



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201908126

中图分类号 X52

文献标识码 A

仇爽, 彭锦玉, 王全勇, 等. 改性蒙脱石对正态磷酸盐和非正态磷酸盐混合体系的吸附特性[J]. 环境工程学报, 2020, 14(6): 1437-1444.

QIU Shuang, PENG Jinyu, WANG Quanyong, et al. Adsorption behavior of mixture of orthophosphate and unortho phosphate by modified smectite[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(6): 1437-1444.

改性蒙脱石对正态磷酸盐和非正态磷酸盐混合体系的吸附特性

仇爽¹, 彭锦玉¹, 王全勇^{1,2,*}, 张玉生¹

1. 中国城市建设研究院有限公司, 北京 100120

2. 清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084

第一作者: 仇爽(1992—), 女, 硕士, 助理工程师。研究方向: 水污染控制。E-mail: qiushuang2523@126.com

*通信作者: 王全勇(1969—), 男, 博士, 教授级高级工程师。研究方向: 水污染控制。E-mail: hkyys@vip.sina.com

摘要 为研究吸附剂对正态磷酸盐、非正态磷酸盐的吸附特征, 以及正态磷酸盐和非正态磷酸盐混合体系下的竞争吸附行为, 制备出 3 种改性蒙脱石 SWy-焙烧、SWy-Al、SWy-Fe, 将其分别用于对不同形态的磷酸盐吸附实验中。结果表明, 制备的 3 种改性蒙脱石对磷的吸附效果均有所提升。SWy-Fe 的吸附效果最佳, 对正态磷酸盐和非正态磷酸盐 4 h 吸附去除率分别提高了 56.1% 和 55.3%, 实验结果符合 Ho 拟二级吸附动力学方程。根据 Langmuir 吸附热力学方程, 对正态磷酸盐和非正态磷酸盐的饱和吸附量分别为 $21.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $18.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外, 在初始总磷浓度高于 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 正态磷酸盐和非正态磷酸盐混合体系中的非正态磷酸盐吸附量显著高于正态磷酸盐, 二者单位平衡吸附量之比为 2.9:1.0。改性蒙脱石对正态磷酸盐和非正态磷酸盐的吸附结果均表现为吸附外部液膜扩散、表面吸附、颗粒内扩散等多种过程的综合作用, 可交换阳离子 $\text{Ca}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 的引入通过吸附络合作用提高了蒙脱石对磷酸盐的吸附能力。在初始总磷浓度高于 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 正态磷酸盐和非正态磷酸盐混合体系存在吸附竞争现象, 这为实际处理含磷废水吸附技术的发展和應用提供了理论依据。

关键词 改性蒙脱石; 正态磷酸盐; 非正态磷酸盐; 吸附除磷

自然界中过量的磷极易引发赤潮、水华等水体富营养化现象, 给整个水生态系统带来安全隐患, 如何高效降低水体磷浓度已经成为水污染防治的主要问题之一。吸附法除磷工艺由于其高效清洁、可回收磷、可重复利用、工艺简单等优点, 具有广泛的应用前景^[1]。黏土矿物 (clay minerals) 作为常见吸附剂, 其独特的层间结构及离子附着现象使其通过离子交换、静电引力和配位作用拥有良好的吸附潜力^[2-3], 且具有无臭、无毒、比表面积大、化学稳定性高等优点^[4-5]。中性条件下天然黏土矿物对离子的吸附能力由大到小分别为蒙脱石>伊利石>高岭石^[6]。天然黏土矿物对磷的吸附容量不高, 通常采用离子饱和、焙烧、铝铁等高价态阳离子负载方式进行预处理或改性, 提高吸附剂的配位结合能力或扩大矿物层间距, 更有利于离子吸附^[6-7]。

目前, 国内外大部分吸附除磷研究主要集中于正态磷酸盐 (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) 这一形态展开。

收稿日期: 2019-08-22; 录用日期: 2019-11-13

基金项目: 中国建设科技集团有限公司青年科技基金资助项目 (Z2018Q27)

