneficial for the desorption of $\text{PO}_4\text{-P}$ from the vermiculite.

Key words: vermiculite; phosphate; adsorption; treatment; magnetic separation

近年来,水体富营养化现象日趋严重,水体中营养物质,特别是氮磷浓度的升高,是藻类大量繁殖的重要原因。因此,降低水体中氮磷含量是保护水资源的一项重要内容。黏土矿物储量丰富,价格低廉,在含磷废水处理中有着广泛的应用^[1-2]。蛭石属于 2:1 型的层状硅酸盐矿物,其结构单元由两个硅氧四面体和一个镁(铝)氧(或氢氧)八面体组成。蛭石具有较大的比表面积和较高的阳离子交换容量,因而被广泛应用于水污染控制领域^[3-4]。天然蛭石对磷的吸附能力非常有限。基于此,本研究采用不同的处理方式对天然蛭石进行了改性,考察了不同处理方式蛭石对磷的吸附效果,并初步评估了磷在

蛭石上的脱附效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

KH_2PO_4 、 NaOH 、 HCl 、 LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 AlCl_3 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、十六烷基三甲基溴化铵、钼酸铵、酒石酸锑钾、抗坏血酸均为分析纯;实验室用水均为蒸馏水。蛭石由甘肃鑫怡环保科技有限公司提供,阳离子交换容量(CEC)为 34.37 mmol/100 g,主要化学组成见表 1。使用时过 320 目网筛(粒径 45 μm)。

收稿日期:2009-12-03 修改稿日期:2009-12-12

基金项目:甘肃省科技厅科技支撑项目(0804GKCA03A)

作者简介:郑易安(1980-),女,山西运城人,中国科学院兰州化学物理研究所助理研究员,硕士,主要从事环境友好材料的合成及应用研究。电话:0931-4968120, E-mail: zhengyian@gmail.com

表 1 蛭石化学组成

Table 1 Components of vermiculite

成分	含量 / %
SiO ₂	36.626
Al ₂ O ₃	8.872
MgO	12.697
CaO	15.486
Na ₂ O	2.159
K ₂ O	2.847
Fe ₂ O ₃	4.556

TDL-5-A 型离心机;Mettler Toledo 320 型 pH 计;THZ-98A 恒温振荡箱;D8401W Z 型电动搅拌器。

1.2 模拟含磷废水的配制 (PO₄-P)

称取 0.2197 g 于 110 °C 干燥 2 h 的 KH₂PO₄, 用水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 PO₄-P 浓度为 50 mg P/L。

1.3 蛭石的处理

1.3.1 酸活化 称取一定质量的蛭石于烧瓶中,按固液比为 1:10 加入不同浓度的盐酸 (2, 4, 6, 8, 12 mol/L), 室温下机械搅拌 2 h (1 250 r/min), 离心后蒸馏水洗至 pH 约为 6, 105 °C 烘干, 研磨过 320 目网筛后备用。

1.3.2 盐交换 称取一定质量的蛭石于烧瓶中,按固液比为 1:10 加入 1.0 mol/L 不同盐溶液 (LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, AlCl₃ 和 FeCl₃), 室温下机械搅拌 1 h (1 250 r/min), 离心后蒸馏水洗至上清液无氯离子检出为止, 105 °C 烘干, 研磨过 320 目网筛后备用。

1.3.3 热处理 称取一定质量的蛭石于坩埚中,移入马弗炉内分别于不同温度 (400 ~ 960 °C) 下煅烧 4 h, 冷至室温后, 研磨过 320 目网筛备用。

1.3.4 有机改性 称取一定质量的蛭石于烧瓶中,按固液比为 1:10 加入 0.25, 0.50, 1.0, 2.0 和 3.0 CEC 量的十六烷基三甲基溴化铵的水溶液。室温下机械搅拌 2 h (1 250 r/min) 后抽滤, 洗至上清液无氯离子检出为止, 105 °C 烘干, 研磨过 320 目网筛后备用。

1.3.5 磁修饰 将共沉淀方法合成的磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子洗净^[5], 加入 0.01 mol/L 盐酸溶液, 离心之后加入蒸馏水, 得到 Fe₃O₄ 胶体溶液。将 1 g 960 °C 处理蛭石悬浮在 20 mL 水中, 加入相同体积的 Fe₃O₄ 胶体溶液, 搅拌 30 min, 离心弃去上清液后再加入相同体积的 Fe₃O₄ 胶体溶液, 直至配制的胶体溶液加完为止。40 °C 真空干燥后, 研磨过 320 目