但是, 现实水体中水溶性磷酸盐包括正态磷酸盐和非正态磷酸盐 ($P_2O_7^{4-}$, $P_3O_{10}^{5-}$, $(PO_3)_n^-$ 等)。非正态磷酸盐由于较难水解或难以被传统方法测定等原因, 虽广泛应用于肥料、水处理、食品、采矿、印染等行业, 但在磷循环中的重要性往往被人们所忽略^[8]。SUNDARESHWAR 等^[9]发现以焦磷酸盐为主的非正态磷酸盐在海岸湿地沉积物中含量已超过正态磷酸盐沉积物。因此, 有效处理水体中的非正态磷酸盐同样是吸附除磷研究的重要内容之一。

本研究以蒙脱石型黏土矿物为研究对象, 利用焙烧、铝基改性、铁基改性等方式进行定向改性并开展了吸附除磷实验研究, 采用吸附模型对批次动力学吸附实验、热力学吸附磷实验结果进行了拟合, 分析了不同改性蒙脱石的除磷效果, 探究了改性蒙脱石对正态磷酸盐和非正态磷酸盐单独存在及其混合体系下的吸附特性, 以期含磷废水吸附处理技术应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料制备

为提高蒙脱石吸附容量, 强化吸附除磷性能, 对蒙脱石样品 (SWy, 购自美国黏土矿物协会) 进行预处理及改性。

在进行预处理 (SWy-离子饱和) 时, 蒙脱石经研钵研磨, 200 目筛网过筛后, 加入 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液中, 搅拌悬浮 24 h。将蒙脱石悬液离心 ($10\,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 20 min), 用去离子水洗涤 3 次以上, 直至用 $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液检测, 确定上清液中无残余 Cl^- 。将处理后的蒙脱石进行冷冻干燥、研磨过筛后于室温下储存备用^[10]。

在制备改性 1[#]蒙脱石 (SWy-焙烧) 时, 称取经预处理的 SWy-离子饱和按一定的配合比加入 $6.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温下搅拌 12 h, 用去离子水洗涤至中性。将处理后的蒙脱石冷冻干燥, 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉中焙烧 4 h, 冷却备用, 制得改性 SWy-焙烧。

在制备改性 2[#]蒙脱石 (SWy-Al) 时, 称取 SWy-离子饱和适量, 向其中加入 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AlCl_3 溶液, 并在搅拌过程中逐滴加入 NaOH 溶液, 调节至一定 pH, 置于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴磁力搅拌器中搅拌 60 h, 后用去离子水洗涤 3 次以上。将以上材料进行冷冻干燥, 制得 SWy-Al。

在制备改性 3[#]蒙脱石 (SWy-Fe) 时, 称取 SWy-离子饱和适量, 加入 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液及 $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液, 后续操作同上段, 制得 SWy-Fe。

1.2 吸附实验

分别进行吸附动力学和吸附热力学实验, 以考察不同的改性蒙脱石对正态磷酸盐、非正态磷酸盐及其混合体系的吸附特性。

在进行吸附动力学实验时, 向 250 mL 血清瓶中分别加入 $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 K_2HPO_4 (正态磷酸盐) 或 HPO_3 (非正态磷酸盐)、 $0.3\sim 1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 改性蒙脱石, 并以 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 作为反应体系电解质。将血清瓶置于 $27\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 摇床中振荡。反应进行至 10、30、60、120、180、240 min, 用无菌注射器取样, 使用紫外分光光度计 (SHIMADZU UV-1780) 测定上清液总磷 (TP)、正态磷酸盐 (P)、非正态磷酸盐 (PP, $\text{PP}=\text{TP}-\text{P}$) 浓度。

在进行吸附热力学实验时, 分别加入 $0\sim 10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 K_2HPO_4 (正态磷酸盐) 或 HPO_3 (非正态磷酸盐)、 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 改性蒙脱石, 其他实验条件同上。待吸附反应平衡后, 测定总磷 (TP)、正态磷酸盐 (P)、非正态磷酸盐 (PP, $\text{PP}=\text{TP}-\text{P}$) 的浓度。

1.3 数据处理方法

Lagergren 拟一级动力学拟合方程如式 (1) 所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

Ho 拟二级动力学拟合方程如式 (2) 所示。

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

式中: k_1 为拟一级方程速率常数, min^{-1} ; k_2 为拟二级方程速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$; q_e 和 q_t 分别为吸附容量和 t 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

Langmuir 吸附等温线模型方程如式 (3) 和式 (4) 所示。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (3)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (4)$$

Freundlich 吸附等温线模型方程如式 (5) 所示。

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

式中: C_0 为含磷溶液的初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为达到吸附平衡时总磷浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e 为蒙脱石平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_{\max} 为蒙脱石最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 等温线系数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 等温线系数; $1/n$ 为吸附常数。

1.4 材料性能表征

透射电镜采用美国 FEI 公司 Tecnai G2 Spirit, 并应用仪器配置的一体化 X 射线能谱器 EDAX Analyzer(DPP-II) 观察样品微观形貌, 同时进行成分及元素像分析 (element mapping)。

2 结果与讨论

2.1 改性蒙脱石对正态磷酸盐/非正态磷酸盐的吸附动力学特征

实验考察了不同种类改性蒙脱石对正态磷酸盐/非正态磷酸盐的吸附效果。图 1(a) 和图 1(b) 为 $\text{pH}=7.0$ 、反应温度 27°C 的条件下, 蒙脱石经预处理和不同方式改性后对正态磷酸盐、非正态磷酸盐的吸附结果。如图 1 所示, 3 种改性蒙脱石均可提高正态磷酸盐和非正态磷酸盐的吸附效果。吸附 4 h 后, 反应过程达到吸附平衡, 天然蒙脱石 SWy 对正态磷酸盐去除率仅为 32.5%; 预处理后, SWy 离子饱和的正态磷酸盐去除率升高至 46.2%。可交换阳离子 Ca^{2+} 的引入不仅平衡了蒙脱石样品层间不饱和电荷, 而且在吸附反应过程中易于被磷酸盐离子取代, 形成磷酸钙复合体, 提高蒙脱石对磷酸盐的吸附能力^[7]。3 种改性蒙脱石 SWy-焙烧、SWy-Al、SWy-Fe 的投加, 对正态磷酸盐的吸附去除率相比 SWy, 分别提高了 37.3%, 50.9% 和 56.1%, 3 种改性蒙脱石中 SWy-Fe 对于正态磷

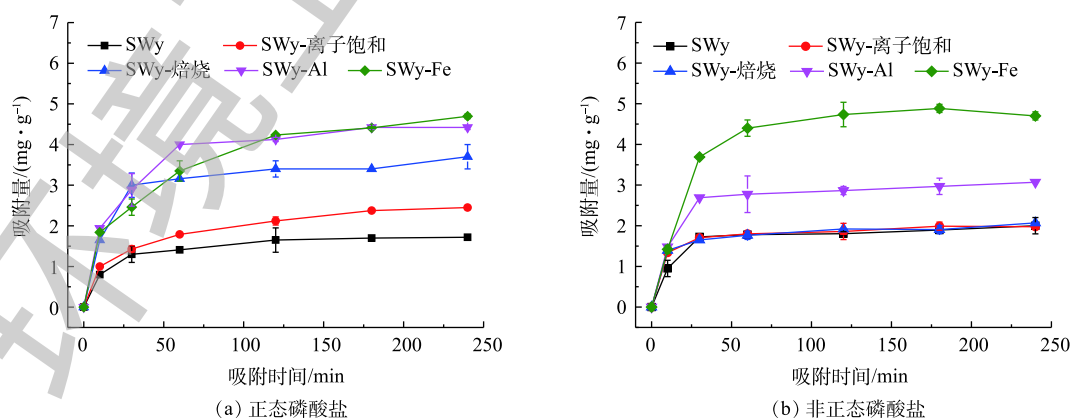


图 1 不同改性蒙脱石对正态磷酸盐和非正态磷酸盐吸附的影响

Fig. 1 Effect of different modified smectite on adsorption of orthophosphate and unorthophosphate

酸盐拥有最佳吸附效果, 去除率达到 88.5%。

类似地, 3种改性蒙脱石的加入也均提高了非正态磷酸盐吸附效果。未经预处理的蒙脱石 SWy 对非正态磷酸盐去除率为 40.1%。3种改性蒙脱石 SWy-焙烧、SWy-Al、SWy-Fe 的投加, 使非正态磷酸盐的吸附去除率分别提高了 1.3%、20.0% 和 55.3%。在 3种改性材料中, SWy-Fe 对于非正态磷酸盐依然拥有最佳除磷效果。