网筛备用。

1.4 吸附实验

准确称取 50 mg 经不同方式处理的蛭石, 置于 50 mL 锥形瓶中, 加入一定浓度的 PO₄-P 溶液 25 mL, 30 °C 条件下以 120 r/min 的转速振荡, 当溶液达到吸附平衡后, 离心, 用钼锑抗 (钼酸铵、酒石酸锑钾、抗坏血酸) 作显色剂, 采用分光光度法测定上清液中 PO₄-P 的浓度, 根据吸附前后 PO₄-P 的浓度差, 计算不同处理蛭石对 PO₄-P 的吸附量, 选择出对 PO₄-P 吸附量最高的蛭石样品。之后, 对比考察了不同吸附时间 (0 ~ 8 h)、pH (3, 4, 6, 8 和 10)、初始 PO₄-P 浓度 (0 ~ 50 mg P/L) 对 PO₄-P 吸附量的影响。

1.5 脱附实验

将 50 mg (干质量) 负载 PO₄-P 的吸附剂离心分离后, 轻轻洗去表面游离的 PO₄-P 离子。之后将其悬浮在 25 mL 不同 pH 值的水溶液中, 30 °C 条件下以 120 r/min 的转速振荡 2 h。离心分离后, 根据洗脱液中 PO₄-P 的浓度计算 PO₄-P 在蛭石上的脱附率。

$$\text{脱附率} = \frac{CV}{mq_e} \times 100\% \quad (1)$$

式中 C——脱附液中 PO₄-P 的浓度, mg P/L;

V——脱附液体积, mL;

m——脱附实验干吸附剂质量, mg;

q_e——平衡吸附量, mg P/g

2 结果与讨论

2.1 不同处理方式蛭石对磷的吸附能力

蛭石具备良好的吸附性能, 因此被广泛用作吸附剂, 如重金属^[3]和染料^[6]的去除。但天然蛭石对 PO₄-P 的吸附性能较差。为此, 将蛭石用不同方式进行处理, 考察不同处理方式蛭石对 PO₄-P 的吸附效果具有重要意义。研究结果发现, 酸活化和有机改性并不能改善蛭石对 PO₄-P 的吸附性能。单价阳离子 Na⁺ 和 K⁺ 交换之后也没有提高蛭石对 PO₄-P 的吸附量, 而 Mg²⁺、Ca²⁺、Al³⁺ 和 Fe³⁺ 交换的蛭石对 PO₄-P 的吸附量有所改善, 分别为 0.8, 1.3, 2.4 和 2.2 mg P/g。热处理蛭石对 PO₄-P 的吸附量有较大影响, 随着热处理温度的升高, 蛭石对 PO₄-P 的吸附量逐渐增大。如图 1 所示, 当热处理温度为 960 °C 时, 蛭石对 PO₄-P 的吸附量可达 6.4 mg P/g。因此, 以下实验中选择热处理温度为 960 °C 的蛭石 (HVMT) 作为研究对象。

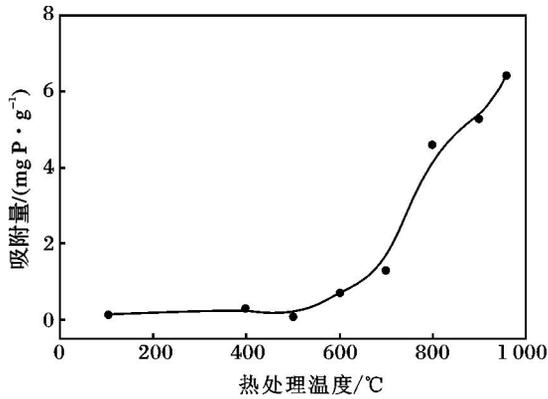


图 1 不同温度热处理蛭石对 PO₄-P 吸附量的影响
Fig 1 The effect of vermiculite with different treatment temperatures on adsorption capacity of PO₄-P

HVMT 对 PO₄-P 的吸附量较高,但需借助离心设备进行分离。为了进一步提高分离效率,尝试了向蛭石中引入磁性纳米粒子借助磁场进行分离。磁分离是一种简单和快捷的分离模式,现在已被广泛研究和应用^[5,7]。以下实验中,磁修饰蛭石吸附剂标记为 MVMT,原始蛭石标记为 CVMT。