对不同改性蒙脱石吸附结果进行吸附动力学回归分析, 拟合结果见表 1。磷酸盐在改性蒙脱石上的吸附动力学符合 Ho 拟二级动力学方程 (R^2 均大于 0.98), 包含吸附外部液膜扩散、表面吸附、颗粒内扩散等过程^[11]。这表明改性蒙脱石对正态磷酸盐、非正态磷酸盐的吸附过程均为多种吸附作用的综合作用结果, 物理、化学吸附和扩散作用对吸附过程具有重要影响。

表 1 不同改性蒙脱石对磷的吸附动力学的动力学参数
Table 1 Kinetic parameters for phosphorus adsorption by different modified smectite

磷酸盐形态	吸附剂	$q_{e, \text{Exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
			k_1/min^{-1}	$q_{\text{eq}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	$q_{\text{eq}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
正态磷酸盐	SWy	3.44	0.023 3	2.43	0.98	0.049 0	3.55	0.99
	SWy-离子饱和	4.90	0.017 4	3.99	0.97	0.012 0	5.12	0.99
	SWy-焙烧	7.40	0.012 6	3.69	0.73	0.016 5	7.41	0.99
	SWy-Al	8.84	0.022 4	6.21	0.87	0.010 7	9.20	0.99
	SWy-Fe	9.39	0.015 3	7.31	0.97	0.005 6	9.83	0.99
非正态磷酸盐	SWy	4.14	0.011 2	1.98	0.67	0.020	4.20	0.99
	SWy-离子饱和	3.95	0.020 2	1.79	0.74	0.037 2	4.06	0.99
	SWy-焙烧	4.01	0.014 7	1.65	0.76	0.364 0	4.06	0.99
	SWy-Al	6.14	0.016 2	2.80	0.78	0.029 5	6.21	0.99
	SWy-Fe	9.40	0.047 0	9.50	0.89	0.068 0	10.30	0.99

蒙脱石表面具有巨大的比表面积和特殊的层状结构, 能进行无选择性多层物理吸附。图 1 吸附反应初期 (前 30 min), 正态和非正态磷酸盐浓度均出现快速下降, 这表明磷酸根离子在物理吸附作用下被快速吸附到蒙脱石表面, 并随后颗粒物表面发生慢速的选择性化学吸附。

选择性化学吸附阶段, 磷酸根作为配体与颗粒物表面的阳离子进行配位结合, 形成共价键化合物^[12]。Al-OH 和 Fe-OH 官能团与磷酸盐通过形成络合物发生稳定的化学吸附。许海娟等^[13]发现吸附过程中形成的磷酸络合物转化成磷酸铁或磷酸铝表面沉淀, 降低磷的移动性和生物有效性, 进一步促进磷的去除。WANG 等^[14]的配位电荷分布 (LCD) 模型验算结果也证明, 多价阳离子 (Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+}) 在增加磷酸根的吸附效果方面展现出协同效应, 这与本研究 SWy-Al、SWy-Fe 总磷去除率优于 SWy-离子饱和的实验结果一致。证明了本研究蒙脱石 SWy 改性过程中 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{2+} 阳离子的负载均有利于增加磷的吸附点位, 提高磷吸附效果。实验结果表明 SWy-Fe 拥有最强的磷吸附能力。

实验考察了不同含量 SWy-Fe 对正态磷酸盐/非正态磷酸盐的吸附效果。SWy-Fe 对于正态磷酸盐和非正态磷酸盐均具有最佳吸附效果, 故以此为基础, 继续探究改性蒙脱石对正态磷酸盐和非正态磷酸盐的吸附特性, 进一步针对性分析改性蒙脱石对正态磷酸盐、非正态磷酸盐单独及混合体系的磷吸附行为。

图 2 为 pH=7.0、反应温度 27 °C 的条件下, 不同含量的 SWy-Fe 分别对初始浓度为 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的正态磷酸盐和非正态磷酸盐吸附效果的影响结果。随着吸附剂用量的增大, 吸附量显著减小, 达

到吸附平衡所需时间明显缩短。在吸附初期, 吸附剂的活性位点较多^[15], 以物理吸附为主的磷吸附速率较大。随着吸附时间的延长, 体系中总磷浓度降低, 且 SWy-Fe 表面活性位点减少, 吸附速率逐渐减小, 直至吸附平衡。结果表明, 针对正态磷酸盐和非正态磷酸盐, SWy-Fe 质量浓度越高, 表面活性位点及可利用的表面积越多, 磷吸附速率随之增加, 吸附平衡时间明显缩短。

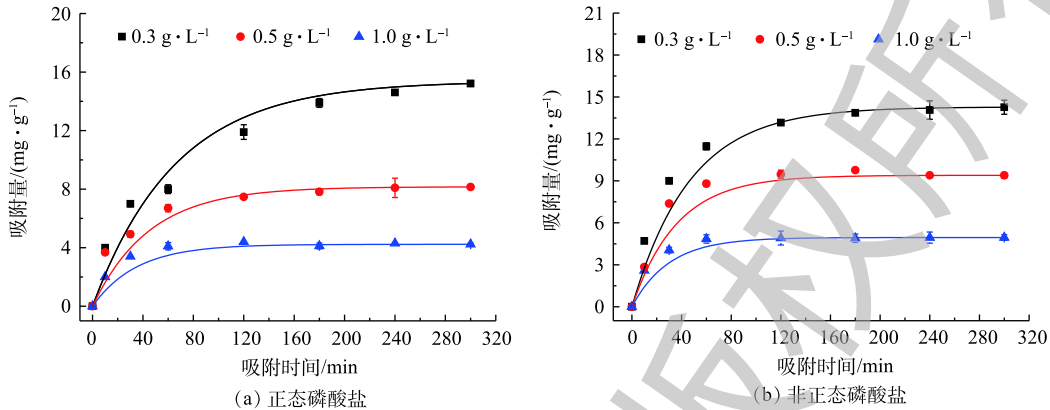


图2 不同 SWy-Fe 含量对正磷酸盐和非正态磷酸盐吸附的影响

Fig. 2 Effect of different SWy-Fe concentrations on adsorption of orthophosphate and unorthophosphate

本研究对改性蒙脱石 SWy-Fe 矿物元素分布进行了表征。改性蒙脱石中 SWy-Fe 具有最佳磷吸附效果, 为研究特异性元素在改性蒙脱石 SWy-Fe 表面的负载效果, 对 SWy-Fe 样品进行透射电镜分析。图3为紫外-可见光吸收边带值最大的 SWy-Fe 样品的透射电镜 (TEM) 及局部放大后的元素面分布图。如图3(a)所示, 蒙脱石颗粒呈不规则长条状或薄片状。选取图3(b)中A区域, 进行 TEM-EDS 的成分及元素像分析, 表征蒙脱石表面 Fe 元素分布。图3(c)为所选区域所有点的 EDX 图累加结果。可以看出, 改性样品层面分布较均匀的 Fe-K 线峰, 表明成功在蒙脱石层面负载 Fe 元素。