2.2 吸附动力学

吸附时间对 3 种吸附剂 CVMT、HVMT 和 MVMT 吸附 PO₄-P 的影响见图 2。

由图 2 可知,随着吸附时间的延长, HVMT 和 MVMT 对 PO₄-P 的吸附量在起初的 1 h 内增加很快,之后增加趋势减缓,至 8 h 达到吸附平衡。从图中还可以看出,在 4 h 前 MVMT 对 PO₄-P 的吸附高于 HVMT,但 4 h 后 HVMT 对 PO₄-P 的吸附高于 MVMT。吸附动力学方程可以描述吸附剂对吸附质的吸附快慢。

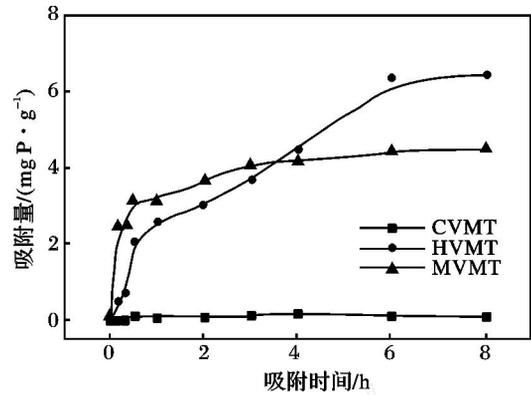


图 2 吸附时间对吸附量的影响
Fig 2 Effect of contact time on the adsorption

在本研究中,采用准一级和准二级动力学对吸附实验数据进行拟合:

$$\text{准一级方程: } \log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

$$\text{准二级方程: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

式中 q_e 和 q_t ——分别为吸附平衡及吸附时间为 t 时的吸附量, mg P/g;

k_1 ——准一级动力学模型的吸附速率常数, h⁻¹;

k_2 ——准二级动力学模型的吸附速率常数, g/(mg · h)。

吸附剂对 PO₄-P 的初始吸附速率 h 可通过 $k_2 q_e^2$ 得到。这些相关参数和拟合的相关系数 R^2 列于表 2。

表 2 准一级和准二级动力学模型的参数和相关系数

Table 2 Kinetic parameters for PO₄-P adsorption

吸附剂	准一级方程			准二级方程			
	$q_e / (\text{mg P} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1 / h^{-1}	R^2	$q_e / (\text{mg P} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / [g \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}]$	$h / [\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}]$	R^2
CVMT	0.11	0.179	0.6107	0.13	25.6	0.444	0.9823
HVMT	7.94	0.581	0.8898	9.00	0.0345	2.79	0.9044
MVMT	2.74	0.606	0.9684	4.62	0.652	13.9	0.9981

由表 2 可知,准二级动力学方程可以较好描述 PO₄-P 在 3 种吸附剂上的吸附行为。初始吸附速率遵从以下顺序: MVMT > HVMT >> CVMT。与原始蛭石相比,960 °C 热处理蛭石吸附量提高到原来的 40 倍,磁修饰后吸附量有所下降,但仍可达原始蛭石吸附量的 28 倍。

2.3 吸附等温线

图 3 给出了 PO₄-P 吸附等温线,时间 8 h,温度 30 °C,正常 pH 值。可以看出,在所研究的浓度范围内,3 种吸附剂对 PO₄-P 的平衡吸附量随着 PO₄-P 初始浓度的升高而增大。利用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对实验数据进行拟合。

Langmuir 方程:

$$q_e = q_m b C_e / (1 + b C_e) \quad (4)$$

$$\text{Freundlich 方程: } q_e = K C_e^{1/n} \quad (5)$$

式中 C_e ——PO₄-P 溶液的平衡浓度, mg P/L;

q_e ——PO₄-P 在吸附剂上的平衡吸附量, mg P/g;

q_m ——吸附剂的单分子层吸附量, mg P/g;

b ——Langmuir 吸附常数, L/mg;