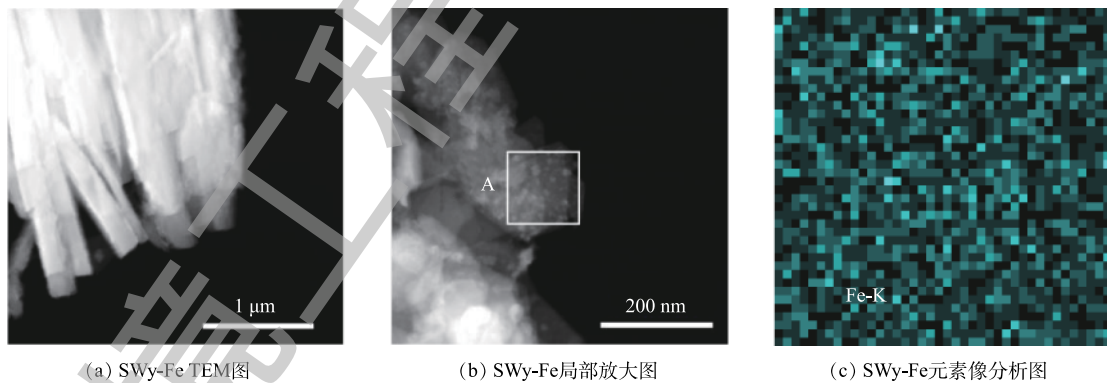


图3 SWy-Fe TEM 及元素像分析图

Fig. 3 TEM images and element mapping of SWy-Fe

2.2 改性蒙脱石 SWy-Fe 对正态磷酸盐/非正态磷酸盐的吸附热力学特征

在 pH=7.0, 反应温度 27 °C 条件下, 考察了 0.5 g·L⁻¹ SWy-Fe 分别对初始浓度为 0~10 mg·L⁻¹ 的正态磷酸盐和非正态磷酸盐的吸附效果, 并且通过 Langmuir 和 Freundlich 模型^[16] 对所得到的实验数据进行吸附热力学分析。如图4所示, 经吸附等温线拟合, SWy-Fe 对正态磷酸盐和非正态磷酸盐的吸附均符合 Langmuir 吸附等温模型, 在 pH=7.0、27 °C 时, 其对二者的最大吸附量分别为 21.9 mg·g⁻¹ 和 18.8 mg·g⁻¹。

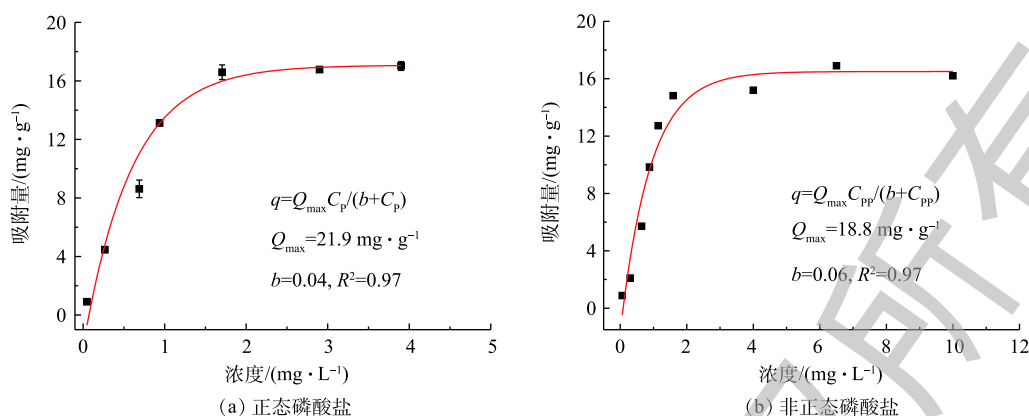


图4 SWy-Fe 吸附正态磷酸盐和非正态磷酸盐的 Langmuir 吸附等温线模型

Fig. 4 Langmuir isotherm model for orthophosphate and unorthophosphate adsorption by SWy-Fe

2.3 改性蒙脱石 SWy-Fe 对正态磷酸盐和非正态磷酸盐混合体系的吸附热力学特征

将 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ SWy-Fe 和总磷酸盐溶液混合均匀, 其中, 正态磷酸盐与非正态磷酸盐质量浓度比 (P:PP) 为 1:1~5:5, 分别检测体系中磷酸盐浓度的变化 (图5)。如图5所示, 在 $\text{pH}=7.0$ 、 27°C 下, 吸附平衡后, 当初始总磷浓度为 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 正态磷酸盐和非正态磷酸盐吸附量变化趋势几乎完全重合。这表明低浓度总磷混合液 ($\text{TP}=1.0\sim 3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、正态磷酸盐和非正态磷酸盐吸附反应不存在明显的竞争行为, 在饱和吸附量内, SWy-Fe 对水体中的正态磷酸盐和非正态磷酸盐二者混合体系均具有较好的吸附效果。

2种形态的磷酸盐之间的竞争作用主要发生在初始磷浓度较高的情况。随着总磷浓度的不断上升, 两者吸附效果出现了明显差别。在吸附平衡状态下, SWy-Fe 对正态磷酸盐的平衡吸附量为 $4.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 非正磷酸盐的平衡吸附量为 $11.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这表明当初始总磷浓度高于 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, SWy-Fe 对非正态磷酸盐的竞争吸附效果显著优于正态磷酸盐。非正态磷酸盐与 Ca^{2+} 形成低 Ca/P 比的钙磷产物^[4] (Ca:PP=0.5:1; Ca:P=1.1:1), 对于等量的 Ca^{2+} , 非正态磷酸盐对 Ca 的利用率高于正态磷酸盐。同理, 磷酸盐与 Fe^{3+} 发生表面络合吸附反应, 形成 Fe-P 络合物, 由于偏磷酸根的空间构型, 非正态磷酸盐与 Fe^{3+} 形成低 Fe/P 比的钙磷产物 (Fe:PP=0.67:1; Fe:P=1.1:1), 即 SWy-Fe 对正态磷酸盐的吸附需要更多的表面活性位点。

3 结论

1) 蒙脱石 3 种改性方式 (SWy-焙烧、SWy-Al、SWy-Fe) 均可提高蒙脱石对正态磷酸盐和非正态磷酸盐的吸附效果, 正态磷酸盐的吸附去除率分别提高 37.3%、50.9% 和 56.1%, 非正态磷酸盐吸附去除率分别提高 1.3%、20.0% 和 55.3%, 其中 SWy-Fe 拥有最佳吸附效果。吸附过程符合 Ho 拟二级动力学方程 (R^2 均大于 0.98), 为吸附外部液膜扩散、表面吸附、颗粒内扩散等多种吸附过程综合作用的结果。

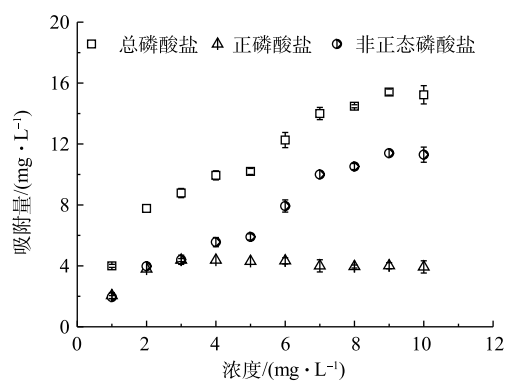


图5 初始总磷浓度对 SWy-Fe 同步吸附正态磷酸盐和非正态磷酸盐的影响

Fig. 5 Effect of initial phosphorus concentrations on synchronous adsorption of orthophosphate and unorthophosphate by SWy-Fe

2) SWy-Fe 对正态磷酸盐和非正态磷酸盐的吸附均符合 Langmuir 吸附热力学模型 (R^2 均大于 0.97), 饱和吸附量分别为 $21.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $18.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可交换阳离子 $\text{Ca}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的引入平衡了蒙脱石样品内类质同象置换引起的不饱和电荷, 通过吸附络合作用提高了蒙脱石对磷酸盐的吸附能力。

3) SWy-Fe 对正态磷酸盐和非正态磷酸盐混合体系的吸附结果表明, 正态磷酸盐和非正态磷酸盐的吸附竞争作用发生在初始总磷浓度高于 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的体系中, 非正态磷酸盐吸附效果显著优于正态磷酸盐, 单位平衡吸附量之比达到 2.9:1.0。这为实际含磷废水吸附处理技术应用提供理论依据。