K 和 n (无量纲)——Freundlich 吸附等温线常数。

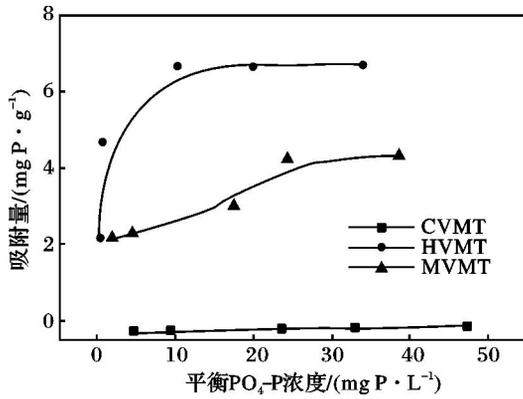


图 3 PO₄-P 吸附等温线
Fig 3 Adsorption isotherms of PO₄-P

表 3 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型的参数和相关系数

Table 3 Langmuir and Freundlich constants and correlation coefficients

吸附剂	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$q_m / (\text{mg P} \cdot \text{g}^{-1})$	$b / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	K	n	R^2
CVMT	0.211 6	6.313×10^{-2}	0.928 6	2.742×10^{-2}	2.145	0.983 0
HVMT	6.884	2.683	0.984 9	4.223	6.524	0.841 1
MVMT	4.380	0.429 0	0.744 2	1.844	4.155	0.895 8

2.4 pH 对吸附量的影响

反应条件为: PO₄-P 浓度 50 mg P/L, 时间 8 h, 温度 30 时, pH 对 PO₄-P 吸附性能的影响见图 4。

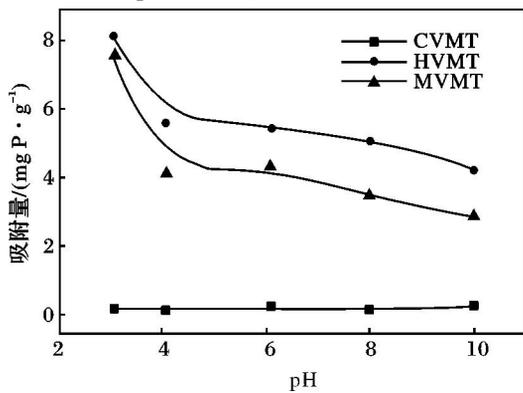


图 4 pH 对吸附量的影响
Fig 4 Effect of pH on the adsorption

由图 4 可知, 处理蛭石对 PO₄-P 的吸附在 pH 较小时吸附量较高。随着 pH 的增加, 吸附剂对 PO₄-P 的吸附量逐渐下降。虽然较小的 pH 有利于改性蛭石对 PO₄-P 的吸附, 但在较宽的 pH 范围内 (4.0 ~ 8.0), 改性蛭石对 PO₄-P 的吸附量还是远远高于未处理蛭石。这是因为当 pH 较低时, 吸附剂表面带正电, 正负电荷相互吸引使得蛭石对 PO₄-P 的吸附量较高。随着 pH 的升高, 蛭石表面电负性增加, 对 PO₄-P 的吸附不利。改性凹凸棒石对 PO₄-P 的吸附也出现相同的趋势^[8]。

2.5 脱附性能

PO₄-P 在蛭石上用不同 pH 溶液的脱附效果见

Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型拟合的相关参数和相关系数 R^2 列于表 3。通过比较发现, CVMT 对 PO₄-P 的吸附较符合 Freundlich 模型, 而 HVMT 对 PO₄-P 的吸附较符合 Langmuir 模型, 而 MVMT 对 PO₄-P 的吸附两种模型的拟合程度均不是很高。尽管如此, Langmuir 方程计算出的单分子层吸附量大小顺序如下: HVMT > MVMT > CVMT, 与 Freundlich 方程计算出的 K 值顺序一致。

图 5。

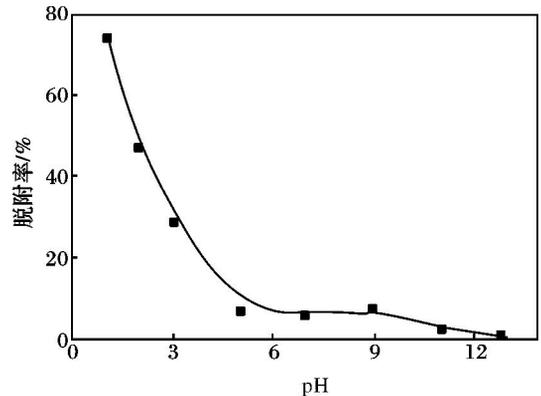


图 5 不同 pH 对 PO₄-P 脱附的影响
Fig 5 Effect of pH on the desorption of PO₄-P

由图 5 可知, 较小的 pH 值有利于 PO₄-P 的脱附。脱附实验有助于阐明吸附过程的机理。如果吸附质可以被蒸馏水脱附, 则说明吸附剂和吸附质之间的作用力是很微弱的, 即所谓的物理吸附; 如果吸附质可以被强酸如 HCl 脱附, 则说明吸附质通过离子交换或静电作用吸附到吸附剂表面^[9]。本研究结果表明吸附剂吸附的 PO₄-P 能被强酸脱附, 说明 PO₄-P 主要通过静电作用吸附到蛭石表面。