参 考 文 献

- [1] 张玉生, 林木兰, 林金清. 工艺条件对鸟粪石法回收磷耗碱量的影响及其理论计算[J]. 环境工程学报, 2013, 7(9): 3450-3454.
- [2] 赵杏暖, 张有瑜. 粘土矿物与粘土矿物分析[M]. 北京: 海洋出版社, 1990.
- [3] STUCKI J W, LEAR P R. Variable oxidation states of iron in the crystal structure of smectite clay minerals: In structures and active sites of minerals[J]. American Mineralogist, 1989, 17: 330-358.
- [4] HAGHSERESHT F, WANG S, DO D D. A novel lanthanum-modified bentonite, phoslock, for phosphate removal from wastewaters[J]. Applied Clay Science, 2009, 46(4): 369-375.
- [5] YAN L G, XU Y Y, YU H Q, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1/2/3): 244-251.
- [6] LIU G F, QIU S, LIU B Q, et al. Microbial reduction of Fe(III)-bearing clay minerals in the presence of humic acids[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 45354.
- [7] GAO J, PEDERSEN J A. Sorption of sulfonamide antimicrobial agents to humic acid-clay complexes[J]. Journal of Environmental Quality, 2010, 39(1): 9509-9516.
- [8] 陈嘉甫, 谭光薰. 磷酸盐的生产与应用[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1989.
- [9] SUNDARESHWAR P, MORRIS J, PELLECHIA P, et al. Occurrence and ecological implications of pyrophosphate in estuaries[J]. Limnology and Oceanography, 2001, 46(6): 1570-1577.
- [10] LIU D, DONG H, ZHAO L, et al. Smectite reduction by *Shewanella* species as facilitated by cystine and cysteine[J]. Geomicrobiology Journal, 2014, 31(1): 53-63.
- [11] 彭进平, 郭建维, 崔亦华. 改性硅藻土对富营养化水体中磷的吸附行为[J]. 离子交换与吸附, 2012, 28(1): 35-45.
- [12] ZHOU J, YANG S, YU J, et al. Novel hollow microspheres of hierarchical zinc-aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(3): 1114-1121.
- [13] 许海娟, 王锐, 魏世勇, 等. 蒙脱石-氧化铁复合体的表征及其对不同形态磷的吸附特性[J]. 土壤学报, 2019, 56(6): 1381-1389.
- [14] WANG L, RUIZ-AGUDO E, PUTNIS C V, et al. Kinetics of calcium phosphate nucleation and growth on calcite:

Implications for predicting the fate of dissolved phosphate species in alkaline soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(2): 834-842.

[15] 白润英, 刘建明, 郝俊峰, 等. 钙掺杂四氧化三铁回收水中磷的实验[J]. *环境科学*, 2019, 40(9): 4098-4104.

[16] 王乐阳, 许骐, 周琴, 等. 镧铝/壳聚糖复合小球对水中磷的吸附及机理[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(9): 2490-2501.

[17] DRIVER J, LIMBACH D, STEEN I. Why recover phosphorus for recycling, and how[J]. *Environmental Technology*, 1999, 20(7): 651-662.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Adsorption behavior of mixture of orthophosphate and unortho phosphate by modified smectite

QIU Shuang¹, PENG Jinyu¹, WANG Quanyong^{1,2,*}, ZHANG Yusheng¹

1. China Urban Construction Design & Research Institute Co. Ltd., Beijing 100120, China

2. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

*Corresponding author, E-mail: hkyys@vip.sina.com

Abstract In order to study the adsorption characteristics of orthophosphate and unortho phosphate, and the competitive adsorption behavior under the mixture of orthophosphate and unortho phosphate, three kinds of modified smectite SWy-roasted, SWy-Al and SWy-Fe were prepared and were used to adsorb the different morphological phosphates. The experimental results showed that the phosphorus adsorption was improved by all the three kinds of modified smectite. SWy-Fe had the best performance on phosphorus adsorption, the removal rates of orthophosphate and unortho phosphate increased by 56.1% and 55.3% within 4 hours adsorption, respectively, which accords with the pseudo-second-order kinetic model. According to *Langmuir* adsorption thermodynamic equation, the saturated adsorption capacities toward orthophosphate and unorthophosphate by SWy-Fe were $21.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $18.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. In addition, when the initial total phosphorus concentration was higher than $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in the hybrid system of orthophosphate and unorthophosphate, the adsorption amount of unorthophosphate was significantly higher than that of orthophosphate, the ratio of their equilibrium adsorption amounts was 2.9:1.0. The adsorption process of modified smectite on orthophosphate and unorthophosphate was determined as the comprehensive functions of external liquid membrane diffusion, surface adsorption, and intraparticle diffusion. The introduction of adsorption and complexation by exchangeable cation $\text{Ca}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ improved the adsorption capacity of smectite on phosphate. Under the condition of high initial total phosphorus concentration, the adsorption competition phenomenon existed in the hybrid system of orthophosphate and unorthophosphate, which can provide a theoretical basis for the development and application of adsorption technology treating the actual phosphorus-containing wastewater.

Keywords modified smectite; orthophosphate; unortho phosphate; adsorption phosphorus