3 结论

(1) 960 处理蛭石对 PO₄-P 的平衡吸附量可达 6.4 mg P/g, 960 处理蛭石中引入磁性 Fe₃O₄, 吸附量有所下降, 但可以实现有效分离。

(2) 初始吸附速率遵循以下顺序: 磁性蛭石 > 热处理蛭石 >> 原蛭石; 平衡吸附量遵循以下顺序:

热处理蛭石 >磁性蛭石 >>原蛭石。

(3)在较宽的 pH 范围内 (4.0~8.0),热处理和磁性蛭石对 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的吸附量远远高于原蛭石。较小的 pH 有利于 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的脱附,表明 $\text{PO}_4\text{-P}$ 在蛭石上的吸附主要通过静电作用。

参考文献:

- [1] 钱文敏,杨永宏,梅向阳,等. 镧钛改性膨润土吸附剂的制备与除磷性能的研究 [J]. 应用化工, 2008, 37 (1): 54-57, 66
- [2] 普红平,梅向阳,黄小凤. 微波稀土改性膨润土制备吸附剂除磷的研究 [J]. 应用化工, 2006, 35 (12): 935-938
- [3] Vieira dos Santos A, Masini J. Evaluating the removal of Cd(), Pb() and Cu() from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite [J]. Applied Clay Science, 2007, 37 (1/2): 167-174
- [4] 张宝述,宋海明,彭同江,等. Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 离子在工业蛭石上的吸附行为研究 [J]. 中国矿业, 2007, 16 (10): 106-109, 113
- [5] Yuan P, Fan M, Yang D, et al. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr()] from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166 (2/3): 821-829.
- [6] Zhao M, Tang Z, Liu P. Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from vermiculite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 158 (1): 43-51.
- [7] Huang S, Chen D. Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163 (1): 174-179.
- [8] Ye H, Chen F, Sheng Y, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites [J]. Separation and Purification Technology, 2006, 50 (3): 283-290.
- [9] 王丽. 壳聚糖 膨润土纳米复合物的制备及其吸附性能研究 [D]. 北京:中国科学院研究生院博士学位论文, 2007.

(上接第 203 页)

由图 6 可知,十二烷基甘油醚羧酸盐具有良好的降低表面张力的作用,临界胶束浓度较低。

2.4 产物的应用性能

产物的应用性能见表 2。

表 2 产物的应用性能

Table 2 Products application performance

起始泡沫高度 /mm	5 min 后泡沫高度 /mm	乳化性 /s	增溶能力 /($\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$)	润湿力 /s
58	57	12.3	120	23

合成的产品具有良好的稳泡性、乳化性、增溶能力和润湿力。

3 结论

(1)合成十二烷基甘油醚羧酸盐适宜的反应条件为:质量分数为 50% 氢氧化钠碱液, n (十二烷基甘油醚) n (氯乙酸钠) = 1.2, 环己烷作带水剂, 100~110 下反应 6 h, 产率达 87.6%。

(2)产品具有良好的增溶性、润湿性、稳泡性以

及降低表面张力的作用等。

参考文献:

- [1] 许虎军,吕春绪,叶志文. 一类绿色表面活性剂的合成与性能 [J]. 南京理工大学学报, 2005, 31 (1): 20-25.
- [2] 康万利,徐典平,谭俊领,等. 脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚羧酸盐的合成与界面张力 [J]. 石油与天然气化工, 2006, 35 (4): 304-308.
- [3] Schimide W W. Alcohol ethoxycarboxylates mild high foaming surfactants for personal care products [J]. J American Oil Chemists, Society, 1997, 74: 1-5.
- [4] N 勋弗尔特. 非离子表面活性剂的制造、性能和分析 [M]. 苏聚汉,译. 北京:轻工业出版社, 1990: 783-784.
- [5] 夏纪鼎,倪永全,梁梦兰,等. 表面活性剂和洗涤剂化学与工艺学 [M]. 北京:轻工业出版社, 1997.
- [6] 王军,张高勇. 催化氧化法制备醇醚羧酸盐的研究 [J]. 精细石油化工, 2002, 19 (3): 26-28.
- [7] 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析 [M]. 北京:轻工业出版社, 2001: 451-473.